

## CAPACITES CALORIFIQUES DE DURCISSEURS AMINES ET RESINES EPOXYDES

C. LESBATS et A. LICHANOT

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

(Reçu le 1 mai 1986)

### ABSTRACT

Heat capacities of some amines (aniline, *N*-methyl aniline, meta-phenylene diamine, diamino diphenyl methane, diamino diphenyl sulfone and diamino diphenyl oxide) and two epoxy resins (phenyl glycidyl ether and diglycidyl ether of bisphenol A) have been determined in the solid and liquid states versus temperature. The heat capacity increments related to the functional groups have been evaluated compared to references like benzene, aniline and phenyl glycidyl ether.

### RESUME

Les capacités calorifiques de quelques durcisseurs aminés (aniline, *N*-méthyl aniline, métaphénylène diamine, diamino diphényl méthane, diamino diphényl sulfone et diamino diphényl oxyde) et de deux résines époxydes (phényl glycidyl éther et diglycidyl éther du bisphénol A) ont été déterminées à l'état liquide et solide en fonction de la température. Les incréments de capacité calorifique par rapport aux références benzène, aniline et phényl glycidyl éther dus aux groupes fonctionnels ont été déduits.

### INTRODUCTION

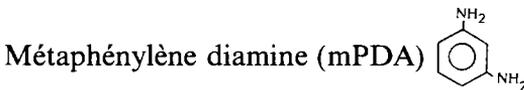
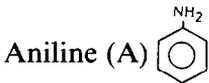
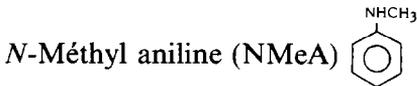
La capacité calorifique d'un composé est l'un des principaux paramètres physiques permettant de le caractériser, de comprendre ses propriétés thermodynamiques et de déterminer les différentes transitions qu'il est susceptible d'effectuer lorsque la température varie. Dans le cas des verres et des polymères, la température de transition vitreuse qui détermine les domaines d'utilisation de ces matériaux est d'ailleurs le plus souvent déterminée à partir de la variation thermique de leur capacité calorifique.

Avant d'étudier les capacités calorifiques des produits de polycondensation entre amines primaires, secondaires et résines époxydes dont le mécanisme de réaction et les microstructures sont étudiés au laboratoire [1,2], il nous a paru nécessaire de déterminer dans un premier temps les

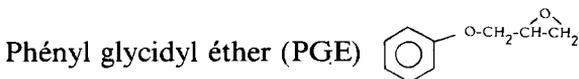
capacités calorifiques des réactifs purs intervenant dans ces réactions de polycondensation. Ainsi, dans ce travail, nous présentons les données de capacités calorifiques de quelques amines et résines époxydes en fonction de la température.

## PROTOCOLE EXPERIMENTAL

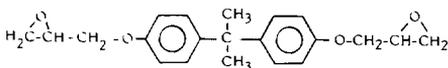
La détermination des capacités calorifiques a porté d'une part sur les durcisseurs aminés suivants:



et d'autre part sur les deux résines époxydes suivantes:



Diglycidyl éther du bisphénol A (DGEBA)



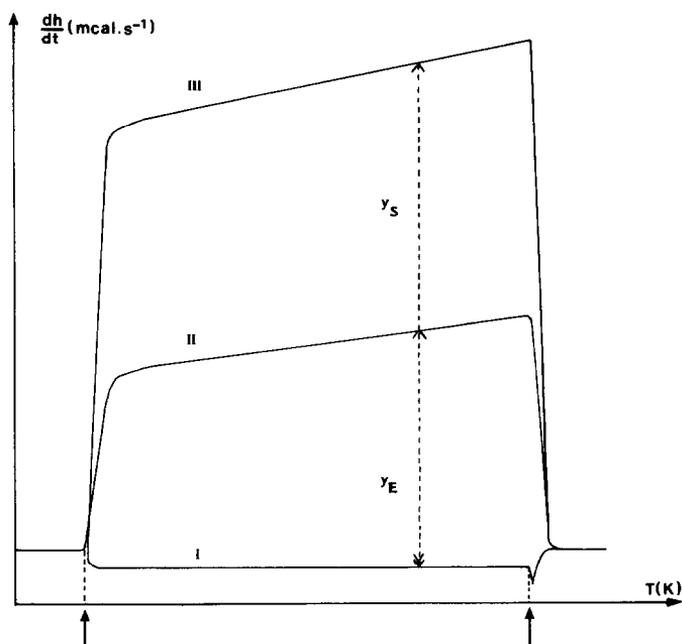


Fig. 1. Schéma de principe de la détermination de  $C_{P,m}$  selon O'Neill [3].

Ces produits sont des produits Fluka excepté le DGEBA synthétisé dans les laboratoires de la Société Nationale Elf-Aquitaine (Production).

Ils ont été soit redistillés (NMeA, A, PGE), soit recristallisés (mPDA, DDS, DDM, ODA, DGEBA) avant d'être utilisés, ce qui leur confère un degré de pureté supérieur à 99%.

Les capacités calorifiques ont été déterminées à l'aide d'un calorimètre Perkin-Elmer type DSC 2 travaillant sous une pression d'hélium légèrement supérieure à la pression atmosphérique, selon la méthode préconisée par O'Neill [3], Fig. 1.

A une température donnée, la capacité calorifique de l'échantillon  $C_E^0$  à pression constante ( $P = 1$  atm) est calculée par la relation:

$$C_E^0 = C_S^0 \frac{m_S}{m_E} \frac{y_E}{y_S} \quad (1)$$

où  $C_S^0$  = capacité calorifique du saphir à la température considérée [4],  $m_S$  = masse du saphir,  $m_E$  = masse de l'échantillon,  $y_E$  = distance séparant, à une température donnée, la ligne de base (cellules vides: courbe I) et le thermogramme de l'échantillon (courbe II) (Fig. 1),  $y_S$  = distance séparant à cette même température la ligne de base (courbe I) et le thermogramme du saphir (courbe III) (Fig. 1).

D'une façon générale, l'intervalle de température exploré s'étend de  $-30$  à  $50^\circ\text{C}$  environ au dessus de la température de fusion de l'échantillon, température à laquelle la tension de vapeur reste encore faible.

L'échantillon est soumis à un chauffage puis à un refroidissement conduits à la même vitesse de  $20 \text{ K min}^{-1}$ ; cette façon de procéder permet d'étendre l'exploration du domaine liquide sur une gamme de températures plus importante grâce au phénomène de surfusion. La sensibilité utilisée est de  $5 \text{ mcal s}^{-1}$ .

Dans ces conditions, en tenant compte de la fiabilité de l'appareil, de la reproductibilité des mesures et du léger écart observé entre les thermogrammes obtenus lors du chauffage et du refroidissement, l'incertitude entachant les valeurs des capacités calorifiques est estimée à 2%.

## RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les capacités calorifiques ont été déterminées à l'aide de l'équation (1) tous les cinq degrés. Les résultats obtenus représentés sur la Fig. 2 ont été

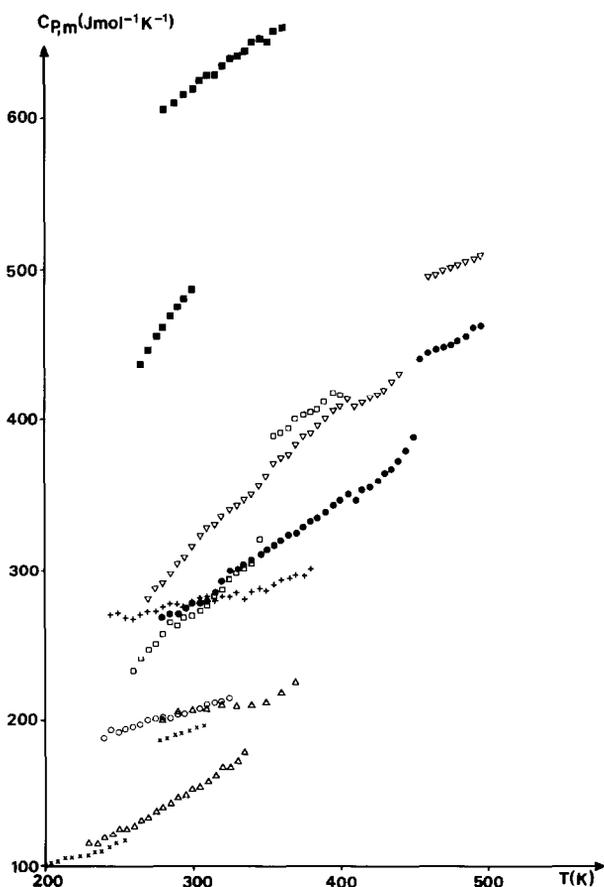


Fig. 2. Valeurs expérimentales des capacités calorifiques molaires en fonction de la température. (+) PGE, (■) DGEBA, (●) ODA, (∇) DDS, (□) DDM, (Δ) mPDA, (×) Aniline, (○) NMeA.

paramétrés suivant le développement polynomial

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

( $C_{P,m}$  est exprimée en  $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$  et  $T$  en  $\text{K}$ ) et les coefficients  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $d$  calculés par une méthode de moindres carrés.

Le polynôme (eqn. 2) a été le plus souvent limité au degré 3 pour la raison suivante: en général, l'écart type résiduel est minimum pour un polynôme de degré 1 puis n'augmente que très faiblement jusqu'au degré 3 pour devenir ensuite important pour un polynôme de degré supérieur à 3.

On notera que pour cette raison, le polynôme a été limité au degré 2 pour le composé NMeA liquide.

Les valeurs des coefficients  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $d$  sont consignées dans le Tableau 1, où pour chaque phase solide (s) et liquide (l), le domaine de température exploré est précisé.

Un calcul statistique d'erreurs associé à la méthode des moindres carrés permet de déterminer pour chaque température, l'erreur entachant la valeur de  $C_{P,m}$  (eqn. 2).

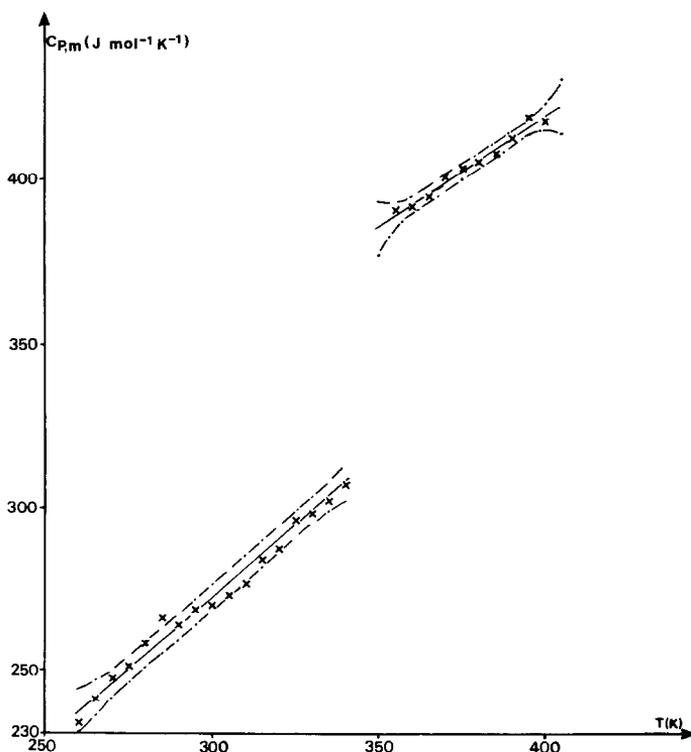


Fig. 3. Capacité calorifique molaire du DDM en fonction de la température. (x) Valeurs expérimentales, (—) courbe représentative de l'équation (2), (- - -) limites du domaine d'erreurs (eqn. 2).

TABLEAU 1

Valeurs des coefficients  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $d$  de l'expression  $C_{p,m} = a + bT + cT^2 + dT^3$  ( $T$ : K;  $C_{p,m}$ : J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)

Produit	$a$	$b$	$c$	$d$
<i>N</i> -Me Aniline (s)	non expérimenté			
<i>N</i> -Me Aniline (l) ( $M = 107$ g, 240–330 K)	124,61	$2,7677 \times 10^{-1}$	$-9,2125 \times 10^{-11}$	
Aniline (s) ( $M = 93$ g, 190–260 K)	37,543	$3,1790 \times 10^{-1}$	$-2,8226 \times 10^{-8}$	$7,7658 \times 10^{-10}$
Aniline (l) (270–310 K)	-8864,9	$9,1384 \times 10^{-1}$	$-3,0816 \times 10^{-1}$	$3,4736 \times 10^{-4}$
mPDA (s) ( $M = 108$ g, 220–330 K)	-21,764	$5,8879 \times 10^{-1}$	$1,4390 \times 10^{-7}$	$8,9772 \times 10^{-10}$
m PDA (l) (270–370 K)	141,56	$2,1332 \times 10^{-1}$	$-5,2480 \times 10^{-8}$	$7,5914 \times 10^{-10}$
DDM(s) ( $M = 198$ g, 240–350 K)	4,0898	$8,9537 \times 10^{-1}$	$-3,6827 \times 10^{-7}$	$9,3672 \times 10^{-10}$
DDM (l) (350–410 K)	151,20	$6,7012 \times 10^{-1}$	$1,3051 \times 10^{-7}$	$-8,8334 \times 10^{-11}$
DDS (s) ( $M = 248$ g, 260–440 K)	56,704	$8,6688 \times 10^{-1}$	$-5,9023 \times 10^{-7}$	$-2,8242 \times 10^{-9}$
DDS (l) (460–495 K)	330,88	$3,5951 \times 10^{-1}$	$-3,2961 \times 10^{-6}$	$2,3431 \times 10^{-9}$
ODA (s) ( $M = 200$ g, 270–450 K)	79,084	$6,6806 \times 10^{-1}$	$5,4801 \times 10^{-8}$	$3,0549 \times 10^{-10}$
ODA (l) (455–500 K)	223,90	$4,7886 \times 10^{-1}$	$-3,8673 \times 10^{-6}$	$2,6865 \times 10^{-9}$
PGE (s) ( $M = 150$ g)	non expérimenté			
PGE (l) (240–390 K)	219,84	$1,9762 \times 10^{-1}$	$-7,2223 \times 10^{-7}$	$8,1056 \times 10^{-10}$
DGEBA (s) ( $M = 340$ g, 260–300 K)	72,104	1,3907	$-1,0793 \times 10^{-5}$	$1,2069 \times 10^{-8}$
DGEBA (l) (280–360 K)	403,81	$7,3212 \times 10^{-1}$	$-1,7093 \times 10^{-6}$	$1,3558 \times 10^{-9}$

Sur la Fig. 3 ont été rassemblés, à titre d'exemple pour le DDM, les valeurs expérimentales ( $\times$ ), la courbe représentative de l'équation (2) (—) et le domaine d'incertitude (- · - · -) correspondant à l'équation (2).

## DISCUSSION

Les thermogrammes obtenus pour tous les échantillons, excepté le DDS, se présentent sous la forme de courbes régulières, ne présentant aucun accident en dehors du phénomène de fusion.

Dans le cas du DDS, on notera la présence d'une transformation du premier ordre intervenant aux environs de 350 K. Le pic correspondant, parfaitement reproductible lors des chauffages et refroidissements successifs correspond à un phénomène endothermique (chauffage) et exothermique (refroidissement).

Compte tenu de la pureté du produit, il se peut que ce pic soit associé à une transformation allotropique du DDS à cette température: cette transformation qui mérite confirmation par une étude structurale de diffraction des rayons X, s'effectuerait sans changement des capacités calorifiques.

Les capacités calorifiques à 298 K, les températures de fusion et les  $\Delta C_{P,m}$  (fusion) de chaque composé, ont été rassemblés à titre comparatif dans le Tableau 2. Les valeurs de  $\Delta C_{P,m}$  (fusion) =  $C_{P,m}(l) - C_{P,m}(s)$  ont été obtenues à l'aide de l'équation (2) extrapolée à la température de fusion de chaque composé.

Les capacités calorifiques de la *N*-méthyl aniline (NMeA) et du phényl glycidyl éther (PGE) à l'état solide, ne figurent pas dans ce tableau car il n'a pas été possible de cristalliser ces deux composés compte tenu de leur taux de surfusion important et de la température minimale ( $-30^\circ\text{C}$ ) qu'il nous est possible d'atteindre.

Parmi les composés présentés dans cette étude, seule à notre connaissance, l'aniline a fait l'objet d'investigations à l'état liquide [6-8]. La loi de

TABLEAU 2

Produits	Aniline	NMeA	mPDA	DDM	DDS	ODA	PGE	DGEBA
$C_{P,m}(T = 298 \text{ K})$ ( $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )	194,1	207,1	153,7	270,9	314,9	278,2	278,7	485,9
$T(\text{fusion})$ (K)	267	216 [5]	337	366	451	464	-	313
$C_{P,m}(l)$ ( $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )	167,9		213,5	396,5	492,6	445,5		632,8
$C_{P,m}(s)$ ( $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )	122,3		176,7	331,8	447,3	389,1		506,4
$\Delta C_{P,m}(\text{fusion})$ $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	45,6		36,8	64,7	45,3	56,4		126,4

variations de la capacité calorifique avec la température, proposée par ces auteurs  $C_{p,m}(l) = 33,71 + 0,0409 T$  (cal mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) permet de calculer par exemple à 270 et 310 K  $C_{p,m}(T = 270) = 187,2$  J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> et  $C_{p,m}(T = 310) = 194,1$  J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>, valeurs en bon accord avec nos résultats ( $C_{p,m} = 189,03$  J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> à 270 K,  $C_{p,m} = 198,9$  J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> à 310 K) compte tenu de la précision adoptée (2%) pour nos mesures.

L'examen des courbes expérimentales (Fig. 2) ou empiriques (eqn. 2, Tableau 1) montre que les composés étudiés peuvent être divisés en deux classes. En effet, les petits systèmes qui ne possèdent qu'un seul noyau benzénique (NMeA, A, mPDA, PGE) présentent tous des variations de capacités calorifiques représentées par des courbes sensiblement parallèles entre elles, tant à l'état solide qu'à l'état liquide. Toutefois, ces variations avec la température sont nettement moins rapides que celles qui correspondent aux plus gros systèmes comportant deux noyaux benzéniques (DDM, ODA, DDS, DGEBA).

En revanche, cette distinction entre petits et gros systèmes est beaucoup moins évidente lorsque l'on considère (Tableau 2) les valeurs de  $\Delta C_{p,m}$  (fusion) surtout en l'absence des valeurs relatives à la NMeA et au PGE. On sait en effet qu'un tel paramètre  $\Delta C_{p,m}$  (fusion) est directement lié à l'intervention de mouvements de grande amplitude (translation, rotation) à partir de la température de fusion: dès lors, les valeurs observées dépendent à la fois de la masse, de la température, des moments d'inertie principaux des molécules, des barrières de rotation des groupements fonctionnels, etc.

#### INCREMENTS DE GROUPEMENTS FONCTIONNELS

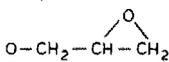
La capacité calorifique constitue pour un composé une donnée importante permettant d'appréhender et de comprendre ses propriétés thermodynamiques. En l'absence de données, on a souvent tenté d'évaluer la capacité calorifique d'un composé à partir de règles d'additivité (règle de Neumann-Kopp par exemple).

Quoiqu'il en soit, le succès d'application des règles d'additivité reste subordonné au choix d'une bonne référence à l'intérieur d'une même famille de composés. Dans ce même ordre d'idées, Dvorkin et coll. [9] proposent des valeurs de paramètres associés aux groupes fonctionnels permettant le calcul des capacités calorifiques de composés organiques liquides.

Dans le cadre de ce travail, le benzène constituera la référence dans le cas où la molécule ne comporte qu'un noyau benzénique et un seul substituant sur ce noyau (NMeA, A, PGE) tandis que l'aniline et le PGE serviront de référence respectivement pour la famille des durcisseurs aminés (mPDA, ODA, DDM, DDS) et des résines époxydes (DGEBA), puisqu'ils constituent le motif formulaire principal.

TABLEAU 3

Toutes les valeurs regroupées dans le tableau sont exprimées en  $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$

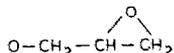
$T$ (K)	$C_{P,m}(\text{C}_6\text{H}_6)$ [10]	$C_{P,m}(\text{A})$ $- C_{P,m}(\text{C}_6\text{H}_6)$	$C_{P,m}(\text{NMeA})$ $- C_{P,m}(\text{C}_6\text{H}_6)$	$C_{P,m}(\text{PGE})$ $- C_{P,m}(\text{C}_6\text{H}_6)$
<i>Etat solide</i>				
200	83,7	17,4		
220	93,4	14,1		
240	104,2	9,6		
260	116,3	3,9		
<i>Etat liquide</i>				
280	132,3	55,8	69,8	142,8
300	136,4	58,2	71,2	142,4
320	140,9	63,8	72,3	142,2
340	145,9	-	72,8	141
360	151,2	-	-	139,7
Incrément dû au groupe		$\text{NH}_2$	$\text{NHCH}_3$	

Le calcul des incréments de capacité calorifique molaire consécutif à l'introduction de groupements sur le noyau benzénique a été limité au domaine de température où l'on possède à la fois les valeurs des  $C_{P,m}$  du benzène et du composé. Les valeurs des capacités calorifiques du benzène utilisées sont tirées des travaux de Chao [10]; celles des composés sont déduites de l'équation (2) et du Tableau 1.

Ainsi le Tableau 3 qui rassemble ces valeurs montre qu'à l'état solide, l'introduction du groupement  $\text{NH}_2$  sur le noyau benzénique provoque une augmentation de sa capacité calorifique molaire relativement faible mais d'autant plus importante que la température est plus faible (la variation de  $\delta C_{P,m}$  étant pratiquement linéaire).

Ce résultat peut paraître assez surprenant quand on sait que la capacité calorifique d'un solide est surtout déterminée par les fréquences de vibrations et tend vers zéro aux basses températures.

En revanche, à l'état liquide, l'introduction de groupements

$\text{NH}_2$ ,  $\text{NHCH}_3$  et 

provoque une augmentation importante de la capacité calorifique molaire du benzène. Cet incrément de capacité calorifique est sensiblement constant lorsque la température varie.

On notera que la valeur de l'incrément est d'autant plus élevée que le substituant est lui-même volumineux, c'est-à-dire comporte un nombre plus important de liaisons chimiques.

L'examen du Tableau 3 permet de remarquer qu'à 300 K par exemple la substitution d'un hydrogène du benzène par un groupe  $\text{NH}_2$  conduit à un

incrément de capacité calorifique de  $58,2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Il convient de noter que cet incrément est sensiblement différent de celui calculé à partir des valeurs de Dvorkin et coll. [9] \* ( $74,30 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ): ce résultat est tout à fait normal car cette dernière valeur correspond à l'introduction du groupe  $\text{NH}_2$  sur le noyau  $\text{C}_6\text{H}_5$ ; ceci semble indiquer qu'à 300 K le départ d'un atome d'hydrogène du benzène correspond à une diminution de sa capacité calorifique de  $16,1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

A l'aide des références adoptées (respectivement l'aniline et le PGE), il sera possible de déduire l'incrément de capacité calorifique associé à l'introduction d'un groupement  $\text{NH}_2$  sur l'aniline [ $C_{P,m}(\text{mPDA}) - C_{P,m}(\text{A})$ ] et les

incréments des groupements  $-\text{O}-$  (I),  $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{H} \end{array}$  (II) et  $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{S}- \\ || \\ \text{O} \end{array}$  (III) assurant la

liaison entre deux groupes aniline. Par exemple:

$$\delta(-\text{O}-) = [C_{P,m}(\text{ODA}) - 2C_{P,m}(\text{A})]$$

Le Tableau 4 rassemble les valeurs de ces incréments.

En ce qui concerne l'état solide, il est difficile de conclure car les plages de température sur lesquelles ont été expérimentés les produits ne se recoupent pas (excepté dans le cas du mPDA): dans ces conditions, les incréments des groupes (I), (II) et (III) sont donnés à 260 K seulement.

Néanmoins, l'examen du Tableau 4 permet de constater que l'introduction d'un groupe  $\text{NH}_2$  sur l'aniline provoque une augmentation de sa capacité calorifique de quelques joules. Ce résultat est comparable en ordre de grandeur à celui observé dans le cas de l'introduction du même groupe  $\text{NH}_2$  sur le benzène.

Toutefois en prenant comme référence l'aniline, on constate que cet incrément de capacité calorifique augmente avec la température; ce résultat opposé à celui obtenu à partir de la référence benzène nous paraît plus satisfaisant.

Il convient de plus de signaler que la différence  $C_{P,m}(\text{mPDA}) - C_{P,m}(\text{C}_6\text{H}_6)$  qui donne l'incrément de capacité calorifique dû à l'introduction de deux groupes  $\text{NH}_2$  en position 1-3 sur le noyau benzénique est pratiquement indépendante de la température et voisine de  $15 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Cette valeur qui représente aussi la somme [ $C_{P,m}(\text{mPDA}) - C_{P,m}(\text{A})$ ] + [ $C_{P,m}(\text{A}) - C_{P,m}(\text{C}_6\text{H}_6)$ ] résulte donc d'une compétition entre deux termes

\* La méthode d'additivité établie à partir des coefficients proposés par ces auteurs conduit à  $C_{P,m}(\text{aniline}) = 193,47 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  à 300 K, valeur en bon accord avec nos résultats ( $195,2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ).

TABLEAU 4

Toutes les valeurs regroupées dans le tableau sont exprimées en  $J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 

T (K)	Durcisseurs aminés				Résines époxydes			
	$C_{p,m}(A)$	$C_{p,m}(mPDA)$ $-C_{p,m}(A)$	$C_{p,m}(ODA)$ $-2C_{p,m}(A)$	$C_{p,m}(DDM)$ $-2C_{p,m}(A)$	$C_{p,m}(DDS)$ $-2C_{p,m}(A)$	$C_{p,m}(PGE)$	$C_{p,m}(DGEBBA)$ $-2C_{p,m}(PGE)$	
<i>Etat solide</i>								
220	107,5	1,9	-	-	-	-	-	
240	113,8	5,8	-	-	-	-	-	
260	120,2	11,1	15	-5	42	-	-	
<i>Etat liquide</i>								
280	188,4	13,2	-	-	-	275,1	58,5	
300	195,2	11	-	-	-	279,1	65,1	
320	204,8	5,1	-	-	-	283	71,9	
340	-	-	-	-	-	286,9	78,8	
360	-	-	-	-	-	290,9	85,4	
Incrément dû au groupe		NH <sub>2</sub>	-O-	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{---C---} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{---S---} \\    \\ \text{O} \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{Me} \\   \\ \text{---C---} \\   \\ \text{Me} \end{array}$	

dont le premier est prépondérant aux températures les plus élevées et le second aux températures les plus faibles.

D'autre part l'incrément de capacité calorifique associé aux groupements liant deux groupes aniline demeure assez faible dans le cas de (I) et (II), mais est nettement plus important pour le groupe sulfone (III).

A l'état liquide, l'incrément de capacité calorifique consécutif à l'introduction du groupe  $\text{NH}_2$  sur l'aniline est du même ordre de grandeur que celui observé à l'état solide.

De plus la valeur de  $C_{P,m}(\text{mPDA}) - C_{P,m}(\text{C}_6\text{H}_6)$  qui est voisine de  $70 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  et pratiquement indépendante de la température est dûe en très grande partie au terme  $[C_{P,m}(\text{A}) - C_{P,m}(\text{C}_6\text{H}_6)] \approx 60 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  alors que la valeur du terme  $[C_{P,m}(\text{mPDA}) - C_{P,m}(\text{A})]$  ne représente que  $10 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  environ. Ce résultat montre donc qu'à l'état liquide l'introduction d'un premier groupe  $\text{NH}_2$  sur le benzène contribue à une augmentation très importante de sa capacité calorifique tandis que l'introduction d'un deuxième groupe  $\text{NH}_2$  en position 1-3 contribue à augmenter la capacité calorifique d'une dizaine de  $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  seulement. Cette différence traduit la contribution de l'interaction des deux groupes  $\text{NH}_2$  en position 1-3 au niveau de la capacité calorifique.

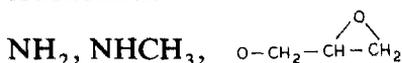
Enfin, l'incrément de capacité calorifique relatif au groupe liant deux molécules de PGE est relativement important (de l'ordre de  $70 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) et présente une nette tendance à croître avec la température.



## CONCLUSION

Les variations des capacités calorifiques de durcisseurs aminés et de résines époxydes en fonction de la température ont été étudiées et paramétrées selon une loi du type  $C_{P,m} = a + bT + cT^2 + dT^3$ . Les courbes obtenues permettent de classer les composés étudiés en deux familles selon que la variation de  $C_{P,m}$  avec  $T$  est rapide (composés comportant deux noyaux benzéniques) ou lente (composés à un seul noyau benzénique).

La substitution d'un hydrogène du noyau benzénique par un groupement fonctionnel:



se traduit par un incrément de capacité calorifique fortement dépendant de sa nature qui, à l'état liquide, est pratiquement indépendant de la température. De plus, la considération des capacités calorifiques des composés métaphénylène diamine, aniline et benzène nous a conduit à évaluer l'interaction des groupes  $\text{NH}_2$  en position 1-3 sur le benzène.

Enfin l'incrément de capacité calorifique dû aux groupes (I), (II) et (III) assurant la liaison entre deux noyaux benzéniques a été évalué.

## 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 M.J. O'Neill, The Perkin Elmer Corp., Norwalk, Conn., 38 (10) (1966) 1331.
- 4 D.C. Ginnings et G.T. Furukawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 522.
- 5 R.C. Weast (Ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 53th edn., CRC Press, Boca Raton, FL, 1972-1973.
- 6 D.R. Stull, E. Westrum et G.C. Sinke, *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*, Wiley, New York, 1969, p. 472.
- 7 E.W. Hough, D.M. Mason et B.H. Sage, *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (1950) 5775.
- 8 E.W. Hough, D.M. Mason et B.H. Sage, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 1363.
- 9 P.L. Dvorkin, G.L. Ryzhova et Yu. A. Lebedev, *Bull. Acad. Sci. URSS, Moscow*, 5 (1984) 1069.
- 10 J. Chao, *Hydrocarbon Processing*, 59 (1979) 295.