



HAL
open science

Systèmes époxy-amine incluant un catalyseur externe phénolique : cinétique de réticulation-vieillessement hydrolytique

Thi Minh Hanh Nguyen

► **To cite this version:**

Thi Minh Hanh Nguyen. Systèmes époxy-amine incluant un catalyseur externe phénolique : cinétique de réticulation-vieillessement hydrolytique. Catalyse. Université du Sud Toulon Var, 2007. Français. NNT: . tel-00136381

HAL Id: tel-00136381

<https://theses.hal.science/tel-00136381>

Submitted on 13 Mar 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ACADEMIE DE NICE
UNIVERSITE DU SUD TOULON VAR

THESE

Présentée à l'Université du Sud Toulon-Var pour l'obtention du grade de

DOCTEUR

En Chimie et Physico-Chimie des Polymères



**SYSTEMES EPOXY-AMINE INCLUANT
UN CATALYSEUR EXTERNE PHENOLIQUE :
Cinetique de reticulation- vieillissement hydrolytique**

Par

Thi Minh Hanh NGUYEN

Soutenue le 2 Février 2007 devant un jury composé de :

| | |
|---|-----------------------|
| M. Jean-Jaque ROBIN <i>Professeur Université de Montpellier II</i> | Rapporteur |
| Mme Jocelyne GALY <i>Chargée de recherche – CNRS – INSA Lyon</i> | Rapporteur |
| M. Alain CRESPI <i>Professeur émérité des Universités, Université du Sud Toulon-Var</i> | Examineur |
| M. Jean Louis VERNET <i>Professeur des Universités, Université du Sud Toulon-Var</i> | Co-Directeur de thèse |
| M. François Xavier PERRIN <i>Maître de Conférence, Université du Sud Toulon-Var</i> | Co-Directeur de thèse |
| Mme TRAN Thi My Linh <i>Professeur de l'Université Nationale de Hanoi</i> | Co-Directeur de thèse |
| M. Olivier BATAILLE <i>Société de REA</i> | Invité |

À Hàm Hạnh «yêu dấu »

À mes parents

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une thèse en cotutelle entre deux établissements : Université du Sud Toulon Var - Université des Sciences de l'Université Nationale du VietNam à Hanoï avec l'aide financière de l'Agence Universitaire de la Francophonie (AUF).

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur Jean Louis VERNET pour m'avoir accueillie au Laboratoire Matériaux à Finalités Spécifiques (MSF). Je le remercie également pour avoir accepté de diriger mes recherches, de ses précieux conseils et de son soutien dont il a fait preuve tout au long de ce travail.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur le Professeur LUU Kim Boi, Directeur de la Faculté de Chimie, Université Nationale de Hanoï qui m'a permis de réaliser ce travail lorsque j'étais au Viet Nam.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur Alain CRESPIY pour le grand honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury. Qu'il soit assuré de toute ma reconnaissance.

Je suis très honoré que Madame Jocelyne GALY, chargée de recherche CNRS et Monsieur le Professeur Jean -Jacques ROBIN aient accepté d'être rapporteurs de ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma sincère reconnaissance et mes salutations respectueuses.

Je tiens également à remercier Monsieur Olivier BATAILLE de la Société REA Industrie d'avoir accepté de participer à ce jury et de nous avoir fourni gracieusement l'ensemble des matières premières nécessaires à l'accomplissement de ce travail.

Je remercie sincèrement Madame le Professeur TRAN Thi My Linh pour avoir accepté d'être mon co-directeur de thèse. Je lui suis très reconnaissante pour ses conseils et ses encouragements lors de la réalisation de ce travail.

Je voudrais tout particulièrement exprimer ma reconnaissance au Dr. François Xavier PERRIN qui m'a suivi tout au long de cette thèse. Je n'oublierai jamais son aide efficace tant scientifique qu'expérimentale, et pour la rédaction de ce mémoire.

J'exprime également mes sincères remerciements à tous les membres du MFS, qu'ils soient assurés que j'ai trouvé au milieu d'eux une ambiance amicale et chaleureuse dont je garderai un excellent souvenir.

Je remercie tout spécialement Brigitte TANGUY, Brigitte GEDOUX, Mme et Mr Quy, Van Nhan, Minh Ngoc, Son, Viet pour leur gentillesse et leur encouragement durant ces années. Un grand merci à mes amis : Hoa, Loan, Phuong, Mai, Yen, Giang, Trung... qui m'ont aidé beaucoup dans la vie quotidienne et m'ont donné des moments amicaux et agréables pendant tout le temps où j'ai été séparé de ma famille.

J'adresse enfin mes plus profonds sentiments à mes parents, Ham Hanh, bac Tien, chi Tu et à toute ma famille qui, grâce à leur patience et leur encouragement m'ont permis d'affronter l'éloignement avec sérénité et de rester enthousiaste durant ces années de travail.

Avant - propos

Ce manuscrit est organisé en 4 chapitres. Pour chacun d'eux, vous trouverez au début, un sommaire détaillé, et à la fin, les références bibliographiques. La numérotation des figures, schémas, tableaux et équations est propre à chaque chapitre.

Bonne lecture !

SOMMAIRE

| | |
|---------------------|----------|
| INTRODUCTION | 1 |
|---------------------|----------|



| | |
|---|----------|
| <u>Chapitre I</u> DESCRIPTION DU SYSTEME EPOXY/AMINE | 3 |
|---|----------|

| | |
|--|----------|
| I-1. CARACTERISATION DE LA RESINE EPOXY | 4 |
|--|----------|

| | |
|--|---|
| 1.1 ÉQUIVALENT EPOXY : DOSAGE CHIMIQUE | 5 |
|--|---|

| | |
|--|---|
| 1.2 CARACTERISATION PAR RMN ¹ H | 5 |
|--|---|

| | |
|-------------------------------|---|
| 1.2.1 Attribution des signaux | 5 |
|-------------------------------|---|

| | |
|---|---|
| 1.2.2 Détermination de l'équivalent époxy | 8 |
|---|---|

| | |
|--|----|
| 1.2.3 Détermination du degré de polymérisation moyen | 11 |
|--|----|

| | |
|---|----|
| 1.2.4 Fractions massiques de DGEBA et DGEBF dans la résine EP | 12 |
|---|----|

| | |
|--|-----------|
| I-2. CARACTERISATION DU DURCISSEUR PAR RMN ¹³C | 13 |
|--|-----------|

| | |
|-----------------------------|----|
| 2.1 ATTRIBUTION DES SIGNAUX | 13 |
|-----------------------------|----|

| | |
|---|----|
| 2.2 MASSE MOLAIRE MOYENNE DE LA JEFFAMINE | 17 |
|---|----|

| | |
|---|----|
| 2.3 COMPOSITION MASSIQUE DU MELANGE JEFF/DETA/BPA | 17 |
|---|----|

| | |
|----------------------|----|
| 2.4 EQUIVALENT AMINE | 18 |
|----------------------|----|

| | |
|-------------------|-----------|
| CONCLUSION | 19 |
|-------------------|-----------|

| | |
|-------------------|-----------|
| REFERENCES | 19 |
|-------------------|-----------|



| | |
|---|-----------|
| <u>Chapitre II</u> ETUDE CINETIQUE DE RETICULATION | 20 |
|---|-----------|

| | |
|---------------------------------------|-----------|
| II-1. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES | 21 |
|---------------------------------------|-----------|

| | |
|--|----|
| 2.1. MECANISME DE RETICULATION EPOXY/AMINE | 21 |
|--|----|

| | |
|--|----|
| 1.1.1. Réactions dans les mélanges époxy/amine | 21 |
|--|----|

| | |
|---|----|
| 1.1.2. Modifications structurales lors de la réticulation | 22 |
|---|----|

| | |
|------------------------|----|
| 2.2. ANALYSE CINETIQUE | 24 |
|------------------------|----|

| | |
|---------------------------|----|
| 1.2.1. Cinétique chimique | 24 |
|---------------------------|----|

| | |
|------------------------------|----|
| 1.2.2. Effet de la diffusion | 27 |
|------------------------------|----|

| | | |
|--------------|---|-----------|
| II-2. | PARTIE EXPERIMENTALE | 31 |
| 2.1 | DOSAGE DIRECT DES GROUPEMENTS REACTIFS | 31 |
| 2.1.1 | Généralités | 31 |
| 2.1.2 | Mode opératoire | 31 |
| 2.2 | ANALYSES THERMIQUES | 32 |
| 2.2.1. | Généralités | 32 |
| 2.2.2. | Mode opératoire | 34 |
| 2.3 | RHEOLOGIE | 35 |
| 2.3.1. | Généralités | 35 |
| 2.3.2. | Mode opératoire | 35 |
| II-3. | CINETIQUE DE RETICULATION DU SYSTEME EP/D | 37 |
| 3.1. | SUIVI DE LA RETICULATION PAR DSC ET IRTF | 37 |
| 3.1.1. | Analyse des thermogrammes DSC | 37 |
| a. | Suivi de la réticulation en mode non isotherme | 37 |
| b. | Suivi de la réticulation en mode isotherme | 38 |
| c. | Suivi de la température de transition vitreuse | 41 |
| 3.1.2. | Suivi par IRTF | 43 |
| 3.1.3. | Modèle cinétique | 48 |
| a. | Modèle phénoménologique | 48 |
| b. | Modèles mécanistiques | 55 |
| 3.1.4. | Effets de diffusion | 72 |
| 3.1.5. | Energie d'activation- méthode isoconversionnelle | 76 |
| a. | Relation (E_a - α) obtenue en mode isotherme | 78 |
| b. | Relation (E_a - α) obtenue en mode non isotherme | 81 |
| c. | Comparaison des méthodes isotherme et non isotherme | 82 |
| d. | Prédiction des réticulations isothermes | 85 |
| 3.1.6. | Température de transition vitreuse | 88 |
| 3.2. | ETUDE DE LA GELIFICATION | 89 |
| 3.3. | DIAGRAMME TTT | 91 |
| | CONCLUSION | 95 |
| | REFERENCES | 96 |



| | | |
|---------------------|--|-----------|
| Chapitre III | EFFET DU BISPHENOL A SUR LES SYSTEMES EPOXY/AMINE | 99 |
| III-1. | PROBLEMATIQUE | 100 |
| III-2. | ETUDES EXPERIMENTALES | 103 |
| 2.1 | REACTIFS | 103 |
| 2.1.1 | Résine époxy | 103 |

| | | |
|-------------------|---|------------|
| 2.1.2 | Durcisseur | 103 |
| 2.1.3 | Bisphénol A | 103 |
| 2.2 | CARACTERISATION DE LA RETICULATION EPOXY/AMINE EN PRESENCE DU BISPHENOL A | 104 |
| 2.1.4 | Détermination du temps de gel | 104 |
| 2.1.5 | Suivi de la cinétique de réticulation | 104 |
| 2.3 | PROCEDURES D'EXTRACTION DU BISPHENOL A | 106 |
| 2.4.1 | Extraction liquide/liquide (avant t_{gel}) | 106 |
| a. | Principe | 106 |
| b. | Protocole opératoire | 108 |
| 2.4.2 | Extraction solide/liquide (après temps de gel) | 108 |
| a. | Principe | 108 |
| b. | Protocole opératoire | 109 |
| 2.4 | DETERMINATION DE LA TENEUR DU BISPHENOL A EXTRAIT AU COURS DE RETICULATION | 111 |
| 2.4.1. | Par RMN 1H | 111 |
| a. | Principe | 111 |
| b. | Protocole opératoire | 113 |
| 2.4.2. | Par GC-MS | 114 |
| a. | Principe | 114 |
| b. | Protocole opératoire | 115 |
| III-3. | EFFETS DU BISPHENOL A DANS LES FORMULATIONS EPOXY/AMINE | 117 |
| 3.1 | EFFET CATALYTIQUE SUR LA RETICULATION EPOXY/AMINE | 117 |
| 3.1.1 | Analyse des thermogrammes en DSC | 117 |
| 3.1.2 | Etude de la gélification | 118 |
| 3.2 | EFFET DU BISPHENOL A SUR LA TG DU MATERIAU FINAL | 120 |
| 3.3 | DOSAGE DU BISPHENOL A AU COURS DE LA RETICULATION | 122 |
| 3.3.1 | Fiabilité de la procédure d'extraction du bisphénol A | 122 |
| a. | Extraction liquide-liquide (L-L) | 122 |
| b. | Extraction solide-liquide (S-L) | 122 |
| 3.3.2 | Corrélation entre les techniques d'analyse GC/MS et RMN | 123 |
| 3.3.3 | Mélanges époxy/bisphénolA | 127 |
| 3.3.4 | Mélanges époxy/amine/bisphénolA | 128 |
| CONCLUSION | | 133 |
| RÉFÉRENCES | | 134 |



Chapitre IV EFFET DU CYCLE DE CUISSON SUR LE COMPORTEMENT HYDROLYTIQUE -----135

| | | |
|---------------|--|------------|
| III. 1 | VIEILLISSEMENT HYGROTHERMIQUE DES RESEAUX EPOXY : BIBLIOGRAPHIE | 136 |
| 1.1 | NATURE DES INTERACTIONS EAU/EPOXY | 136 |

| | | |
|---------------|--|------------|
| 1.2 | EFFETS DE L'ABSORPTION D'EAU ----- | 139 |
| 1.2.1. | Gonflement ----- | 139 |
| 1.2.2. | Plastification ----- | 139 |
| 1.2.3. | Dégradation irréversible ----- | 140 |
| 1.3 | HYDROPHILIE----- | 141 |
| 1.4 | CINETIQUE DE SORPTION D'EAU----- | 143 |
| 1.4.1. | Diffusion de Fick ----- | 143 |
| 1.4.2. | Comportements non-Fickien ----- | 146 |
| III. 2 | ETUDES EXPERIMENTALES ----- | 147 |
| 2.1. | CONDITIONS DE RETICULATION ----- | 147 |
| 2.2. | SUIVIS GRAVIMETRIQUES ----- | 148 |
| 2.3. | MASSE VOLUMIQUE ----- | 148 |
| 2.4. | MESURE DES TG PAR DSC ----- | 149 |
| 2.5. | ANALYSE MECANIQUE DYNAMIQUE ----- | 149 |
| III. 3 | EFFET DU CYCLE DE CUISSON SUR LA SORPTION D'EAU ----- | 152 |
| 3.1 | CARACTERISATION DES SYSTEMES SECS----- | 152 |
| 3.1.1 | Degré de conversion et Tg ----- | 152 |
| 3.1.2 | Propriétés viscoélastiques ----- | 153 |
| 3.2 | SUIVIS GRAVIMETRIQUES ----- | 157 |
| 3.3 | DENSITE ET GONFLEMENT ----- | 166 |
| 3.4 | EFFET DE L'EAU SUR LES PROPRIETES VISCOELASTIQUES ----- | 169 |
| 3.4.1 | Région de la relaxation vitreuse ----- | 169 |
| 3.4.2 | Région de la relaxation sous vitreuse ----- | 177 |
| 3.5 | PLASTIFICATION----- | 186 |
| | REFERENCE ----- | 189 |



| | | |
|--|----------------------------------|------------|
| | CONCLUSION GENERALE ----- | 191 |
|--|----------------------------------|------------|

Les résines époxydes rentrent dans un très grand nombre d'applications dont certaines sont d'un niveau technique élevé : industrie aéronautique et automobile (collage de structures), sport (skis, raquettes, cadres de vélo...), industrie électrique, électronique, stratifiés et composites... Ces résines se caractérisent notamment par un retrait minimal lors de la réaction de réticulation, une résistance exceptionnelle aux agents chimiques, une excellente adhésion sur tous types de renforts (verre, aramide, carbone ...etc) et de très bonnes propriétés mécaniques. Dans le cas des stratifiés épais (tout comme dans le moulage des pièces à trois dimensions), il est nécessaire de maîtriser la durée d'emploi du mélange à la température de mise en œuvre et le pic exothermique associé à la réaction de réticulation. Notre étude concerne des systèmes commerciaux époxy-amine durcissant à froid. Ces systèmes sont caractérisés par un temps de travail très long et une faible exothermie et sont donc particulièrement adaptés à la conception de stratifiés épais. De tels systèmes réticulant à température ambiante sont à base d'amine aliphatique, plus réactives que les amines aromatiques.

L'utilisation d'amines aliphatiques de faible masse moléculaire (éthylènediamine (EDA), diéthylènetriamine (DETA), triéthylènetétramine (TETA)) présente plusieurs inconvénients : toxicité, pression de vapeur élevée pouvant entraîner une évaporation partielle, réactivité élevée avec le CO₂ atmosphérique, résistance mécanique moyenne du matériau final... Les durcisseurs utilisés contiennent une fraction importante de Jeffamine D230 (polyoxypropylène diamine) qui ne présente pas les inconvénients cités précédemment. Ce durcisseur présente une réactivité nettement plus faible que les amines aliphatiques de faible masse moléculaire telle que l'EDA. De tels systèmes sont donc formulés avec des quantités variables d'accélérateur phénolique selon la durée de durcissement requise à température ambiante, cette dernière étant gouvernée par des raisons économiques et techniques. Ce travail vise à mieux appréhender les caractéristiques d'un tel système époxy-amine contenant une faible teneur de bisphénol A comme accélérateur. Nous étudierons en particulier trois aspects importants pour les transformateurs de résines.

Après une description de la nature chimique du prépolymère époxy et du durcisseur au Chapitre I, le Chapitre II sera consacré à une étude de la cinétique de réticulation de ces systèmes catalysés. En effet, si l'effet catalytique des dérivés phénoliques est bien connu des formulateurs de résines époxy, le développement d'un modèle cinétique de réticulation prenant en compte la présence du catalyseur phénolique n'a pas été décrit jusqu'à présent à notre connaissance. Un modèle mécanistique pertinent peut à cet égard permettre de prévoir l'effet de modifications dans la formulation (quantité de catalyseur par exemple) sans avoir recours à des expériences supplémentaires.

Le chapitre III visera à déterminer si le bisphénolA n'intervient que comme catalyseur ou s'il est également incorporé chimiquement au réseau par réaction d'éthérification avec les groupements oxiranes du prépolymère. Dans ce chapitre, l'étude sera élargie aux époxydes réticulés par des durcisseurs de type amine aromatique qui requièrent des températures de réticulation plus élevées. L'intérêt consiste ici à mieux maîtriser les risques associés à une éventuelle extraction du bisphénolA dans l'environnement.

Le dernier chapitre sera consacré à une étude du vieillissement en immersion dans l'eau des réseaux. En effet, si les réactions d'hydrolyse peuvent être négligées avec des durcisseurs amine, les réseaux époxyde présentent une polarité assez élevée qui engendrent un vieillissement physique par absorption d'eau dont les conséquences sont multiples : plastification, contraintes induites par gonflement différentiel ou contraintes à l'interface fibre-résine dans le cas de composites. Nous étudierons en particulier l'effet des conditions de cuisson sur les caractéristiques d'absorption d'eau. Quatre cycles de cuisson conduisant à un degré de réticulation avancé de la résine seront effectués.

CHAPITRE I

| | |
|--|-----------|
| I-1. CARACTERISATION DE LA RESINE EPOXY | 4 |
| 1.1 ÉQUIVALENT EPOXY : DOSAGE CHIMIQUE | 5 |
| 1.2 CARACTERISATION PAR RMN ¹ H | 5 |
| 1.2.1 Attribution des signaux | 5 |
| 1.2.2 Détermination de l'équivalent époxy | 9 |
| 1.2.3 Détermination du degré de polymérisation moyen | 11 |
| 1.2.4 Fractions massiques de DGEBA et DGEBF dans la résine EP | 11 |
| I-2. CARACTERISATION DU DURCISSEUR PAR RMN ¹³C | 13 |
| 2.1 ATTRIBUTION DES SIGNAUX | 13 |
| 2.2 MASSE MOLAIRE MOYENNE DE LA JEFFAMINE | 17 |
| 2.3 COMPOSITION MASSIQUE DU MELANGE JEFF/DETA/BPA | 17 |
| 2.4 EQUIVALENT AMINE | 18 |
| CONCLUSION | 19 |
| REFERENCES | 19 |

Dans notre étude, les produits utilisés ont été gracieusement fournis par la Société REA Industrie à laquelle nous présentons tous nos remerciements. Les données fournies par REA Industrie concernant la composition des systèmes étudiés sont les suivantes (% indiqués en masse) :

Résine Epoxy : (EP)

- | | |
|---------------------------------------|----------|
| 1. Bisphénol-A Epichloridrine (DGEBA) | 25 à 50% |
| 2. Bisphénol-F Epichloridrine (DGEBF) | > 50 % |

Durcisseur (D)

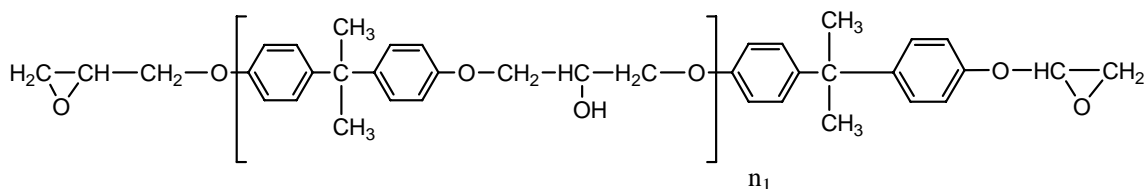
- | | |
|---|-------------|
| 1. Poly(oxy(méthyl-1.2-éthanediyl))alpha-(2-aminométhyléthyl)- oméga(2-aminométhyléthoxy)- éther Poly(oxypropylène) diamine ou Jeffamine (JEFF) | > 50 % |
| 2. Diéthylènetriamine (DETA) | < 50 % |
| 3. Bisphénol A (BPA) | De 5 à 15 % |

Le ratio stœchiométrique du système époxy/durcisseur ($r = 1$) est de 100/34 en masse (données fournisseur)

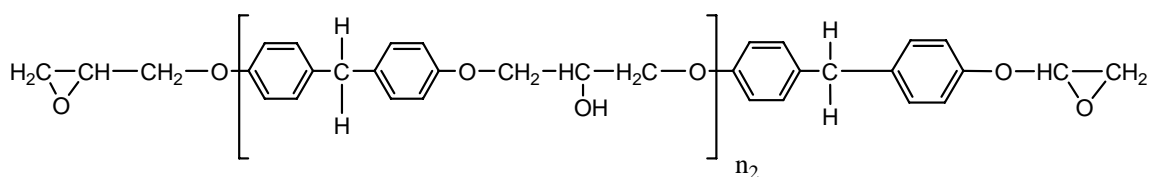
I-1. CARACTERISATION DE LA RESINE EPOXY

La résine époxy étudiée est un mélange DGEBA/DGEBF noté EP. Les fiches techniques fournies par REA Industrie indiquent une fraction massique de DGEBF supérieure à la DGEBA.

DGEBA



DGEBF



1.1 ÉQUIVALENT EPOXY : DOSAGE CHIMIQUE

L'équivalent époxy est défini comme le poids en grammes de résine qui contient un équivalent molaire de fonction époxyde.

On se base sur la réaction du groupement époxyde avec un halogénure d'acide ^[1]. Les groupements époxydes sont ouverts par un excès d'acide chlorhydrique en présence de pyridine. Le dosage en retour par une solution alcoolique de soude permet de calculer la quantité d'acide ayant réagi avec l'époxy.



➤ Condition opératoire :

- Solution de NaOH dans le méthanol $N_{\text{NaOH}} = 0.6625 \text{ mol/l}$
- Solution préparée à partir de HCl (37%) dans la pyridine pour que : $N_{\text{HCl}} \approx 0.2 \text{ mol/l}$
- Indicateur : phénophtaléine dans le méthanol (1%)

On pèse environ 0,2 – 0,3 g de résine époxyde dans un ballon de 100 cm³. Un volume de 25 ml de la solution de chlorhydrate de pyridine y est ajouté. L'ensemble est chauffé à reflux pendant 20 minutes. Après le refroidissement de la solution, le dosage de l'excès d'acide est effectué par une solution de soude en présence de phénophtaléine. Le point d'équivalence est déterminé au virage de la phénophtaléine au rose. Un blanc est effectué dans les mêmes conditions en l'absence de résine.

➤ Calcul de l'équivalent époxy

$$E_{\text{EP}} = \frac{p \times 10^3}{(A - B) \times C_{\text{NaOH}}}$$

Eq. 1

p : masse de résine (g)

A : Volume (ml) de la solution NaOH utilisé pour le blanc

B : Volume (ml) de la solution NaOH utilisé pour l'échantillon

➤ Résultat :

$$E_{\text{EP}} = 174.04 \pm 2.7$$

1.2 CARACTERISATION PAR RMN ¹H

1.2.1 Attribution des signaux

Le spectre RMN ¹H de la résine **EP** (solution à 10% dans le chloroforme deutéré) a été enregistré à température ambiante à l'aide d'un spectromètre Bruker 400 MHz.

L'attribution des signaux de résonance des protons a été effectuée en se basant notamment sur les données issues de la littérature sur le même type de résine ^[2-5]. Les résultats sont regroupés dans la **Figure- 1** .

On peut apporter les précisions suivantes :

- (i) Le singulet à 1.6 ppm correspond aux protons du méthyle CH₃ (H_h) de la DGEBA.
- (ii) Le pic attribué aux protons méthylènes CH₂ (H_{h'}) dans la DGEBA se trouve dans la même région que les protons H_d.
- (iii) Du fait de la structure rigide du cycle oxirane, les protons H_g, et H_f ne sont pas équivalents. De même, le carbone porteur des protons H_c et H_d est lié à un carbone asymétrique. Les deux protons H_c et H_d sont donc diastéréotopiques et ne sont pas équivalents.
- (iv) L'agrandissement de la région 3.7 – 4.3 ppm (**Figure- 2**) met en évidence un signal de faible intensité centré à $\delta = 4.03$ ppm. Ce signal est attribué aux protons aliphatiques (i) des oligomères (n>0) de la résine EP. La faible intensité de ce signal indique que la résine EP est constituée majoritairement de monomère DGEBA et DGEBA. Les analyses qui vont suivre confirmeront ce constat.

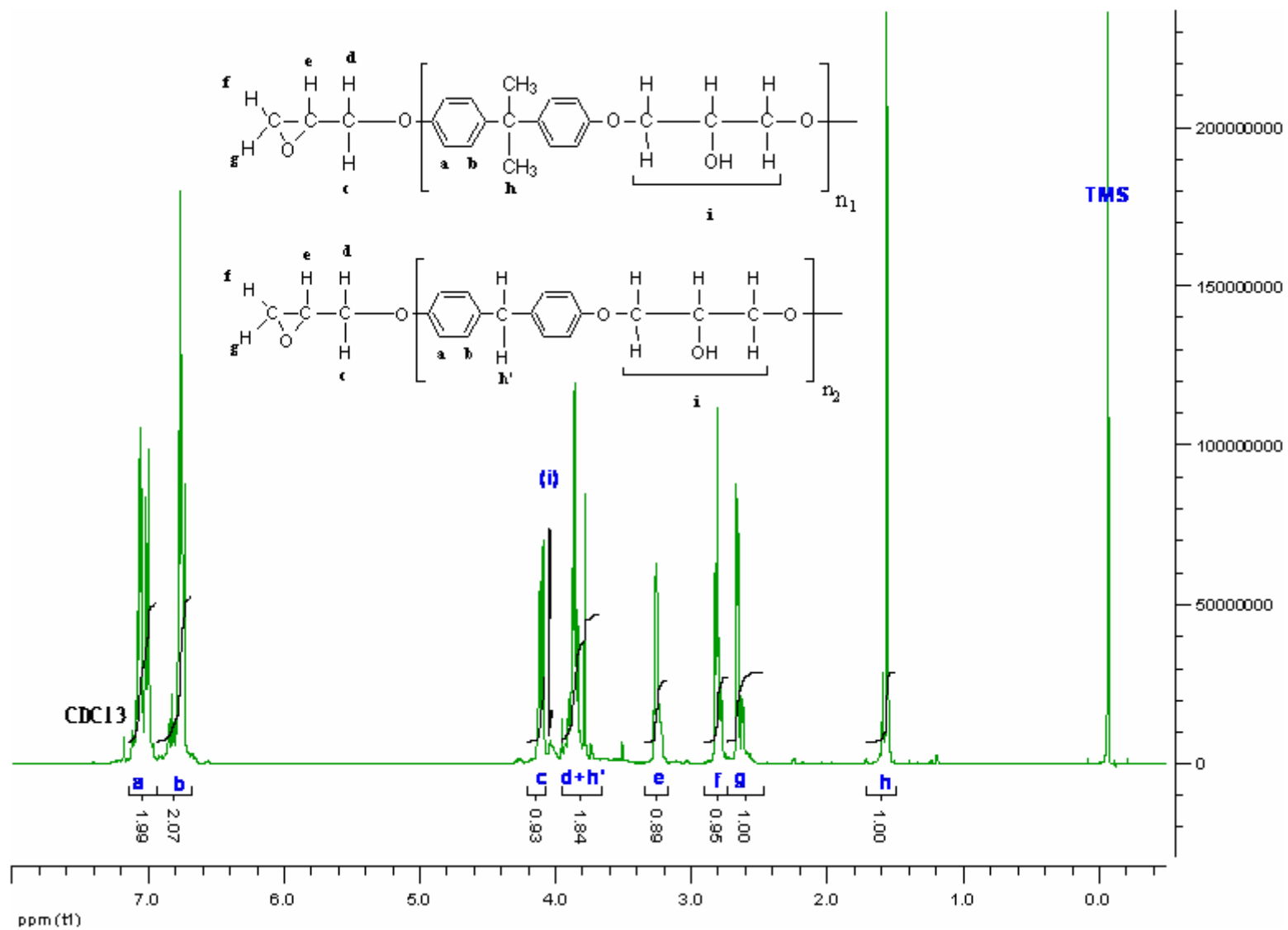


Figure-1
Spectre RMN ^1H de la résine EP

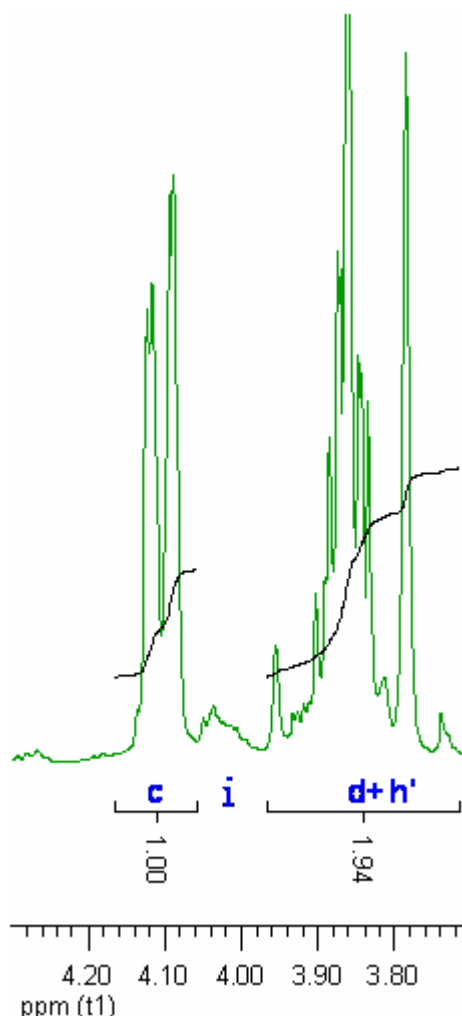
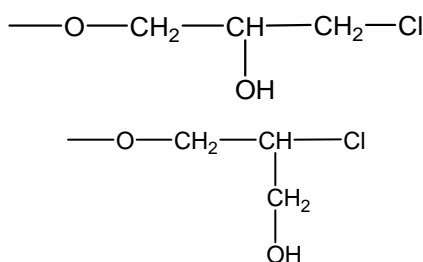


Figure- 2
Spectre RMN ^1H de la résine EP dans la région 3.7-4.3 ppm

En plus des signaux principaux associés aux structures de la DGEBA et de la DGEBF, un certain nombre de signaux sont présents dans la résine EP. Ces signaux sont toutefois de faible intensité et traduisent le degré de pureté assez élevé de la résine EP. En particulier des résidus de BPA issus de la synthèse n'ont pas été décelés. De même, la présence de fragments aux extrémités de chaînes chlorées issus de l'addition des groupements hydroxyles du BPA ou du BPF, sur le cycle oxirane de l'épichlorhydrine, n'a pu être décelée :



Le second fragment est notamment caractérisé par un multiplet à 3.67 ppm associé aux protons du groupement méthylène.

1.2.2 Détermination de l'équivalent époxy

B.G. Soares et al. ^[3] ont récemment décrit une méthode de détermination d' E_{ep} d'une résine DGEBA de faible masse molaire par RMN 1H sans utiliser d'étalon interne. Cette méthode simple et rapide est basée sur la mesure de l'intensité des signaux propres aux protons aromatiques et aux groupements glycidyles terminaux.

Dans notre cas, la détermination est plus complexe car la résine EP est constituée d'un mélange de deux résines différentes (DGEBA et DGEBF).

L'expression qui relie la masse molaire des résines DGEBA et DGEBF avec le degré de polymérisation est :

$$M_{n1} = 284n_1 + 340 \quad \text{Eq. 2}$$

$$M_{n2} = 256n_2 + 312 \quad \text{Eq. 3}$$

n_1 est le degré de polymérisation de la DGEBA ($n_1 \geq 0$)

n_2 est le degré de polymérisation de la DGEBF ($n_2 \geq 0$)

Comme la résine EP est un mélange de DGEBA/DGEBF, la masse molaire moyenne est calculée de la façon suivante :

$$\overline{M}_n = \frac{x_1 \overline{M}_{n1} + x_2 \overline{M}_{n2}}{x_1 + x_2} \quad \text{Eq. 4}$$

x_1 et x_2 sont respectivement le nombre de moles de la résine DGEBA et DGEBF contenues dans 1g de résine EP.

En considérant les structures idéales (a) et (b) où chaque molécule de DGEBA et DGEBF est terminée par deux groupements glycidyles, l'équivalent époxy est la moitié de la masse molaire moyenne du mélange :

$$E_{EP} = \frac{x_1(284n_1 + 340) + x_2(256n_2 + 312)}{2(x_1 + x_2)} \quad \text{Eq. 5}$$

Le **Tableau- 1** présente les déplacements chimiques, les protons attribués et les intégrales correspondants sur le spectre RMN H^1 de la résine EP.

Tableau- 1Interprétation de spectre RMN de la résine EP (DGEBA/DGEBF) dans CDCl_3 à 20°C

| Déplacement chimique δ_{ppm} | Proton correspondant | Quantité (moles) | Intégrale | |
|--|----------------------|----------------------------|-----------|--------------|
| 1.58 | H_h | $6x_1(n_1+1)$ | 6 | I_3 |
| 2.62 | H_e | $2(x_1+x_2)$ | 5.97 | I_2 |
| 2.74 | H_f | $2(x_1+x_2)$ | 5.7 | |
| 3.28 | H_g | $2(x_1+x_2)$ | 5.42 | |
| 3.74 | H_d | - | 11,06 | |
| 3.84 | $\text{H}_{h'}$ | - | | |
| 4.1 | H_i | - | - | |
| 4.18 | H_c | - | 5.82 | |
| 6.81 | H_a | $4[x_1(n_1+1)+x_2(n_2+1)]$ | 12.12 | |
| 7.01 | H_b | $4[x_1(n_1+1)+x_2(n_2+1)]$ | 12.6 | |

E_{EP} peut être calculé à partir des intégrales I_1 , I_2 et I_3 correspondant respectivement aux protons aromatiques (H_a ; H_b), époxydes (H_e , H_f ; H_g) et aux groupements méthyle (H_h). Les structures idéales (a) et (b) permettent de définir l'expression des rapports d'intégrales R_1 , R_2 et R_3 :

$$\text{R}_1 = \frac{\text{I}_1}{\text{I}_2} = \frac{8[x_1(n_1 + 1) + x_2(n_2 + 1)]}{6(x_1 + x_2)} \quad \text{Eq. 6}$$

$$\text{R}_2 = \frac{\text{I}_3}{\text{I}_2} = \frac{x_1(n_1 + 1)}{(x_1 + x_2)} \quad \text{Eq. 7}$$

La substitution de **Eq. 7** dans **Eq. 6** conduit à :

$$\text{R}_3 = \frac{3\text{I}_1 - 4\text{I}_3}{4\text{I}_2} = \frac{x_2(n_2 + 1)}{(x_1 + x_2)} \quad \text{Eq. 8}$$

L'équation **Eq. 5** peut être réarrangée et exprimée en fonction des rapports R_1 et R_2 (**Eq. 6** et **Eq. 7**) :

$$E_{\text{EP}} = 96\text{R}_1 + 14\text{R}_2 + 28 \quad \text{Eq. 9}$$

L'équivalent époxy déterminé à partir de l'équation **Eq. 9** est :

$$E_{\text{EP}} = 171.1 \pm 1.2$$

La valeur trouvée est en bon accord avec la valeur déterminée par le dosage chimique conventionnel ($E_{\text{EP}} = 174.0 \pm 2.7$). La méthode RMN ^1H développée ici est rapide et simple à mettre en œuvre, elle peut donc constituer une alternative intéressante à la méthode conventionnelle de dosage chimique, même dans le cas de mélanges complexes de résines époxy.

1.2.3 Détermination du degré de polymérisation moyen

Le degré de polymérisation moyen est défini par :

$$\bar{n} = \frac{x_1 n_1 + x_2 n_2}{x_1 + x_2} \quad \text{Eq. 10}$$

On peut réécrire l'équation Eq. 10 de façon à faire apparaître le rapport d'intégrale R_1 :

$$\bar{n} = \frac{[x_1(n_1+1) + x_2(n_2+1)] - (x_1 + x_2)}{(x_1 + x_2)} \quad \text{Eq. 11}$$

$$\text{soit } \bar{n} = \frac{6}{8} R_1 - 1 \quad \text{Eq. 12}$$

Le degré de polymérisation moyen exprimé à partir de l'équation Eq. 12 est :

$$\bar{n} = 0.08$$

La faible valeur de \bar{n} obtenue est en accord avec la faible intensité du multiplet centré à $\delta = 4.1$ ppm (Figure- 2), attribué aux fragments aliphatiques des chaînes oligomères.

1.2.4 Fractions massiques de DGEBA et DGEBF dans la résine EP

Suite à l'analyse ^1H RMN ci-dessus, on peut également déterminer la composition massique du mélange DGEBA/DGEBF. La fiche technique de la résine EP indique un pourcentage massique de DGEBF supérieur à la DGEBA. Nous allons montrer que le spectre RMN ^1H permet d'estimer le % massique de chacun des constituants du mélange.

Les nombres de mole x_1 et x_2 définis précédemment sont reliés aux fractions massiques de DGEBA, y_1 , et DGEBF, y_2 par les relations suivantes :

$$x_1 = \frac{y_1}{284n_1 + 340} \quad \text{Eq. 13}$$

$$x_2 = \frac{y_2}{256n_2 + 312} \quad \text{Eq. 14}$$

En réarrangeant les équations Eq. 13 et Eq. 14, on obtient :

$$x_1[284(n_1+1)+56]=y_1 \quad \text{Eq. 15}$$

$$x_2[256(n_2+1)+56]=y_2 \quad \text{Eq. 16}$$

En remplaçant Eq. 7 dans Eq. 15 et Eq. 8 dans Eq. 16, ces équations deviennent :

$$284R_2(x_1+x_2)+56x_1=y_1 \quad \text{Eq. 17}$$

$$256R_3(x_1+x_2)+56x_2=y_2 \quad \text{Eq. 18}$$

La somme de deux équations Eq. 17 et Eq. 18 conduit à une nouvelle équation :

$$(x_1+x_2)=\frac{1}{284R_2+256R_3+56} \quad \text{Eq. 19}$$

Par ailleurs, les deux équations Eq. 7 et Eq. 8 conduisent aux inégalités suivantes :

$$x_1 < R_2(x_1+x_2) \quad \text{Eq. 20}$$

$$x_2 < R_3(x_1+x_2) \quad \text{Eq. 21}$$

En substituant Eq. 20 et Eq. 21 dans Eq. 17 et Eq. 18 et en considérant Eq. 19 on obtient

$$1 - \frac{312R_3}{284R_2+256R_3+56} < y_1 < \frac{340R_2}{284R_2+256R_3+56} \quad \text{Eq. 22}$$

La relation Eq. 22 a été utilisée afin d'estimer la fraction massique de chacun des constituants de la résine EP :

$$0.34 < y_1 < 0.35$$

L'intervalle de fraction massique est très étroit et conduit donc à une estimation précise de la fraction massique de chacun des constituants. Ce résultat est en accord avec les données des fiches techniques. La résine EP est donc constituée de 65% en masse de DGEBF et 35% en masse de DGEBA.

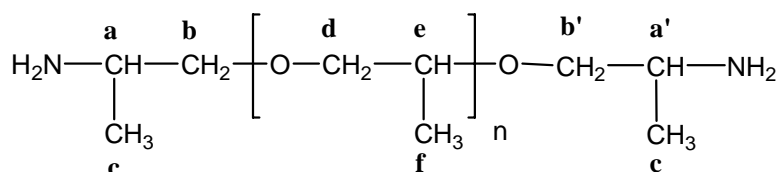
I-2. CARACTERISATION DU DURCISSEUR PAR RMN ^{13}C

2.1 ATTRIBUTION DES SIGNAUX

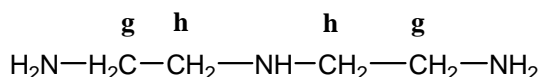
Le durcisseur D est un mélange complexe principalement constitué de deux amines aliphatiques (notées JEFF et DETA) et de bisphénol A (BPA). Le spectre RMN ^1H du durcisseur ne permet pas de différencier clairement chacun des constituants du mélange. La RMN ^{13}C s'avère dans ce cas plus appropriée car elle couvre une gamme de déplacements chimiques beaucoup plus large. Une séquence standard permettant des mesures quantitatives a été effectuée et a été validée sur des produits purs identiques ou proches de la structure des constituants réels du durcisseur D : jeffamine D400 (Aldrich), diéthylène triamine (Aldrich) et bisphénol A (Aldrich).

Les analyses par RMN ^{13}C ont été réalisées en solution (30%) dans le chloroforme deutéré (CDCl_3) à température ambiante. Le temps d'accumulation est de l'ordre de 12 heures.

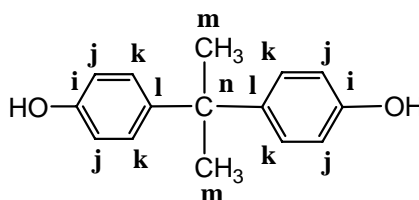
Les **Figure- 3**, **Figure- 4** et **Figure- 5** représentent les différentes régions spectrales comportant les signaux de résonance du durcisseur D. L'attribution des différents pics de résonance du durcisseur D a été effectuée en se basant sur les spectres ^{13}C du BPA, du DETA et de la jeffamine D400 ainsi que sur les tables de déplacements chimiques. Dans le **Tableau- 2** de la page 14, x, y, z sont respectivement les fractions molaires de JEFF, DETA et BPA.



Jeffamine (JEFF)



Diéthylène triamine (DETA)



Bisphénol A (BPA)

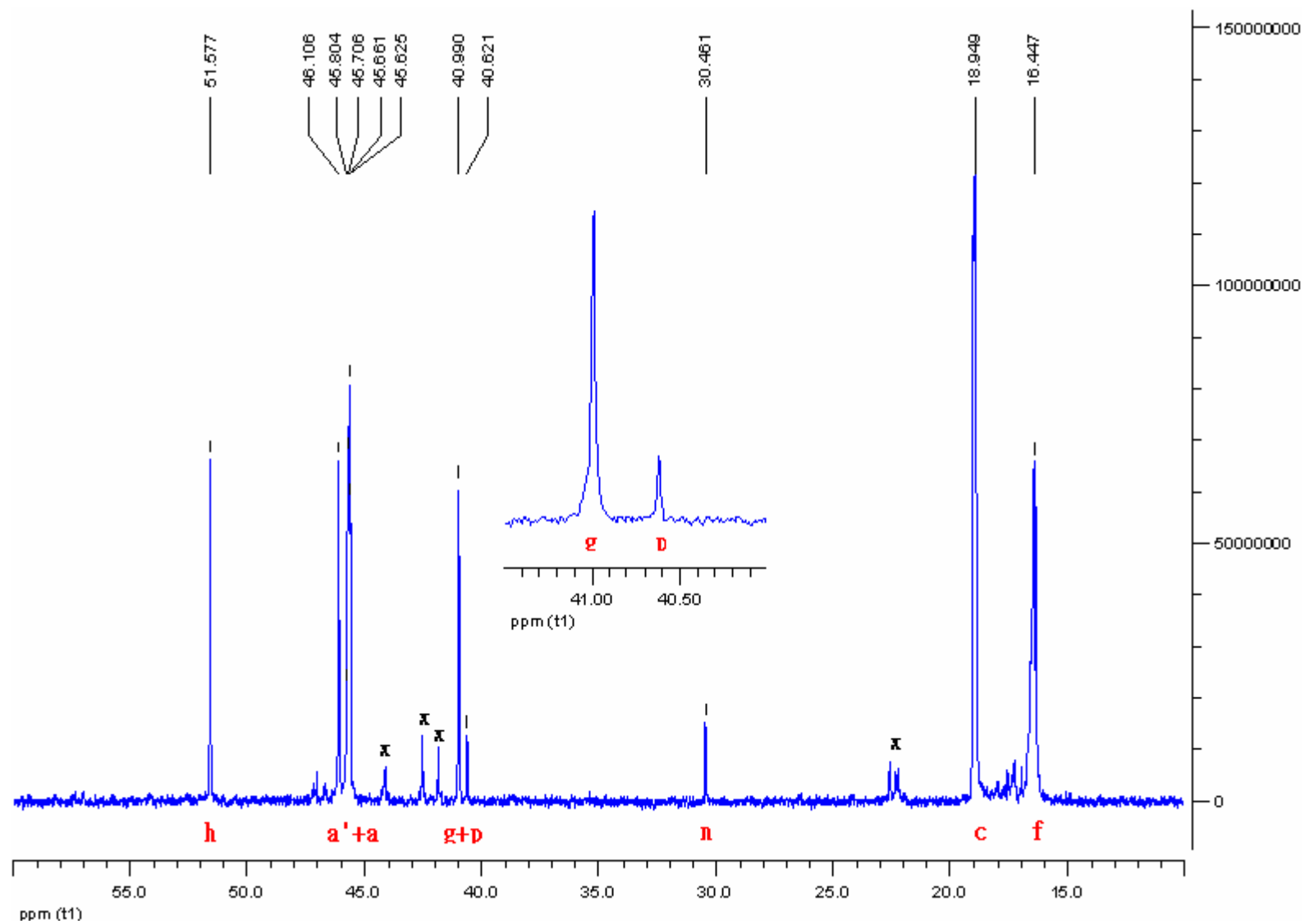


Figure-3

Spectre RMN C^{13} du durcisseur D dans la région de 10 à 60ppm

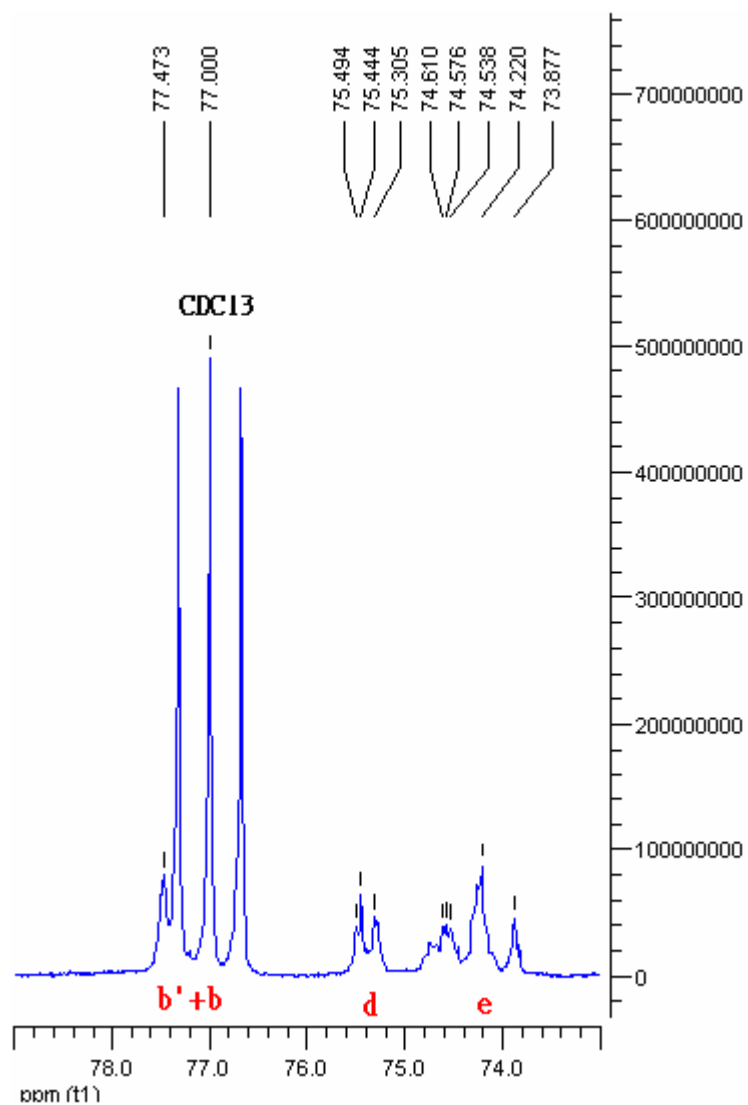


Figure- 4

Spectre RMN C¹³ du durcisseur D dans la région de 70 à 80ppm

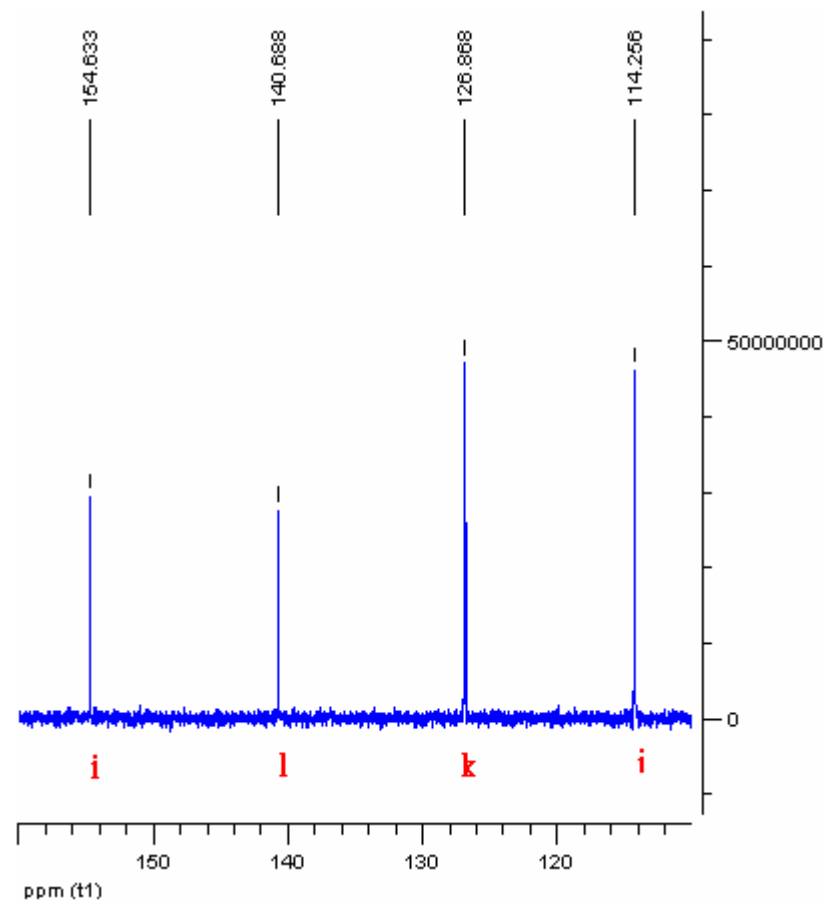


Figure- 5

Spectre RMN C¹³ du durcisseur D dans la région de 110 à 160 ppm

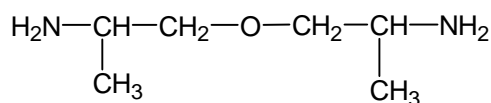
DETA et BPA étant des molécules isomoléculaires, les pics de résonance associés à ces molécules sortent sous forme de pic fin et symétrique.

Les intensités relatives des signaux associés au BPA et au DETA correspondent de façon prévisible aux relations suivantes :

$$I_g = I_h$$

$$2I_i = 2I_m = 2I_l = I_j = I_k = 4I_n$$

Les signaux de JEFF sont plus complexes en raison du caractère polymoléculaire de ce composé. On constate en particulier que l'intégrale, associée aux carbones CH a, est plus intense que celle associée aux carbones a' (Figure- 6). Ce résultat peut s'expliquer en considérant la structure correspondant à n=0 qui se distingue des autres oligomères (n>0) :



Jeffamine (JEFF) n=0

L'environnement chimique des deux carbones terminaux liés à l'azote de la structure n=0 est tel qu'ils ont sans doute un déplacement chimique plus proche des carbones a des structures oligomères (n>0) que des carbones a' de ces mêmes structures. Le même raisonnement s'applique pour les carbones b et b'.

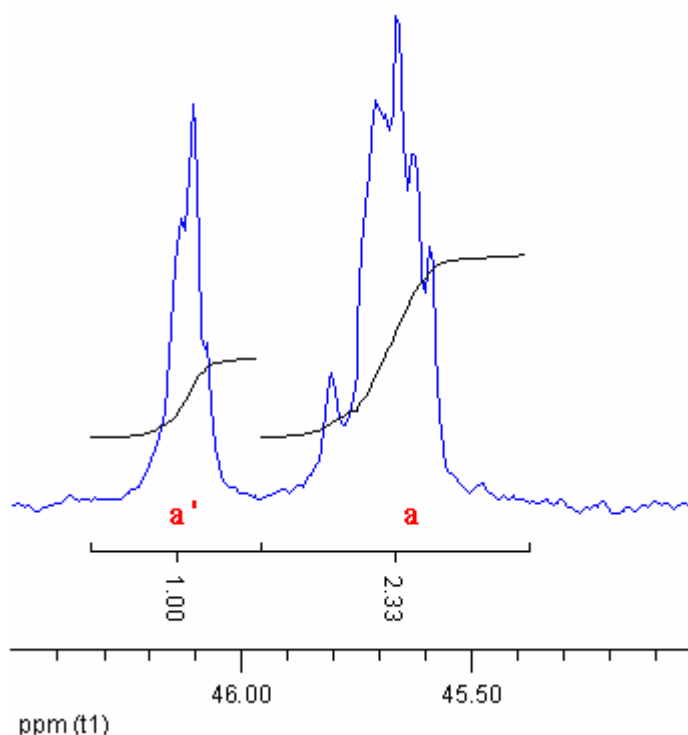


Figure- 6

Spectre RMN C¹³ du durcisseur D dans la région de 43 à 47 ppm

Tableau- 2
Interprétation de spectre RMN ¹³C du durcisseur D (JEFF/DETA/BPA) dans CDCl₃ à 20° C

| δ_{ppm} | Carbone correspondant | | | Quantité (moles) | Intégrale conventionnelle |
|----------------|-----------------------|----------|----------|------------------|---------------------------|
| | JEFF | DETA | BPA | | |
| 16,5 | f | | | xn | 88,4 |
| 18,9 | c | | | 2x | 100 |
| 30,5 | | | m | 2z | 3,5 |
| 40,6 | | | n | z | 1,88 |
| 41 | | g | | 2y | 8,23 |
| 45,5 ÷ 45,8 | a | | | 2x | 96,32 |
| 46 ÷ 46,3 | a' | | | | |
| 51,6 | | h | | 2y | 8,45 |
| 73,5 ÷ 75 | e | | | 2x + 2xn | 277,1* |
| 75 ÷ 76 | d | | | | |
| 77 ÷ 78 | b' | | | | |
| | b | | | | |
| 114,3 | | | j | 4z | 7,22 |
| 126,9 | | | l | 4z | 7,04 |
| 140,7 | | | k | 2z | 3,33 |
| 154,6 | | | i | 2z | 3,42 |

* Intégrale corrigée des signaux de CDCl₃

2.2 MASSE MOLAIRES MOYENNE DE LA JEFFAMINE

Le degré de polymérisation n de la jeffamine du durcisseur D peut être déterminé selon :

$$\bar{n} = \frac{2I_f}{I_c} \quad \text{Eq. 23}$$

n calculé est de l'ordre de $1,76 \pm 0,04$. La masse molaire de JEFF correspondante est égale à 234 ± 3 . La jeffamine utilisée dans le mélange commercial est donc sans doute une jeffamine de type D230.

2.3 COMPOSITION MASSIQUE DU MELANGE JEFF/DETA/BPA

I_c , I_g et I_n sont des intégrales caractéristiques respectivement de JEFF, DETA et BPA. En négligeant les impuretés et les autres composés minoritaires, les fractions massiques et les fractions molaires de ces trois composés sont reliées par les expressions suivantes :

$$\%_{\text{JEFF}} = \frac{xM_{\text{JEFF}}}{xM_{\text{JEFF}} + yM_{\text{DETA}} + zM_{\text{BPA}}} \times 100\% = \frac{I_c M_{\text{JEFF}}}{I_c M_{\text{JEFF}} + I_g M_{\text{DETA}} + I_n M_{\text{BPA}}} \times 100\% \quad \text{Eq. 23}$$

$$\%_{\text{DETA}} = \frac{yM_{\text{DETA}}}{xM_{\text{JEFF}} + yM_{\text{DETA}} + zM_{\text{BPA}}} \times 100\% = \frac{I_g M_{\text{DETA}}}{I_c M_{\text{JEFF}} + I_g M_{\text{DETA}} + I_n M_{\text{BPA}}} \times 100\% \quad \text{Eq. 24}$$

$$\%_{\text{BPA}} = \frac{zM_{\text{BPA}}}{xM_{\text{JEFF}} + yM_{\text{DETA}} + zM_{\text{BPA}}} \times 100\% = \frac{I_n M_{\text{BPA}}}{I_c M_{\text{JEFF}} + I_g M_{\text{DETA}} + I_n M_{\text{BPA}}} \times 100\% \quad \text{Eq. 25}$$

La faible proportion de BPA et DETA par rapport à JEFF dans le durcisseur D peut constituer une limite quant à la précision de cette méthode. Pour évaluer le degré de précision de cette méthode, nous avons préparé un mélange de jeffamine D400 avec du BPA à partir des composés purs tel que JEFF D400 ~97% et BPA ~3% (% en masse). La valeur calculée à partir des données de RMN correspond à un taux de BPA de 2.8% soit une erreur de 7%. Cette erreur n'est pas négligeable mais reste cependant acceptable.

Le **Tableau- 3** regroupe les résultats obtenus à partir du durcisseur D.

Tableau- 3
Fractions massiques du mélange JEFF/DETA/BPA

| Composé | Fraction massique % (RMN C ¹³) | Fraction massique % (RMN H ¹)* |
|---------|---|---|
| JEFF | 93,4 | - |
| DETA | 3,5 | - |
| BPA | 3,1 | 3,1 |

*Déterminée en faisant l'extraction (L-L) du durcisseur selon la procédure décrite dans le chapitre III

2.4 EQUIVALENT AMINE

L'équivalent amine correspond à la masse de durcisseur correspondant à un équivalent molaire de fonctions NH.

Les équivalents amine de JEFF et DETA sont respectivement égaux à $\frac{M_{\text{JEFF}}}{4}$ et

$\frac{M_{\text{DETA}}}{5}$. L'équivalent amine du mélange JEFF/DETA/BPA est calculé selon l'équation :

$$E_{\text{NH}} = \frac{100}{\frac{4}{M_{\text{JEFF}}} \times m_{\text{JEFF}} (\%) + \frac{5}{M_{\text{DETA}}} \times m_{\text{DETA}} (\%)} \quad \text{Eq. 26}$$

Pour le durcisseur D, on trouve : $E_{\text{NH}} = 57$. A partir de la valeur E_{EP} de la résine époxy EP déterminée précédemment, le ratio stœchiométrique de la formulation époxy/amine étudiée correspond à 100/33 en masse soit une valeur très proche des valeurs préconisées par le fournisseur (100/34).

CONCLUSION

Ce chapitre a permis de caractériser les différents constituants du système époxy-amine utilisé tout au long de cette étude. Cette étape s'avère essentielle en raison du manque d'informations fournies dans les fiches techniques des produits commerciaux.

Nous avons notamment détaillé les bases théoriques permettant de déterminer le degré de polymérisation moyen en nombre, l'équivalent époxy ainsi que la fraction massique de chacun des constituants dans le cas d'un mélange DGEBA/DGEBF.

On constate notamment que l'équivalent époxy déterminé par RMN ^1H est en accord avec la valeur déterminée par dosage chimique conventionnel. Cette méthode par RMN présente l'avantage d'être plus simple à mettre en oeuvre que le dosage chimique et évite la manipulation de produits toxiques tels que la pyridine.

Le durcisseur a été caractérisé par RMN ^{13}C . Les mesures effectuées ont permis de déterminer le type de jeffamine utilisé, l'équivalent amine du mélange et la fraction massique de chacun des constituants. Le durcisseur s'avère constitué principalement de jeffamine de faible masse molaire (jeffamine D230) et d'une faible fraction de diéthylène triamine (3.5%) et de bisphénol A (3.1%). La faible masse molaire de la jeffamine assure une réactivité relativement élevée du durcisseur ainsi qu'une certaine rigidité du réseau époxy final.

REFERENCES

- [1] Lee, H.; Neville, K., *Handbook of Epoxy Resins*, McGraw-Hill: New York, (1967).
- [2] Dorsey, J. D.; Dorsey, G. F.; Rutenberg, A. C.; Green, L. A., *Anal.Chem.*, (1977) **49**, 1144.
- [3] Garcia, F. G.; Soares, B. G., *Polymer Testing*, (2003) **22**, 51.
- [4] González, F.; Perez, C.; Ortiz, P.; Galego, N., *Revista CENIC Ciencias Químicas*, (1998) **29**, 119.
- [5] Gulino, D.; Galy, J.; Pascault, J. P., *Makromol. Chem.*, (1983) **184**, 411.

CHAPITRE II

| | |
|--|-----------|
| II-1. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES | 21 |
| 2.1. MECANISME DE RETICULATION EPOXY/AMINE | 21 |
| 1.1.1. Réactions dans les mélanges époxy/amine | 21 |
| 1.1.2. Modifications structurales lors de la réticulation | 22 |
| 2.2. ANALYSE CINETIQUE | 24 |
| 1.2.1. Cinétique chimique | 24 |
| 1.2.2. Effet de la diffusion | 27 |
| II-2. PARTIE EXPERIMENTALE | 31 |
| 2.1. DOSAGE DIRECT DES GROUPEMENTS REACTIFS | 31 |
| 2.1.1. Généralités | 31 |
| 2.1.2. Mode opératoire | 32 |
| 2.2. ANALYSES THERMIQUES | 32 |
| 2.2.1. Généralités | 32 |
| 2.2.2. Mode opératoire | 34 |
| 2.3. RHEOLOGIE | 35 |
| 2.3.1. Généralités | 35 |
| 2.3.2. Mode opératoire | 35 |
| II-3. CINETIQUE DE RETICULATION DU SYSTEME EP/D | 37 |
| 3.1. SUIVI DE LA RETICULATION PAR DSC ET IRTF | 37 |
| 3.1.1. Analyse des thermogrammes DSC | 37 |
| a. Suivi de la réticulation en mode non isotherme | 37 |
| b. Suivi de la réticulation en mode isotherme | 38 |
| c. Suivi de la température de transition vitreuse | 41 |
| 3.1.2. Suivi par IRTF | 43 |
| 3.1.3. Modèle cinétique | 48 |
| a. Modèle phénoménologique | 48 |
| b. Modèles mécanistiques | 55 |
| 3.1.4. Effets de diffusion | 72 |
| 3.1.5. Energie d'activation- méthode isoconversionnelle | 76 |
| a. Relation (E_a - α) obtenue en mode isotherme | 78 |
| b. Relation (E_a - α) obtenue en mode non isotherme | 81 |
| c. Comparaison des méthodes isotherme et non isotherme | 82 |
| d. Prédiction des réticulations isothermes | 85 |
| 3.1.6. Température de transition vitreuse | 88 |
| 3.2. ETUDE DE LA GELIFICATION | 89 |
| 3.3. DIAGRAMME TTT | 91 |
| CONCLUSION | 95 |
| REFERENCES | 96 |

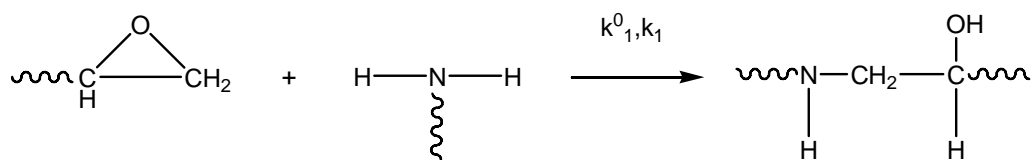
II-1. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

2.1. MECANISME DE RETICULATION EPOXY/AMINE

1.1.1. Réactions dans les mélanges époxy/amine

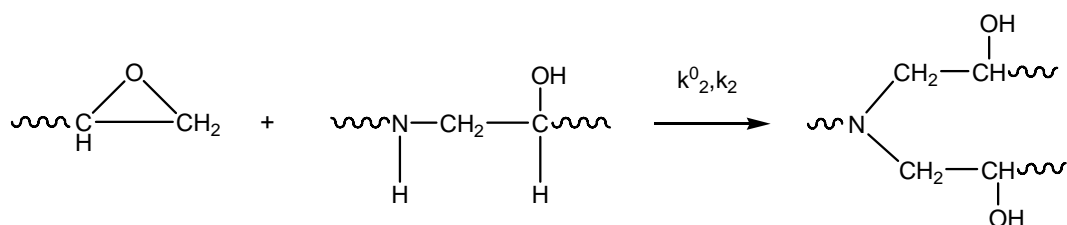
Le mécanisme des réactions de réticulation entre une résine époxy et un durcisseur de type amine a été largement étudié [1-6].

La réaction d'un groupe époxyde avec une amine primaire produit une amine secondaire et un alcool secondaire (**Réaction- 1**)



Réaction- 1

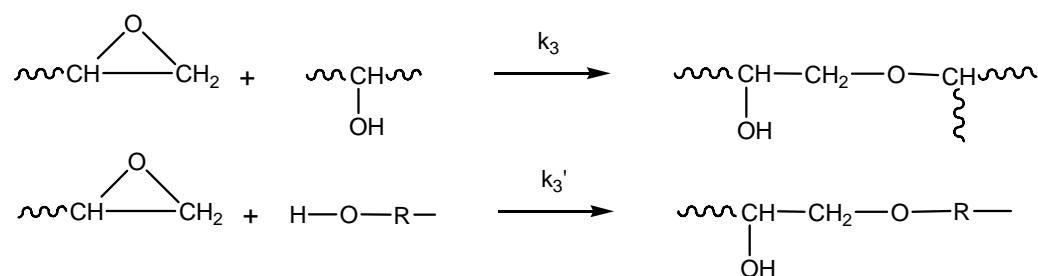
L'amine secondaire ainsi obtenue pendant la **Réaction- 1** va réagir à son tour avec un groupement époxyde selon la **Réaction- 2**.



Réaction- 2

Deux mécanismes sont en compétition. Le premier avec les constantes de vitesse (k^0_1, k^0_2) est non catalytique. Le second mécanisme est catalytique avec les constantes de vitesse (k_1, k_2). La réaction époxy-amine est en effet accélérée par la présence de donneurs de protons tels que les groupements hydroxy provenant de la résine, du durcisseur, des impuretés présentes dans le mélange réactionnel (eau)...^[5]. Comme la réaction entre un époxy et une amine génère un groupement hydroxy, on observe souvent une augmentation de la vitesse de la réaction dans les premiers instants de la réticulation. La réaction époxy-amine est dite auto-catalytique.

Parallèlement à la réaction époxy-amine, la réaction d'éthérification entre l'époxy et un groupement hydroxyle peut se produire dans certaines conditions :



Réaction- 3

La réaction d'éthérification est catalysée par des groupements hydroxyle et par des amines tertiaires^[7]. Elle ne revêt une importance dans les systèmes époxy-amine que dans les stades ultimes de la réaction de réticulation et en présence d'un excès stœchiométrique d'époxy^[8] par rapport à la stœchiométrie.

L'homopolymérisation de la résine époxy peut se produire à température ambiante en présence d'un catalyseur de type amine tertiaire^[5] tel que le 2-(diméthylaminométhyl)phénol (DMAMP) ou le Tri(diméthylaminométhyl)phénol (TDMAMP). Pour des raisons d'encombrement stérique, l'amine tertiaire produite par la réaction époxy-amine ne permet pas d'activer la réaction d'homopolymérisation.^[7]

1.1.2. Modifications structurales lors de la réticulation

Durant la réticulation entre un époxy et une amine polyfonctionnels, le mélange résine/durcisseur, initialement à l'état liquide, est transformé en un réseau réticulé, solide en fin de réticulation. Les étapes critiques de la réaction sont la *gélification* et la *vitrification*.

La gélification est une *transformation irréversible* du milieu qui passe de l'état de solution à celui d'un gel élastique. Elle se caractérise par la formation d'une macromolécule de masse molaire très élevée dite infinie. Après gélification, le matériau présente une fraction gel insoluble et une fraction soluble. A la gélification, la masse molaire moyenne en masse du polymère et sa viscosité divergent brusquement vers l'infini. Lors de la gélification, la vitesse de la réaction de réticulation reste inchangée.

La vitrification est une *transformation réversible* d'un liquide visqueux ou d'un gel viscoélastique en un solide viscoélastique vitreux. Le point de vitrification apparaît lorsque la température de transition vitreuse (T_g) devient égale à la température de cuisson. Après vitrification, la cinétique de la réaction époxy-amine est contrôlée par la diffusion des sites réactionnels. Afin de poursuivre la réticulation, il est possible de dévitrifier le matériau en augmentant la température de cuisson au dessus de la température de transition vitreuse du réseau.

Afin d'illustrer tous les phénomènes ayant lieu lors de la réticulation, Gillham (1986)^[9] a développé un diagramme pour illustrer les phénomènes ayant lieu lors de la réticulation : le *diagramme TTT* (Température-Temps-Transformation). Les temps d'apparition des différents phénomènes (gélification, vitrification, réticulation complète et dégradation) sont mesurés pour différentes températures de cuisson isothermes.

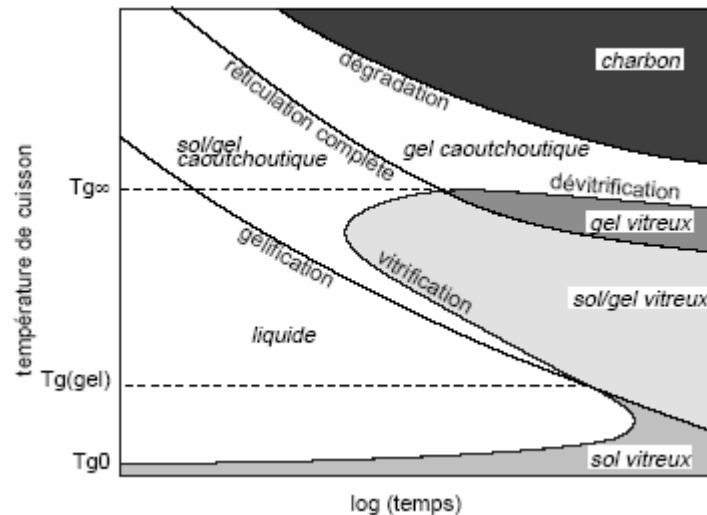


Figure- 1

Diagramme TTT type d'un matériau thermodurcissable

Le diagramme comporte trois températures critiques importantes :

- ☞ Tg_0 est la température de transition vitreuse des composants n'ayant pas réagi
- ☞ $Tg_{(gel)}$: pour le système réticulé à $Tg_{(gel)}$, la gélification et la vitrification se produisent simultanément.
- ☞ Tg_{∞} est la température de transition vitreuse maximale que le système peut atteindre. La courbe de réticulation complète du diagramme TTT représente le temps nécessaire pour chaque température de cuisson pour que Tg atteigne Tg_{∞} .

Lorsque la température de cuisson T_c est plus élevée que la température de transition vitreuse du mélange initial Tg_0 , la vitesse de réticulation est contrôlée par la cinétique chimique. La Tg ainsi que la viscosité du milieu^[10, 11] augmentent consécutivement à la formation des chaînes du réseau. Au point critique (temps de gel), la Tg atteint une valeur critique notée Tg_{gel} .

Quand $\Delta T = T_c - Tg$ est faible, la mobilité moléculaire est limitée. La vitesse de la réaction de réticulation est alors contrôlée par la diffusion des espèces actives.

Si T_c est faible ($Tg_0 < T_c < Tg_{gel}$) la vitrification se produit avant la gélification. Une augmentation de température permet la dévitrification et un regain de mobilité, permettant un complément de réaction. Entre Tg_{gel} et Tg_{∞} la gélification précède la vitrification.

Si T_c est élevée ($T_c > Tg_{\infty}$), la dégradation thermique peut empêcher la réticulation complète. Il existe deux types de dégradations : la dévitrification puis la re-vitrification. La première permet la formation d'un gel caoutchoutique : il y a diminution de la densité de réticulation (réaction de coupures de chaînes) et/ou formation de plastifiants. Ainsi la Tg diminue et passe en dessous de la température de cuisson. La re-vitrification, quant à elle, augmente la Tg (densification par réaction de réticulation ou volatilisation de plastifiants) et entraîne la formation de charbon^[12].

2.2. ANALYSE CINÉTIQUE

On peut représenter la vitesse effective de réticulation en combinant la vitesse chimique et le facteur de diffusion en fonction de la conversion α et de la température réactionnelle T :

$$r_{\text{app}} = \frac{d\alpha}{dt}(\alpha; T) \times DF(\alpha; T) \quad \text{Eq. 1}$$

$\frac{d\alpha}{dt}(\alpha; T)$ est l'équation cinétique de vitesse

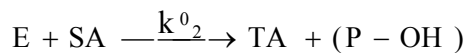
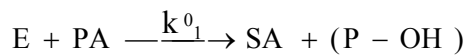
$DF(\alpha; T)$ est le facteur de diffusion

L'expression des fonctions $\frac{d\alpha}{dt}(\alpha; T)$ et $DF(\alpha; T)$ est étudiée dans les deux parties qui suivent.

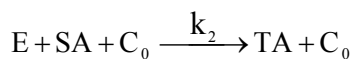
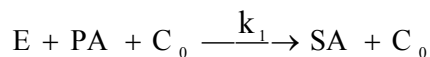
1.2.1. Cinétique chimique

Le schéma cinétique complet tenant compte de l'effet auto catalytique des groupements hydroxyles générés durant la réaction, et des réactions d'homopolymérisation et d'éthérisation, est le suivant :

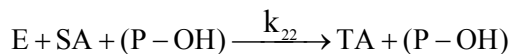
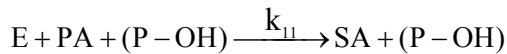
Mécanisme non catalytique



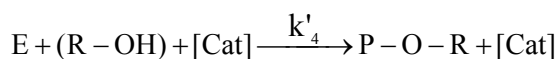
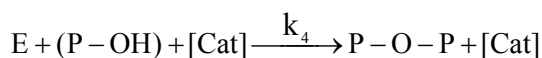
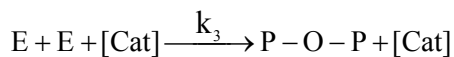
Mécanisme catalytique



Mécanisme auto-catalytique



Ethérisation



✦ PA, SA, TA désignent les amines primaires secondaires et tertiaires, respectivement

- ✦ E représente les groupements époxydes
- ✦ C_0 indique le catalyseur (contenant les liaisons OH ou NH) existant initialement dans le système (additifs ou impuretés)
- ✦ (P-OH) correspond à une espèce porteuse d'un groupement hydroxyle formé au cours de la réaction
- ✦ (R-OH) est un composé alcoolique présent dans le mélange initial (dans notre cas, le bisphénol A)
- ✦ (Cat) symbolise le catalyseur des réactions d'éthérisation et d'homopolymérisation (groupements hydroxyles et amine tertiaire présents initialement ou produits au cours de la réticulation)

Sur la base de ce mécanisme, la vitesse de disparition des groupements époxydes s'écrit :

$$\begin{aligned}
 -\frac{dE}{dt} = & [E][PA] \{ k^0_1 + k_1[C_0] + k_{11}[P-OH] \} \\
 & + [E][SA] \{ k^0_2 + k_2[C_0] + k_{22}[P-OH] \} \\
 & + [E][Cat] \{ k_3[E] + k_4[P-OH] + k'_4[R-OH] \}
 \end{aligned} \quad \text{Eq. 2}$$

Cette équation est générale et peut être simplifiée selon le système étudié et les conditions de réticulation. Le traitement cinétique de Horie^[13] a constitué la base des études ultérieures relatives à la cinétique de réticulation des réseaux époxy^[14, 15]. Les hypothèses simplificatrices, dans le modèle de Horie, sont les suivantes :

- (i) seules les réactions catalysées interviennent dans le processus, à savoir $k^0_1 \ll k_1$, $k^0_2 \ll k_2$ ou $k^0_1 = k^0_2 = 0$
- (ii) la réaction d'homopolymerisation est négligée. En effet, cette réaction ne se produit de façon significative qu'en présence de catalyseurs de type amine tertiaire peu encombrée^[16]
- (iii) les réactions d'éthérisation sont également négligeables. La réaction d'éthérisation ne se produit de façon significative que dans des systèmes contenant un excès de fonctions époxy, et une fois tous les hydrogènes d'amine consommés^[17, 18]. Les résultats expérimentaux du chapitre III confirmeront la validité de cette hypothèse en ce qui concerne la réaction entre le bisphénol A et l'époxy (constante k'_4)

En prenant en compte les hypothèses (i), (ii) et (iii), l'équation Eq. 2 simplifiée s'écrit :

$$-\frac{dE}{dt} = k_1[E][PA][C_0] + k_{11}[E][PA][P-OH] + k_2[E][SA][C_0] + k_{22}[E][SA][P-OH] \quad \text{Eq. 3}$$

L'équation Eq. 3 peut s'écrit ainsi :

$$\frac{d\alpha}{dt} = (K_1 + K_2\alpha)(1-\alpha)^2 H_c \quad \text{Eq. 4}$$

En posant :

$\kappa = \frac{k_2}{k_1} = \frac{k_{22}}{k_{11}} = \frac{1}{2} + \Delta\kappa$ (rapport de réactivité entre hydrogène secondaire et hydrogène primaire). La valeur du rapport κ varie en général entre 0.5 et 1 selon la nature de l'amine considérée^[12].

$$\alpha = \frac{E_0 - E}{E_0} \Rightarrow \frac{d\alpha}{dt} = -\frac{1}{E_0} \frac{dE}{dt}$$

$$K_1 = \frac{1}{2} k_1 C_0 E_0$$

$$K_2 = \frac{1}{2} k_{11} E_0^2$$

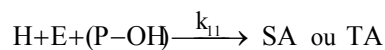
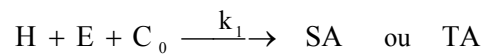
$$H_c = \left(1 + \frac{2[SA]\Delta\kappa}{2[PA] + [SA]} \right) \text{ (appelé facteur de connectivité de Horie)}$$

H_c évolue au cours la réaction. $\frac{2[SA]\Delta\kappa}{2[PA] + [SA]} \ll 1$ jusqu'à un taux de conversion de l'ordre de

50%. Le tracé de $\frac{1}{(1-\alpha)^2} \frac{d\alpha}{dt}$ en fonction de α est alors linéaire. Aux conversions plus élevées,

H_c n'est plus négligeable par rapport à 1 et la réaction devient de plus en plus contrôlée par la diffusion des espèces réactives.

Kamal et Sourour^[19, 20] sont partis du postulat de Horie, mais en considérant une réactivité identique entre amines primaire et secondaire, c'est à dire $\kappa=1$:



H représente les hydrogènes de l'amine en général.

L'équation de vitesse s'écrit alors :

$$-\frac{dE}{dt} = k_1 [C_0][E][H] + k_{11}[E][H][P-OH] \quad \text{Eq. 5}$$

Avec $H = E = E_0(1-\alpha)$ (dans les conditions stœchiométriques)

$$[P-OH] = E_0 - E = E_0\alpha$$

$$\text{Eq. 3} \Rightarrow -\frac{dE}{dt} = [E_0(1-\alpha)]^2 (k_1 C_0 + k_{11} E_0 \alpha)$$

$$\Leftrightarrow -\frac{d\frac{E}{E_0}}{dt} = [E_0(1-\alpha)]^2 \left(k_1 \frac{C_0}{E_0} + k_{11} \alpha \right)$$

$$\Leftrightarrow \frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^2 (B + \alpha) \quad \text{Eq. 6}$$

avec

$$k = k_{11} E_0^2$$

$$B = \frac{k_1}{k_{11}} \frac{C_0}{E_0} \quad (\text{la constante } B \text{ traduit la présence de catalyseurs à l'état initial})$$

$V_0 = kB$ représente la vitesse initiale de la réaction ($\alpha = 0$).

La forme généralisée de l'équation **Eq. 6** a été souvent utilisée même si il s'avère difficile de relier cette équation à des étapes de réaction ayant effectivement lieu lors de la réticulation d'un époxy par une amine [8, 21-23] :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(B + \alpha^m)(1 - \alpha)^n \quad \text{Eq. 7}$$

m et n sont les ordres partiels respectivement associés à la réaction auto-catalytique et à la réaction catalytique.

Dans certains cas [19, 20], seule la réaction auto-catalytique est importante et l'équation **Eq. 7** peut ainsi être simplifiée :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha^m(1 - \alpha)^n \quad \text{Eq. 8}$$

Dans le cas d'une réaction non auto-catalytique, $m = 0$, et on retrouve l'équation de vitesse d'une réaction d'ordre n [24, 25] :

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

1.2.2. Effet de la diffusion

Le phénomène de diffusion dans la cinétique de réticulation des époxy a été largement étudié [24, 26-31]. Une approche pour quantifier cet effet consiste à estimer directement le facteur de diffusion DF . Selon **Eq. 1**, ce dernier est défini comme le ratio entre la vitesse expérimentalement mesurée et celle prévue par le modèle chimique. Si la conversion apparente est composée d'une fonction chimique identique, **Eq. 1** devient :

$$\left[\frac{d\alpha}{dt}(\alpha; T) \right]_{\text{app}} = \left[\frac{d\alpha}{dt}(\alpha; T) \right]_{\text{chem}} \times DF(\alpha; T) \quad \text{Eq. 10}$$

Dans le cas général, la vitesse de réaction est reliée à la conversion par une loi de type :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad \text{Eq. 11}$$

$f(\alpha)$ est une fonction de la conversion α qui dépend du mécanisme de réaction. On considère que le mécanisme reste le même au cours du temps et que $f(\alpha)$ conserve la même forme.

k symbolise la constante de vitesse qui suit, en général, la loi d'Arrhenius :

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad \text{Eq. 12}$$

Où

E est l'énergie d'activation

k_0 est une constante dépendant de la fréquence de collision entre les groupements réactifs

En développant Eq. 10 avec Eq. 11, on a :

$$k_{\text{app}}(\alpha, T) = k_{\text{chem}}(T) \times DF(\alpha; T) \quad \text{Eq. 13}$$

k_{app} est la constante de vitesse apparente prenant en compte l'effet de diffusion sur la constante de vitesse intrinsèque k_{chem} .

L'approche communément adoptée pour rendre compte des effets de diffusion au cours de la réticulation des résines époxy-amine est basée sur l'équation de Rabinowitch^[32]. Dans cette théorie, la réaction est supposée se dérouler en deux étapes indépendantes : le temps de réaction apparent combine à la fois un temps intrinsèque pour que la liaison chimique se forme (t_{chem}), et un temps relatif de diffusion (t_{D}):

$$t_{\text{reaction}} = t_{\text{diffusion}} + t_{\text{chem}} \quad \text{Eq. 14}$$

ou

$$\frac{1}{k_{\text{app}}} = \frac{1}{k_{\text{D}}} + \frac{1}{k_{\text{chem}}} \quad \text{Eq. 15}$$

k_{D} est la constante de vitesse de diffusion.

Tant que la diffusion pour former des complexes est plus fréquente que le processus de formation des liaisons, la réaction totale est contrôlée par la cinétique chimique :

$$k_{\text{D}} \gg k_{\text{chem}} \quad \Leftrightarrow \quad k_{\text{app}} = k_{\text{chem}} \quad \text{ou} \quad t_{\text{reaction}} = t_{\text{chem}}$$

Au contraire, quand la diffusion est plus difficile que la fréquence de collision conduisant à la réaction, l'effet de diffusion devient important

$$k_{\text{D}} \ll k_{\text{chem}} \quad \Leftrightarrow \quad k_{\text{app}} = k_{\text{D}} \quad \text{ou} \quad t_{\text{reaction}} = t_{\text{diffusion}}$$

En combinant Eq. 12, Eq. 13 et Eq. 15 on obtient

$$DF = \frac{1}{1 + \frac{k_{\text{chem}}}{k_{\text{D}}}} = \frac{1}{1 + \frac{k_0}{k_{\text{D}}} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)} \quad \text{Eq. 16}$$

La constante de vitesse k_{D} est reliée au coefficient de diffusion D selon^[33]

$$k_{\text{D}} = k_{\text{D}_0} D \quad \text{Eq. 17}$$

k_{D_0} est une constante dépendant de la distance entre deux noeuds du réseau macromoléculaire.

En posant $D_1 = \frac{k_0}{k_{\text{D}_0}}$, et avec Eq. 17, Eq. 16 devient :

$$DF = \frac{1}{1 + \frac{D_1}{D} \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right)} \quad \text{Eq. 18}$$

$D(\alpha ; T)$ s'exprime selon^[34-38]

$$D = D_0 \exp\left(-B \frac{v_0}{v_f}\right) \quad \text{Eq. 19}$$

où B est une constante de l'ordre de l'unité, v_f est le volume libre, et si v est le volume total alors, $v_0 = v - v_f$.

On réécrit **Eq. 19** en utilisant la fraction de volume libre $f = \frac{v_f}{v}$

$$D = D_0 \exp\left[-B\left(\frac{1}{f} - 1\right)\right] \quad \text{Eq. 20}$$

Selon Williams, la fraction de volume libre dépend de la température^[39] :

$$f = f_0 + \delta(T - T_g) \quad \text{Eq. 21}$$

f_0 est la fraction de volume libre à $T_g = T_c$

δ indique le coefficient d'expansion thermique du polymère au dessus de T_g

Pour un polymère amorphe, $f_0 = 0.025$ et $\delta = 4.8 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$. Le coefficient de diffusion peut être donc exprimé en fonction de la fraction de volume libre, du coefficient d'expansion thermique, et de la température de transition vitreuse :

$$D = D_0 \exp\left[B\left(1 - \frac{1}{f_0 + \delta(T - T_g)}\right)\right] \quad \text{Eq. 22}$$

Récemment, Chean^[40] a réussi à modéliser les effets de diffusion, avec **Eq. 22**, pour le système bisphénol-A polycarbonate/tétraglycidyl-4,4-diaminodiphénylméthane/4,4-diaminodiphénylesulfone (PC/TGDDM/DDS), en supposant que la relation **Eq. 21** est encore valable au dessous de la T_g .

Gordon^[41] a modélisé $D(\alpha ; T)$ en adoptant le formalisme Williams-Landel-Ferry (WLF)^[39]. D est considéré comme proportionnel à l'inverse du temps de relaxation des segments polymériques.

$$D = D_0 \exp\left(\frac{C_1(T - T_g)}{C_2 + T - T_g}\right) \quad \text{Eq. 23}$$

C_1 et C_2 sont des constantes dépendant de chaque système époxyde. C_1 et C_2 peuvent être explicités en fonction de f_0 et δ ^[39]:

$$C_1 = \frac{B}{f_0} \quad \text{et} \quad C_2 = \frac{f_0}{\delta}$$

T_g est fonction de la conversion^[11, 42].

En remplaçant Eq. 22 ou Eq. 23 dans Eq. 18, on obtient l'expression du facteur de diffusion DF.

Une autre approche basée sur une relation semi-empirique proposée par Chen^[43] a été reprise par plusieurs auteurs^[8, 44-47]. La constante de diffusion k_D , et la constante de vitesse intrinsèque k_{chem} , sont reliées selon :

$$k_D = k_{chem} \exp [- C (\alpha - \alpha_c)] \quad \text{Eq. 24}$$

Dans cette relation, C, et la conversion critique α_c , sont deux paramètres ajustables. Avec Eq. 18, le facteur de diffusion s'exprime alors par :

$$DF = \frac{1}{1 + \exp [C (\alpha - \alpha_c)]} \quad \text{Eq. 25}$$

La transition entre la cinétique chimique et la cinétique de diffusion étant un processus graduel, Eq. 25 n'est pas adaptée dans la zone transitoire correspondant à k_{chem} voisin de k_D . Une autre approche basée sur l'équation de Cole^[48] a été proposée^[49] :

$$DF = \frac{2}{1 + \exp \left[\frac{\alpha - \alpha_f}{b} \right]} - 1 \quad \text{Eq. 26}$$

α_f est la conversion finale de réticulation et b est un paramètre empirique.

Ce modèle a été testé avec succès sur les systèmes tétraglycidyl-4,4-iaminodiphénylméthane/ 4,4-diaminodiphénylsulfone (TGDDM/DDS)^[44] et diglycidyléther of bisphénol A/ diethyl toluène diamine (DGEBA /DETDA)^[47].

II-2. PARTIE EXPERIMENTALE

On distingue trois approches expérimentales différentes pour suivre la réticulation d'une résine thermodurcissable^[5]:

- ☞ Détermination directe de la concentration des groupements réactifs présents dans le milieu.
- ☞ Estimation indirecte de l'avancement de la réaction chimique, par mesure thermique par exemple.
- ☞ Mesure des évolutions des propriétés physiques, mécaniques, électriques ...du polymère (T_g , η , E , G , ε ...).

2.1 DOSAGE DIRECT DES GROUPEMENTS REACTIFS

2.1.1 Généralités

En principe, toutes les méthodes d'analyses quantitatives classiques telles que le dosage chimique, les méthodes chromatographiques, la spectroscopie RMN, la spectrométrie infrarouge...peuvent être utilisées pour quantifier l'évolution de la concentration en groupements époxy et amine au cours de la réticulation. Cependant, deux difficultés propres aux résines thermodurcissables doivent être prises en compte : (i) les interprétations sont souvent délicates en raison d'interférences entre groupements réactifs de nature différente et/ou de la polydispersité du mélange réactionnel (ii) après gélification, une fraction croissante du mélange devient insoluble et ne peut donc être analysée par les méthodes nécessitant une dissolution préalable de l'analyte dans un solvant (GPC, HPLC).

Les méthodes d'analyse peuvent être divisées en deux groupes :

- ✓ Dosage par voie chimique du groupement époxy^[1, 2] ou par des techniques chromatographiques (GPC, HPLC, GC-MS)^[6, 50, 51] qui nécessitent une dissolution préalable de l'analyte dans un solvant.
- ✓ Dosage par des techniques spectroscopiques telles que la spectrométrie infrarouge^[52-54] ou la spectrométrie Raman^[55] qui ne nécessitent pas de dissolution de l'analyte.

Les premières techniques sont applicables seulement avant la gélification alors que les deuxièmes peuvent être utilisées jusqu'au terme de la réticulation. Cependant, la faible sensibilité de ces méthodes spectrales ne permet d'obtenir que des valeurs approximatives en fin de réticulation.

Dans cette étude, la spectrométrie Infrarouge a été choisie car c'est une méthode in situ, simple à mettre en œuvre et permettant une analyse cinétique complète à savoir jusqu'à conversion maximale de la résine. Les analyses IRTF peuvent être effectuées dans le proche infrarouge ($16000-4000\text{ cm}^{-1}$) ou dans l'infrarouge moyen ($4000-700\text{ cm}^{-1}$)^[56]. Dans notre cas, le suivi est basé sur la bande d'absorption à 915 cm^{-1} attribuée à la vibration du cycle époxy. Les problèmes associés à la précision de la mesure de la bande époxy à 915 cm^{-1} en fin de réticulation ont été étudiés par Mertz et Koenig^[57].

2.1.2 Mode opératoire

Un spectrophotomètre à transformée de Fourier NICOLET NEXUS a été utilisé. Pour effectuer un suivi cinétique in situ par spectrométrie IRTF, l'échantillonnage adopté doit prendre en compte le caractère insoluble et infusible du matériau dans les derniers stades de la réticulation. Les analyses ont été effectuées en plaçant 2 gouttes de mélange entre 2 pastilles KBr qui servent ainsi de support inerte, et transparent à l'IR, pour le film analysé. Avant chaque suivi, on effectue un spectre background avec les pastilles KBr seules. Le sandwich KBr-époxy-KBr est placé dans une cellule chauffante 3000 Serie SPECAC préalablement thermostatée à la température voulue. Les analyses sont alors effectuées automatiquement par programmation d'une boucle itérative avec le logiciel Macro Basic 6.0.

2.2 ANALYSES THERMIQUES

2.2.1. Généralités

La calorimétrie différentielle à balayage est une méthode thermique basée sur la mesure du flux de chaleur entre un échantillon et une référence inerte soumis à une même loi d'échauffement ou de refroidissement. Les mesures sont quantitatives. Outre les déterminations de températures et d'enthalpies de transformations de phases, la DSC permet aussi la mesure de la Tg et des capacités calorifiques.

La conception de l'appareil utilisé (DSC 92-SETARAM) est basée sur la mesure différentielle de l'effet thermique à l'aide de deux piles thermoélectrique. La **Figure- 2** schématise la tête de mesure de l'appareil constituée de deux cellules identiques (échantillon et référence) placées dans un même bloc programmé en température. La mesure différentielle du flux thermique est réalisée par deux capteurs thermiques plans montés en opposition. Les détecteurs sont des thermocouples.

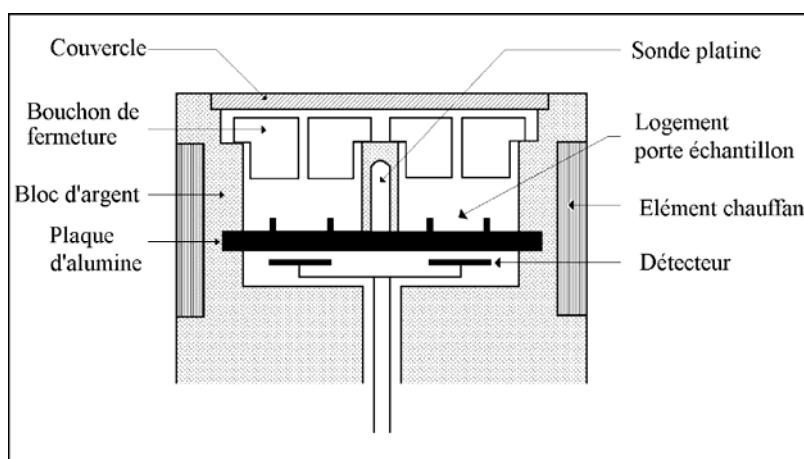


Figure- 2
Tête de mesure de la D.S.C. 92 – SETARAM

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a été largement utilisée pour étudier la cinétique de réticulation de systèmes époxy-amine^[58]. Le traitement cinétique des mesures en DSC est basé sur la proportionnalité entre la chaleur produite et le nombre de groupements époxy ayant réagi.

Pour ce type d'étude, deux conditions doivent être vérifiées :

- ✓ La réticulation du système étudié n'est pas perturbée par d'autres événements enthalpiques comme une évaporation de solvant ou d'autres composés volatils, une relaxation enthalpique,
- ✓ l'exothermie générée par l'ouverture du groupement époxy est indépendante de la conversion

Dans ces conditions, la vitesse de la réaction est définie par la relation suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{H_{\text{Totale}}} \frac{dH}{dt} \quad \text{Eq. 27}$$

$\frac{dH}{dt}$ [W/g] est le flux thermique mesuré

H_{Totale} [J/g] est l'enthalpie totale de réticulation réalisée en balayage dynamique.

$\frac{d\alpha}{dt}$ [s⁻¹] est la vitesse de réaction

α est le taux de conversion à un instant t.

La conversion à un instant t peut être déterminée par intégration du signal du flux thermique entre l'instant 0 et l'instant t :

$$\alpha_t = \frac{1}{H_{\text{Totale}}} \int_0^t \left(\frac{dH}{dt} \right) dt \quad \text{Eq. 28}$$

Les études DSC peuvent être effectuées en conditions isothermes ou non isothermes. Les données en mode isotherme sont fréquemment utilisées pour étudier la validité de modèles cinétiques^[23, 44, 47, 59] sachant que :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \times f(\alpha) \quad \text{Eq. 29}$$

où k est la constante de vitesse de la réaction. k ne dépend que de la température selon la loi d'Arrhenius (Eq. 12).

En condition isotherme, α_t peut être également déterminé par mesure de l'enthalpie résiduelle H_r lors d'un balayage en températures effectué après une durée t de réaction. Le taux de conversion est alors calculé selon :

$$\alpha_t = 1 - \frac{H_r}{H_{\text{Totale}}} \quad \text{Eq. 30}$$

Cette méthode permet de suivre simultanément la Tg et la conversion en fonction du temps. Elle s'avère notamment adaptée au tracé des diagrammes TTT^[60-63].

En mode non isotherme, la vitesse de réaction est ré-écrite comme une fonction de la conversion, de la température et de vitesse de chauffe (β):

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} \times \frac{dT}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} = k(T) \times f(\alpha) \quad \text{Eq. 31}$$

2.2.2. Mode opératoire

On utilise deux creusets en aluminium avec des couvercles non percés. L'un des deux est vide (référence). L'autre est rempli de l'échantillon à analyser (environ 20 mg).

Les différents programmes effectués sont les suivants :

☞ *Suivi de la cinétique en conditions non isothermes*

Une série de balayages en température est réalisée de -20°C à 300°C avec différentes vitesses d'échauffement : 5 K/min, 10 K/min, 15 K/min, 20 K/min, 25 K/min. La température de transition vitreuse du système complètement réticulé ($T_{g\infty}$) est déterminée lors d'une seconde rampe en températures.

☞ *Suivi de la cinétique en conditions isothermes*

Le flux thermique est mesuré à différentes températures : 40°C ; 50°C ; 60°C ; 70°C ; 80°C ; 90°C. On considère que la conversion maximale est atteinte quand le flux thermique est quasiment stable. Cette valeur stationnaire du flux est prise comme ligne de base. L'extrapolation négative de cette ligne de base coupe l'exotherme initial à un temps que l'on associe au temps initial de la réaction.

☞ *Suivi de la Tg au cours de la réticulation en conditions isothermes :*

1^{ère} étape : La réticulation des échantillons est effectuée en conditions isothermes (à 40°C, 60°C ou 80°C) dans une enceinte thermostatée. A intervalles de temps réguliers, on prélève un de ces échantillons que l'on trempe dans l'azote liquide afin de stopper la réaction en cours

2^{ème} étape : L'échantillon trempé est alors analysé en DSC en effectuant une rampe thermique à 10K/min de -20°C jusqu'à une température légèrement supérieure à sa Tg. On le trempe alors dans l'azote liquide. Cette étape est nécessaire pour éliminer l'effet du vieillissement physique constaté lorsque la Tg du polymère est supérieure à la température de réticulation.

3^{ème} étape : La valeur de Tg est prise au cours de la seconde rampe de -60°C à 250°C à 10K/min. L'exotherme résiduel ΔH_r est également enregistré lors de cette rampe.

2.3 RHEOLOGIE

2.3.1. Généralités

L'évolution de la viscosité au cours de la réticulation est schématisée à la **Figure- 3**. Au temps de gel, t_g , la masse molaire moyenne en masse du polymère et sa viscosité divergent brusquement vers l'infini.

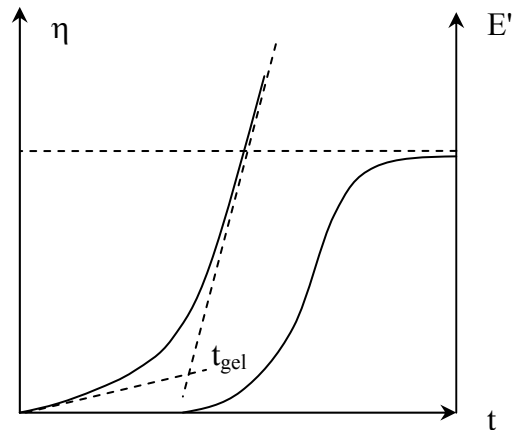


Figure- 3

Evolution dans le temps de la viscosité η et du module de conservation E' au cours d'un processus de réticulation

2.3.2. Mode opératoire

Le suivi de la viscosité du mélange réactionnel a été effectué à l'aide d'un appareil Trombomat (Prodemat) particulièrement adapté au suivi de la réticulation de systèmes thermodurcissables (**Figure- 4**). En effet, la conception de l'appareil permet d'afficher des valeurs de mesure jusqu'au durcissement complet sans risque de détruire la cellule de mesure. Un thermocouple (chromel-alumel) plongé dans le bain d'huile indique l'évolution de la température réelle du mélange réactionnel pendant l'essai.

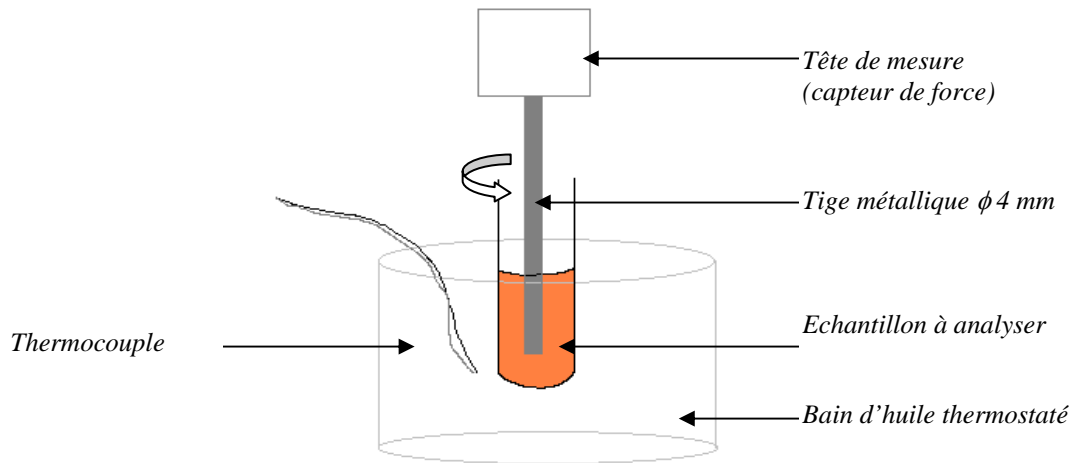


Figure- 4
Schéma simplifié du montage du Trombomat

Un échantillon d'environ 3 g est rapidement mis en place sur l'accessoire. L'acquisition des données démarre dès l'immersion du tube à hémolysation dans le bain thermostaté. Des essais effectués en suivant la température au sein du mélange montrent que le système atteint la température du bain en moins de 20 secondes. Une série d'essai a été réalisée en conditions isothermes à différentes températures : 40°C ; 50°C ; 60°C ; 70°C ; 80°C ; 90°C.

II-3. CINETIQUE DE RETICULATION DU SYSTEME EP/D

3.1. SUIVI DE LA RETICULATION PAR DSC ET IRTF

3.1.1. Analyse des thermogrammes DSC

a. Suivi de la réticulation en mode non isotherme

La Figure- 5 présente l'évolution de la vitesse de la réaction en fonction de la température aux différentes vitesses de rampe après correction de la ligne de base.

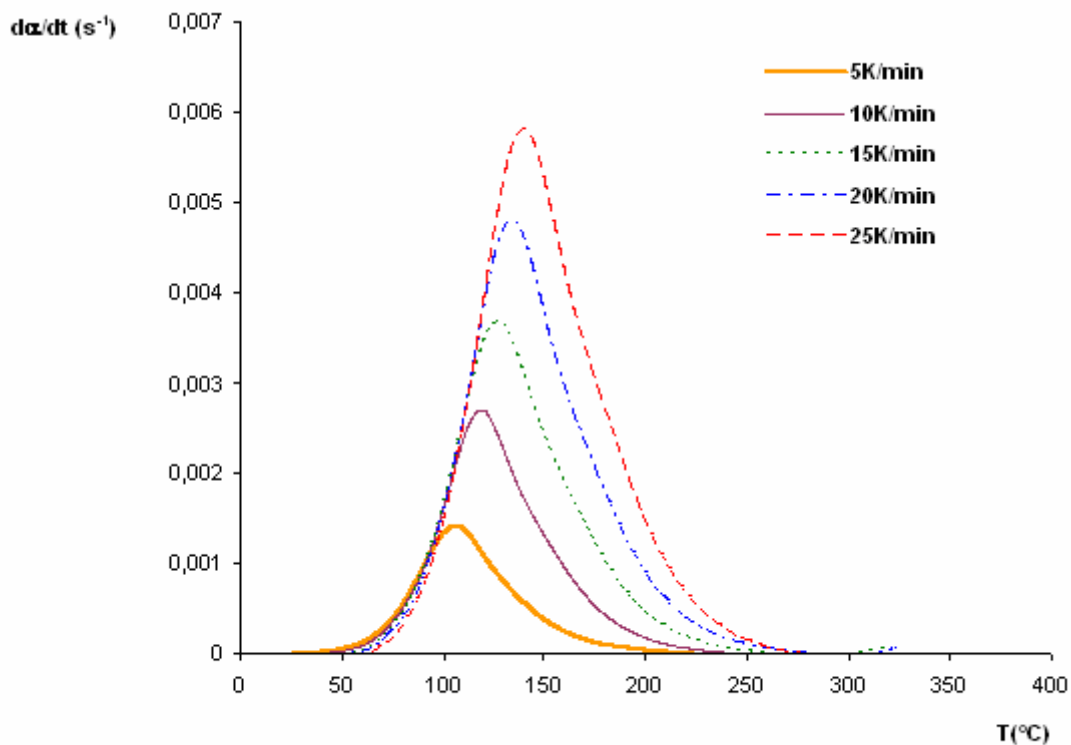


Figure- 5

Vitesse de réaction en fonction de la température dans des conditions non isothermes

L'évolution de la conversion en fonction de la température aux différentes vitesses de chauffe est présentée dans la Figure- 6. Toutes les courbes ont une allure de sigmoïde caractéristique d'un mécanisme auto catalytique^[59]. Les courbes se déplacent vers les températures élevées lorsque la vitesse de rampe augmente

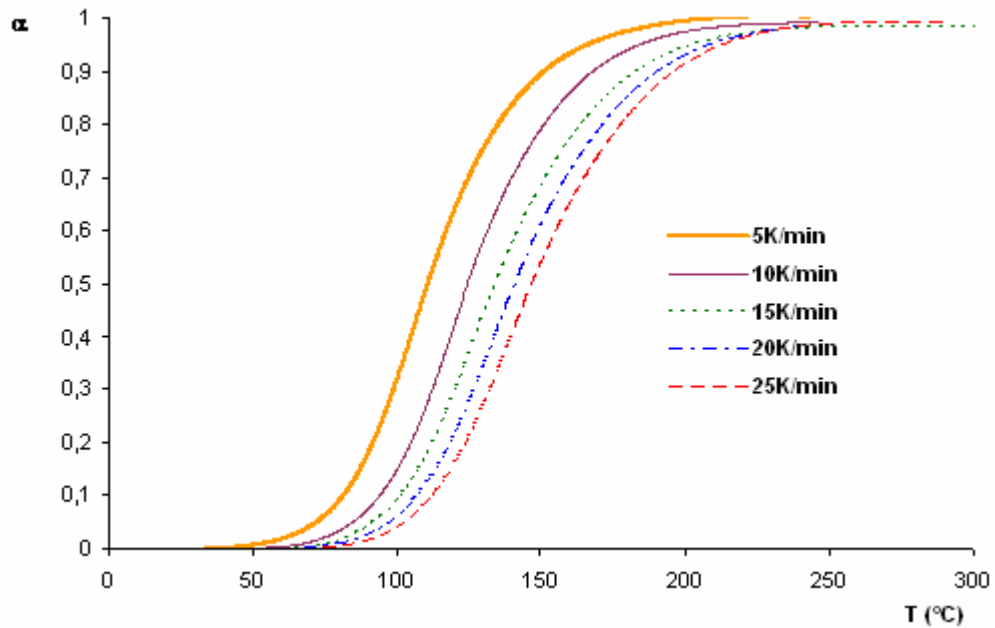


Figure- 6
Taux de conversion en fonction de la température en conditions non isothermes

b. Suivi de la réticulation en mode isotherme

Pour les essais en isotherme, la correction de la ligne de base a été effectuée en la faisant coïncider avec le thermogramme au temps final représentant la fin de mesure. La **Figure- 7** présente les thermogrammes obtenus en conditions isothermes en fonction du temps, à diverses températures après correction de la ligne de base. La vitesse de conversion est déterminée à partir de l'équation **Eq. 27**. La valeur de ΔH_{Totale} correspond à la moyenne de 5 expériences réalisées à une vitesse de $10\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$: $\Delta H_{\text{Totale}} = 452 \pm 2 \text{ J/g}$.

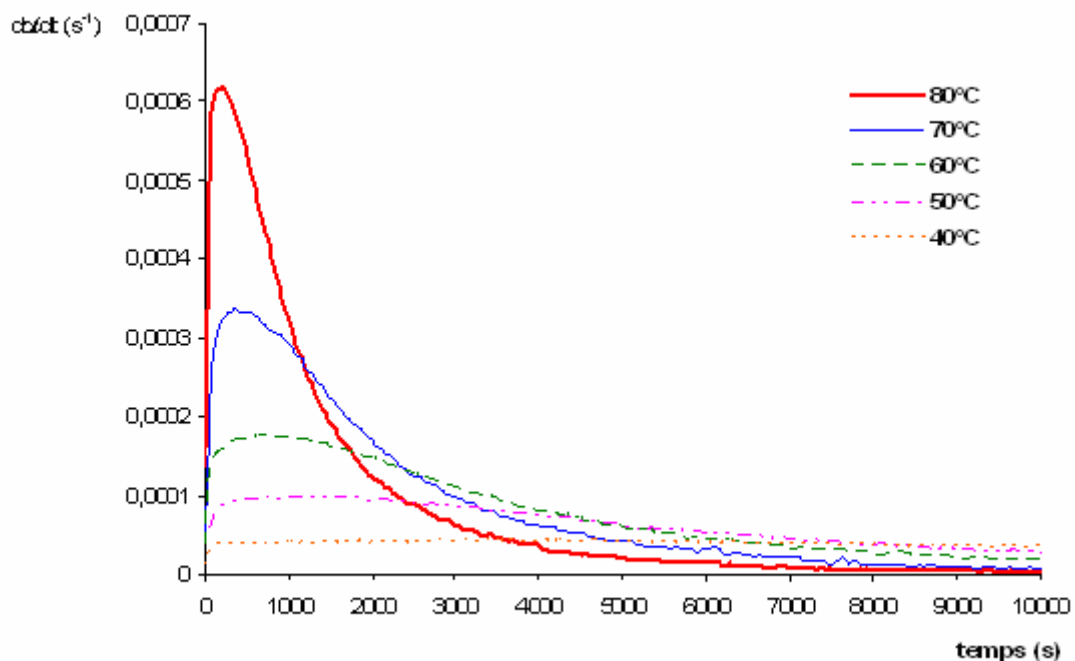


Figure- 7
Vitesse de réaction en fonction du temps dans des conditions isothermes

Les thermogrammes obtenus traduisent le caractère auto catalytique de la réaction de réticulation : en effet, la vitesse maximale ne correspond pas au temps initial. Ainsi, malgré la présence d'une fraction de bisphénol A, le système époxy-amine étudié conserve un caractère auto catalytique. On constate également que la cinétique de la réaction est d'autant plus rapide que la température est élevée. A conversion élevée, la vitesse devient très faible en raison des effets de diffusion qui deviennent prépondérants.

A partir de l'équation Eq. 28, on détermine les évolutions du taux de conversion en fonction du temps (Figure- 8), puis les évolutions de la vitesse en fonction de la conversion (Figure- 9). Les courbes d'évolution du taux de conversion mesurées à 40°C et 50°C révèlent le caractère auto catalytique de la réaction. Par contre, cet effet n'est pas clairement observé aux températures supérieures (notamment 80°C et 90°C). On constate sur la Figure- 9 que la vitesse maximale intervient pour un taux de conversion faible de la résine (de l'ordre de 10%) ; ce taux est indépendant de la température de cuisson. Les taux de conversion associés à la vitesse maximale extraits de différents systèmes époxy de la littérature varient en général entre 30 et 40%^[59]. Ce résultat s'explique sans doute par la présence dans le mélange initial d'une concentration significative de groupements hydroxyles (bisphénol A) jouant le rôle de catalyseur de la réaction époxy-amine.

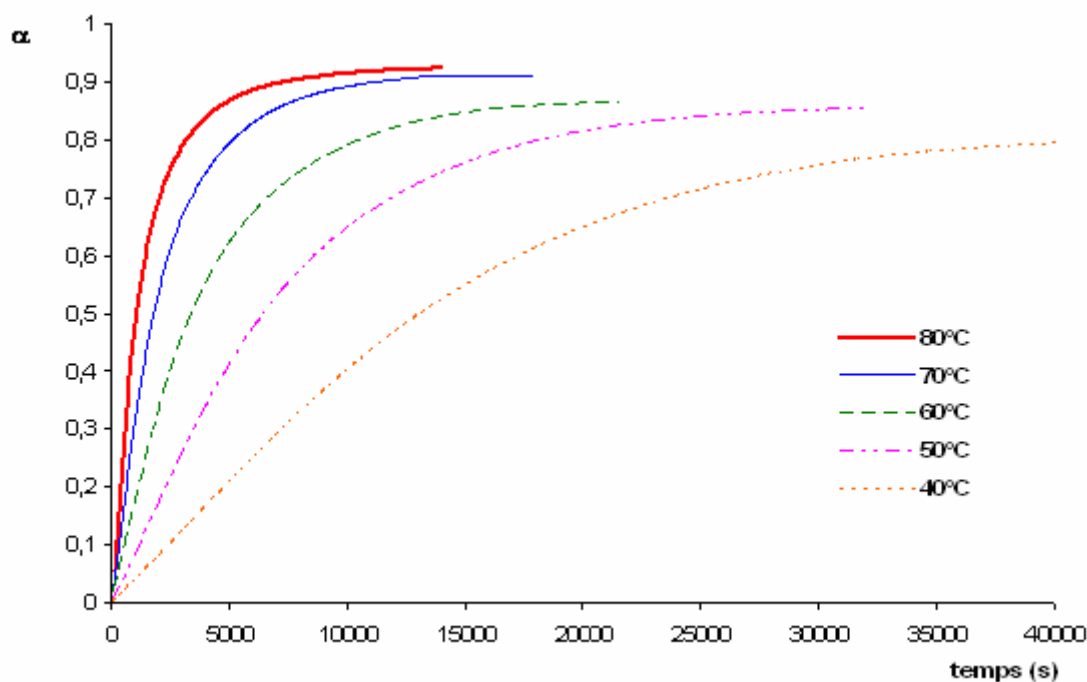


Figure- 8
Taux de conversion en fonction du temps en conditions isothermes

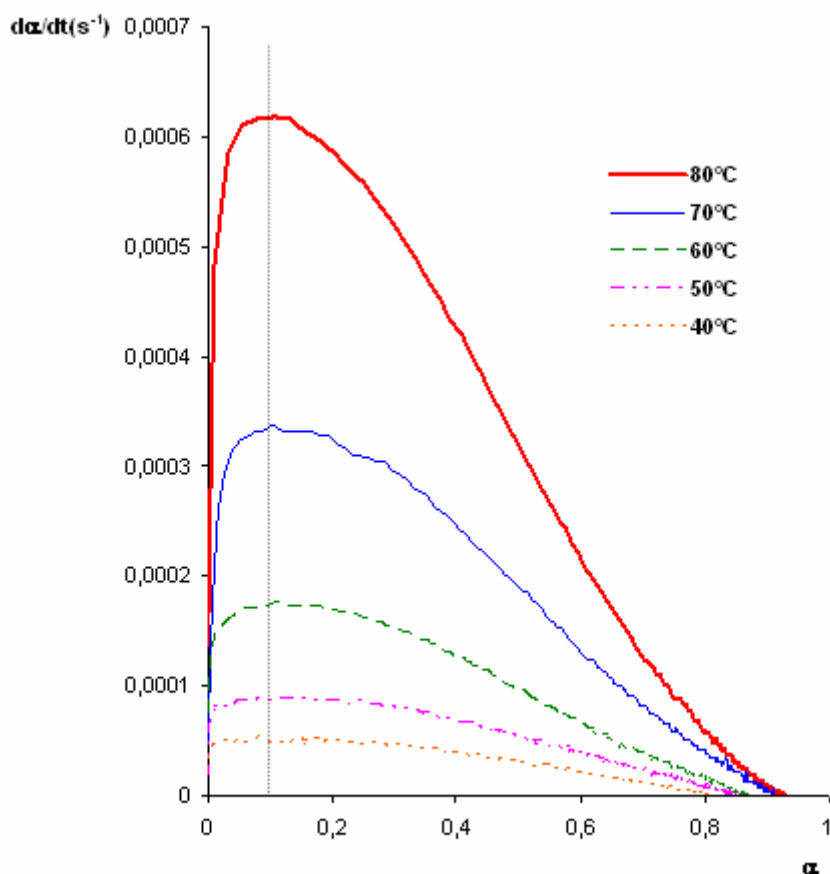


Figure- 9

Vitesse de réticulation en fonction du taux de conversion à différentes températures

Le **Tableau- 1** rapporte quelques caractéristiques du système EP/D extraites des analyses DSC en conditions isothermes.

Tableau- 1

Données extraites des analyses DSC en mode isotherme

| Température (°C) | Vitesse initiale (s ⁻¹) | Vitesse maximale (s ⁻¹) | Temps à la vitesse maximale (s) | Conversion à la vitesse maximale | Conversion finale α _f |
|------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 80°C | 12.10 ⁻⁵ | 62.10 ⁻⁵ | 1240 | 0,105 | 0,927 |
| 70°C | 6,5.10 ⁻⁵ | 34. 10 ⁻⁵ | 740 | 0,105 | 0,912 |
| 60°C | 3,6.10 ⁻⁵ | 17.10 ⁻⁵ | 360 | 0,104 | 0,864 |
| 50°C | 1,7.10 ⁻⁵ | 9,4.10 ⁻⁵ | 200 | 0,105 | 0,850 |
| 40°C | 1,1.10 ⁻⁵ | 4,7.10 ⁻⁵ | 130 | 0,109 | 0,811 |

Les données du **Tableau- 1** montrent que la conversion finale augmente avec la température de cuisson. L'étude cinétique devra prendre en compte les effets de diffusion qui ont lieu au voisinage du temps de vitrification correspondant à $T_g \sim T_c$. A 80°C, la conversion maximale est proche de 100 % (93%). Les effets de diffusion sont dans ce cas négligeables car la vitrification ne se produit pas ($T_c > T_{g\infty}$).

c. Suivi de la température de transition vitreuse

Le suivi de la T_g est effectué en faisant des balayages en dynamique des échantillons partiellement réticulés en isotherme (**Figure- 10**). Ces thermogrammes permettent également de déterminer l'enthalpie résiduelle ΔH_r et donc la conversion selon **Eq. 30**. On constate une augmentation de T_g alors que ΔH_r diminue avec le temps de réticulation.

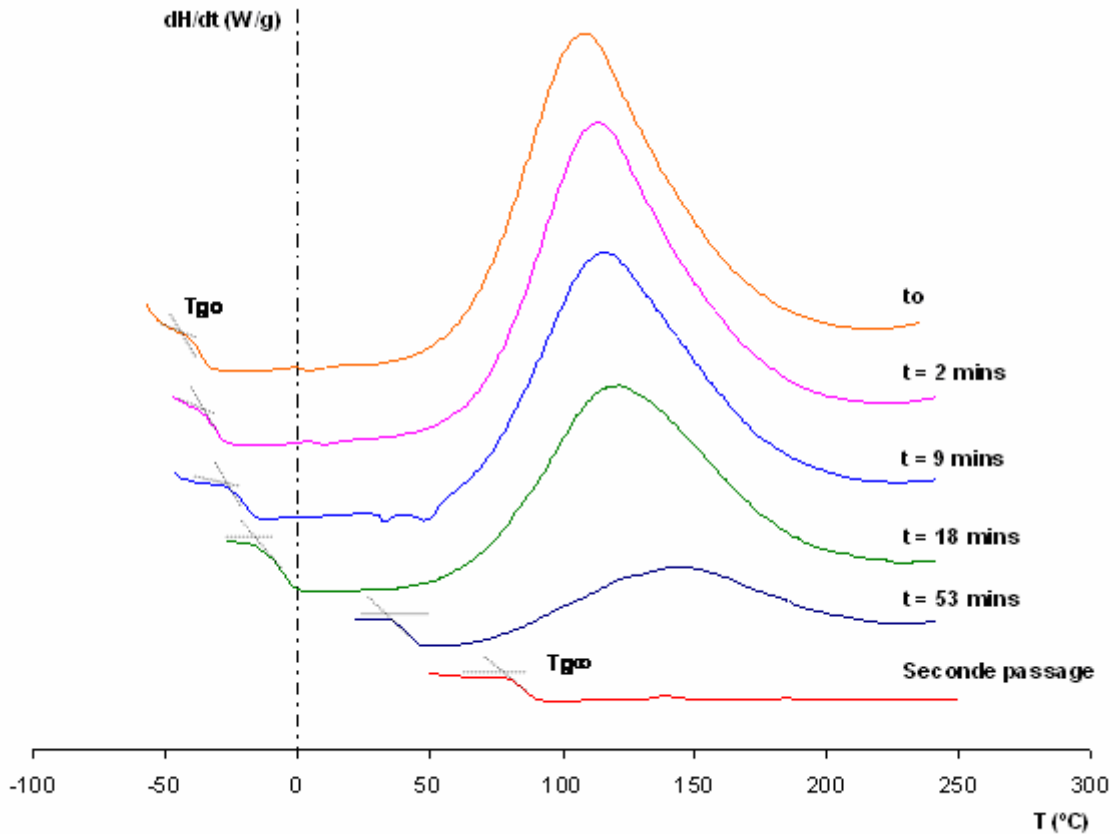


Figure- 10
Thermogrammes obtenus au cours de la réticulation à 80°C

Les valeurs de T_g enregistrées au cours du temps sont reportées dans la **Figure- 11**.

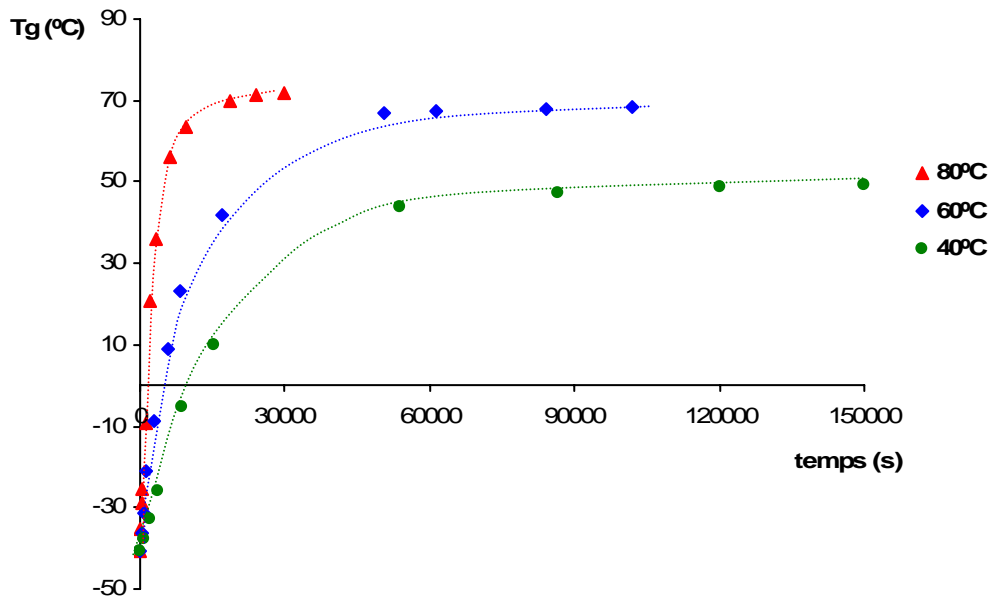


Figure- 11
Evolution de Tg en fonction du temps à différentes températures de cuisson

On observe de façon prévisible une augmentation de la Tg maximale (associée à une augmentation de la conversion) avec la température de cuisson. Ce résultat confirme l'importance qu'il y a à prendre en compte les phénomènes diffusionnels lors de l'étude cinétique (partie 3.1.4). Malgré un ralentissement net de la réaction au-delà de la vitrification, la réaction continue à se produire et la température de transition vitreuse augmente au-delà de la température de cuisson (**Tableau- 2**).

Tableau- 2
Mélanges stoechiométriques EP/D en conditions isothermes

| Température de cuisson (°C) | T _g (°C) |
|-----------------------------|---------------------|
| 40 | 49 |
| 60 | 68 |
| 80 | 72 |

La modélisation de Tg en fonction de la conversion sera discutée dans la partie 3.1.6.

3.1.2. Suivi par IRTF

Les spectres IRTF des différents constituants du système EP/D ainsi que l'attribution des principales bandes sont représentés **Figure- 12** et **Tableau- 3**.

Tableau- 3
Attribution des principales bandes caractéristiques du mélange EP/D

| Nombre d'onde | Mode de vibration | Résine DGEBA/DGEBF | Durcisseur JEFF/DETA/BPA |
|------------------|--|-----------------------|-----------------------------|
| 3487 | ν (O-H) de l'alcool secondaire | ✓ | + |
| 3357,3287 | ν (N-H) de l'amine primaire | - | ✓ |
| 3057 | ν (=C-H) aromatique | ✓ | - |
| 2970, 2927,2870 | ν (C-H) aliphatique | ✓ | ✓ |
| 1613, 1574, 1504 | ν (C=C) aromatique | ✓ | ✓ |
| 1452 | δ (CH) de CH ₂ et CH ₃ | ✓ | ✓ |
| 1378, 1339 | δ_{sym} (CH) gem-diméthyle | ✓ | ✓ |
| 1235 | ν (C-O) aromatique | ✓ | - |
| 1178 | ν (C-O) de l'alcool II ^{aire} | ✓ | - |
| 1113 | ν (C-O-C) aliphatique | - | ✓ |
| 1035 | ν (C-O-C) aromatique | ✓ | - |
| 917 | ν_{asym} du cycle oxirane | ✓ | - |
| 830 | γ (C-H) aromatique et γ CH _{2r} du groupement époxyde | ✓ | ✓ |
| 571 | ν (C-O-C) | ✓ | + |

« ✓ » bande d'absorption présente

« - » bande d'absorption absente

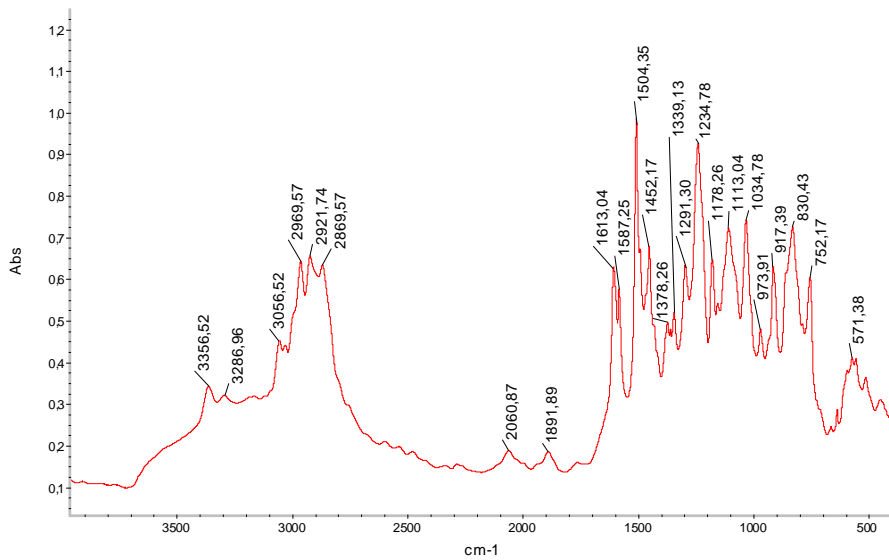
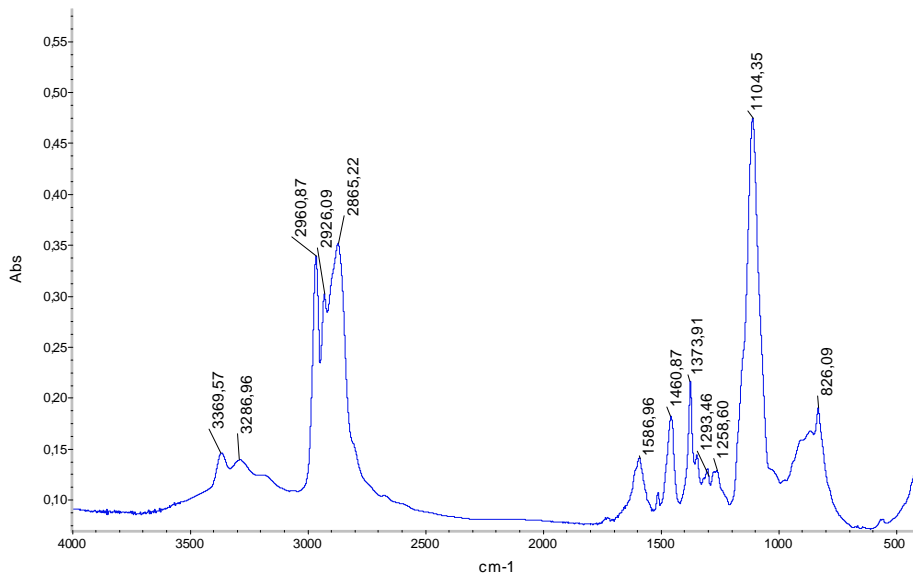
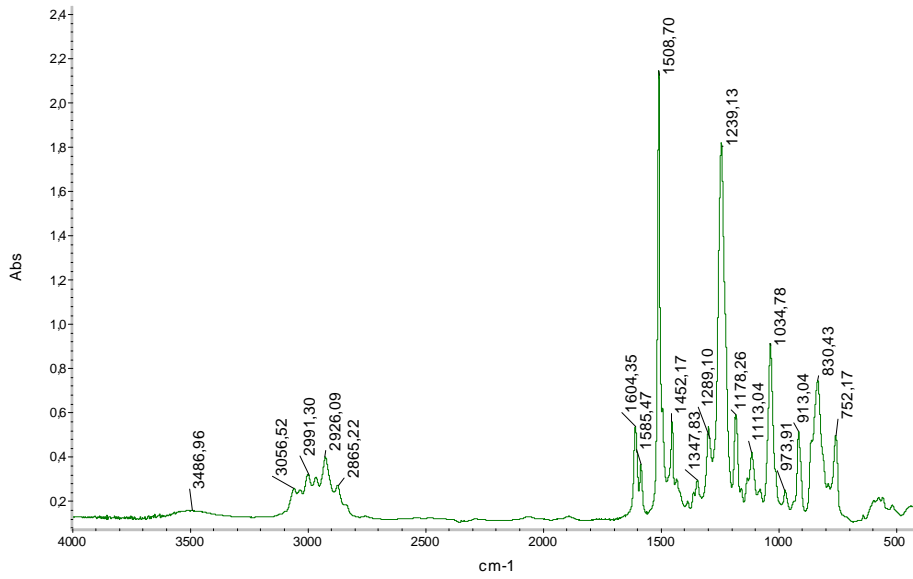


Figure- 12
Spectres IRTF de (a) Résine EP ; (b) Durcisseur ; (c) Mélange EP/D au tem

Les spectres IRTF enregistrés au cours de la réticulation du système EP/D sont présentés sur la **Figure- 13** :

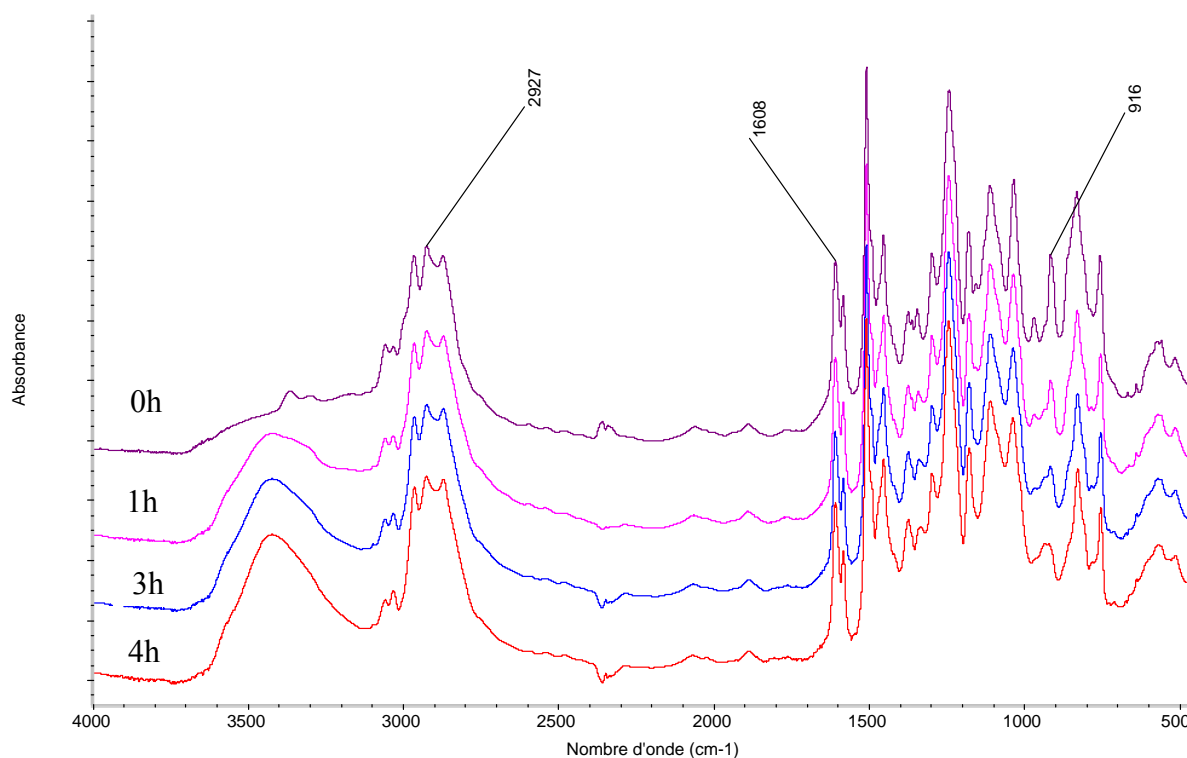


Figure- 13
Spectres IRTF dans des conditions de réticulation isotherme à T=60°C

Conformément au mécanisme de réticulation, on constate une diminution d'intensité de la bande d'absorption des groupements époxydes à 915cm^{-1} , et une augmentation de l'absorption dans la région des hydroxyles vers 3450cm^{-1} . De plus, l'absorption dans la région de vibration des groupements éther vers 1040 et 1250cm^{-1} reste sensiblement constante au cours de la réaction. La réaction d'éthérification peut être donc négligée pour ce système époxy/amine.

L'absorbance mesurée en IRTF est reliée à la concentration en groupements vibrants selon la loi de **Beer Lambert** :

$$A = \varepsilon \times c \times l \quad \text{Eq. 32}$$

où

A est l'absorbance

ε est le coefficient d'extinction molaire

c est la concentration en groupements absorbants

l est l'épaisseur de l'échantillon analysé

Pour compenser le changement d'épaisseur de l'échantillon en cours de polymérisation, on utilise une bande IR caractéristique d'un groupement dont la concentration reste constante, comme étalon interne. Dans cette étude, la vibration de la liaison CH

aliphatique, à 2927 cm^{-1} ou CH aromatique à 1608 cm^{-1} , a été choisie comme référence. Aucune différence significative n'a été notée selon le choix de la bande de référence.

La conversion α est reliée aux absorbances mesurées par l'équation :

$$\alpha_t = 1 - \frac{\frac{A_{916\text{cm}^{-1}}}{A_{ref}}}{\frac{A^{\circ}_{916\text{cm}^{-1}}}{A^{\circ}_{ref}}} \quad \text{Eq. 33}$$

A° est l'aire du pic au temps initial

A est l'aire du pic au temps t

L'évolution de la conversion au cours du temps est représentée dans la **Figure- 14**. Les résultats obtenus en DSC dans les mêmes conditions sont également représentés. Le caractère auto catalytique de la réaction est mis en évidence, en particulier aux faibles températures $T = 40^{\circ}\text{C}$ et $T = 50^{\circ}\text{C}$. La corrélation entre les deux techniques peut être mieux observée en combinant les conversions obtenues à des temps équivalents (**Figure- 15**). On constate un excellent accord entre les mesures DSC et IRTF jusqu'à 40% de conversion. Entre 40 et 70% de conversion, les mesures IRTF conduisent à des taux de conversion supérieurs à ceux déterminés par DSC à $T = 50^{\circ}\text{C}$ et surtout à $T = 40^{\circ}\text{C}$. A ce stade, cet écart reste inexplicable. Par contre, aux conversions élevées, supérieures à 70%, les mesures DSC donnent systématiquement des valeurs de conversion supérieures à l'IRTF. Ce dernier point a déjà été constaté par d'autres auteurs^[57]. Elle souligne la difficulté à déterminer précisément l'absorption à 915 cm^{-1} , pour des taux d'avancement élevés, car la réticulation s'accompagne d'une augmentation d'absorption dans la région adjacente à la bande des époxy : l'absorption mesurée à 915 cm^{-1} est alors surestimée. Pour cette raison, la modélisation cinétique qui suit ne sera effectuée qu'à partir des données obtenues en DSC.

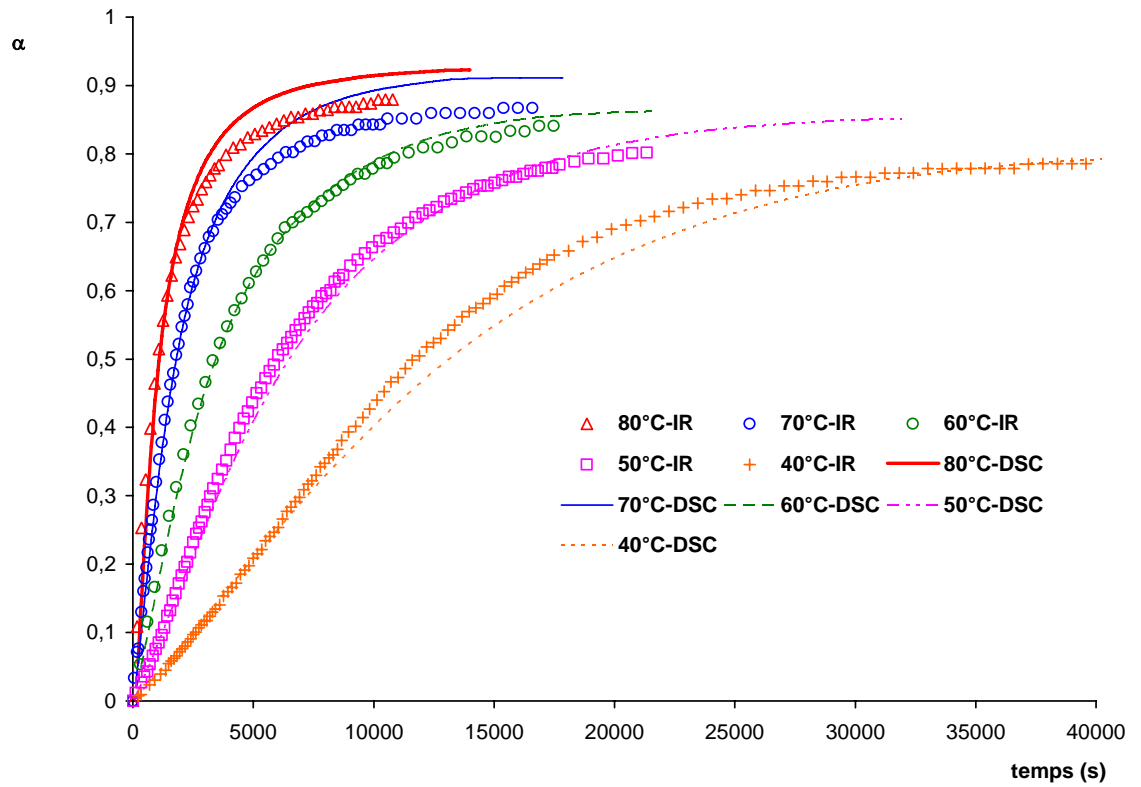


Figure- 14
Evolution de la conversion en fonction du temps en conditions isothermes obtenues par IRTF et DSC.

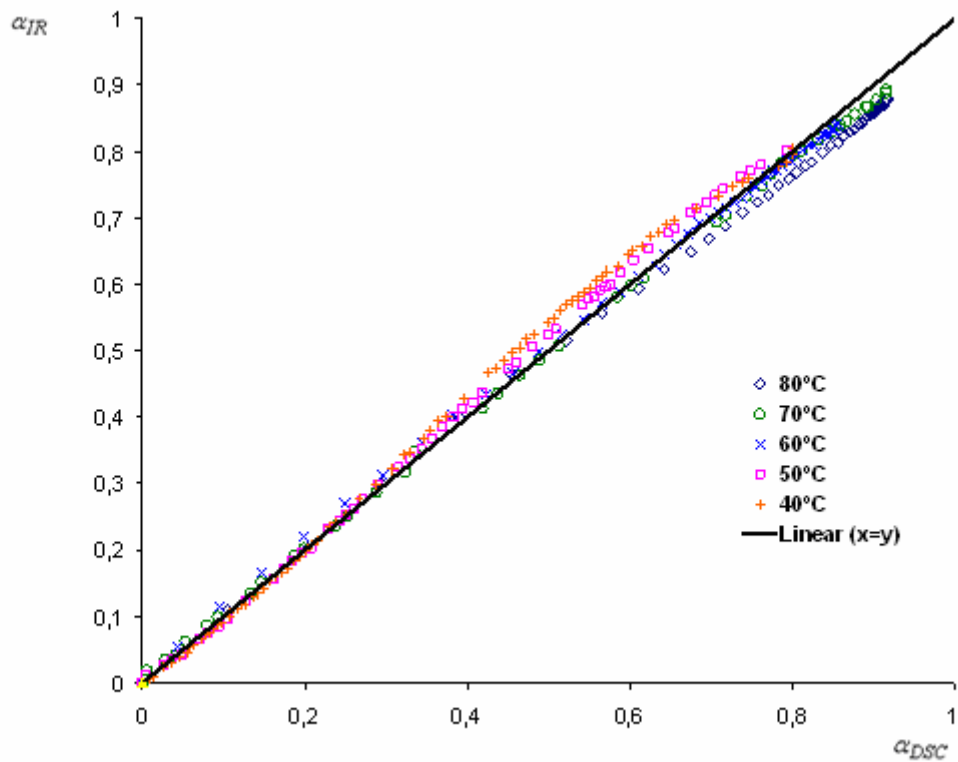


Figure- 15
Corrélation entre IR et DSC en combinant les taux de conversion obtenus à des temps de réticulation identiques

3.1.3. Modèle cinétique

L'étape essentielle de l'étude cinétique est de confronter les résultats expérimentaux à un modèle cinétique adapté au système étudié et d'extraire les paramètres cinétiques du modèle assurant un ajustement optimal des points expérimentaux avec ceux du modèle. Les modèles cinétiques peuvent être de deux ordres soit phénoménologique, soit mécanistique. Les modèles mécanistiques sont définis à partir d'un mécanisme réactionnel constitué de un ou plusieurs actes élémentaires^[45, 46, 64]. Au contraire, les modèles phénoménologiques sont établis sur la base des données expérimentales et conduisent à des équations empiriques dont les paramètres peuvent dans certain cas être associés à un type de réaction particulier. La complexité des réactions mises en jeu lors de la réticulation des résines époxy conduit le plus souvent à privilégier les modèles phénoménologiques au détriment des modèles mécanistiques^[45, 46, 64].

a. Modèle phénoménologique

Les données en isotherme rapportées précédemment montrent que le modèle cinétique doit inclure obligatoirement une composante catalytique et une composante auto catalytique. Malgré la complexité du mélange réactionnel, et notamment la présence de deux amines aliphatiques de nature différente, les thermogrammes DSC obtenus dans des conditions isothermes ne présentent qu'un seul maximum (**Figure- 9**). Le modèle empirique de Kamal et Sourour (modèle KS) semble donc particulièrement adapté à notre système (**Eq. 7**).

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\text{totale}} = \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\text{n}^{\text{cme}}} + \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\text{auto}} = kB(1-\alpha)^n + k\alpha^m(1-\alpha)^n \quad \text{Eq. 34}$$

$\frac{d\alpha}{dt}$ et α sont la vitesse et la conversion expérimentalement obtenues en DSC

k , B , m et n sont des constantes à déterminer qui dépendent de la température

- k est la constante de vitesse de réaction.
- $V_0 = kB$ représente la vitesse initiale de la réaction ($\alpha = 0$).
- $B = \frac{V_0}{k}$ est proportionnel à la concentration initiale en catalyseur.

Il existe différentes approches de calcul pour estimer les paramètres cinétiques k , B , m et n . De nombreux auteurs déterminent les paramètres cinétiques par régression non linéaire de **Eq. 34**^[45, 46, 64]. Une autre approche séduisante permet d'estimer les paramètres cinétiques à partir des données au maximum de vitesse^[22, 65]. Cette méthode présente cependant l'inconvénient de ne s'appliquer qu'en fixant une valeur à n ou m ou à la somme ($n+m$).

L'analyse graphique appliquée par Kenny^[66] est également largement utilisée^[59, 67]. Nous avons appliqué cette méthode car elle permet d'ajuster les données contrôlées par la cinétique chimique (avant la vitrification) sans imposer de contrainte sur les paramètres cinétiques.

Au temps initial, $\alpha = 0$ et **Eq. 34** se simplifie :

$$\left[\frac{d\alpha}{dt} \right]_{t=0} = kB = V_0 \quad \text{Eq. 35}$$

En prenant le logarithme de **Eq. 7** on a :

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln(V_0 + k\alpha^m) + n \ln(1 - \alpha) \quad \text{Eq. 36}$$

Selon **Eq. 36**, n peut être obtenu en traçant $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$ en fonction de $\ln(1 - \alpha)$: cette relation est linéaire quand $\alpha \rightarrow 1$ et la pente permet une première estimation n_0 de l'ordre de réaction n (**Figure- 16 (a)**).

Eq. 36 peut aussi s'écrire :

$$\ln\left[\frac{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)}{(1-\alpha)^{n_0}} - V_0 \right] = \ln(k) + m \ln(\alpha) \quad \text{Eq. 37}$$

Le tracé du terme de gauche de **Eq. 37** en fonction de $\ln(\alpha)$ conduit donc à une droite de pente m et d'ordonnée à l'origine $\ln(k)$. Une première estimation k_0, m_0 des coefficients k et m a été effectuée en injectant les valeurs n_0 et V_0 précédemment calculées dans **Eq. 37** (**Figure- 16 (b)**). Afin d'obtenir des estimations de k, m et n plus précises, il est nécessaire d'effectuer une procédure itérative.

Un réarrangement de **Eq. 36** conduit à :

$$\ln\left(\frac{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)}{(V_0 + k_i \alpha^{m_i})}\right) = n \ln(1 - \alpha) \quad \text{Eq. 38}$$

De nouvelles valeurs des coefficients n, m et k peuvent être calculées en répétant successivement les tracés selon **Eq. 38** (détermination de n) et **Eq. 37** (déterminations de m et k). Cette procédure itérative est répétée jusqu'à ce que les valeurs n, m et k issues de ces calculs aient une différence inférieure à 1% avec les valeurs de ces mêmes paramètres issues du calcul précédent. Les **Figure- 16(c)** et **Figure- 16(d)** présentent les tracés types correspondants aux derniers calculs. L'ensemble des résultats est regroupé dans le **Tableau- 4**.

Tableau- 4
Paramètres cinétiques déduits par analyse graphique

| T°C | \bar{V}_0 (s ⁻¹) | \bar{B} | \bar{k} (s ⁻¹) | \bar{n} | \bar{m} | $\bar{n} + \bar{m}$ |
|------|--------------------------------|-----------|------------------------------|-----------|-----------|---------------------|
| 80°C | 12.10 ⁻⁵ | 0.08925 | 0,00133 | 1,91 | 0,300 | 2,20 |
| 70°C | 6,5.10 ⁻⁵ | 0.09445 | 0,00069 | 1,75 | 0,292 | 2,04 |
| 60°C | 3,4.10 ⁻⁵ | 0.10192 | 0,00034 | 1,67 | 0,288 | 1,95 |
| 50°C | 1,7.10 ⁻⁵ | 0.10975 | 0,00015 | 1,53 | 0,201 | 1,73 |
| 40°C | 1,1.10 ⁻⁵ | 0.16554 | 6,7.10 ⁻⁵ | 1,23 | 0,185 | 1,41 |

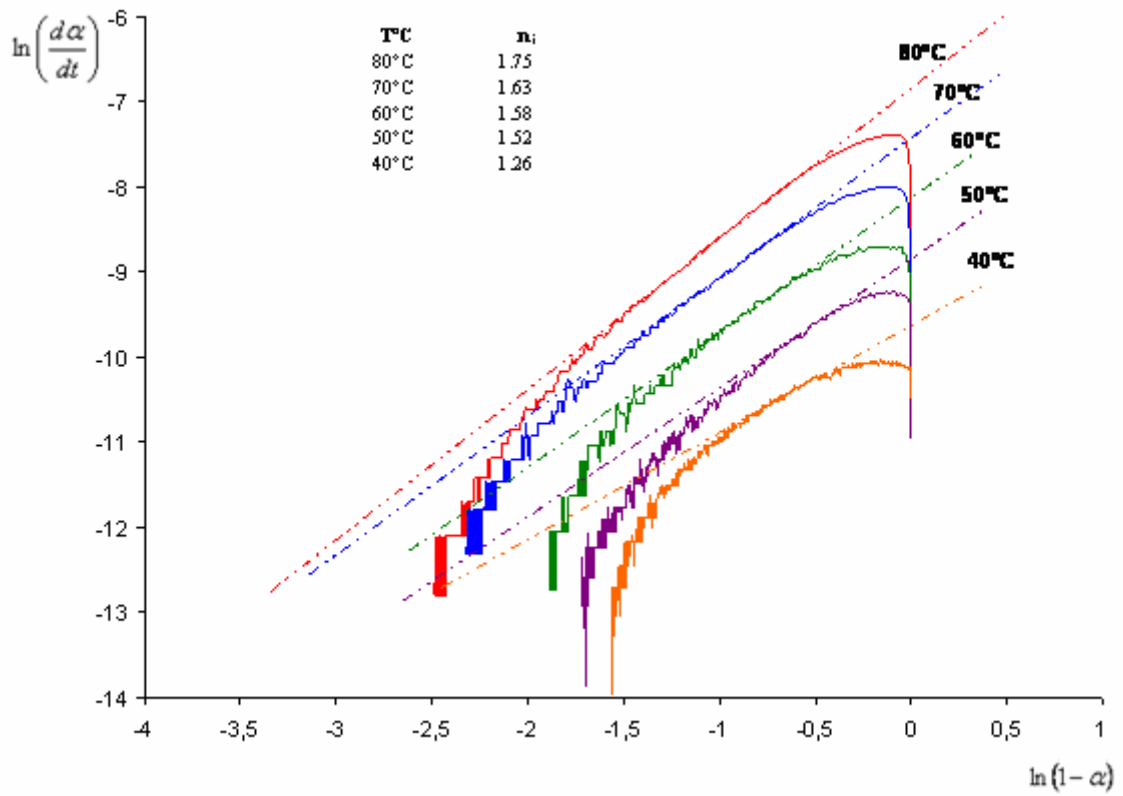


Figure 16 (a)

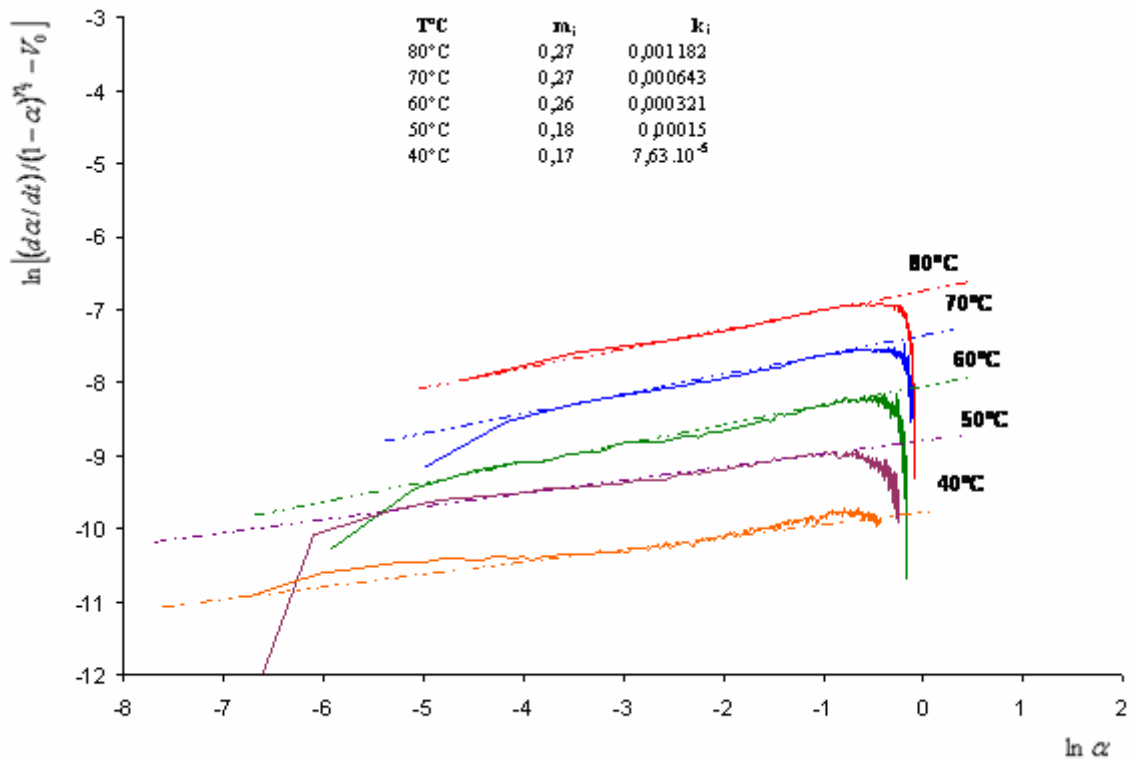


Figure 16 (b)

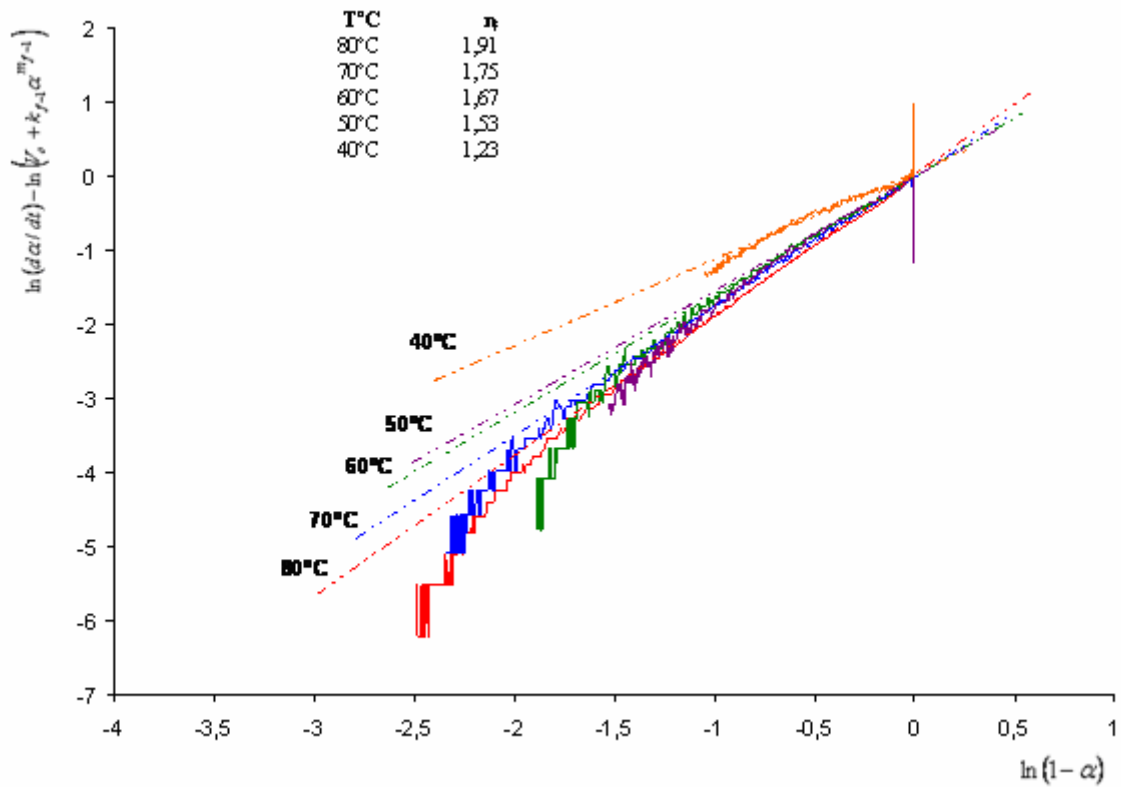


Figure 16 (c)

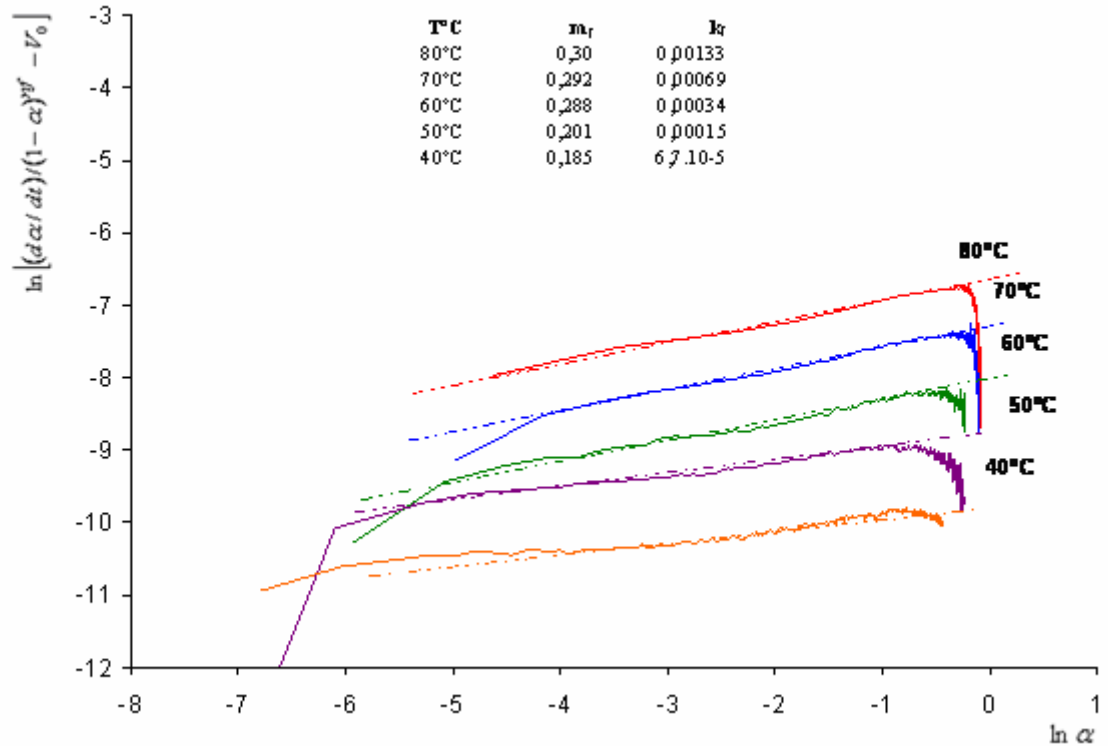


Figure 16 (d)

Figure-16

Paramètres cinétiques de la réticulation déterminés par analyse graphique

- (a) Valeurs n initiales
- (b) Valeurs m et k initiales
- (c) Valeurs n finales
- (d) Valeurs m et k finales

L'ordre global ($m+n$) de réaction est proche de 2 et les valeurs moyennes de m et n sont 0.25 et 1.62, respectivement. Le **Tableau- 5** permet de comparer les valeurs des paramètres n et m obtenues avec celles d'autres systèmes époxy-amine issus de la littérature.

Tableau- 5
Valeurs n et m de systèmes époxy/amine

| T°C de réticulation | Système | n | m |
|---------------------|---|-----------|-----------|
| 50°C ÷ 80°C | DGEBA/DETA ^[7] | 1,1÷1,4 | 0 |
| 80°C ÷ 110°C | DGEBA/1,3BAC (1,3 bisaminométhyl cyclohexane) ^[45] | 2,5 ÷ 3 | 0,4 ÷ 0,6 |
| 150°C ÷ 180°C | DGEBA/DAS (4,4 diaminostilbène) ^[59] | 0,8 ÷ 1,4 | 0,5 ÷ 0,9 |
| 100°C ÷ 150°C | DGEBA/DETDA (diéthyle toluène diamine) ^[47] | 2 | 1 |

Même si il est délicat de généraliser les résultats du **Tableau- 5** à l'ensemble des systèmes époxy/amine, le coefficient m apparaît d'autant plus faible que l'amine est réactive. Les faibles valeurs de m dans notre cas sont cohérentes avec le caractère aliphatique, et donc réactif, des amines du système étudié. D'autre part, ceci peut être attribué à la spécificité du système actuel qui contient du BPA comme catalyseur externe.

Les valeurs n et m dépendent de la température. Ses évolutions sont graphiquement représentées **Figure- 17**. Les résultats issus d'autres systèmes époxy-amine montrent que n augmente en général avec la température. Par contre, m diminue ^[44], augmente ^[59], ou est indépendant de la température ^[68] selon la formulation considérée. Dans cette étude, on rapporte des évolutions croissantes de n et m avec la température.

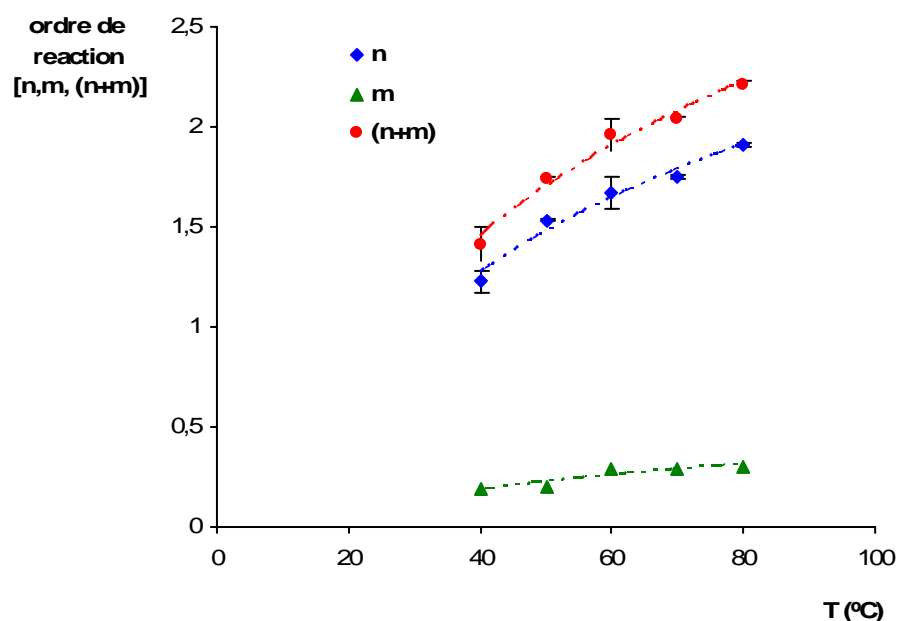


Figure- 17
Evolution de n , m , ($m+n$) avec la température

Le rapport entre la vitesse de la réaction auto catalytique et la vitesse de la réaction catalytique peut s'exprimer selon :

$$\left[\frac{(d\alpha/dt)_{\text{auto}}}{(d\alpha/dt)_{\text{neme}}} \right] = \frac{k\alpha^m (1-\alpha)^n}{V_0 (1-\alpha)^n} = \frac{\alpha^m}{B} \quad \text{Eq. 39}$$

La **Figure- 18** représente $\frac{\alpha^m}{B}$ en fonction de α à différentes températures. Comme le prévoit l'équation **Eq. 39**, le rapport entre la vitesse des réactions auto catalytiques et la vitesse des réactions non-auto catalytiques augmente de façon continue avec la conversion. Il est plus intéressant de constater que ce rapport augmente, à conversion donnée, avec la température, et donc que les réactions auto catalytiques prennent une part croissante dans le mécanisme réactionnel lorsque la température augmente. Afin de confirmer ce résultat, les valeurs des énergies d'activation des réactions auto catalytiques et non-auto catalytiques ont été déterminées.

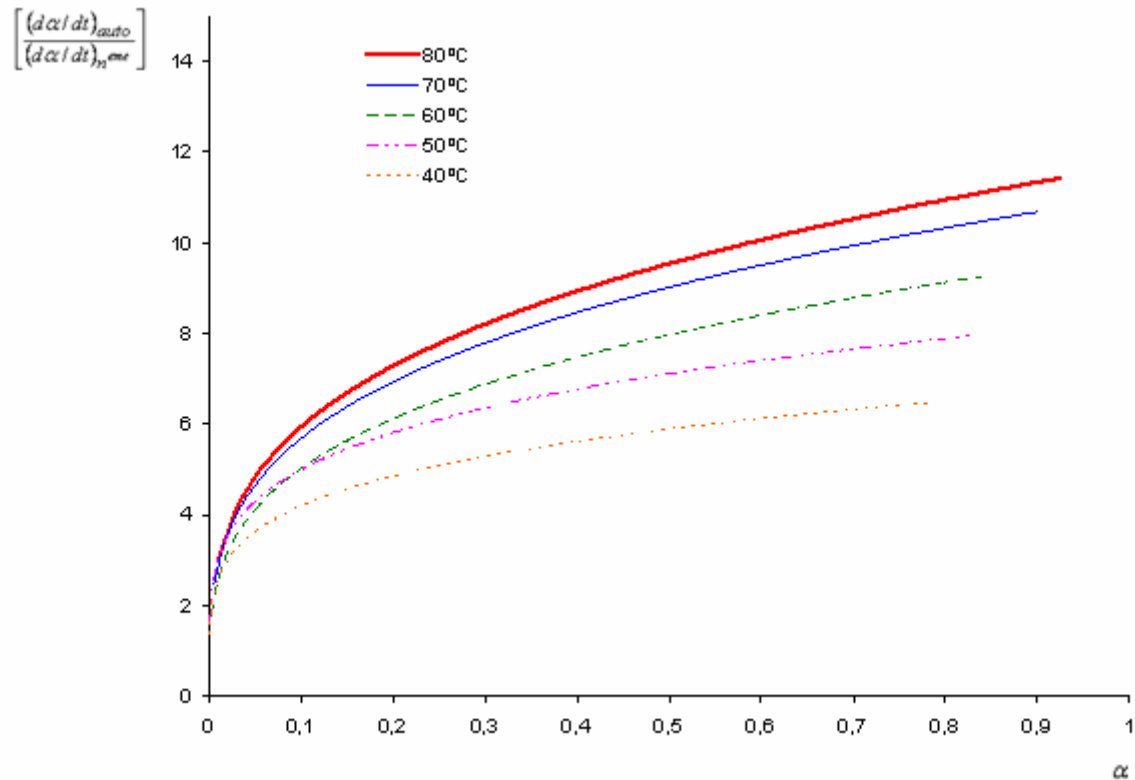


Figure- 18

Tracés du rapport de vitesse entre la réaction auto catalytique et la réaction d'ordre n

La **Figure- 19** montre que V_0 et k évoluent avec la température selon une loi de type Arrhénius.

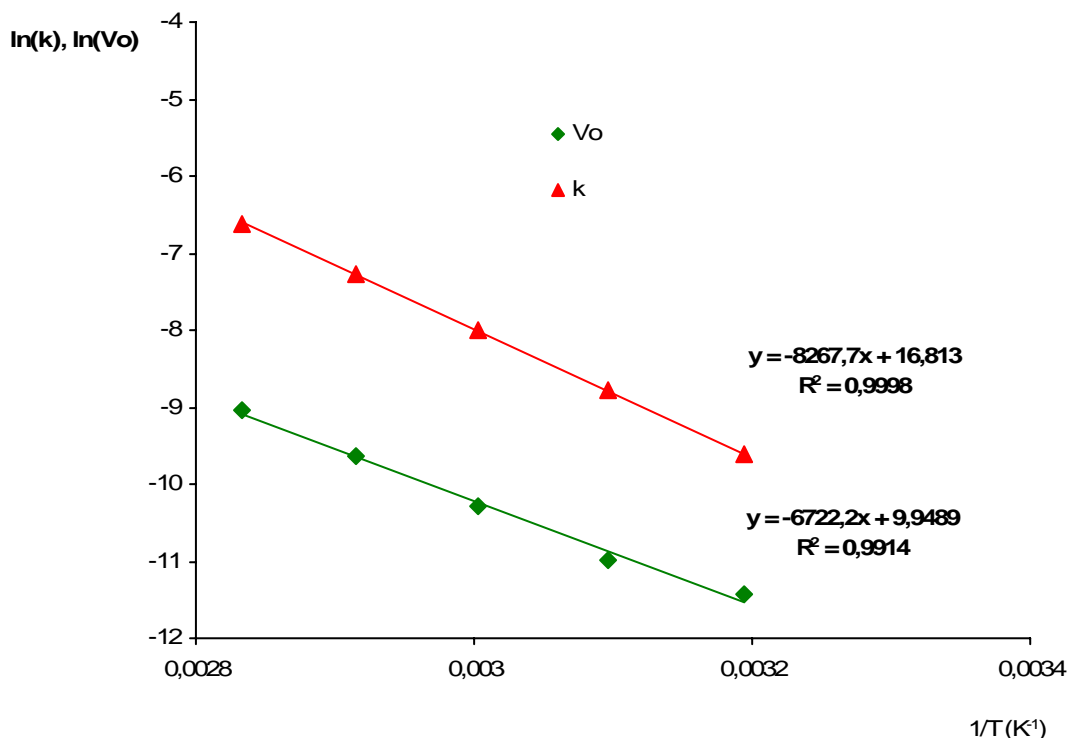


Figure- 19
Tracés d'Arrhenius des constantes de vitesse

Les deux paramètres essentiels de la cinétique sont représentés par les équations suivantes :

$$k = 2 \times 10^7 \exp\left(-\frac{68,7 \times 10^3}{RT}\right)$$

$$V_o = 2,1 \times 10^4 \exp\left(-\frac{55,9 \times 10^3}{RT}\right)$$

On peut remarquer que l'énergie d'activation de la réaction auto catalytique (E_2) égale à 68,7 kJ/mol est, comme prévu, supérieure à l'énergie d'activation de la réaction non-auto catalytique (E_1), égale à 55,9 kJ/mol. Ces valeurs sont voisines des valeurs d'énergie d'activation déterminées pour d'autres systèmes époxy-amine à base de DGEBA et d'amine aliphatique [17, 69]. Cependant, il est intéressant de remarquer que l'énergie d'activation associée à la réaction auto catalytique, E_2 , s'avère habituellement inférieure à celle de la réaction non-catalytique, ou catalysée par des impuretés E_1 [17, 44, 69, 70]. Ici, la valeur supérieure de E_2 par rapport à E_1 est liée à la présence du BPA dans le mélange initial. En effet, la constante de vitesse apparente k_1 peut être associée à la réaction catalysée par le BPA plutôt qu'à la réaction non-catalysée, ou catalysée par les impuretés. Le développement de modèles mécanistiques confirmera ces résultats.

Les données calculées selon le modèle KS présentent une excellente corrélation avec les données expérimentales notamment aux faibles conversions (Figure- 20). On note cependant une déviation significative entre les courbes calculées et les courbes expérimentales aux conversions élevées. Les vitesses calculées par le modèle sont supérieures aux vitesses

expérimentales. Cet écart s'explique par les effets de diffusion qui seront pris en compte dans la partie 3.1.4.

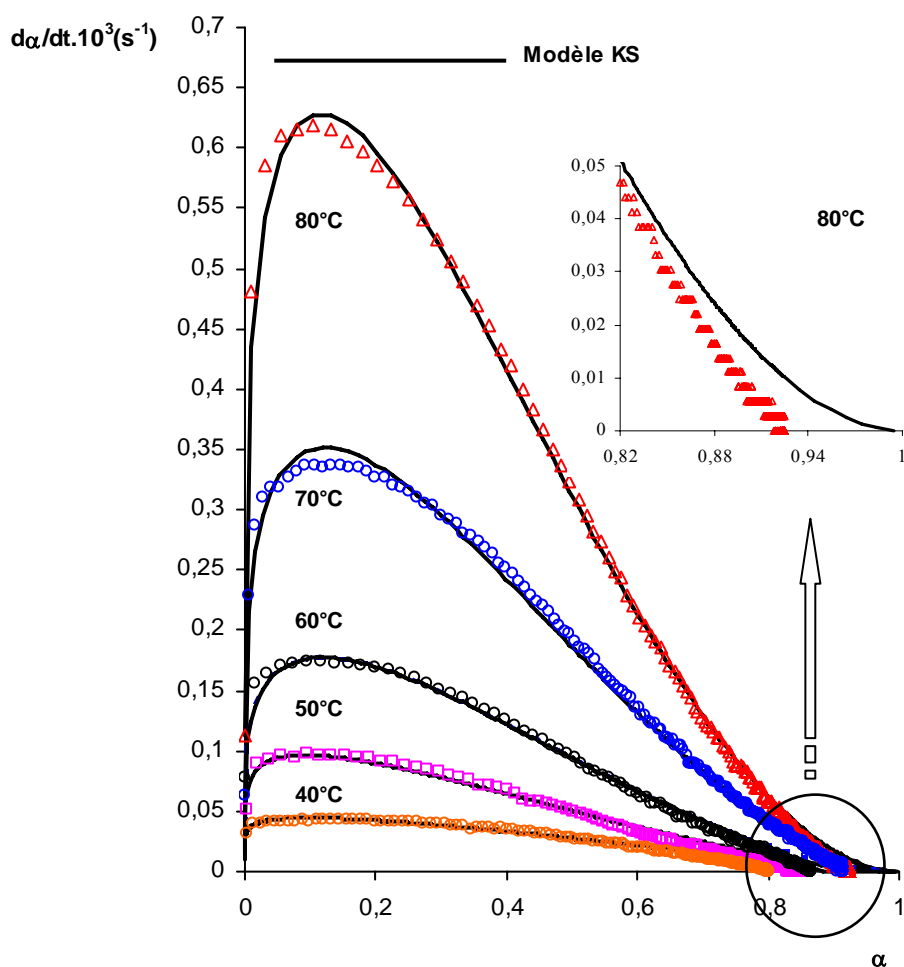


Figure- 20

Corrélation entre les données expérimentales, le modèle KS

L'équation phénoménologique de Kamal et Sourour est parfaitement adaptée à la réticulation des systèmes époxy-amine^[7, 44, 45, 47, 59, 70]. Cette équation permet d'évaluer l'importance relative des réactions auto catalytiques, et non-auto catalytiques, tout au long de la réticulation du système étudié. Cependant, l'inconvénient de ce type de modèle est que les paramètres cinétiques extraits ne sont valables que dans des conditions restreintes de réticulation et ne permettent aucun écart par rapport à la formulation initiale (concentration initiale en catalyseur par exemple). À cet égard, les modèles mécanistiques offrent plus de versatilité.

b. Modèles mécanistiques

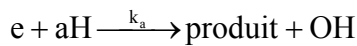
Pour simplifier l'analyse mécanistique, l'éthérification, et l'homopolymérisation, dans notre système, sont considérées absentes en raison (i) des faibles températures utilisées (40°C-80°C), (ii) du ratio stoechiométrique entre groupements époxyde et amine^[16] et (iii) de l'absence de catalyseur de type base ou acide de Lewis^[71]. L'éthérification est en plus assurée

par la récupération totale du BPA après l'extraction du mélange complètement réticulé à 80°C (chapitre III).

Un rapport de réactivité entre les hydrogènes des amines primaires et secondaires proche de l'unité est en général rapporté pour les amines aliphatiques^[72] et, notamment, pour le jeffamine D400^[71] dont la structure est semblable au composant principal (93,4 %) du durcisseur utilisé dans ce travail. On supposera donc, par la suite, que les hydrogènes des amines primaires et secondaires ont la même réactivité avec les groupements époxydes (aucun effet de substitution). En se basant sur la particularité de notre système et sur des considérations théoriques, deux modèles mécanistiques différents peuvent être proposés.

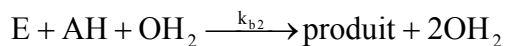
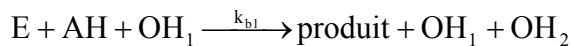
✦ *Modèle Smith-Horie modifié (modèle SH)*

Le premier modèle est dérivé du modèle de Horie^[13]. La réticulation d'un système époxy/amine simple sans catalyseur se produit par une réaction non-catalysée et une réaction catalysée par les impuretés et par les groupements hydroxyles produits pendant la réaction :



La réaction non-catalytique intervient seulement au début de la réaction, c'est à dire quand la concentration en groupements hydroxyle est faible^[6, 72]. Pour notre système, la réaction non-catalytique du modèle classique de Horie peut être négligée en raison de la quantité importante de groupements hydroxyle (du catalyseur externe BPA et du pré-polymère époxyde).

Dans ces conditions, on peut donc supposer que la réaction époxy/amine se produit selon deux réactions catalytiques :



où E, AH, OH₁ et OH₂ indiquent les groupements époxy, les hydrogènes des amines, les groupements hydroxyles du BPA et les groupements hydroxyles de la chaîne époxy, respectivement.

Selon ce mécanisme, la vitesse de disparition des groupements époxy s'écrit :

$$-\frac{d[E]}{dt} = (k_{b1}[OH]_1 + k_{b2}[OH]_2)[E][AH] \quad \text{Eq. 40}$$

Dans le mélange stoechiométrique, les concentrations des espèces sont reliées par les équations suivantes :

$$[E] = [AH] = [E]_0 (1 - \alpha) \quad \text{Eq. 41}$$

$$[OH]_1 = [OH]_{10} \quad \text{Eq. 42}$$

$$[OH]_2 = [OH]_{20} + \alpha [E]_0 \quad \text{Eq. 43}$$

$[E]_0$, $[OH]_{10}$ et $[OH]_{20}$ représentent la concentration initiale en groupements époxy, en groupements hydroxyles du BPA et en groupements hydroxyles de la chaîne époxy, respectivement.

En remplaçant Eq. 41, Eq. 42, Eq. 43, dans Eq. 40, on obtient :

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k'_1 + k'_2 \alpha)(1 - \alpha)^2 \quad \text{Eq. 44}$$

avec

$$k'_1 = (k_{b1}[OH]_{10} + k_{b2}[OH]_{20})[E]_0 \quad \text{Eq. 45}$$

$$k'_2 = k_{b2}[E]_0^2 \quad \text{Eq. 46}$$

Dans la **Figure- 21**, le tracé de la vitesse réduite $\frac{d\alpha / dt}{(1 - \alpha)^2}$ en fonction de la conversion α est linéaire, jusqu'à une conversion proche de $0,7 \div 0,8$, dans la gamme de température $40^\circ\text{C} \div 70^\circ\text{C}$. La diminution rapide de la vitesse réduite à la fin de la réaction peut être associée aux effets de diffusion dus à la vitrification du système. La courbe obtenue à 80°C ne montre pas une relation linéaire unique dans la gamme de conversion $0 \div 0,8$. Cela ne peut pas être attribué à des effets de diffusion car la vitrification ne peut pas se produire à cette température ($T_{g\infty} = 79^\circ\text{C}$). Ce comportement résulte sans doute de la perturbation du signal associée à l'introduction d'un échantillon à température ambiante dans le four DSC, préalablement chauffé à 80°C . Les données à 80°C ne seront donc pas utilisées pour déterminer les paramètres cinétiques du modèle SH.

Des valeurs de k_{b1} et de k_{b2} ont été déterminées en ajustant les données expérimentales entre 40°C et 70°C selon Eq. 44. Les constantes de vitesse suivent la loi d'Arrhénius (**Figure- 22**). Les valeurs k_{b1} s'avèrent plus élevées que celles de k_{b2} dans toute la gamme de température. Ce résultat est cohérent avec le fait que l'acidité du BPA est plus élevée que celle des groupements hydroxyles de la chaîne époxyde. Les énergies d'activation de la réaction auto catalytique et catalytique ont des valeurs comparables, respectivement, 58 kJ/mol et 50 kJ/mol . Dans la littérature, l'énergie d'activation de la réaction auto catalytique s'avère habituellement sensiblement inférieure à celle de la réaction catalytique^[69, 73]. Ce résultat peut être attribué à la particularité du système époxy/amine qui contient du BPA comme catalyseur externe. Il justifie également le mécanisme proposé où les deux réactions catalytiques passent par le même type d'état de transition amine-époxy-hydroxyle.

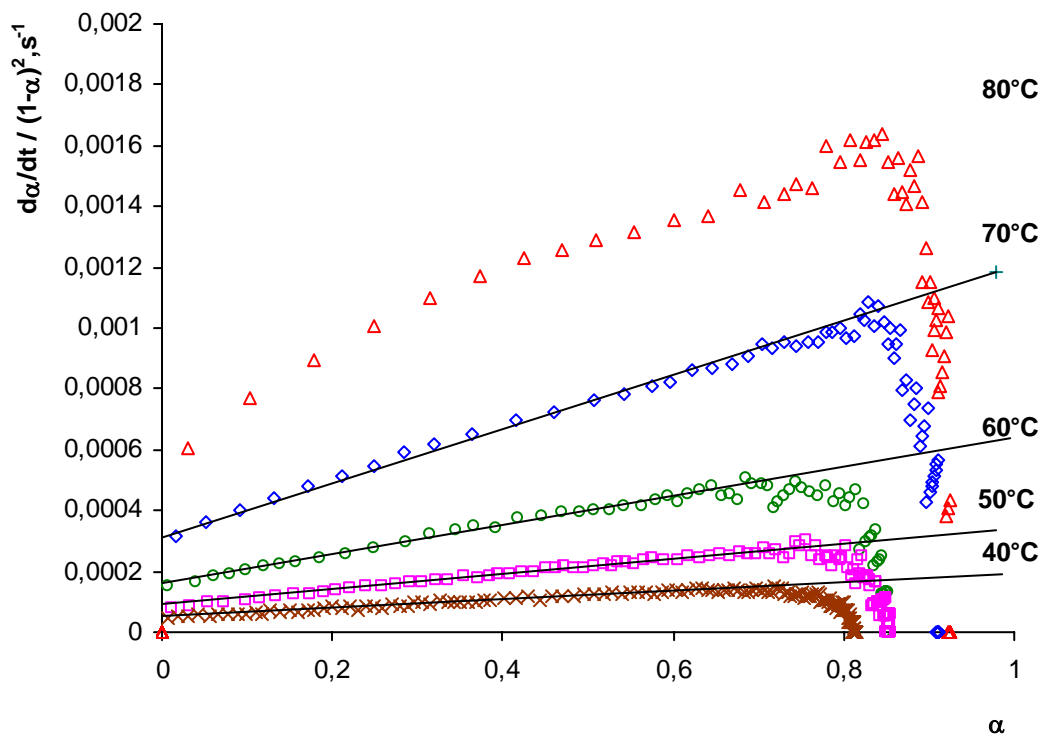


Figure- 21

Régression linéaire des relations $\frac{d\alpha}{dt} / (1 - \alpha)^2$ en fonction de α en utilisant des données isothermes

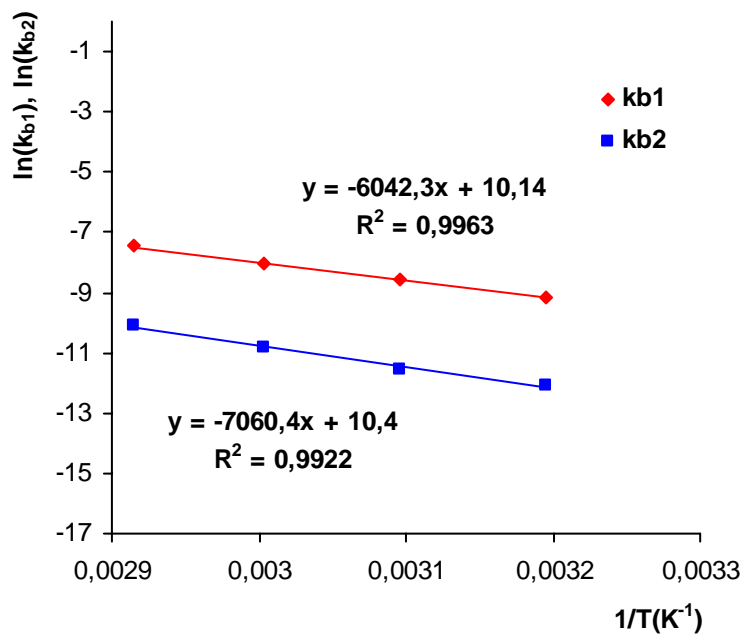


Figure- 22

Relation d'Arrhenius des constantes de vitesse k_{b1} , k_{b2}

La Figure- 23 montre la comparaison entre les vitesses initiales de la réaction époxy/amine du système actuel et celles déterminées sur des systèmes DGEBA/éthylènediamine (EDA)^[74] et DGEBA-jeffamine D400^[69]. Il est clair que la

réactivité des jeffamine est inférieure à la réactivité des amines aliphatiques de faible masse molaire telles que l'EDA. Cette faible réactivité des jeffamine s'explique en partie par les interactions entre l'amine et la chaîne oxypropylène (complexe non réactif amine/éther). Par ailleurs, les vitesses initiales du système actuel (composé principalement de jeffamine D230) sont beaucoup plus élevées que celles déterminées sur DGEBA-jeffamine D400. Ceci résulte de l'effet catalytique du BPA. Cet effet catalytique est tellement fort qu'il tend à donner des vitesses initiales du système DGEBA-polyoxypropylène comparables à celles mesurées avec le système DGEBA/EDA. Il est intéressant de noter que l'effet catalytique du BPA semble plus important aux températures relativement modérées ($< 50^{\circ}\text{C}$). La formation du complexe époxy/BPA aux températures élevées ne semble donc pas favorisée. Les données thermodynamiques extraites du modèle avec pré-équilibre confirmeront ce résultat.

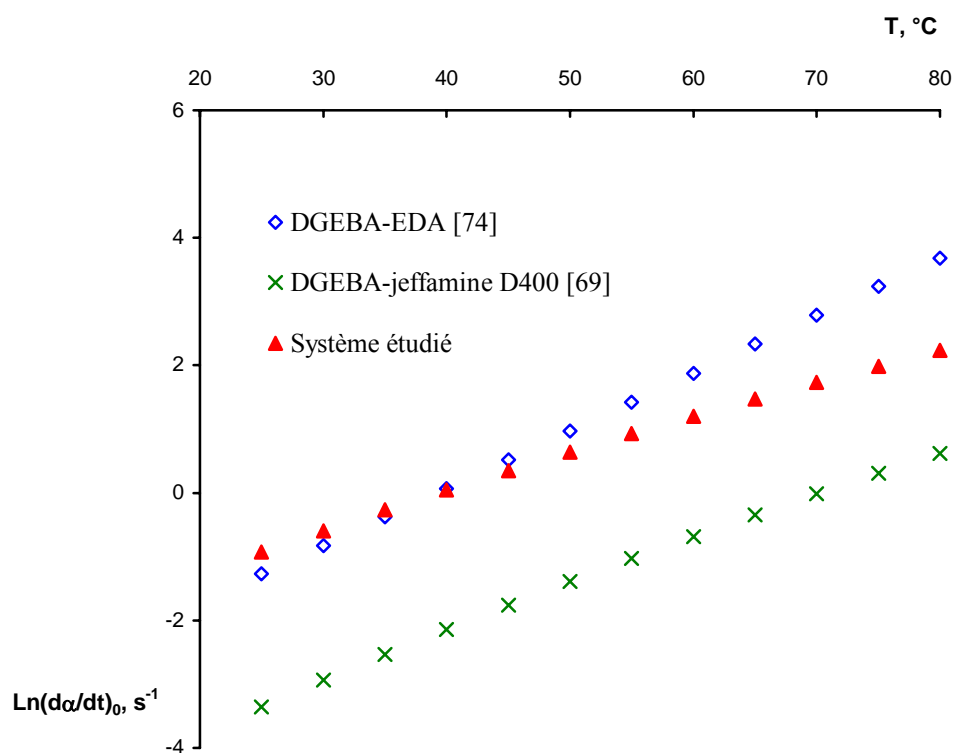


Figure- 23

Vitesses initiales de la réaction époxy/amine en condition isotherme déterminée selon le modèle SH

✦ *Modèle Flammershein-Riccardi modifié (modèle FR)*

Pour améliorer la connaissance fondamentale de la réaction de réticulation époxy/amine, des modèles mécanistiques basés sur l'existence de différents complexes de transition trimoléculaire et tétramoléculaire ont été développés^[6, 72, 74-76]. Il a été démontré^[75], ou supposé^[6], que la formation de ces complexes constitue l'étape cinétiquement limitante de la réaction de réticulation. Différents types de complexes bimoléculaires donneur/accepteur ont été considérés (Figure- 24). Les liaisons hydrogènes dans les complexes **a** et **b** facilitent l'attaque nucléophile de l'amine dans l'étape suivante. L'addition du complexe **c** sur l'époxy a été également considérée^[75], et conduit au même état de transition que celui résultant de la réaction **2**. Rozenberg^[72] suggère de négliger l'auto-association des amines en raison d'un

effet de compensation. La réaction du complexe **d** (amine /hydroxyle) avec l'époxy ^[75] ou avec le complexe **b** ^[72, 76] a été également envisagée. Comme la concentration initiale en groupements hydroxyles dans notre système est relativement élevée, les réactions (2) et (3) peuvent être négligées. D'autre part, la paire d'électrons non liant sur l'atome d'azote dans le complexe **d** est déjà engagée dans la liaison hydrogène. Par conséquent, le caractère nucléophile de l'amine dans le complexe **d** est perdu, et **d** peut être considéré comme un complexe non réactif. D'autre part, la formation du complexe amine/hydroxyle dans lequel l'amine joue le rôle de donneur de proton est certainement négligeable par rapport au complexe **d** car l'acidité des groupements hydroxyles est nettement plus élevée que celle des amines. Par conséquent, les réactions (4) et (5) peuvent être négligées dans le modèle réactionnel.

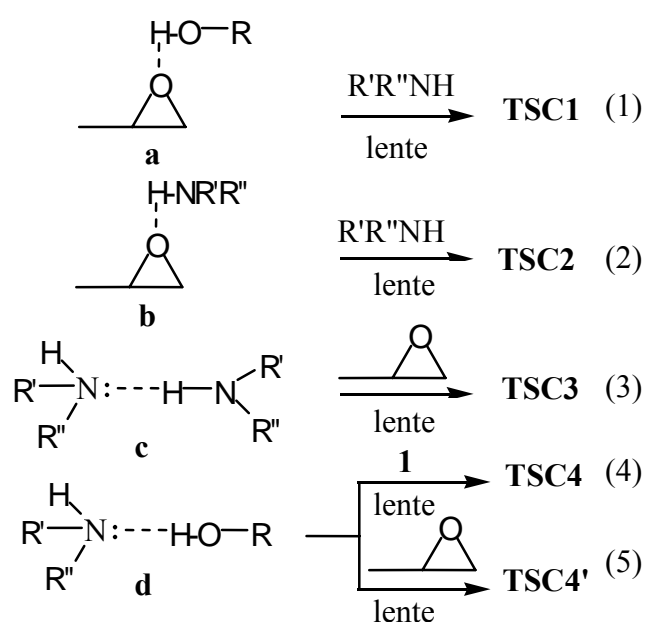
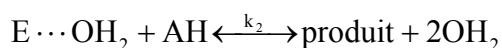
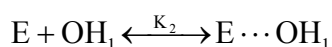
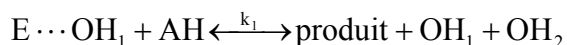
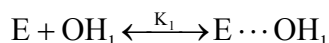


Figure- 24

Complexes bimoléculaires dans la réaction époxy/amine et l'étape cinétiquement limitante (TSC1, TSC2, TSC3, TSC4'= complexe de transition trimoléculaire, TSC4= complexe de transition tétramoléculaire)

Un modèle basé sur la formation de complexe époxy/hydroxyle (réaction (1)) a été initialement proposé par Flammersheins^[76] puis développé par Riccardi^[74]. Pour notre système, l'existence de deux types de groupements hydroxyles nous suggère une modification mécanistique prenant en compte la réactivité différente des deux groupements hydroxyle :



L'indice 1 se rapporte aux groupements hydroxyles du BPA, et l'indice 2 se rapporte aux groupements hydroxyle de la chaîne époxy.

La vitesse de réticulation est définie par l'équation suivante :

$$-\frac{d[E]}{dt} = (k_1[E \cdots OH_1] + k_2[E \cdots OH_2])[AH] \quad \text{Eq. 47}$$

On considère que les équilibres sont atteints très rapidement, et donc que les concentrations $[E]$, $[OH_1]$, $[OH_2]$, $[E \cdots OH_1]$, $[E \cdots OH_2]$ sont toujours reliées par les constantes d'équilibre K_1 , K_2 :

$$K_1 = \frac{[E \cdots OH_1]}{[E][OH_1]} (\text{eq}^{-1} \cdot L) \quad \text{Eq. 48}$$

$$K_2 = \frac{[E \cdots OH_2]}{[E][OH_2]} (\text{eq}^{-1} \cdot L) \quad \text{Eq. 49}$$

- Si $K_1, K_2 \gg 1$, les groupements époxy et hydroxyles existent principalement sous forme complexée
- Si $K_1, K_2 \ll 1$, les groupements époxy sont libres, on aura donc le modèle SH modifié.

La conversion des groupements époxy est calculée selon :

$$\alpha = \frac{[E]_0 - ([E] + [E \cdots OH_1] + [E \cdots OH_2])}{[E]_0} \quad \text{Eq. 50}$$

Dans le mélange stœchiométrique, les équations de bilan matière des différentes espèces s'écrivent :

$$[AH] = [E]_0 - ([E] + [E \cdots OH_1] + [E \cdots OH_2]) \quad \text{Eq. 51}$$

$$[OH_1] + [E \cdots OH_1] = [OH_1]_0 \quad \text{Eq. 52}$$

$$[OH_2] + [E \cdots OH_2] = [OH_1]_0 + \alpha[E] \quad \text{Eq. 53}$$

$[E \cdots OH_1]$ dans **Eq. 51** peut être négligé relativement à la somme $[E] + [E \cdots OH_2]$. En effet, dans les premiers instants de la réaction, cette approximation est basée sur la valeur $[OH_1]_0$ ($=0.08 \text{ eq l}^{-1}$) nettement inférieure à $[E]_0$ ($=5.019 \text{ Eq l}^{-1}$). Cette approximation reste valable au cours de la réaction car l'accumulation des groupements hydroxyles des chaînes époxy OH_2 déplace l'équilibre vers la formation du complexe $E \cdots OH_2$ qui devient prépondérant par rapport à $E \cdots OH_1$.

Dans ces conditions, la cinétique de réaction est déterminée selon les équations :

$$\frac{d\alpha}{dt} = (1 - \alpha) \left[\frac{k'_1 K'_1 (1 - \alpha - x)}{1 + K'_1 (1 - \alpha - x)} + k'_2 x \right] \quad \text{Eq. 54}$$

$$K'_2 = \frac{x}{(1 - \alpha - x)(c_0 + \alpha - x)} \quad \text{Eq. 55}$$

où $x = \frac{[E \cdots OH_2]}{[E]_0}$ est la concentration normalisée des groupements époxy engagés dans les complexes $[E \cdots OH_2]$

$K'_1 = K_1[E]_0$ et $K'_2 = K_2[E]_0$ sont les constantes d'équilibre sans dimension

$k'_1 = k_1[OH_1]_0$ et $k'_2 = k_2[E]_0$ sont les constantes de vitesse normalisées $[s^{-1}]_1$,

$c_0 = \frac{[OH_2]_0}{[E]_0}$ est la concentration initiale réduite des groupements hydroxyles des chaînes époxy.

La dépendance de x vis-à-vis de α peut être obtenue en résolvant Eq. 55^[74] :

$$x = \frac{A - (A^2 - 4[c_0 + \alpha(1 - c_0) - \alpha^2])^{0.5}}{2} \quad \text{Eq. 56}$$

avec

$$A = 1 + c_0 + \frac{1}{K'_2} \quad \text{Eq. 57}$$

A partir des données expérimentales obtenues au chapitre I telles que le rapport massique époxy/durcisseur = 100/34, $E_{ep} = 174$; $\bar{n} = 0,08$; % BPA = 3,1% ; $d = 1,17 \text{ g/cm}^3$ (déterminée après réticulation complète), on peut calculer les concentrations initiales :

$$[E]_0 = 5,019 \text{ (eq.L}^{-1}\text{)}$$

$$[OH_1]_0 = 0,08 \text{ (eq.L}^{-1}\text{)}$$

$$[OH_2]_0 = 0,2 \text{ (eq.L}^{-1}\text{)}$$

En conditions isothermes, k'_1 , k'_2 , K'_1 , K'_2 sont des constantes. L'ajustement des valeurs $\frac{d\alpha}{dt}$ du modèle, et des données expérimentales en conditions isothermes, est effectué en utilisant les équations Eq. 54, Eq. 56, et Eq. 57. La méthode d'optimisation des moindres carrés consiste à faire varier itérativement les paramètres ajustables k'_1 , k'_2 , K'_1 , K'_2 pour que la somme S suivante soit minimale :

$$S = \sum \left[\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{\text{exp}} - \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{\text{modèle}} \right] \quad \text{Eq. 58}$$

Il est certain qu'une procédure d'ajustement avec quatre paramètres sans aucune contrainte sur ces paramètres semble totalement illusoire. C'est pourquoi nous avons choisi de fixer le paramètre K'_2 et de déterminer les trois restants k'_1 , k'_2 , K'_1 . Le choix de K'_2 se base sur deux raisons. Tout d'abord, il apparaît que la qualité de l'ajustement est très peu sensible aux variations de K'_2 comparée aux variations des autres paramètres. De plus, les paramètres thermodynamiques de complexation de l'isopropanol avec le phénylglycidyléther donnés par Rozenberg^[72] peuvent être utilisés pour estimer K'_2 dans notre système. Cette approximation provient du fait que la structure et les énergies moyennes des liaisons hydrogènes des systèmes polymériques se sont avérés relativement proches de celles des composés modèles de faible masse molaire^[72].

La **Figure- 27** montre la corrélation entre les courbes expérimentales et les courbes calculées selon le modèle pour les essais en isotherme. Dans toute la gamme de température balayée, l'accord peut être considéré comme satisfaisant. Les valeurs ajustées k_1 , k_2 , K_1 sont parfaitement cohérentes avec la loi d'Arrhénius. Le coefficient de corrélation de chaque relation linéaire décrite dans les deux figures suivantes est au minimum de 0,99. Les paramètres cinétiques et thermodynamiques sont regroupés dans le **Tableau- 6**

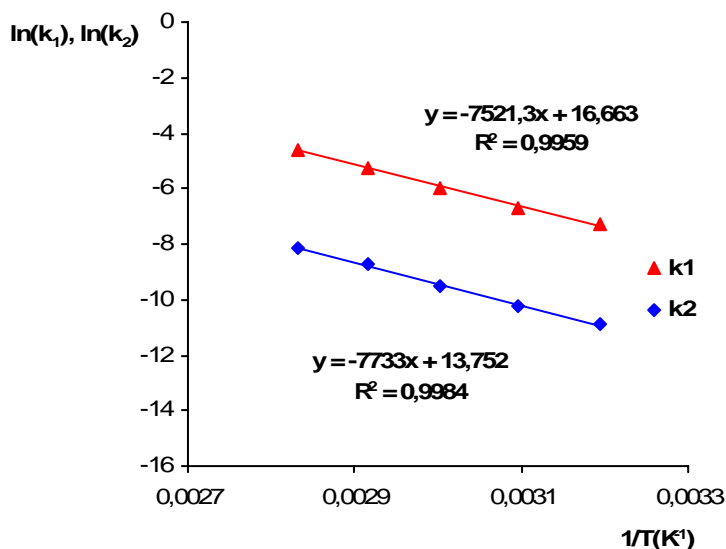


Figure- 25

Relation d'Arrhénius des constantes de vitesse k_1 , k_2 .

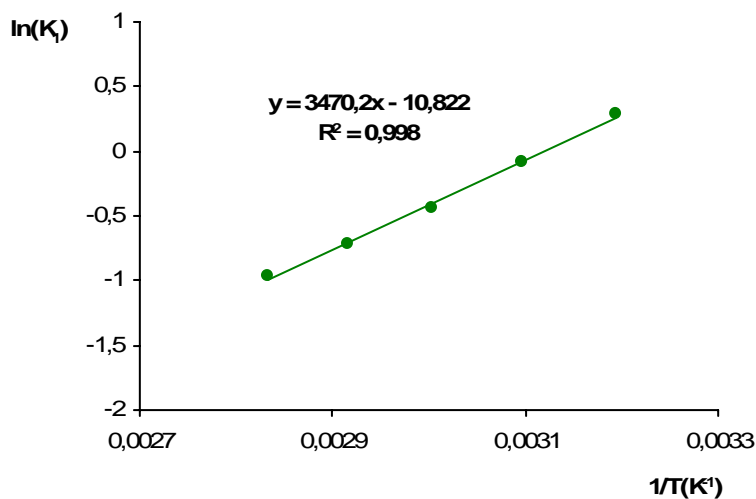


Figure- 26

Relation d'Arrhénius de la constante d'équilibre K_1

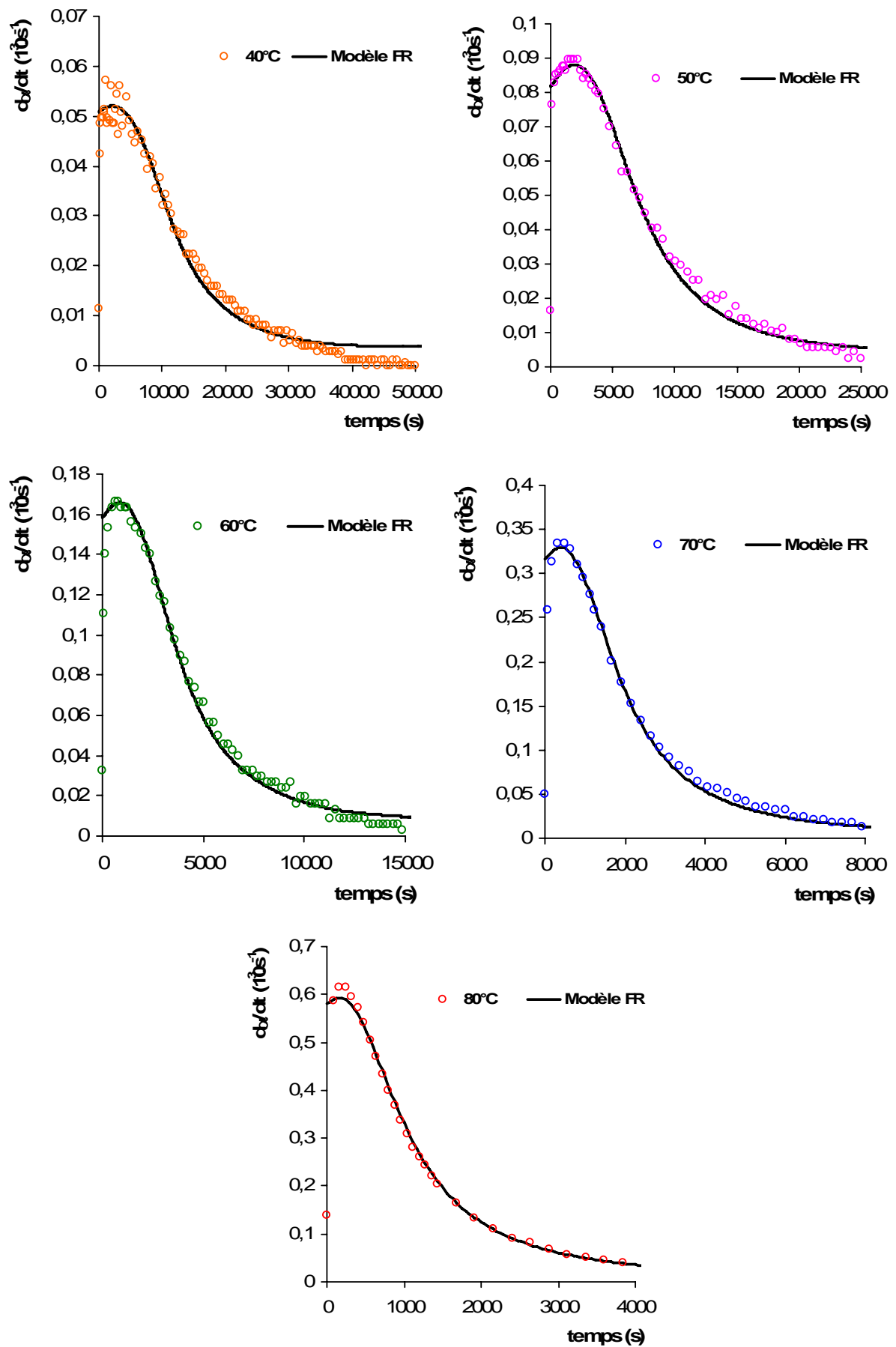


Figure- 27
Accord entre le modèle FR et les données en isothermes

Tableau- 6
Paramètres cinétiques et thermodynamiques de la réticulation époxy/amine selon le modèle FR

| Paramètres cinétiques | | | | Constantes d'équilibre | | | |
|-----------------------|-------------------|----------------|-------------------|------------------------|-------------------|-----------------------------|-------------------|
| k ₁ | | k ₂ | | K ₁ | | K ₂ ^b | |
| E ₁ | ln A ₁ | E ₂ | ln A ₂ | - ΔH ₁ | - ΔS ₁ | - ΔH ₂ | - ΔS ₂ |
| 62,5 | 16,7 | 64,3 | 13,8 | -28,8 | -89,9 | -22,1 | -60,24 |

^a Energie d'activation E_i sont en kJ.mol⁻¹. Les facteurs pré-exponentiel A_i sont en l.mol⁻¹.s⁻¹. Les enthalpies standards de la complexation ΔH_i sont en kJ.mol⁻¹. Les entropies standard de la complexation ΔS_i sont en J.mol⁻¹.K⁻¹

^b Valeurs extraites de réf^[72]

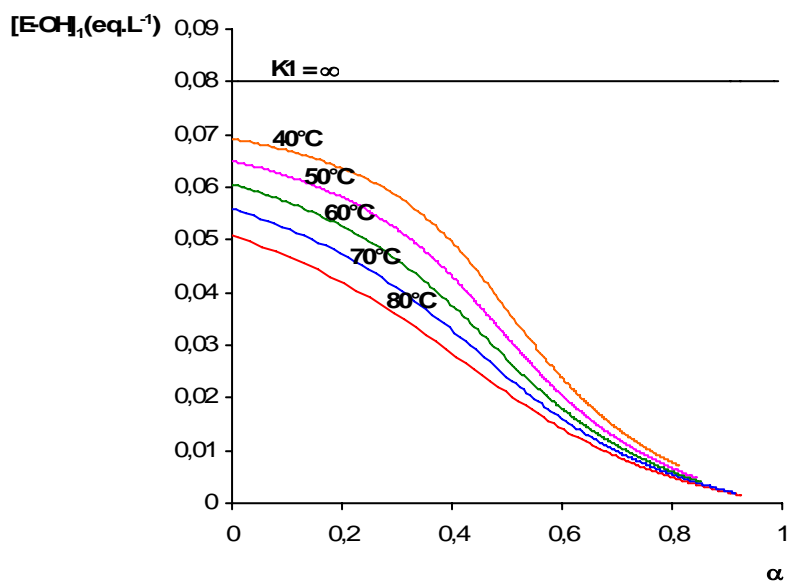
Les constantes de vitesse de la réaction catalysée par le BPA (k₁) sont plus élevées que celles de la réaction catalysée par les hydroxyles de la chaîne époxy (k₂) dans toute la gamme de température considérée. Ceci s'explique par la forte acidité des groupements hydroxyles du BPA. Les valeurs d'énergie d'activation obtenues avec le modèle FR sont conformes à celles rapportées dans la littérature^[11] et sont du même ordre de grandeur que celles déterminées par le modèle KS et le modèle SH. Les deux réactions catalytiques sont caractérisées par des valeurs d'énergie d'activation proches. Effectivement, les deux réactions passent par le même type de complexe de transition époxy/hydroxyle/amine.

Les enthalpies standard de complexation sont négatives ce qui traduit le caractère exothermique des réactions de complexation par liaisons hydrogènes. L'enthalpie et l'entropie calculées de la complexation époxy/BPA (Tableau- 6) sont du même ordre de grandeur que les valeurs rapportées dans la littérature pour d'autres complexes époxyde/hydroxyle (ΔH= - 23.4 kJ.mol⁻¹ et ΔS= -56.8 J.mol⁻¹K⁻¹ pour le 1.2-époxyisobutane/phénol^[77] et ΔH = - 22.1 kJ.mol⁻¹ et ΔS = -60,24 pour l'éther d'isopropanol-phénylglycidyl^[72]). L'enthalpie de complexation époxy/BPA est plus grande en valeur absolue que celle du complexe époxy/hydroxyle de la chaîne époxy. Ceci confirme que le BPA présente un effet catalytique optimal aux basses températures de cuisson.

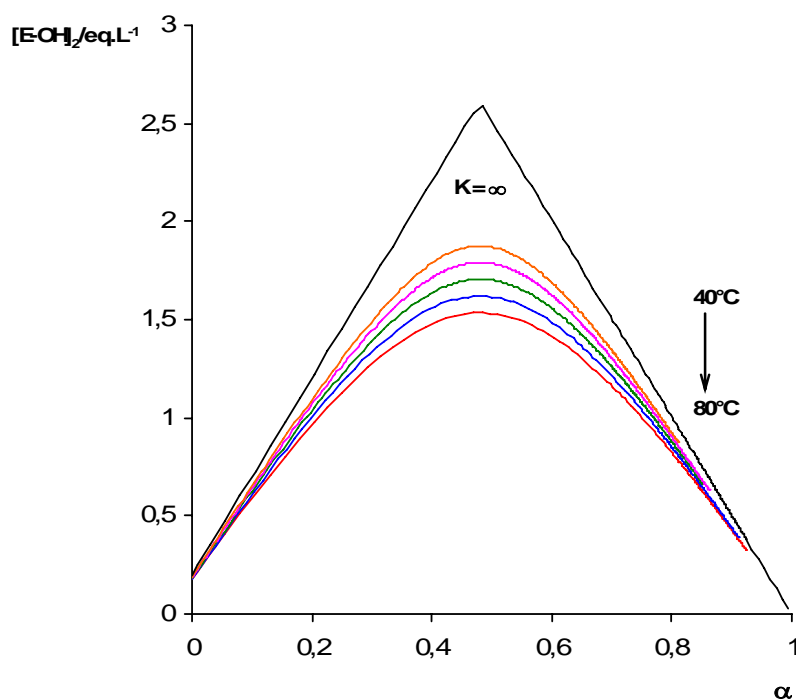
Les constantes d'équilibre de complexation entre l'époxy et les alcools à chaînes alkyle à 90°C varient entre 0.44 L mol⁻¹ (phenylglycidylether-cyclohexanol^[72]) et 1.05 Lmol⁻¹ (alcool phénylglycidyléther-benzylique^[78]). Pour la complexation du phénol avec le 1.2-époxyisobutane, la constante d'équilibre à 90°C est de l'ordre de 1.56 Lmol⁻¹ (calculée à partir de l'enthalpie et de l'entropie de complexation déterminée par West^[77]). Cette valeur est légèrement plus élevée que celle liée à la complexation époxy/ alcool de chaînes alkyle. Cette différence résulte certainement du caractère plus acide des protons phénoliques comparé aux protons hydroxyles des alcools de chaînes alkyles. Le BPA est en effet un acide plus fort que les groupements hydroxyles des chaînes époxy : des valeurs de pKa de 9.59 et 10.2 sont rapportées pour la dissociation du premier et deuxième proton du BPA, respectivement^[79]. Dans notre cas, bien que les valeurs de K₁ calculées soient dans la même gamme que celles rapportés dans la littérature (K₁= 0.4 -1.3 L mol⁻¹ pour T variant de 40°C à 80°C), les valeurs de K₁ sont légèrement plus faibles que celles de K₂. Pour expliquer K₁< K₂, on peut supposer que le caractère acide relativement fort du BPA favorise la formation d'autres complexes qui n'ont pas été considérés dans notre modèle mécanistique comme l'auto-association des cycles

du BPA, le complexe amine/hydroxyle et éther/hydroxyle. Étant non-réactifs, ces complexes réduisent la concentration du BPA disponible pour activer les cycles oxiranes de l'époxy. La valeur K_1 calculée ne serait pas donc la vraie constante d'équilibre époxy/BPA mais une constante d'équilibre apparente dont la valeur est affectée par la formation simultanée de complexes non réactifs. De tels complexes non-réactifs ont été récemment considérés par Swier^[80] dans leur étude mécanistique du système DGEBA/aniline en présence de poly (sulfone d'éther) et de poly (oxyde éthylène) - *b*-poly (oxyde propylène) - *b* -poly (oxyde d'éthylène).

L'évolution de la concentration du complexe $E\cdots OH_1$ et $E\cdots OH_2$ en fonction de la conversion est représentée dans la **Figure- 28**. La concentration en complexe $E\cdots OH_1$ diminue constamment avec la conversion. Comme la concentration totale des groupements hydroxyles du BPA demeure constante, l'évolution de la concentration $[E\cdots OH]_1$ est contrôlée par la diminution de la concentration des groupements époxy avec la conversion. Les courbes liées aux concentrations du complexe $E\cdots OH_2$ montrent la même tendance que celles rapportés par Riccardi^[74] avec le système DGEBA/EDA. La présence d'un maximum traduit la compétition entre l'augmentation de la concentration des hydroxyles générés et la diminution de la concentration des groupes époxydes lors de la réaction. Les deux segments de droite représentent la concentration maximale possible du complexe dans le cas hypothétique où K_2 tend vers l'infini.



(a)



(b)

Figure- 28

Concentration du complexe (a) $[E-OH]_1$ (b) $[E-OH]_2$ calculée en fonction du taux de conversion

En vue d'utiliser les modèles mécanistiques développés précédemment (modèle SH et modèle FR) comme outil de simulation et de prédiction dans des conditions de cuisson en mode dynamique, il est nécessaire que le mécanisme de réticulation soit invariant dans la gamme de température de 20°C à 300°C. La fonction cinétique de la vitesse est alors uniquement dépendante de la température, et de la conversion, selon $\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha, T)$.

En d'autre terme, pour une paire de valeurs T et α , il existe une valeur de vitesse unique. La réticulation du système peut être dans ce cas schématisée par un diagramme 3D (Figure- 29).

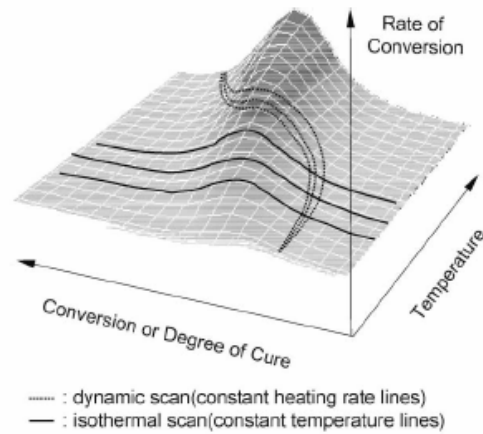


Figure- 29

Vitesse de réaction en fonction de la conversion et de la température

Les données DSC obtenues en mode isotherme et non isotherme ont été utilisées afin de vérifier qu'une relation univoque existe entre la vitesse et les couples conversion – température. Dans la **Figure- 30**, les courbes pointillées représentent des données isothermes à diverses températures 80°C, 70°C, 60°C, 50°C, 40°C, alors que les points indiquent les vitesses de la réaction obtenues aux mêmes températures sur les différents rampes non isothermes. Pour un couple conversion-température donné, les vitesses en dynamique sont systématiquement inférieures aux vitesses en isotherme. Malgré tout, la corrélation entre les deux modes de cuisson apparaît satisfaisante et justifie l'utilisation du modèle mécanistique développé, en condition isotherme, comme outil de simulation et de prédiction de la réticulation en mode dynamique.

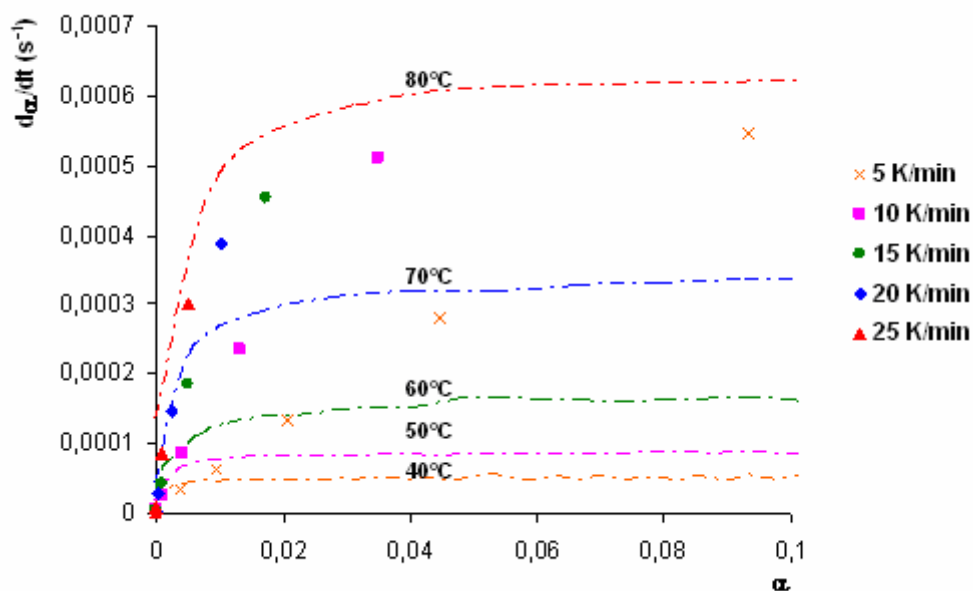


Figure- 30

Evolutions de vitesse de réticulation obtenues par DSC en modes isothermes et non isothermes

A partir des données de température et conversion en mode non isotherme, la vitesse peut être calculée en utilisant Eq. 44 (pour le modèle SH) et les équations Eq. 54, Eq. 56, et Eq. 57 (pour le modèle FR). Les constantes de vitesse et les constantes d'équilibre sont calculées en utilisant les paramètres d'Arrhénius appropriés obtenus à partir des données en mode isotherme. La Figure- 31 permet de comparer les données expérimentales et les tracés calculés selon le modèle SH et le modèle FR dans les conditions non isothermes. Le résultat montre clairement que le modèle FR présente un meilleur accord avec les données expérimentales que le modèle SH.

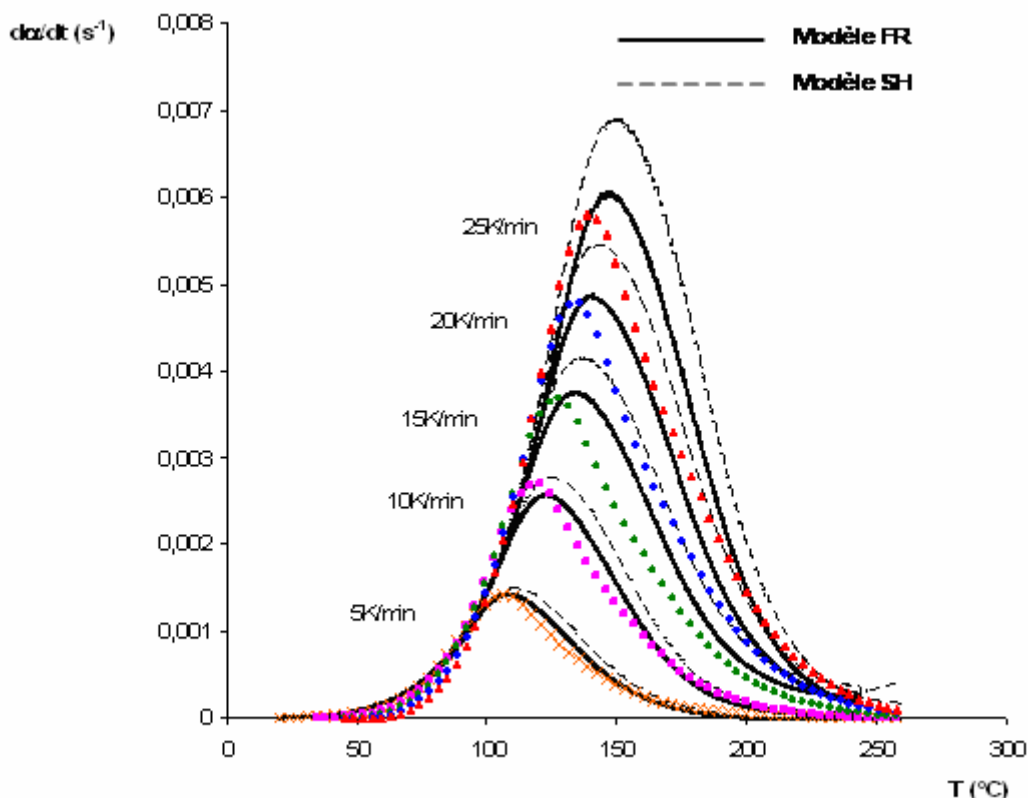


Figure- 31

Simulation de la réticulation non isotherme en variant la vitesse de rampe

Afin d'évaluer la pertinence d'un modèle mécanistique, il est nécessaire de vérifier que le modèle peut prédire précisément la cinétique de réticulation de systèmes de composition initiale différente avec un seul jeu de paramètres cinétiques.

La Figure- 32 montre les données expérimentales et simulées obtenues en condition dynamique à deux teneurs en BPA différentes. On peut noter le déplacement du pic exothermique vers les basses températures lorsque la concentration en BPA augmente. Cela confirme l'effet catalytique du BPA pour la réaction époxy/amine. Le modèle SH ne donne pas de résultat satisfaisant en terme de simulation. Par contre, les courbes simulées avec le modèle FR présentent un accord satisfaisant avec les données expérimentales.

La prédiction des réticulations, en conditions non isothermes, peut être effectuée en utilisant la méthode Runge-Kutta d'ordre 4. L'équation de vitesse peut être mise sous la forme $\frac{d\alpha}{dT} = f(\alpha, T)$. Cette équation peut être obtenue à partir de Eq. 44 (pour le modèle SH)

et des trois équations Eq. 54, Eq. 56, et Eq. 57 (pour le modèle FR). Les paramètres cinétiques d'Arrhénius, obtenus par ajustement des données en mode isotherme, ont été utilisés. La résolution de l'équation différentielle nous permet de déterminer l'évolution de la conversion avec la température.

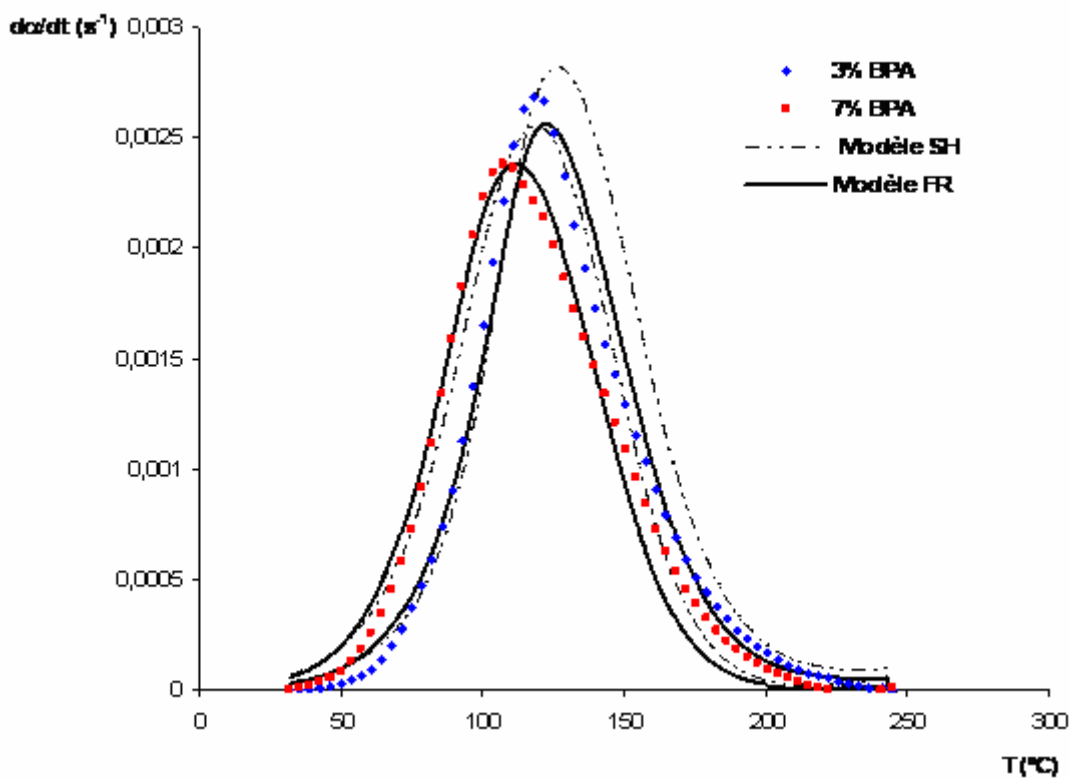


Figure- 32
Simulation de la réticulation non isotherme à 10 K/min en variant la concentration du BPA (les valeurs indiquées correspondent au % de BPA dans le durcisseur)

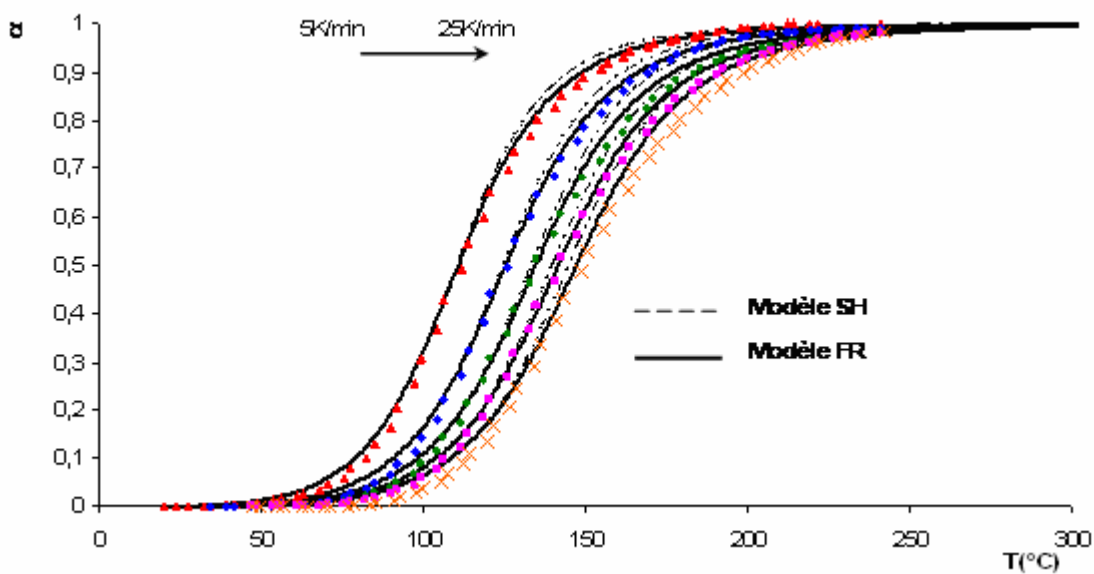


Figure- 33
Prédiction de la réticulation non isotherme en variant la vitesse de rampe

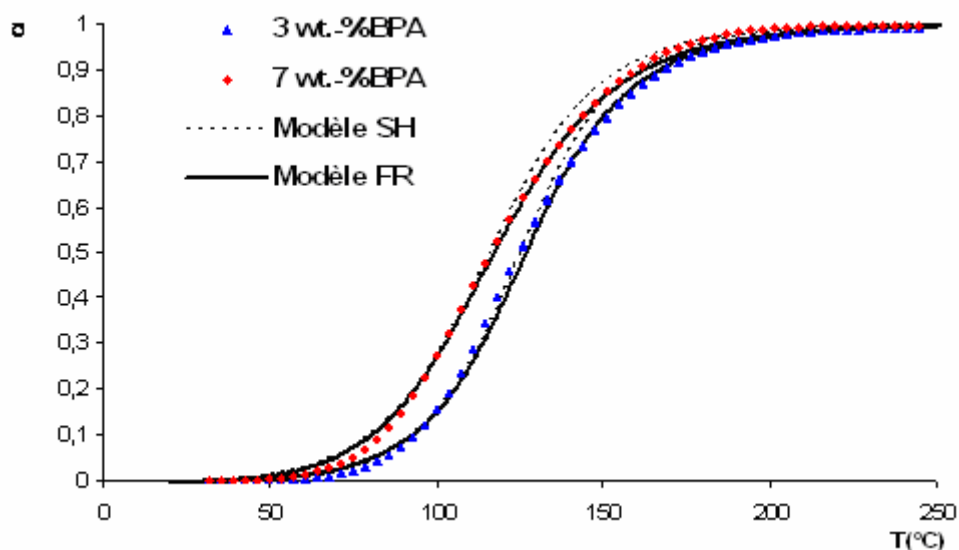


Figure- 34

Prédiction de la réticulation non isotherme à différents teneurs en BPA

Les résultats des Figure- 33 et Figure- 34 de la prédiction confirment que le modèle FR conduit à de meilleures prédictions que le modèle SH.

En comparant les modèles SH et FR, il apparaît évident que l'équation cinétique dérivée du modèle FR prend la même forme que l'équation cinétique Eq. 44 du modèle SH, si les constantes d'équilibre K_1 et K_2 sont nettement inférieures à 1. Dans ce cas, la formation des complexes $[E \cdots OH]_1$ et $[E \cdots OH]_2$ peut être négligée. La vitesse de réaction selon le modèle FR peut alors être réécrite :

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 K_1 [E]_0 [OH_1]_0 + k_2 K_2 [E]_0 [OH_2]_0 + k_2 K_2 [E]_0^2 \alpha) (1 - \alpha)^2 \quad \text{Eq. 59}$$

Comme prévu, Eq. 59 a la même forme que l'équation cinétique Eq. 44 avec :

$$k'_1 = (k_1 K_1 [OH_1]_0 + k_2 K_2 [OH_2]_0) [E]_0 \quad \text{Eq. 60}$$

$$k'_2 = k_2 K_2 [E]_0^2 \quad \text{Eq. 61}$$

Les pseudo-constantes de vitesse ' k_2 ' peuvent être calculées à partir des tracés $\frac{d\alpha}{dt} / (1 - \alpha)^2$ en fonction de α habituellement utilisés dans le traitement du modèle SH. Ces valeurs peuvent être comparées avec les vraies valeurs k_2 obtenues par le modèle FR ('vrai' dans le sens qu'elles sont déterminées à partir des équations cinétiques issues du mécanisme réactionnel avec pré-équilibres). La Figure- 35 présente les valeurs de k_2 en fonction de la température déterminées par des deux méthodes mentionnées ci-dessus. Les valeurs de k_2 calculées à partir des données rapportées dans la littérature pour les systèmes DGEBA/éthylènediamine^[73, 74] et DGEBA-jeffamineD400^[69] sont également représentées. La différence entre les 'pseudo' et 'vraie' valeurs de k_2 diminuent lorsque la température

augmente. Ce résultat est directement relié à la diminution de la constante d'équilibre K_2 lorsque la température augmente. Cet effet est marqué pour le système DGEBA/EDA en raison des valeurs particulièrement basses des constante d'équilibre données par Riccardi^[74]. Les valeurs k_2 du système époxy/amine étudié sont en excellent accord avec celles du système DGEBA/jeffamine D400^[69]. Ainsi, malgré sa complexité, la réactivité globale de notre système est représentée par la réactivité de son constituant amine majoritaire (93.4 % poids), à savoir la jeffamine D230. Comme indiqué précédemment (**Figure- 23**), les systèmes à base de jeffamine s'avèrent beaucoup moins réactifs que les systèmes à base de EDA (le rapport de réactivité est de l'ordre de 40 à 100°C).

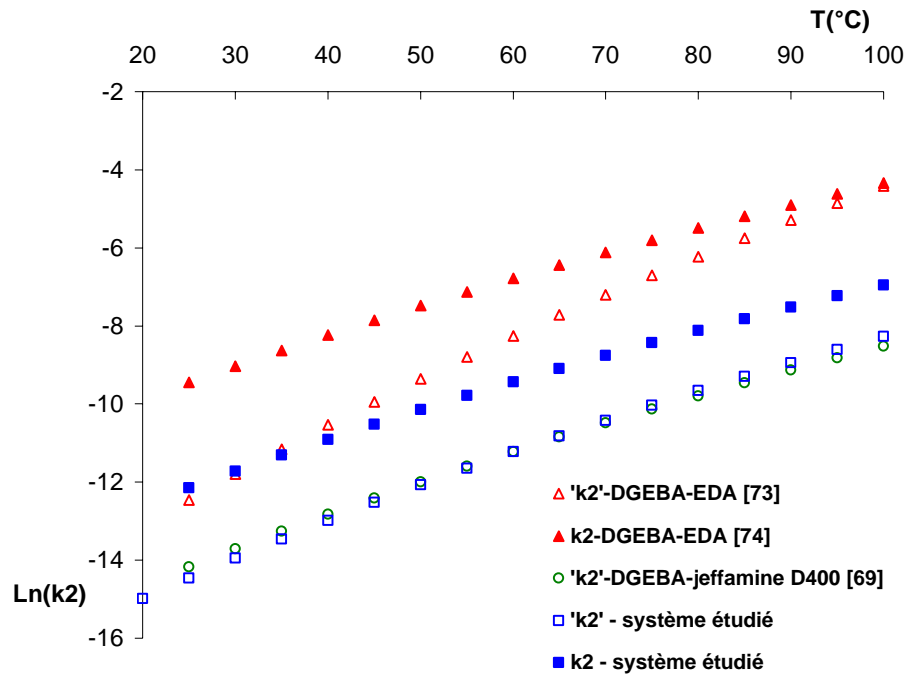
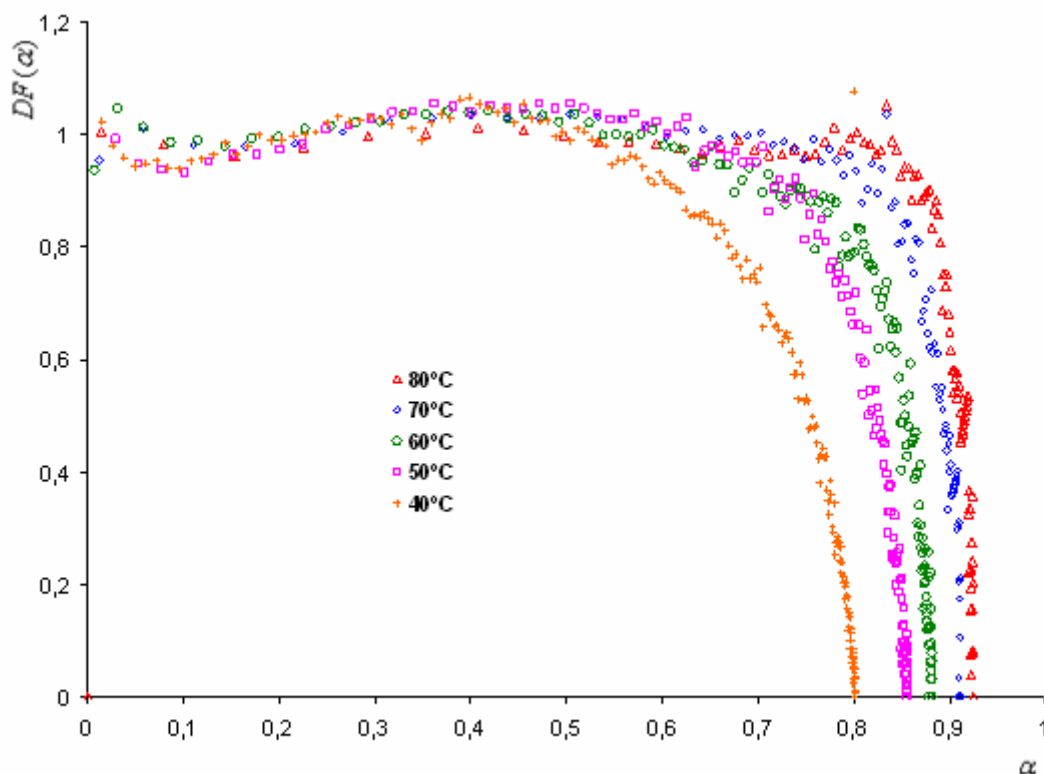


Figure- 35
 Constantes de vitesse k_2 en fonction de la température déterminées à partir des tracés $d\alpha/dt/(1-\alpha)^2$ en fonction de α (symboles vides) et à partir du modèle des pré-équilibres FR (symboles pleins)

3.1.4. Effets de diffusion

En tenant compte de l'effet de diffusion, on incorpore le facteur DF dans le modèle cinétique. L'évolution de ce facteur en fonction de la conversion est illustrée dans la **Figure- 36**

$$DF(\alpha) = \frac{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{exp}}{k(B + \alpha^m)(1 - \alpha)^n} \tag{Eq. 62}$$


Figure- 36

Profils du facteur de diffusion en fonction de conversion établi par Eq. 62

Dans le régime où la cinétique chimique contrôle la réticulation ($\alpha \ll \alpha_c$), DF est approximativement égal à 1. Lorsque α s'approche de α_c , DF diminue et chute rapidement à 0 quand $\alpha \rightarrow \alpha_f$. Plus la température est élevée, plus le virage est retardé et la décroissance est rapide. On peut déterminer α_c et α_f et les paramètres empiriques C et b en ajustant ces données expérimentales avec Eq. 25 et Eq. 26 par la méthode des moindres carrés. Le Tableau- 7 rapporte les résultats obtenus.

Tableau- 7

Valeurs de conversion α_c et α_f et de paramètres C et b accordant à Eq. 25 et Eq. 26

| T°C | α_c | α_f | C | b |
|------|------------|------------|--------|--------|
| 90°C | 0,957 | 0.964 | 0.0063 | 260.46 |
| 80°C | 0,901 | 0.928 | 0.022 | 79.8 |
| 70°C | 0,894 | 0,917 | 0.019 | 89.7 |
| 60°C | 0.824 | 0.867 | 0.037 | 45.3 |
| 50°C | 0.796 | 0.87 | 0.066 | 23.8 |
| 40°C | 0,764 | 0.82 | 0.063 | 13.3 |

α_c indique le début de transition entre le régime chimique et le régime de diffusion. Les valeurs de conversion finale ajustées sont comparables à celles mesurées en DSC (Tableau- 1). Il n'existe pas de tendance perceptible des valeurs C et b, ces observations sont aussi rapportées dans plusieurs travaux ^[45, 47, 70].

La variation de α_c et α_f en fonction de la température nous permet de décrire la limite où la diffusion contrôle la réticulation (**Figure- 37**).

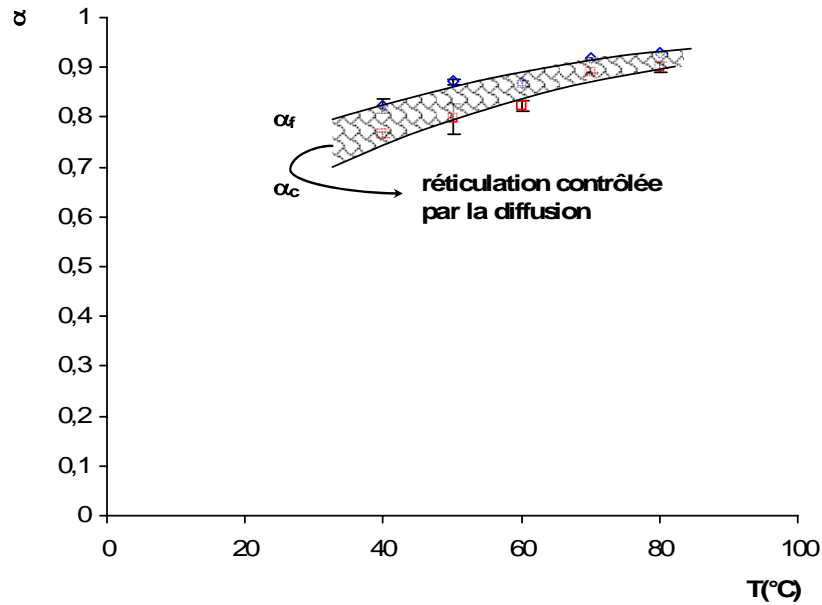


Figure- 37

Evolution de α_c et α_f en fonction de la température

La plage de conversion où la cinétique est contrôlée par la diffusion s'étend quand la température diminue. Le modèle KS prenant en compte les limitations diffusionnelles s'écrit :

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\text{totale}} = k(B + \alpha^m)(1 - \alpha)^n \times \frac{1}{1 + \exp[C(\alpha - \alpha_c)]} \quad \text{Eq. 63}$$

ou

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\text{totale}} = k(B + \alpha^m)(1 - \alpha)^n \times \left[\frac{2}{1 + \exp\left(\frac{\alpha - \alpha_f}{b}\right)} - 1 \right] \quad \text{Eq. 64}$$

La corrélation entre le modèle KS, le modèle KS incluant la diffusion selon les équations **Eq. 63** et **Eq. 64** et les données expérimentales est illustrée dans la **Figure- 38**. Ces graphes montrent que la prise en compte des restrictions diffusionnelles améliore nettement l'accord avec les données expérimentales, dans le domaine des conversions élevées. En zoomant ces graphes aux conversions élevées, les deux modèles selon **Eq. 63** et **Eq. 64** ne coïncident pas : le facteur de diffusion modélisé par Cole et Fournier (**Eq. 64**) est plus proche des données expérimentales. Notons que la conversion critique α_c n'est pas un paramètre observable, car la transition du régime chimique au régime de diffusion est un processus graduel : il n'est donc pas évident de déterminer ce paramètre avec précision.

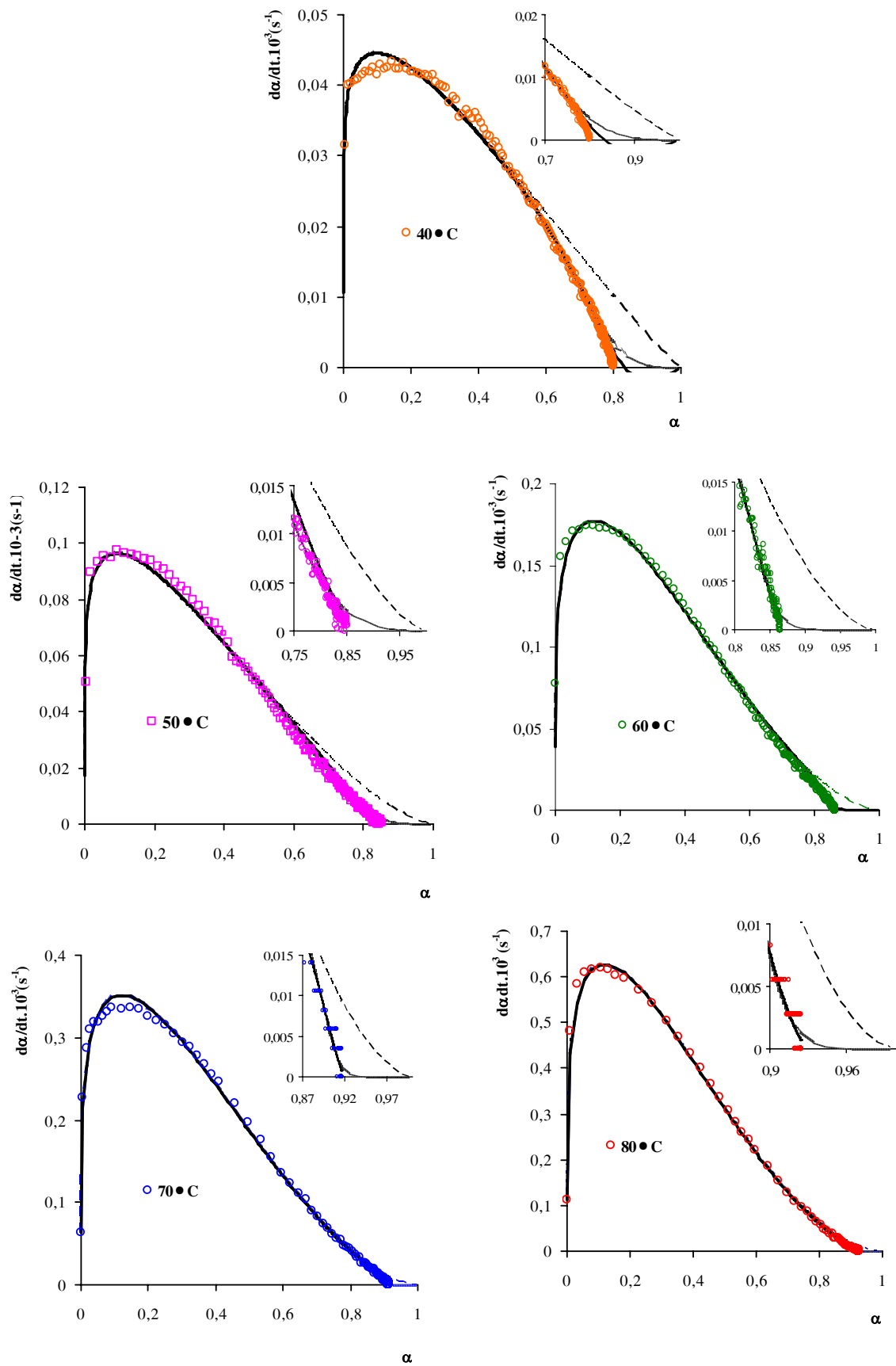


Figure- 38

Corrélation entre les données expérimentales, le modèle KS et les modèles de KS prenant en compte l'effet de diffusion

- experimental data
 - Modèle avec DF selon Eq.63 (Chein and Polein)
- Modèle KS
 - Modèle avec DF selon Eq.64 (Cole and Fournier)

3.1.5. Energie d'activation- méthode isoconversionnelle

Les valeurs d'énergie d'activation extraites des modèles précédents sont : $E_1 = 55,9$ kJ/mol, $E_2 = 68,7$ kJ/mol (Modèle KS), $E_1 = 50$ kJ/mol, $E_2 = 58$ kJ/mol (Modèle SH) $E_1 = 62,5$ kJ/mol, $E_2 = 64,3$ kJ/mol (Modèle FR). Il est possible d'effectuer une étude de la cinétique de réticulation des époxy sans connaître son expression exacte. On utilise alors l'équation générale :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad \text{avec} \quad k(T) = k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad \text{Eq. 65}$$

$f(\alpha)$ est une fonction de la conversion α , k_0 est le facteur pré-exponentiel et E est l'énergie d'activation.

Dans des conditions non isothermes, Eq. 65 s'écrit :

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\beta} k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha) \quad \text{Eq. 66}$$

β représente la vitesse de rampe.

Les équations Eq. 65 et Eq. 66 ne sont strictement valables que si le processus de réticulation procède en une seule étape. Comme nous l'avons vu précédemment, la réticulation des époxy s'effectue le plus souvent en plusieurs étapes comportant des valeurs propres d'énergie d'activation.

L'approche isoconversionnelle développée en particulier par Vyazovkin^[81-85] ne présente pas ces inconvénients. L'idée fondamentale du principe isoconversionnel est que la vitesse de la réaction, à une conversion donnée, ne dépend que de la température :

$$\frac{d \ln(d\alpha / dt)_\alpha}{dT^{-1}} = -\frac{E_\alpha}{R} \quad \text{Eq. 67}$$

E_α est l'énergie d'activation à la conversion α .

Plusieurs méthodes basées sur ce principe ont été développées dans la littérature.

✦ Méthode (A)

La méthode la plus souvent utilisée pour les données en mode isotherme se base sur l'intégration de l'équation cinétique. À une conversion α donnée, en intégrant Eq. 65 entre $t=0$ et t_α et en prenant le logarithme, on obtient :

$$\ln t_\alpha = -\ln \frac{k_0}{g(\alpha)} + \frac{E_\alpha}{RT} \quad \text{Eq. 68}$$

Avec $g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$. A une valeur de α donnée et à différentes températures T , le tracé de $\ln \frac{k_o}{g(\alpha)}$ en fonction de $1/T$ permet de déterminer l'énergie d'activation E_α et le facteur pré-exponentiel $\ln \frac{k_o}{g(\alpha)}$.

✦ Méthode (B)

Dans la méthode différentielle de Friedman ^[86], **Eq. 65** est réécrit sous la forme:

$$\ln \left[\frac{d\alpha}{dt} \right]_\alpha = \ln [k_o f(\alpha)]_\alpha - \frac{E_\alpha}{RT} \quad \text{Eq. 69}$$

Les tracés linéaires entre $\ln \left[\frac{d\alpha}{dt} \right]_\alpha$ et $\frac{1}{T}$ permettent de déterminer les valeurs E_α et $\ln [k_o f(\alpha)]_\alpha$ à chaque conversion. Cette méthode est appliquée pour des données isothermes ainsi que des données non isothermes.

✦ Méthode (C)

La méthode intégrale d'Ozawa -Flynn-Wall est basée sur l'intégration de **Eq. 66** et ne peut être utilisée que pour les réticulations en mode non isotherme :

$$g(\alpha) = \frac{k_o}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad \text{Eq. 70}$$

avec $x=E/RT$, **Eq. 70** peut être réarrangée selon ^[87] :

$$g(\alpha) = \frac{k_o E}{\beta R} \left[\frac{e^{-x}}{x} - \int_x^\infty \left(\frac{e^{-x}}{x} \right) dx \right] \quad \text{Eq. 71}$$

Comme aucune solution exacte n'existe pour **Eq. 71**, cette équation est habituellement représentée en introduisant une approximation $p(x)$:

$$g(\alpha) = \frac{k_o E}{\beta R} p(x) \quad \text{Eq. 72}$$

En utilisant l'approximation de Doyle ^[88], $\ln p(x) \cong -c - lx$, l'équation Ozawa-Flynn-Wall peut être obtenue ^[89, 90] :

$$\ln \beta \cong \ln \left(\frac{k_o}{g(\alpha)} \right) + \ln \left(\frac{E_\alpha}{R} \right) - c - l \left(\frac{E_\alpha}{RT} \right) \quad \text{Eq. 73}$$

Selon cette équation les valeurs de E_α et $\ln \left(\frac{k_o}{g(\alpha)} \right)$ peuvent être facilement déterminées à partir des tracés de $\ln(\beta_i)$ en fonction de $\frac{1}{T_{\alpha,i}}$. Les valeurs fréquemment utilisées sont $c=5,326$ et $l = 1.0516$ si $E/RT = 28 \div 50$ ou $c=4,605$ et $l = 1.075$ si $E/RT = 18$

$\div 30$ [91]. Pour notre système les valeurs E/RT sont comprises entre 11 et 23, les deux dernières valeurs ont donc été utilisées.

✦ Méthode (D)

Une méthode isoconversionnelle a été développée récemment par Vyazovkin [83, 84]. Cette méthode permet de réduire les inexactitudes liées à l'approximation analytique de la fonction intégrale de température $p(x)$ (méthode (C)). Elle peut être appliquée pour des données isothermes et non isothermes.

A partir de Eq. 65, nous pouvons écrire :

$$g(\alpha) = k_0 J(E_\alpha; T_{i;\alpha}) \quad \text{Eq. 74}$$

avec

$$J(E_\alpha; T_i(t_\alpha)) = \int_0^{t_\alpha} \exp\left(-\frac{E_\alpha}{RT_i(t)}\right) dt \quad \text{Eq. 75}$$

où $T_i(t)$ ($i=1,2,\dots,n$) est la température à l'instant t de la réaction. En mode isotherme, T_i étant constante, $J(E_\alpha; T_{i;\alpha})$ est analytiquement résolu. Dans des conditions non isothermes, T_i varie avec une vitesse de rampe β_i . La valeur de $J(E_\alpha; T_{i;\alpha})$ peut alors être évaluée par intégration numérique.

Pour un ensemble de n isothermes à des températures ($T_1, T_2..T_n$) ou pour un ensemble de n expériences effectuées à différentes vitesses de rampe ($\beta_1, \beta_2.. \beta_n$) :

$$J(E_\alpha; T_1(t_\alpha)) = J(E_\alpha; T_2(t_\alpha)) = \dots = J(E_\alpha; T_n(t_\alpha)) \quad \text{Eq. 76}$$

ce qui revient à trouver E_α telle que la fonction

$$\phi(E_\alpha) = \sum_i^n \sum_{j \neq i}^n \frac{J(E_\alpha; T_i(t_\alpha))}{J(E_\alpha; T_j(t_\alpha))} \quad \text{Eq. 77}$$

soit minimale.

Le procédé de minimisation est répété pour chaque valeur de α afin de déterminer la dépendance de E_α en fonction de α .

a. Relation (E_α - α) obtenue en mode isotherme

Lorsque les essais en mode isotherme sont effectués à une température inférieure à $T_{g\infty}$, la conversion maximale atteinte est égale à α_f et est systématiquement inférieure à 1. Salla et Ramis [92] ont noté que l'évaluation cinétique est modifiée en utilisant la conversion relative au lieu de la conversion absolue.

La conversion relative est définie selon :

$$\alpha_r = \frac{\alpha}{\alpha_f} \quad \text{Eq. 78}$$

α_r varie donc entre 0 et 1.

La vitesse de réaction nécessite aussi d'être transformée d'une façon similaire :

$$\frac{d\alpha_r}{dt} = \frac{1}{\alpha_r} \times \frac{d\alpha}{dt} \quad \text{Eq. 79}$$

Le **Tableau- 8** présente les valeurs d'énergie d'activation E et du facteur pré-exponentiel ajustées à partir des données en mode isotherme selon la méthode (A) et la méthode (B) en utilisant la conversion absolue α et la conversion relative α_r . Le coefficient de corrélation est toujours supérieur à 0,99. Les dépendances E_α - α et E_{α_r} - α_r sont tracées dans la **Figure- 39** et **Figure- 40**

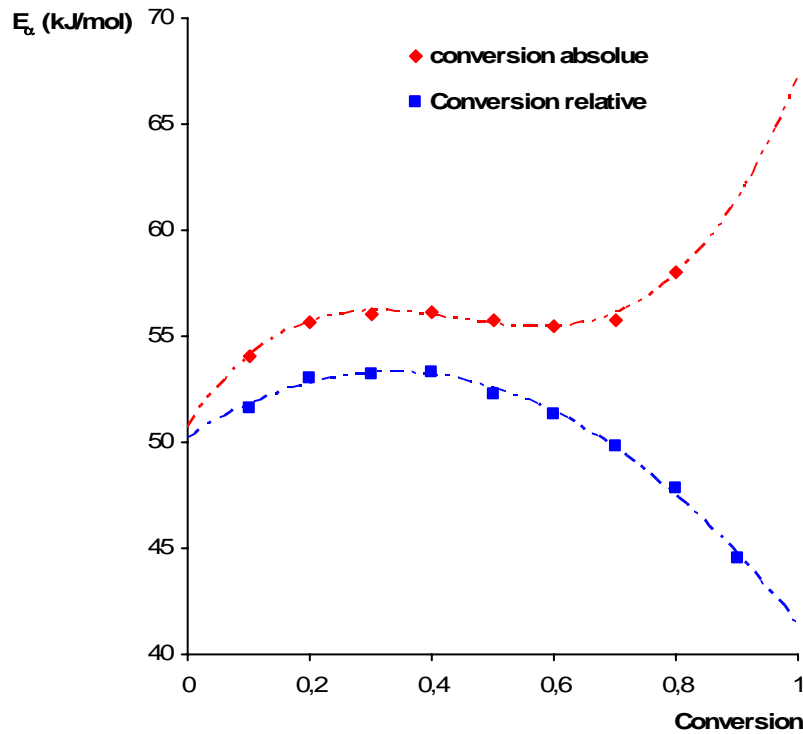


Figure- 39

Relation E_α - α déterminée par Méthode (A)

On constate que les valeurs d'énergie d'activation déterminées par α et α_r sont relativement proche aux temps initiaux mais qu'elles divergent quand la conversion augmente.

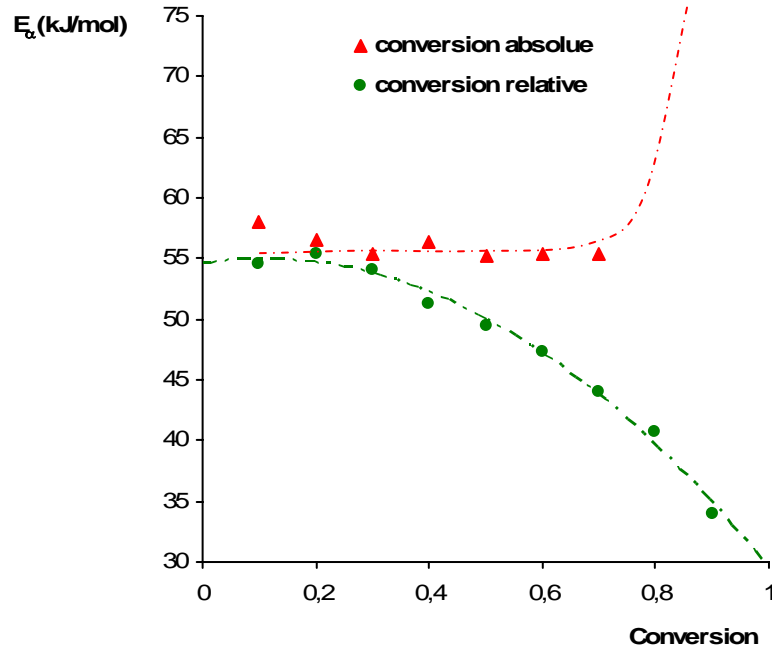


Figure- 40

Relation E_{α} - α déterminée par Méthode (B)

Afin d'expliquer ces différences, on peut exprimer l'énergie d'activation à partir de Eq. 68 et Eq. 69 selon :

$$E_{\alpha} = R \frac{d \ln t_{\alpha}}{d \frac{1}{T}} = -R \frac{d \ln k(T)}{d \frac{1}{T}} - \frac{RT^2}{g(\alpha)} \left[\frac{dg(\alpha)}{dT} \right]_{\alpha} \quad \text{Eq. 80}$$

$$E_{\alpha} = -R \left[\frac{d \ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)}{d \frac{1}{T}} \right]_{\alpha} = -R \frac{d \ln k(T)}{d \frac{1}{T}} + \frac{RT^2}{f(\alpha)} \left[\frac{df(\alpha)}{dT} \right]_{\alpha} \quad \text{Eq. 81}$$

Le premier composant dans les sommes ci-dessus correspond à l'énergie d'activation intrinsèque de la réaction. Le second terme peut être négligé lorsque la fonction $f(\alpha)$ est indépendante de la température comme on l'a supposé initialement. En fait, la dérivée $df(\alpha)/dT$ n'est pas égale à zéro lorsque $T_c < T_{g,\infty}$. En effet, Eq. 65 indique que la vitesse de réaction devient proche de zéro lorsque $f(\alpha)$ devient proche de zéro. Considérons par exemple l'expression générale du modèle auto catalytique : $f(\alpha) = \alpha^m(1-\alpha)^n$. En cas de réticulation incomplète, la vitesse de réaction devient proche de zéro lorsque α tend vers α_f (et non pas 1). Ainsi, l'expression de $f(\alpha)$ doit être corrigée : $f(\alpha) = \alpha^m(\alpha_f - \alpha)^n$. Comme α_f dépend de la température, $f(\alpha)$ dépend également de la température. On introduit donc une erreur systématique positive dans la valeur de l'énergie d'activation. Les expressions Eq. 80 et Eq. 81 montrent que cet écart devient important quand α s'approche de α_f . Si la conversion relative α_r est utilisée, cette erreur systématique peut être éliminée. Les méthodes isoconversionnelles conduisent alors aux valeurs réelles d'énergie d'activation. Ce résultat a été confirmé par la

simulation de réticulation sur la réaction du premier ordre ainsi que par une analyse expérimentale du système époxy/novolac^[81].

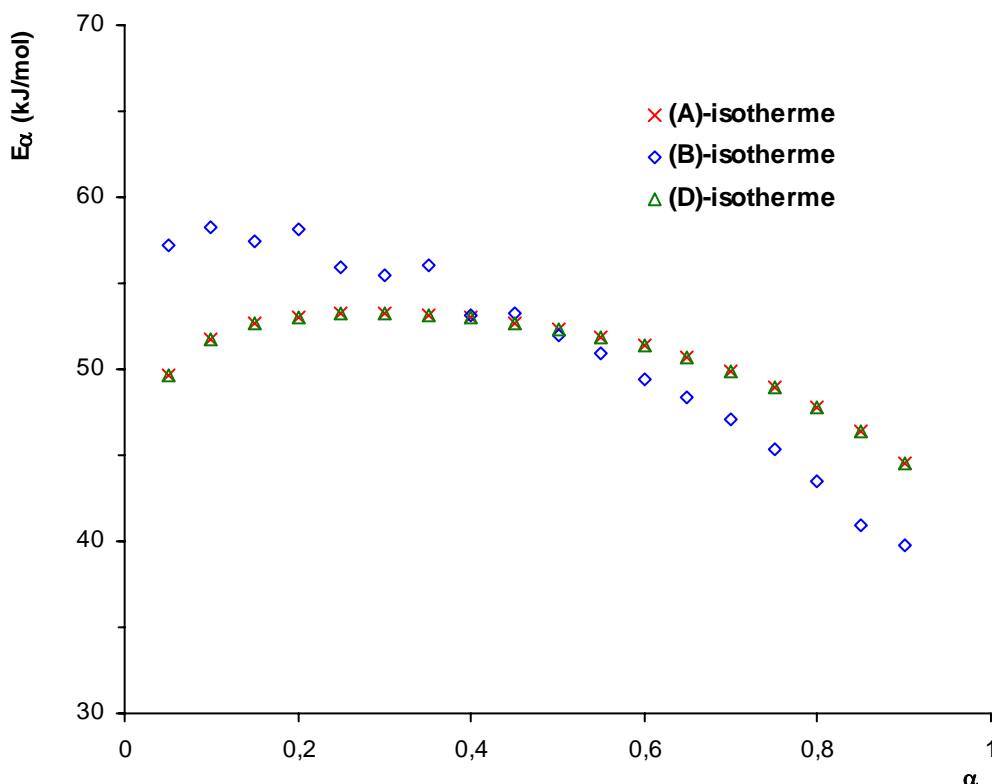


Figure- 41

Relation E_α - α_r déterminée à partir des données isothermes

La **Figure- 41** nous permet de comparer les dépendances E_α - α déterminées par les méthodes (A), (B) et (D) obtenues à partir des données isothermes. La méthode (A) et la méthode (D) présentent un excellent accord. Au contraire, la méthode (B) conduit à des différences significatives de valeurs E_α comparée aux méthodes (A) et (D). Salla et Ramis^[92] ont montré que la méthode (A) est plus simple et plus précise que la méthode (B). La méthode (B) utilise en effet des valeurs de flux thermique instantané très sensibles aux perturbations du signal et qui tendent à être numériquement instables. Par analyse de nos données expérimentales, on a constaté que les vitesses de réaction instantanées dépendent de la ligne de base choisie. La méthode (B) conduit donc à des résultats moins fiables que la méthode (A).

b. Relation (E_α - α) obtenue en mode non isotherme

Le **Tableau- 9** présente les valeurs d'énergie d'activation E_α et du facteur pré-exponentiel ajustées à partir des données en mode non isotherme selon les méthodes (B), (C) et (D). Parmi les trois méthodes présentées dans la **Figure- 42**, les méthodes (C) et (D) conduisent à la même évolution de l'énergie d'activation avec la conversion : on constate une augmentation sensible de E_α avec α jusqu'à $\alpha_r=0.3-0.4$ puis E_α diminue pour les valeurs de

conversion supérieures. La méthode (B) conduit à une évolution différente de l'énergie d'activation. De façon encore plus flagrante qu'en mode isotherme, nous avons constaté que la méthode (B) induit une incertitude importante dans le calcul de E_α . Par la suite, la discussion ne portera que sur les méthodes (A), (C) et (D).

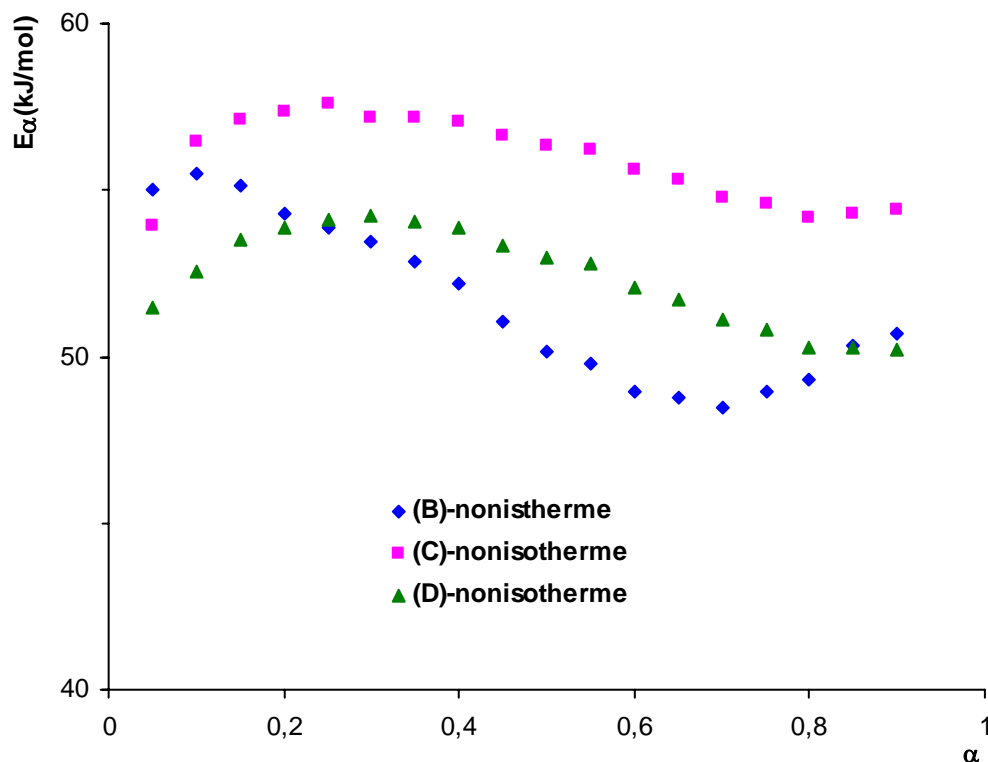


Figure- 42

Relation E_α - α déterminée à partir des données non isothermes

c. Comparaison des méthodes isotherme et non isotherme

E_α varie sur une plage de valeurs assez restreinte (entre 50 et 56 kJ/mol) dans l'intervalle de conversion 0-0,5 (**Figure- 43**). Dans cette gamme de conversion, la réticulation est essentiellement contrôlée par la cinétique chimique. Ces valeurs se trouvent dans la même gamme que celles obtenues à partir des modèles cinétiques.

Que ce soit en conditions isothermes ou non isothermes, l'évolution de E_α avec α peut être divisée en deux étapes. E_α tend à augmenter jusqu'à des taux de conversion de 0,3 à 0,4, puis diminue progressivement pour des taux de conversions supérieurs. A notre connaissance, cette augmentation de E_α dans les premiers instants de la réaction n'a jamais été reportée dans les études cinétiques des systèmes époxy/amine^[82, 93]. Ce résultat est sans nul doute associé à la présence d'un catalyseur externe à protons acides dans la formulation étudiée.

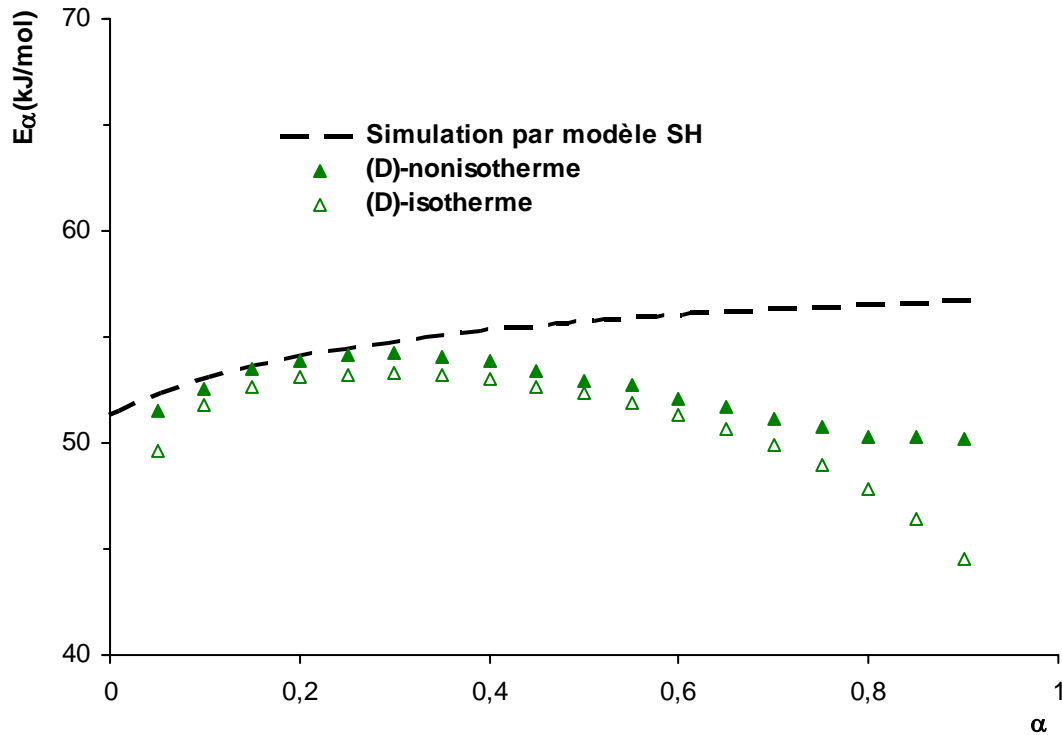


Figure- 43

Dépendances E_{α} - α obtenues par méthodes isoconversionnelles et par simulation du modèle SH

La dépendance E_{α} - α peut être simulée à partir du modèle SH en appliquant le principe isoconversionnel :

$$E_{\alpha} = -R \frac{d \ln \left[(k'_1 + \alpha k'_2) (1 - \alpha)^2 \right]}{dT^{-1}}$$

soit,

$$E_{\alpha} = \frac{(k'_1 E_1 + \alpha k'_2 E_2)}{k'_1 + \alpha k'_2} \quad \text{Eq. 82}$$

Selon **Eq. 82**, E_{α} est compris entre E_1 et E_2 . Pour $\alpha=0$, $E_{\alpha}=E_1$ mais E_{α} tend vers E_2 pour des taux de conversion élevés uniquement si $k'_1 \ll k'_2$. Si E_1 est inférieur à E_2 , on obtiendra une évolution décroissante de E_{α} avec α et réciproquement. En général, les systèmes époxy-amine sont caractérisés par une énergie d'activation E_1 supérieure à E_2 . E_1 est en général associé à la réaction non catalytique ou catalysée par les impuretés. E_2 est associé à la réaction auto catalytique. La courbe simulée (**Figure- 43**) est établie en appliquant les valeurs E_1 et E_2 déterminées par le modèle SH. La courbe simulée se traduit comme prévu par une évolution croissante de E_{α} avec α (car $E_1 < E_2$). Elle présente un excellent accord avec les courbes obtenues par les méthodes isoconversionnelles dans la gamme de conversion 0,1 à 0,4. Aux conversions supérieures à 0,4, elle s'écarte progressivement des courbes des méthodes isoconversionnelles car le modèle SH ne prend pas en compte les effets de diffusion. En effet, l'énergie d'activation de diffusion n'excède pas en général 20 kJ/mol^[82]. Le maximum de E_{α} est observé pour une conversion proche de 0,4. Par conséquent, les effets de diffusion sont perceptibles pour des valeurs de conversion précédant largement la

vitrification du système. Ce résultat doit être cependant nuancé par la faible variation de E_α (environ 7 kJ/mol) dans la gamme de conversion 0.4-0.9. De nombreux auteurs ont montré que les effets de diffusion peuvent être perçus dès le point de gel en raison de l'augmentation spectaculaire de la viscosité associée à cette transition [68, 93, 94].

On constate que la décroissance de E_α est moins marquée pour les réticulations en mode non isotherme comparée aux réticulations en mode isotherme. Les limites diffusionnelles associées à une augmentation de la viscosité du milieu sont moins importantes aux températures élevées (150-250°C) propres aux conditions de réticulation dynamique. D'autre part, des réactions secondaires d'éthérification peuvent se produire dans cette gamme de température et compenser les effets diffusionnels.

La méthode (C) donne des valeurs E_α légèrement plus élevées que celles obtenues par la méthode (D). La méthode d'Ozawa présente l'inconvénient d'utiliser une approximation de l'intégrale de la température qui dépend de la valeur du rapport E/RT .

Il est également intéressant de constater que les valeurs de $\ln \frac{k_0}{g(\alpha)}$ (Figure- 44) obtenues selon les méthodes (A) et (C) sont voisines. Cela semble logique car ces deux procédures utilisent le même principe (la méthode intégrale isoconversionnelle). Ce résultat confirme la correspondance entre les méthodes isoconversionnelles dynamique et isotherme. Un écart significatif est seulement observé dans les stades ultimes de la réaction qui correspondent aux températures les plus élevées des conditions non isothermes.

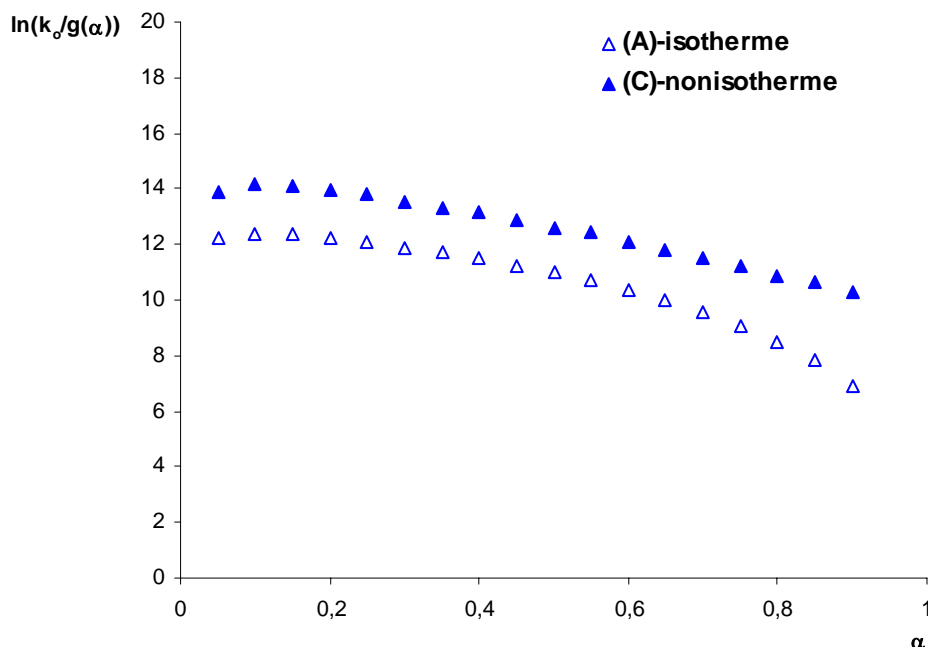


Figure- 44

Évolutions du facteur $\ln \frac{k_0}{g(\alpha)}$ en fonction de la conversion obtenues par Méthode (A) (données isothermes) et Méthode (C) (données non isothermes)

d. Prédiction des réticulations isothermes

A partir uniquement de la dépendance entre l'énergie d'activation et la conversion, il est possible de prédire la réticulation en conditions isothermes^[95]. L'utilisation de cette méthode implique qu'à une conversion donnée, la fonction cinétique $g(\alpha)$ et les paramètres d'Arrhénius ne dépendent pas de la température.

✦ En conditions isothermes ($T=T_0$), $g(\alpha)$ est obtenue à partir de Eq. 65

$$g(\alpha) = t_\alpha k_{o\alpha} \exp\left(-\frac{E_\alpha}{RT_0}\right) \quad \text{Eq. 83}$$

✦ En conditions non isothermes, Eq. 66 peut être transformée en

$$g(\alpha) = \frac{k_{o\alpha}}{\beta} \int_0^{T_\alpha} \exp\left(-\frac{E_\alpha}{RT}\right) dT \quad \text{Eq. 84}$$

où T_α est la valeur expérimentale de la température obtenue à une vitesse de rampe β et correspondant à la conversion α .

La combinaison de Eq. 83 et Eq. 84 conduit à l'expression suivante de t_α :

$$t_\alpha = \frac{\int_0^{T_\alpha} \exp\left(-\frac{E_\alpha}{RT}\right) dT}{\beta \exp\left(-\frac{E_\alpha}{RT_0}\right)} \quad \text{Eq. 85}$$

Eq. 85 permet de déterminer le temps où une conversion donnée sera atteinte dans des conditions de cuisson isotherme ($T=T_0$).

La Figure- 45 présente la comparaison des méthodes isoconversionnelles pour la prédiction de la réticulation à $T=40^\circ\text{C}$. Les données utilisées pour ces méthodes sont uniquement les données obtenues par les essais en conditions non isothermes. La méthode (D) conduit à un excellent accord avec les données expérimentales, en particulier jusqu'à une conversion de 0.5-0.6. Pour $\alpha > 0.6$, la courbe calculée s'écarte de la courbe expérimentale. La dépendance E_α - α a été déterminée à partir de données non isothermes pour lesquelles les effets de diffusion se font moins sentir que lors de conditions isothermes de réticulation. Les temps calculés pour atteindre une conversion donnée sont donc sous-estimés par rapport aux valeurs réelles. Le fait que l'écart entre courbes calculées et courbes expérimentales s'atténue lorsque la température isotherme augmente confirme cette hypothèse (Figure- 46).

Les méthodes (B) et (C) apparaissent moins précises (Figure- 45) en raison de problèmes de sensibilité du signal, de la correction de ligne de base (méthode (B)), et de l'utilisation d'approximation (Doyle) dans le calcul de la fonction intégrale de la température (méthode (C)).

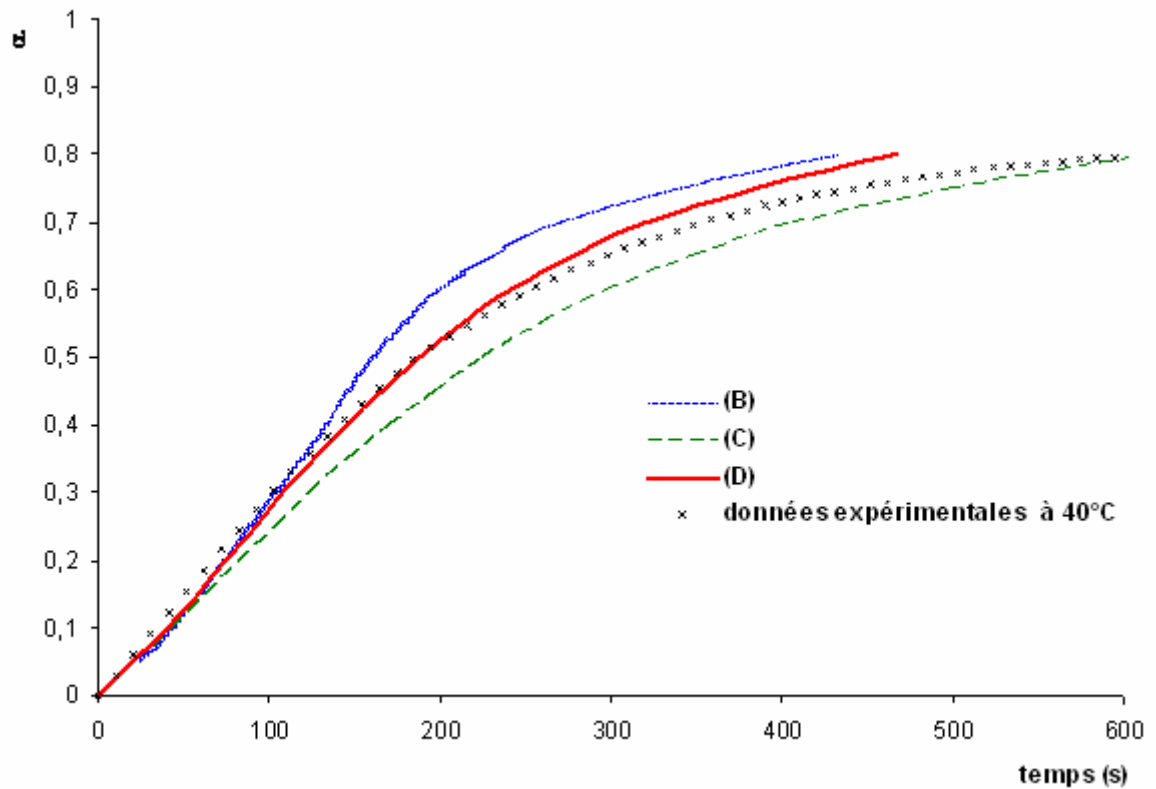


Figure- 45

Prédiction des réticulations en mode isotherme par les méthodes isoconversionnelles non isotherme

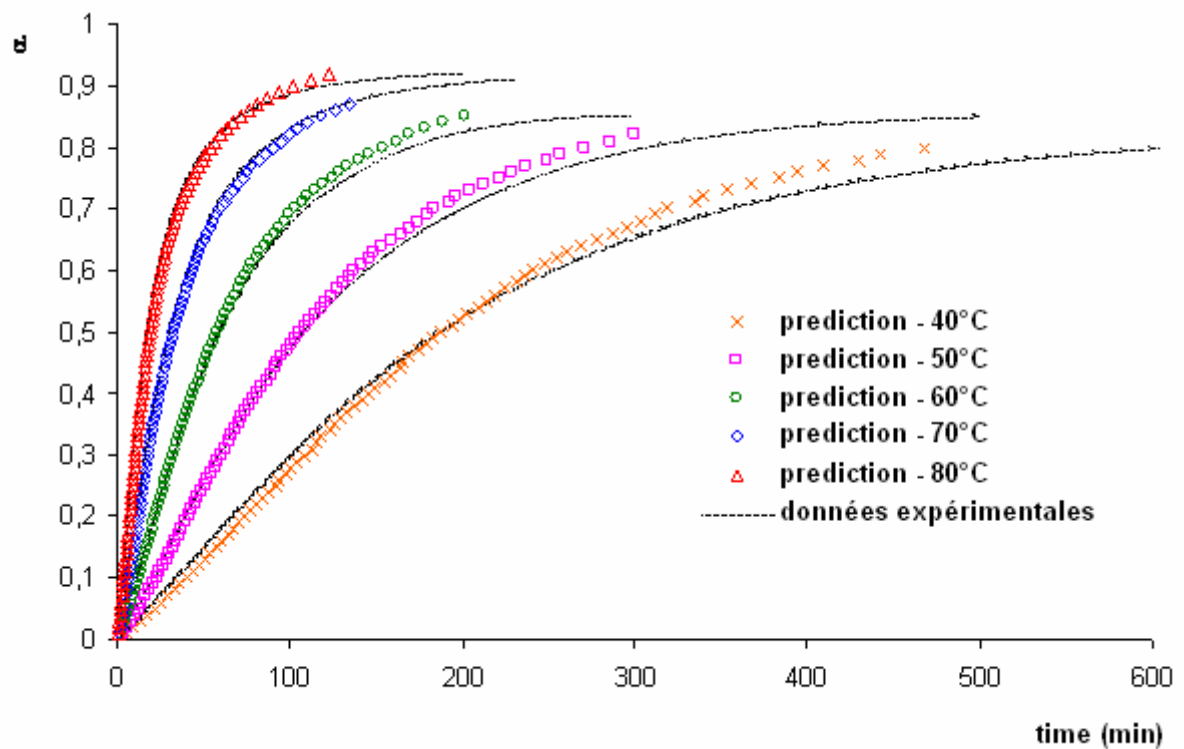


Figure- 46

Prédiction des réticulations en mode isotherme par la méthode (D) non isotherme

Tableau- 8

Valeurs des paramètres cinétiques obtenues selon les méthodes (A), (B) et (D) à partir des données en mode isotherme

| α (α_r) | Méthode (A)- α | | Méthode (A)- α_r | | Méthode (B)- α | | Méthode (B)- α_r | | Méthode (D) | |
|----------------------------|-----------------------|-----------------------------|-------------------------|-----------------------------|-----------------------|-----------------------------|-------------------------|-----------------------------|----------------------------------|------------------------------------|
| | E_α (kJ/mol) | $\ln \frac{k_o}{g(\alpha)}$ | E_α (kJ/mol) | $\ln \frac{k_o}{g(\alpha)}$ | E_α (kJ/mol) | $\ln[k_o f(\alpha)]_\alpha$ | E_α (kJ/mol) | $\ln[k_o f(\alpha)]_\alpha$ | E_α (kJ/mol) (α) | E_α (kJ/mol) (α_r) |
| 0,1 | 54,1 | 13,1 | 51,6 | 12,4 | 58,0 | 12,3 | 54,6 | 11,2 | 54,6 | 51,8 |
| 0,2 | 55,6 | 13,0 | 53,0 | 12,2 | 56,6 | 11,8 | 55,4 | 11,5 | 55,95306 | 53,1 |
| 0,3 | 56,0 | 12,6 | 53,2 | 11,9 | 55,4 | 11,3 | 54,1 | 11,0 | 56,27127 | 53,3 |
| 0,4 | 56,1 | 12,5 | 53,3 | 11,6 | 56,3 | 11,4 | 51,2 | 9,3 | 56,25757 | 53,0 |
| 0,5 | 55,8 | 12,0 | 52,3 | 11,0 | 55,1 | 10,7 | 49,4 | 8,9 | 56,03933 | 52,3 |
| 0,6 | 55,5 | 11,6 | 51,3 | 10,4 | 55,4 | 10,5 | 47,3 | 8,0 | 55,76501 | 51,3 |
| 0,7 | 55,7 | 11,4 | 49,9 | 9,6 | 55,3 | 9,9 | 44,0 | 6,4 | 55,60109 | 49,9 |
| 0,8 | 58 | 11,7 | 47,8 | 8,5 | 70,3 | 14,4 | 40,7 | 4,8 | 58,20568 | 47,8 |
| 0,9 | | | 44,5 | 6,9 | | | 33,9 | 1,6 | | 44,5 |

Tableau- 9

Valeurs des paramètres cinétiques obtenues selon les méthodes (B), (C) et (D) à partir des données en mode non isotherme

| α | Méthode (B) | | Méthode(C) | | Méthode (D) |
|------------|---------------------|-----------------------------|---------------------|-----------------------------|---------------------|
| | E_α (kJ/mol) | $\ln[k_o f(\alpha)]_\alpha$ | E_α (kJ/mol) | $\ln \frac{k_o}{g(\alpha)}$ | E_α (kJ/mol) |
| 0,1 | 55.5 | 11.8 | 55,5 | 14.1 | 52,5 |
| 0,2 | 54.3 | 11 | 56,4 | 13.9 | 53,8 |
| 0,3 | 53.4 | 10.6 | 56,2 | 13.5 | 54,2 |
| 0,4 | 52.2 | 10.0 | 56,1 | 13.1 | 53,9 |
| 0,5 | 50.1 | 9.2 | 55,3 | 12.6 | 53,0 |
| 0,6 | 48.9 | 8.4 | 54,6 | 12.1 | 52,1 |
| 0,7 | 48.4 | 7.7 | 53,9 | 11.5 | 51,1 |
| 0,8 | 49.3 | 7.3 | 53,2 | 10.8 | 50,3 |
| 0,9 | 50.7 | 6.5 | 53,5 | 10.3 | 50,2 |

3.1.6. Température de transition vitreuse

L'équation la plus utilisée reliant la température de transition vitreuse T_g à la conversion α est l'équation de Dibenedetto que Nielsen^[96] a modifié selon :

$$\frac{T_g - T_{g0}}{T_{g\infty} - T_{g0}} = \frac{\lambda\alpha}{1 - (1-\lambda)\alpha} \quad \text{Eq. 86}$$

λ représente un paramètre compris entre 0 et 1 et dépendant du système étudié. Pascault et Williams^[97, 98] ont montré que λ est théoriquement égal au rapport $\frac{\Delta C_{p\infty}}{\Delta C_{p0}}$ où $\Delta C_{p\infty}$ et ΔC_{p0} représentent la différence de capacité calorifique entre l'état vitreux et l'état caoutchoutique du réseau totalement réticulé et du prépolymère, respectivement. Pour déterminer λ , on traite Eq. 86 en ajustant la valeur λ par la méthode des moindres carrés. On trouve $\lambda=0.44$.

La corrélation entre le modèle proposé et les données réelles est illustrée dans la **Figure- 47**. L'excellent accord entre l'ensemble des points et la courbe modèle confirme que la structure du réseau époxy/amine n'est pas influencée par la présence du catalyseur externe pour des taux de catalyseur compris entre 0 et 10%.

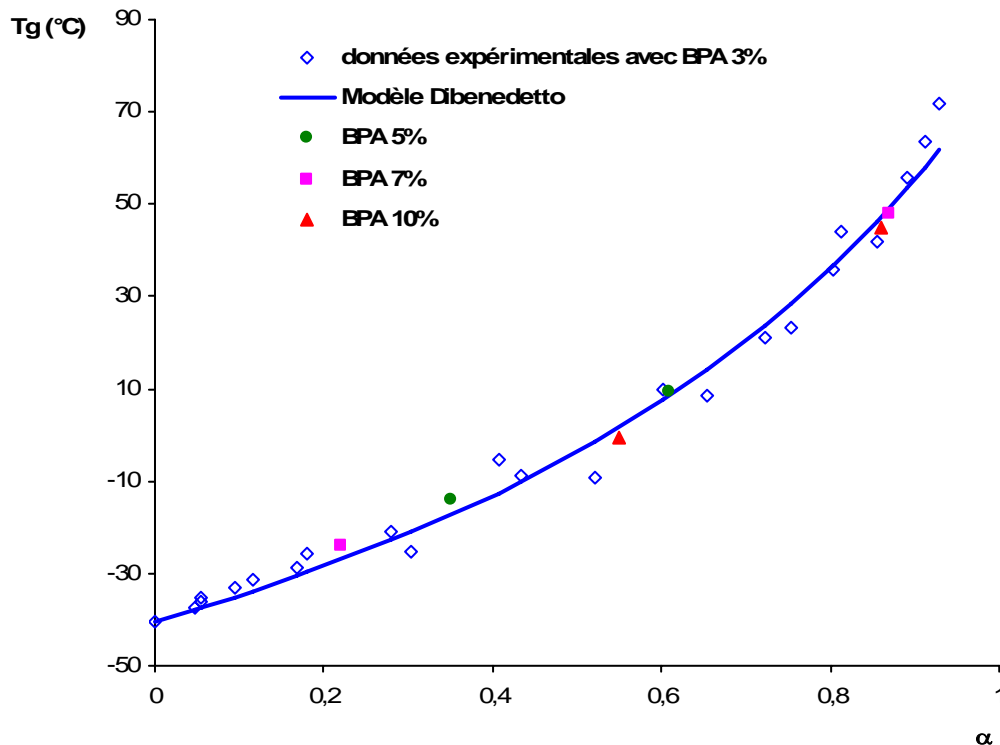


Figure- 47

Température de transition vitreuse en fonction de la conversion

3.2. ETUDE DE LA GELIFICATION

Dans cette étude, le temps de gel a été déterminé en suivant la viscosité du milieu au cours de la réaction dans des conditions isothermes (Figure- 48)

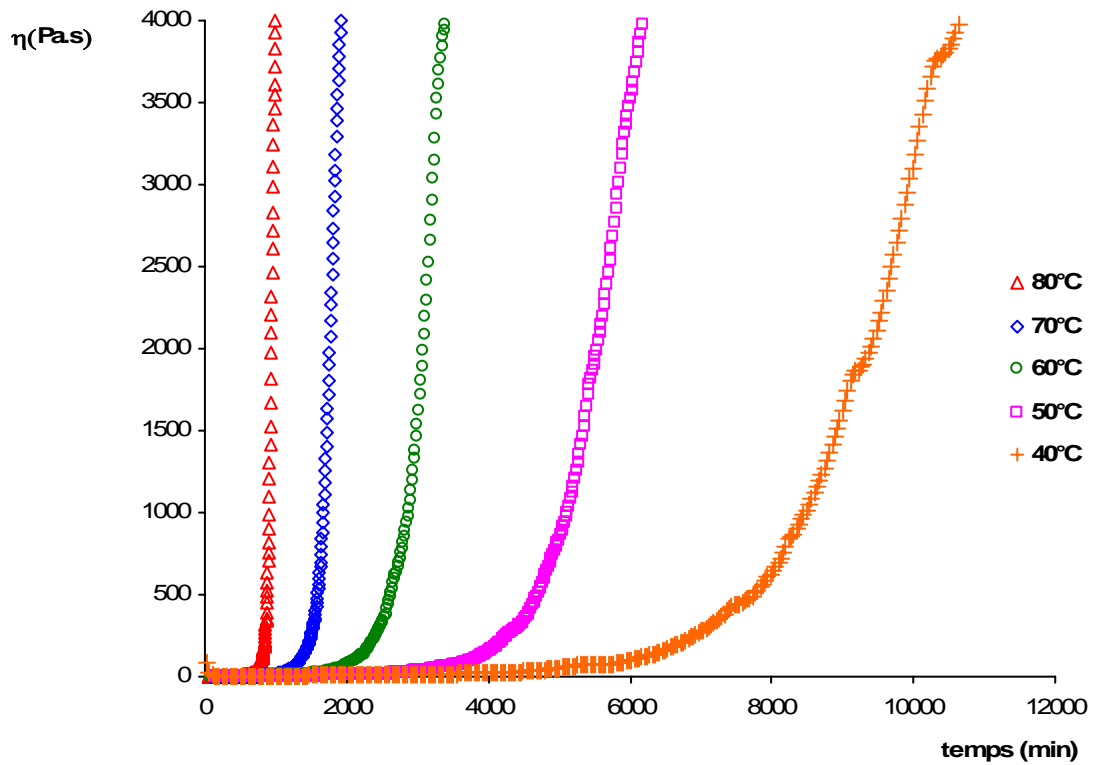


Figure- 48
Evolution de la viscosité en conditions isothermes

Dans cette étude, le temps de gel, t_g , a été défini par l'intersection entre la tangente au maximum de pente de la courbe de viscosité (point d'inflexion) et la tangente au minimum de cette même courbe (Figure- 49). Les valeurs moyennes de t_g obtenues sont représentées dans le Tableau- 10.

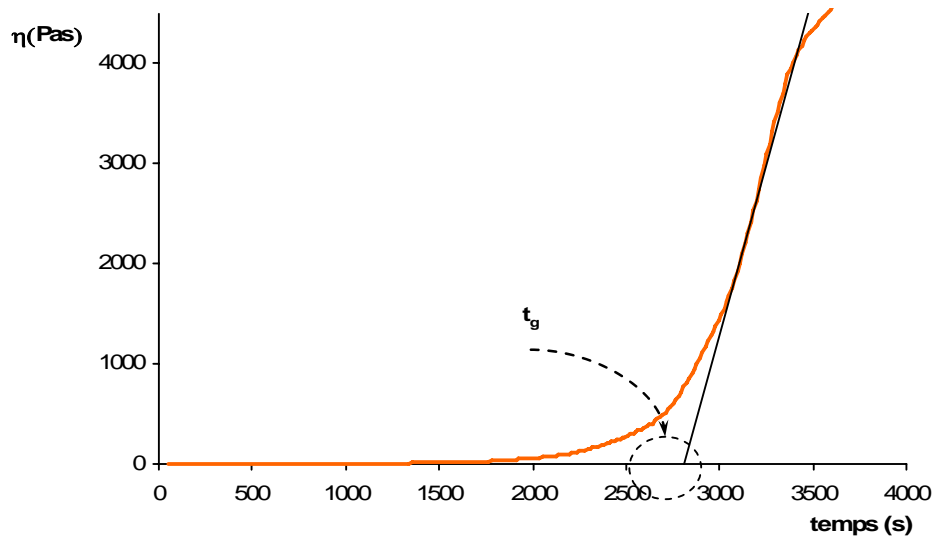


Figure- 49
Détermination de t_{gel}

Tableau- 10
Paramètres obtenus lors des suivis de viscosité en conditions isothermes

| T°C | t _g (min) | η _g / Pas |
|------|----------------------|----------------------|
| 40°C | 137,0 ± 0,47 | 770,2 ± 9 |
| 50°C | 79,9 ± 0,2 | 725,9 ± 28 |
| 60°C | 45,8 ± 0,3 | 721,2 ± 22 |
| 70°C | 26,7 ± 0,47 | 639,4 ± 28 |
| 80°C | 14,5 ± 0,11 | 452,2 ± 28 |

La conversion au temps de gel, α_g, est déterminée par DSC. α_g est indépendante de la température. La valeur moyenne de α_g est égale à 0,61 ± 0,2. Dans ces conditions, il est logique que la viscosité au temps de gel, η_g, diminue lorsque la température augmente.

Selon la théorie de Flory, la conversion au temps de gel d'un système époxy/amine peut être calculée selon l'équation suivante :

$$\alpha_g = \left[\frac{r}{(f-1)(g-1)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{Eq. 87}$$

où r est la ratio stœchiométrique époxy/amine, f et g sont les fonctionnalités en époxy et amine, respectivement

Dans notre cas, r = 1, f = 2 et g = 4,04. On trouve α_g (idéale)=0,57. La valeur mesurée de α_g apparaît assez proche de la valeur théorique. En considérant que la conversion au temps gel α_g est indépendante de la température, le temps de gel mesuré à une température donnée est inversement proportionnel à la constante de vitesse apparente de la réaction et donc :

$$\ln t_g = \frac{E_g}{RT} + \text{const} \quad \text{Eq. 88}$$

Le tracé ln(tg)=f(1/T) est bien linéaire et permet de déterminer l'énergie d'activation apparente de la réaction. On trouve E_g=51.3 kJ/mol (Figure- 50).

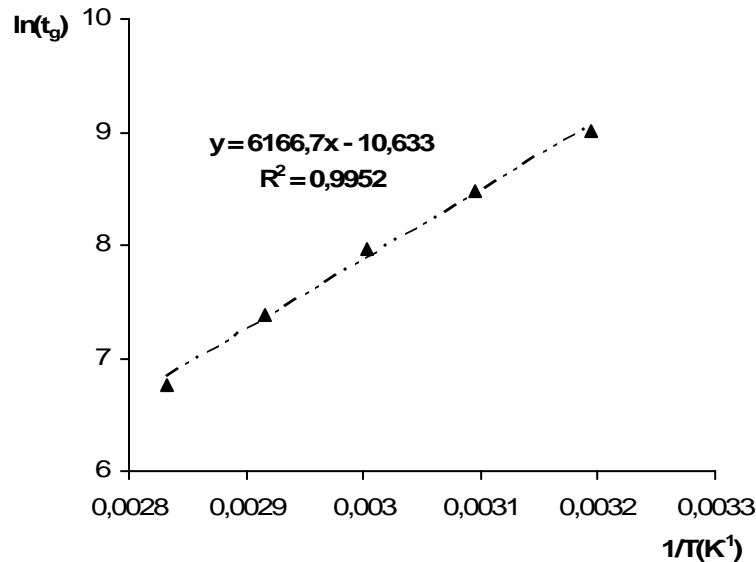


Figure- 51
Tracé Arrhénien pour le temps de gel

3.3. DIAGRAMME TTT

Le diagramme TTT d'une résine thermodurcissable est très utile pour sélectionner les conditions de cuisson optimales d'un système donné. Le diagramme TTT est défini en établissant les profils du temps de gélification, de vitrification et d'isoconversion ou d'iso-Tg en fonction de la température. Ces courbes permettent de distinguer différentes régions, chaque région étant associée à un état spécifique du système thermodurcissable.

Le principe de superposition temps-température a été utilisé pour calculer les contours d'isoconversion et la courbe de vitrification du diagramme TTT. La base théorique de cette approche est que la réaction de réticulation est contrôlée par la cinétique chimique avec une seule énergie d'activation apparente (Eq. 65).

Eq. 65 peut être réarrangée selon :

$$\ln \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \ln k_{(T)} + \ln t$$

Le terme de gauche ne dépend que de la conversion et peut donc être exprimé selon une fonction de Tg :

$$F(T_g) = \ln k_{(T)} + \ln t \quad \text{Eq. 89}$$

Cette équation montre que chaque courbe Tg en fonction de ln(t) obtenue, dans des conditions isothermes de cuisson à T=T_c, peut se superposer en effectuant un déplacement horizontal A(T_c) relativement à la courbe obtenue à une température de référence, T_r tel que :

$$A(T_c) = \ln t_r - \ln t = \ln k_{T_c} - \ln k_{T_r}$$

$$\Leftrightarrow A(T_c) = -\frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_r} \right) \quad \text{Eq. 90}$$

On considère que $E_g = 51,3$ kJ/mol est l'énergie d'activation représentative qui contrôle la réticulation dans le régime de la cinétique chimique. Les valeurs $A(T_c)$ calculées en prenant $T_r = 60^\circ\text{C}$ sont rapportées dans le **Tableau- 11**

Tableau- 11
Facteurs de déplacement $A(T_c)$ avec $T_r = 60^\circ\text{C}$

| $T^\circ\text{C}$ | $A(T_c)$ |
|-------------------|----------|
| 80°C | -1,04 |
| 60°C | 0 |
| 40°C | 1,18 |

La courbe maîtresse déterminée à $T_r=60^\circ\text{C}$ est représentée **Figure- 53**.

La superposition est satisfaisante jusqu'à la vitrification. Au delà de ce point, les limites diffusionnelles commencent à influencer la cinétique globale de la réaction.

Les contours d'isoconversion ont été déterminés en utilisant la relation suivante :

$$\ln t_{T_c} = \ln t_{T_r} + \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_r} \right) \quad \text{Eq. 91}$$

où t_{T_r} est le temps de réaction à $T=T_r$, mesuré sur la courbe maîtresse, conduisant à une température de transition vitreuse T_g et t_{T_c} est le temps nécessaire pour atteindre la même valeur de T_g à une température de cuisson T_c .

Le temps de vitrification t_{vit} de la courbe de vitrification a été déterminé à partir de l'équation **Eq. 91** avec $T_c=T_g$.

L'énergie d'activation à la vitrification, E_{vit} , peut être déterminée par un tracé d'Arrhénius (**Figure- 52**). Une excellente linéarité est observée, particulièrement de -33°C à 56°C . On trouve $E_{vit}=33$ kJ/mol. Cette valeur est nettement inférieure à l'énergie d'activation du système mesurée dans le régime de la cinétique chimique. Nos résultats se rapprochent à cet égard de ceux obtenus par Francilette et Guibe^[63] et montrent que le contrôle diffusionnel à $T=T_g$ est significatif.

La courbe de gélification a été calculée comme la courbe d'isoconversion correspondant à une conversion $\alpha_g=0,57$.

La **Figure- 54** représente le diagramme TTT du système étudié. La courbe d'isoconversion $\alpha=0,93$ correspond à la conversion maximale atteinte en pratique avec ce système. L'accord entre la courbe de gélification calculée et les temps de gel mesurés au Trombomat est satisfaisant. Enfin, la courbe de vitrification présente l'allure en forme de « S », classiquement observée avec les thermodurcissables.

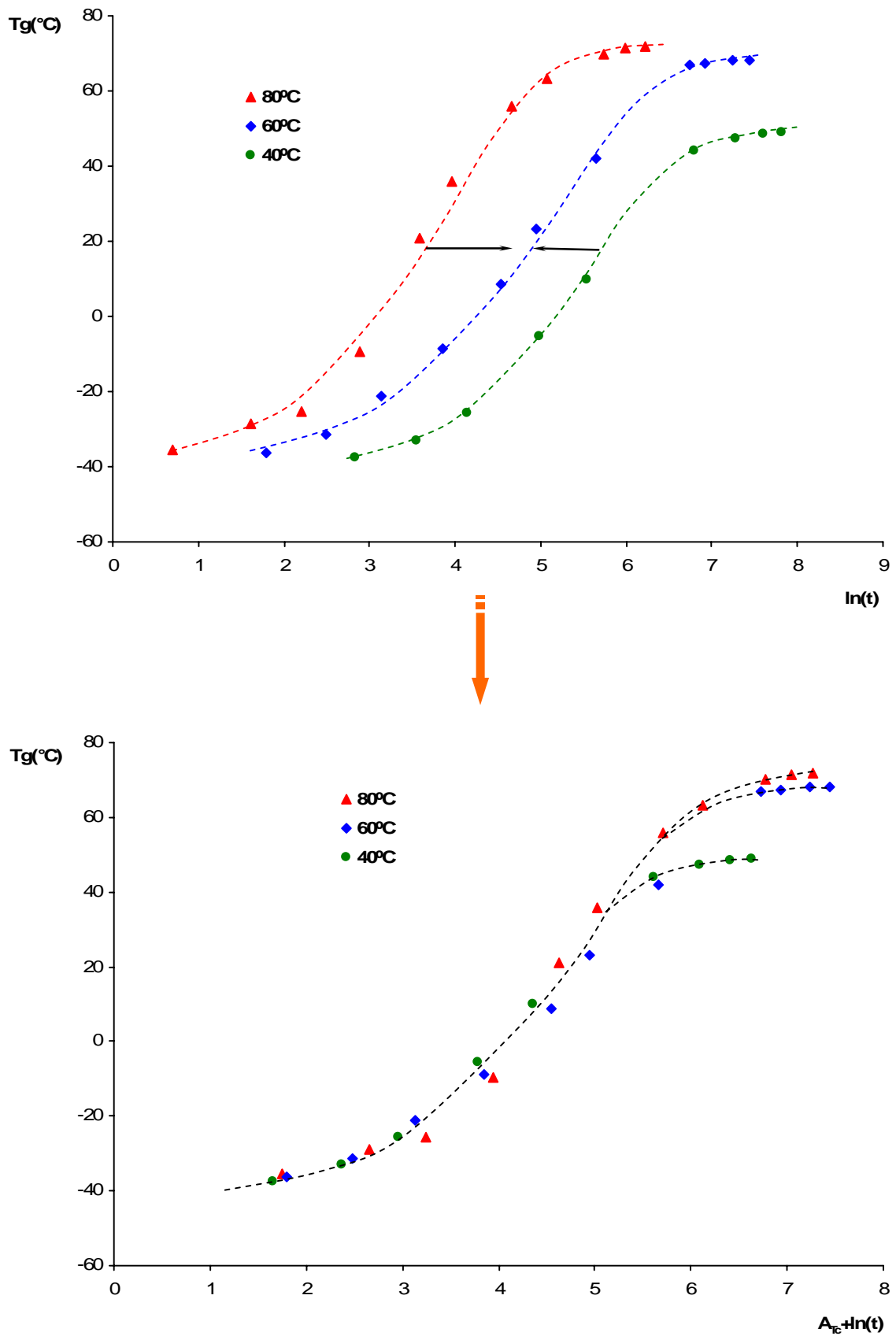


Figure- 53
 Superposition temps-température avec $T_r = 60^\circ\text{C}$

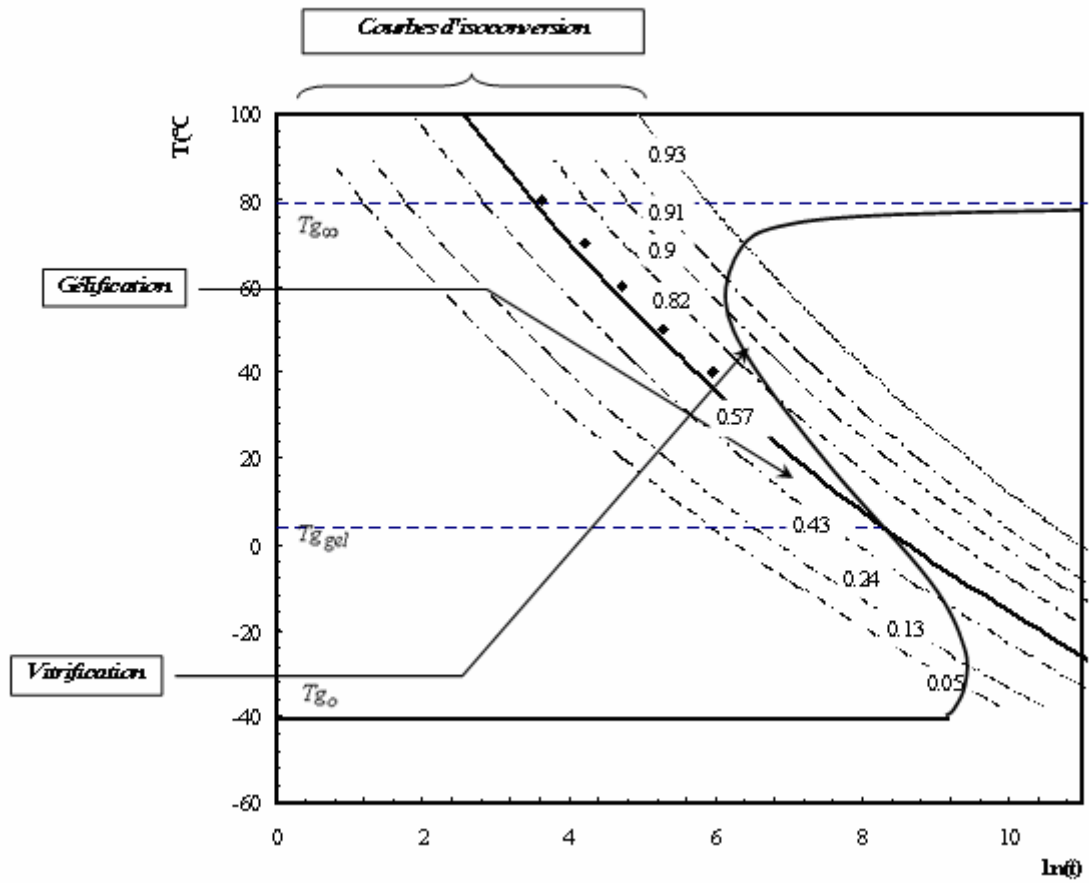


Figure- 54
Diagramme TTT du système époxy/amine (EP/D) étudié

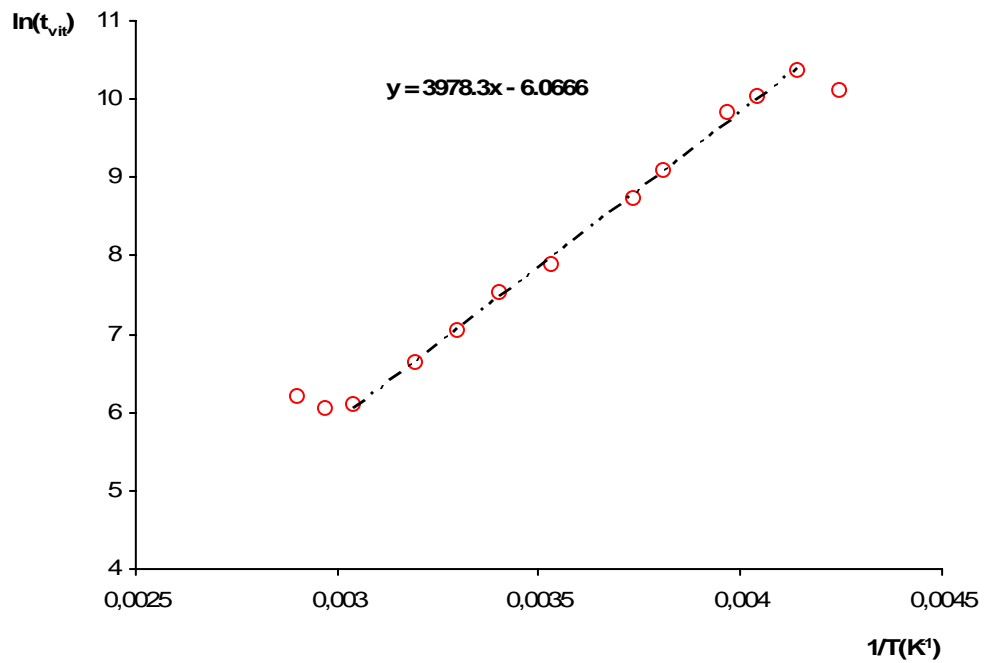


Figure- 55
Détermination de l'énergie d'activation de la vitrification

CONCLUSION

L'analyse cinétique d'un système commercial époxy/amine en présence du BPA en tant que le catalyseur externe a été effectuée par DSC, IR, Rhéologie.

La DSC s'avère être une méthode plus précise que la spectrométrie IRTF, en particulier lorsque le taux de conversion devient élevée (>0.7).

La réticulation du système étudié est parfaitement représentée par le modèle phénoménologique de Kamal et Sourour. La corrélation entre le modèle et les données expérimentales est encore meilleur en tenant compte de l'effet de diffusion. Malgré la présence d'un catalyseur externe dans le système étudié, le comportement autocatalytique est observé aux temps courts de réaction. Deux approches mécanistiques ont été développées en prenant en compte la particularité du système étudié : un modèle dérivé du mécanisme de Smith-Horie et un modèle basé sur des équilibres rapides (modèle FR) entre groupements époxy et hydroxyle précédant la réaction cinétiquement limitante de formation du complexe trimoléculaire époxy/amine/hydroxyle. Malgré la simplicité de ce mécanisme, le modèle FR conduit à des données cinétiques et thermodynamiques pertinentes. Ce modèle permet également de prédire les réticulations en mode non isotherme d'une manière beaucoup plus précise que le modèle SH. En particulier, le modèle FR permet de prédire les cinétiques de réticulation de système époxy-amine à différentes teneurs en BPA.

La dépendance de l'énergie d'activation avec la conversion a été déterminée par différentes procédures d'ajustement basées sur le principe isoconversionnel. La méthode isoconversionnelle non linéaire conduit à des valeurs pertinentes d'énergie d'activation qui révèlent bien la complexité du mécanisme réactionnel : l'énergie d'activation associée à la réaction époxy-amine catalysée par le BPA étant inférieure à l'énergie d'activation de la réaction auto catalytique, l'énergie d'activation augmente avec la conversion. Lorsque $\alpha > 0.5$, l'énergie d'activation diminue ce qui traduit le début des limites diffusionnelles. La prédiction des réticulations en mode isotherme est également développée sur la base de la relation E_a vs α déterminée à partir des données non isothermes. Parmi les méthodes isoconversionnelles proposées, la méthode non-linéaire isoconversionnelle donne là encore les résultats les plus fiables.

La température de transition vitreuse est un bon paramètre pour le contrôle de la structure moléculaire réticulée, nous avons confirmé la relation unique entre T_g et α indépendante de la température ainsi que de la concentration du catalyseur externe. Le diagramme TTT a été construit en se basant sur le principe de superposition temps-température des données DSC. L'énergie d'activation de la vitrification est de 33 kJ/mol nettement inférieure à la valeur E_a dans le régime contrôlé par la cinétique chimique. Ce résultat montre que le contrôle diffusionnel est déjà important à $T=T_g$. Enfin, le diagramme TTT construit dans une large variation de la température constitue un bon outil de prédiction de la réticulation. Bien que le diagramme TTT présente la réticulation en isotherme, il est possible d'envisager la réticulation en multiples étapes aux différentes températures (cycle de cuisson). Ce diagramme va nous aider dans la création des cycles de cuisson en optimisant les conditions de réticulation du système étudié (Chapitre IV).

REFERENCES

- [1] Shechter, L.; Wynstra, J., *J. Ing. Eng. Chem.*, (1956) **48**, 86.
- [2] Shechter, L.; Wynstra, J.; Kurkj, R. P., *Ing. Eng. Chem.*, (1956) **48**, 94.
- [3] Chapman, N. B.; Isaac, N. S.; Parker, R. E., *J. Chem. Soc.*, (1959), 1925.
- [4] Smith, I. T., *Polymer*, (1961) **2**, 95.
- [5] Ellis, B., *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*, Chapman & Hall: (1993).
- [6] Mijovic, J.; Fishbain, A.; J., W., *Macromolecules*, (1992) **25**, 979.
- [7] Denq, B. L.; Hu, Y. S.; Chen, L. W.; Chiu, W. Y.; Wu, T. R., *J. App. Polym. Sci.*, (1999) **74**, 229.
- [8] Kim, W. G.; Yoon, G.; Lee, J. Y., *J. App. Polym. Sci.*, (2001) **81**, 2711.
- [9] Gillham, J. K., *Polym. Eng. Sci.*, (1986) **26**, 1429.
- [10] Dimarzio, E. A., *J. Res. Natl. Bur. Std. Sect. A*, (1964) **68A**, 611.
- [11] Hale, A.; Macosko, C. W.; HBair, H. E., *Macromolecules*, (1991) **24**, 2610.
- [12] Barrere, C.; F., D., *Revue de l'institut français du pétrole*, (1997) **52**,
- [13] Horie, K.; Hiura, H.; Sawada, M.; Kambe, H., *J. Polym. Sci.*, (1970), 1357.
- [14] Pyun, E.; Sung, C. S. P., *Macromolecules*, (1991) **24**, 855.
- [15] Matejk, L.; Dusek, K., *Macromolecules*, (1989) **22**, 2902.
- [16] Byrne, C. A.; Hagnauer, G. L.; Schneider, N. S., *Polymer*, (1983) **4**, 206.
- [17] Riccard, C. C.; Williams, R. J. J., *J. App. Polym. Sci.*, (1986) **32**, 3445.
- [18] Heih, K. H.; Su, C. C.; Woo, E. M., *Polymer*, (1998) **39**,
- [19] Kamal, M. R.; Sourour, S., *Society of Plastics and Engineers*, (1972) **18**, 93.
- [20] Kamal, M. R.; Sourour, *Polym. Sci. and Eng.*, (1973) **13**, 59.
- [21] Mijovic, J.; Lee, C. H., *J. App. Polym. Sci.*, (1989) **38**, 2155.
- [22] Zvetkov, V. L., *Polymer*, (2002) **43**, 1069.
- [23] Ivankovic, M.; Incarnato, L.; Kenny, J. M.; Nicolais, L., *J. App. Polym. Sci.*, (2003) **90**, 3012.
- [24] Wisanrakit, G.; Gillam, J. K.; Enns, J. B., *J. App. Polym. Sci.*, (1990) **41**, 1895.
- [25] Wisanrakit, G.; Gillam, J. K., *J. App. Polym. Sci.*, (1990) **41**, 2885.
- [26] Mita, I.; Horie, K., *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. and Phys.*, (1987) **C27**, 91.
- [27] Rozenberg, B. A., *Adv. Polym. Sci.*, (1985) **75**, 113.
- [28] Huguenin, F. G. A. E.; Klein, M. T., *Ing. Eng. Chem.*, (1985) **24**,
- [29] Dusek, K., *Adv. Polym. Sci.*, (1986) **75**, 1.
- [30] Sanford, W. M.; McCullough, R. L., *J. Polym. Sci. Part B : Polym. Phys.*, (1990) **28**,
- [31] Matsuoku, S.; Quan, X.; Bair, H. E.; Boyle, D. S., *Macromolecules*, (1989) **22**, 4093.
- [32] Rabinowitch, E., *Trans. Faraday Soc.*, (1937) **33**, 1225.
- [33] Deng, Y.; Martin, G. C., *Macromolecules*, (1994) **27**, 5141.
- [34] Bueche, F., *J. Chem. phys.*, (1962) **36**, 2940.
- [35] Macedo, P. M.; Litoviz, T. A., *J. Chem. phys.*, (1965) **42**, 245.
- [36] Chung, H. S., *J. Chem. phys.*, (1966) **44**, 1365.

- [37] Doolittle, A. K., *J. Appl. Phys.*, (1951) **22**,
- [38] Vrentas, J. S.; Duda, J. L., *AIChE*, (1979) **25**, 1.
- [39] Williams, M. L.; Landel, R. F.; Ferry, J. D., *J. Am. Chem. Soc.*, (1955) **77**,
- [40] Chean, C. S.; Eamor, M. W., *J. Polym. Sci.: Part B : Polym. Phys.*, (1997) **35**, 2141.
- [41] Gordon, M.; Simpson, W., *Polymer*, (1961) **2**, 383.
- [42] Wisanrakit, G.; Gillam, J. K., *J. Coat. Technol.*, (1990) **62**, 35.
- [43] Chen, C. S.; Poehlein, G. W., *Polym. Eng. Sci.*, (1987) **27**, 788.
- [44] Xie, H.; Liu, B.; Sun, Q.; Yuan, Z.; Shen, J.; Cheng, R., *J. App. Polym. Sci.*, (2005) **96**, 329.
- [45] Barral, L.; Cano, J.; Lopez, J.; Lopez-Bueno, I.; Nogueira, P.; Torres, A.; Ramirez, C.; Abad, M. J., *Thermochim. Acta*, (2000) **344**, 127.
- [46] Jungang, G.; Deling, L.; Shigang, S.; Guodong, L., *J. App. Polym. Sci.*, (2002) **83**, 1586.
- [47] Naffakh, M.; Michel, D.; Jerome, D.; Gerard, J. F., *J. App. Polym. Sci.*, (2005) **96**, 660.
- [48] Cole, K. C.; Hechler, J. J.; Noel, D., *Macromolecules*, (1991) **24**, 3089.
- [49] Fournier, J.; Williams, G.; Duch, C.; Addridge, G. A., *Macromolecules*, (1996) **29**, 7097.
- [50] Roger, R. N.; Smith, L. C., *Anal. Chem.*, (1967) **39**, 1024.
- [51] Verchre, D.; Sautereau, H.; Pascault, J. P., *Macromolecules*, (1990) **23**, 725.
- [52] Morgan, R. J.; Mones, E. T., *J. App. Polym. Sci.*, (1987) **33**, 999.
- [53] Gonzalez, M.; Kindelan, M.; Cabanelas, J. C.; Baselga, J., *Macromol. Symp.*, (2003) **200**, 111.
- [54] Faga, F.; Burgo, S.; Nunez, E. R., *J. App. Polym. Sci.*, (2001) **82**, 3366.
- [55] Rocks, J.; Rintoula, L.; Vohwinkel, F.; Georgea, G.; Rintoula, L.; Vohwinkel, F.; George, G., *Polymer*, (2004) **45**, 6799.
- [56] Hada, D. K., *Epoxy Resins, Chemistry and Technology*, C. A. Marcel Dekker: New York, (1988).
- [57] Mertz, E.; Koenig, J. L., *Adv. Polym. Sci.*, (1986) **75**, 73.
- [58] Prime, R. B., *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Turi, E.: (1981).
- [59] Ghaemy, M.; Barghamadi, M.; Behmadi, H., *J. App. Polym. Sci.*, (2004) **94**, 1049.
- [60] Teil, H.; Page, S. A.; Michaud, V.; E., M. J. A., *J. App. Polym. Sci.*, (2004) **93**, 1774.
- [61] Nunez, L.; Taboada, J.; Fraga, F.; Nunez, M. R., *J. App. Polym. Sci.*, (1997) **66**, 1377.
- [62] Nunez, L.; Fraga, F.; Castro, A.; Nunez, M. R.; Villanueva, M., *Polymer*, (2001) **42**, 3581.
- [63] Guibe, C.; Francillette, J., *J. App. Polym. Sci.*, (1996) **62**, 1941.
- [64] Kim, M.; Kim, W.; Choe, Y. A.; Kim, S. D.; Park, J. M., *Polymer Bulletin*, (2003) **51**, 167.
- [65] Lee, J. Y.; Choi, H. K.; Shim, M. J.; Kim, S. W., *Thermochimica Acta*, (2000) **343**, 111.
- [66] Kenny, J. M., *J. Appl. Polym. Sci.*, (1994) **51**, 761.
- [67] Wang, C. S.; Lin, C. H., *J. App. Polym. Sci.*, (1999) **74**, 1635.
- [68] Sourour, S.; Kamal, M. R., *Thermochim. Acta*, (1976) **14**, 41.

- [69] Masood Siddiqi, H.; Dumon, M.; Eloundou, J. P.; Pascault, J. P., *Polymer*, (1996) **37(21)**, 4795.
- [70] Lopez, J.; Lopez-Bueno, I.; Nogueira, P.; Ramirez, C.; Abad, M. J.; Barral, L.; Cano, J., *Polymer*, (2001) **42**, 1669.
- [71] Dusek, K.; Bleha, M.; Lunak, S., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, (1977) **15**, 2393
- [72] Rozenberg, B. A., *Adv. Polym. Sci.*, (1986) **75**, 113.
- [73] Riccardi, C. C.; Adabbo, H. E.; Williams, R. J. J., *J. App. Polym. Sci.*, (1984) **29**, 2481.
- [74] Riccardi, C. C.; Fraga, F.; Dupuy, J.; Williams, R. J. J., *J. Appl. Polym. Sci.*, (2001) **82**, 2319.
- [75] Xu, L.; Fu, J. H.; Schlup, J. R., *J. Am. Chem. Soc.*, (1994) **116**, 2821.
- [76] Flammersheim, H. J., *Thermochim. Acta*, (1998) **310**, 153.
- [77] West, R.; Powell, D. L.; Lee, M. K. T.; Whatley, L. S., *J. Am. Chem. Soc.*, (1964) **86(16)**, 3227.
- [78] Enikolopiyan, N. S., *Pure and Appl. Chem.*, (1976) **48**, 317.
- [79] Kosky, P. G.; Silva, J. M.; Guggenheim, E. A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, (1991) **30**, 462.
- [80] Swier, S.; Van Mele, B., *Macromolecules*, (2003) **36**, 4424.
- [81] Vyazovkin, S.; Sbirrazzuoli, N., *Macromol. Rapid. Commun.*, (2000) **21**, 85.
- [82] Vyazovkin, S.; Sbirrazzuoli, N., *Macromolecules*, (1996) **29**, 1867.
- [83] Vyazovkin, S., *J. Therm. Anal.*, (1997) **49**, 1493.
- [84] Vyazovkin, S., *J. Comput. Chem.*, (1997) **18**, 393.
- [85] Vyazovkin, S., *International Journal of Chemical Kinetics*, (1996) **28**, 95.
- [86] Friedman, H., *J. Polym. Sci. C*, (1964-65) **6**, 183.
- [87] Doyle, C. D., *J. Appl. Polym. Sci.*, (1961) **5(15)** 285.
- [88] Doyle, C. D., *J. App. Polym. Sci.*, (1962) **6**, 639.
- [89] Flynn, J. H.; Wall, L. A., *J. App. Polym. Sci.*, (1966) **4**, 323.
- [90] Ozawa, T., *J. Therm. Anal.*, (1970) **2**, 301.
- [91] Doyle, C. D., *Nature*, (1965) **207**, 290.
- [92] Salla, M. J.; Ramis, X., *Polym. Eng. Sci.*, (1996) **36**, 835.
- [93] Sbirrazzuoli, N.; Vyazovkin, S.; Mititelu, A.; Sladic, C.; Vincent, L., *Macromol. Chem. Phys*, (2003) **204**, 1815.
- [94] Finzel, M.; Delong, J.; Hawley, M. C., *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, (1995) **33**, 673.
- [95] Vyazovkin, S. V.; Lesnikovich, A. I., *Thermochim. Acta.*, (1992) **203**, 177.
- [96] Nielsen, L. E., *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.*, (1969) **1**, 69.
- [97] Pascault, J. P.; Williams, R. J. J., *J. Polym. Sci. Part B : Polym. Phys.*, (1990) **28**, 85.
- [98] Grillet, A. C.; Galy, J.; Pascault, J. P., *Polymer*, (1989) **30**, 2094.

CHAPITRE III

| | | |
|---------------|---|------------|
| III-1. | PROBLEMATIQUE | 100 |
| III-2. | ETUDES EXPERIMENTALES | 103 |
| 2.1 | REACTIFS | 103 |
| 2.1.1 | Résine époxy | 103 |
| 2.1.2 | Durcisseur | 103 |
| 2.1.3 | Bisphénol A | 103 |
| 2.2 | CARACTERISATION DE LA RETICULATION EPOXY/AMINE EN PRESENCE DU BISPHENOL A-104 | |
| 2.1.4 | Détermination du temps de gel | 104 |
| 2.1.5 | Suivi de la cinétique de réticulation | 104 |
| 2.3 | PROCEDURES D'EXTRACTION DU BISPHENOL A | 106 |
| 2.4.1 | Extraction liquide/liquide (avant t_{gel}) | 106 |
| a. | Principe | 106 |
| b. | Protocole opératoire | 108 |
| 2.4.2 | Extraction solide/liquide (après temps de gel) | 108 |
| a. | Principe | 108 |
| b. | Protocole opératoire | 109 |
| 2.4 | DETERMINATION DE LA TENEUR DU BISPHENOL A EXTRAIT AU COURS DE RETICULATION | 111 |
| 2.4.1. | Par RMN 1H | 111 |
| a. | Principe | 111 |
| b. | Protocole opératoire | 113 |
| 2.4.2. | Par GC-MS | 114 |
| a. | Principe | 114 |
| b. | Protocole opératoire | 115 |
| III-3. | EFFETS DU BISPHENOL A DANS LES FORMULATIONS EPOXY/AMINE | 117 |
| 3.1 | EFFET CATALYTIQUE SUR LA RETICULATION EPOXY/AMINE | 117 |
| 3.1.1 | Analyse des thermogrammes en DSC | 117 |
| 3.1.2 | Etude de la gélification | 118 |
| 3.2 | EFFET DU BISPHENOL A SUR LA TG DU MATERIAU FINAL | 120 |
| 3.3 | DOSAGE DU BISPHENOL A AU COURS DE LA RETICULATION | 122 |
| 3.3.1 | Fiabilité de la procédure d'extraction du bisphénol A | 122 |
| a. | Extraction liquide-liquide (L-L) | 122 |
| b. | Extraction solide-liquide (S-L) | 122 |
| 3.3.2 | Corrélation entre les techniques d'analyse GC/MS et RMN | 123 |
| 3.3.3 | Mélanges époxy/bisphénolA | 127 |
| 3.3.4 | Mélanges époxy/amine/bisphénolA | 128 |
| | CONCLUSION | 133 |
| | RÉFÉRENCES | 134 |

III-1. PROBLEMATIQUE

Les résines époxy commerciales contiennent souvent des additifs ou agents modificateurs tels que catalyseur, diluant, élastomère.... Ces composés permettent soit de modifier les caractéristiques de la résine non réticulée (rhéologie, cinétique de réticulation) soit d'améliorer des propriétés finales du matériau (comportement mécanique...). Certaines formulations industrielles contiennent une certaine quantité de composés phénoliques en mélange avec le durcisseur. C'est le cas de la formulation utilisée au cours de ce travail.

La réticulation époxy/ amine en présence des composés phénoliques (cf chapitre II) est compliquée par la compétition des trois réactions principales et l'interaction entre trois groupements réactifs : époxy, amine et hydroxyle. Les composés phénoliques sont donneurs d'hydrogène et sont donc susceptibles de catalyser la réaction entre époxy et amine par formation d'un complexe trimoléculaire facilitant l'attaque de l'amine (Schéma- 1). Le même type de mécanisme explique le caractère autocatalytique des réactions époxy /amine, relié à l'accumulation des groupements hydroxyles générés durant la réticulation ^[1, 2].

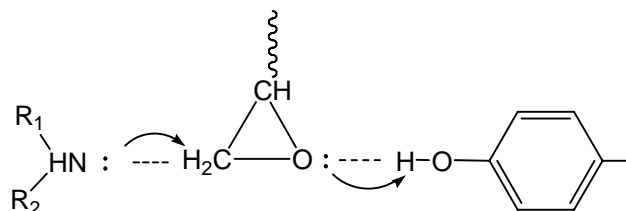


Schéma- 1

Complexe trimoléculaire (amine – époxy – phénol) indiquant l'effet catalytique du composé phénolique sur la réaction époxy/amine

La formation de liaisons éther par réaction entre les groupement époxy et hydroxyle au cours de la réticulation n'est significative que dans certaines condition : excès stoechiométrique en fonctions époxy, température de réticulation très élevée... ^[3] Il faut noter que l'amine tertiaire et le groupement hydroxyle peuvent accélérer la réaction d'éthérification. Dans ce cas, l'ouverture du cycle époxy intervient selon un mécanisme concerté faisant là encore intervenir un complexe trimoléculaire ^[4] (Schéma- 2 et Schéma- 3)

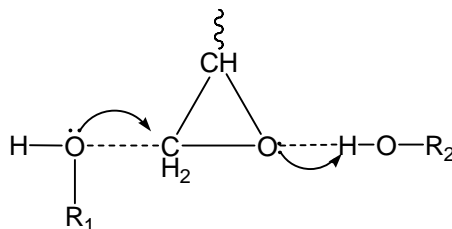
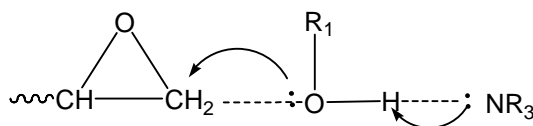


Schéma- 2

Complexe trimoléculaire indiquant l'effet catalytique du groupement hydroxyle sur la réaction d'éthérification ($R_1 = \text{or } \neq R_2$)

**Schéma- 3**

Complexe trimoléculaire indiquant l'effet catalytique de l'amine tertiaire sur la réaction d'éthérification
($R_1 = \text{or } \neq R_2$)

Ces deux schémas suggèrent que les composés phénoliques dans le système tertiaire époxy/amine/phénol peuvent être incorporés dans le réseau réticulé avec des liaisons éther aromatique (Schéma- 2 et Schéma- 3 avec $R_1 = \text{phényl}$).

Les composés phénoliques peuvent aussi accélérer la réaction d'éthérification des hydroxyles aliphatiques (présents dans le prépolymère époxy ou générés durant la réaction époxy/amine) avec les groupements époxy (Schéma- 2 avec $R_1 = \text{chaîne époxyde}$ et $R_2 = \text{phényl}$).

Les connaissances actuelles sur la réactivité des composés phénoliques avec les époxy et les systèmes époxy/amine n'ont que peu évolué depuis les travaux pionniers de Schechter^[3, 5]. Ces études ont été effectuées sur des composés modèles monofonctionnels qui permettent d'éviter la gélification du système réactionnel. Ainsi, des méthodes d'analyse conventionnelles faciles à mettre en œuvre permettent d'élucider le mécanisme de réaction. Les limites de cette approche résident dans l'extrapolation de tels résultats à des systèmes réels polyfonctionnels. En effet, la vitesse et le mécanisme de réaction observés pour les composés monofonctionnels ne sont pas forcément identiques aux résultats obtenus sur des systèmes réels polyfonctionnels (effets stériques plus importants pour ces derniers, notamment). Schechter a mis en évidence l'effet catalytique du phénol sur la réaction d'éthérification^[5] et sur la réaction amine/époxy^[3]. Ils ont également montré que la formation de groupements aryl éther par addition du phénol dépend étroitement de la présence ou non d'un catalyseur basique^[3] : sans catalyseur, le phénol réagit avec l'époxy seulement au delà de 200°C^[5] alors que la réaction du phénol avec l'époxy se produit à une vitesse raisonnable dès 50°C dans le mélange phénol-phényldiglycidyl éther- di-éthyle amine (ou N- méthyle aniline)^[3].

Certaines formulations commerciales contiennent une faible quantité de bisphénol A incorporée avec le durcisseur. La faible quantité (de 1 à 4%) de BPA dans ces formulations suggère que ce composé est utilisé essentiellement comme catalyseur de la réaction époxy/amine.

L'objectif de ce chapitre est de déterminer le type d'interactions entre le bisphénol A et le réseau époxy dans ces formulations commerciales complexes comportant un faible taux de bisphénol A : est il lié par des liaisons faibles de type liaisons hydrogène ou par des liaisons fortes de covalence ?

Cette étude permettra de savoir si les amines encombrées d'un système époxy/amine polyfonctionnel peuvent exercer un effet catalytique vis à vis de la réaction d'éthérification.

Il est important de savoir si le composé phénolique est relié chimiquement ou physiquement dans le réseau réticulé pour deux raisons principales :

- 1) L'incorporation chimique du phénol dans la résine réticulée peut modifier les propriétés physiques et/ou mécaniques du matériau final
- 2) L'activité toxicologique du bisphénol A doit être prise en compte si une quantité significative de bisphénol A n'est pas chimiquement liée au réseau.

Dès 1936, Doods et Lawson ont noté l'activité oestrogénique du BPA ^[6]. Plus récemment, du BPA extrait d'un récipient en polycarbonate a été détecté dans l'environnement^[7]. Du BPA a été également trouvé dans la salive de patients traité avec un enduit dentaire à base de résine DGEBA^[8]. Dans ces deux cas, le relargage du BPA est associé à l'hydrolyse du polymère.

La principale difficulté rencontrée dans le dosage du bisphénol A au cours de la réaction de réticulation provient de la faible proportion de BPA au sein des mélanges : la quantification du BPA nécessite une phase préliminaire de pré-concentration permettant de limiter les interférences des autres constituants du mélange lors de l'analyse en RMN ¹H et GC/ms. Ces techniques d'extraction seront développées dans la partie suivante.

L'évolution de la concentration en BPA au cours de la réaction de réticulation sera suivie dans deux systèmes polyfonctionnels : un système réactif époxy/jeffamine réticulé à 60°C et un système époxy/ diaminodiphenylsulphone (DDS) moins réactif réticulé à des températures plus élevées.

III-2. ETUDES EXPERIMENTALES

2.1 REACTIFS

2.1.1 Résine époxy

La résine commerciale EP fournie par REA Industrie est utilisée sans purification préalable. Les caractéristiques de cette résine ont été détaillées au chapitre I. L'équivalent époxy déterminé par voie chimique a été utilisé pour cette étude. Les caractéristiques de la résine **EP** sont résumées dans le **Tableau- 1**.

2.1.2 Durcisseur

Les caractéristiques de l'amine aliphatique de type jeffamine (JEFF) (Aldrich, 97%) et de la diaminodiphénylsulphone (DDS) utilisées pour cette étude sont regroupées dans le **Tableau- 1**.

Contrairement à la jeffamine, la DDS est solide à température ambiante ($T^{\circ}_f = 176^{\circ}\text{C}$). Pour faciliter l'homogénéisation de la DDS dans la résine époxy, les deux composants du mélange ont été préchauffés à une température voisine de 100°C . Il faut remarquer que les réseaux époxy à base d'amine aromatique ont une dureté, une résistance thermique et mécanique supérieure aux systèmes à base d'amine aliphatique. Les réseaux époxy à base d'amine aromatique ont une T_g élevée et sont en général plus fragiles et cassants que leurs homologues à base d'amine aliphatique^[9].

2.1.3 Bisphénol A

Le (4,4-dihydroxydiphényl)2,2- propane est plus connu sous le nom de bisphénol A (BPA). 99.9% de la production de BPA est utilisée comme produit intermédiaire dans la fabrication du polycarbonate et des résines époxy. Une quantité plus confidentielle de BPA est utilisée pour des usages spécifiques tels que catalyseur, plastifiant...

Dans cette étude, afin de se rapprocher des conditions des systèmes commerciaux polyfonctionnels, la proportion de BPA (Aldrich 97%) dans les mélanges n'est que de 4% en masse. A température ambiante, le BPA est solide ($T^{\circ}_f = 150^{\circ}\text{C}$) et sensible à la photooxydation^[10]. La solubilité du BPA dans l'eau est comprise entre 120 et 300 mg/l à 20°C ^[11]. Le BPA contient 2 groupements hydroxyles acides ($\text{pK}a_1 = 9,6$ et $\text{pK}a_2 = 10,2$) qui assurent une solubilité élevée en milieu alcalin^[12]. Le BPA est également soluble dans plusieurs solvants organiques tels que l'éther diéthylique, le méthanol ou le dichlorométhane.

Afin de faciliter l'homogénéisation des mélanges, le BPA est mélangé au durcisseur amine (cas de la jeffamine) ou au mélange époxy / amine préchauffé à 100°C (cas de la DDS) en le broyant activement à l'aide d'un pilon.

Toutes les autres substances chimiques utilisées lors de cette étude de dosage du BPA sont des produits de qualité analytique fournis par Aldrich.

2.2 CARACTERISATION DE LA RETICULATION EPOXY/AMINE EN PRESENCE DU BISPHENOL A

2.1.4 Détermination du temps de gel

Afin d'estimer le temps de gel (t_{gel}), la viscosité du mélange réactionnel a été suivie en adoptant le même protocole que celui décrit dans le chapitre II. Après le temps de gel, la fraction d'insolubles devient élevée. La méthode d'extraction du BPA sera donc fortement dépendante de l'état gélifié ou non du mélange réactionnel.

2.1.5 Suivi de la cinétique de réticulation

Le suivi de la cinétique de réticulation a été effectué en DSC en adoptant la même procédure que pour le système résine EP/D (chapitre II). Les conditions des analyses DSC sont résumées dans le **Tableau- 2**

Tableau- 2 permet également de visualiser la nature des différents mélanges étudiés ainsi que les conditions de traitement thermique des différents mélanges.

Tableau- 1
Caractéristiques de la résine 550 (REA Industrie) de Jéffamine, DDS, BPA (Aldrich)

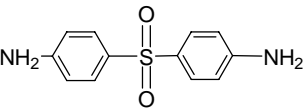
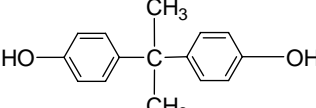
| Composant | EP | Jeffamine | DDS | BPA |
|-----------------------------|----------------------------------|--|---|---|
| Structure moléculaire | DGEBA (35%) DGEBF (65%) | $H_2N-CH_2-CH_2-(O-C_3H_6)_n-CH_2-CH_2-NH_2$ |  |  |
| Température caractéristique | $T^{\circ}_{dég} > 200^{\circ}C$ | $T^{\circ}_{éb} = 124^{\circ}C$ | $T^{\circ}_{f} = 176^{\circ}C$ | $T^{\circ}_{f} = 155^{\circ}C$ |
| Equivalent | $E_{ep} = 174$ g | $E_{N-H} = 100$ g | $E_{N-H} = 62$ g | $E_{O-H} = 114$ g |
| Aspect | Liquide visqueux | liquide | solide | solide |
| Acide/base | - | Base | Base | Acide |
| solvants organiques | Ether, méthanol, acétonitrile | Ether, méthanol, acétonitrile.... | - | Méthanol, dichlorométhane |

Tableau- 2
Conditions opératoires des essais en DSC

| Objectif | Système | Ratio d'équivalent (epoxy/NH/OH) | Programme |
|------------------------------|-------------|----------------------------------|---|
| ΔH_{totale} | EP/JEFF | 1/1 | De 30°C à 250°C (10K/min) |
| | EP/JEFF/BPA | 1/1/0.076 | |
| | EP/DDS | 1/1 | De 70°C à 250°C (1K/min) |
| | EP/DDS/BPA | 1/1/0.076 | |
| $T_{g_{max}}^*$ | EP/JEFF | 1/1 | 1 ^{er} balayage de 30°C à 200°C (10K/min) 2 ^{ème} balayage de 30°C à 150°C (10K/min) |
| | EP/JEFF/BPA | 1/1/0.076 | |
| | EP/DDS | 1/1 | 1 ^{er} balayage de 70°C à 270°C (1K/min) 2 ^{ème} balayage de 70°C à 200°C (10K/min) |
| | EP/DDS/BPA | 1/1/0.076 | |
| | EP/BPA | 1/1 | 1 ^{er} balayage de 20°C à 200°C (10K/min) 2 ^{ème} balayage de 0°C à 80°C (10K/min) |
| $\alpha, \frac{d\alpha}{dt}$ | EP/JEFF | 1/1 | Isotherme à 60°C |
| | EP/JEFF/BPA | 1/1/0.076 | |
| | EP/DDS | 1/1 | Isotherme à 100°C, 150°C ou 200°C |
| | EP/DDS/BPA | 1/1/0.076 | |

(*) $T_{g_{max}}$ est déterminée au deuxième balayage

2.3 PROCEDURES D'EXTRACTION DU BISPHEENOL A

L'existence du BPA est envisagée au cours de la réticulation de trois formulations différentes : EP/BPA (1/0.076) EP/JEFF/BPA (1/1/0.076) à 60°C et EP/DDS/BPA (1/1/0.076) à 100°C, 150°C, 200°C en condition isotherme. Le dosage du bisphénol A nécessite une procédure d'extraction qui dépend de l'état physique du système. Deux procédures sont proposées. Avant t_{gel} , le mélange est totalement organo-soluble. La difficulté principale dans ce cas consistera à extraire sélectivement le BPA du mélange réactionnel pour permettre sa quantification ultérieure.

Après t_{gel} , les molécules libres de BPA sont immobilisées dans un réseau réticulé : la difficulté principale sera alors d'obtenir un rendement d'extraction du BPA optimal (idéalement de 100%).

2.4.1 Extraction liquide/liquide (avant t_{gel})

a. Principe

Le bisphénol A a été extrait en deux étapes.

La première étape vise à éliminer globalement la résine époxy en faisant intervenir deux phases distinctes : la phase organique éther qui extrait la résine époxy et la phase aqueuse alcaline qui dissout le BPA et l'amine hydrosoluble. Il faut noter que la solubilité du bisphénol A dans l'eau est très faible, mais il est totalement dissous en milieu alcalin en réagissant rapidement avec une base comme la soude :

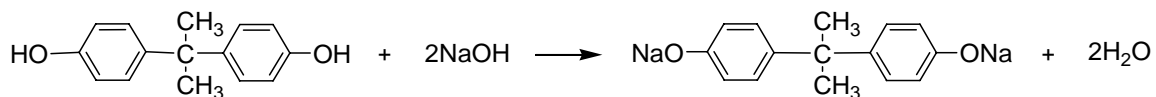


Schéma- 4

Réaction du BPA en présence de soude

On note également que la soude doit être en large excès par rapport au BPA (au moins 10 fois en excès par rapport au ratio stoechiométrique dans la solution sans NaCl et 30 fois dans la solution de NaCl 100 g/L) (**Tableau- 3**).

Tableau- 3
Influence du ratio NaOH/BPA sur le rendement d'extraction*

| | Ratio NaOH/BPA | Rendement d'extraction (%) |
|--------------|----------------|----------------------------|
| Sans NaCl | 1 | 70% |
| | 5 | 95% |
| | 10 | 99% |
| NaCl 100 g/L | 3 | 36% |
| | 10 | 80% |
| | 30 | 100% |

* résultats obtenus sur des mélanges sans amine ni époxy

Parmi les solvants de l'époxy, le diéthyl éther est le plus approprié car, contrairement au méthanol ou à l'acétonitrile, il permet une extraction liquide/liquide avec l'eau. De plus, des essais préliminaires ont montré que l'époxy est plus soluble dans l'éther diéthylique que dans le toluène, le dichlorométhane ou le benzène.

La deuxième étape consiste à séparer le BPA de la solution aqueuse BPA/amine obtenue lors de l'étape précédente. La méthode adoptée consiste à acidifier la solution aqueuse BPA/amine avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique : l'amine reste alors en phase aqueuse sous forme de sels d'ammonium (Schéma- 5) alors que le BPA non ionisé (Schéma- 6) peu soluble en milieu acide, provoque l'opacification de la solution. Le BPA est alors facilement extrait avec un solvant organique approprié. Le toluène, l'hexane et le dichlorométhane ont été testés comme solvants d'extraction. Avec le dichlorométhane, le rendement de récupération du BPA atteint à peu près 100%, après seulement 2 extractions successives.

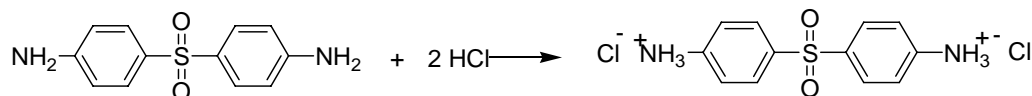


Schéma- 5

Réaction du DDS en présence d'acide

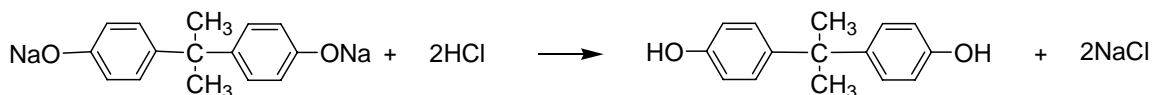


Schéma- 6

Réaction de récupération du bisphénol A

Les essais expérimentaux montrent que la force ionique de la solution aqueuse est une des clés importantes qui conditionne le rendement d'extraction du BPA et l'efficacité de la séparation. La force ionique est ajustée par addition de chlorure de sodium.

Lors de la première étape, une concentration de 100g/L de NaCl dans la phase alcaline s'avère suffisante pour limiter la présence de la résine époxy dans la phase aqueuse. En effet, avec une solution aqueuse alcaline de NaCl 100g/l, la phase aqueuse contenant BPA est moins

opaque et environ 95% de la résine époxy (déterminé par pesée) se trouve dans la phase étherée après extraction.

Par ailleurs, une concentration de NaCl à 200 g/L est nécessaire dans la phase acide lors de la 2^{ème} étape pour relarguer totalement le BPA dans le dichlorométhane (**Tableau- 4**).

Tableau- 4
Influence de la concentration en NaCl sur le rendement d'extraction (2^{ème} étape)

| NaCl | Rendement d'extraction (%) |
|---------|----------------------------|
| 100 g/L | 93,9% |
| 150 g/L | 95,1% |
| 200 g/L | 99,8 % |

L'optimisation des conditions opératoires nous permet de déduire la procédure détaillée ci-après.

b. Protocole opératoire

Dans 1g du mélange (résine/durcisseur/catalyseur), on ajoute 20 mL d'éther en agitant le système pendant 2 minutes afin d'homogénéiser et de solubiliser les différents composés. On verse ensuite 20 mL d'une solution aqueuse de soude (300 mmol/L) et 2g de chlorure de sodium NaCl (pour obtenir une concentration de 100g/l). On agite vivement ce mélange pendant 5 min puis on laisse au repos afin d'extraire la phase aqueuse plus dense que l'éther. On acidifie cette dernière jusqu'à un pH voisin de 1 en ajoutant goutte à goutte une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 10% en masse. On ajoute ensuite environ 6 g de NaCl (~ 200g/L) puis 20 mL de dichlorométhane. Ainsi, après 5 minutes d'agitation, on obtient deux phases, la phase inférieure étant cette fois-ci la phase organique. Afin de récupérer le maximum de bisphénol A, on réitère cette opération. L'ensemble des phases organiques est alors séché sur sulfate de magnésium anhydre. Enfin, on évapore le solvant à l'évaporateur rotatif jusqu'à masse constante. Le **Schéma- 7** résume étape par étape la procédure d'extraction.

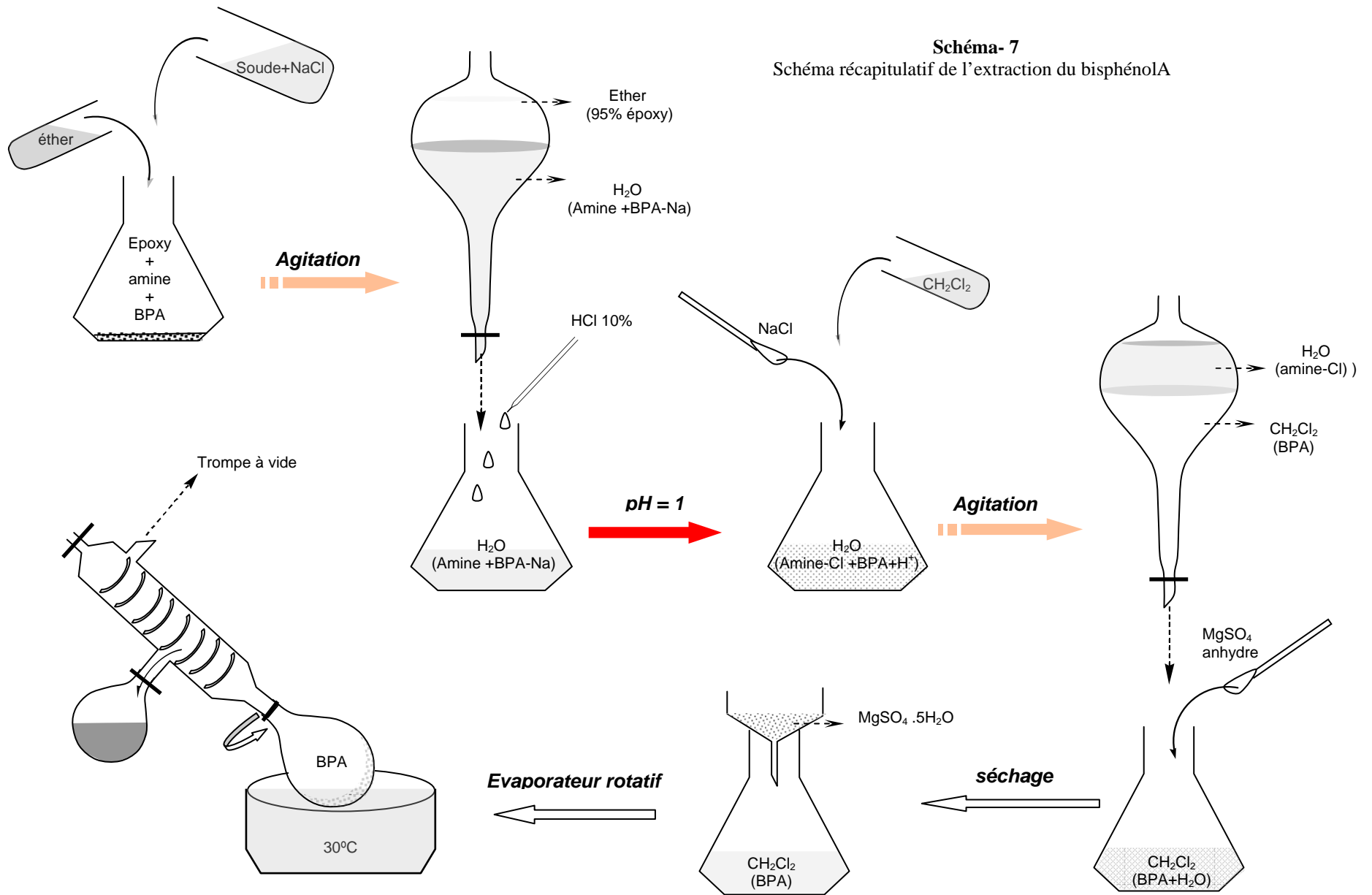
2.4.2 Extraction solide/liquide (après temps de gel)

a. Principe

Pour récupérer les molécules du bisphénol A emprisonnées dans le réseau tridimensionnel, la résine gélifiée est réduite en poudre fine par cryobroyage à la température de l'azote liquide afin d'augmenter la surface d'échange entre le solvant du BPA et la résine. Les solvants du BPA testés sont le méthanol, l'acétonitrile et le dichlorométhane. La fraction de chaînes solubles après le temps de gel n'est pas négligeable dans tous les cas mais ne perturbe pas la caractérisation de la teneur en BPA. Des essais préliminaires effectués sur le système EP/D nous ont permis de déterminer le temps minimal pour extraire totalement le bisphénol A qui est de l'ordre de 48 heures.

b. Protocole opératoire

On cryobroie une quantité comprise entre 1g et 5 g du système EP/DDS ou JEFF/BPA réticulé au temps $t > t_{gel}$. On récupère des poudres desquelles on extrait le bisphénol A n'ayant pas réagi par agitation pendant 48 heures à l'abri de la lumière dans le méthanol. On filtre alors le mélange et on évapore le méthanol à l'évaporateur rotatif.



2.4 DETERMINATION DE LA TENEUR DU BISPHENOL A EXTRAIT AU COURS DE RETICULATION

La teneur en BPA a été déterminée par deux méthodes : la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du proton et la chromatographie gazeuse couplée avec la spectroscopie de masse (GC/MS) afin d'obtenir plus rapidement des résultats avec une fiabilité convenable.

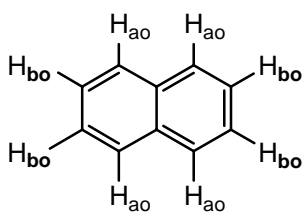
2.4.1. Par RMN ^1H

a. Principe

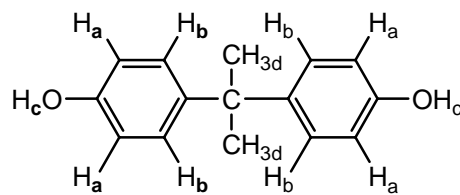
Même si la RMN ^1H est une méthode généralement dédiée à l'analyse structurale, lorsque les signaux à analyser sont bien distincts des signaux d'un étalon connu, il est possible d'accéder à la composition du mélange. La RMN quantitative se base sur le rapport des aires des pics du composé à doser et de l'étalon.

Le naphthalène (NPL) a été choisi comme étalon interne car les protons aromatiques du NPL ont des déplacements chimiques voisins, mais bien distincts de ceux du BPA. De plus, ce composé n'est pas censé établir d'interaction particulière avec le BPA.

Le spectre RMN ^1H et l'attribution de chacun des signaux d'un mélange NPL/BPA à ratio molaire de 1/1 est enregistré dans la **Figure- 1** .



Naphtalène



Bisphénol A

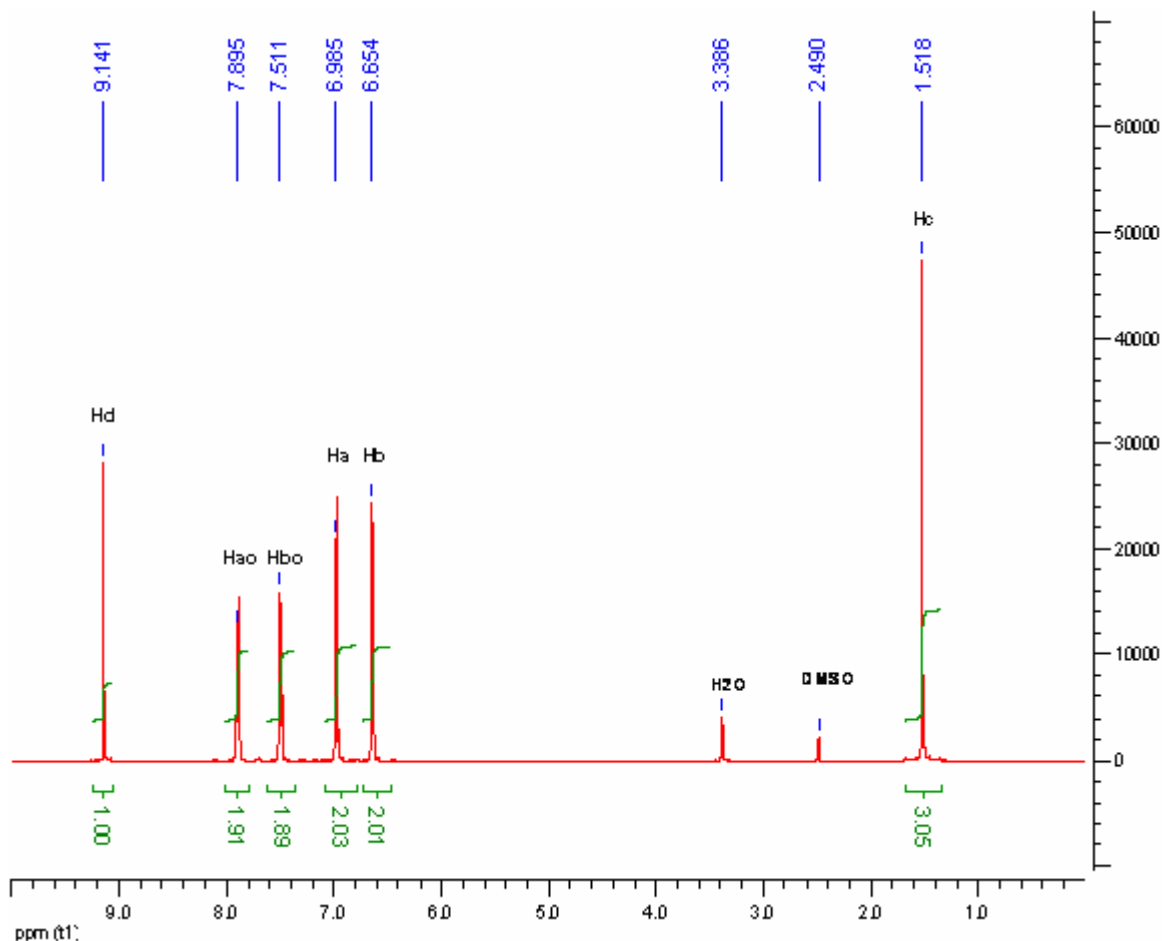


Figure- 1
Spectre RMN H^1 d'un mélange bisphénol A/naphtalène (1/1)

Les écarts constatés entre valeurs mesurées et valeurs théoriques des intégrales sont systématiquement inférieurs à 7% (5% dans le cas de la **Figure- 1**). L'erreur de mesure devient par contre plus élevée s'il existe un résidu important de la résine (voir la partie 3.3.1). Dans un souci de reproductibilité des résultats, toutes les analyses ont été effectuées dans les mêmes conditions : paramètres d'acquisition, nature du solvant deutéré (DMSO) et concentration de l'étalon interne. La droite de calibration de la **Figure- 2** indique que le rapport des intégrales entre les protons aromatiques du BPA et ceux du naphtalène est systématiquement légèrement supérieur aux valeurs théoriques (pente < 1).

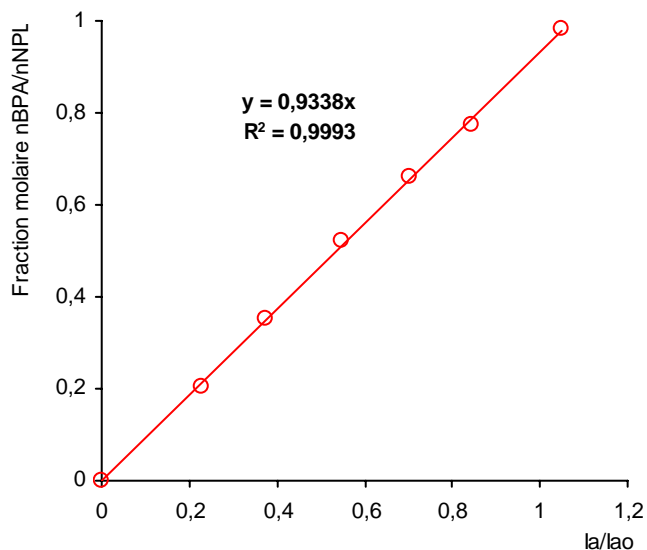


Figure- 2

Courbe de calibration du dosage du bisphénol A par RMN en utilisant le naphthalène comme étalon interne

Cet écart a été pris en compte dans le calcul de la quantité présente de bisphénol A en fonction de la masse de naphthalène ajoutée :

$$m_{\text{BPA}} = 4 \times m_{\text{NPL}} \cdot 0,9338 \times \frac{I_a}{I_{a_0}} \times \frac{M_{\text{BPA}}}{M_{\text{NPL}}}$$

Avec M la masse molaire :

$$M_{\text{BPA}} = 228,29 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{NPL}} = 129,2 \text{ g/mol}$$

b. Protocole opératoire

Le bisphénol A extrait à partir de 1g de mélange résine/amine/BPA contenant au maximum 40 mg de bisphénol A est dilué dans 2 ml de méthanol. Un volume de 1ml est ensuite filtré et divisé en 2 portions de 500 μL . Le résidu obtenu après avoir évaporé le méthanol contenu dans la première portion (<10 mg de BPA) est solubilisé dans 600 μL de DMSO deutéré contenant environ 6 mg de naphthalène ($\cong 1\%$). L'analyse RMN ^1H est rapidement effectuée à température ambiante. La deuxième portion de 500 μL est conservée dans un récipient hermétique et à l'abri de la lumière avant d'être analysée par GC/MS (voir 2.4.3) dans un laps de temps n'excédant pas 24 heures.

2.4.2.

Par GC-MS

La technique GC-MS a été utilisée récemment pour analyser des solutés phénoliques directement^[13], et indirectement, après les avoir transformés en dérivés silylés^[14]. L'incorporation du groupement silyle dans le composé phénolique apporte une meilleure reproductibilité, sensibilité et résolution. Ce travail n'est pas destiné à l'analyse des solutés polaires ou des mélanges complexes de composés phénoliques dont les structures chimiques sont similaires. L'analyse des produits d'extraction (L-L et L-S) a donc été effectuée sans silylation préalable. Afin de ne pas endommager la colonne chromatographique, il faut veiller à injecter des solutions exemptes de résidus de résine époxy non volatile.

a. **Principe**

La chromatographie en phase gazeuse (GC) permet de séparer les constituants d'un mélange en les partageant entre deux phases. L'une de ces phases est un liquide stationnaire uniformément réparti sous forme d'une pellicule mince sur un solide inerte de grande surface spécifique, tandis que l'autre phase est un gaz mobile qui s'écoule au travers de la phase stationnaire. Le spectromètre de masse associée (SM) permet d'obtenir le spectre de masse de chacun des constituants, et bien souvent de les identifier en fonction du rapport m/q (masse/charge) de leurs différents fragments.

Une fois identifié (s) le (ou les) soluté (s) intéressant (s), le chromatogramme permet aussi une analyse quantitative grâce à la relation :

$$m_i = K_i \times A_i$$

m_i : masse du soluté i injecté

A_i : aire du pic représentant ce soluté

K_i : coefficient de proportionnalité

Il est donc nécessaire de déterminer pour chaque soluté la valeur de K_i . K_i dépend en outre du débit gazeux, de la température du détecteur ainsi que de l'intensité du courant qui le traverse. Il est impossible avec les chromatographes courants de calculer le coefficient de proportionnalité par mesure directe de l'aire du pic enregistré quand on introduit une masse connue de soluté. Les seringues d'injection ne permettent pas de repérer le volume d'échantillon avec une précision suffisante. Les mesures quantitatives en GC/MS sont donc souvent basées sur l'utilisation d'un étalon interne présentant un temps de rétention différent du ou des composés à caractériser.

Dans cette méthode, on compare le pic à évaluer (bisphénol A) au pic du naphthalène, les deux composés étant introduits en proportion connue dans le mélange à analyser.

$$\frac{[\text{BPA}]}{[\text{NPL}]} = k \times \frac{A_{\text{BPA}}}{A_{\text{NPL}}}$$

où $k = \frac{K_i}{K_{ref}}$ est une constante à définir.

b. Protocole opératoire

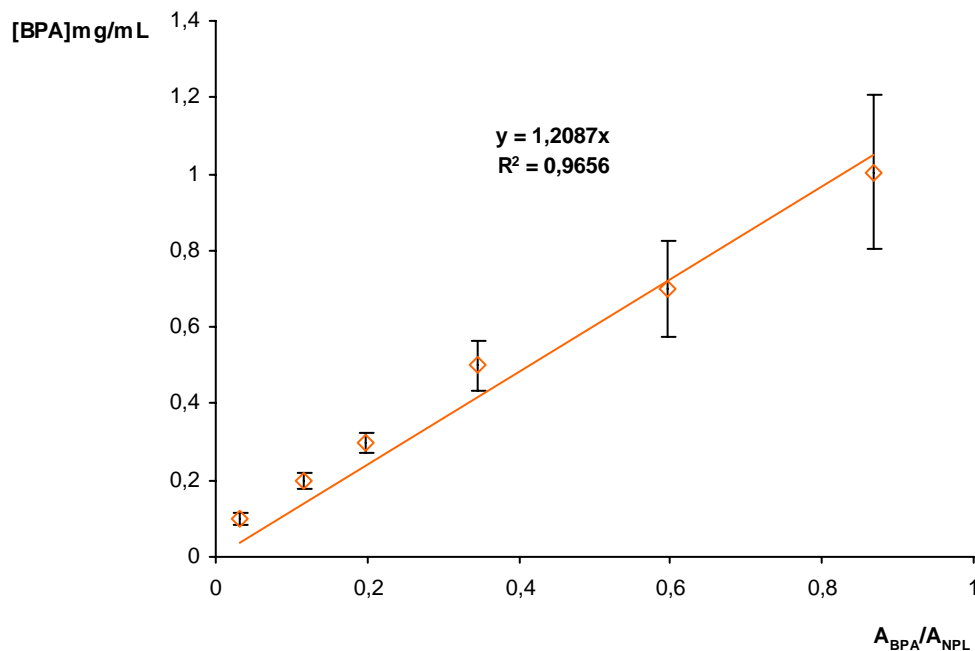
L'appareillage comprend un chromatographe de type HP 6890 séries GC et un spectromètre de masse HP 6890 séries MSD. Quelques essais préliminaires nous ont permis de définir les conditions optimales en terme de résolution, sensibilité et durée d'expérience. Les deux signaux du naphtalène et du BPA sont parfaitement résolus et chaque analyse est effectuée en moins de 8 minutes :

- Gaz porteur (Helium) – débit de 1mL/min
- Colonne (30m x 0,25mm x 0,25µm)
- Injecteur – T°C=270°C
- Volume injecté – 1µL
- Split ratio – 250/1
- Programme du four :

| | | |
|------------------|------------------|----------|
| T°C initiale | 150°C | 2 min |
| Rampe à 30°C/min | De 150°C à 280°C | 4,33 min |
| T°C finale | 280°C | 1 min |
| Temps total | | 7,33 min |

- Interface – T°C = 300°C
- Energie d'ionisation – 70 eV
- MS – mode de balayage de m/z = 33 à 550
- Délai du solvant – 2 min
- Etalon interne (naphtalène) – [NPL] = 0,5 mg/mL

Une courbe de calibration a été construite dans une gamme de concentration en BPA comprise entre 0,1 et 1 mg/mL (**Figure- 3**).

**Figure- 3**

Courbe de calibration du dosage du bisphénol A par GC-MS en utilisant le naphthalène comme étalon interne

La deuxième portion de 500 μ L (obtenue en 2.4.1. b) contenant au maximum 10 mg de BPA est complétée avec du méthanol dans une fiole jaugée de 10mL. On effectue au moins 5 injections et on calcule la masse moyenne de bisphénol A dans le mélange selon l'équation suivante :

$$m_{BPA_{moyen}} = 4 \times 10 \times 1,2087 \cdot \left(\frac{A_{BPA}}{A_{NPL}} \right)_{moyen}$$

III-3. EFFETS DU BISPHENOL A DANS LES FORMULATIONS EPOXY/AMINE

3.1 EFFET CATALYTIQUE SUR LA RETICULATION EPOXY/AMINE

3.1.1 Analyse des thermogrammes en DSC

Les traitements des thermogrammes en DSC sont effectués en adoptant la même procédure que celle définie au chapitre II. L'effet du BPA sur la cinétique de réaction des deux formulations envisagées, à base soit de jeffamine soit de DDS est identique. Nous ne présenterons ici que les résultats relatifs à la jeffamine.

Le signal de flux thermique est exprimé dans les deux cas (avec ou sans BPA) par unité de masse de mélange EP/jeffamine.

L'effet catalytique du bisphénol A a été mis en évidence en mode dynamique (**Figure- 4**) et en conditions isothermes (**Figure- 5**)

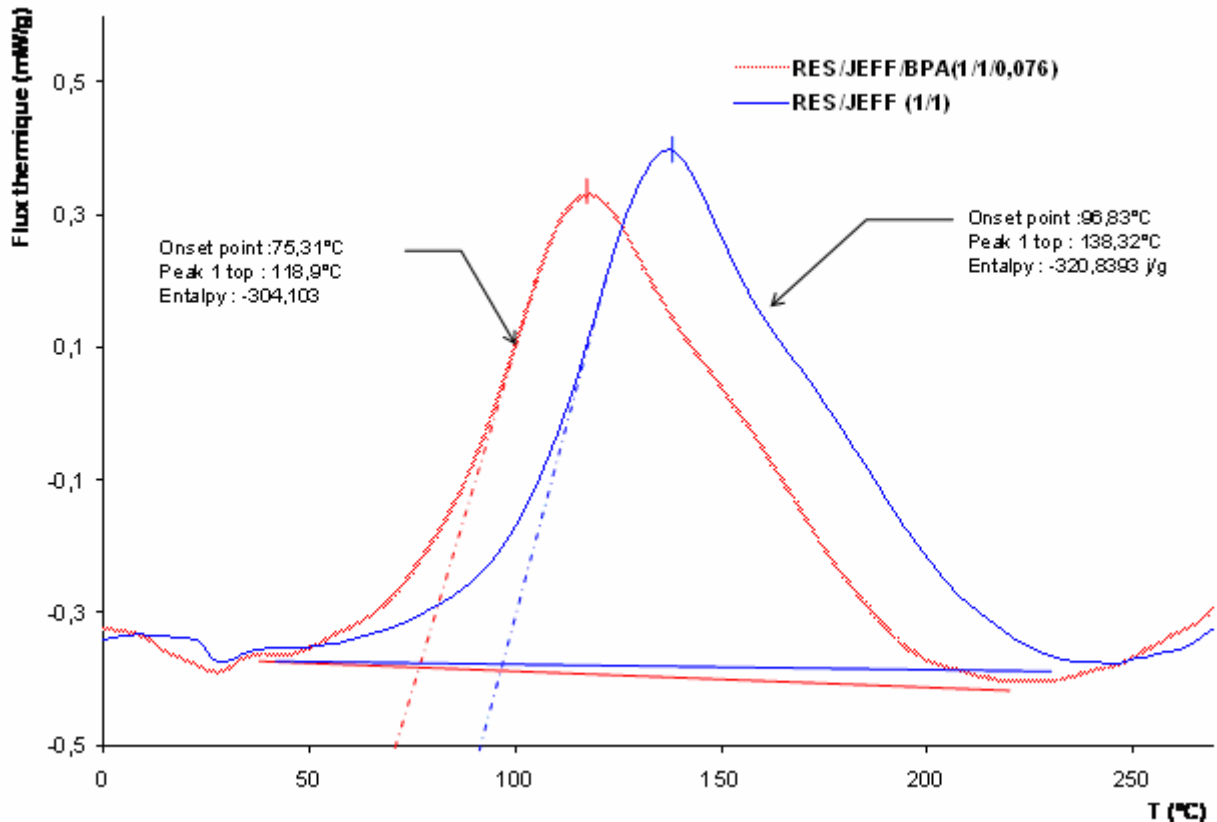


Figure- 4

Thermogrammes obtenus à une vitesse de balayage de 10K/min montrant l'effet catalytique du BPA

L'exothermie de la réaction est sensiblement plus faible en présence de BPA : 321 J/g pour le mélange EP/JEFF et 304 J/g pour le mélange EP/JEFF/BPA. Cet écart est en partie dû à la

fusion du BPA ($T_f = 150^\circ\text{C}$) qui se produit simultanément aux réactions de réticulation. A partir de l'enthalpie de fusion du BPA (ΔH_f du BPA = 136J/g déterminée par une mesure DSC indépendante), on peut recalculer l'exothermicité de réticulation dans le mélange EP/JEFF/BPA : on trouve une valeur corrigée de 316 J/g qui reste néanmoins légèrement inférieure à l'exothermicité du mélange EP/JEFF.

L'effet accélérateur du BPA est également mis en évidence dans les conditions isothermes de réticulation (Figure- 5). La vitesse maximale de la réaction est environ deux fois supérieure en présence de BPA. De façon prévisible, cette vitesse maximale est atteinte plus rapidement avec le BPA. Il est également intéressant de constater que le BPA ne supprime pas totalement le caractère autocatalytique de la réaction époxy/amine car la vitesse maximale de la réaction ne correspond pas au temps zéro.

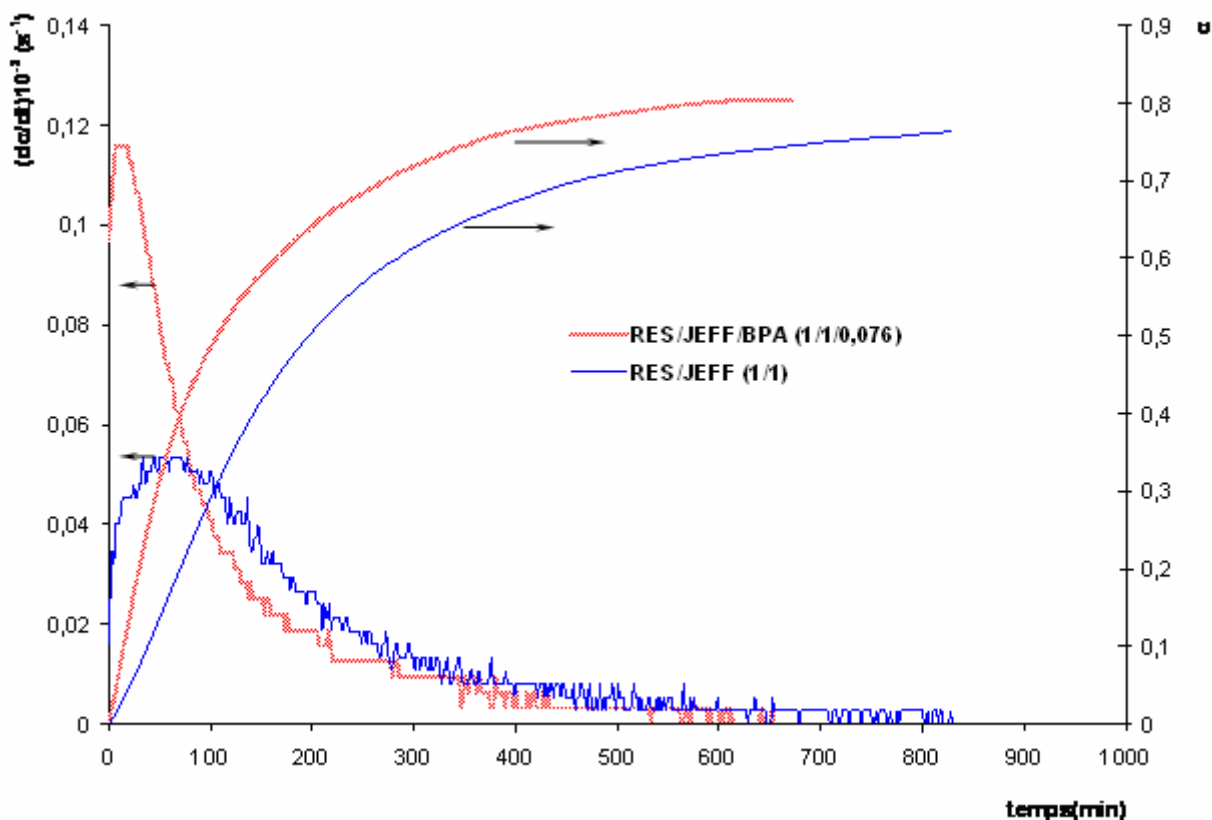


Figure- 5
Effet catalytique du BPA en conditions isothermes

3.1.2

Etude de la gélification

La Figure- 6 représente l'évolution de la viscosité (déterminée avec le suiveur de réticulation Trombotat) et du taux de conversion (obtenu par DSC) en fonction de la durée de réticulation à 60°C pour le système EP/JEFF, en absence et en présence de bisphénol A. On note que le BPA induit une diminution importante du temps de gel. La conversion atteinte au temps de

gel correspond à une valeur d'environ 0,44 dans les deux cas. Ce résultat suggère que le BPA induit un effet accélérateur prononcé, mais ne modifie pas de façon significative la nature du réseau polymère au temps de gel.

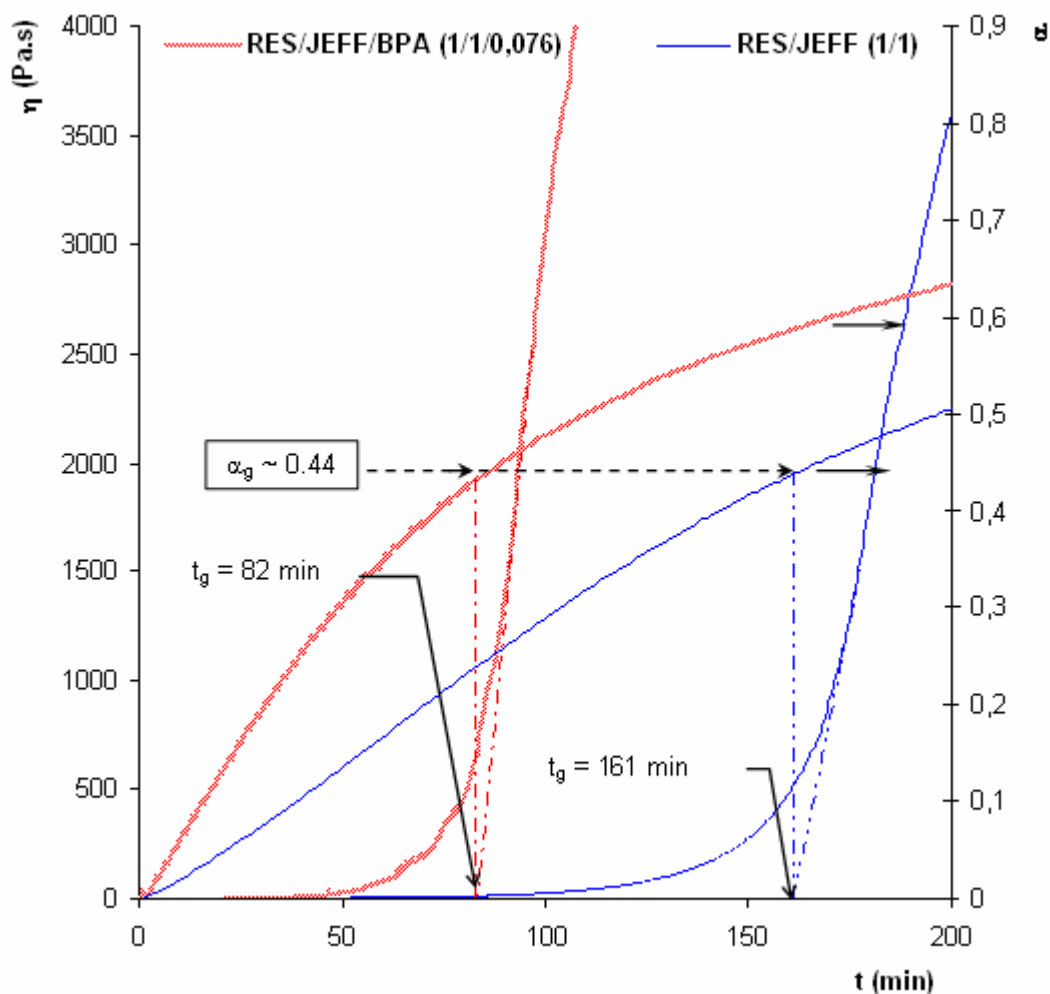


Figure- 6

Courbes de viscosité et de conversion pour le système EP/JEF avec ou sans BPA à 60°C

L'énergie d'activation de la réaction de réticulation est de 50,9 kJ/mol pour le système EP/JEFF et de 54,5 pour le système EP/JEFF/BPA (**Figure- 7**).

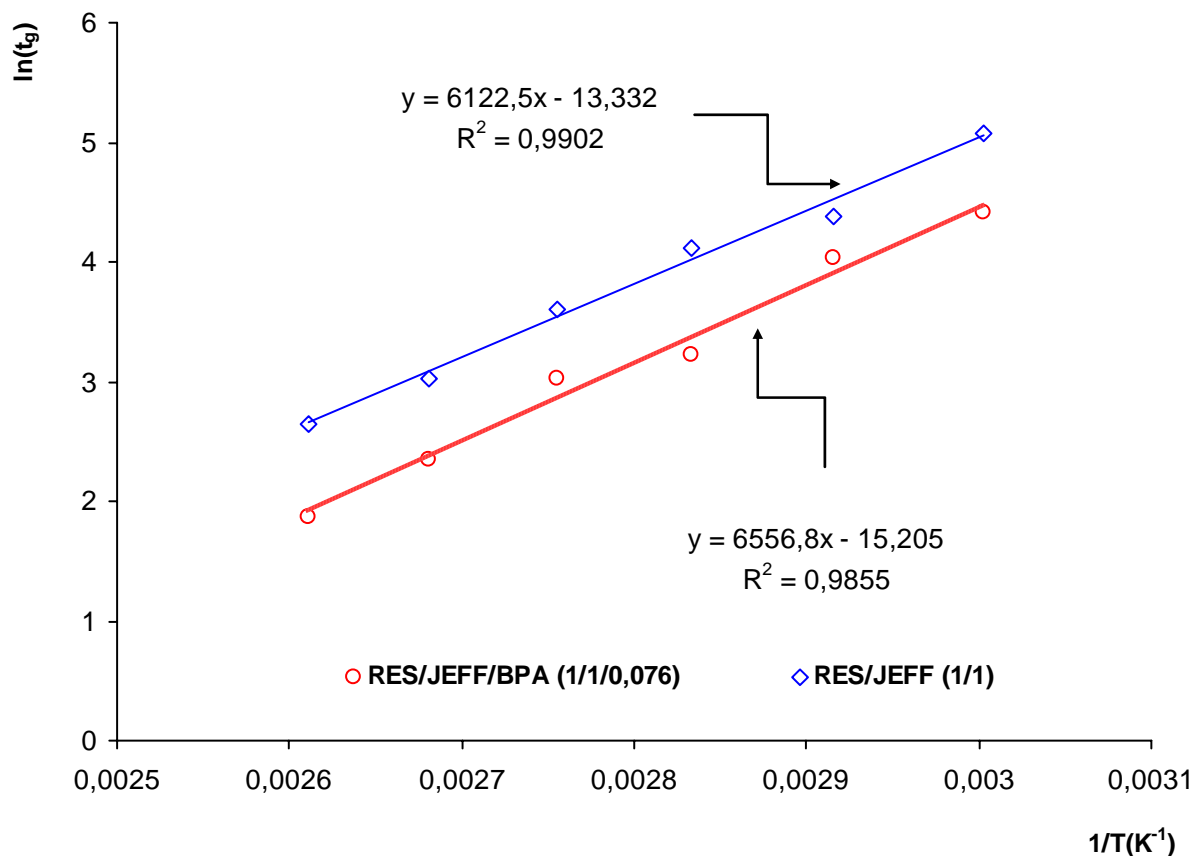


Figure- 7

Tracés d'Arrhénius dans le cas des mélanges EP/JEFF/BPA et EP/JEFF

3.2 EFFET DU BISPHENOL A SUR LA Tg DU MATERIAU FINAL

La **Figure- 8** représente les thermogrammes DSC obtenus au second balayage sur les différents systèmes étudiés. Ces thermogrammes permettent de classer les systèmes dans l'ordre croissant de température de transition vitreuse suivant :

EP/BPA < EP/JEFF/BPA ~ EP/JEFF << EP/DDS/ BPA < EP/DDS

On constate que malgré une fonctionnalité moyenne de 2 susceptible de conduire à des chaînes linéaires, le mélange EP/BPA présente une T_g assez proche des mélanges à base de jeffamine. La diminution de la mobilité moléculaire associée au caractère réticulé des mélanges à base de jeffamine (fonctionnalité moyenne supérieure à 2) est sans doute en grande partie compensée par le caractère flexible des unités oxypropylène de la jeffamine. Cette flexibilité des unités oxypropylène relativement aux noyaux aromatiques explique également l'écart élevé des T_g entre les mélanges à base de jeffamine et ceux à base de DDS.

Le BPA ne semble pas modifier la mobilité moléculaire du réseau final dans le cas des mélanges à base de jeffamine.

Par contre, dans le cas des mélanges à base de DDS, on constate que le phénomène de transition vitreuse s'étend sur une gamme de température plus étendue en présence de BPA. On note surtout que le début de la transition est décalé d'environ 10°C vers les basses températures en présence de BPA. A ce stade, on ne peut toutefois conclure sur les raisons expliquant cette diminution de T_g : elle peut être liée, soit à un effet de plastification externe du BPA, soit à une modification interne de la structure du réseau final (la réaction EP/BPA se produisant simultanément à la réaction EP/DDS, diminue la densité de réticulation du réseau final). La quantification de BPA libre au sein de ces réseaux effectuée par la suite permettra d'estimer l'influence relative de ces deux facteurs. L'effet du BPA sur la T_g des mélanges EP/DDS est qualitativement la même que celle observée dans des mélanges époxy/DDS/polymère thermoplastique (polycarbonate ^[15], poly(4-vinyle phénol) ^[16] ou poly(hydroxyle éther du bisphénol A) ^[17] par exemple). Parmi ces polymères thermoplastiques, le poly(4-vinyle phénol) a un effet accélérateur sur la réaction de réticulation. De plus, le poly(4-vinyle phénol) en s'incorporant au réseau, diminue la densité de réticulation et entraîne une diminution de la T_g du réseau final.

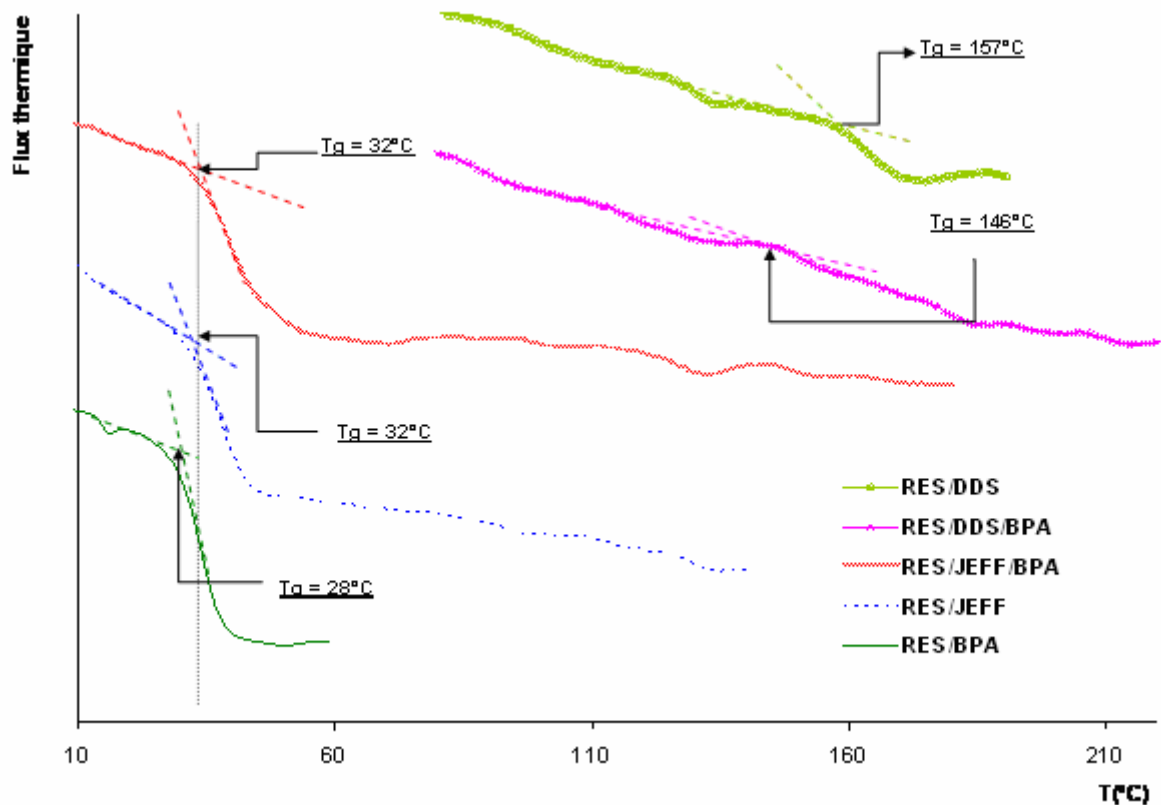


Figure- 8
Thermogrammes des systèmes réticulés

3.3 DOSAGE DU BISPHENOL A AU COURS DE LA RETICULATION

3.3.1 Fiabilité de la procédure d'extraction du bisphénol A

L'objectif de cette partie est de déterminer le rendement de récupération du bisphénol A extrait par les deux procédures établies précédemment.

a. Extraction liquide-liquide (L-L)

Avant d'évaluer le rendement de récupération du BPA, on peut se demander pourquoi on ne s'est pas contenté d'analyser directement le mélange par RMN ^1H . En effet, avant le temps de gel, le mélange s'avère totalement soluble dans le DMSO.

Il est nécessaire d'effectuer, dans un premier temps, un blanc, à savoir un spectre de la résine EP sans ajout du BPA : le spectre RMN ^1H dans le DMSO montre l'absence de signaux propres au BPA. Aucune correction ne sera donc effectuée sur les valeurs d'intégrale du BPA mesurées dans les mélanges étudiés.

La **Figure- 9** représente deux spectres analysés en RMN ^1H avant et après extraction d'un mélange EP/JEFF/BPA (1/1/0,076) au temps initial. La concentration de l'étalon interne (naphtalène) est la même dans les deux analyses.

La **Figure- 9** montre que, dans les mélanges bruts, les signaux des protons aromatiques du BPA sont en partie masqués par les signaux nettement plus intenses des protons aromatiques de la résine. L'intégration des protons aromatiques du BPA est alors délicate et conduit à des écarts aléatoires entre valeurs calculées et valeurs théoriques, compris entre 15 et 25%.

Contrairement au spectre du mélange brut, le spectre de l'extrait est dominé dans la région des aromatiques par les signaux propres du BPA et du naphtalène. Seul un zoom dans la région 6.5-8.5 ppm révèle la présence des protons aromatiques de la résine époxy. L'intégration de ces signaux correspond à une quantité inférieure à 0.5% de la masse de résine présente dans le mélange initial. Ces résultats montrent la sélectivité de la procédure d'extraction utilisée.

Le rendement d'extraction du BPA a été estimé en comparant le rapport des intégrales des signaux du BPA et du naphtalène (I_a/I_{a_0} par exemple) mesuré sur le spectre avec la valeur théorique de ce même rapport correspondant à un rendement d'extraction de 100%. La quantité de naphtalène ajoutée pour effectuer le spectre de la **Figure- 9** correspond à une valeur théorique $I_a/I_{a_0}=0.76$. La valeur mesurée égale à 0.75 des intégrales I_a/I_{a_0} (ou I_b/I_{b_0}) correspond à un rendement d'extraction calculé supérieur à 98%. Toutes les mesures effectuées sur les mélanges initiaux ($t=0$) conduisent systématiquement à un rendement d'extraction supérieur à 95%.

b. Extraction solide-liquide (S-L)

L'efficacité de la procédure d'extraction solide-liquide a été validée sur le mélange EP/D qui réticule à 20°C. En effet, il est peu probable qu'à cette température, le BPA réagisse

avec la résine EP. La procédure décrite précédemment conduit à un rendement d'extraction du BPA proche de 100% (entre 95 et 100%). Ce résultat valide notre hypothèse, à savoir que le BPA n'établit que des interactions physiques avec le réseau époxy dans ce système.

3.3.2

Corrélation entre les techniques d'analyse GC/MS et RMN

La **Figure- 10** présente un exemple de chromatogramme obtenu pour le mélange EP/DDS/BPA sur l'analyte issu de la procédure d'extraction solide-liquide. Les spectres de masse des 2 signaux principaux du chromatogramme correspondent au naphthalène ($t = 2.59$ min) et au BPA ($t = 6.6$ min). Le spectre de masse correspondant au pic à $t = 6.73$ min est indiqué à la **Figure- 11**.

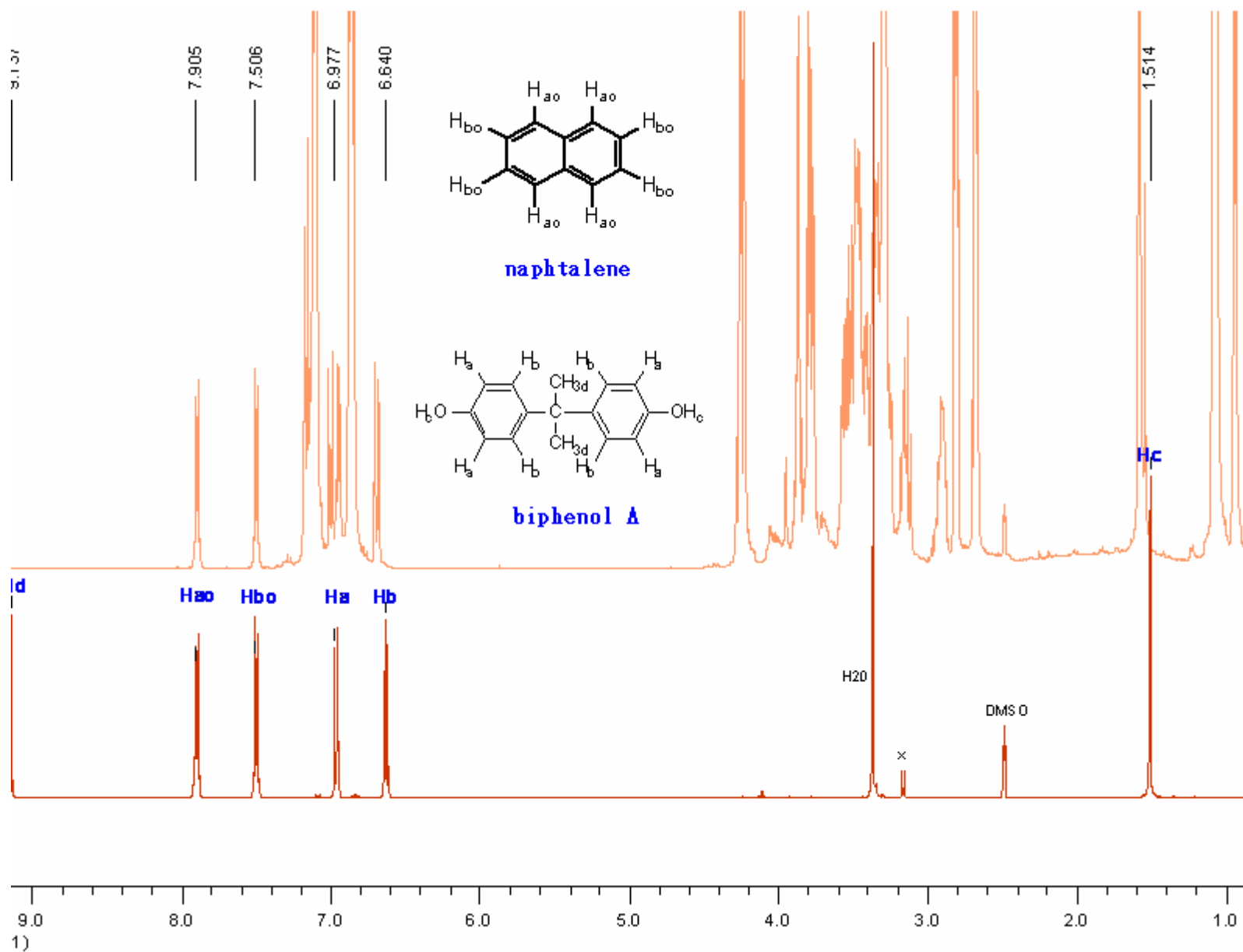


Figure- 9

Analyse par RMN du mélange EP/JEFF/BPA (1/1/0.076) avant extraction (spectre en orange) et après extraction (spectre en rouge)

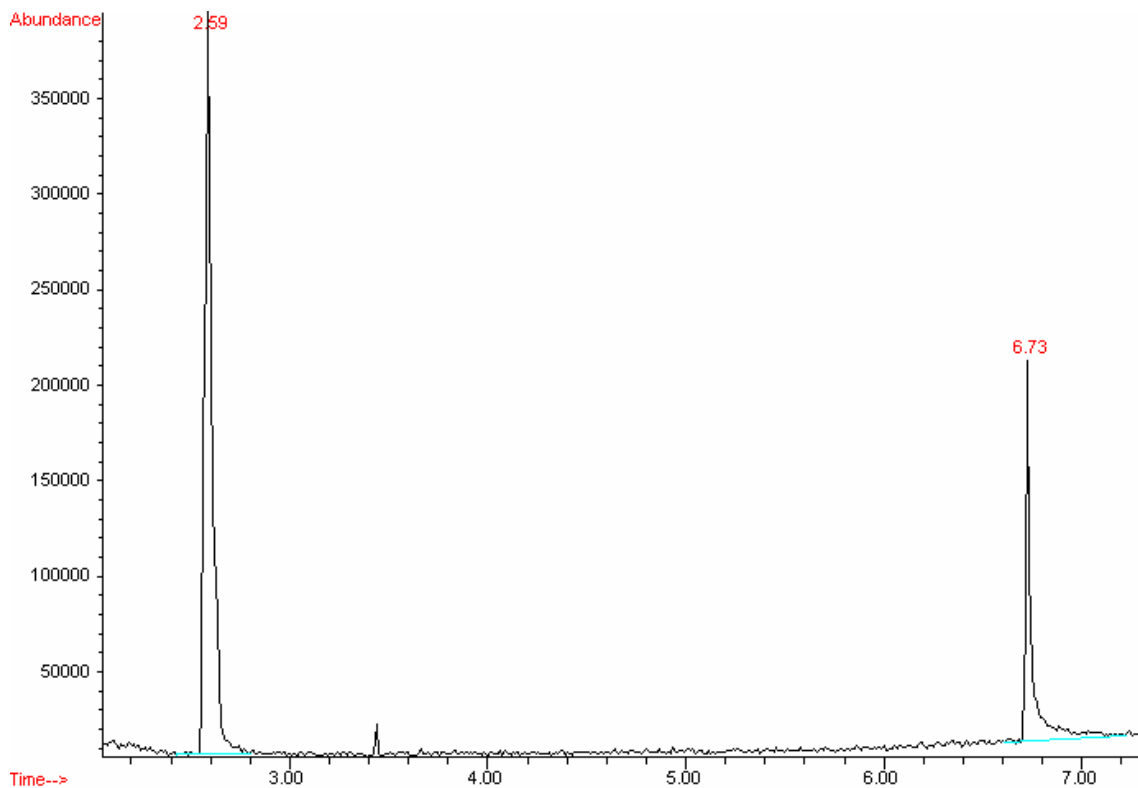


Figure- 10
Chromatogramme obtenu après 4h de réticulation du système EP/DDS/BPA à 100°C

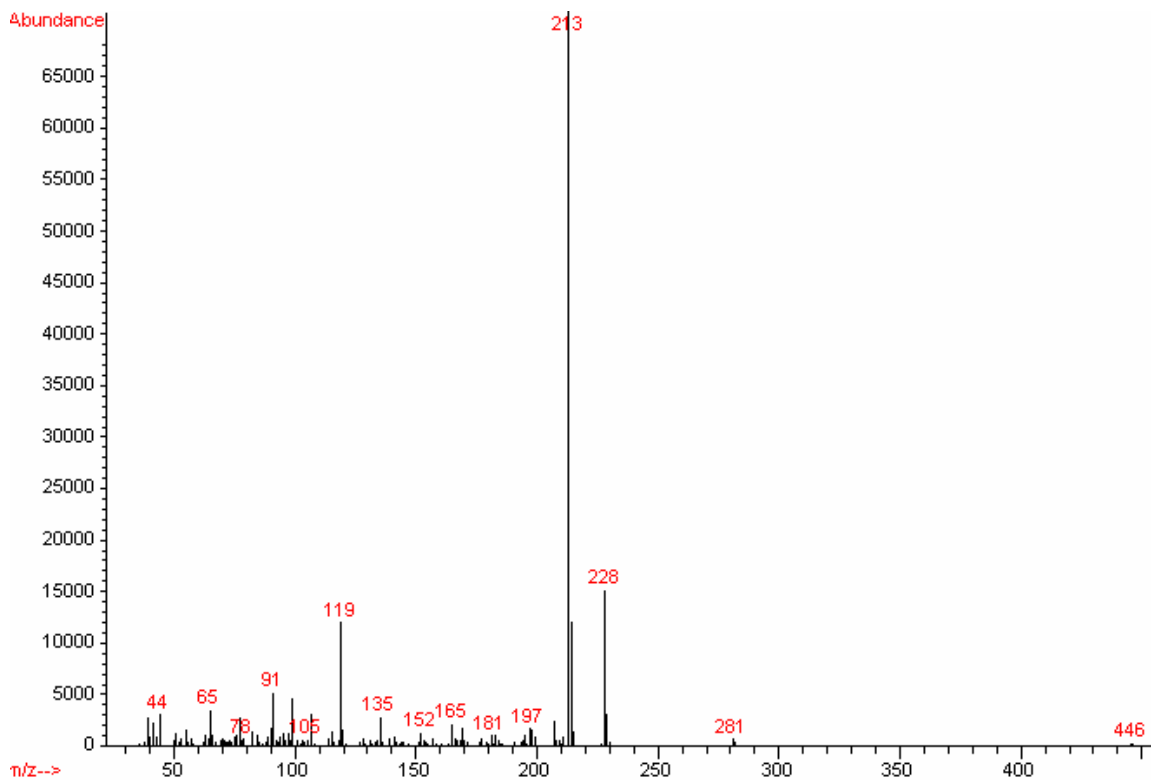
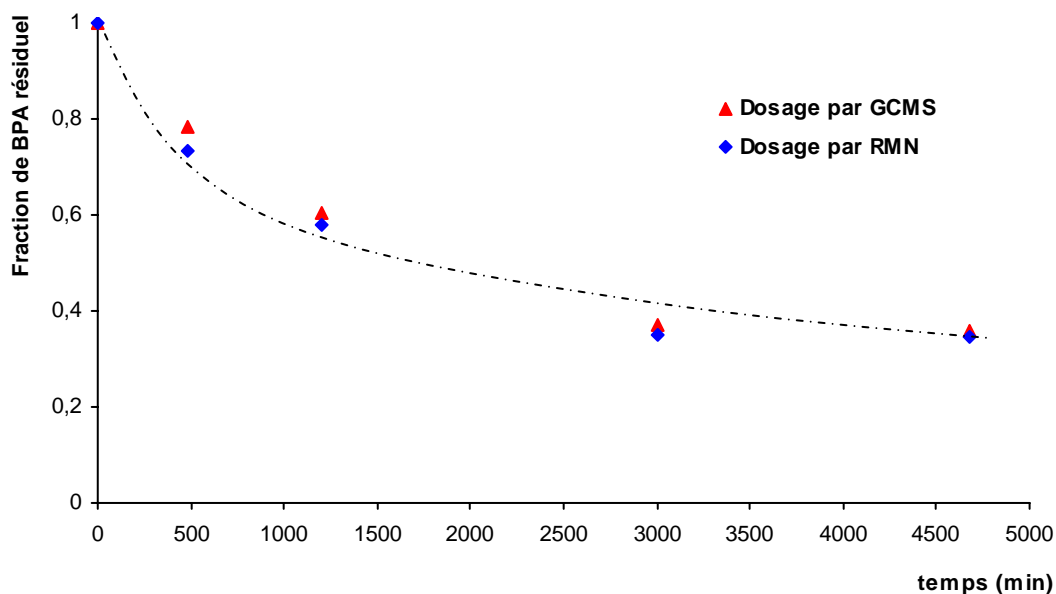
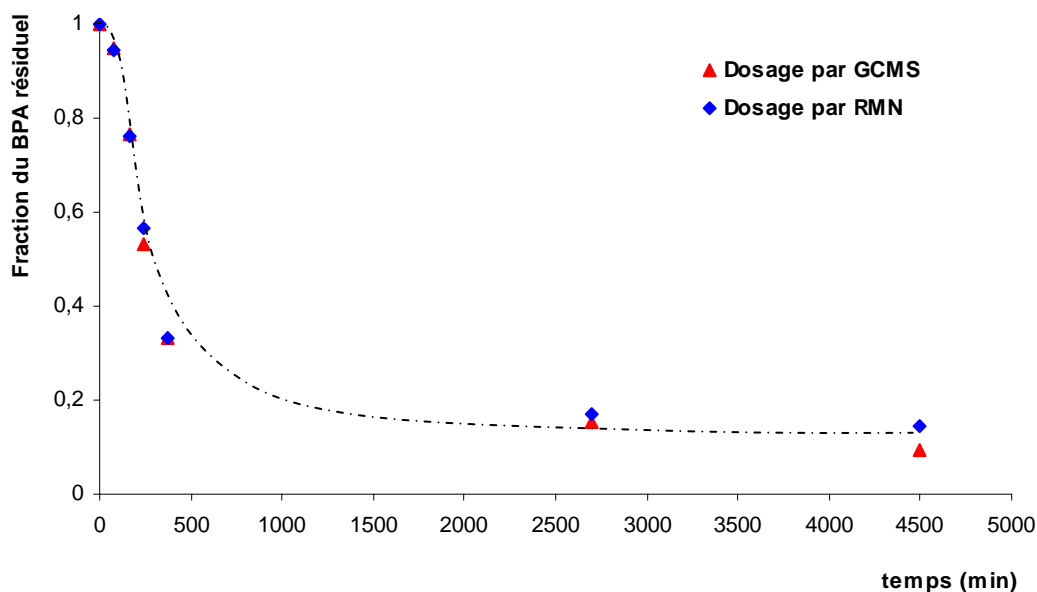


Figure- 11
Spectre de masse du composé II identifiant le bisphénol A

Les courbes de dosage obtenues par GC-MS et RMN ^1H effectuées sur les mélanges EP/BPA et EP/DDS/BPA indiquent une excellente correspondance entre les deux méthodes d'analyse (**Figure- 12**). Par la suite, nous ne présenterons que les résultats de RMN ^1H qui ne nécessitent pas l'absence drastique de résidus époxy que requiert la technique GC/MS.



(a)



(b)

Figure- 12

Courbes de dosage obtenu par GC - MS et RMN ^1H

- a. EP/BPA à 100°C
- b. EP/DDS/BPA à 100°C

3.3.3 Mélanges époxy/bisphénolA

Les réactions entre le glycidyle éther et les groupements hydroxyle du phénol ont été étudiées par Shechter et Wynstra à partir de composés modèles monofonctionnels ^[5]. Ces auteurs montrent qu'en l'absence de catalyseur, la réaction d'éthérification ne se produit à une vitesse appréciable qu'à des températures supérieures à 200°C. L'évolution de la concentration en BPA d'un mélange EP/BPA (1/0.076) a été déterminée à trois températures différentes : 100°C, 150°C et 200°C (Figure- 13). Le bisphénol A a été extrait selon la procédure L-L décrite précédemment. Les résultats indiquent que le BPA réagit de façon significative dès 100°C avec une conversion qui se stabilise vers 60% au bout de 2 jours de réaction. Ce résultat ne contredit pas les résultats de Schechter et coll. ^[5]. En effet, ces derniers ont effectué des mélanges époxy/phénol dans des rapports molaires 1/1. Dans notre cas, le net excès de résine époxy par rapport au BPA dans le mélange initial favorise la conversion du BPA. De plus, les durées de réaction étudiées par Schechter et coll. ^[5] sont nettement plus réduites que dans cette étude : quelques heures contre 4 jours dans notre cas.

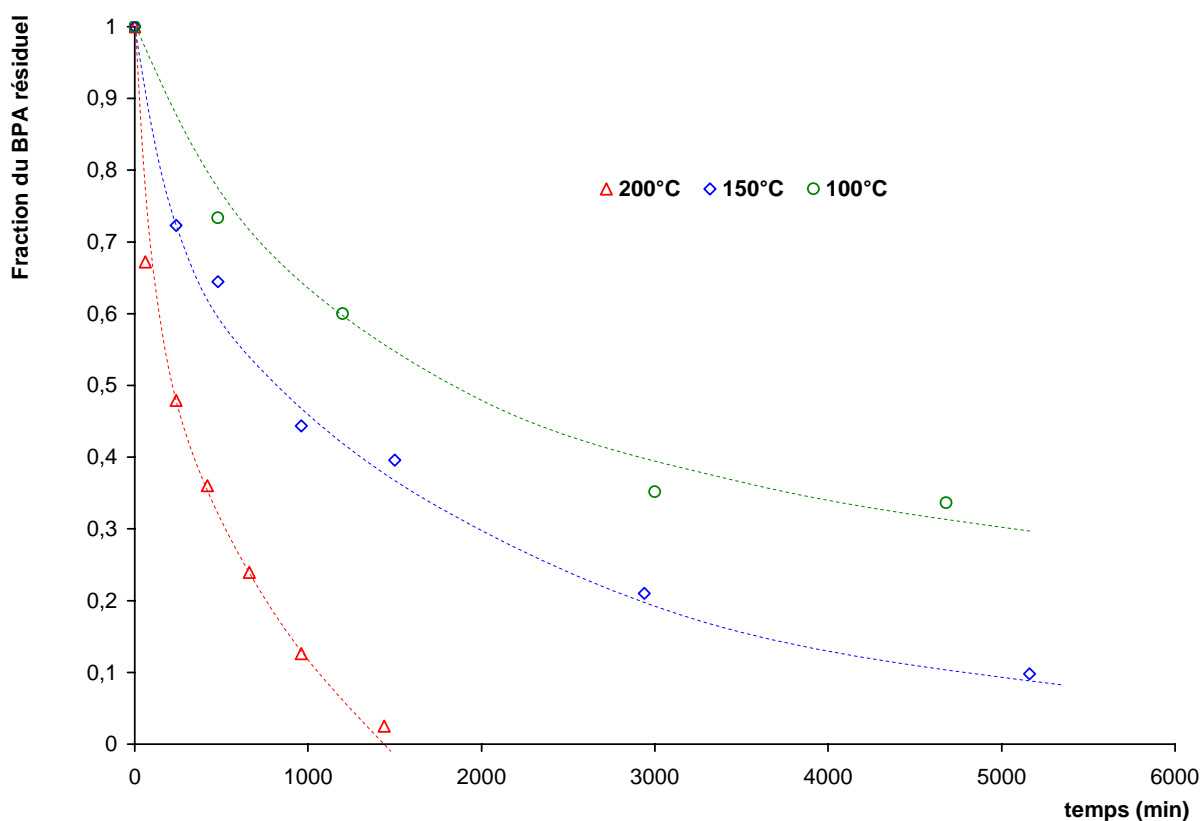


Figure- 13

Fraction du bisphénol A restant au cours de l'éthérification EP/BPA (1/0.076)

Le dosage chimique des groupements époxy n'a été effectué que pour la réaction à 150°C. En effet, la réaction d'homopolymérisation est sans nul doute inopérante à 100°C et le dosage chimique des époxy est difficile à effectuer à 200°C car on obtient dans ce cas un

matériau solide réticulé. Les résultats indiquent un accord excellent entre la concentration en époxy mesurée dans le mélange et sa valeur calculée à partir du dosage du BPA en considérant une réaction d'éthérisation mole à mole entre l'époxy et le BPA (**Tableau- 5**). Ces résultats montrent que la réaction d'homopolymérisation de l'époxy n'a pas lieu à cette température.

Tableau- 5
Evolution de l'équivalent époxy d'un mélange EP/BPA à 150°C

| Temps à 150°C (min) | Dosage chimique (g/eq époxy) |
|---------------------|------------------------------|
| 0 | 182 |
| 5000 | 195 (194)* |

* Valeur correspond à l'équivalent époxy théorique correspondant à la réaction mole à mole entre le BPA et EP et à l'absence de tout processus d'homopolymérisation.

La diminution de la concentration en BPA pour les essais à 100°C et 150°C est attribuée à la réaction d'éthérisation entre le BPA et la résine époxy. Par contre, à 200°C, on ne peut pas écarter une dégradation simultanée du BPA. Le solide formé à 200°C résulte de l'homopolymérisation de la résine époxy et/ou de réactions de dégradation thermo-oxydative des chaînes polymères induisant des réactions de couplage par voie radicalaire. On peut rappeler à ce stade qu'une résine DGEBA ou DGEBAF est tétrafonctionnelle pour la réaction d'homopolymérisation. Cette réaction induit donc la formation d'un réseau réticulé. La couleur marron du matériau obtenu tend à privilégier la deuxième possibilité à savoir la dégradation thermo-oxydative de la résine. Le rôle du BPA pour ce type de réaction reste à démontrer.

3.3.4 Mélanges époxy/amine/bisphénolA

La **Figure- 14** permet de comparer la réactivité du BPA dans un mélange stoechiométrique époxy/amine pour les formulations à base d'amine aliphatique et d'amine aromatique.

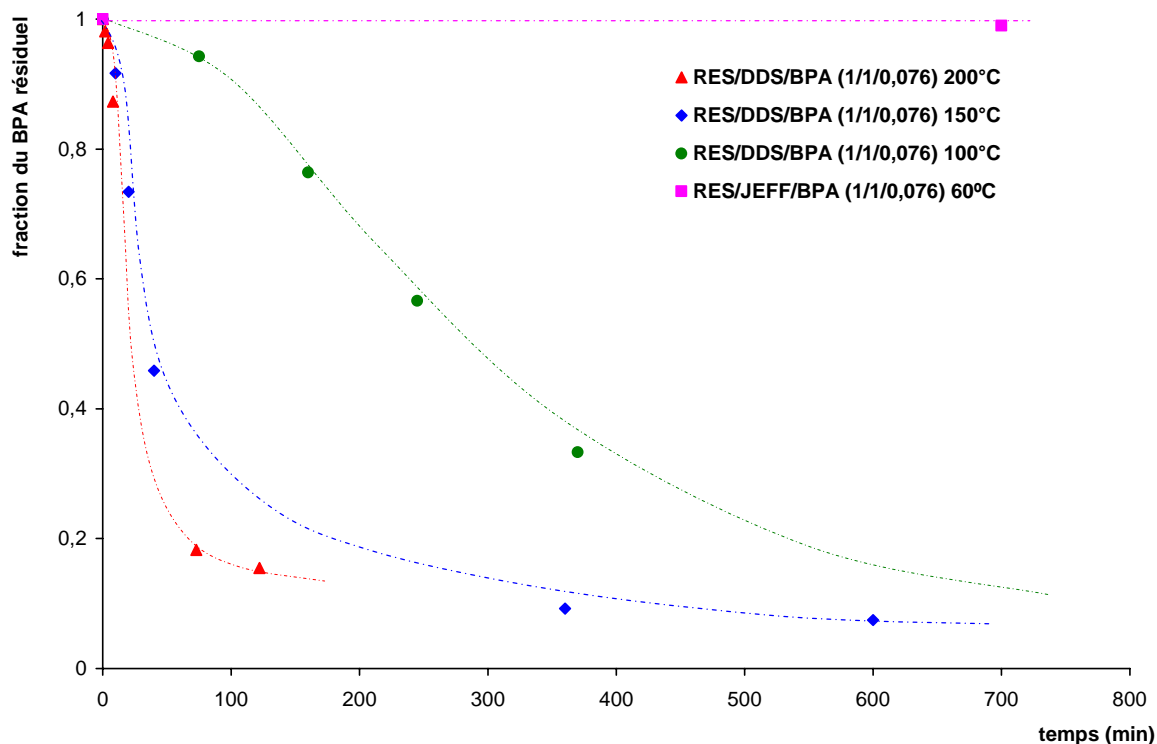


Figure- 14

Evolution de la fraction en BPA présente dans les mélanges époxy/amine (1/1)

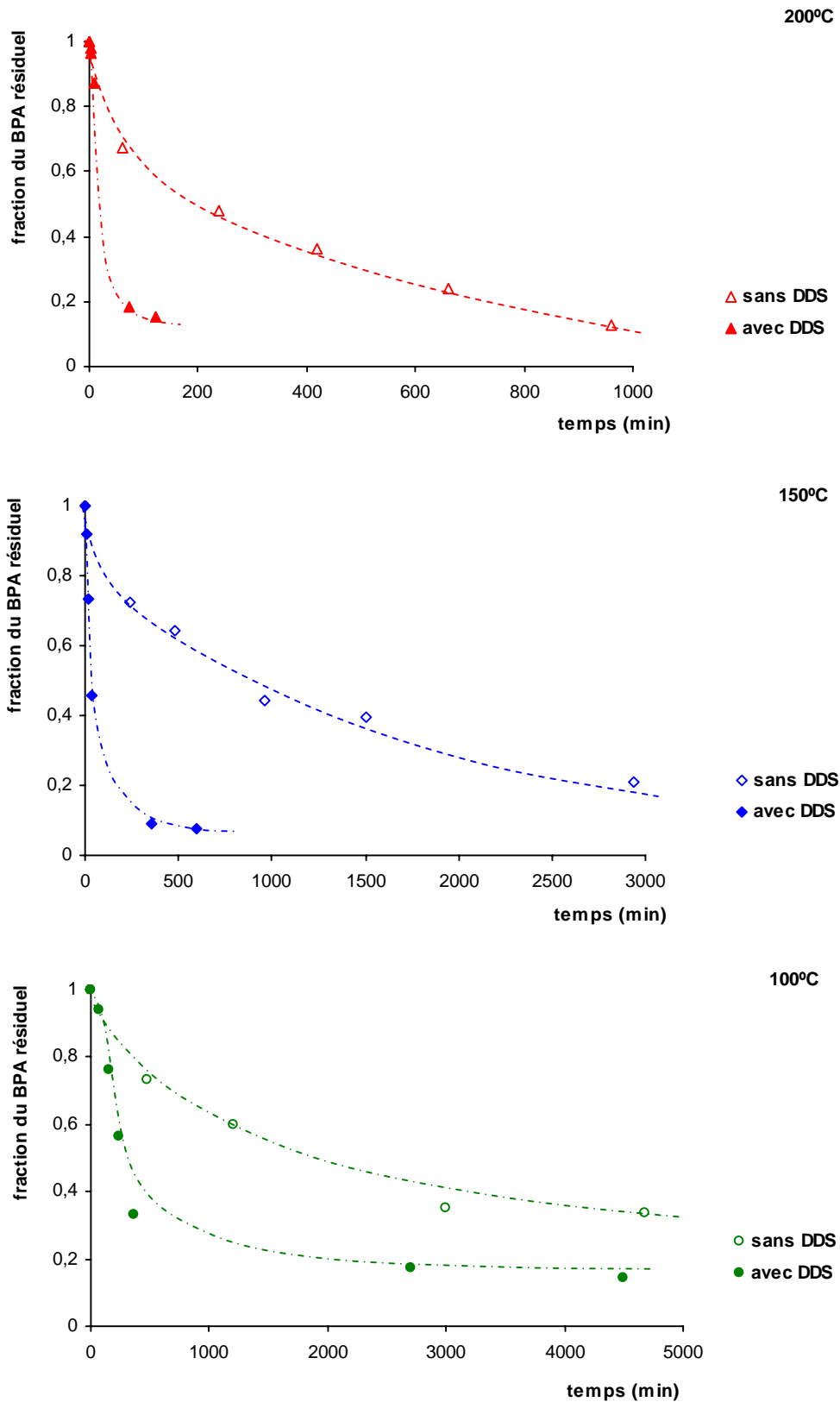
Dans les mélanges à base de jeffamine, le BPA est intégralement récupéré après réticulation. Ce résultat est en accord avec les analyses DSC et rhéologiques et montre que le BPA est incorporé dans le réseau uniquement par interactions physiques de type liaisons hydrogène. Le BPA joue alors uniquement le rôle de catalyseur, il est susceptible d'être relargué dans l'environnement en particulier lorsque la pièce est en contact avec un milieu liquide tel que l'eau.

Dans les mélanges à base de DDS, la température élevée nécessaire à la réaction époxy-amine favorise la conversion du BPA. Ce dernier s'incorpore au réseau polymère par réaction d'éthérification. La diminution de la Tg de 10°C observée précédemment résulte donc en grande partie d'une modification de la structure interne du réseau polymère (plastification interne). En fin de réticulation, il ne reste qu'environ 10% de BPA libre susceptible d'être relargué dans l'environnement.

L'augmentation de la vitesse de la réaction d'éthérification est clairement observée dans les trois courbes de la Figure- 14. Cet effet peut être lié à la formation de groupements hydroxyle et/ou amine tertiaire au cours de la réaction époxy-amine (Schéma- 2 et Schéma- 3). Notons qu'il ne s'agit pas à proprement parler d'une réaction autocatalysée : en effet, ce sont les produits d'une autre réaction se produisant simultanément qui catalysent la réaction époxy/BPA. Ce résultat est

confirmé par la superposition des deux courbes de dosage sans et avec DDS à chaque température (Figure- 15).

La Figure- 16 représente l'évolution en équivalents époxy, amine et hydroxyle (en mmol par gramme de mélange) consommés au cours de la réticulation. En négligeant la réaction d'homopolymérisation, le groupement époxy n'est consommé que par réactions avec l'amine et le bisphénol A. Dans ces conditions, la courbe pointillée (équivalents amine) est obtenue en soustrayant la quantité d'époxy (obtenue par DSC) à celle du bisphénol A (obtenue par dosage).

**Figure- 15**

Evolution de la fraction de bisphénol A présente dans les mélanges époxy/BPA avec ou sans DDS

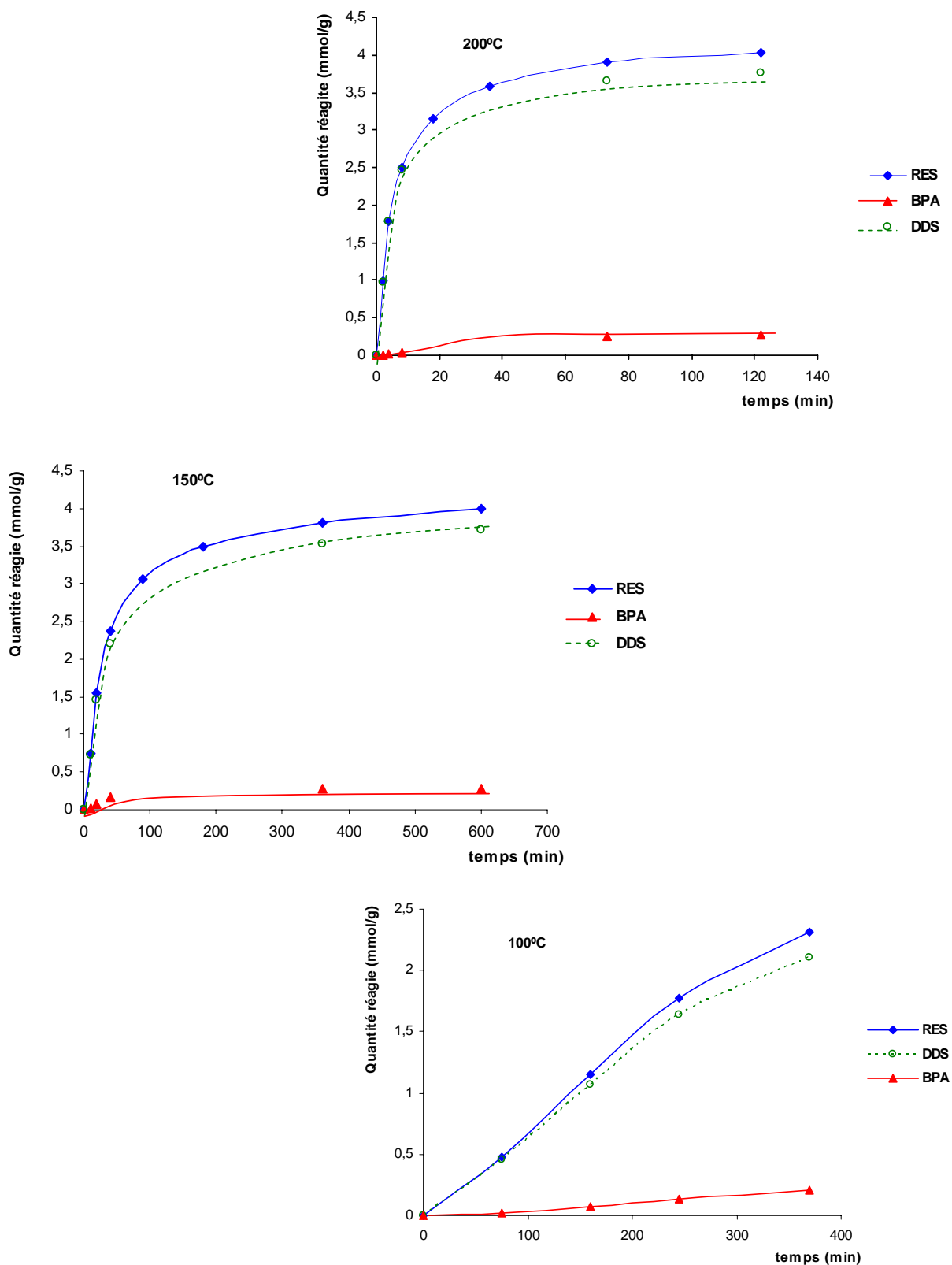


Figure- 16

Evolution en équivalents époxy, amine et hydroxyle (en mmol/g de mélange) consommés au cours de la réticulation

La **Figure- 16** confirme l'effet catalytique des groupements hydroxyle et de l'amine tertiaire produits par la réaction époxy-DDS sur la réaction époxy-BPA. L'effet catalytique par les groupements hydroxyle est sans doute prépondérant : en effet, l'amine tertiaire est fortement encombrée et doit s'incorporer difficilement sous forme de complexes trimoléculaires. De plus, la réaction époxy-BPA est activée lorsque 1 à 1.5 mmol/g d'équivalents époxy sont consommés, ce qui correspond à des conversions de l'ordre de 25 à 35%. A ces faibles taux de conversion, la concentration en groupements amine tertiaire est très faible et rend moins probable son intervention dans des complexes BPA-époxy-amine tertiaire.

CONCLUSION

Nous avons mis au point dans cette étude une méthode d'extraction du bisphénol-A dans des mélanges époxy-amine-BPA à faibles taux de BPA (4%). Deux procédures d'extraction ont été utilisées. Une extraction liquide-liquide et une extraction solide-liquide respectivement avant et après gélification. Chacune des méthodes conduit à un rendement d'extraction supérieur à 95%. De plus, l'extraction liquide – liquide s'avère particulièrement sélective et élimine plus de 99% de la résine et du durcisseur présent dans le mélange avant extraction. Le BPA a été dosé par analyse GC/MS et RMN du ^1H . L'accord entre ces deux méthodes est excellent.

Le dosage du BPA dans des mélanges à base d'amine aliphatique et d'amine aromatique a été effectué. Lorsqu'une amine réactive est utilisée, le BPA se trouve lié au réseau par des interactions physiques et n'a qu'un effet accélérateur sur la réaction époxy-amine. Ce résultat est attribué à la température modérée utilisée dans de telles formulations. En raison de sa faible proportion dans le mélange, le BPA n'induit pas d'évolution significative de la Tg du matériau final.

Lorsque la réaction est effectuée avec une amine aromatique moins réactive telle que le DDS, le bisphénol A est incorporé chimiquement au réseau par des liaisons de type éther. Nous avons mis en évidence que cette réaction modifiait la structure interne du réseau et induisait une plus grande hétérogénéité en terme de mobilité moléculaire accompagné d'un effet de plastification interne significatif. La vitesse d'éthérification époxy/bisphénol A dans le mélange à trois composants EP/DDS/BPA augmente lorsque la conversion de la résine époxy atteint 25 à 35%. Cet effet est attribué à l'augmentation de la concentration en groupements hydroxyle et amine tertiaire qui sont tous deux produits lors de la réaction époxy-DDS. La formation de complexes intermédiaires trimoléculaires BPA-époxy-hydroxyle et BPA-époxy-amine tertiaire lors de la réaction BPA-époxy est donc clairement mise en évidence dans cette étude.

RÉFÉRENCES

- [1] Mijovic, J.; Fishbain, A.; J., W., *Macromolecules*, (1992) **25**, 979.
- [2] Xie, H.; Liu, B.; Sun, Q.; Yuan, Z.; Shen, J.; Cheng, R., *J. App. Polym. Sci.*, (2005) **96**, 329.
- [3] Shechter, L.; Wynstra, J.; Kurkj, R. P., *Ing. Eng. Chem.*, (1956) **48**, 94.
- [4] Tanaka, Y.; Tomio, N.; Kakuichi, H., *J. Macromol. Sci.*, (1967) **A1**, 471.
- [5] Shechter, L.; Wynstra, J., *J. Ing. Eng. Chem.*, (1956) **48**, 86.
- [6] Doods, E. C.; Lawson, W., *Nature*, (1936), 996.
- [7] Krishnan, A. V.; Starhis, P. S.; Permuth, F.; Tokes, L.; Feldman, D., *Endocrinology*, (1993) **132**, 2279.
- [8] Olea, N.; Pulgar, P.; Perez; Olea-Serrano, F.; Rivas, A.; Novillo Tertrell, A.; Pedraza, V.; Soto, A. M.; Sonnenschein, C., *Environ. Health. Perspect.*, (1996) **104**, 298.
- [9] Ellis, B., *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*, Chapman & Hall: (1993).
- [10] Staples, C. A.; Dorn, P. B.; Klecka, G. M.; O'Block, S. T.; Harris, L. R., *Chemosphere*, (1998) **36**, 2149.
- [11] Staples, C. A.; Dorn, P. B.; Klecka, G. M.; O'Block, S. T.; Harris, L. R., *Chemosphere*, (1998) **36**, 2149.
- [12] Kosky, P. G.; Silva, J. M.; Guggenheim, E. A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, (1991) **30**, 462.
- [13] Yamamoto, T.; Yasuhara, A., *Chemosphere*, (1999) **38(11)**, 2569.
- [14] Li, D.; Park, J.; R, O. J., *Anal. Chem.*, (2001) **73**, 3089.
- [15] Dispenza, C.; Carter, J. T.; McGrail, P. T.; Spadaro, G., *Polym. Int.*, (1999) **48**, 1229.
- [16] Su, C. C.; Woo, E. M.; Huang, Y. P., *Polym. Eng. Sci.*, (2005) **45**, 1.
- [17] Hseih, H. K.; Su, C. C.; Woo, E. M., *Polymer*, (1998) **39**, 2175.

CHAPITRE IV

| | | |
|---------------|--|------------|
| III. 1 | VIEILLISSEMENT HYGROTHERMIQUE DES RESEAUX EPOXY : | |
| | BIBLIOGRAPHIE----- | 136 |
| 1.1 | NATURE DES INTERACTIONS EAU/EPOXY ----- | 136 |
| 1.2 | EFFETS DE L'ABSORPTION D'EAU----- | 139 |
| 1.2.1. | Gonflement ----- | 139 |
| 1.2.2. | Plastification ----- | 139 |
| 1.2.3. | Dégradation irréversible ----- | 140 |
| 1.3 | HYDROPHILIE ----- | 141 |
| 1.4 | CINETIQUE DE SORPTION D'EAU ----- | 143 |
| 1.4.1. | Diffusion de Fick ----- | 143 |
| 1.4.2. | Comportements non-Fickien ----- | 146 |
| III. 2 | ETUDES EXPERIMENTALES ----- | 147 |
| 2.1. | CONDITIONS DE RETICULATION ----- | 147 |
| 2.2. | SUIVIS GRAVIMETRIQUES ----- | 148 |
| 2.3. | MASSE VOLUMIQUE ----- | 148 |
| 2.4. | MESURE DES TG PAR DSC----- | 149 |
| 2.5. | ANALYSE MECANIQUE DYNAMIQUE ----- | 149 |
| III. 3 | EFFET DU CYCLE DE CUISSON SUR LA SORPTION D'EAU ----- | 152 |
| 3.1 | CARACTERISATION DES SYSTEMES SECS ----- | 152 |
| 3.1.1 | Degré de conversion et Tg ----- | 152 |
| 3.1.2 | Propriétés viscoélastiques ----- | 153 |
| 3.2 | SUIVIS GRAVIMETRIQUES ----- | 157 |
| 3.3 | DENSITE ET GONFLEMENT ----- | 166 |
| 3.4 | EFFET DE L'EAU SUR LES PROPRIETES VISCOELASTIQUES ----- | 169 |
| 3.4.1 | Région de la relaxation vitreuse ----- | 169 |
| 3.4.2 | Région de la relaxation sous vitreuse ----- | 177 |
| 3.5 | PLASTIFICATION----- | 186 |
| | CONCLUSION ----- | 188 |
| | REFERENCE ----- | 189 |

III. 1 VIEILLISSEMENT HYGROTHERMIQUE DES RESEAUX EPOXY : BIBLIOGRAPHIE

La littérature concernant le vieillissement en milieu humide des réseaux époxy est abondante. L'absorption d'eau par le polymère induit une modification d'un certain nombre de propriétés chimiques, physico-chimiques ou mécaniques. Nous développerons dans cette partie la nature des interactions entre l'eau sorbée et la matrice polymère ainsi que les différents types de vieillissement physique (sans altération de la structure chimique du matériau) et chimique (hydrolyse) subis par les réseaux époxy.

1.1 NATURE DES INTERACTIONS EAU/EPOXY

La diffusion d'eau dans le réseau époxyde est caractérisée par la coexistence de différents mécanismes d'interaction avec le polymère. Deux approches différentes s'affrontent. Dans l'approche volumique, l'eau absorbée occupe le volume libre du polymère, c'est-à-dire le volume disponible entre les chaînes du réseau macromoléculaire^[1]. A partir du constat que certains polymères à volume libre élevé absorbent une quantité d'eau très faible à saturation, par exemple élastomères de silicone ou polyéthylène réticulé^[2] cette approche volumique semble insuffisante pour décrire la sorption d'eau dans un polymère. L'approche moléculaire basée sur l'interaction entre les molécules d'eau et les groupements polaires du polymère apparaît donc comme un complément indispensable à l'approche volumique précédente^[3-5]. Selon Soles^[6], la topologie (nanopores), la polarité et les mouvements moléculaires agissent de concert pour réguler le transport d'eau dans le réseau époxyde (**Figure- 1**). Dans le cas des réseaux époxy-amine, le volume des nanopores ne semble pas limiter la vitesse de déplacement des molécules d'eau. Cela peut s'expliquer par la présence d'un réseau continu de nanopores au sein du matériau et par l'influence prépondérante des groupements polaires de la résine dans le contrôle du transport de l'eau.

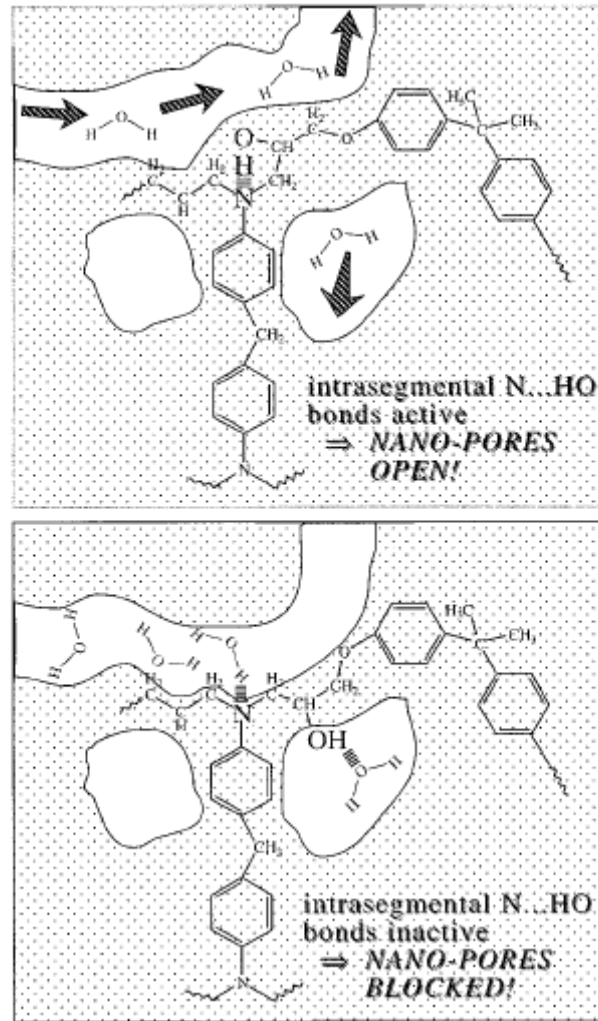
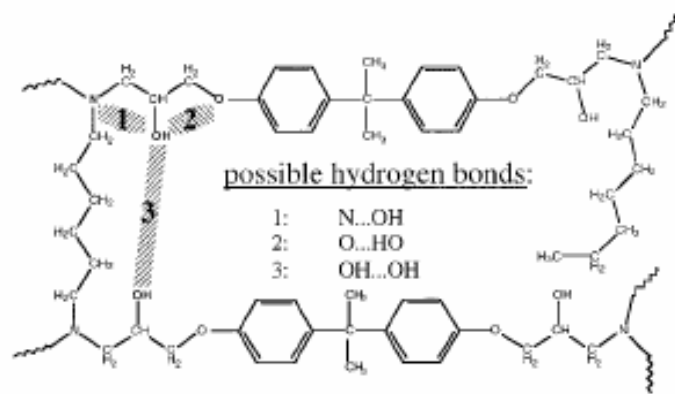


Figure- 1

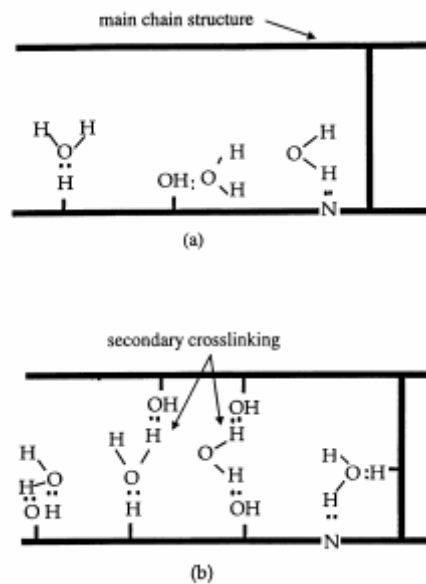
Contrôle du transport de l'eau par les interactions eau-polymère dans les réseaux époxy-amine^[6]

Des études par spectrométrie infrarouge^[7], spectrométrie diélectrique^[5] et RMN du solide^[8, 9] ont mis en évidence la présence de deux types de sorption de l'eau au sein de la matrice polymère :

- une eau dite libre résidant dans les microcavités du polymère. Cette eau présente une mobilité comparable à l'eau liquide. Certains auteurs suggèrent la formation d'aggrégats (ou clusters) d'eau^[10, 11]. D'autres réfutent la formation de clusters sur la base de l'analyse DSC d'un échantillon après immersion qui montre l'absence du pic de fusion de l'eau à 0°C^[12].
- une eau liée au polymère par l'intermédiaire de liaisons hydrogène. A partir d'essais de désorption, Zhou et Lucas^[8] ont suggéré la présence de deux type d'eau liée (**Figure- 3**). L'eau de type I forme une seule liaison hydrogène avec un groupement polaire du réseau et est facilement désorbée. Ceci entraîne une plastification du polymère. L'eau de type II est liée à deux groupements polaires du réseau. Elle induit des nœuds de réticulation secondaires au réseau et contribue à augmenter légèrement la Tg du polymère.

**Figure- 2**

Trois types de liaison hydrogènes possibles des groupements hydroxyles dans un système époxy/amine ^[6]

**Figure- 3**

Liaisons possibles entre l'eau et le réseau époxyde ^[8]

(a) H₂O type I $E_a = 9,5$ kcal/mol

(b) H₂O type II $E_a = 15,5$ kcal/mol

1.2 EFFETS DE L'ABSORPTION D'EAU

1.2.1. Gonflement

La diffusion de l'humidité dans un système thermodurcissable s'accompagne le plus souvent d'une croissance dimensionnelle pouvant être à l'origine d'un endommagement par gonflements différentiels dans le cas de structures composites (voir c-).

Le gonflement est en général attribué à une rupture des liaisons hydrogène interchaînes par les molécules d'eau^[13]. D'après Zhou et Lusca^[8, 14] seules les molécules formant une seule liaison avec le réseau (type I) sont responsables du gonflement, alors que celles de type II renforcent la cohésion entre les chaînes et n'induisent pas de gonflement.

Les molécules d'eau occupant le volume libre du polymère ne participent pas au gonflement. Les volumes du polymère et du liquide ne peuvent donc pas être considérés comme additifs, en particulier à des taux de gonflement inférieurs à 3%^[13].

1.2.2. Plastification

La plastification est une conséquence de la diffusion d'eau qui se traduit par la diminution de la température de transition vitreuse du polymère et de son module vitreux.

Trois catégories de modèles de plastification ont été proposées dans la littérature :

- Loi des mélanges^[15]
- Considérations entropiques^[16]
- Théorie du volume libre^[17]

Le modèle de Fox est une simple loi des mélanges inverse :

$$\frac{1}{Tg} = \frac{w_1}{Tg_1} + \frac{w_2}{Tg_2} \quad \text{Eq. 1}$$

Tg est la température de transition vitreuse du mélange

Tg₁ et Tg₂ sont les valeurs de Tg des composants purs

w₁ et w₂ sont les fractions en masse de chaque composant du mélange

La prédiction du phénomène de plastification à partir de la loi de Fox est satisfaisante et conduit à une Tg de l'eau comprise entre 100K et 150K^[2, 18, 19].

Le modèle de Kelly et Bueche s'appuie sur la théorie du volume libre^[17] Elle repose sur l'additivité des volumes libres respectifs du polymère pur et du plastifiant . La température de transition vitreuse du mélange s'écrit alors :

$$Tg = \frac{\Delta\alpha_1 Tg_1 \phi_1 + \Delta\alpha_2 Tg_2 \phi_2}{\Delta\alpha_1 \phi_1 + \Delta\alpha_2 \phi_2} \quad \text{Eq. 2}$$

les indices 1 et 2 se rapportent respectivement au polymère et au diluant

φ symbolise la fraction volumique

$\Delta\alpha$ correspond à la différence des coefficients d'expansion volumique dans l'état liquide (ou caoutchouteux selon le domaine de masse molaire) et dans l'état vitreux

L'expression Eq. 2 peut être simplifiée par la règle de Simha-Boyer^[20] : $\Delta\alpha \cdot T_g = \text{const.}$ Le modèle de Kelley-Bueche s'écrit alors :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{1}{T_{g_1}} + A\phi_2 \quad \text{Eq. 3}$$

$$\text{avec } A = \frac{1}{T_{g_2}} - \frac{1}{T_{g_1}}$$

La fraction volumique d'eau étant égale en première approximation à sa fraction massique, l'expression simplifiée revient alors à la loi des mélanges de Fox. Ce modèle prédit que l'effet de plastification augmente avec la T_g du polymère sec. Ceci est en accord avec les résultats obtenus sur différents réseaux époxy de densité de réticulation et de rigidité différentes^[2].

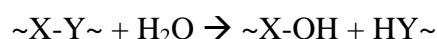
De nombreuses études rapportent des écarts importants entre les données expérimentales et celles prédites par le modèle de Kelley et Bueche^[4, 13, 14]. Selon Zhou^[14], la présence de deux types de molécules d'eau absorbées dans le réseau n'ayant pas la même influence sur la T_g du polymère explique ces écarts.

L'application de l'ensemble de ces modèles se heurte également à la difficulté posée par la détermination des paramètres relatifs à l'eau. Selon les systèmes époxy, des valeurs de T_g aussi différentes que -139°C ^[21] 0°C ^[22] 4°C ^[4, 23] ont été considérées ou déterminées à partir de ces modèles.

1.2.3. Dégradation irréversible

Parmi les phénomènes conduisant à une perte des propriétés des époxy irréversibles, on distingue :

- L'endommagement par gonflement différentiel lié soit à l'existence d'un gradient de concentration du liquide dans l'épaisseur du matériau, soit à la présence de charges qui n'absorbent pas d'eau^[24].
- L'endommagement osmotique résultant de la présence d'impuretés du prépolymère ou de produits de dégradation hydrolytique du réseau. Ces molécules organiques se séparent du polymère pour former des microphases et des microcavités à partir desquelles va s'amorcer la fissuration^[25].
- L'hydrolyse du réseau époxy qui s'écrit de façon générale :



Lorsque le groupement XY se trouve dans le squelette de la macromolécule, l'hydrolyse entraîne la coupure du squelette et la diminution de la densité de réticulation ou de la masse molaire moyenne entre nœuds. L'effet des réactions d'hydrolyse sur les courbes de suivi gravimétrique est complexe : une croissance ou une décroissance linéaire de la masse avec le temps est en général observée selon l'importance relative du lessivage des produits

d'hydrolyse. Ces évolutions sur les courbes de suivi gravimétrique sont précédées d'un plateau Fickien lorsque l'hydrolyse est plus lente que la diffusion.

Xiao a développé un modèle prenant en compte les pertes de masse associées aux réactions d'hydrolyse et observées sur des systèmes époxy-dicyandiamide lors d'une immersion dans l'eau à 90°C^[26]. Des réactions d'hydrolyse peuvent également se produire dans le cas des réseaux époxy formés à partir de durcisseurs de type anhydride (hydrolyse des fonctions ester du réseau). Au contraire, les réseaux époxy/amine ne devraient pas subir d'hydrolyse.

1.3 HYDROPHILIE

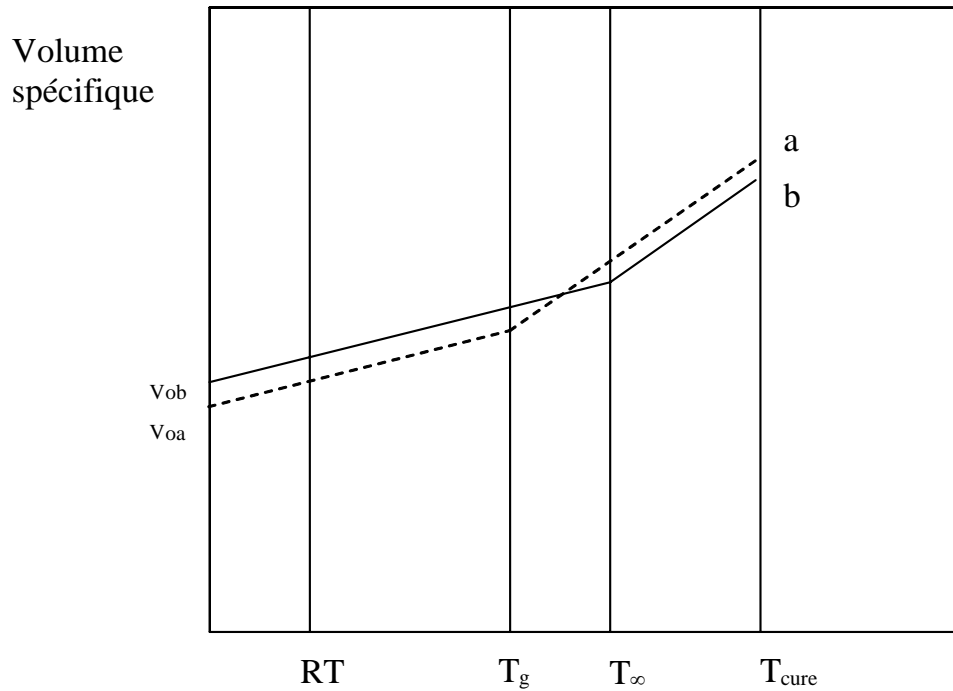
L'hydrophile est définie comme l'affinité de l'eau avec la matrice et peut être appréciée en pratique par la teneur massique en eau que le matériau absorbe à l'équilibre dans un milieu isotherme et à taux hygrométrique constant.

Un calcul simple basé sur la polarité des groupements chimiques permet d'estimer la quantité d'eau maximale que peut absorber un polymère :

$$M_{\max} (\%) = 1800 \frac{H}{M} \quad \text{Eq. 4}$$

avec H le nombre de moles d'eau absorbée par l'unité monomère de masse moléculaire M. H est une fonction sensiblement additive des contributions H_i des groupements élémentaires i des motifs du monomère. Ces contributions H_i peuvent être considérées comme des valeurs 'universelles' si la contribution du groupement considéré est indépendante de son environnement structural. Ce n'est en toute rigueur pas le cas dans les réseaux époxy-amine où les liaisons hydrogènes internes sont en compétition avec les liaisons polymère-eau. Une autre complication provient du fait qu'une molécule d'eau peut être liée à deux groupements polaires voisins (deux groupements hydroxyles par exemple). Dans ces conditions, l'augmentation pseudo-parabolique de la masse d'eau absorbée à saturation avec la concentration en groupements OH pourrait être due à l'augmentation des paires OH actives vis-à-vis de l'eau (diminution de la distance moyenne entre sites OH)^[21].

D'autres auteurs^[27] ne prennent pas en compte cette approche moléculaire et considèrent que le volume libre contrôle la quantité d'eau absorbée à saturation. En effet, la densité de résines époxy réticulées pendant des durées variables varie en sens inverse de leur taux de réticulation et de la quantité d'eau absorbée à saturation. Lors du refroidissement, un plus grand volume libre resterait « figé » dans la structure vitreuse du fait de la mobilité moindre des segments de chaînes macromoléculaires des réseaux plus réticulés (**Figure- 4**). Le fait que la polarité du réseau augmente sans doute avec le taux de conversion de la résine introduit ici une confusion supplémentaire pour cerner la pertinence relative des deux approches, moléculaire et volumique.

**Figure- 4**

Volume spécifique en fonction de la température pour un thermodurcissable avec deux niveaux de réticulation en absence de la réaction supplémentaire durant le balayage de température^[27]

- (a) système moins réticulé
(b) système plus réticulé

Dans certains cas ^[4, 28], l'augmentation de volume associée au gonflement est nettement inférieure au volume d'eau absorbé. Une part importante de l'eau absorbée réside donc dans le volume libre préexistant. La quantité d'eau libre est de l'ordre de 2.0 – 2.5 % pour une quantité totale d'environ 3-3.5%^[28, 29]. Si chaque groupement hydroxyle du réseau était lié à une seule molécule d'eau, la quantité d'eau absorbée par liaisons hydrogène atteindrait 8% soit une absorption totale de 10%^[29]. De telles valeurs d'eau à saturation sont rarement atteintes avec les systèmes époxyde-amine. Cela résulte au moins en partie de l'inaccessibilité des sites hydrophiles^[4]. D'après certains auteurs^[30-32], elle s'explique par la morphologie biphasée des réseaux époxy (**Figure- 5**) : une phase dense, fortement réticulée (ou microgel) est noyée dans une matrice internodulaire de plus faible densité de réticulation. L'encombrement stérique dans les zones fortement réticulées serait responsable de l'inaccessibilité de certains sites de sorption. Cette hétérogénéité peut être aussi à l'origine du caractère non-Fickien de la cinétique d'absorption, l'eau pénétrant à une vitesse beaucoup plus lente dans la phase hautement réticulée que dans la phase peu réticulée.

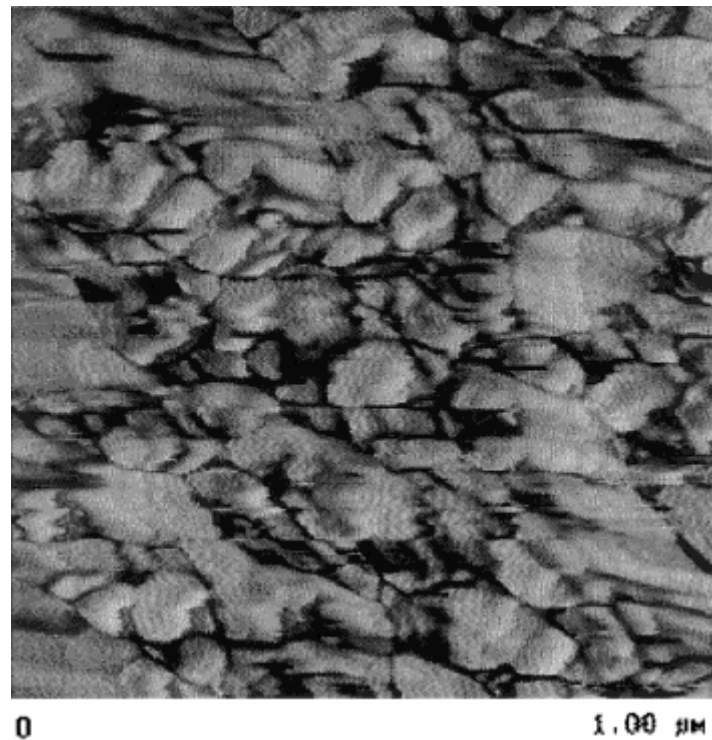


Figure- 5

Image de phase en microscopie de force atomique d'un système époxyde-amine stoechiométrique (la phase dense, plus dure (microgel) est attribuée aux régions claires alors que la phase moins dense correspond aux régions plus sombres.)^[31]

1.4 CINETIQUE DE SORPTION D'EAU

1.4.1. Diffusion de Fick

Le modèle le plus couramment utilisé pour représenter la cinétique d'absorption d'eau des systèmes époxy est le modèle de diffusion de Fick. Ce modèle suppose que le déplacement d'une molécule d'eau se fait au hasard. Nous ne développerons pas les théories mathématiques de ce type de diffusion qui sont totalement décrites dans l'ouvrage de Crank^[33]. Le modèle repose sur la proportionnalité entre le flux de matière J diffusant à travers un secteur dans la direction x et son gradient de concentration C normal au secteur (1^{ère} loi de Fick) :

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{Eq. 5}$$

Avec D le coefficient de diffusion

Le calcul du flux net résultant dans une région conduit à l'équation de diffusion (2^{ème} loi de Fick) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{Eq. 6}$$

Les solutions de cette équation différentielle ont été définies pour plusieurs géométries^[33]

En particulier, pour une plaque mince (**Figure- 6**) dont les dimensions surfaciques sont grandes comparées à l'épaisseur h ($l, b \gg h$), **Eq. 6** peut être résolue en considérant les conditions aux limites suivantes :

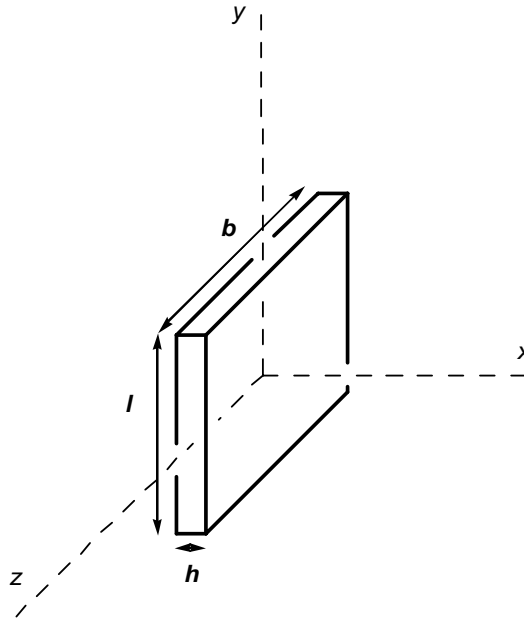


Figure- 6

Géométrie représentative d'une plaque mince

$$\text{Pour } t = 0 \text{ et } -\frac{h}{2} < x < \frac{h}{2} \rightarrow C = C_0$$

$$\text{Pour } t = 0 \text{ et } x = \pm \frac{h}{2} \rightarrow C = C_s$$

C_0 est la concentration initiale d'eau dans le matériau et C_s est la concentration d'eau à saturation. La solution de **Eq. 6** développée par Crank^[33] est alors :

$$\frac{C - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp \left[\frac{-D_x (2n+1)^2 \pi^2 t}{h^2} \right] \cos \frac{(2n+1)\pi x}{h} \quad \text{Eq. 7}$$

Cette formulation permet de calculer les profils de concentration dans l'épaisseur de la plaque. La masse d'eau sorbée à l'instant t , M_t , est donnée par :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[\frac{-D_x (2n+1)^2 \pi^2 t}{h^2} \right] \quad \text{Eq. 8}$$

M_∞ étant la masse d'eau sorbée à saturation.

Pour faciliter l'utilisation du modèle, Shen et Springer^[34] proposent l'approximation suivante :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \exp \left[-7,3 \left(\frac{D_x t}{h^2} \right)^{0,75} \right] \quad \text{Eq. 9}$$

Dans la première étape de diffusion, $\frac{D_x t}{h^2} \ll 0,05$ ou $\frac{M_t}{M_\infty} < 0,6$, Eq. 9 peut être simplifiée :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{h \sqrt{\pi}} \sqrt{D_x t} \quad \text{Eq. 10}$$

L'équation Eq. 10 montre que le coefficient de diffusion D peut être calculé à partir de la pente de la droite initiale de la courbe du gain massique en fonction de la racine carrée du temps (Figure- 7)

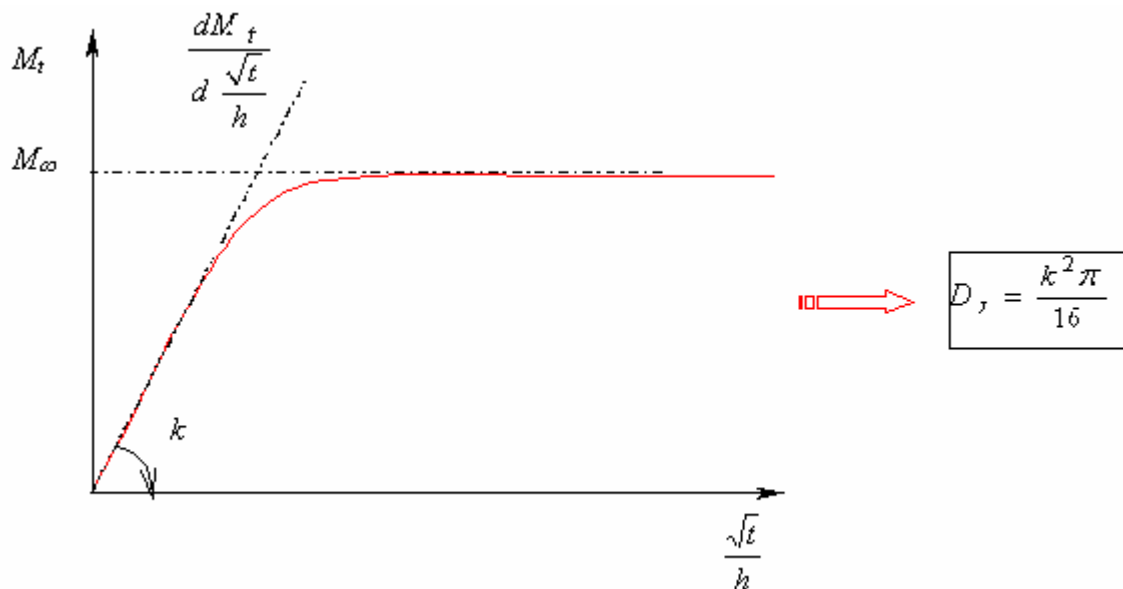


Figure- 7

Principe de calcul du coefficient de diffusion (loi de Frick)

Dans la pratique, il peut s'avérer nécessaire de corriger le coefficient de diffusion des effets de bord si la longueur et la largeur des éprouvettes ne sont pas suffisamment grandes devant l'épaisseur. Le principe de ces corrections est proposé par Shen et Springer^[34] :

$$D = \frac{D_x}{\left(1 + \frac{h}{b} + \frac{h}{l}\right)^2} \quad \text{Eq. 11}$$

D est le coefficient de diffusion corrigé (réel) et D_x est le coefficient de diffusion observé. Le coefficient de diffusion dépend peu du taux d'humidité du milieu et suit une loi d'Arrhénius :

$$D = D_0 \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right) \quad \text{Eq. 12}$$

Avec D_0 facteur préexponentiel et E_a énergie d'activation.

Pour les réseaux époxy, le coefficient de diffusion est de l'ordre de $10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à température ambiante et l'énergie d'activation est de l'ordre de 30 à 50 kJmol^{-1} [2].

1.4.2. Comportements non-Fickien

Pour modéliser les diffusions anormales, plusieurs auteurs ont développé des expressions complexes prenant en compte la formation de liaisons hydrogènes^[35, 36], l'hétérogénéité du système^[37, 38], le changement de volume libre^[28, 39], la relaxation des segments du polymère permettant une lente redistribution des éléments de volume libre en cours d'hydratation^[40], la dégradation du matériau^[41], la diminution de la T_g ^[42] ou encore le gonflement^[43]. Parmi ces modèles, le modèle le plus pertinent suppose que l'eau absorbée dans le polymère est constituée de deux phases : une phase mobile et une phase liée au réseau. Ce modèle développé en 1978 par Carter et Kibler^[36] fait intervenir deux étapes de piégeage-dépiégeage des molécules d'eau et se rapproche en cela de la théorie de Langmuir appliquée à l'origine aux isothermes d'adsorption. Ce modèle a été appliqué avec succès dans le cas d'un réseau époxy exposé à des contraintes d'humidité relative variables (**Figure- 8**)

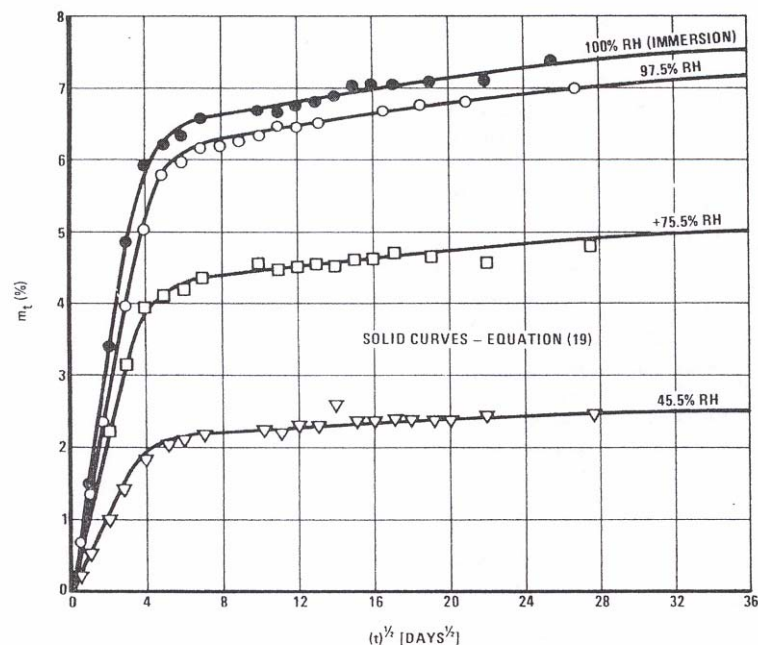


Figure- 8
Modèle de Carter-Kibler appliqué à l'époxy 5208^[36]

III. 2 ETUDES EXPERIMENTALES

2.1. CONDITIONS DE RETICULATION

Le cycle de cuisson comporte deux étapes. La première est effectuée à une température modérée, T_1 , afin d'éviter des réactions de dégradation associées au caractère fortement exothermique des réactions de réticulation. La deuxième étape de post-cuisson effectuée à une température $T_2 > T_1$ a pour but de compléter la réticulation du système afin d'obtenir des propriétés optimales. Quatre cycles de cuisson différents ont été utilisés afin d'étudier l'influence des conditions de cuisson sur le vieillissement hygrothermique des matériaux réticulés (**Tableau- 1**).

Un mélange stœchiométrique du prépolymère époxy EP et du durcisseur D est effectué à température ambiante sous agitation mécanique (300 tours/min) pendant 10 minutes. Un dégazage est réalisé sous vide dynamique pendant environ 15 minutes jusqu'à disparition des bulles d'air dans le mélange.

La cuisson est effectuée dans un moule en acier enduit d'une fine couche d'agent démoulant (Zyvax). Les traces de démoulant présentes à la surface des échantillons réticulés sont éliminées en frottant énergiquement la surface avec un papier imprégné d'acétone.

Les éprouvettes sont découpées à la scie diamantée aux dimensions données dans le **Tableau- 1**. L'ensemble des calculs sera effectué à partir des dimensions réelles de chaque échantillon mesurées à l'aide d'un micromètre. Les échantillons sont ensuite conditionnés sous vide dynamique pendant 48h puis placés dans un dessiccateur jusqu'à leur utilisation.

Tableau- 1
Description des cycles de cuisson

| | | T_1 | T_2 | Stockage |
|----------|-------------------|-----------------------------------|------------|--|
| A | Traitement à 20°C | 2 mois en conditions ambiantes*°C | | dans un dessiccateur (agent desséchant = silicagel) sous vide statique |
| B | Traitement à 40°C | 24h à 20°C | 48h à 40°C | |
| C | Traitement à 60°C | 24h à 20°C | 16h à 60°C | |
| D | Traitement à 80°C | 24h à 20°C | 8h à 80°C | |

* températures du laboratoire non contrôlées variant entre 26 et 30°C

Tableau- 2
Dimensions des échantillons pour le suivi de la sorption/désorption d'eau

| Méthodes | Largeur (mm) | Longueur (mm) | Epaisseur (mm) | Température de sorption | Température de désorption |
|----------------|--------------|---------------|----------------|-------------------------|---------------------------|
| Sorption d'eau | 10 | 10 | 2 | 20°C ; 40°C ; 65°C | 20°C ; 40°C ; 65°C |
| DSC | | | | 20°C | - |
| Densité | | | | | - |
| DMA | 4 | 30 | 3 | | 20°C |

2.2. SUIVIS GRAVIMETRIQUES

Chaque échantillon (environ 300 mg) prélevé dans le dessiccateur est pesé (masse m_o) puis immergé dans un pilulier en verre contenant l'eau distillée et placé dans une étuve préalablement conditionnée à la température prévue.

Les prélèvements sont effectués périodiquement. Le temps de la pesée est considéré suffisamment court pour que l'évaporation d'eau soit négligeable. Avant chaque pesée, la couche d'eau éventuelle à la surface de l'échantillon est éliminée à l'aide d'un papier Kimwipes.

Le pourcentage de gain massique au temps t est calculé selon l'équation suivante :

$$M_t (\%) = \frac{m_t - m_o}{m_o} \times 100 \% \quad \text{Eq. 13}$$

m_o , m_t sont respectivement la masse initiale et la masse de l'échantillon au temps t .

L'erreur sur M_t est estimée à environ 0.04% et provient essentiellement des erreurs dues à la précision de la balance (0.1 mg).

2.3. MASSE VOLUMIQUE

La mesure de la masse volumique des échantillons est effectuée en se basant sur le principe d'Archimède (**Figure- 9**).

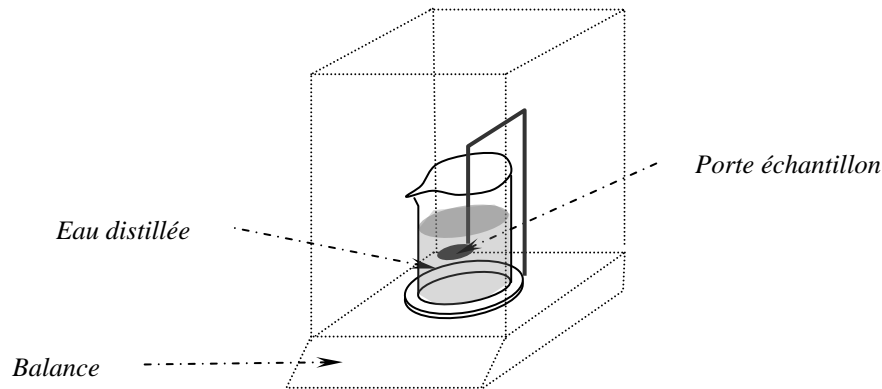


Figure- 9
Mesure de la masse volumique

La masse volumique de l'échantillon est calculée selon l'équation

$$\rho = \frac{m}{m - m_e} \rho_w \quad \text{Eq. 14}$$

ρ_w correspond à la masse volumique de l'eau à la température ambiante. m et m_e correspondent respectivement à la masse de l'échantillon dans l'air et dans l'eau.

Les précautions suivantes ont été prises :

- on vérifie à chaque pesée qu'il n'existe aucune bulle d'air dans le contact entre l'eau et les surfaces de l'échantillon.

- le temps de pesée est suffisamment court (< 1min) pour que l'absorption d'eau (pour me) et la désorption d'eau (pour m) soient négligeables.

Chaque valeur expérimentale représente la valeur moyenne de quatre échantillons.

2.4. MESURE DES TG PAR DSC

La mesure de Tg des échantillons a été effectuée par DSC à l'aide d'un appareil DSC 92-SETARAM. L'échantillon est soumis à une rampe de 0°C à 120°C avec une vitesse de rampe de 10K min⁻¹.

2.5. ANALYSE MECANIQUE DYNAMIQUE

L'analyse mécanique dynamique (DMA) consiste à caractériser les propriétés viscoélastiques des matériaux en imposant à l'échantillon une sollicitation dynamique. La déformation sinusoïdale a pour expression :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 e^{i\omega t} \quad \text{Eq. 15}$$

La contrainte correspondante est également sinusoïdale mais déphasée de δ par rapport à cette déformation :

$$\sigma = \sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)} \quad \text{Eq. 16}$$

où ε_0 et σ_0 sont respectivement les déformation et contraintes maximales, ω la pulsation et δ le déphasage entre contrainte et déformation.

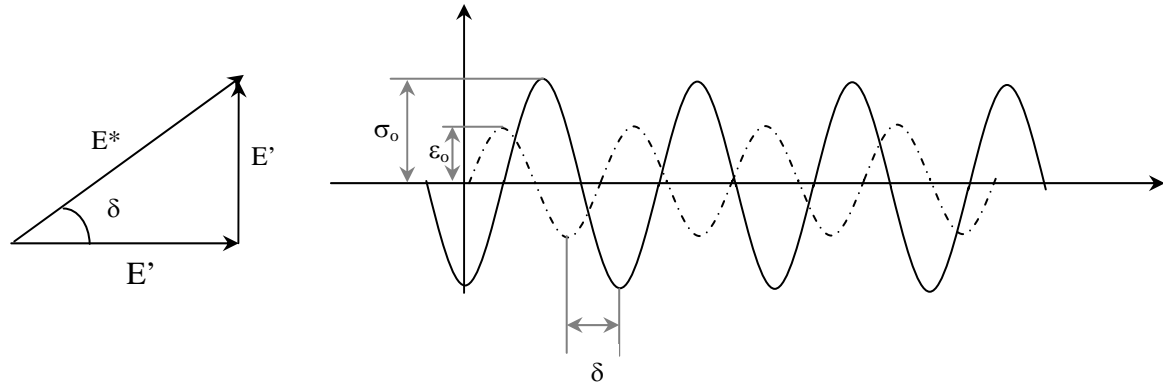
Le module élastique est lui aussi une valeur complexe :

$$E^* = \frac{\sigma^*}{\varepsilon^*} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0 e^{i\delta}} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} (\cos \delta + i \sin \delta) = E' + iE'' \quad \text{Eq. 17}$$

Dans Eq. 17 on pose :

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \quad \text{et} \quad E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta$$

Ces termes peuvent être représentés (dans le plan complexe) de la manière suivante :

**Figure- 10**

Représentation schématique du module complexe et ses composantes

Le rapport de ces deux grandeurs donne :

$$\tan\delta = \frac{E''}{E'}$$

Eq. 18

- ✦ E' est le module de conservation en phase avec la déformation. Il caractérise la partie d'énergie accumulée sous forme élastique et récupérable.
- ✦ E'' est le module de perte en déphasage de $\pi/2$ avec la déformation. Il caractérise l'énergie dissipée par frottements internes dus au caractère visqueux.
- ✦ $\tan\delta$ est appelé la tangente de perte mécanique ou amortissement du matériau. Il mesure l'importance du caractère visqueux par rapport au caractère élastique.

Pour chaque échantillon, un facteur de forme permet le calcul du module dynamique à partir de la raideur vibratoire. Celui-ci tient compte à la fois du mode de sollicitation et des dimensions de l'échantillon. Un appareil DMA 2980 (TA Instruments) a été utilisé.

La **Figure- 11** décrit le montage de l'échantillon pour le mode de « single cantilever » utilisé dans cette étude. La tête de mesure comprend une monture immobile sur laquelle une partie de l'éprouvette est fixée et une mâchoire mobile en liaison avec l'unité de contrôle permettant d'imposer une sollicitation sinusoïdale sur l'éprouvette.

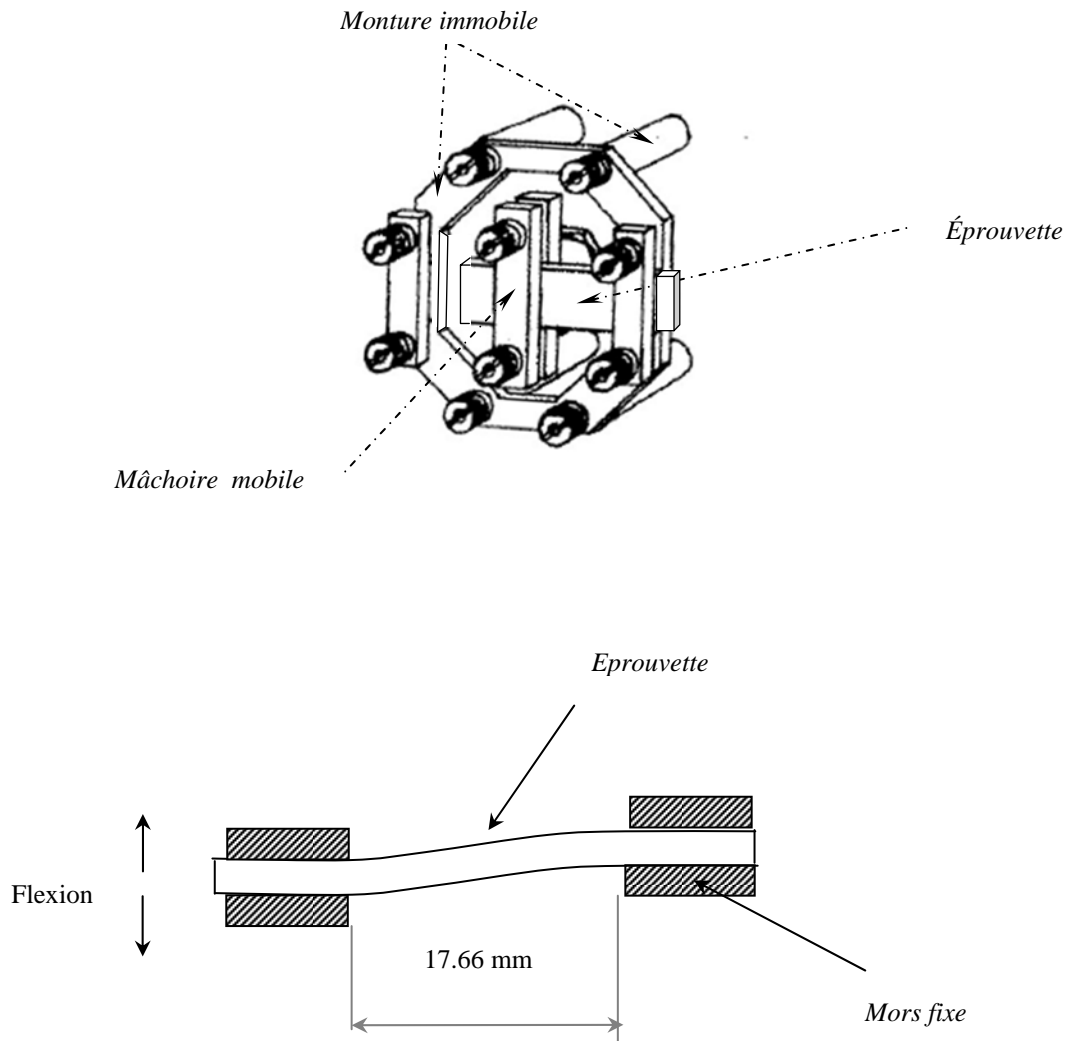


Figure- 11

Tête de mesure de DMA et le montage du mode « *Single cantilever* »

La mesure de la température est réalisée au moyen d'un thermocouple placé à proximité de l'échantillon. La mâchoire mobile exerce des contraintes de flexion alternées avec une amplitude et une fréquence appropriées. Les conditions d'essai isochrone sont les suivantes :

- Fréquence : 1 Hz
- Amplitude : 5 μm
- Balayage en température : de -130 à 150° C
- Vitesse de rampe 3K min^{-1}

Pour cette étude, un deuxième balayage en température a été également effectué.

III. 3 EFFET DU CYCLE DE CUISSON SUR LA SORPTION D'EAU

3.1 CARACTERISATION DES SYSTEMES SECS

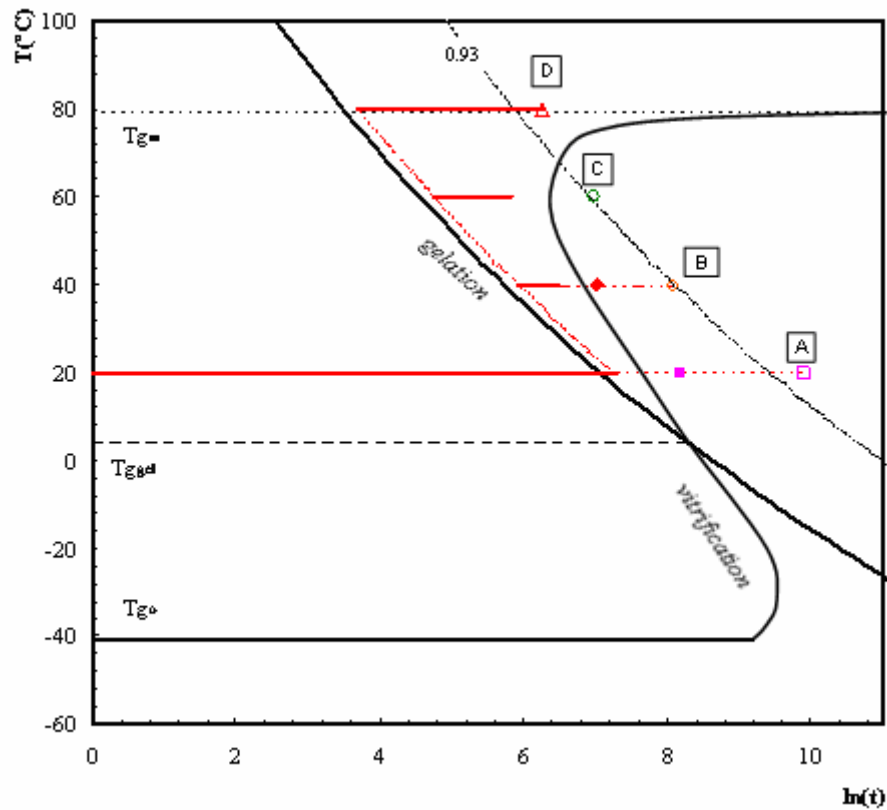
3.1.1 Degré de conversion et Tg

Les conditions de cuisson étudiées incluent les conditions préconisées par la Société REA Industrie, à savoir, 24 heures à 20°C suivi d'une post-cuisson à 60°C pendant 16 heures (traitement C du **Tableau- 1**). Le traitement A du **Tableau- 1** a été retenu car ces systèmes sont susceptibles d'être utilisés sans post-traitement thermique. Les deux autres traitements B et D sont susceptibles de conduire à des réseaux de densité de réticulation respectivement inférieurs et supérieurs au traitement C. Les durées des post-traitements choisies sont systématiquement supérieures aux durées permettant un retour du signal thermique à la ligne de base mesurées en DSC en conditions isothermes à la même température. La durée du post-traitement à 80°C est supposée suffisamment faible pour ne pas induire de dégradation thermo-oxydative de la matrice époxy. Ainsi, nous avons vérifié que le spectre infrarouge de l'échantillon D se superposait parfaitement à celui de l'échantillon C et ne comportait pas d'absorption significative dans la région des carbonyles vers 1700 cm⁻¹.

Les valeurs de Tg (Tg onset) des échantillons A, B, C et D avant et après avoir éliminé l'effet du vieillissement physique sont indiquées au **Tableau- 3**. Le pic de relaxation enthalpique qui se superpose au phénomène de transition vitreuse induit un décalage entre les 2 valeurs de Tg significatif pour A et B mais négligeable pour C et D. La Tg des échantillons C et D est suffisamment élevée pour que le retour à l'équilibre soit infiniment lent dans les conditions de stockage des échantillons. Il est intéressant de constater que les valeurs de Tg des échantillons B,C, et D sont supérieures de 5 à 7°C aux valeurs de Tg maximales mesurées dans des conditions isothermes, réalisées aux mêmes températures que les post-traitements thermiques (**Tableau 2**, chapitre II). Le prétraitement des échantillons à température ambiante évite sans doute les pertes d'éthylènediamine pouvant causer des écarts par rapport à la stoechiométrie. Un prétraitement des échantillons à 20°C permet aussi, sans doute, d'obtenir une homogénéité structurale supérieure du réseau en évitant une réaction de réticulation trop rapide en certains points de la résine.

Les taux de conversion de la dernière colonne du **Tableau- 3** ont été déterminés à partir de l'équation de Dibenedetto établie dans la partie 2.3 du chapitre II.

Les points correspondant aux traitements thermiques A,B,C et D ont été placés sur le diagramme TTT établi au Chapitre II, à partir des durées respectives à 20°C et à la température de post—cuisson T. Le tracé de ces points impose de négliger l'évolution de la conversion pendant la montée à la température de post-cuisson. Pour les traitements A et B, il est possible d'incorporer les points relatifs à la conversion réelle déterminée à partir des mesures de Tg sur les courbes isoconversion du diagramme TTT. L'écart entre les 2 manières de localiser les points pour A et B est lié au fait que les effets de diffusion n'ont pas été pris en compte pour déterminer le diagramme TTT.

**Figure- 12**

Description des cycles de cuisson sur le diagramme TTT

Tableau- 3

Propriétés du matériau en fonction du traitement thermique

| Echantillon | Tg | Tg* | α |
|-------------|----|-----|----------|
| A | 60 | 53 | 0.89 |
| B | 64 | 55 | 0.90 |
| C | 76 | 75 | 0.98 |
| D | 78 | 77 | 0.99 |

Tg* : Tg déterminée après avoir éliminé l'histoire thermique

3.1.2 Propriétés viscoélastiques

La **Figure- 13** présente le spectre viscoélastique du réseau C. On note en plus de la relaxation α , la relaxation sous vitreuse β dans la gamme de température caractéristique des réseaux époxy. Les échantillons A, B et D présentent également les deux types de relaxation α et β dans la gamme de température -150°C - $+150^{\circ}\text{C}$. Les caractéristiques des spectres viscoélastiques sont regroupées dans le **Tableau- 4**.

Les systèmes A et B n'étant pas totalement réticulés, le module caoutchoutique a été défini comme l'intersection entre le plateau caoutchoutique et la courbe $\text{Log}E'=f(T)$ dans la zone de la transition. Les valeurs des modules caoutchoutiques sont conformes à un degré de réticulation croissant dans l'ordre $A < B < C < D$. **Figure- 13** révèle une augmentation du module de conservation avec la température plus forte que celle attendue d'après les lois classiques de

l'élasticité caoutchoutique pour les échantillons A et B. Cela traduit une post-réticulation au cours de l'essai pour A et B.

Le module de conservation à 25°C augmente lorsque la densité de réticulation diminue. D'autres auteurs ont mis en évidence le même type de résultats sur d'autres systèmes époxy^[44, 45]. Une des explications avancées repose sur l'importance de l'énergie mécanique dissipée pour activer les mouvements moléculaire β dans les réseaux fortement réticulés^[45].

Les valeurs de T_{α} traduisent aussi un degré de réticulation croissant dans l'ordre $A < B < C < D$. Les valeurs de T_{α} mesurées au DMA sont supérieures de 5 à 8°C aux valeurs de T_g mesurées en DSC lors du 1^{er} passage. Les valeurs de hauteur du pic de $\text{Tan}\delta$ montrent que les pertes visqueuses ont tendance à diminuer lorsque le degré de réticulation augmente.

La réticulation incomplète de A, B et C est confirmée par l'augmentation de la valeur de T_{α} au deuxième balayage. La valeur de T_{α} au 2^{ème} passage pour D confirme que le post-traitement à 80°C permet d'atteindre un degré de réticulation proche de 100%.

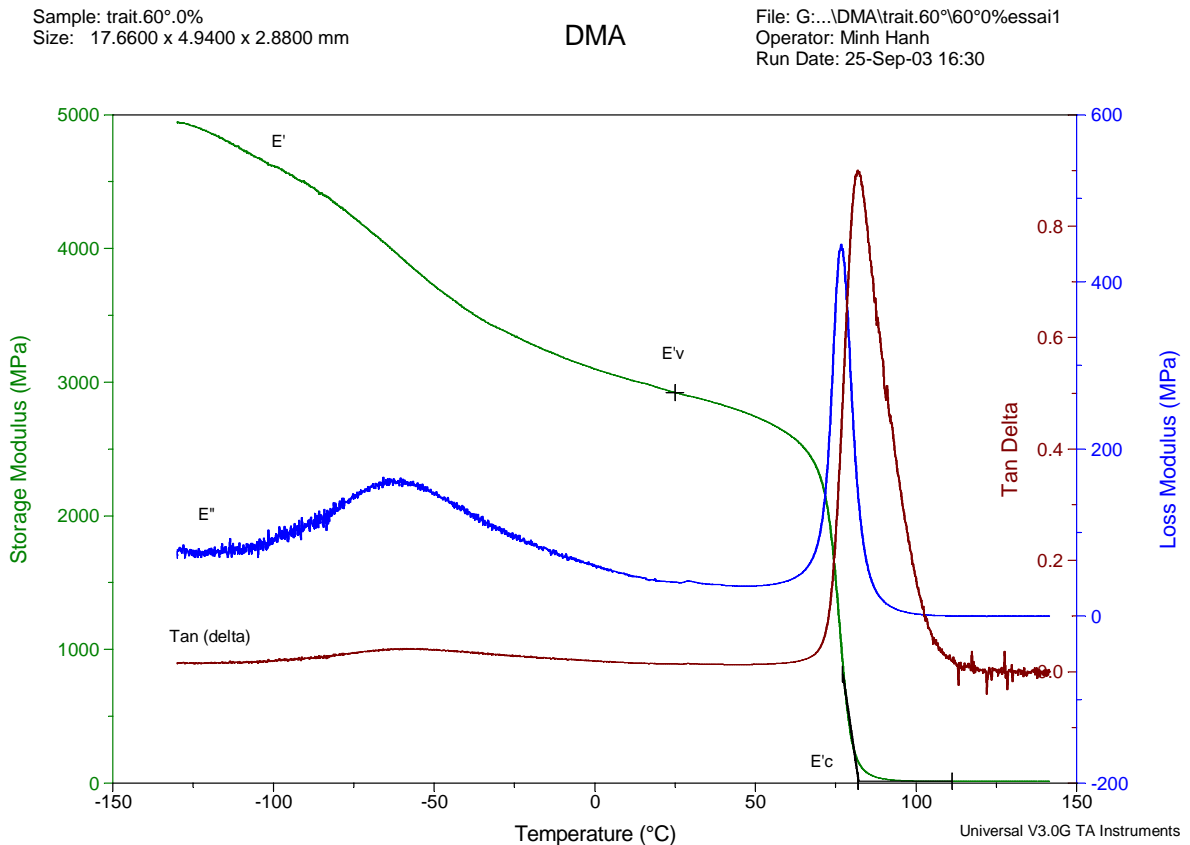


Figure- 13
Spectre DMA de l'échantillon C

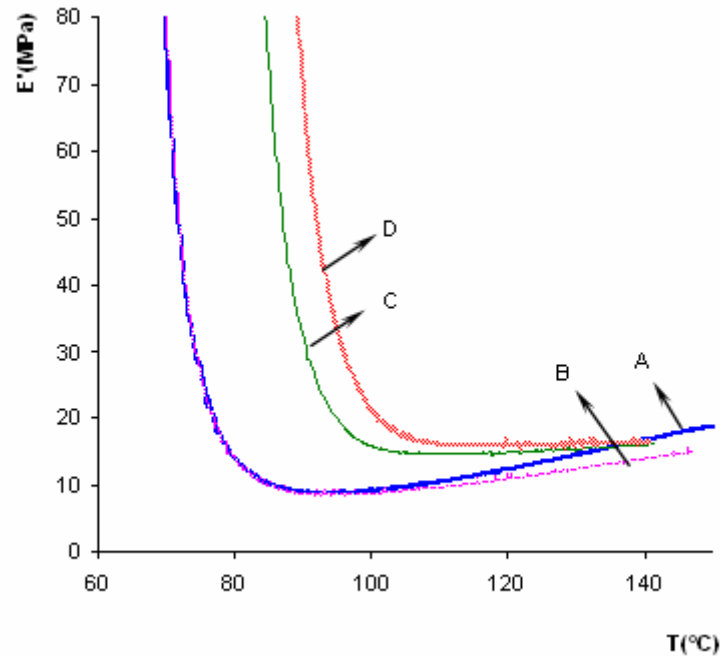


Figure- 14
Modules de conservation E' de A,B,C et D dans la région caoutchoutique

Tableau- 4

| | $E'v$ (GPa) | $E'c$ (MPa) | $T\alpha$ (°C) | h_{max} (Tan δ) | $T\alpha_{2nd-passage}$ (°C) |
|----------|-------------|-------------|----------------|---------------------------|------------------------------|
| A | 3.21 | 6.6 | 67 | 1.04 | 84 |
| B | 2.96 | 6.9 | 69 | 0.98 | 84 |
| C | 2.92 | 13.7 | 82 | 0.90 | 85 |
| D | 2.91 | 14.6 | 86 | 0.93 | 86 |

$E'v$: module de conservation à 25°C

$E'c$: module caoutchoutique défini comme l'intersection entre le plateau caoutchoutique et la courbe $\text{Log}E'=f(T)$ dans la zone de la transition $T\alpha$ ou Tg correspond au maximum de $\text{tg } \delta$ à la transition vitreuse.

h_{max} (Tan δ) : hauteur du pic d'amortissement.

Une transition sous vitreuse dans la gamme de température -40°C , -80°C à une fréquence de sollicitation de 1 Hz est observée pour l'ensemble des systèmes époxy, quel que soit l'agent de durcissement^[46, 47]. Pogany^[48] Cuddihy^[49] et plus récemment Laupêtre^[50] en combinant les résultats de RMN ^{13}C à l'état solide et de DMA ont conclu qu'elle est liée au mouvement des séquences hydroxypropyléther $-\text{CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-O-}$.

La **Figure- 15** indique l'évolution en température du Tan δ des réseaux A, B, C et D. L'augmentation générale du Tan δ dans le sens $A < B < C < D$ peut être attribuée à l'accroissement de la concentration en groupements hydroxypropyléther avec le degré de conversion en époxy. On constate également un déplacement du maximum des pics vers les hautes températures pour les réseaux C, D comparés aux réseaux A, B. La partie basse température de la relaxation semble moins affectée par le degré de réticulation des réseaux. Cette partie basse température a été associée aux mouvements isolés des groupements hydroxypropyléther^[45]. La partie haute température a été attribuée à des mouvements

coopératifs faisant intervenir des points de jonction qui nécessitent donc le franchissement de barrières énergétiques plus élevées^[45, 51]. La dissymétrie du pic de perte vers les hautes températures pour C et D traduit un caractère coopératif plus marqué de la relaxation β pour ces échantillons fortement réticulés. L'analyse de Starkweather^[52-54] a montré que le caractère coopératif des mouvements locaux est bien marqué dans la transition β pour les réseaux époxy-amine dense et peut impliquer jusqu'à 6 unités.

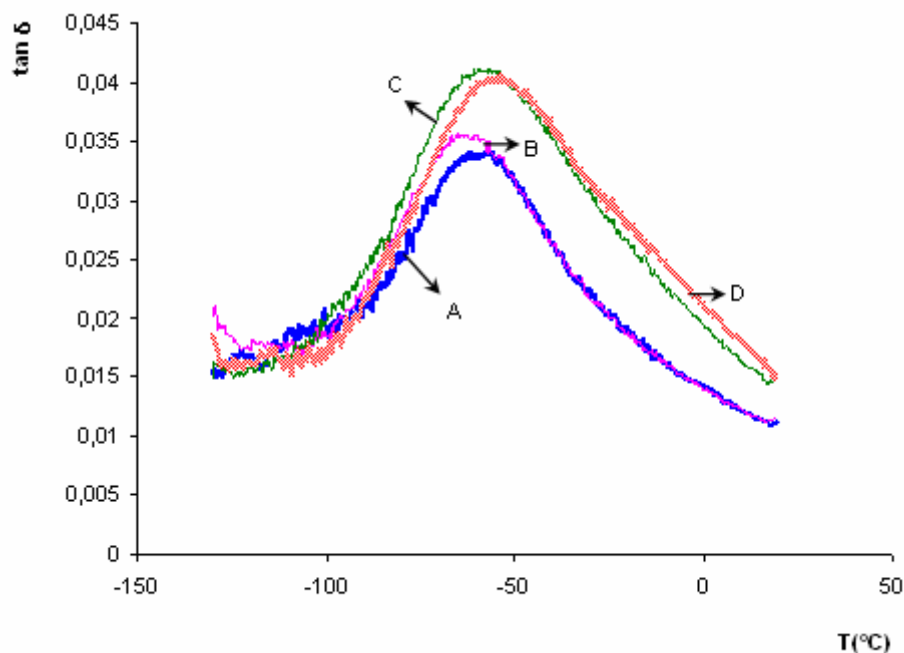


Figure- 15

Relaxation β en fonction de traitement thermique

L'amplitude de la transition β sur A et B au deuxième balayage augmente fortement. Le signal du $\text{Tan}\delta$ se superpose alors quasiment au signal de perte des réseaux C et D (**Figure- 16**). Ce résultat confirme que les différences observées lors du 1^{er} balayage en température sont étroitement liées au degré d'avancement de la réaction époxy-amine des différents réseaux.

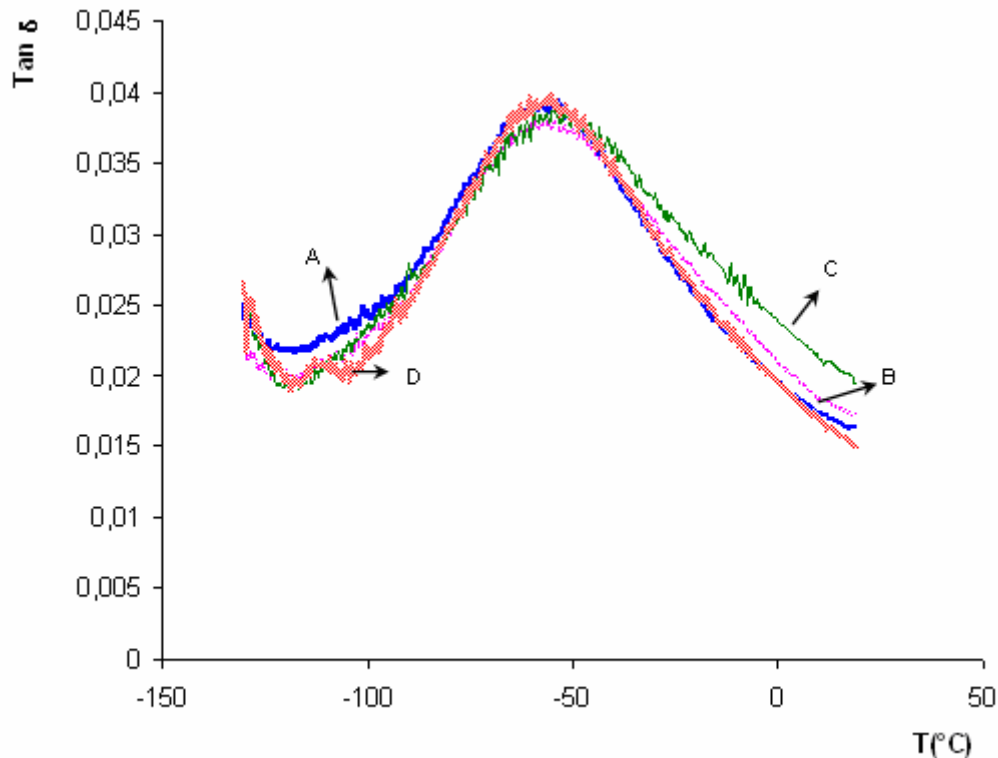


Figure- 16
Relaxation β en fonction au second balayage

3.2 SUIVIS GRAVIMETRIQUES

Les courbes de sorption des systèmes A, B, C, D aux trois températures 20°C, 40°C et 65°C sont représentées **Figure- 18** Pour les échantillons immergés à $T=20^{\circ}\text{C}$, les durées d'immersion maximales sont de 18 mois. Les points représentés correspondent à la valeur moyenne de 4 échantillons. Les durées de prélèvement ont été ajustées pour correspondre aux mêmes valeurs de \sqrt{t}/h . L'écart relatif du % d'eau sorbée entre ces 4 échantillons n'excède pas 5 %.

Les valeurs du coefficient de diffusion D_x et de masse d'eau à l'équilibre M_s ont été ajustées par un calcul itératif visant à obtenir le meilleur accord possible entre les points expérimentaux et le modèle Fickien défini selon l'équation **Eq. 9**.

Tableau- 5 regroupe l'ensemble des paramètres de sorption d'eau des réseaux A, B, C et D. L'absorption d'eau dans les réseaux C et D présente un caractère Fickien plus marqué que les échantillons A et B. Pour ces derniers, un plateau correspondant à la saturation ne semble être atteint que lors de l'immersion à 65°C. En particulier, l'immersion à 20°C conduit à une prise en masse régulière pour A et B même pour les durées d'immersion les plus longues. Nous verrons dans la partie 3.3 que ce comportement est en partie lié au taux de gonflement plus élevé des réseaux A et, dans une moindre mesure B, comparé aux réseaux C et D. Ce taux de gonflement plus élevé peut être relié au caractère plus lâche des réseaux A et B qui peuvent accommoder une quantité croissante d'eau par relaxation des chaînes du

réseau. Le temps caractéristique de relaxation des chaînes dans les réseaux denses C et D est nettement plus élevé. La reprise de réticulation en immersion, pour A à 40 °C et 65°C, ainsi que pour B, à 65°C est censée se produire dans les 1^{ers} instants de l'immersion : $t < 0.2 \cdot 10^6 \text{ s}^{1/2} \text{ m}^{-1}$ et $t < 0.1 \cdot 10^6 \text{ s}^{1/2} \text{ m}^{-1}$ respectivement pour les températures d'immersion de 40°C et 65°C, en se basant sur les cinétiques de diffusion en conditions isothermes déterminées au chapitre II. L'absorption d'eau se produira donc simultanément à la réaction de réticulation à la surface de l'échantillon alors que lorsque l'eau parvient au cœur de l'échantillon, les réactions de compléments de réticulation sont déjà bien avancées. L'évolution de la chimie et du degré de réticulation en cours d'immersion pour ces échantillons complique l'interprétation des résultats. Les coefficients de diffusion calculés dans ce cas ne correspondent bien sur pas à un mode de sorption Fickien et ne sont que des coefficients de diffusion apparent traduisant la vitesse de sorption moyenne dans un système réactif. Les analyses DMA montreront d'ailleurs que même à 20°C, un complément de réticulation est réalisé au sein des systèmes A et B. Ce résultat montre que les réactions d'hydrolyse des groupements époxy résiduels n'interviennent de façon significative qu'en l'absence de fonctions amines NH réactives. C'est le cas des réseaux préparés par Tcharkhtchi à partir de proportions époxy/amine non stoechiométriques^[2].

Un autre élément à prendre en compte dans ces suivis gravimétriques est la possibilité de relargage du BPA en cours d'immersion (voir Chapitre III). Aucun des suivis gravimétriques ne s'accompagne d'une perte de masse transitoire indiquant un tel phénomène. Cependant, on constate que l'immersion à 65°C conduit à une inversion de tendance concernant la masse d'eau sorbée à l'équilibre pour C et D : alors que la quantité d'eau absorbée à saturation augmente entre 20°C et 40°C, elle diminue ou se stabilise à 65°C. Cela pourrait s'expliquer par un relargage d'une fraction du BPA lors de l'immersion à 65°C. Dans ces conditions, l'ordre de grandeur de la chaleur de dissolution H_s des systèmes étudiés ne peut être estimée que sur les réseaux non réactifs C et D (comportement Fickien) et en considérant les fractions massiques d'eau à l'équilibre mesurées à 20°C et 40°C (relargage négligeable). Pour les systèmes époxyde-amine, la concentration à l'équilibre de l'eau C varie peu avec la température de l'eau^[25]. Cela est dû à une compensation entre l'enthalpie de vaporisation de l'eau $H_w (= 42 \text{ kJ mol}^{-1})$ et la chaleur de dissolution H_s . Dans notre cas, la pente du tracé $\ln C = f(1/T)$ nous permet d'estimer la valeur de H_s à environ -40 kJ mol^{-1} pour C et D. H_s n'a été déterminé qu'à partir de 2 points de mesure et manque donc de précision. Cependant, il est clair que $|H_s| < |H_w|$ et que le système étudié est caractérisé par une exothermie de solubilisation sensiblement plus faible que pour d'autres systèmes époxy-amine pour lesquels H_s est de l'ordre de 43 à 47 kJ mol^{-1} ^[25].

La **Figure- 19** montre que la diffusivité D suit une loi d'Arrhénius même pour les réseaux réactifs A et B. Les valeurs de D et E_a sont du même ordre de grandeur que les valeurs reportées dans la littérature pour d'autres réseaux époxyde-amine (D de l'ordre de $10^{13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ à 20°C et E_a compris entre 30 et 50 kJ mol^{-1}).

La **Figure- 17** montre que les conditions de réticulation C induisent à la fois la vitesse de sorption et la quantité d'eau absorbée à saturation les plus faibles comparées aux autres conditions de réticulation. Il est ainsi intéressant de constater que le réseau D est à la fois plus

hydrophile et conduit à une vitesse de diffusion plus élevée que le réseau C à 20°C. Ce résultat indique que le transport d'eau dans le système étudié n'est pas uniquement contrôlé par les interactions entre le réseau et les molécules d'eau. Dans un tel cas, la solubilité et le transport d'eau seraient contrôlés respectivement par la polarité du réseau et par un mécanisme de piégeage – dépiégeage des molécules d'eau au niveau des sites hydrophiles du réseau.

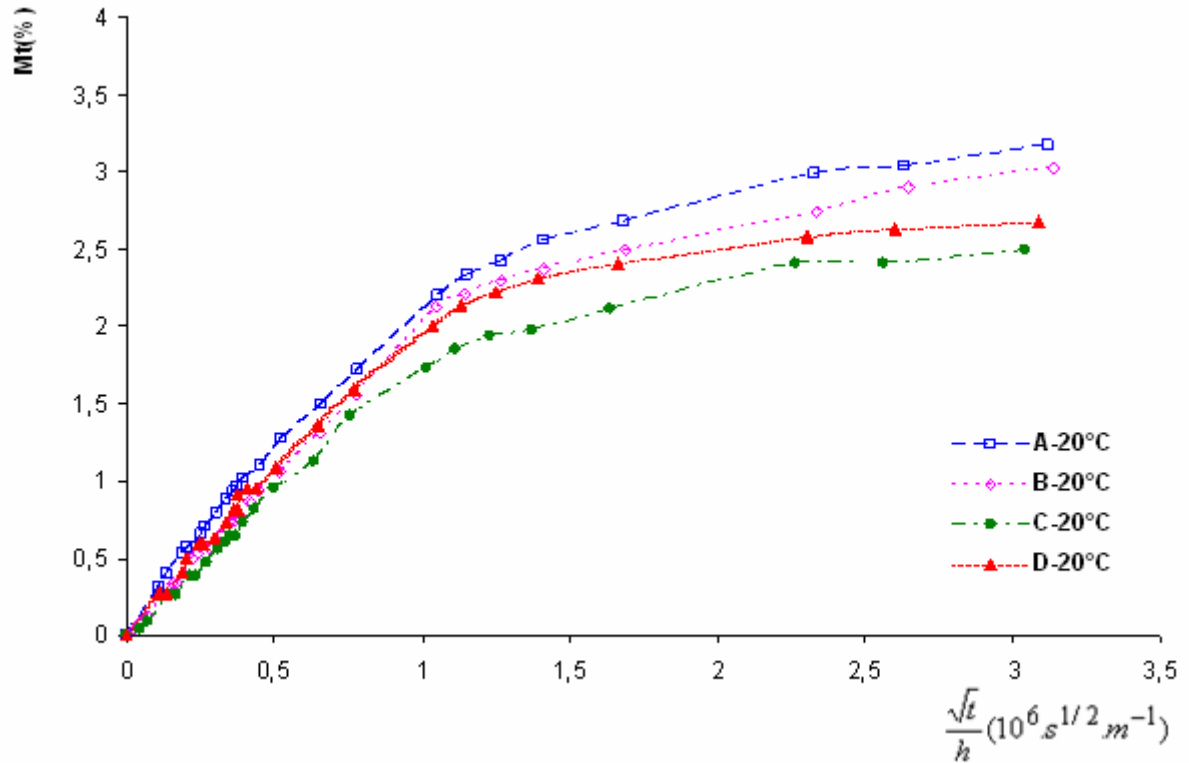
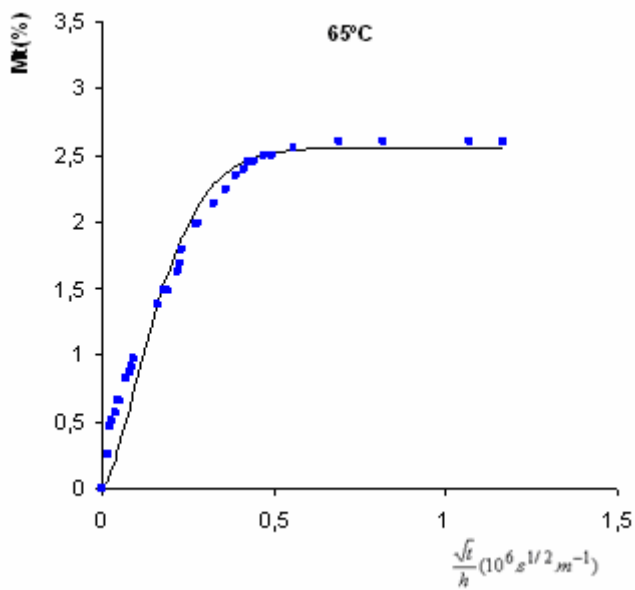
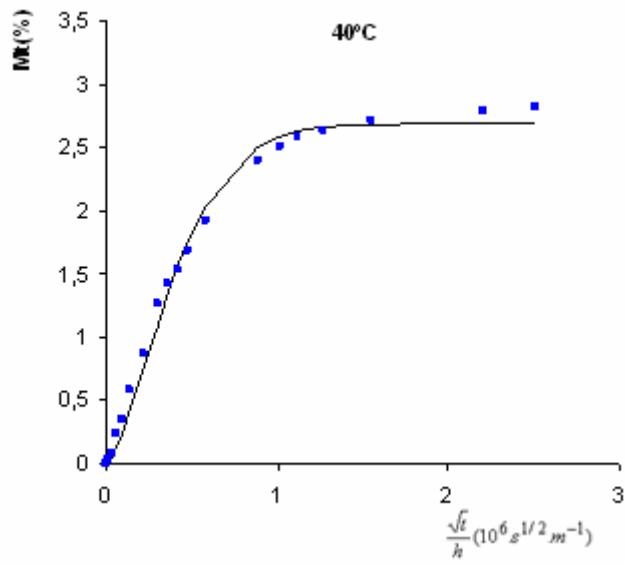
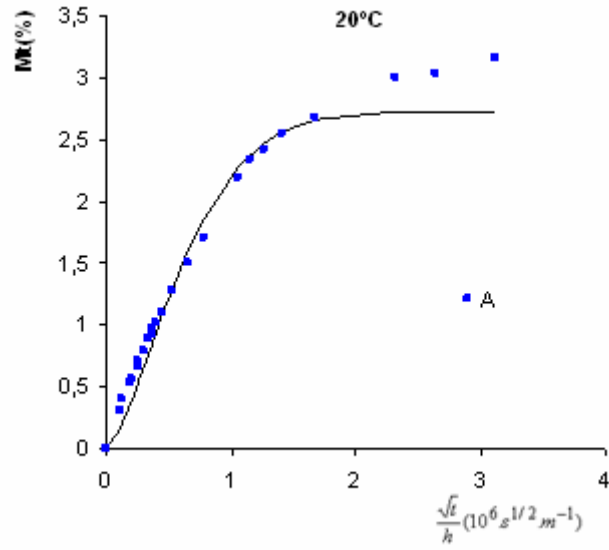
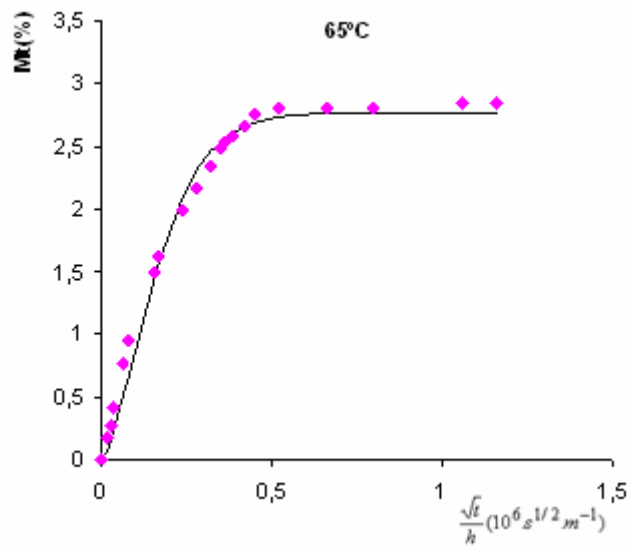
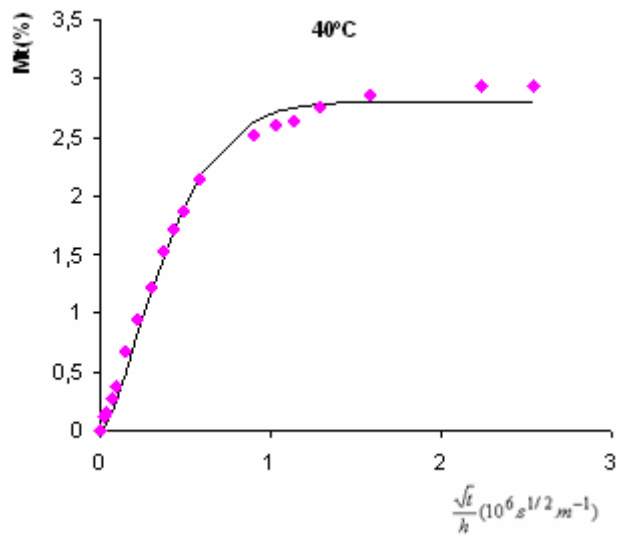
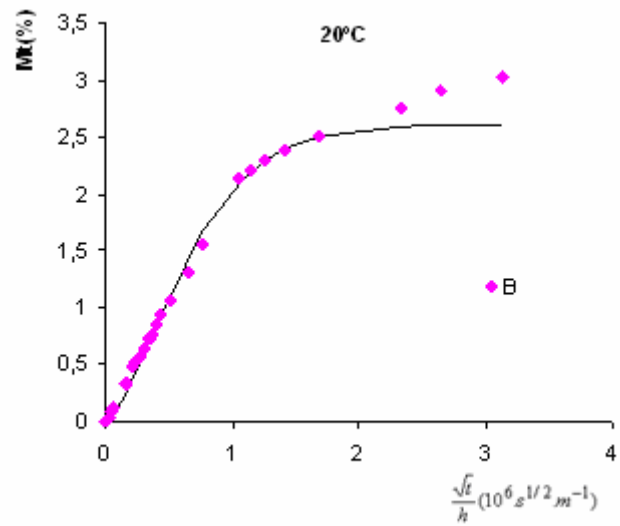


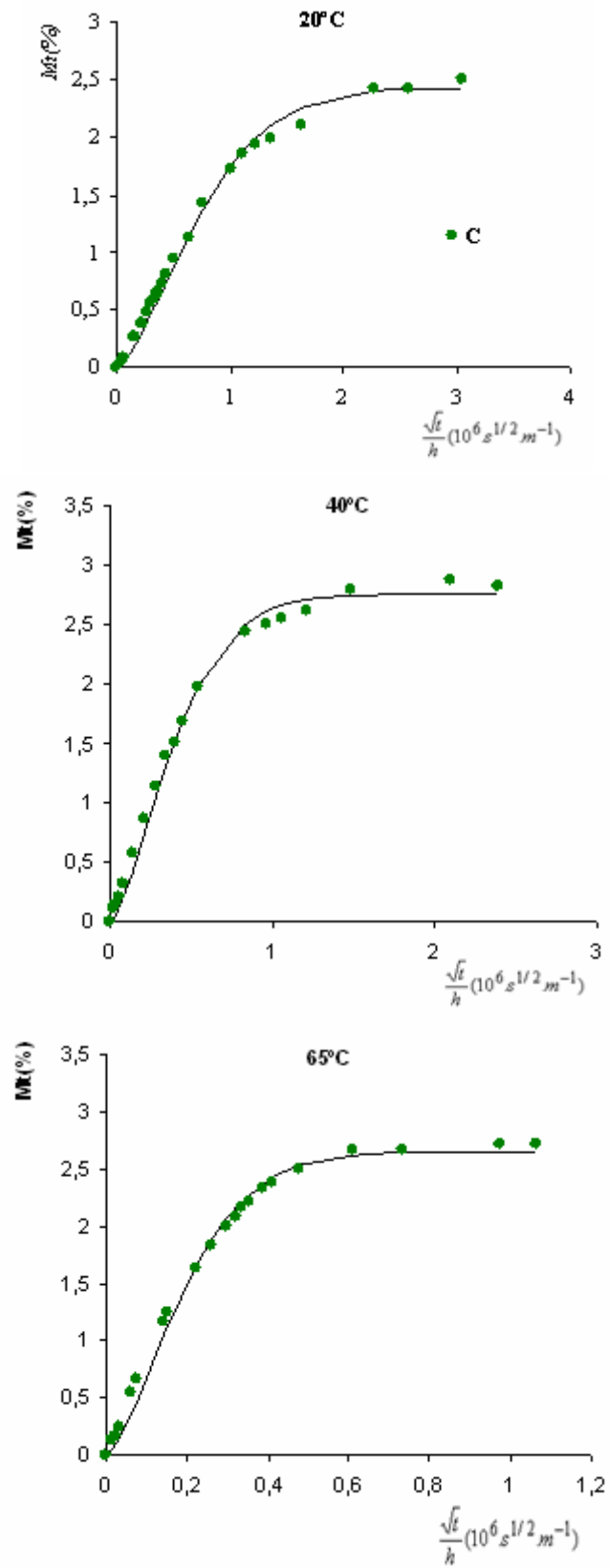
Figure- 17
Cinétique d'absorption d'eau de A, B, C et D à 20°C en immersion



(a)



(b)



(c)

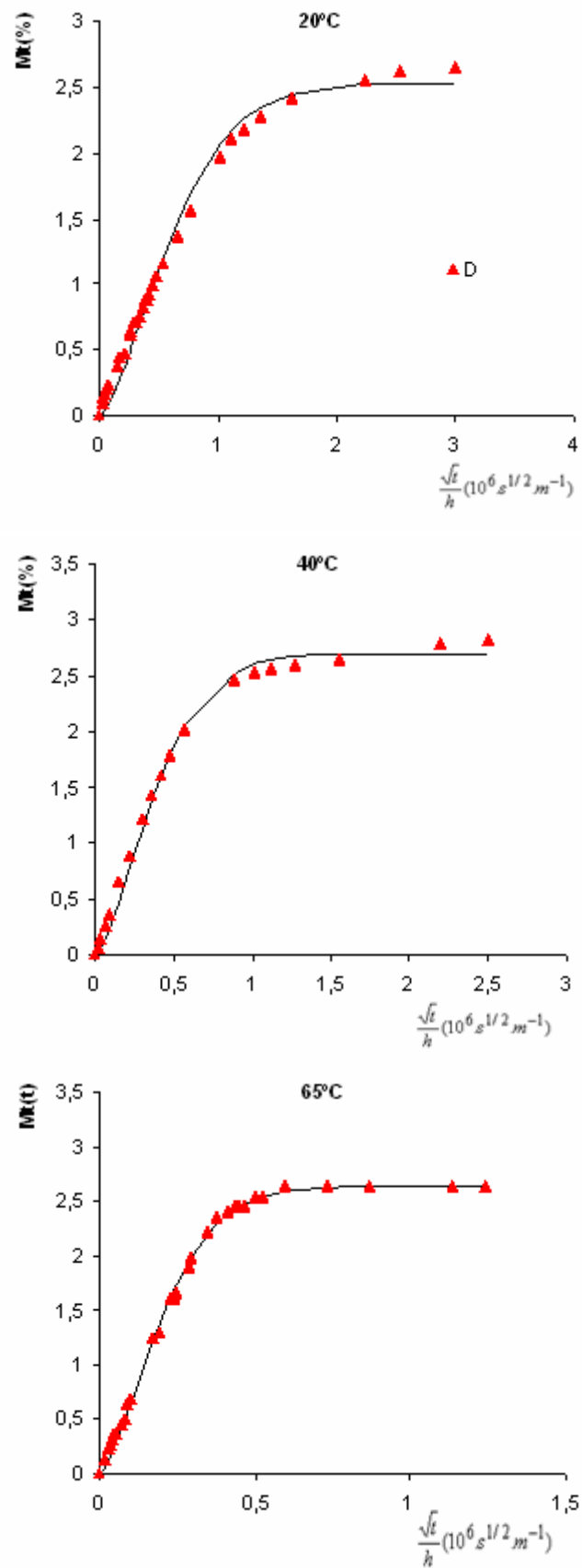


Figure- 18
Cinétique d'absorption d'eau A (a), B(b), C(c), D(d)
————— Modèle de Fick

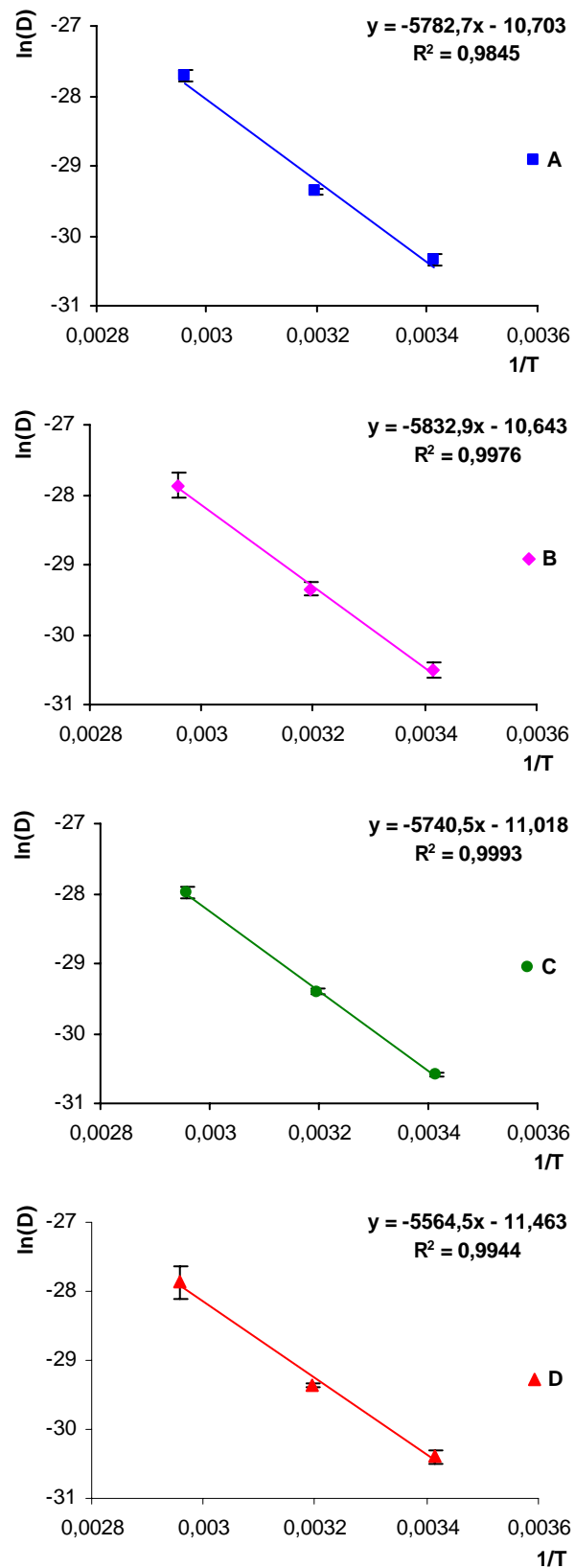


Figure- 19
Tracés d'Arrhenius du coefficient de diffusion

Tableau- 5
Paramètres thermodynamiques et cinétiques de sorption d'eau

| Système | T°C | Mmax ¹ /% | M∞ ² /% | C ³ mol.m ⁻³ | D _x x10 ¹³ .m ² .s ⁻¹ | D ⁴ 10 ¹³ .m ² .s ⁻¹ | Ln(D ₀) | Ea (kJ.mol ⁻¹) |
|----------|-----|-------------------------|-----------------------|---------------------------------------|--|---|---------------------|-------------------------------|
| A | 20 | 3.25 | 2.75 | 21.1 | 1.3 | 0.7 | -10.7 | 48 |
| | 40 | 2.86 | 2.77 | 18.6 | 3.5 | 1.8 | | |
| | 65 | 2.58 | 2.54 | 16.8 | 18.0 | 9.2 | | |
| B | 20 | 2.99 | 2.57 | 19.4 | 1.1 | 0.6 | -10.6 | 48 |
| | 40 | 2.88 | 2.80 | 18.7 | 3.5 | 1.8 | | |
| | 65 | 2.78 | 2.74 | 18.1 | 15.7 | 8.0 | | |
| C | 20 | 2.55 | 2.48 | 16.6 | 1.0 | 0.5 | -11 | 48 |
| | 40 | 2.8 | 2.71 | 18.1 | 3.4 | 1.7 | | |
| | 65 | 2.72 | 2.68 | 17.6 | 13.8 | 7.0 | | |
| D | 20 | 2.67 | 2.58 | 17.4 | 1.2 | 0.6 | -11.5 | 46 |
| | 40 | 2.79 | 2.69 | 18.2 | 3.5 | 1.8 | | |
| | 65 | 2.79 | 2.72 | 18.2 | 15.7 | 8.0 | | |

1 pourcentage de prise en masse maximale mesurée lors des essais de sorption

2 pourcentage de prise en masse à l'équilibre déterminée par le modèle de Fick

3 calculé selon $C=10\rho M_{\max}/18$

4 coefficient de diffusion corrigé selon **Eq. 11**

3.3 DENSITE ET GONFLEMENT

L'évolution de la densité en fonction de la quantité d'eau sorbée est représentée dans la **Figure- 20** pour les échantillons A, B, C et D. L'augmentation de la densité au cours du processus de sorption peut être reliée (i) au remplissage par l'eau du volume libre du polymère et/ou (ii) à l'interaction polymère/eau, qui rend le réseau plus compact. En effet, si les volumes d'eau sorbée et de polymère étaient additifs, la densité du réseau humide diminuerait avec l'augmentation de la quantité d'eau sorbée car la densité du polymère sec est supérieure à celle de l'eau ($\rho_w \cong 1$).

Le gonflement est fréquemment déterminé par mesure des dimensions des échantillons avant et après sorption ^[30, 41, 43]. Dans notre cas, les mesures de densité à l'état humide permettent de calculer le taux de gonflement du réseau, selon l'équation :

$$\frac{\Delta V}{V_o} (\%) = \left[(1 + 0.01 \times M_t) \frac{\rho_o}{\rho} - 1 \right] \times 100 \quad \text{Eq. 19}$$

Le principe d'additivité des volumes conduirait à l'expression suivante du taux de gonflement :

$$\frac{\Delta V}{V_o} (\%) = \frac{V_w}{V_o} (\%) = M_t \frac{\rho_o}{\rho_w} \times 100 \quad \text{Eq. 20}$$

La **Figure- 21** confirme que le gonflement du polymère n'est pas en accord avec le principe d'additivité des volumes. Avec l'ensemble des réseaux A,B,C et D , on distingue deux phases distinctes dans le processus d'absorption : l'eau a plutôt tendance à remplir le volume libre jusqu'à environ 1.5% d'eau sorbée alors que l'eau absorbée par la suite participe principalement au gonflement du polymère. Lors de cette deuxième phase la courbe de gonflement réel tend à être parallèle à la courbe de gonflement basée sur le principe d'additivité des volumes. A partir de la **Figure- 21**, il est également clair qu'à un % d'eau donné, les réseaux A, B, C et D sont caractérisés par un taux de gonflement décroissant dans le sens $A > B \cong D > C$. Le volume libre dans l'échantillon C est de l'ordre de 1.4% alors qu'il est d'environ 1.2% dans l'échantillon D. La quantité d'eau sorbée à saturation étant supérieure dans le réseau D comparée à celle pour C, la différence d'hydrophilie des deux réseaux ne peut donc être reliée au volume libre préexistant mais à la concentration en groupements polaires hydroxyles plus élevée dans D comparée à C. Par contre, comme nous l'avons précisé auparavant, la différence de vitesse de sorption entre C et D ne semble a priori pas en accord ni avec un mécanisme basé sur le volume libre ni avec un mécanisme basé sur le piégeage – dépiégeage des molécules d'eau au niveau des sites hydrophiles du réseau. Ceci est confirmé par l'exothermie de la réaction de dissolution $< 42 \text{kJmol}^{-1}$ plus faible en valeur absolue que la valeur reportée pour d'autres systèmes époxyde-amine. Dans ce cas, la vitesse de sorption est contrôlée par la vitesse de transfert de la molécule d'un site polaire à un autre. Le saut d'une molécule d'eau d'un site polaire P_1 à un site polaire P_2 se produit à une constante de vitesse k proportionnelle à D/d^2 , où d est la distance moyenne entre les 2 sites, et

D est le coefficient de diffusion réel de l'eau dans la matrice. Le raisonnement le plus simple consiste à considérer que la distance d est une fonction décroissante de la concentration en groupements polaires dans le réseau. Il est dans ces conditions logique d'obtenir une vitesse de sorption supérieure pour D comparée à celle pour C. Ce raisonnement est corroboré par l'hydrophilie moyenne de ces systèmes époxyde-amine comparée aux systèmes époxyde-amine recensés par Tcharkhtchi^[2]. La distance d entre 2 sites polaires n'est pas suffisamment faible, dans notre cas, pour que le processus de sorption soit contrôlé par la cinétique de piégeage-dépiégeage. Par ailleurs, ces résultats suggèrent que la participation des groupements polaires amine, NH, dont la concentration est supérieure dans les réseaux C comparée aux réseaux D participent moins au processus de sorption que les groupements hydroxyle.

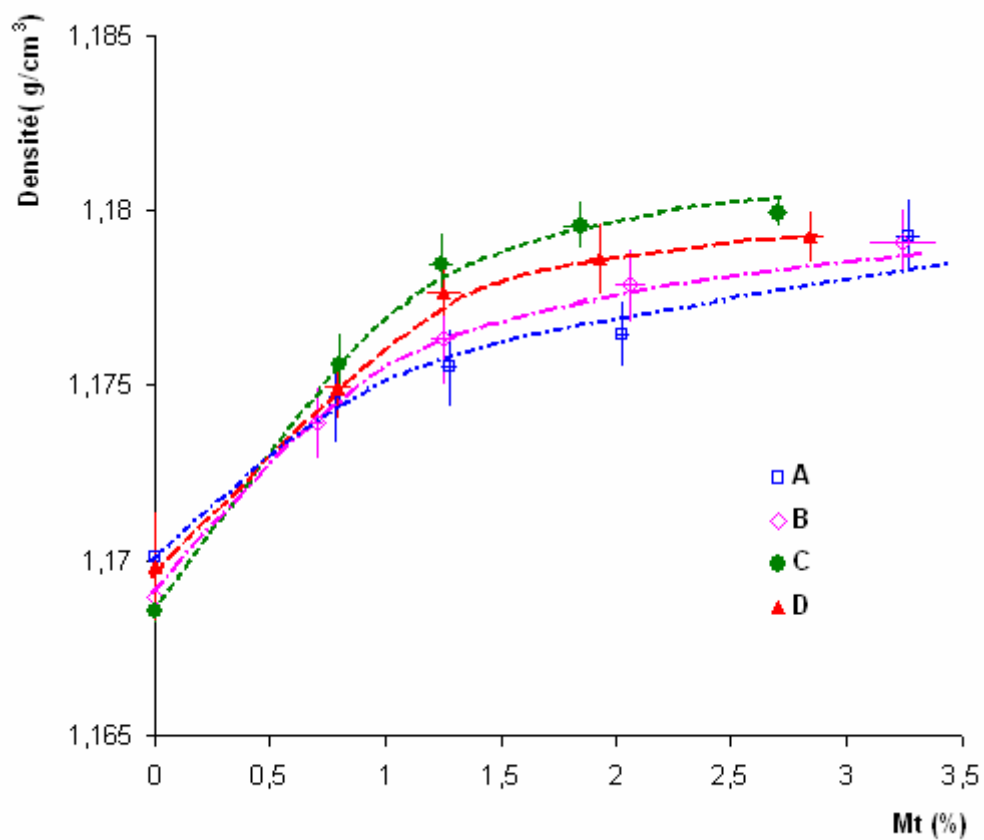
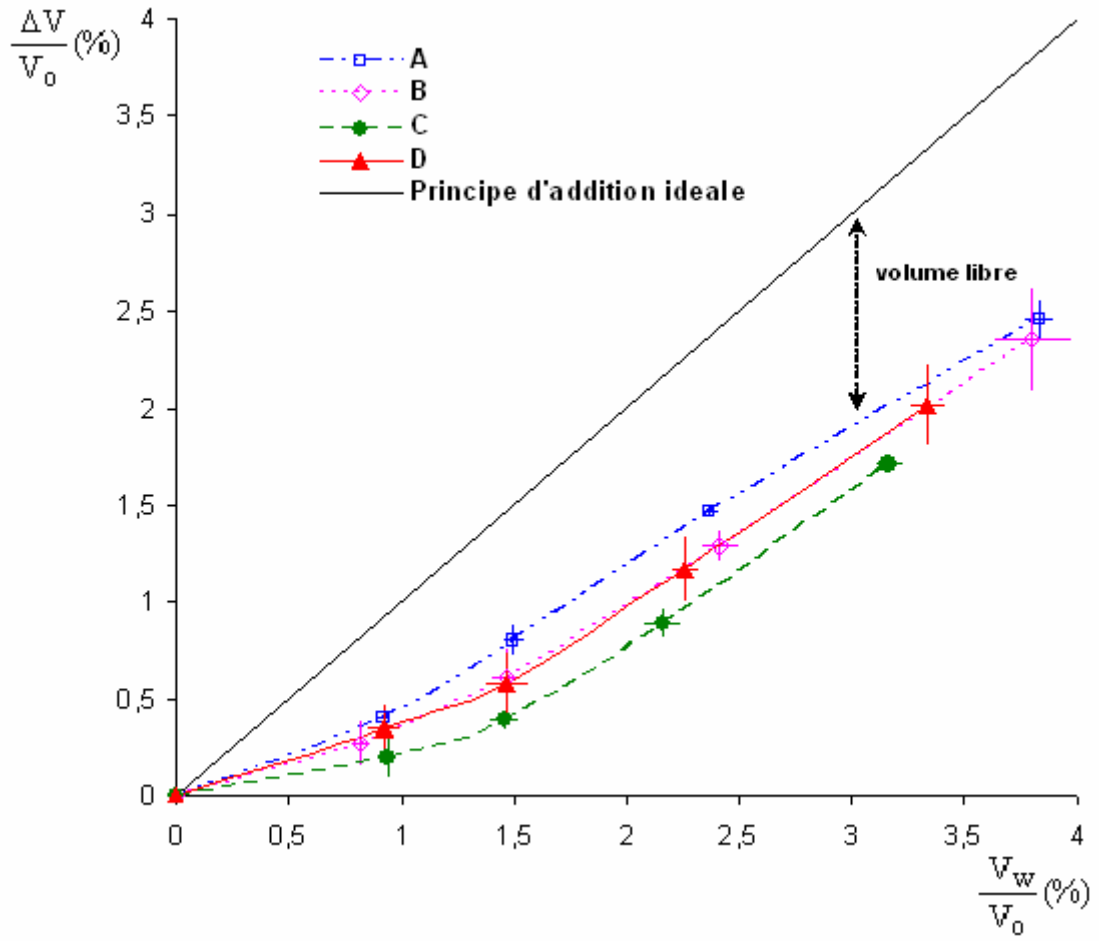


Figure- 20

Evolution de la masse volumique au cours de la sorption d'eau

**Figure- 21**

Taux de gonflement du polymère en fonction du volume d'eau sorbée

3.4 EFFET DE L'EAU SUR LES PROPRIETES VISCOELASTIQUES

Dans la partie 3.1.2., nous avons étudié les propriétés viscoélastiques des réseaux à l'état sec. Nous allons nous intéresser ici au comportement mécanique dynamique des quatre réseaux A,B,C et D prélevés à différents stades lors de l'immersion dans l'eau à 20°C.

3.4.1 Région de la relaxation vitreuse

La **Figure- 22** illustre l'évolution des modules de perte E'' des systèmes étudiés en fonction de la température à une fréquence $f=1\text{Hz}$. Le déplacement du pic de perte vers les basses températures avec l'augmentation de la teneur en eau, traduit l'effet plastifiant des molécules d'eau sur le réseau. Les valeurs des températures de transition vitreuse déterminées comme le maximum de E' figurent dans le **Tableau- 6**. Une étude plus complète de la plastification sera effectuée en 3.5.

On constate que l'aire sous la courbe de relaxation pour A, B, C et D est sensiblement constante entre l'état sec et l'état saturé du matériau (**Tableau- 7**). L'eau absorbée ne modifie donc pas de façon significative l'intensité des pertes visqueuses associées à la relaxation vitreuse.

Les spectres de $\text{Tan}\delta$ à $f = 1\text{Hz}$ à différentes teneurs en eau sont représentés **Figure- 23**. Contrairement aux évolutions $E'' = f(T)$, on observe un épaulement voire un dédoublement du pic de $\text{Tan}\delta$. L'origine de ce dédoublement peut résulter d'une hétérogénéité de distribution de l'eau entre la surface et le cœur de l'éprouvette, d'une hétérogénéité de réticulation des réseaux secs ou d'une déshydratation partielle de l'éprouvette au cours de l'essai DMA. Ce dédoublement étant observé sur l'ensemble des échantillons saturés et absent pour l'ensemble des échantillons secs, la 3^{ème} hypothèse semble la plus plausible.

Afin d'évaluer si l'immersion dans l'eau à 20°C a induit une évolution réversible ou non des propriétés du matériau, nous avons effectué l'analyse DMA après désorption des échantillons saturés dans un dessiccateur sous vide à température ambiante. La masse des échantillons après désorption est voisine de la masse des échantillons secs. Les résultats sont représentés dans la **Figure- 24**. Nous constatons que les échantillons A et B ont une T_g après désorption nettement supérieure à la T_g des échantillons secs. Il y a donc eu un complément de réticulation lors de l'immersion dans l'eau à 20°C pour ces échantillons. La T_g des échantillons A et B après désorption est proche de la T_g d'un échantillon sec ayant subi une post-cuisson à une température de 60°C (échantillon C). Une telle réaction est rendue possible en considérant l'effet plastifiant des molécules d'eau. Un effet catalytique des molécules d'eau est également probable. Le spectre de $\text{Tan}\delta$ de l'échantillon C après désorption se superpose parfaitement au spectre de l'échantillon sec. Dans ce cas, le processus d'absorption est totalement réversible. Par contre, on note un déplacement sensible du pic de $\text{Tan}\delta$ vers les basses températures (environ 2 °C) pour l'échantillon D désorbé comparé à l'échantillon sec. Cela pourrait être dû à la présence d'un faible résidu d'eau, non détecté par pesée, plus difficile à éliminer que dans l'échantillon C en raison du caractère plus polaire de la matrice D.

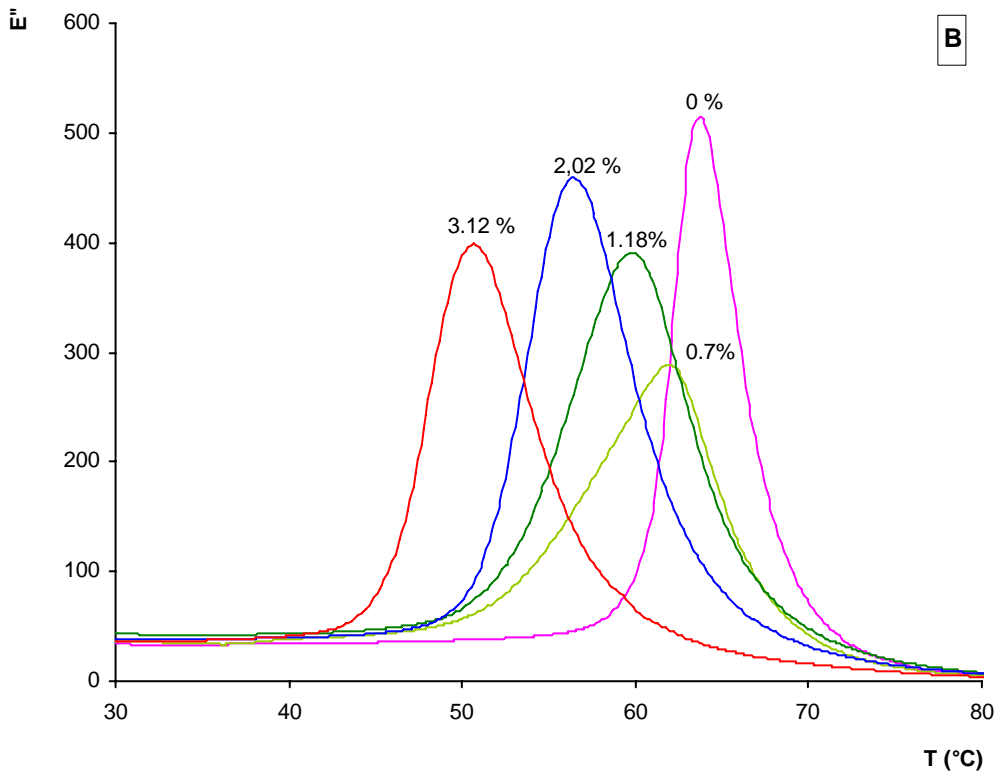
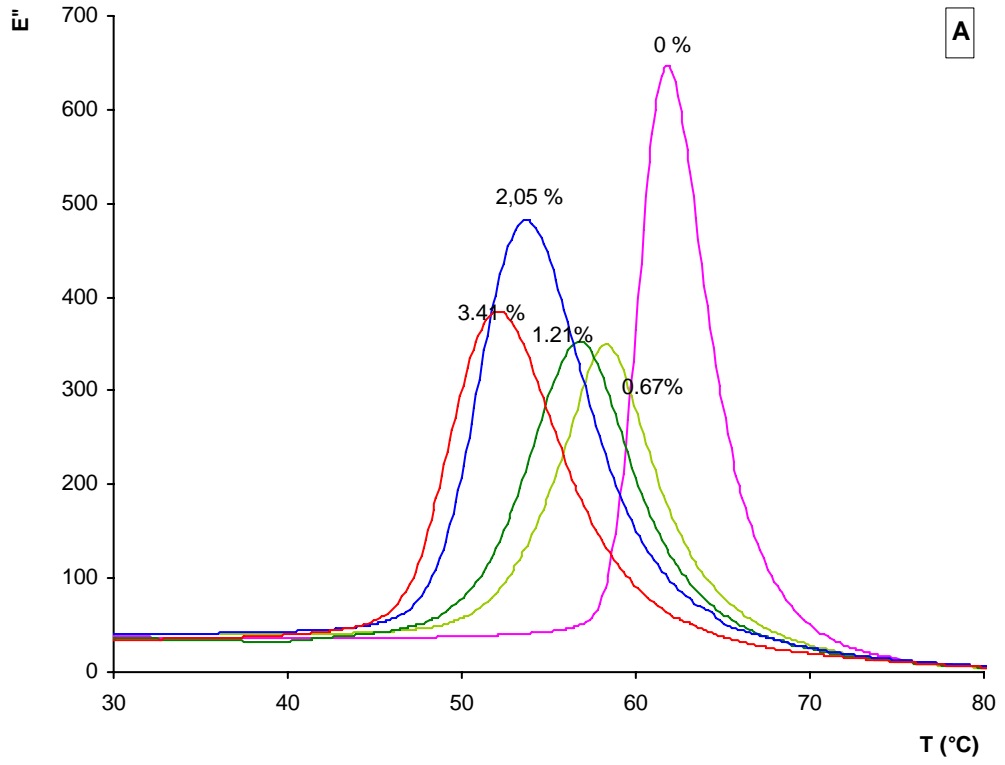
Tableau- 6Propriétés viscoélastiques concernant la transition α au cours de la sorption et après le séchage

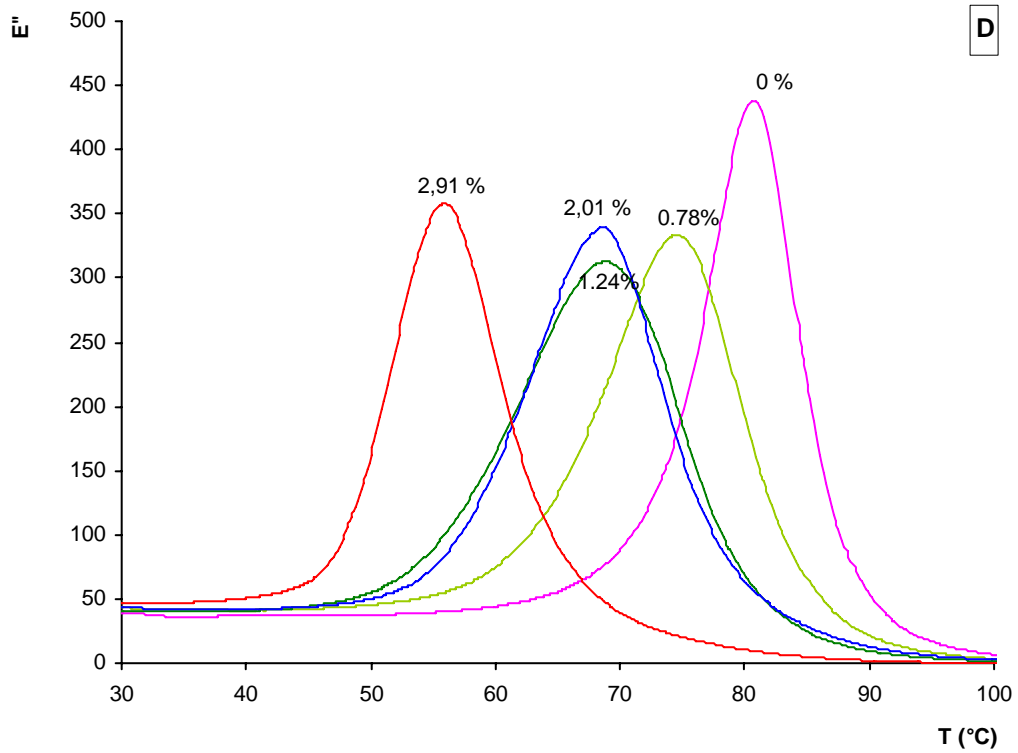
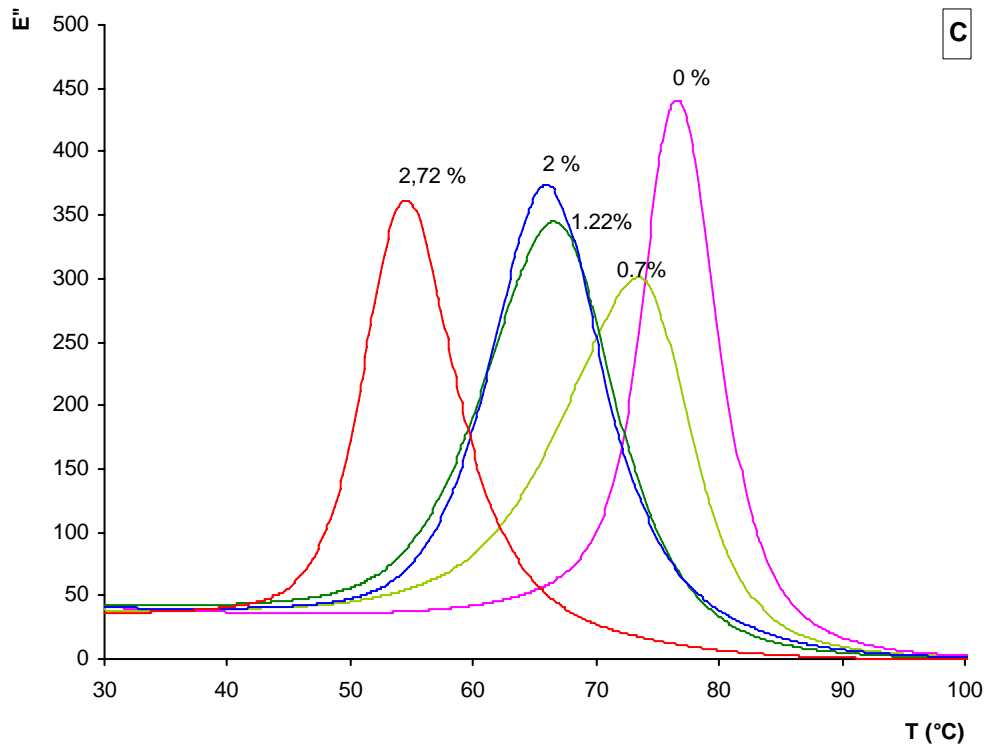
| | Mt (%) | T α pic E'' | T α_1 (°C) pic Tan δ | T α_2 (°C) pic Tan δ | hmax α_1 | hmax α_2 |
|----------|-------------------|-----------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-----------------|-----------------|
| A | 0 | 63 | 67 | - | 1.042 | - |
| | 0.67 | 58 | 63 | 71 | 0.577 | 0.542 |
| | 1.21 | 57 | 61 | 74 | 0.567 | 0.504 |
| | 2.05 | 54 | 58 | 74 | 0.553 | 0.389 |
| | 3.41 | 52 | 57 | 75 | 0.513 | 0.353 |
| | <i>désorption</i> | 71 | - | 80 | - | 0.863 |
| B | 0 | 64 | 69 | - | 0.976 | - |
| | 0.7 | 62 | 68 | - | 0.750 | |
| | 1.17 | 60 | 65 | 73 | 0.607 | 0.513 |
| | 2.02 | 56 | 61 | 73 | 0.602 | 0.415 |
| | 3.12 | 51 | 55 | 76 | 0.528 | 0.330 |
| | <i>désorption</i> | 71 | - | 80 | - | 0.823 |
| C | 0 | 77 | 82 | - | 0.896 | - |
| | 0.7 | 74 | 80 | - | 0.723 | - |
| | 1.22 | 67 | 76 | - | 0.601 | - |
| | 2.0 | 65 | 72 | 83 | 0.545 | 0.421 |
| | 2.72 | 55 | 61 | 74 | 0.527 | 0.342 |
| | <i>désorption</i> | 76 | 82 | - | 0.881 | - |
| D | 0 | 81 | 86 | - | 0.927 | - |
| | 0.78 | 74 | 84 | - | 0.661 | - |
| | 1.24 | 69 | 79 | - | 0.600 | - |
| | 2.02 | 67 | 74 | 85 | 0.536 | 0.413 |
| | 2.91 | 56 | 61 | 75 | 0.527 | 0.348 |
| | <i>désorption</i> | 78 | 84 | - | 0.850 | - |

Tableau- 7

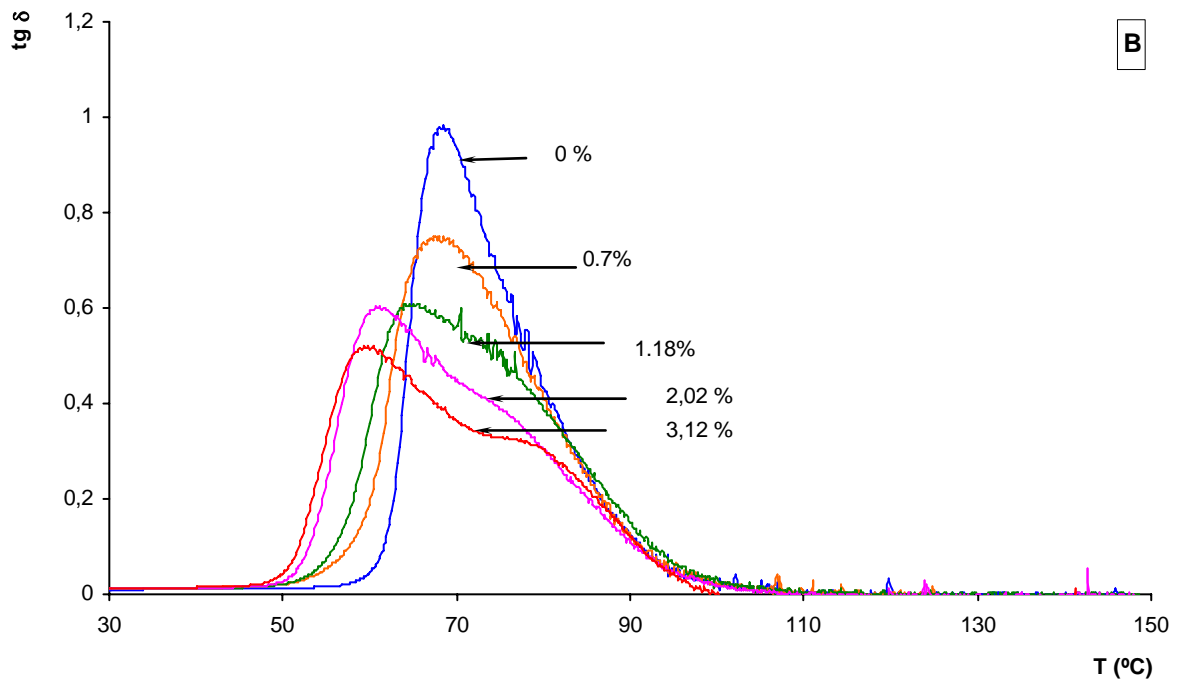
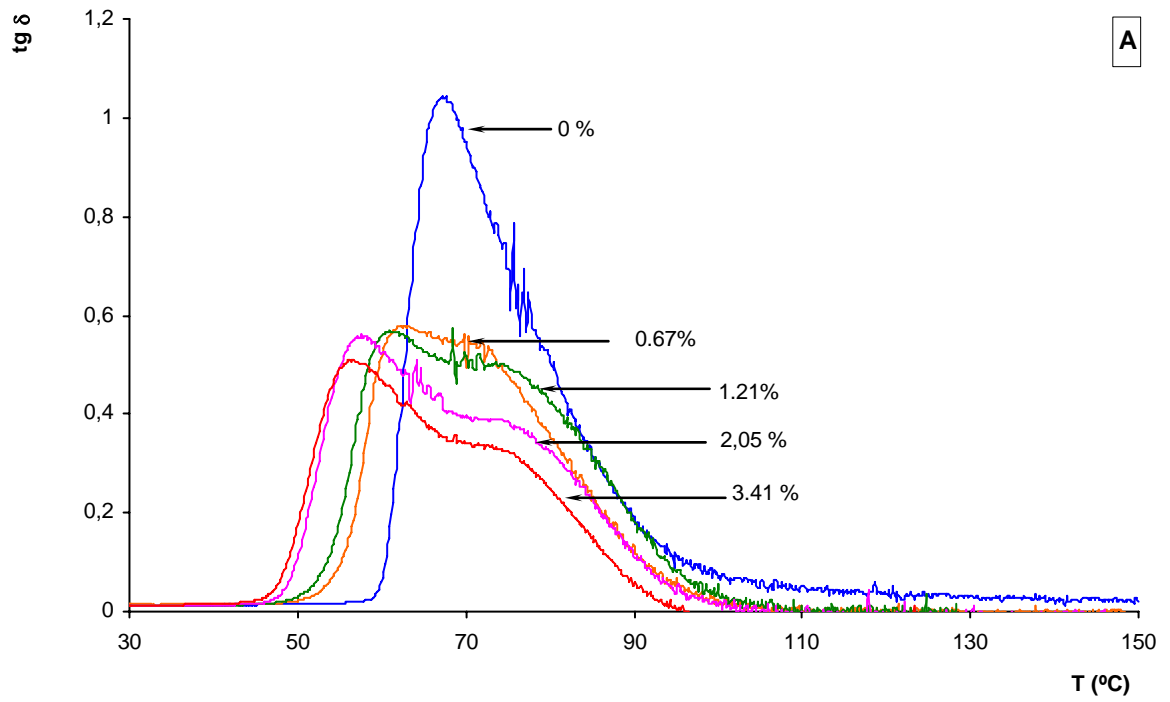
Rapport des aires des massifs de E'' associés à la relaxation vitreuse entre les systèmes saturés en eau et secs

| Système | Aire saturé/Aire sec |
|---------|----------------------|
| A | 0.99 |
| B | 1.08 |
| C | 0.95 |
| D | 0.88 |



**Figure- 22**

Evolution des modules de perte E'' des systèmes A,B,C,D en fonction de la température à une fréquence $f=1\text{Hz}$



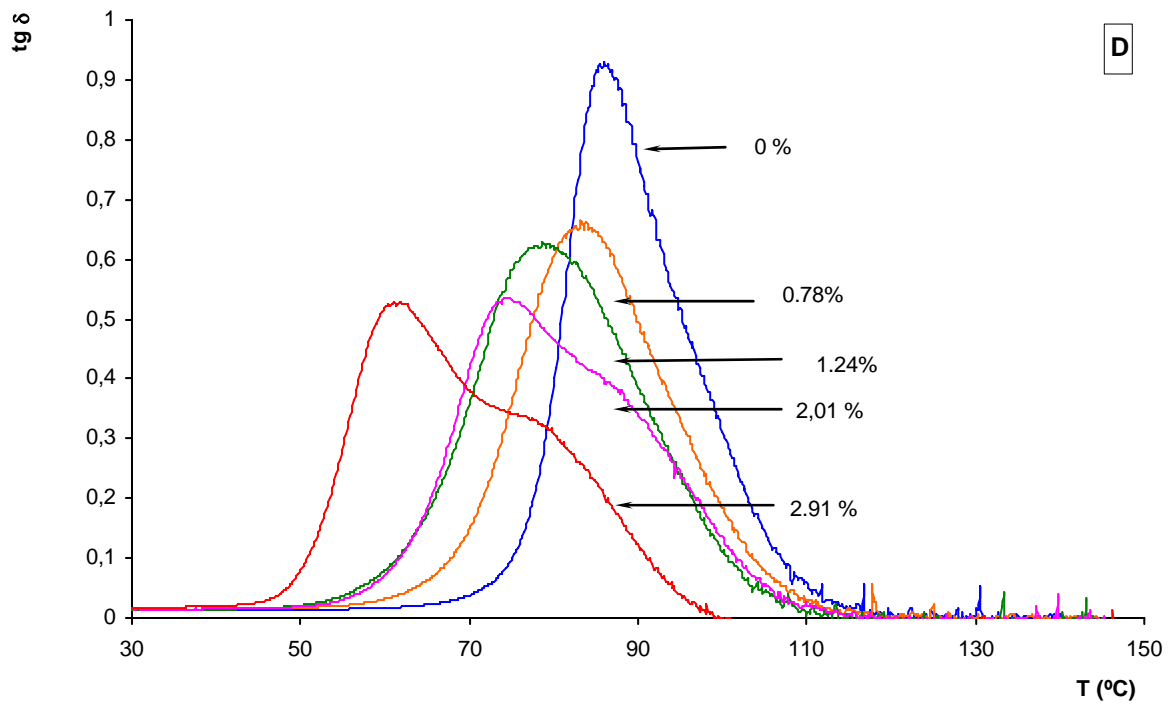
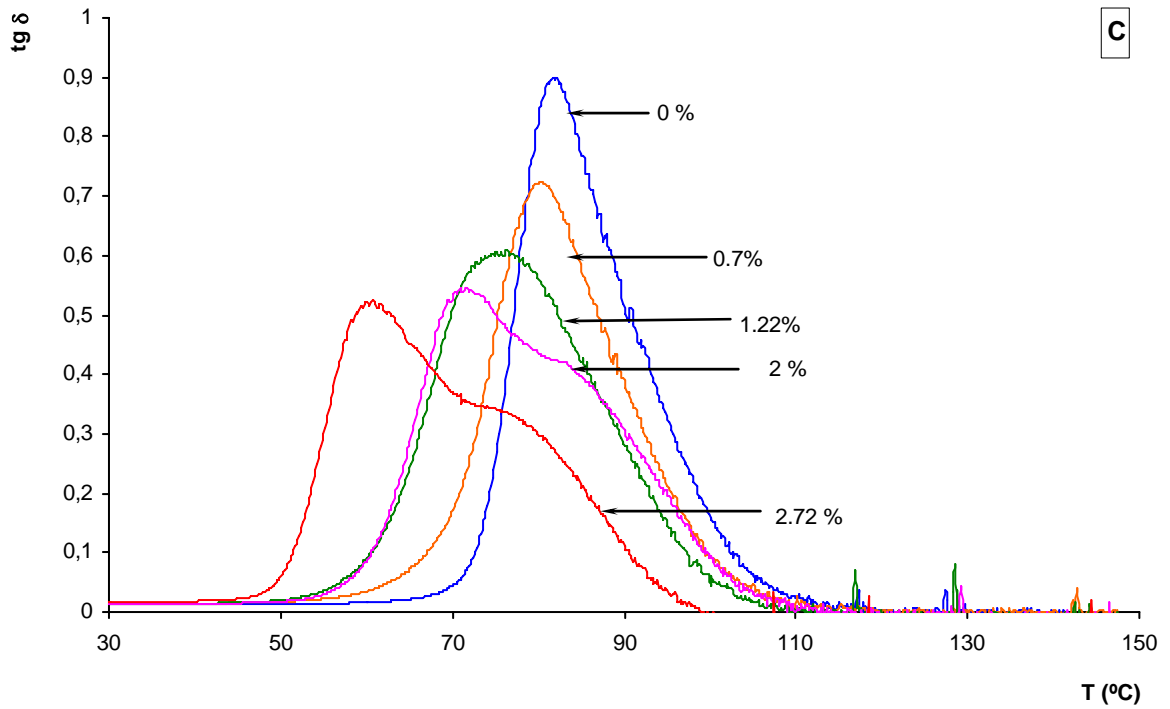
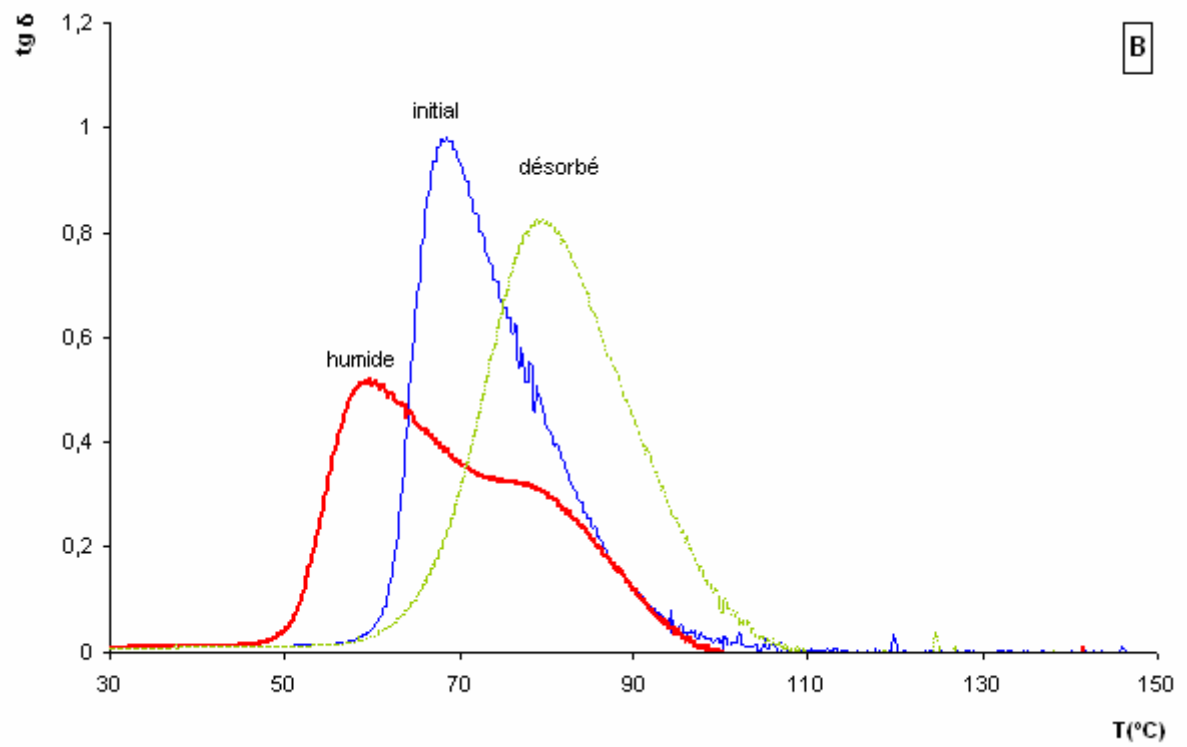
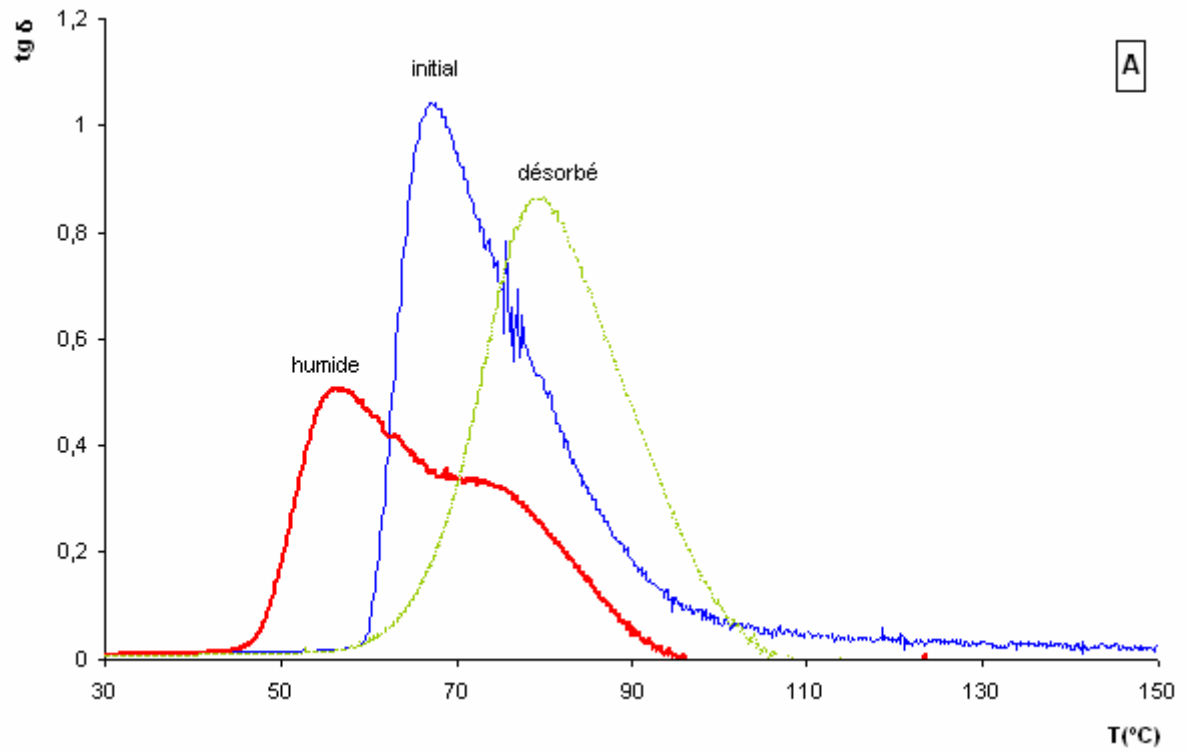


Figure- 23
 Spectres de Tan δ des systèmes A,B,C,D en fonction de la température à une fréquence $f=1\text{Hz}$



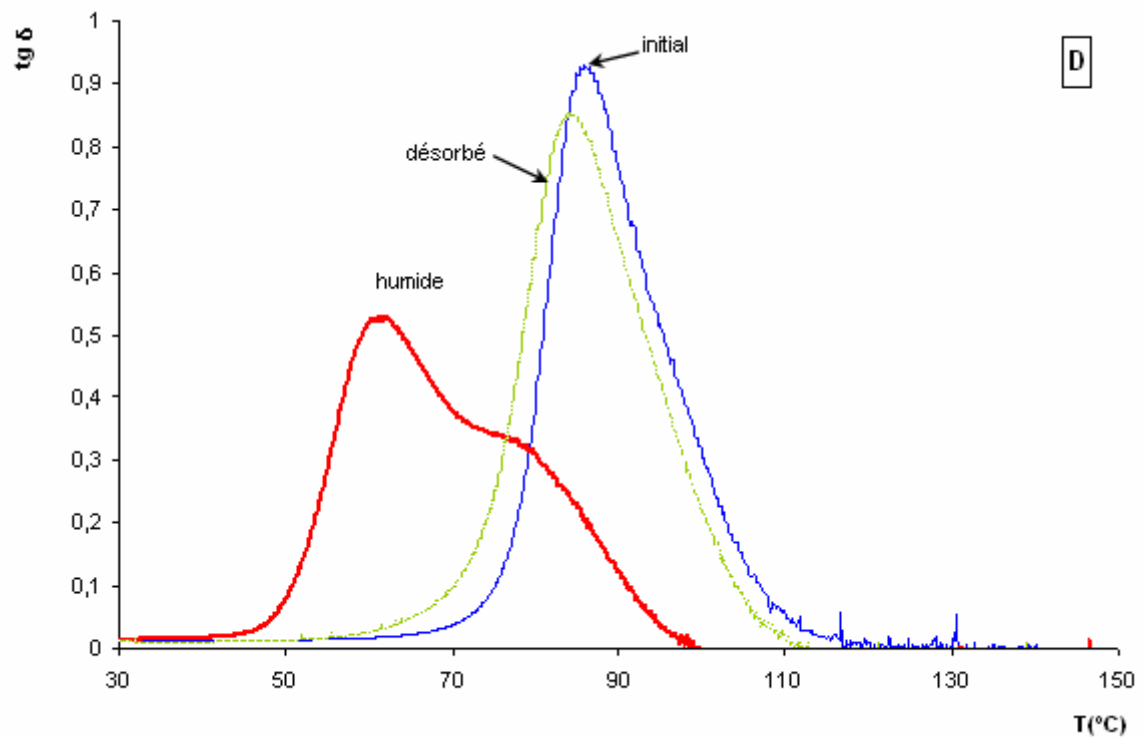
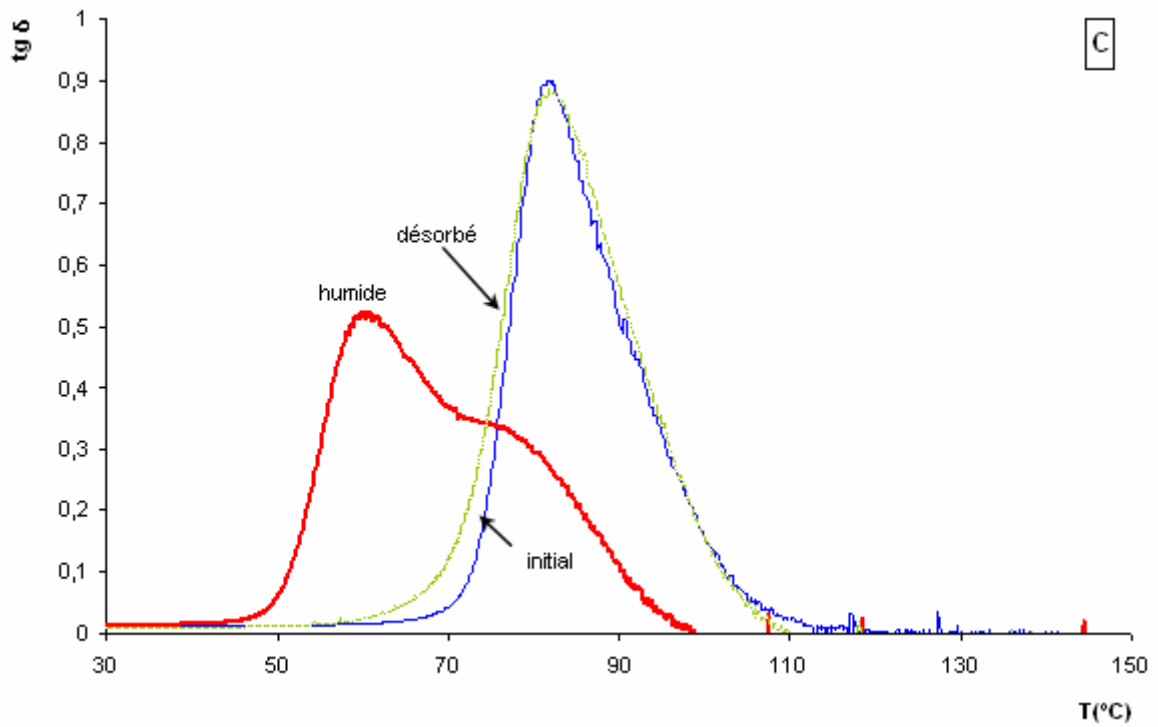


Figure- 24

Spectres de $Tan\delta$ des systèmes A,B,C,D en fonction de la température à une fréquence $f = 1Hz$ - Comparaison entre échantillons secs, saturés et après désorption.

3.4.2 Région de la relaxation sous vitreuse

Des groupements polaires (hydroxypropyléther) étant impliqués dans la relaxation β , l'évolution du pic de relaxation β lors de la sorption d'eau est susceptible de donner des informations sur le mécanisme de sorption.

La **Figure- 25** représente l'évolution du signal $\text{Tan } \delta$ dans le domaine de basse températures encadrant la relaxation β , en fonction de la quantité d'eau sorbée.

On observe, dans tous les cas, une augmentation de l'intensité globale du pic de perte et un déplacement du maximum vers les basses températures avec une augmentation de la teneur en eau. La partie haute température (coopérative) de la relaxation β est nettement moins affectée par l'eau en particulier pour les échantillons C et D, si bien qu'on observe un élargissement du pic associé à cette transition. Le **Tableau- 8** donne les caractéristiques, maximum du pic et les aires des massifs de $\text{Tan } \delta$ et de E'' .

On constate que l'aire du massif associé à la relaxation β augmente nettement plus fortement, dans le cas des échantillons A et B, comparée aux échantillons C et D. On peut attribuer cette différence à l'augmentation de la concentration en groupements hydroxypropyléther due à un complément de réticulation au cours de l'immersion des échantillons A et B.

Le déplacement du pic de relaxation vers les basses températures avec l'augmentation de la teneur en eau peut être associé à l'interaction des molécules d'eau soit avec les groupements polaires responsables de la relaxation β (hydroxypropyléther) soit avec d'autres groupements ne participant pas, au départ (échantillons secs), à la relaxation. A ce stade, il est difficile de privilégier l'une ou l'autre de ces hypothèses de façon certaine. Cependant, le fait que le maximum du pic se déplace de façon continue avec la teneur massique en eau et ne tende pas vers une valeur constante tend à privilégier la première hypothèse. En effet, dans ce cas, on doit observer une augmentation du pic associé à la relaxation impliquant l'interaction des molécules d'eau tandis que le pic associé à la relaxation β en absence d'eau doit décroître. L'effet résultant serait alors un déplacement continu du pic « somme » vers les basses températures. Une étude multifréquence et de déconvolution du signal serait nécessaire pour confirmer ou infirmer cette hypothèse.

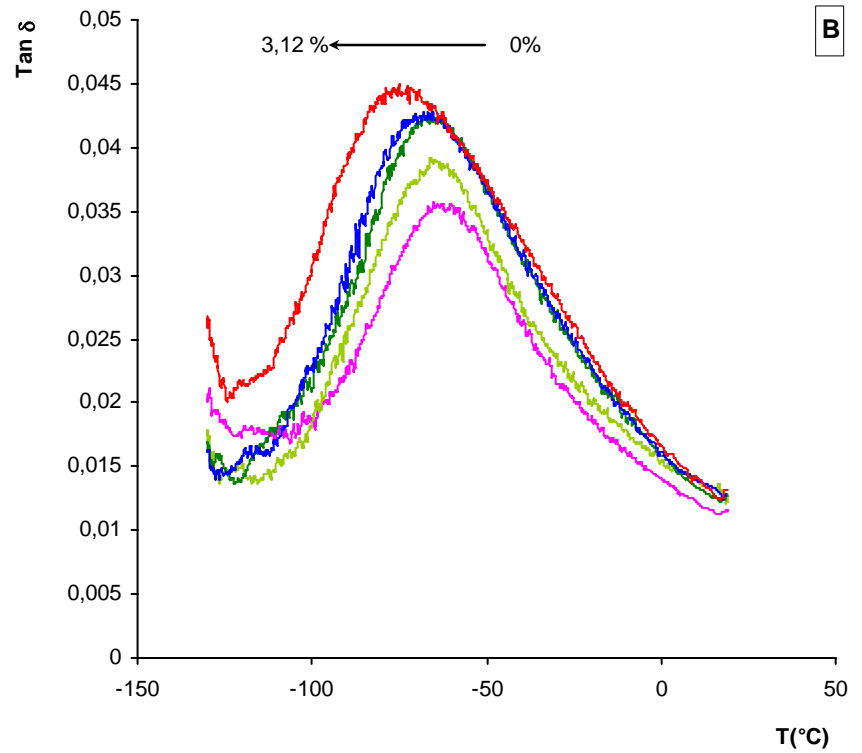
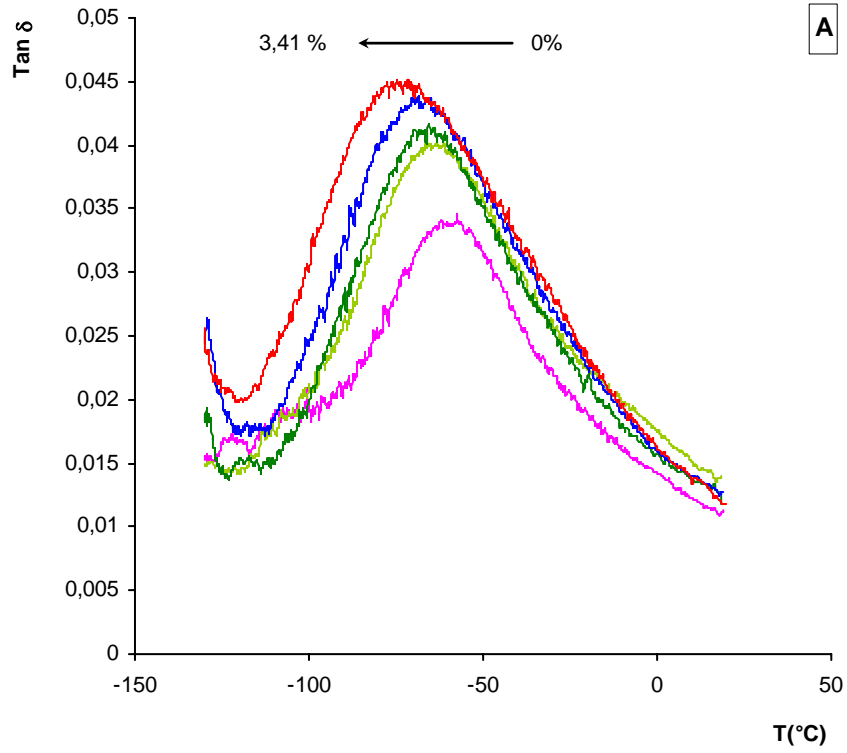
Cukierman ^[45] a montré qu'une corrélation existait entre les vitesses de diffusion de l'eau et les aires des massifs β sur des réseaux modèles totalement réticulés. Selon ces auteurs, les mouvements locaux mis en jeu pendant la transition β , joueraient un rôle de « flipper » permettant le cheminement des molécules d'eau d'un site de mobilité à l'autre. Il est délicat d'établir une telle corrélation dans notre cas en raison de l'évolution chimique des réseaux A et B en cours d'immersion. Les réseaux C et D présentent des valeurs d'aires des massif β et de coefficients de diffusion trop proches pour pouvoir conclure quant à une éventuelle corrélation entre ces deux données.

Heux ^[51] et Charleworths ^[55], à partir de résultats obtenus sur des systèmes époxy/amine, ont montré que la représentation des pertes visqueuses en utilisant la

complaisance de perte J'' ($=\frac{E''}{(E'_{2}+E''_{2})}$) semble être plus appropriée que E'' lorsqu'il s'agit d'effectuer des opérations mathématiques sur les courbes.

Tableau- 8
Caractéristiques de la relaxation β des réseaux humides

| | Mt (%) | T β Du pic E'' | T β (°C) du pic Tan δ | Aire β du pic E'' (Mpa*min) | Aire β du pic Tan δ (min) |
|---|-------------------|-------------------------|---------------------------------------|---|--|
| A | 0 | -62 | -59 | 1316 | 0.378 |
| | 0.67 | -68 | -65 | 1839 | 0.540 |
| | 1.21 | -69 | -65 | 2025 | 0.543 |
| | 2.05 | -73 | -68 | 2384 | 0.579 |
| | 3.41 | -79 | -74 | 2345 | 0.633 |
| | <i>désorption</i> | -62 | -58 | 1553 | 0.477 |
| B | 0 | -65 | -63 | 1323 | 0.362 |
| | 0.7 | -67 | -65 | 1853 | 0.493 |
| | 1.17 | -70 | -67 | 2445 | 0.620 |
| | 2.02 | -72 | -68 | 2469 | 0.631 |
| | 3.12 | -80 | -74 | 2285 | 0.629 |
| | <i>désorption</i> | -62 | -58 | 1588 | 0.474 |
| C | 0 | -62 | -58 | 1960 | 0.574 |
| | 0.7 | -66 | -60 | 2362 | 0.660 |
| | 1.22 | -70 | -66 | 2764 | 0.692 |
| | 2.0 | -71 | -66 | 2707 | 0.681 |
| | 2.72 | -78 | -73 | 2267 | 0.632 |
| | <i>désorption</i> | -61 | -57 | 1502 | 0.447 |
| D | 0 | -59 | -54 | 1886 | 0.577 |
| | 0.78 | -65 | -60 | 2295 | 0.674 |
| | 1.24 | -69 | -64 | 2833 | 0.700 |
| | 2.02 | -77 | -65 | 2623 | 0.665 |
| | 2.91 | -62 | -72 | 2844 | 0.743 |
| | <i>désorption</i> | -60 | -57 | 1577 | 0.476 |



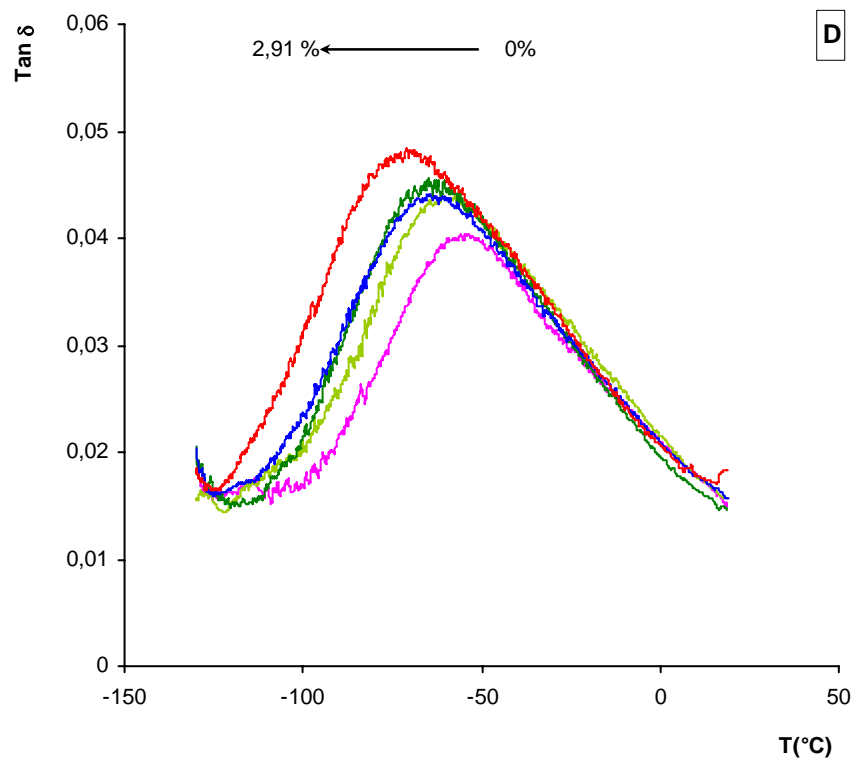
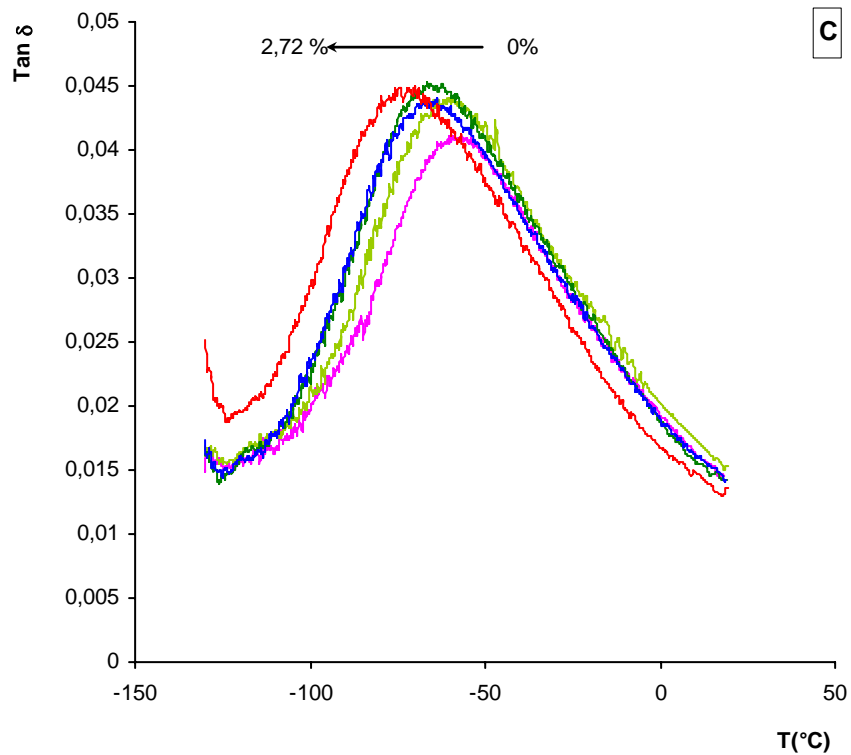


Figure- 25

Spectres de $\text{Tan } \delta$ des systèmes A,B,C,D dans la région des basses températures à une fréquence $f=1\text{Hz}$

Une comparaison plus fine du pic β à l'état sec, saturé et désorbé a été effectuée en soustrayant la relaxation du réseau saturé ou du réseau désorbé avec la relaxation du réseau sec à l'état initial (Figure- 26 (A) Figure- 27 (B) Figure- 28 (C) Figure- 29 (D)).

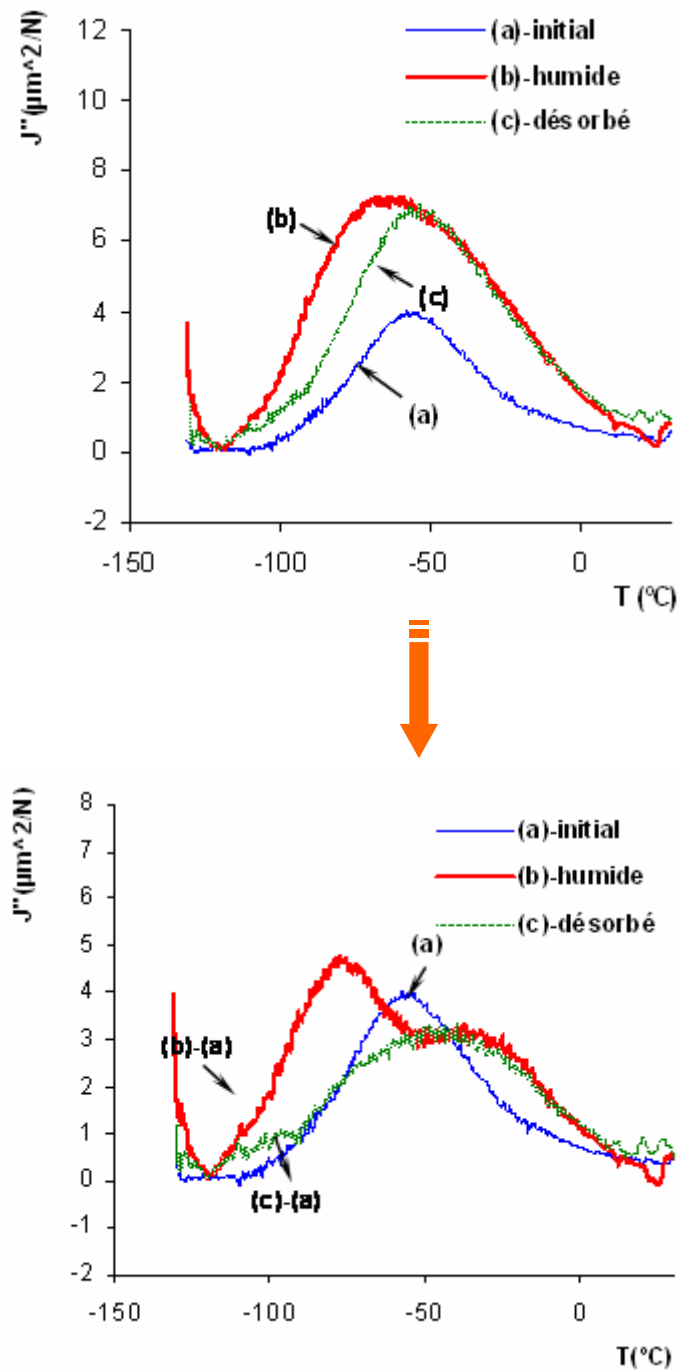
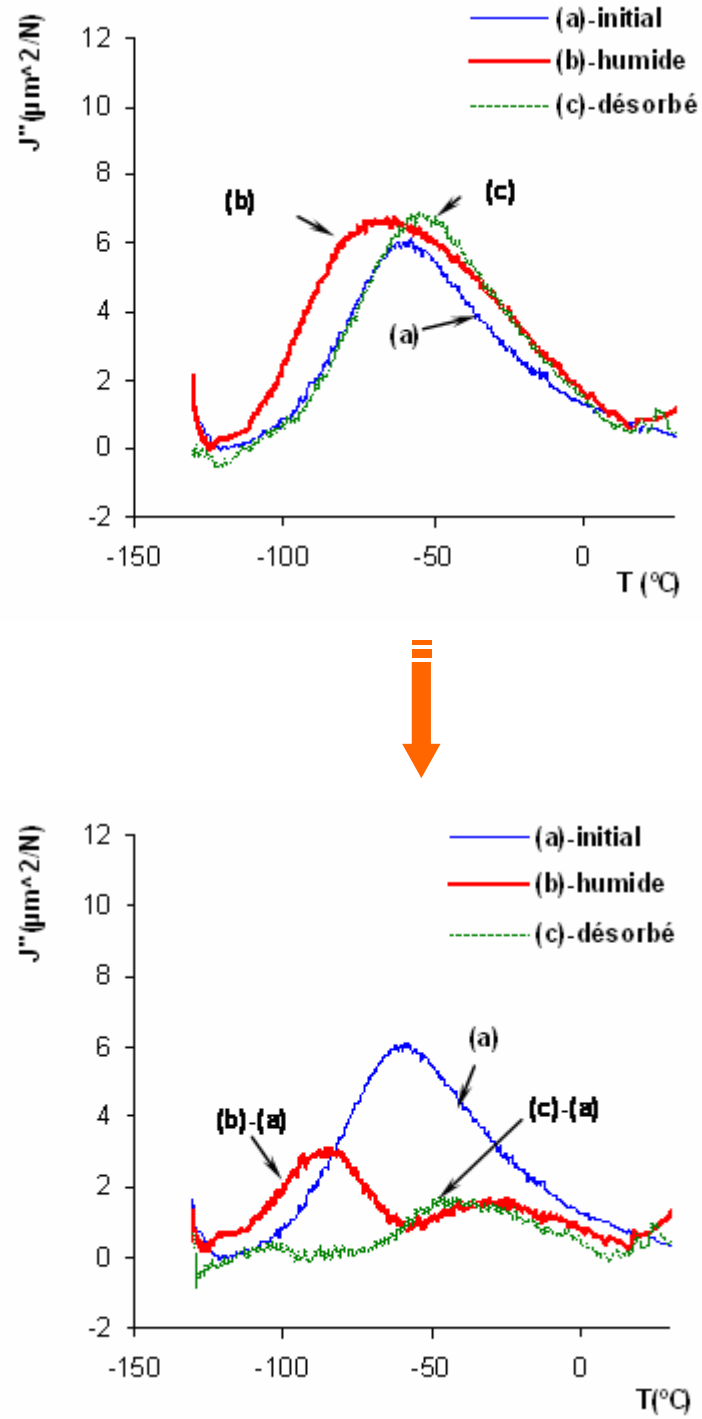


Figure- 26
Evolution de J'' du système A avant et après soustraction

**Figure- 27**Evolution de J'' du système B avant et après soustraction

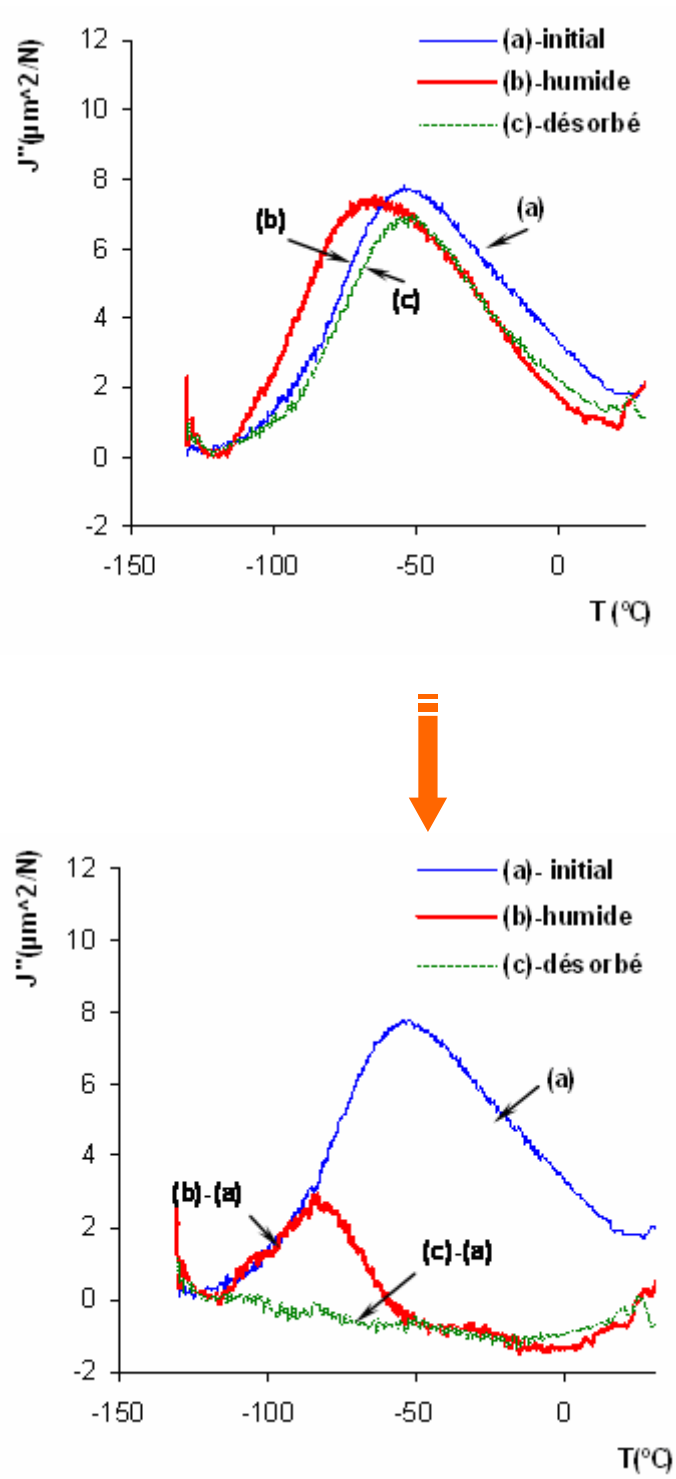
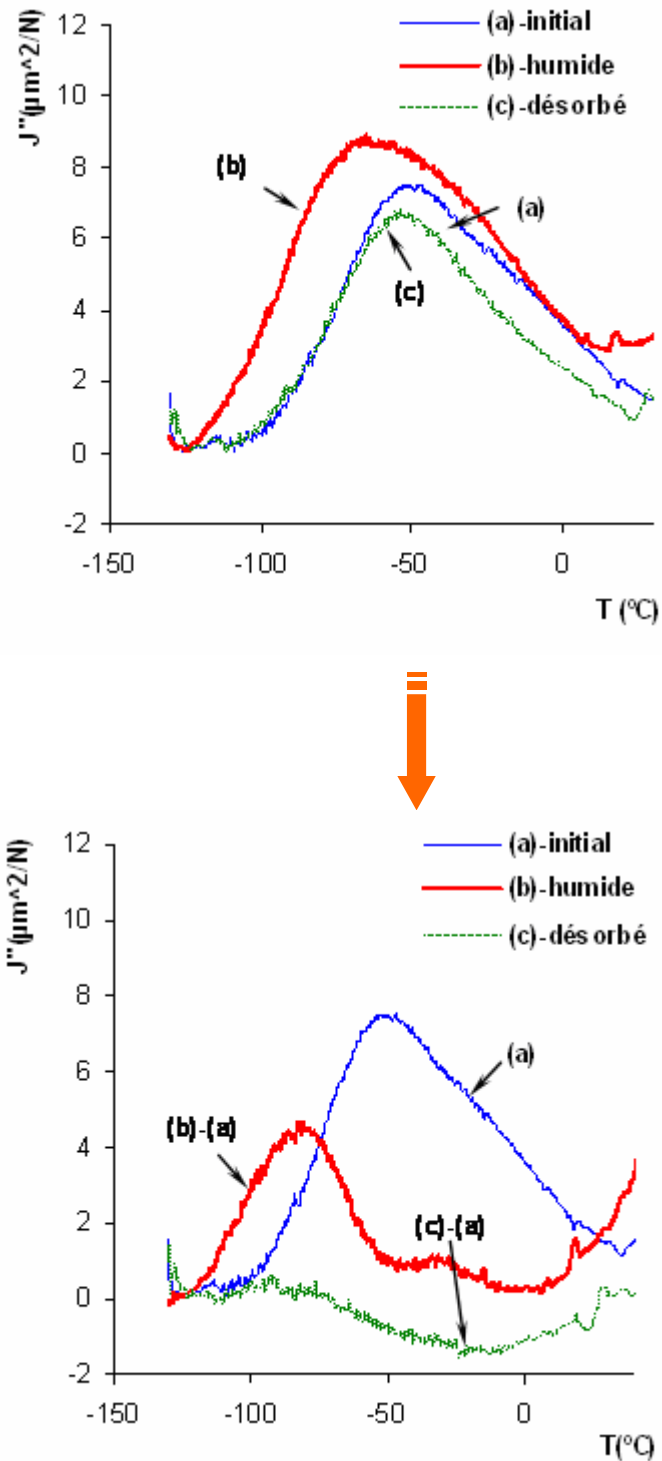


Figure- 28
Evolution de J'' du système C avant et après soustraction

**Figure- 29**

Evolution de J'' du système D avant et après soustraction

Le spectre soustraction, entre l'échantillon saturé et l'échantillon sec a une forme bimodale pour A et B, alors qu'un seul massif à basse température est obtenu pour C et D. Le spectre soustraction entre l'échantillon désorbé et l'échantillon sec laisse apparaître un seul pic de relaxation dans la partie haute température traduisant le caractère irréversible de l'absorption d'eau. Ce pic de relaxation est du au complément de réticulation qui confère un caractère coopératif à la relaxation β . Par contre, le spectre soustraction, entre l'échantillon

désorbé et l'échantillon sec, obtenu pour C et D montre que dans ce cas l'absorption d'eau est réversible. Le faible signal négatif obtenu pour l'échantillon D suggère une certaine irréversibilité du processus de sorption. La **Figure- 30** montre les courbes de relaxation à l'état humide soustraites de celles à l'état sec. On observe une intensité du pic créé par l'eau nettement supérieure dans D que dans C. Le nombre de segments polaires impliqués dans la relaxation β et accessible par les molécules d'eau, est donc supérieur dans le réseau D comparé à C.

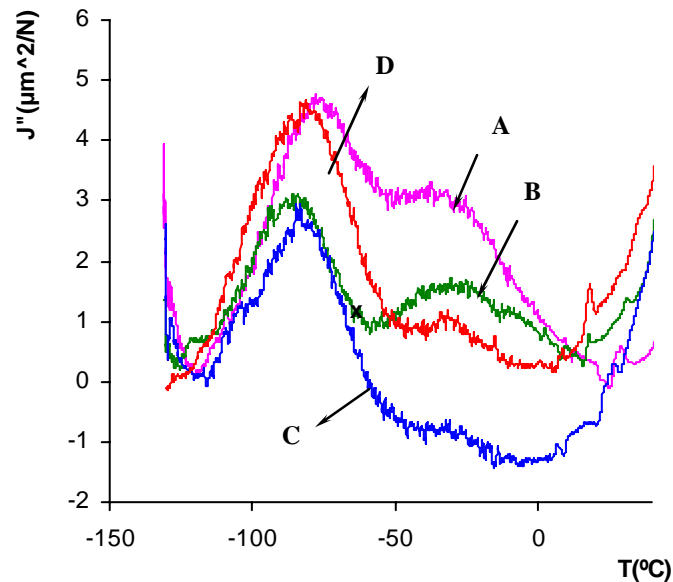


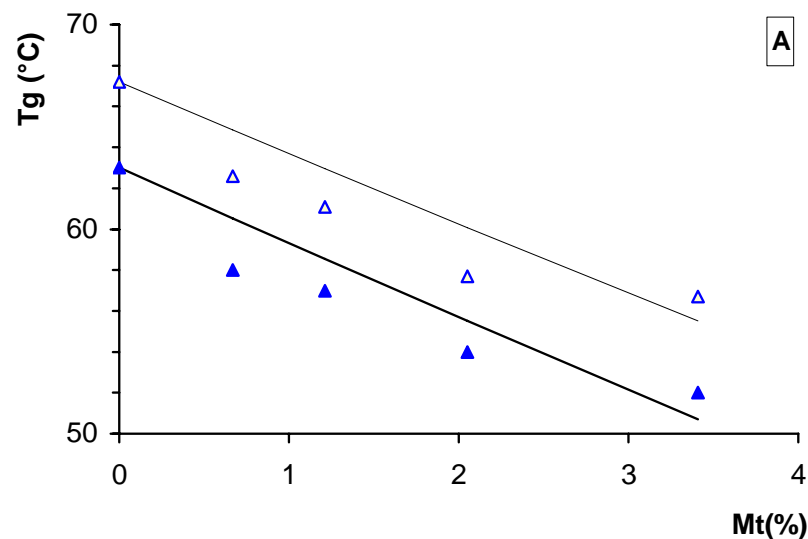
Figure- 30

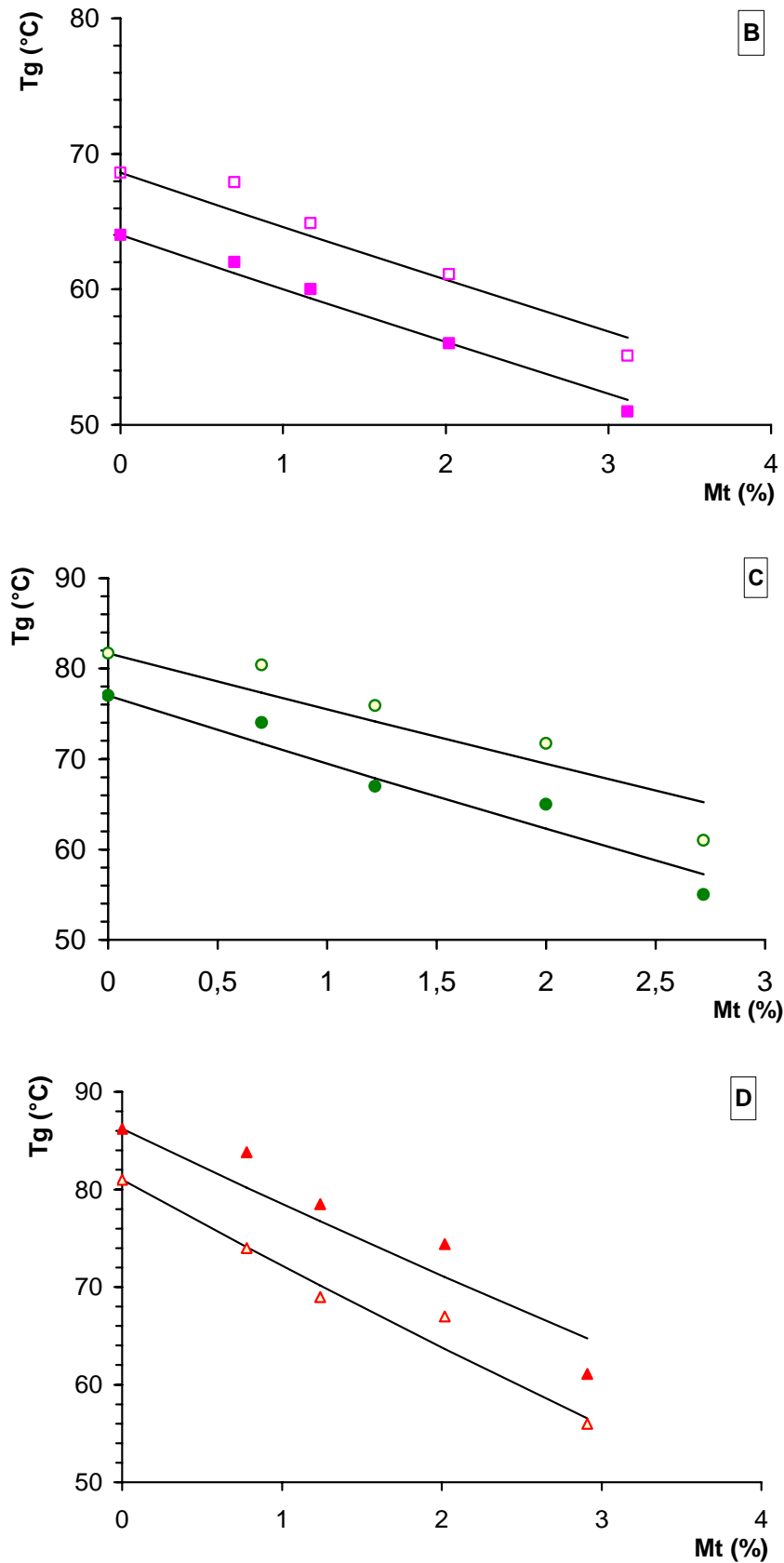
Résultat de la soustraction entre l'échantillon humide et l'échantillon sec

3.5 PLASTIFICATION

La **Figure- 31** représente les valeurs de T_g déterminées au DMA en fonction du % d'eau absorbé pour les réseaux A, B, C et D. L'ajustement des points expérimentaux à l'équation **Eq. 3** est systématiquement meilleur avec la T_g prise au maximum du module de perte E'' comparé au maximum du pic de $Tan\delta$. L'accord avec le modèle basé sur l'additivité des volumes libres du polymère et du plastifiant apparaît satisfaisant, sauf pour le réseau A pour lequel la diminution de T_g au-delà de 1% d'eau apparaît anormalement faible. Cet effet est associé aux réactions époxy-amine se produisant en cours d'immersion. L'effet de plastification est alors compensé, en partie, par la perte de mobilité associée à la réaction de réticulation. La valeur attendue de T_g de l'eau d'environ 160 K, supérieure aux valeurs (entre 100 et 150 K), confirme cette hypothèse. Pour le réseau B, l'accord avec le modèle est nettement meilleur, mais la valeur encore élevée de la T_g de l'eau, de l'ordre de 155K, suggère là encore un effet de compensation dû à la lente reprise de réticulation en cours d'immersion. Pour les réseaux C et D, les valeurs de T_g de l'eau calculées sont respectivement de l'ordre de 118K et 106K. Ces valeurs sont conformes aux valeurs de T_g de l'eau attendues. La diminution de T_g pour C et D est respectivement de l'ordre de 6.6 K et 7.8 K par pourcent d'eau absorbé. L'effet plastifiant sensiblement plus intense dans D comparé à C est dû, au moins en partie, à la plus forte cohésion du réseau D associé à un degré d'interaction interchaîne, par liaisons hydrogène, plus important que pour le réseau C.

L'effet plastifiant est relativement constant pour les réseaux C et D sur toute la gamme de pourcentage d'eau considérée. Cela confirme que l'eau incluse dans le volume libre du polymère ne participe pas à la diminution de T_g . Cet effet plastifiant est essentiellement dû à la rupture des liaisons hydrogène, interchaînes et intrachaînes, par l'eau, phénomène provoquant alors le gonflement de la matrice.



**Figure- 31**

Tg en °C en fonction du % d'eau absorbé pour les réseaux A,B,C et D. Les lignes tracées correspondent au modèle du volume libre **Eq. 3**. Les symboles vides et pleins correspondent respectivement aux Tg prises au maximum du pic de $Tan\delta$ et au maximum du pic de perte E''

CONCLUSION

Les résultats obtenus dans ce chapitre montrent que les conditions de post-cuisson conditionnent le comportement ultérieur du matériau lorsqu'il est soumis à un vieillissement hydrolytique.

Malgré un degré d'avancement des réseaux réticulés à 28°C et à 40°C assez élevés (>89%), on constate une reprise de réticulation au cours de l'immersion dans l'eau à 20°C. Cette reprise de réticulation est due à l'effet plastifiant des molécules d'eau mais aussi à l'effet catalytique que ces molécules exercent sur la réaction époxyde-amine. Cette reprise de réticulation complique l'interprétation des suivis gravimétriques d'absorption d'eau pour ces échantillons initialement sous réticulés. On montre cependant que le comportement non Fickien n'est pas seulement dû à l'état réactif du système mais aussi au gonflement de la matrice aux longs temps d'immersion à 20°C.

L'absorption d'eau dans les réseaux plus réticulés (>95%) se produit selon un processus Fickien. Les résultats suggèrent cependant un relarguage du BPA lors de l'immersion à haute température (65°C). On ne constate que le réseau réticulé à 60°C conduit à un meilleur comportement en immersion à 20°C, en termes de quantité d'eau absorbée, et de vitesse d'absorption, que le réseau réticulé à 80°C. Nous avons montré que la quantité d'eau absorbée à saturation n'était pas contrôlée par le volume libre du polymère mais par la concentration en groupements hydroxyles du réseau. La chaleur de dissolution a été estimée et indique une exothermie de dissolution sensiblement plus faible que pour d'autres réseaux époxyde-amine recensés dans la littérature. Ce résultat a été attribué à une polarité moyenne du réseau. Dans ces conditions, la cinétique de sorption est contrôlée par le transfert d'un site polaire à un autre, plutôt que par la cinétique de piégeage-dépiégeage au niveau des sites. La diffusion plus rapide dans le réseau le plus réticulé est alors attribuée à la distance plus faible entre sites polaires dans ce réseau.

REFERENCE

- [1] Apicella, A.; Nicolais, L.; Mikols, W. J.; Seferis, J. C., Sorption mechanisms in glassy thermosets, In *Interrelations between Processing Structure and properties of Polymeric Materials*, Seferis, J. C.; Theocaris Eds.; Elsevier Science (1984); p 629.
- [2] Tcharkhtchi, A.; Bronnec, P. Y.; Verdu, J., *Polymer*, (2000) **41**, 5777.
- [3] Mikols, W. J.; Seferis, J. C.; Apicella, A.; Nicolais, L., *Polym. Compos.*, (1982) **3**, 118.
- [4] Moy, P.; Karasz, F. E., *Polym. Eng. Sci.*, (1980) **20**, 315.
- [5] Pethrick, R. A.; Hollins, E. A.; Mc Ewan, I.; Pollock, E. A.; Hayward, D., *Polym. Int.*, (1996) **39**, 275.
- [6] Soles, C. L.; Yee, A. F., *J. Polym. Sci. B : Polym. Phys.*, (2000) **38**, 792.
- [7] Musto, G.; Ragosta, L.; Mascia, *Chem. Mater.*, (2000) **12**, 1331.
- [8] Zhou, J.; Lucas, J. P., *Polymer*, (1999) **40**, 5505.
- [9] Garcia, F. M.; Chiang, M. Y. M., *J. Appl. Polym. Sci.*, (2002) **84**, 1581.
- [10] Johncock, P.; Tudgey, G. F., *British Polymer Journal*, (1986) **18**, 292.
- [11] Brewis, D. M.; Comyn, J.; Tegg, J. L., *Polymer*, (1980) **21**, 134.
- [12] Tai, R. C. L.; Szklarska-Smialowska, Z., *J. Mater. Sci.*, (1993) **28**, 6199.
- [13] Adamson, M. J., *J. Mater. Sci.*, (1980) **15**, 1736.
- [14] Zhou, J.; Lucas, J. P., *Polymer* (1999) **40**, 5513.
- [15] Fox, T. G., *Bulletin of American Physics Society*, (1956) **J5**, 1123.
- [16] Carter, H. G.; Kibler, K. G., *J Composite Materials*, (1977) **11**, 265.
- [17] Kelley, F. N.; Bueche, F., *J. Polym. Sci.*, (1961) **L**, 549.
- [18] Sugisaki, M.; Suga, H.; S., S., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, (1968) **41**, 2591.
- [19] Hallbrucker, A.; Mayer, E.; Johari, G. P., *Philos. Mag.*, (1989) **B 60**, 179.
- [20] Simha, R.; Boyer, R. F., *J. Chem. Phys.*, (1962) **37**, 1003.
- [21] Ellis, T. S.; Karasz, F. E., *Polymer* (1985) **18**, 1091
- [22] McKague, E. L.; Reynolds, J.; Halkias, J. E., *J. Appl. Polym. Sci.*, (1978) **22**, 1643.
- [23] Browning, C. E., *Polym. Eng. Sci* (1978) **18**, 16.
- [24] Verdu, J., *Techniques de l'ingénieur*, (1990) **A3165**, 1.
- [25] Merdas, I.; ThomINETTE, F.; Verdu, J., *J. Appl. Polym. Sci.*, (2000) **77**, 1439.
- [26] Xiao, G. Z.; Shanahan, M. E. R., *J. Appl. Polym. Sci.*, (1998) **69**, 363.
- [27] Enns, J. B.; Gillham, J. K., *J. Appl. Polym. Sci.*, (1983) **28**, 2567.
- [28] Wong, T. C.; Broutman, L. J., *Polym. Eng. Sci.*, (1985) **25**, 529.
- [29] Barton, S. J.; Pritchard, G., *Polym. Adv. Technol.*, (1994) **5**, 245.
- [30] Vanlandingham, M. R.; Eduljee, R. F.; Gillespie, J. W., *J. Appl. Polym. Sci.*, (1999) **71**, 787.

- [31] Vanlandingham, M. R.; Eduljee, R. F.; Gillespie, J. W., *J. Apply. Polym. Sci.*, (1999) **71**, 699.
- [32] Morgan, R. J.; O'Neal, J. E., *J. Mater. Sci.*, (1977) **12**, 1966.
- [33] Crank, J., *The Mathematics of diffusion*, Oxford University Press: Oxford, (1975).
- [34] Shen, C. H.; Springer, G. S., *J. Compos. Mater.*, (1976) **10**, 2.
- [35] Bonniau, P.; Bunsell, A. R., *J. Compos. Mater.*, (1981) **15**, 272.
- [36] Carter, H. G.; Kibler, K. G., *J. Compos. Mater.*, (1978) **12**, 118.
- [37] Jacobs, P. M.; Jones, F. R., *J. Mater. Sci.*, (1989) **24**, 2331.
- [38] Jacobs, P. M.; Jones, F. R., *J. Mater. Sci.*, (1989) **24**, 2343.
- [39] Wong, T. C.; Broutman, L. J., *Polym. Eng. Sci.*, (1985) **25**, 521.
- [40] Berens, A. R.; Hopfenberg, H. B., *Polymer*, (1978) **19**, 489.
- [41] Xiao, G. Z.; Delamar, M.; Shanahan, M. E. R., *J. Appl. Polym. Sci.*, (1997) **65**, 449.
- [42] Vrentas, J. S.; Vrentas, C. M., *J. Polym. Sci. : Part B: Polym. Phys.*, (1992) **30**, 1005
- [43] Xiao, G. Z.; Shanahan, M. E. R., *Polymer*, (1998) **39**, 3253.
- [44] Ellis, B.; Found, M. S.; Bell, J. R., *J. Appl. Polym. Sci.*, (2001) **82**, 1265.
- [45] Cukierman, S., Thèse de doctorat, Université Paris 6 (1991).
- [46] Ochi, M.; Lesako, H.; Shimbo, M., *J. Polym. Sci. B : Polym. Phys.*, (1986) **24**, 127.
- [47] Ochi, M.; Yoshizumi, M.; Shimbo, M. J., *Polym. Sci. B : Polym. Phys.*, (1987) **25**, 1817.
- [48] Pogany, G. A., *Polymer* (1970) **11**, 66.
- [49] Cuddihy, E. F.; Moacanin, *J. Adv. Chem.*, (1970) **92**, 96.
- [50] Laupretre, F.; Eustache, R. P.; Monnerie, L., *Polymer* (1995) **36**, 267.
- [51] Heux, L., Thèse de doctorat, Université Paris 6 (1995).
- [52] Starkweather, H. W. J., *Macromolecules*, (1981) **14**, 1277.
- [53] Starkweather, H. W. J., *Macromolecules*, (1986) **19**, 2541.
- [54] Starkweather, H. W. J., *Macromolecules*, (1988) **21**, 1798.
- [55] Charlesworth, J. M., *J. Mater. Sci.*, (1993) **28**, 399.

L'essentiel de ce travail a été consacré à l'étude de systèmes époxy-amine aliphatique dont l'une des finalités est industrielle. La formulation de ces systèmes présente la particularité d'inclure une faible fraction de bisphénol A jouant le rôle de catalyseur.

La cinétique de réticulation de ces systèmes a mis en évidence l'effet catalytique du bisphénol A même si le caractère autocatalytique de la réaction époxyde-amine est toujours perceptible.

Parmi les différents modèles testés, celui basé sur la formation intermédiaire de deux complexes époxy-hydroxyle différents selon un équilibre rapide, a donné les résultats les plus pertinents : en effet, ce modèle permet de prédire les cinétiques de réticulation en conditions dynamiques, de manière plus précise que le modèle basé sur une réaction limitante trimoléculaire hydroxyle-époxy-amine. D'autre part, il permet de prédire les cinétiques de réticulation du système à différents teneurs en catalyseur phénolique.

Par ailleurs, l'énergie d'activation de la réaction dans les premiers instants du processus présente la particularité d'augmenter sensiblement avec la conversion. Nous avons montré que cette évolution est en accord avec le mécanisme faisant intervenir le bisphénol A et pour lequel la réaction non catalysée est négligeable même à conversion nulle.

En plus de son effet catalytique avéré sur la réaction époxyde-amine, le bisphénol A peut également réagir avec les fonctions époxyde résiduelle. Afin d'évaluer le degré d'étherification entre le bisphénol A et l'époxyde, nous avons développé une méthodologie permettant d'extraire quantitativement, et de doser le bisphénol A, au sein du matériau en cours de réticulation. La méthode utilisée repose sur une extraction liquide-liquide avant gélification et une extraction solide/liquide après gélification. Dans le cas du système commercial étudié, à base de durcisseur amine aliphatique, le bisphénol A n'est pas intégré au réseau par l'intermédiaire de liaisons covalentes. Il est donc susceptible d'être relargué dans l'environnement. La situation est différente avec les systèmes à base de durcisseurs amines aromatiques qui nécessitent des températures de cuisson plus élevées. Dans ce cas, un effet catalytique des groupements hydroxyle et amine tertiaire sur la réaction d'étherification a été mis en évidence.

La dernière partie de ce travail porte sur le vieillissement hydrolytique des systèmes époxy-amine réticulés dans différentes conditions de températures. Parmi les résultats obtenus, la reprise de réticulation observée dans le cas des réseaux sous réticulés (taux de conversion de l'ordre de 90%) lors de l'immersion dans l'eau à 20°C, est tout à fait remarquable par son ampleur. L'amplitude des effets observés suggère que l'eau, en plus de son effet plastifiant, catalyse la réaction époxy-amine. Par ailleurs, le réseau réticulé à une température de 60°C présente des propriétés d'absorption d'eau, en terme d'hydrophilie et de cinétique de sorption, plus intéressante que le système réticulé à 80°C pour lequel le degré d'avancement est proche de 100%. Il faudrait, bien sur, ne pas généraliser ce résultat à l'ensemble des systèmes époxyde-amine. Dans notre cas, l'hydrophilie relative des deux réseaux semble conditionnée par la concentration en groupements hydroxyles, et non par les différences de volume libre. La cinétique de sorption est contrôlée par la distance entre sites polaires (hydroxyles) et non pas par la cinétique de piégeage-dépiégeage au niveau de ces sites.

Ce travail a fait l'objet de deux publications :

F.X. Perrin, Thi Minh Hanh Nguyen, Thi My Linh Tran, J.L. Vernet, Determination of bisphenol A (BPA) by gas chromatography-mass spectrometry and ^1H NMR spectroscopy during curing of epoxy-amine resin, *Polymer Testing*, 2006, 912-922, **25**, 7.

F.X. Perrin, Thi Minh Hanh Nguyen, J.L. Vernet, Modeling the cure of epoxy-amine resin with bisphenol A as an external catalyst, *Macromol Chem Phys*, sous presse.

SYSTEMES EPOXY-AMINE INCLUANT UN CATALYSEUR EXTERNE PHENOLIQUE
Cinétique de réticulation- vieillissement hydrolytique

RESUME

Ce travail porte sur l'étude de systèmes époxyde-amine complexes contenant une faible teneur (<1%) de bisphénol A. L'activité catalytique du bisphénol A a été étudiée par analyse calorimétrique différentielle (DSC) en conditions isotherme et non-isotherme. Un nouveau mécanisme prenant en compte la présence du bisphénol A a été proposé. Malgré sa simplicité, des valeurs pertinentes des paramètres cinétiques et thermodynamiques de chacun des actes élémentaires du mécanisme ont été obtenues. Ce mécanisme permet également de prévoir les cinétiques de réticulation de systèmes présentant des teneurs en catalyseur différentes.

Le comportement en immersion dans l'eau des réseaux époxyde – amine a été étudié par différentes techniques : suivis gravimétriques, mesure de taux de gonflements et analyse mécanique dynamique. Une reprise de réticulation dans les réseaux sous réticulés a été observée lors de l'immersion dans l'eau à 20°C. Cela a été attribué à un effet plastifiant et catalytique des molécules d'eau. Par ailleurs, les résultats obtenus suggèrent que, dans le cas de réseaux à degré d'avancement élevé, la cinétique de sorption est contrôlée par la distance entre les sites polaires de la structure. Ce constat ne peut être généralisé à l'ensemble des réseaux époxyde-amine. Il est en effet supposé découler du caractère moyennement polaire des réseaux de cette étude.

Discipline : Physico-chimie des polymères

Auteur : Thi Minh Hanh NGUYEN

Laboratoire Matériaux à Finalités Spécifiques (MFS/LCA), EA 3834
Université du Sud Toulon Var