



HAL
open science

Etude cinétique de la réticulation d'une résine Cyanate Ester

Lilia Zemni, Gilles Dusserre, Gérard Bernhart, Benjamin Boniface

► **To cite this version:**

Lilia Zemni, Gilles Dusserre, Gérard Bernhart, Benjamin Boniface. Etude cinétique de la réticulation d'une résine Cyanate Ester. Journées Nationales sur les Composites 2017, École des Ponts ParisTech (ENPC), Jun 2017, 77455 Champs-sur-Marne, France. hal-01622791

HAL Id: hal-01622791

<https://hal.science/hal-01622791>

Submitted on 24 Oct 2017

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.

Etude cinétique de la réticulation d'une résine Cyanate Ester

A Study of cross-linking Kinetics of Cyanate Ester Resin

L. ZEMNI¹, G. DUSSERRE¹, G. BERNHART¹, B. BONIFACE²

1 : Institut Clément Ader (ICA), Université de Toulouse, CNRS, Mines Albi, UPS, INSA, ISAE-SUPAERO,
Campus Jarlard, 81013 Albi CT Cedex 09, France
lilia.zemni@mines-albi.fr; gilles.dusserre@mines-albi.fr; gerard.bernhart@mines-albi.fr

2: NIMITECH Innovation
Parc Industriel de la Haute Bigorre
1 avenue des Victimes du 11 Juin 1944
F- 65200 Bagnères de Bigorre Cedex
benjamin.boniface@nimitech.fr

Résumé

Les résines thermostables, de type cyanates esters (CEs), possèdent une bonne stabilité thermique à des températures élevées. Cependant, les résines CEs révèlent un fort caractère exothermique pendant le processus de polymérisation, ce qui requiert ainsi la maîtrise du cycle de cuisson lors de la mise en œuvre par procédé RTM (Resin Transfer Molding) afin d'accomplir un degré de cuisson complet responsable de bonnes propriétés mécaniques du produit final. De ce fait, l'article fait l'objet de l'étude cinétique de réaction de la résine CE Primaset PT30[®] par Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC). Le but de cette étude est d'évaluer, d'une part, l'enthalpie totale de réaction H_T en mode dynamique et d'autre part, l'évolution de la vitesse de réaction $\frac{d\alpha}{dt}$ ainsi que le degré de conversion α de la résine en fonction du temps à différentes isothermes. Par ailleurs, la modélisation cinétique est effectuée à l'aide du modèle Kamal-Sourour (KS) dont les paramètres cinétiques sont déterminés afin de prédire le cycle de cuisson de la résine PT30[®].

Abstract

Thermostable resins, such as cyanates esters (CEs), exhibit thermal stability at high temperature. However, CEs are highly exothermic during the curing process. Thus, a thorough understanding of the polymerization during the RTM process (Resin Transfer Molding) is important in order to achieve a full conversion and then good mechanical characteristics for the final product. This article deals with cure kinetics of Primaset PT30[®] resin studied by DSC scans which falls under two methods, dynamic and isothermal. The enthalpy of reaction H_T is evaluated by using the dynamic method and the isothermal method evaluates both, the reaction rate $\frac{d\alpha}{dt}$ and the curing degree α . In addition, the model expression proposed in this study is Kamal-Sourour model in order to predict the isothermal curing.

Mots Clés: cyanates esters, RTM, étude cinétique, DSC

Keywords: cyanates esters, RTM, cure kinetics, DSC

1. Introduction

Les résines cyanates esters CEs, typiquement les Phénoliques Triazines (PTs), appartiennent à la famille des résines thermodurcissables. Les résines PTs sont dites thermostables, du fait qu'elles possèdent une température de transition vitreuse T_g élevée ($>300^\circ\text{C}$) [1]. Ceci explique ainsi leur application dans le secteur aéronautique afin d'élaborer des pièces composites à géométrie complexe dans des zones de l'avion soumises à des températures de fonctionnement trop élevées pour les composites à matrice organique usuels ($300-400^\circ\text{C}$). Par ailleurs, les PTs possèdent la facilité de mise en œuvre des époxydes du fait qu'elles s'adaptent généralement bien aux paramètres du procédé RTM (Resin Transfer Moulding). Toutefois, leur exothermie élevée lors de la réticulation nécessite une bonne connaissance des cinétiques de réticulation, d'où l'intérêt d'effectuer une étude cinétique afin de mieux appréhender les mécanismes de réaction qui régissent la polymérisation.

Les résines CEs de type Phénolique Triazine (PT) sont synthétisées à partir de prépolymères ayant une fonctionnalité $f > 2$ [2]. Leur réaction de polymérisation est une cyclotrimérisation faisant réagir

trois groupes fonctionnels de type $-OCN$ (Fig. 1a) donnant naissance à des anneaux triazines (Fig. 1b). Ces cycles triazines constituent par la suite les nœuds d'un réseau réticulé tridimensionnel appelé réseau polycyanurate [3] (Fig. 1b).

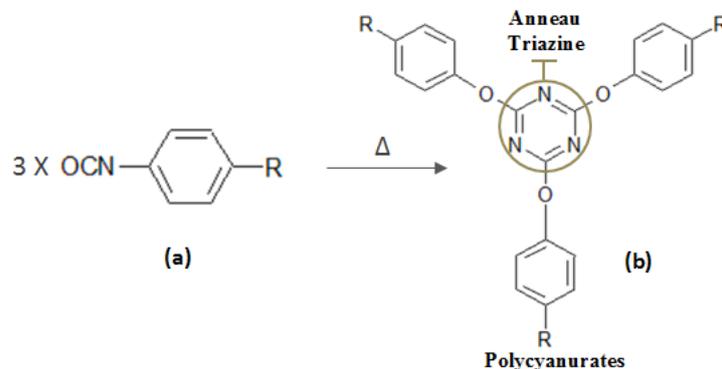


Fig. 1. Cyclotrimérisation (a) et formation du réseau réticulé (b)

Toutefois, compte-tenu de la nature du système CE (présence d'éventuelles impuretés issues de la synthèse du prépolymère), plusieurs réactions peuvent avoir lieu au cours de la polymérisation (simultanément ou non). En effet, le résidu phénolique est un exemple d'impureté présent dans le système CE. Il joue un rôle important du fait qu'il amorce la réaction de polymérisation. Il faut noter que la réaction se produit uniquement si des acides, des acides de Lewis ou des bases sont présents initialement [4]. La figure 2 représente le mécanisme de réaction proposé par Grigat [5] et repris par Bauer et Alla [6].

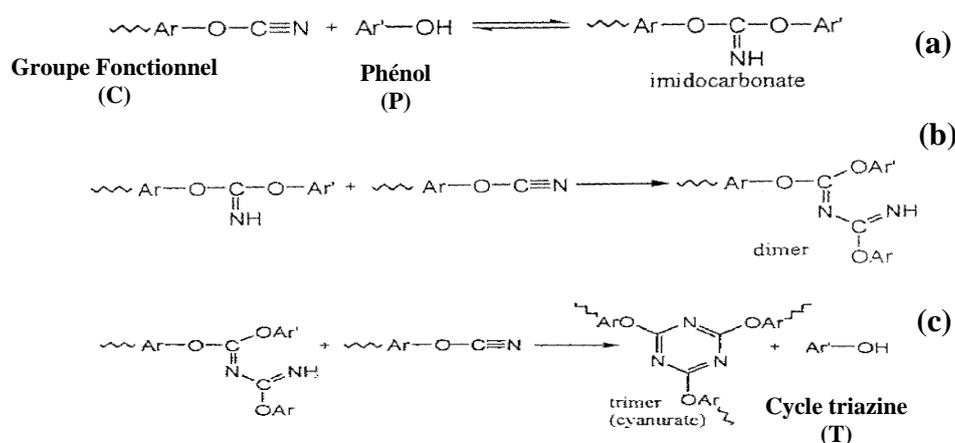


Fig. 2. Réaction avec les phénols [7]

Tout d'abord, le phénol réagit avec un groupe $-OCN$ pour donner une espèce intermédiaire appelée *imidocarbonate* (a). Ensuite, l'imidocarbonate fait intervenir un deuxième groupe $-OCN$ conduisant à un dimère (b). Finalement, le dimère réagit à son tour avec une troisième fonction $-OCN$ pour former le cycle triazine (c).

Ainsi l'équation de la réaction traduisant la formation du cycle triazine s'écrit de la façon suivante (Eq. 1) :



Avec C : monomère cyanate ester ($-OCN$) ; P : phénol ; T : cycle triazine

Les cycles triazines catalysent à leur tour la réaction de polymérisation. Ils jouent donc un rôle autocatalytique [8]. Par ailleurs, certains fournisseurs industriels introduisent une faible quantité d'ions métalliques [9] afin d'augmenter la vitesse de réaction, et ceci dans le but de réduire le temps de cuisson de la matrice ce qui engendre ainsi un gain du coût du produit final.

Afin de mieux maîtriser la cinétique de polymérisation, des chercheurs se sont intéressés à la modélisation de la cinétique des systèmes CE, typiquement les dicyanates esters [10], en tenant compte des changements de concentrations de différentes espèces réactives intervenant pendant le processus de polymérisation. Compte tenu de la présence des deux mécanismes, autocatalytique et catalytique, il est convenu de choisir le modèle phénoménologique de Kamal-Sourour (KS) dans le cadre de cette étude (Eq. 2).

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(1 - \alpha)^n \quad (\text{Eq. 2})$$

Les paramètres cinétiques du modèle sont les suivants: les ordres de réaction m et n , ainsi que les constantes de réaction thermo-dépendants, k_1 associée au mécanisme catalytique (Eq.3) et k_2 associée au mécanisme autocatalytique (Eq. 4).

$$k_1 = A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \quad (\text{Eq. 3})$$

$$k_2 = A_2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \quad (\text{Eq. 4})$$

Avec, A_1 et A_2 : constantes, E_1 et E_2 : énergies d'activation ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) et R : constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Ainsi, les paramètres cinétiques KS sont déterminés par Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC).

2. Matériaux et méthodes

La résine utilisée dans le cadre de cette étude est la Primaset PT30[®] de chez Lonza[®]. La figure 3 représente le prépolymère PT30[®] de masse molaire de $320\text{-}420 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et de masse volumique de $1.25 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

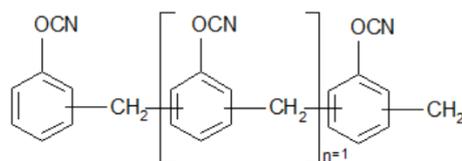


Fig. 3. Prépolymère Primaset PT30[®]

Afin d'atteindre un degré d'avancement optimal, il est recommandé de réaliser la cuisson de la résine en deux étapes: une cuisson à basse température (environ 200°C) suivie par une post-cuisson à haute température (entre 260°C et 290°C). Dans le cadre de cette étude nous nous intéressons à l'évaluation du comportement de la résine uniquement à haute température. Pour ce faire, l'étude cinétique du polymère PT30[®] est réalisée par calorimétrie différentielle à balayage à l'aide d'une DSC NETZSCH 200 F3 sous azote ($50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). Les échantillons de résine sont préparés dans des capsules scellées en aluminium de masse $5.0 \text{ mg} \pm 0.2$. Avant tout essai, la décongélation du pot de résine s'effectue à température ambiante. Ensuite, une quantité est versée dans une coupelle qui, à son tour, est chauffée à 80°C afin de faire ramollir la résine. Une fois chauffée, la résine est versée dans une capsule. La capsule est scellée puis posée sur le porte échantillon de la DSC en attente pour la mesure. Deux types d'essais DSC sont menés suivant la norme NF EN ISO 11357-5 [11]:

- L'étude dynamique : selon la norme, il s'agit d'appliquer une rampe de chauffe et de mesurer le flux de chaleur en fonction de la température (ou du temps). Le but de cette mesure est de

déterminer l'enthalpie totale de réaction de polymérisation de la résine PT30. A cet effet, trois rampes de chauffe sont choisies dans le cadre de cette étude (2, 5 et 10 °C/min).

- L'étude isotherme : en réalité, la cuisson de la résine se fait à température isotherme, d'où l'importance d'utiliser la méthode de mesure isotherme. Par ailleurs, l'avantage de la mesure isotherme est la saisie pratiquement sans parasite d'un effet (une réaction chimique par exemple). Les autres effets se produisent à d'autres températures [12]. Conformément à la norme NF EN ISO 11357-5, le schéma 4 représente un exemple de cycle isotherme contenant deux passages DSC effectués par échantillon. Dans un premier temps, une rampe de chauffe est appliquée à 100°C/min suivie d'un premier palier isotherme (T_{stab}) à 150°C pendant 5 min et ceci, afin de stabiliser le signal et de supprimer l'historique thermique de la résine. Ensuite, la rampe de chauffe de 100°C/min est de nouveau appliquée suivie d'un palier isotherme (T_{iso}), avec $T_{iso} = \{260^\circ\text{C}, 270^\circ\text{C}, 280^\circ\text{C} \text{ et } 290^\circ\text{C}\}$ afin de déterminer l'enthalpie isotherme H_{iso} . Enfin, le deuxième passage consiste à réaliser une DSC dynamique à 10°C/min afin d'évaluer l'enthalpie résiduelle H_{res} en vue de quantifier la quantité des groupements fonctionnels n'ayant pas réagi (Fig. 4).

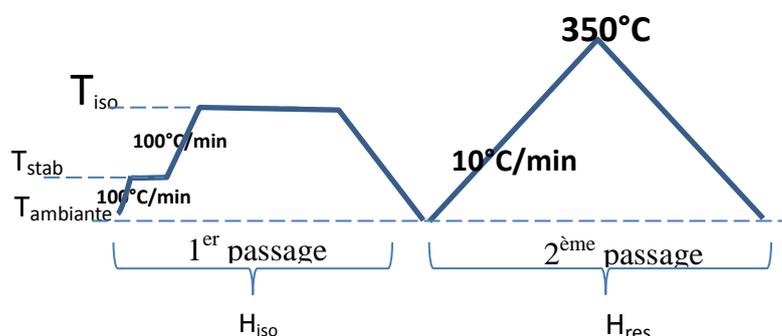


Fig. 4. Cycle de cuisson de l'échantillon dans la DSC

3. Résultats

Afin de déterminer l'enthalpie totale de réaction H_T , les essais DSC sont menés jusqu'à 350°C à 2, 5 et à 10 °C/min (fig.5). Le graphe montre un décalage de la vitesse de réaction vers des températures plus élevées, d'autant que le pic maximal est plus intense en augmentant la rampe de chauffe.

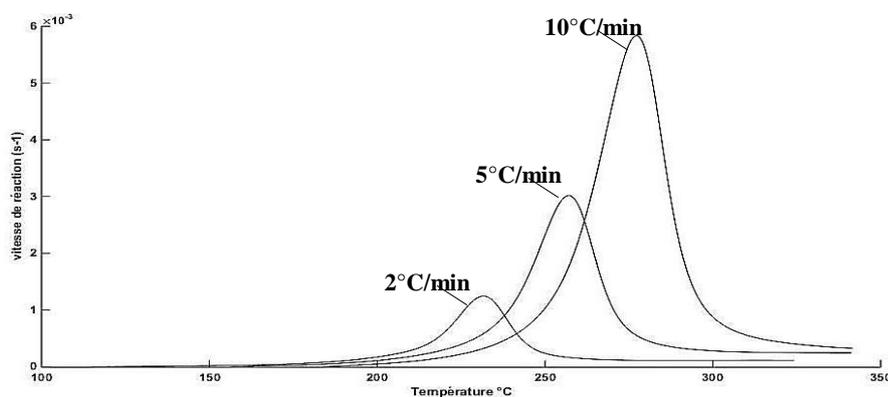


Fig. 5. Evolution de la vitesse de réaction en fonction de la température à 2, 5 et 10°C/min

Le tableau 1 présente l'enthalpie totale moyenne (J/g) des essais réalisés selon la rampe de chauffe appliquée. Selon la norme NF EN ISO 11357-5 [11], 3 essais ont été réalisés par rampe de 10 et de 5°C/min. Par ailleurs, 5 essais ont été réalisés dans le cas du balayage à 2°C/min.

Rampe de chauffage (°C/min)	Enthalpie totale moyenne (J/g)	Ecart type (%)
2	742,3	3,9
5	790,3	5,3
10	783,9	4,2

Tab. 1. Valeurs de l'enthalpie totale moyenne en fonction de la rampe de chauffage

Pour la même masse de l'échantillon (5 mg), l'enthalpie totale de réaction diminue pour une faible vitesse de chauffe (2°C/min) en raison de la baisse de la mobilité moléculaire et de la diffusion intramoléculaire [15]. Par ailleurs, d'autres facteurs, susceptibles d'influencer la réaction de polymérisation (cyclotrimérisation) ainsi que la cinétique de réaction, sont typiquement la présence de traces d'impuretés de type phénols et d'humidité. D'une part, les phénols sont des composés organiques possédant l'hydroxyle (-OH) comme groupement fonctionnels. Ces groupements hydroxyles libèrent en effet des hydrogènes mobiles susceptibles de réagir avec les groupes fonctionnels si des acides, des acides de Lewis ou des bases sont présents initialement [4]. Selon l'acidité des phénols présents, ils peuvent être incorporés au réseau, ce qui modifie la structure et donc les caractéristiques, thermique et mécanique, de la matrice. D'autre part, la présence de l'humidité a un réel effet sur la cinétique de réaction puisque les carbamates, produits de la réaction de l'eau avec les cyanates, induisent non seulement la formation de chaînes linéaires qui consomment les groupements -OCN sans participer à la réticulation du réseau, mais se dégradent par ailleurs aux alentours de 150°C-200°C pour donner de nouveau naissance à des groupements hydroxyles (-OH), ce qui rend ainsi l'explication des résultats parfois complexe [6].

Dans la suite de l'étude, la valeur moyenne de l'enthalpie totale de réaction H_T correspondant à la moyenne des essais dynamiques à 2, 5 et 10 °C/min est fixée à 772 ± 3 J/g. Après avoir évalué la cinétique de réaction d'une façon globale par la méthode dynamique, une étude isotherme est réalisée à 260°, 270°, 280° et 290° afin d'observer l'influence de la température sur la polymérisation de la résine en termes de vitesse de réaction et du degré d'avancement. La figure 6 présente l'évolution du flux de chaleur en fonction du temps à différentes isothermes. Il est à noter que lorsque la température de l'isotherme décroît, l'intensité du signal diminue et la largeur du pic devient plus importante.

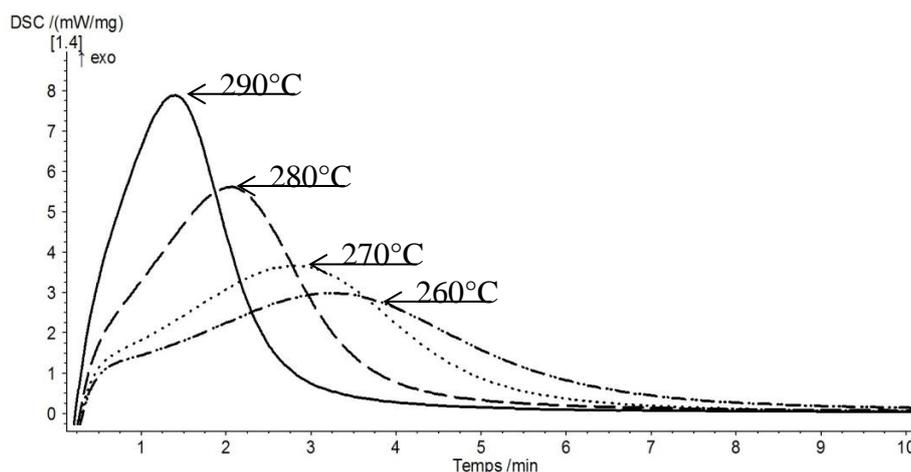


Fig. 6. Courbes de flux de chaleur en fonction du temps à 260°, 270°, 280° et 290°

Par ailleurs, nous avons constaté que les valeurs des enthalpies résiduelles H_{res} sont faibles par rapport aux enthalpies isothermes H_{iso} . De ce fait, nous avons fait le choix de négliger les valeurs de H_{res} pour le reste des calculs.

Dans l'optique d'optimiser le cycle de cuisson, l'étude isotherme nous permet de passer à l'étape de modélisation cinétique à l'aide du modèle KS. La modélisation est réalisée suivant un

algorithme d'optimisation développé sous Matlab. Le programme repose sur la méthode des moindres carrés qui, plus précisément, consiste à déterminer un jeu de paramètres KS optimal pour un minimum d'écart donné (et donc une meilleure corrélation) entre les courbes expérimentales isothermes et les courbes modèles (Fig. 7).

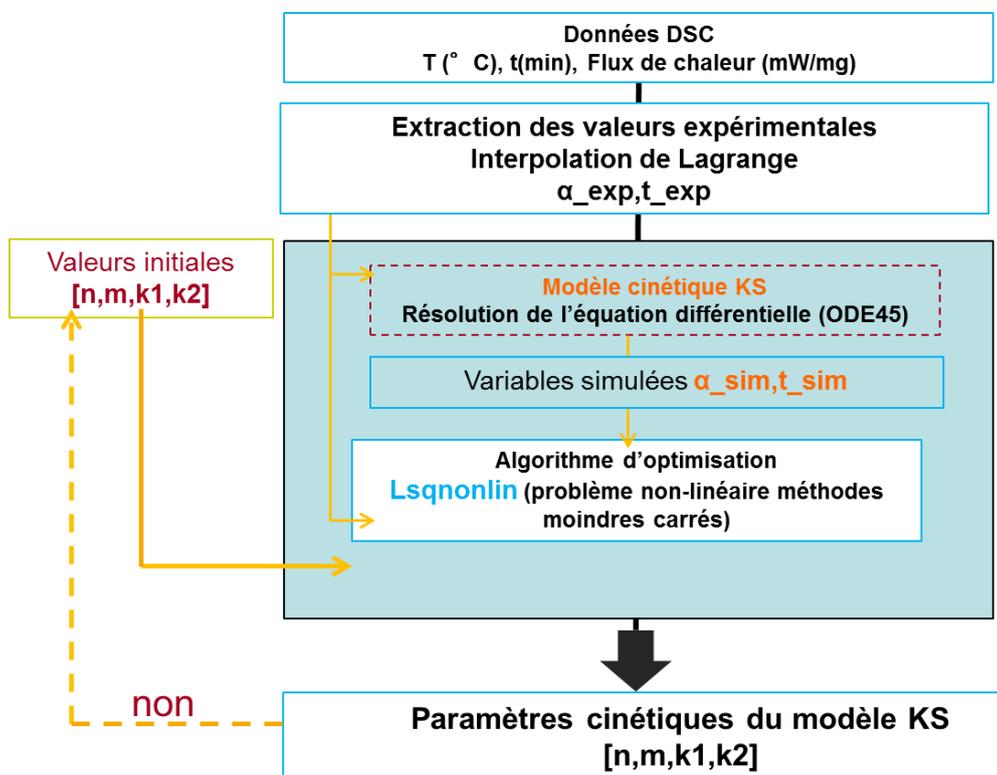


Fig. 7. Algorithme d'optimisation de l'étude cinétique

Pour ce faire, il faut tout d'abord calculer les valeurs expérimentales de la vitesse de réaction $\frac{d\alpha}{dt}$ et du degré d'avancement α pour chaque isotherme à l'aide des équations Eq.5 et Eq.6. En outre, le degré maximal d'avancement α_{max} pour chaque isotherme (paramètre d'entrée du modèle KS) correspond au rapport H_{iso} par rapport à H_T .

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{H_{tot}} \dot{H}(t) dt \quad (\text{Eq. 5})$$

$$\alpha = \frac{1}{H_{tot}} \int_{t_i}^{t_{iso}} \dot{H}(t) dt \quad (\text{Eq. 6})$$

La figure 8 montre l'évolution de la vitesse de réaction et du degré d'avancement en fonction du temps ainsi que la modélisation KS qui nous a permis d'obtenir un jeu de paramètres KS optimal pour chaque isotherme. Il est à noter que les courbes de degré de conversion possèdent une allure sigmoïde, caractéristique du mécanisme autocatalytique [13].

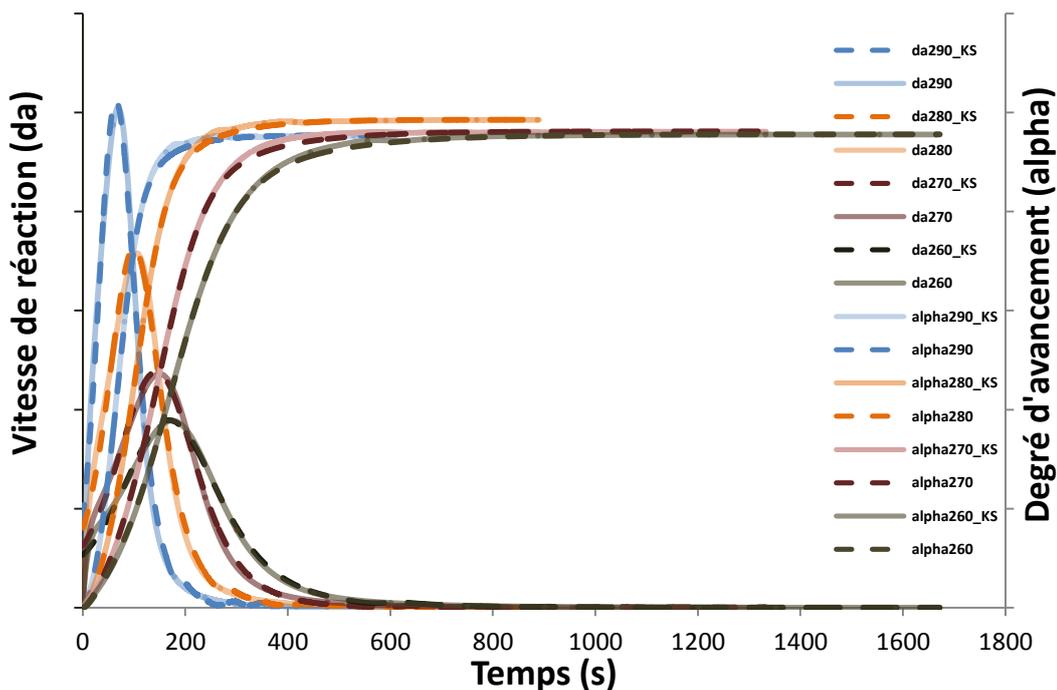


Fig. 8. Modélisation de l'évolution de la vitesse de réaction et du degré d'avancement en fonction du temps

Par souci de confidentialité, les valeurs des paramètres KS ne seront pas présentées d'une façon explicite dans le cadre de cette étude. Les graphes de la figure 9 présentent les tendances de ces paramètres cinétiques. Nous avons constaté que les ordres de réaction m et n ne dépendent pas de la température (Fig.9), tandis que les constantes de réaction K_1 et K_2 sont thermo-dépendantes (Fig.10).

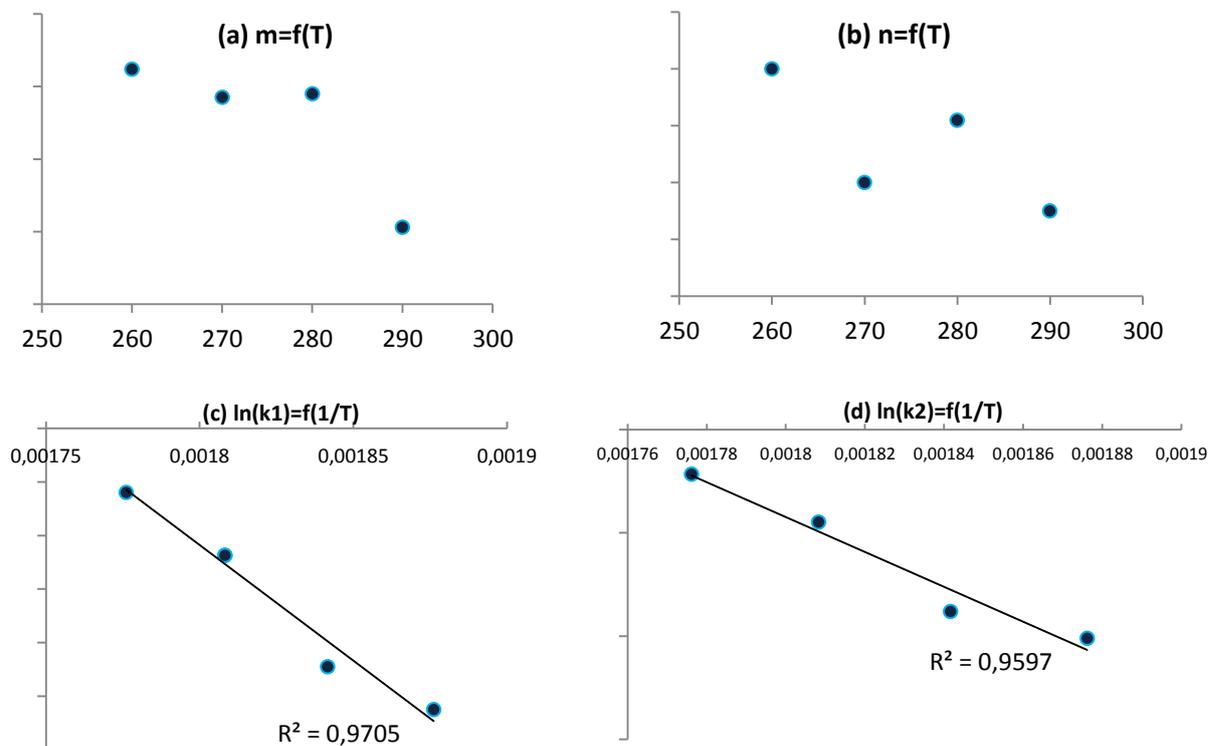


Fig. 9. Paramètres du modèle KS : (a) $m=f(T)$; (b) $n=f(T)$; (c) $\ln(k_1)=f(T)$; (d) $\ln(k_2)=f(T)$

4. Conclusion et perspectives

La caractérisation de la cinétique de la résine PT30 s'avère complexe du fait que la constitution chimique de la matrice demeure confidentielle. Une première approche cinétique a été faite à l'aide du modèle phénoménologique Kamal-Sourour en tenant compte aussi bien de la réaction des anneaux triazines responsables du mécanisme autocatalytique que du mécanisme catalytique généré par la présence des impuretés dans la résine.

Les paramètres KS sont obtenus grâce à la modélisation cinétique globale à de hautes températures (260°C-290°C). Dans cette étude, l'énergie d'activation totale (E_1+E_2) est de 106 kJ/mol. Cette valeur est relativement faible par rapport aux valeurs proposées dans la littérature pour les systèmes dicyanates esters (122-146 kJ/mol) [8-14]. Cette valeur devrait être plus affinée dans une prochaine étude cinétique où les essais isothermes seront menés à basse température (200°C-250°C) pour une meilleure prédiction du cycle de cuisson du composite à base de CE par procédé RTM.

Remerciements

Les essais DSC ont été conduits au sein de la société Nimittech Composites dans le cadre du projet FUI TACT (Technologie pour Aérostructures Composites Tièdes).

Références

- [1] A. W. SNOW, « The synthesis, manufacture and characterization of cyanate ester monomers». Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins, pp. 7-57, 1994.
- [2] C. P. REGHUNADHAN NAIR, D. DONA MATHEW, K. N. NINAN, « Cyanate Ester Resins, Recent Developments». Advances in Polymer Science, Vol. 155, 2001
- [3] Ramirez ML, Walters R, Lyon RE, Savitski EP. Thermal decomposition of cyanate ester resins. Polymer Degradation and Stability. 2002;78(1):73-82.
- [4] Mirco V. Etude de la réaction de polycondensation de dicyanates aromatiques seuls ou en présence d'additifs fonctionnels. Lyon, INSA; 1995
- [5] Grigat E, Pütter R. Synthesis and Reactions of Cyanic Esters. Angew Chem Int Ed Engl. 1967;6(3):206-18.
- [6] Shimp D.A, Ising S.J. Moisture effects and their Control in the curing of Polycyanurate Resins. Proceedings AM. Chemical Doc. (polymer Division), Vol.66, p.504.
- [7] Chen C-C, Don T-M, Lin T-H, Cheng L-P. A kinetic study on the autocatalytic cure reaction of a cyanate ester resin. J Appl Polym Sci. 5 juin 2004;92(5):3067-79.
- [8] Simon SL, Gillham JK. Cure kinetics of a thermosetting liquid dicyanate ester monomer/high-Tg polycyanurate material. J Appl Polym Sci. 1993;47(3):461-85.
- [9] Georjon O. Relations entre la structure et les propriétés de réseaux polymères synthétisés à partir d'un monomère cyanate. Lyon, INSA; 1994
- [10] Bauer M, Bauer J, Kühn G. Kinetics and modelling of thermal polycyclotrimerization of aromatic dicyanates. Acta Polym. 1986;37(11-12):715-9.
- [11] AFNOR. Analyse calorimétrique différentielle (DSC) - Partie 5 : détermination des températures et temps caractéristiques de la courbe de réaction, de l'enthalpie de réaction et du degré de transformation. NF EN ISO 11357-5, Mai 2014
- [12] METTLER TOLEDO. UserCom l'analyse thermique par le leader de cette technologie, UserCom12 : interprétation des courbes DSC ; partie2 : mesures isothermes [Internet].

- [13] Nguyen TMH. Systèmes époxy-amine incluant un catalyseur externe phénolique : cinétique de réticulation-vieillessement hydrolytique. Université du Sud Toulon Var, 2007
- [14] Georjon O, Galy J, Pascault J-P. Isothermal curing of an uncatalyzed dicyanate ester monomer: Kinetics and modeling. *J Appl Polym Sci.* 1993;49(8):1441-52.
- [15] Kim J, Moon TJ, Howell JR. Cure Kinetic Model, Heat of Reaction, and Glass Transition Temperature of AS4/3501-6 Graphite-Epoxy Prepregs. *Journal of Composite Materials.* 2002;36(21):2479-98.