

Étude du transfert de chaleur au cours de l'hydrolyse d'une résine époxyde par Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

Gidéon SIMENOU^{1,2,3}, Eric LE GAL LA SALLE^{2,3},

Jean-Luc BAILLEUL³, Jérôme BELLETTRE³

¹ Institut de Recherche Technologique Jules Verne (IRT Jules Verne), 44340 Bouguenais, France

² Laboratoire Energétique, Mécanique et Matériaux (LE2M) de l'Institut Catholique des Arts et Métiers de Nantes (ICAM), 44470 Carquefou, France

³ Laboratoire de Thermocinétique de Nantes (LTN), UMR CNRS 6607, Ecole Polytechnique de l'Université de Nantes, 44306 Nantes, France

*(auteur correspondant : Tel: +33 2 40 68 31 37, E-mail: jean-luc.bailleul@univ-nantes.fr)

Résumé - Cette étude a permis de démontrer le potentiel de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) pour l'analyse des échanges de chaleur entre un mélange réactif liquide-solide à haute température et haute pression et son environnement. Nous avons également montré que des creusets massifs (masse > 2000 mg) peuvent être utilisés en DSC. Enfin, cette étude a également mis en évidence l'apparition d'un phénomène exothermique lors du cycle thermique, lié à une transition de phase.

Nomenclature

ϕ_{NIST}	flux de chaleur du NIST, mW	Δt_{exp}	intervalle de temps expérimental, s
ΔU_{NIST}	variation de l'énergie interne du NIST, J	τ	taux de remplissage du système 1
ΔT_{NIST}	écart de température du NIST, K	τ'	taux de remplissage du système 2
β	vitesse de chauffe expérimentale, $^{\circ}C.min^{-1}$	V_{eau}	volume d'eau, mL
ΔT_{exp}	écart de température expérimental, K	$V_{creuset}$	volume libre du creuset, mL
m_{eau}	masse d'eau, mg	$V_{résine}$	volume de résine, cm^3
T	température, $^{\circ}C$	$m_{résine}$	masse de résine, mg
Tr	temps de résidence, min	P	pression, bar
		T_{max}	température de palier, $^{\circ}C$

1. Introduction

Plusieurs raisons peuvent pousser à la réalisation d'une étude de transfert thermique : identification et caractérisation d'un phénomène thermodynamique ou chimique exothermique ou bien endothermique, suivi de la cinétique d'un procédé ou réalisation d'un bilan énergétique. Plus précisément, cette étude est souvent réalisée pour l'identification et la caractérisation de réactions chimiques [1, 2] ou physiques, notamment la cinétique de réaction des polymères [1, 3], pour la caractérisation de propriétés intrinsèques d'un matériau [4, 5] (enthalpie de transformation, capacité thermique ...), ou bien encore pour l'identification et la caractérisation de phénomènes de décomposition des matériaux [6-11]. Les données recueillies lors d'une telle étude peuvent aider à l'optimisation des procédés, en termes de qualité, de temps, d'énergie et de sécurité.

2. État de l'art

Dans la littérature, la plupart des études DSC ont été réalisées sur des composés qui sont soit en phase liquide, soit en phase solide. Ici, notre objectif est d'étudier l'hydrolyse d'une résine époxyde, notre système est donc constitué d'un mélange de deux phases : une phase solide

(résine) et une phase liquide (eau) qui constitue le milieu réactif. Une des difficultés de ce type d'étude est donc de discerner les phénomènes liés à chacune de ces deux phases, ainsi que ceux liés à leur interaction. Une autre difficulté rencontrée est celle liée au matériel de calorimétrie. En effet, les creusets généralement utilisés pour la DSC sont peu massifs (masse de l'ordre de quelques dizaines de mg) pour être au plus près de la réponse de l'échantillon (faible inertie thermique). De plus, ces creusets ne sont pas dimensionnés pour les hautes pressions. Il existe toutefois des appareils disposant de fours à haute pression, mais ils ne sont pas adaptés à l'étude de composés en phase liquide. Dans notre étude, nous avons opté pour des réacteurs plus massifs qui permettent d'atteindre des niveaux de pression et de température plus élevés.

Nous avons trouvé une seule étude dans la littérature, traitant de l'analyse des transferts de chaleurs dans un mélange liquide + solide [12]. El Ghazzaoui [12] a étudié les transferts de chaleur lors de l'hydrolyse des résines époxydes à haute température et haute pression. Pour cela, des creusets en acier d'une capacité de 30 μL ont été utilisés. Ces derniers sont capables de fonctionner à des températures allant jusqu'à 400 °C et des pressions allant jusqu'à 180 bar. Ces conditions correspondent au domaine sous-critique de l'eau ($T > 374$ °C, $P > 221$ bar). Ils ont mis en évidence un phénomène très exothermique au cours du procédé. Cependant, les raisons de l'apparition de cette exothermie n'étaient pas bien comprises.

Dans cette étude, nous apportons un certain nombre de réponses aux questions soulevées par El Ghazzaoui lors de l'étude des transferts thermiques durant l'hydrolyse d'une résine époxyde. Une autre spécificité de notre étude est qu'en plus d'être capable d'explorer le domaine sous-critique de l'eau, nos creusets sont également capables d'explorer le domaine supercritique ($T > 374$ °C et $P > 221$ bar).

3. Matériels et méthodes

3.1. Matériels

3.1.1. Dispositif de calorimétrie différentielle à balayage

L'appareil utilisé pour cette étude est une DSC6 de Perkin Elmer. C'est une DSC à flux de chaleur. Elle est constituée d'un four, qui comprend deux résistances chauffantes positionnées de façon symétrique. Pour chaque essai, l'échantillon à analyser est placé dans un creuset (creuset échantillon). Un second creuset identique est utilisé comme référence (creuset référence). Chacun des 2 creusets est placé sur une résistance chauffante. La température de fonctionnement du four va de l'ambiante à 450 °C à pression ambiante.

3.1.2. Les creusets

L'étude DSC a été réalisée en utilisant des creusets à usage unique de 20 μL , constitué d'un récipient en acier inoxydable 1.4435 et d'un couvercle en acier inoxydable 1.4301. Une fois serti, le creuset ne peut plus être ouvert. Il peut fonctionner jusqu'à une température de 600 °C et une pression de 600 bar. L'ensemble récipient + couvercle pèse environ 2200 mg et nous est fourni par SWISSI Process Safety GmbH[®].

3.1.3. Les réactifs

La résine étudiée est réticulée et composée d'un précurseur époxy et de deux agents durcisseurs aminés. Elle nous a été fournie par AIRBUS[®].

L'eau distillée sur verre a été utilisée comme solvant. Elle nous a été fournie par LABOGROS[®].

3.2. Méthode

Deux systèmes ont été étudiés. Dans le système 1, le creuset échantillon contient uniquement de l'eau (10 mg à 12 mg). Dans le système 2, le creuset échantillon contient de l'eau (10 mg) et de la résine (1.7 mg à 6.3 mg). Dans les 2 cas, le creuset référence est vide. Le four initialement à température ambiante est chauffé jusqu'à une température de palier (T_{max}) à une vitesse de chauffe (β). Cette température est ensuite maintenue constante pendant un temps de résidence (t_r). L'évolution du flux de chaleur reçu par l'échantillon est enregistrée par le dispositif d'acquisition des données.

Une étude préliminaire a été réalisée afin de déterminer les paramètres de décomposition. Cette étude nous a permis de définir une température minimale de palier à 360 °C et un temps de résidence d'au moins 30 min, permettant d'assurer une décomposition complète de la résine en fin de processus. Les détails de cette étude préliminaire sont disponibles dans l'étude de Simenou et al [13].

Dans le but de vérifier la validité de notre étude, les données obtenues dans le cas du système 1 ont été comparées avec les données sur l'évolution des propriétés de l'eau, répertoriées dans les bases du National Institute of Standards and Technology (NIST). La détermination de ces données est basée sur le principe de l'évaluation dynamique des données [14, 15], utilisant des données expérimentales publiées et des valeurs prédites en se basant sur la structure moléculaire.

Les valeurs de flux de chaleur du NIST ont été obtenues à partir des valeurs de l'énergie interne, en appliquant l'équation 1.

$$\phi_{NIST} = \frac{\Delta U_{NIST}}{\Delta T_{NIST}} \times \beta \quad (1)$$

$$\beta = \frac{\Delta T_{exp}}{\Delta t_{exp}} \quad (2)$$

4. Résultats et discussions

4.1. Flux de chaleur du NIST

La Figure 1 représente l'évolution du flux de chaleur du NIST en fonction de la température, pour 3 valeurs de taux de remplissage. Le diagramme de phase de l'eau pour un taux de remplissage $\tau = 0.5$ est également représenté sur la même figure. L'analyse de cette figure montre que la température et le taux de remplissage (τ) ont une grande influence sur l'évolution du flux de chaleur.

$$\tau = \frac{V_{eau}}{V_{creuset}} \quad (3)$$

4.1.1. Effet de la température

L'évolution du flux de chaleur peut être divisée en trois grandes phases : une phase d'augmentation (phase 1), une phase de chute brutale très localisée (phase 2), suivie d'une phase de baisse (phase 3).

Le diagramme de phase (Figure 1) montre que l'on peut observer 2 transitions de phase dans l'eau : passage du domaine diphasique (liquide + vapeur) au domaine liquide et le passage du domaine liquide au domaine supercritique. Par superposition du flux de chaleur et du diagramme de phase pour $\tau = 0.5$, il est évident que la chute brutale du flux de chaleur

correspond à la transition de phase diphasique – liquide, qui est un phénomène exothermique. On peut également noter que lors de la transition de phase liquide-supercritique, aucun phénomène thermique significatif n'est observé. Ceci est en accord avec l'affirmation selon laquelle la transition liquide-supercritique serait plus une évolution de phase qu'une réelle transition de phase.

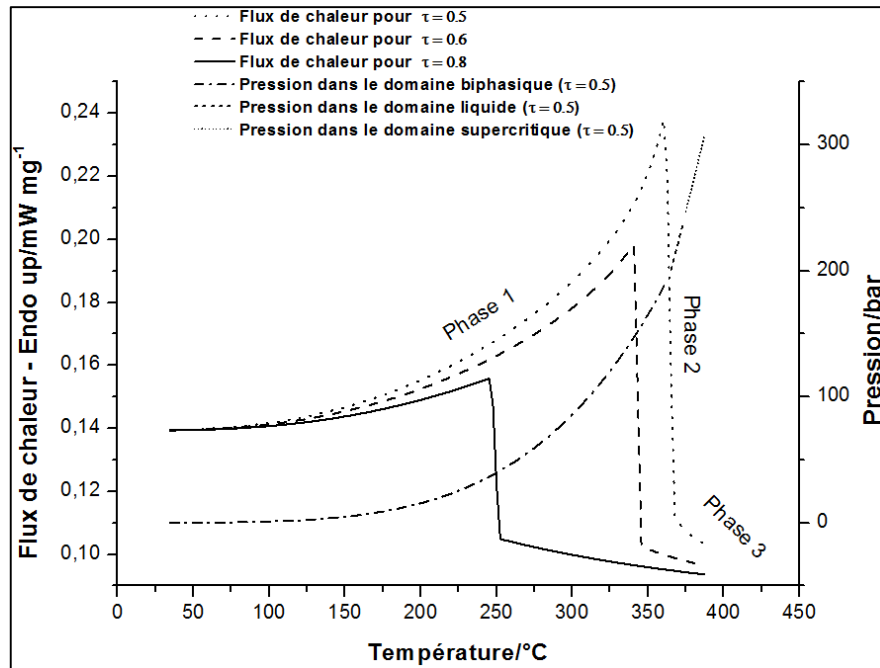


Figure 1 : Évolution du flux de chaleur du NIST, pour les taux de remplissage 0,5, 0,6 et 0,8 (axe vertical gauche). Évolution de la pression (NIST) en fonction de la température, pour un taux de remplissage de 0,5 (axe vertical droit.)

4.1.2. Effet du taux de remplissage

L'influence du taux de remplissage peut être observée dès la phase 1. En effet, lorsque le taux de remplissage augmente, la phase 1 se raccourcit, par conséquent, la phase 2 apparaît à des températures plus basses. Pour les taux de remplissage 0,5, 0,6 et 0,8, les températures de la chute brutale (phase 2) sont respectivement 360 °C, 340 °C et 245 °C. Les amplitudes de variation (différence entre les flux de chaleur aux extrémités de la phase) du flux dans la phase 1 sont respectivement 0,098 $mW.mg^{-1}$, 0,056 $mW.mg^{-1}$ et 0,011 $mW.mg^{-1}$. La variation du taux de remplissage a également un effet sur l'amplitude de la phase 2. Pour les taux de remplissage 0,5, 0,6 et 0,8, les amplitudes de variation dans la phase 2 sont respectivement 0,126 $mW.mg^{-1}$, 0,093 $mW.mg^{-1}$ et 0,05 $mW.mg^{-1}$. L'effet du taux de remplissage est lié au volume libre du creuset. En effet, le volume interne du creuset étant fixe, lorsque le taux de remplissage augmente, le volume libre diminue. Les molécules d'eau dilatées et évaporées sont confinées dans un volume de plus en plus faible, ce qui conduit à une baisse de la température et de la pression de auxquelles la phase liquide occupe la totalité du volume du réacteur. Ce processus est détaillé dans l'étude de Simenou et al [13].

4.2. Flux de chaleur expérimental

4.2.1. Système 1

La Figure 2 représente sur le même graphique, la courbe d'évolution du flux de chaleur expérimental et la courbe d'évolution du flux de chaleur du NIST, pour un taux de remplissage

$\tau = 0,5$. La comparaison de ces deux courbes montre qu'elles sont très similaires. On retrouve dans les 2 cas les différentes phases décrites précédemment. Cependant, quelques différences sont observées. On note un écart d'environ $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ entre les températures du début de la chute brutale et un écart d'environ $0,5\text{ mW}$ dans la variation du flux de chaleur au cours de la chute brutale. Nous remarquons également que la phase 1 du flux de chaleur expérimental présente un écart d'environ $0,4\text{ mW}$ avec la phase 1 du flux de chaleur théorique. Ces différences peuvent être expliquées par un écart entre la température de consigne et la température dans l'eau, dû en partie à une constante de temps élevée (environ 10 min) du creuset. Cette constante de temps élevée est due à l'utilisation de creusets beaucoup plus massifs que les creusets standards, leur conférant une inertie thermique relativement élevée. Une étude par simulation numérique du comportement thermique du creuset massif montre qu'il existe un écart de température entre la température à l'intérieur du creuset et la température imposée. Cet écart est d'environ $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour des vitesses de chauffe basses ($1\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $2\text{ }^{\circ}\text{C}$) et augmente jusqu'à $2,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Une caractéristique de notre dispositif expérimental tel qu'un contact non parfait entre les appareils de chauffage et les creusets est également susceptible d'expliquer l'écart dans les flux de chaleur.

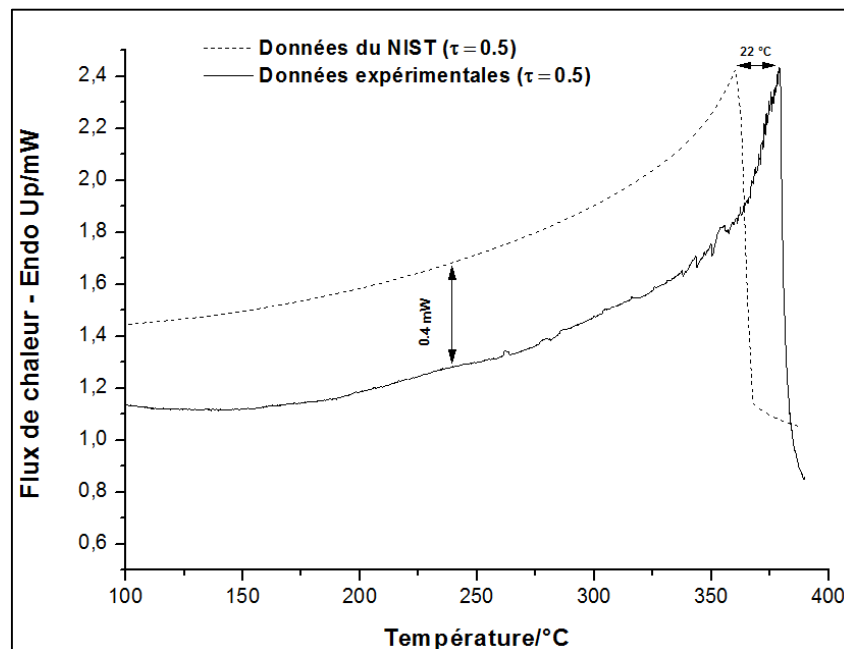


Figure 2 : Comparaison du flux expérimental et du flux du NIST, pour $\tau = 0,5$, $\beta = 2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $m_{\text{eau}} = 10,2\text{ mg}$

La Figure 3 montre l'évolution du flux de chaleur expérimental pour les taux de remplissage 0,5, 0,55, et 0,6. Les phases 2 et 3 ont un comportement similaire à celui observé dans le cas du NIST (Figure 1). L'augmentation du taux de remplissage entraîne une baisse de la température et de l'amplitude de la phase 2 (chute brutale). Cependant, pour $\tau = 0,55$ et 0,6, la phase 1 a un comportement inattendu. En effet, pour ces taux de remplissage, la phase 1 est une phase de décroissance du flux de chaleur, contrairement à ce qui avait été observé dans le cas du NIST.

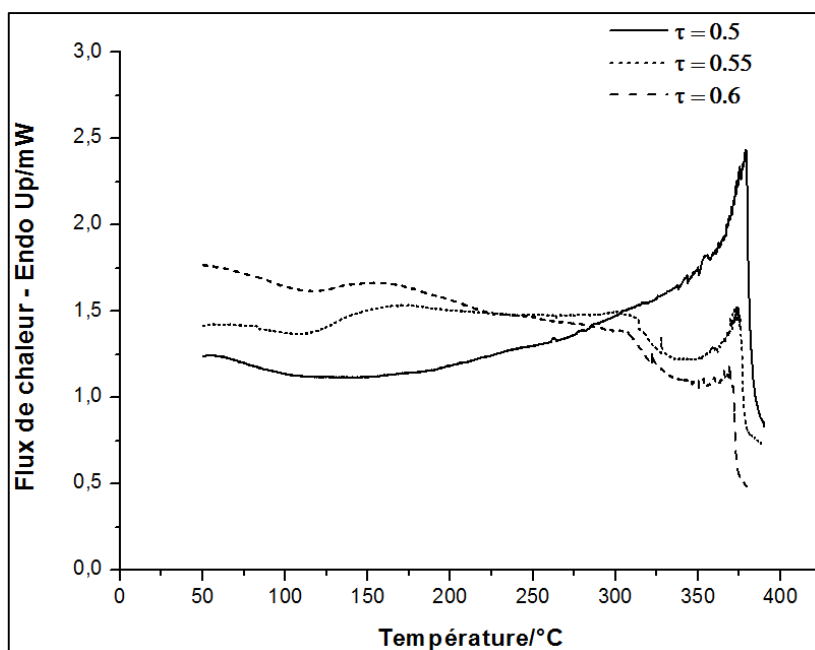


Figure 3 : Évolution du flux de chaleur expérimental, pour les taux de remplissages 0,5, 0,55 et 0,6

4.2.2. Système 2

La Figure 4 représente l'évolution du flux de chaleur du mélange eau + résine (système 2) en fonction de la température, pour $\tau = 0,5$. La courbe d'évolution du flux de chaleur pour le même taux de remplissage est également représentée.

En comparant la courbe obtenue dans le cas du système 1 à celles obtenues dans le cas du système 2, comme on pouvait s'y attendre, les valeurs de flux de chaleur sont globalement plus élevées dans le système 2 que dans le système 1. Cela est dû au fait que, pour une quantité d'eau identique, la capacité calorifique du système 2 est plus élevée que dans le système 1. On observe également que l'amplitude de la forte baisse dans le système 2 est plus faible que dans le système 1. Ce comportement n'est à priori pas dû à un phénomène chimique. En effet, la résine occupe une partie du volume interne du creuset. Par conséquent, pour une quantité d'eau identique, le taux de remplissage dans le système 2 est supérieur au taux de remplissage dans le système 1. Le nouveau taux de remplissage (τ') dans le système 2 peut alors s'exprimer à partir de l'équation 4. La présence de résine réduit le volume pour les molécules de dilatées et évaporées, ce qui conduit comme indiqué précédemment à une baisse de la température et de l'amplitude de la chute brutale.

$$\tau' = \frac{V_{eau}}{V_{creuset} - V_{résine}} \quad (4)$$

Comme pour le système 1, l'évolution du flux de chaleur présente trois phases : phase 1 (augmentation ou diminution), phase 2 (chute brutale), et phase 3 (diminution). Il est raisonnable de penser que les phénomènes physiques se produisant dans le système 1 se produisent également dans le système 2. Par analogie avec le système 1, nous pouvons affirmer que la forte baisse est due à la transformation physique de l'eau lors de la transition diphasique-liquide (liquéfaction). Toutefois, l'hypothèse selon laquelle un phénomène chimique contribue également à la forte baisse ne peut être exclue à ce stade. Au cours de la transition liquide-supercritique, aucun phénomène thermique significatif n'est observé. Cette observation ne permet toutefois pas de conclure sur l'impact des conditions supercritiques sur la décomposition de la résine. Nous pouvons tout simplement dire que l'effet est indétectable en terme énergétique

dans le cas de notre résine. L'augmentation de la masse de résine entraîne une forte diminution de l'amplitude de phase 1. Ce comportement a également été observé dans le système 1 lors de l'augmentation du taux de remplissage, donc de la masse d'eau. Dans le cas de la masse élevée de résine ($m_{résine} = 6,2 \text{ mg}$), la phase 1 montre un comportement inattendu. En effet, pour cette masse de résine, la phase 1 est une phase de diminution. Ce comportement n'a pas été observé dans le système 1 pour $\tau = 0,5$. Ces différences peuvent être expliquées par le fait que, comme pour l'augmentation du taux de remplissage (augmentation de la masse d'eau), l'augmentation de la masse de résine modifie le taux de remplissage. Le système eau + résine se comporte comme un nouveau système, avec des propriétés thermodynamiques spécifiques. Ces différences peuvent aussi admettre une explication chimique. En effet, Simenou et al [13] ont montré que la décomposition peut être réalisée à $335 \text{ }^\circ\text{C}$. Ils ont également indiqué que les processus chimiques au sein de la résine débutent à une température inférieure ($T < 200 \text{ }^\circ\text{C}$), conduisant au noircissement de la résine. Le comportement inattendu peut alors être expliqué par des réactions légèrement exothermiques, responsables du noircissement et de la décomposition. En outre, la diminution de la température de début de la phase 2 est moins importante que dans le système 1.

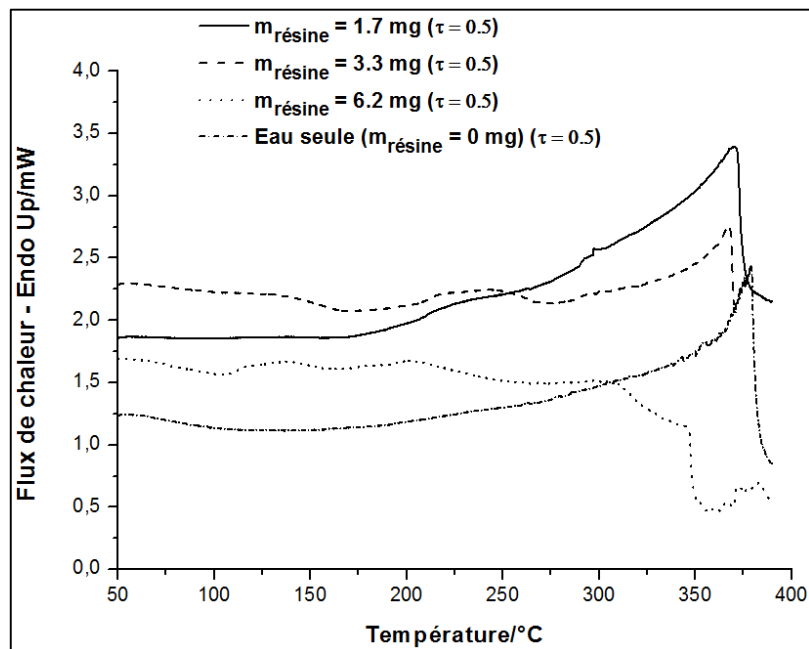


Figure 4 : Évolution du flux de chaleur du mélange eau + résine en fonction de la température

5. Conclusion

De nouveaux creusets massifs ont été utilisés avec succès pour l'étude par calorimétrie des transferts de chaleurs lors de l'hydrolyse d'une résine époxyde. Deux systèmes ont été considérés : système 1 (eau uniquement) et système 2 (eau + résine). Les effets de la température et du taux de remplissage ont été étudiés. Les résultats montrent que, dans le système 1, trois phases d'évolution du flux de chaleur sont observées : phase 1 (augmentation ou diminution), phase 2 (chute brutale), et phase 3 (diminution). Dans le système 2, ces trois phases sont également observées. La chute brutale du flux observée en phase 2 reflète un phénomène exothermique. Elle s'explique par la transition diphasique-liquide. Pour une meilleure compréhension de la décomposition de la résine, une étude détaillée de l'influence des paramètres du procédé, tels que la température, le temps de résidence et le taux de remplissage a été menée pas ailleurs. Une étude de la cinétique de décomposition sera également réalisée.

Bibliographie

- [1] M. E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications, 2nd edition*, Kluwer Academic, New York (2001).
- [2] M. Varma-Nair, B. Wunderlich, Non isothermal heat capacities and chemical reactions using a modulated DSC, *Journal of Thermal Analysis*, 46 (1996), 879-892.
- [3] H. Kubota, Curing of Highly Reactive Polyester Resin under, *Journal of Applied Polymer Science*, 19 (1975), 2279-2297.
- [4] A. Harris, S. Kazachenko, R. Bateman, J. Nickerson, M. Emanuel, Measuring the thermal conductivity of heat transfer fluids via the modified transient plane source (MTPS), *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 116 (2014), 1909–1914.
- [5] J. Alongi, G. Malucelli, Heat and moisture transfer in sol–gel treated cotton fabrics, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 111 (2013), 459-465.
- [6] S. I. Stoliarov, R. N. Walters, Determination of the heats of gasification of polymers using differential scanning calorimetry, *Polymer Degradation and Stability*, 93 (2008), 422-427.
- [7] J. D. Peterson, S. Vyazovkin, C. A. Wight. Kinetics of the Thermal and Thermo-Oxidative Degradation of Polystyrene, Polyethylene and Poly(propylene), *Macromolecular Chemistry and Physics*, 202 (2001), 775–784.
- [8] M. Erceg, T. Kovacic, I. Klaric. Thermal degradation of poly(3-hydroxybutyrate) plasticized with acetyl tributyl citrate. *Polymer Degradation and Stability*, 90 (2005), 313-318.
- [9] N. Grassie, M. I. Guy, Degradation of Epoxy Polymers: Part 4 Thermal Degradation of Bisphenol-A Diglycidyl Ether Cured with Ethylene Diamine, *Polymer Degradation and Stability*, 14 (1986), 125-137.
- [10] S. Hirose, T. Hatakeyama, H. Hatakeyama. Glass transition and thermal decomposition of epoxy resins from the carboxylic acid system consisting of ester-carboxylic acid derivatives of alcoholysis lignin and ethylene glycol with various dicarboxylic acids, *Thermochimica Acta*, 431 (2005), 76–80.
- [11] H. Kissinger, Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. *Analytical Chemistry*, 29 (1957), 1702-1706.
- [12] H. El Ghazzaoui. *Contribution à l'étude de la dégradation des composites carbone/époxy par solvolysse dans l'eau subcritique et supercritique en vue de leur recyclage*, Université de Nantes (2012).
- [13] G. Simenou, E. Le Gal La Salle, J-L. Bailleul, J. Bellettre, Heat transfer analysis during the hydrothermal degradation of an epoxy resin using Differential Scanning Calorimetry (DSC), *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (2016) (soumis)
- [14] M. Frenkel, R. D. Chirico, V. Diky, X. Yan, Q. Dong, C. Muzny, ThermoData Engine (TDE): Software Implementation of the Dynamic Data Evaluation Concept. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 45 (2005), 816-838.
- [15] V. Diky, C. D. Muzny, E. W. Lemmon, R. D. Chirico, M. Frenkel, ThermoData Engine (TDE): Software Implementation of the Dynamic Data Evaluation Concept. 2. Equations of State on Demand and Dynamic Updates over the Web. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 47 (2007), 1713-1725.

Remerciements

Cette étude fait partie du projet de PARCCA soutenu par l'IRT Jules Verne (Institut Français de Recherche et de Technologie). Les auteurs tiennent à associer les partenaires industriels de ce projet; respectivement AIRBUS, VEOLIA Recherche & Innovation, OMEGA SYSTEMES, SACMO