

## Chers clients

C'est avec plaisir que nous remarquons l'intérêt croissant pour l'UserCom. Après avoir modifié la présentation dans le dernier numéro, nous avons décidé d'éditer à présent l'UserCom non seulement en allemand, en français et en anglais mais aussi en espagnol. C'est également la première fois que l'équipe des auteurs de METTLER TOLEDO se présente en dernière page. Une autre nouveauté est la mention du nom de l'auteur dans chaque article.

# 12

## Interprétation des courbes DSC; partie 2: mesures isothermes

*J. Widmann*

Les mesures DSC isothermes sont employées essentiellement dans les domaines suivants:

- Etude des processus de cristallisation, polymorphie comprise,
- Désorption, évaporation et séchage,
- Réactions chimiques comme l'auto-oxydation, la polymérisation ou la décomposition thermique.

L'interprétation des courbes DSC isothermes est plus simple que celle des mesures dynamiques (UserCom11):

- Un avantage essentiel des mesures isothermes est la saisie pratiquement sans parasite d'un effet (les autres effets se produisent à d'autres températures).
- Les variations de la capacité calorifique de l'échantillon restent naturellement inconnues et les lignes de base sont - excepté dans la zone de transition - exactement horizontales. La capacité calorifique peut être saisie par des méthodes quasi-isothermes comme la méthode par paliers isothermes [1] ou la DSC modulée en température (ADSC), pour laquelle la température varie légèrement autour d'une moyenne isotherme [2].
- Toutes les courbes DSC isothermes tendent à la fin de la réaction vers une asymptote de 0 mW.

## Sommaire

### TA TIP

- Interprétation des courbes DSC; partie 2: mesures isothermes

### Nouveau

- Brochure sur les creusets
- Système automatique de remplissage d'azote liquide

### Applications

- Caractérisation des hydrocarbures pétroliers par DSC
- Applications de l'analyse calorimétrique différentielle aux résines thermodurcissables
- Mesures thermomécaniques TMA modulées en force et en température de fibres
- Mesure de la répartition de la taille des pores au moyen de la DSC
- Détection des petits pourcentages de PE-LD (basse densité) dans du PE-HD (haute densité)
- OIT du polyéthylène en TMA/SDTA840

### Conseil

- Influence de la masse de l'échantillon sur le résultat TG

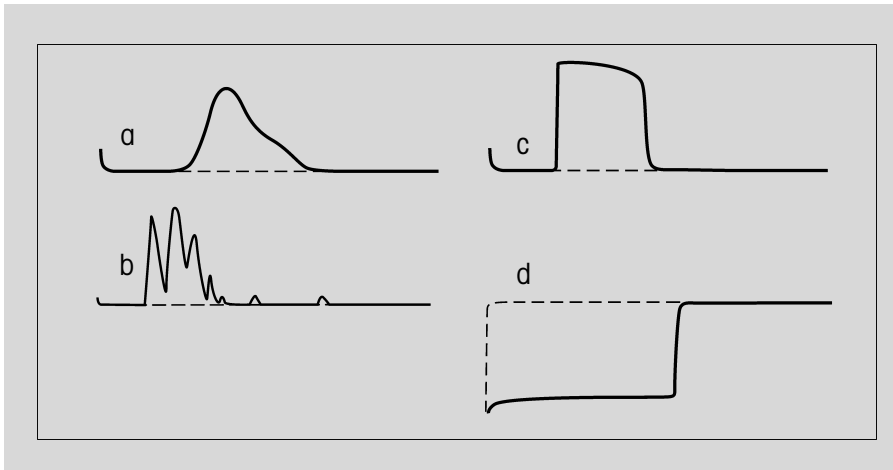


Figure 1: Transformations physiques isothermes; a: Cristallisation d'un polymère, par exemple, polypropylène refroidi à partir d'un fondu,  $T_{iso} = 130\text{ °C}$  (souvent avec une ébauche de palier); b: Cristallisation d'un métal pur; c: Transformation inverse de la forme cristalline à haute température en forme cristalline à basse température (la cristallisation d'un fondu non cohérent d'une substance pure serait de forme analogue); d: Evaporation d'un solvant à  $10\text{ °C}$  environ au-dessous du point d'ébullition dans un creuset avec couvercle percé d'un trou de  $1\text{ mm}$ . A température constante, la vitesse de cristallisation d'une substance cristallisant normalement (b) ainsi que la vitesse d'évaporation (d) restent constantes pratiquement jusqu'à la fin de transformation.

la température programmée. Ceci s'applique au creuset Al léger et au creuset Al standard; pour les creusets lourds, par exemple les creusets à haute pression, la température s'équilibre naturellement sur une période plus longue.

Si aucun passeur d'échantillons n'est disponible, vous pouvez placer le creuset manuellement avec un peu d'expérience, encore plus rapidement (sans le couvercle automatique de cellule de mesure, tenir pendant la mise en place du creuset, le couvercle manuel avec une deuxième pincette, de la main gauche par exemple, afin qu'il refroidisse aussi peu que possible). La méthode manuelle permet également un prétraitement thermique défini de l'échantillon.

Par exemple:

- Un échantillon refroidi brusquement à l'azote liquide doit cristalliser en DSC à  $0\text{ °C}$ .
- Un échantillon fondu à  $200\text{ °C}$  doit cristalliser en DSC à  $130\text{ °C}$ .

Nous employons dans notre laboratoire une ancienne cellule DSC20, qui constitue un four précis, pour le prétraitement thermique.

1. Préchauffer la cellule de mesure quelques minutes à la température souhaitée. Mettre le creuset d'échantillon avec le passeur d'échantillons automatique. L'échantillon atteint ainsi en 30 secondes, de façon reproductible à  $0,1\text{ K}$  près, exactement la température du four.
2. Amener la cellule de mesure avec l'échantillon à la température souhaitée avec une augmentation linéaire de la température. L'avantage de cette méthode est qu'une histoire thermique (pratiquement quelconque) peut être programmée et se dérouler de façon reproductible (un avantage lors de mesures de routine). L'inconvénient est que cela peut durer plusieurs minutes jusqu'à ce que la température souhaitée soit atteinte et stabilisée (zone de transition plus longue). On est de plus tributaire des vitesses maximales de chauffe et de refroidissement de la cellule de mesure.

Si vous êtes intéressés par une mesure dynamique-isotherme, sans parasite, de la réaction dans la zone de transition, vous pouvez corriger la courbe de mesure par déconvolution ou mieux par soustraction d'un échantillon inerte de même capacité calorifique et mesuré avec la même méthode (éventuellement une deuxième mesure de l'échantillon dont la réaction est aboutie (fig. 5)).

Au sens strict du terme, seul le four DSC est isotherme, l'échantillon est toutefois «isopéribolique», car il est lié au four isotherme par l'intermédiaire de la résistance thermique du capteur DSC. La température de l'échantillon diffère par exemple de  $0,4\text{ K}$  de la température du four pour un flux de chaleur de  $10\text{ mW}$  et une résistance thermique de  $0,04\text{ K}\cdot\text{mW}^{-1}$ . Si le signal DSC tend vers zéro au cours de l'évolution de l'effet étudié, la température de l'échantillon atteint

exactement la température du four. Pour amener l'échantillon aussi rapidement que possible à la température souhaitée pour des mesures isothermes, il existe deux méthodes:

1. Préchauffer la cellule de mesure quelques minutes à la température souhaitée. Mettre le creuset d'échantillon avec le passeur d'échantillons automatique. L'échantillon atteint ainsi en 30 secondes, de façon reproductible à  $0,1\text{ K}$  près,

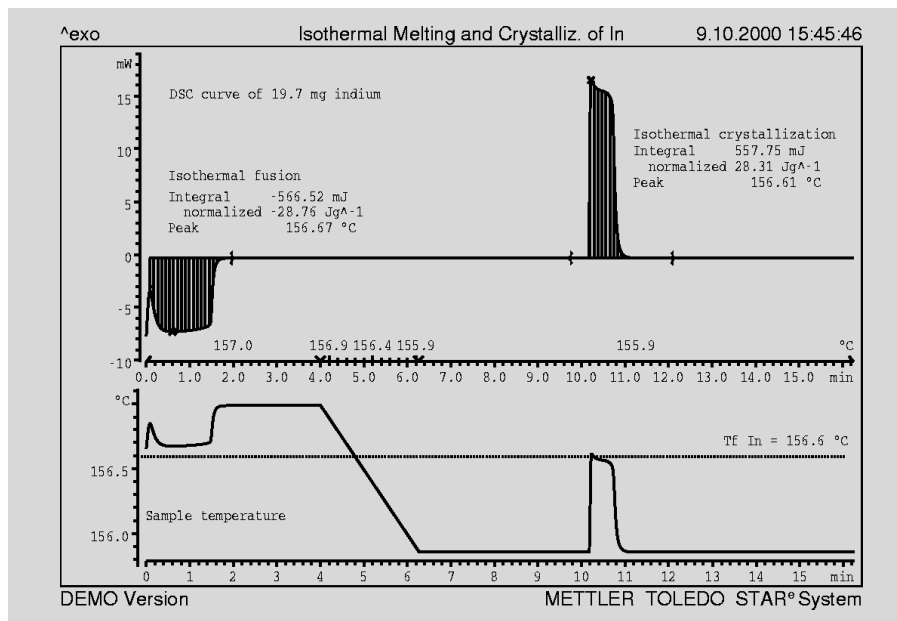


Figure 2: L'échantillon d'indium est placé dans une cellule de mesure préchauffée à  $157,0\text{ °C}$ , la fusion débute pratiquement immédiatement. L'échantillon est ensuite refroidi à  $155,9\text{ °C}$  à une vitesse de  $0,5\text{ K/min}$ . La cristallisation isotherme débute après 4 min environ. La température de l'échantillon est représentée sur la courbe du bas. En raison de la faible résistance thermique entre le capteur DSC et l'échantillon d'indium, la température de fusion mesurée est de  $0,06\text{ K}$  supérieure à la température de solidification.

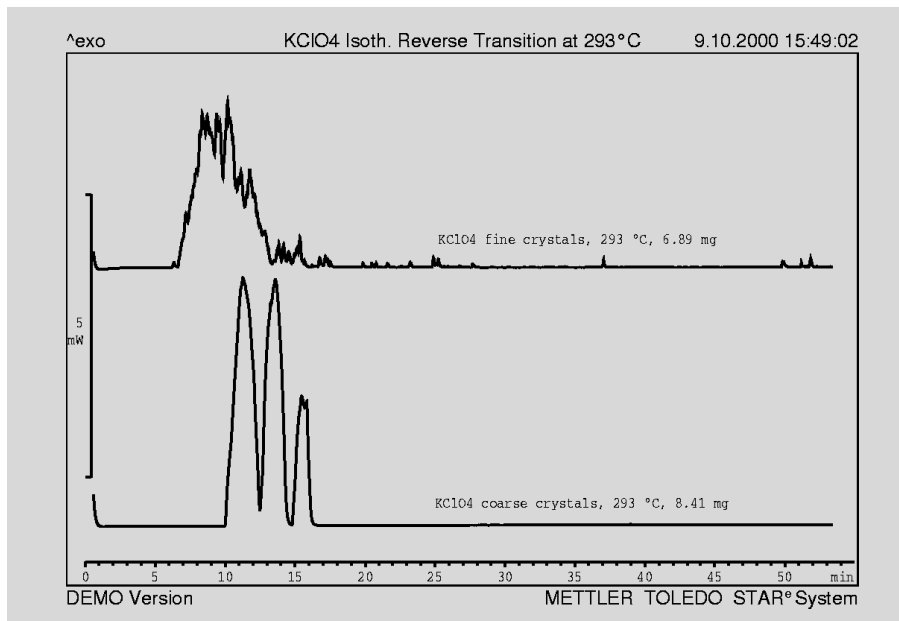


Figure 3: La transformation inverse énantiotrope de la forme cristalline haute température du perchlorate de potassium est de 7 K inférieure à celle de la température d'équilibre. Les nombreux petits cristaux (courbe du haut) présentent une autre cinétique que celle des quelques gros cristaux (courbe du bas). Les cristaux particulièrement fins présentent une période d'induction de pratiquement une heure. Les échantillons de très fine granulométrie engendrent pour un grand nombre d'individus (statistique!) un courbe presque lisse, en forme de cloche.

## Transformations physiques

- Cristallisation isotherme au-dessous du point de fusion (fig. 1a: polypropylène à 130 °C; fig. 2, en haut à droite: indium à 155,9 °C). Comparativement au refroidissement dynamique à des vitesses relativement élevées, il se forme des cristaux plutôt gros, avec peu de défauts.
- Fusion isotherme (fig. 2, en haut à gauche). Plusieurs paliers isothermes permettent d'approcher la température de l'équilibre thermodynamique des phases liquide et solide (vitesse de fusion et de cristallisation = 0, c.-à-d. flux de chaleur = 0!).
- Transformation monotrope isotherme au-dessous du point de fusion de la forme cristalline métastable. Vous pouvez ainsi totalement transformer l'échantillon dans la forme stable, afin de déterminer la chaleur de fusion par exemple.
- Transformation inverse énantiotrope isotherme au-dessous de la température d'équilibre. Vous obtenez ainsi un aperçu de la cinétique «singulière» (fig.3).
- Evaporation isotherme (fig. 1d) au-dessous de la température d'ébullition ou sublimation au-dessous de la température de fusion. Vous pouvez ainsi totalement éliminer les composants volatiles et étudier par mesure dynamique le résidu.

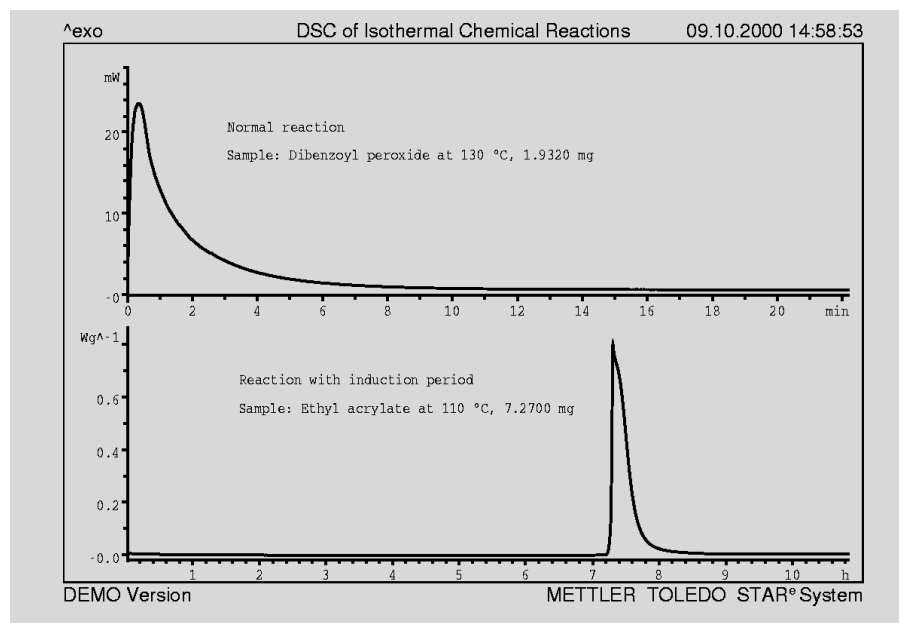


Figure 4: Courbe du haut: réaction de décomposition d'évolution «normale» du peroxyde de dibenzoyle dissout dans du dibutylphthalate, réalisée dans un creuset Al avec couvercle percé d'un trou de 50 µm. La plus grande vitesse de la réaction est atteinte au début, lorsque les concentrations des parties n'ayant pas réagi sont les plus importantes. La réaction ralentit ensuite de façon asymptotique et tend vers zéro. La courbe du bas montre l'exemple d'une réaction à 110 °C avec une période d'induction de plus de 7 heures. Pendant cette période, il ne se passe apparemment rien pour l'acrylate d'éthyle (en fait, le stabilisateur est totalement utilisé). La réaction de polymérisation atteint ensuite rapidement sa vitesse maximale.

## Réactions chimiques

Les réactions chimiques appelées "normales" démarrent immédiatement après que la température de la réaction a été atteinte. La réaction ralentit avec la diminution de la concentration des produits de départ (fig. 4, courbe du haut). Les réactions qui s'autoaccélèrent (autocatalytiques ou empêchées par des stabilisateurs ajoutés) ont une période d'induction marquée (fig. 4, courbe du bas), pendant laquelle il ne se passe apparemment rien (le signal DSC est dans tous les cas inférieur à 0,1 mW). La vitesse de réaction augmente ensuite relativement rapidement à sa valeur maximale puis diminue de la même manière qu'une réaction "normale".

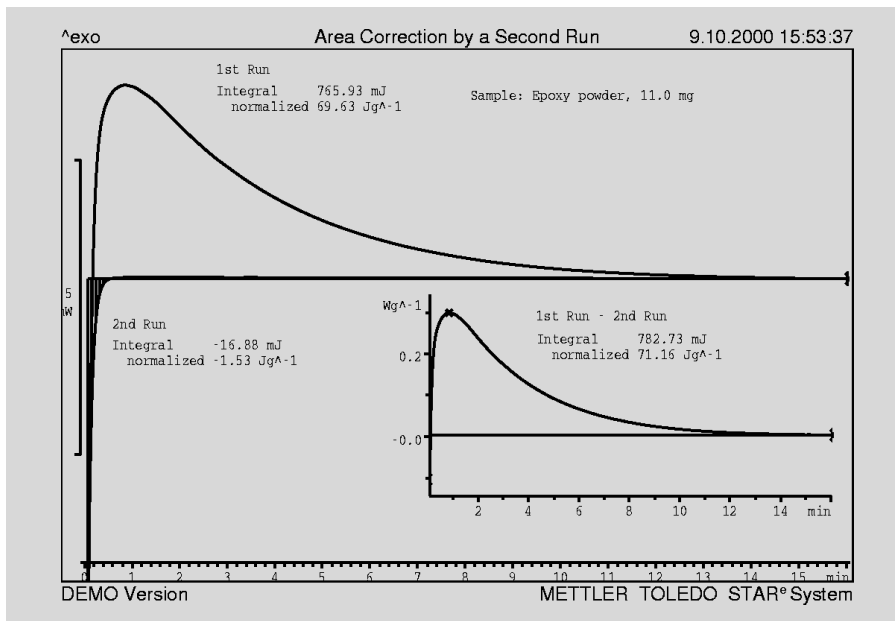


Figure 5 : La courbe du haut à gauche représente la réaction de durcissement d'une résine époxy à 190 °C. Avec une ligne de base horizontale, la chaleur de réaction est de 69,6 J/g. La deuxième mesure, consécutive présente une surface de -1,5 J/g. La surface totale (= différence) est donc de 71,1 J/g. En bas à droite est représentée la courbe de la différence (1<sup>ère</sup> - 2<sup>ème</sup> mesure). La surface de la courbe ainsi corrigée est de 71,2 J/g!

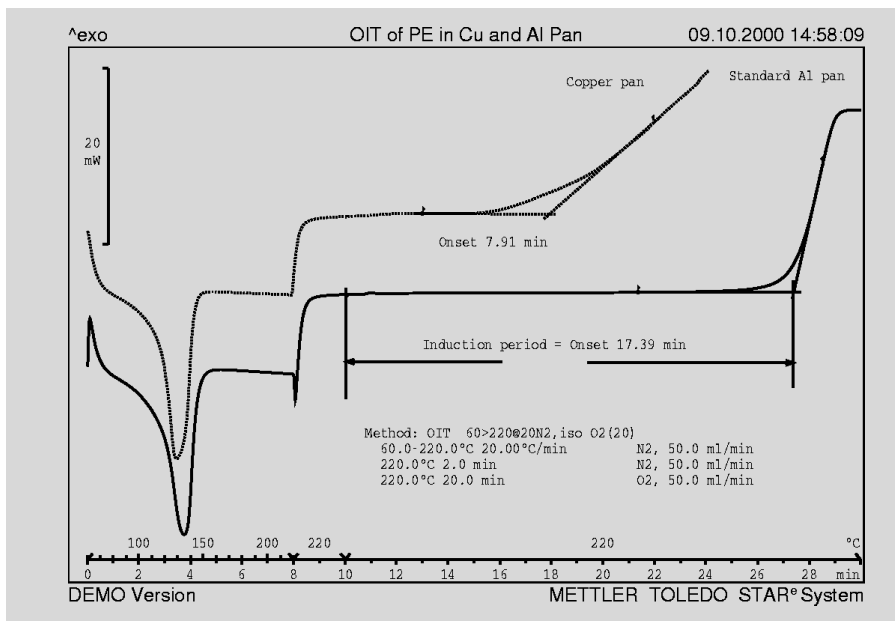


Figure 6 : Détermination de la stabilité à l'oxydation selon les normes ASTM D3895-80, EN 728-97, ISO 11357-6. L'échantillon est chauffé à la température souhaitée dans une atmosphère inerte (N<sub>2</sub>). Une phase de stabilisation de 2 min est ensuite observée, suivie d'un balayage de la cellule de mesure par de l'oxygène, correspondant au début du temps d'induction.  
Echantillon : Polyéthylène Hostalen GM 5040 T12, 12 mg environ, Température de mesure : 220 °C. Le temps d'induction mesuré dans un creuset en aluminium, de 17,4 minutes est comparé avec lui obtenu dans un creuset en cuivre pour les matériaux d'isolation électrique, qui entrent en contact avec du cuivre. La valeur de 3,92 minutes montre l'influence négative du catalyseur rédox sur la dégradation par oxydation du polyéthylène.

Les mesures isothermes sont très bien adaptées pour déterminer les processus autoaccélérateurs moins facilement contrôlables du point de vue de la sécurité, qui ne peuvent pratiquement pas être détectés avec le programme de température dynamique. Nous recommandons pour les premières mesures isothermes une température située à 40 K environ au-dessous du démarrage de la mesure dynamique.

L'OIT (Oxidation Induction Time : temps d'induction d'oxydation) est la réaction mesurée la plus souvent de façon isotherme pour des déterminations comparatives de la stabilité à l'oxydation de polyoléfines ou d'huiles minérales sous oxygène. La mesure est souvent stoppée lorsqu'une valeur seuil de 5 mW par exemple est atteinte car seul le temps d'induction (= Onset) est intéressant. Pour empêcher qu'une partie de l'échantillon s'évapore à une température dans la plage des 200 °C, la mesure peut être effectuée sous une pression plus élevée, de 3 MPa par exemple, en DSC sous pression.

Les résines thermodurcissables sont souvent durcies de façon isotherme, pour déterminer ensuite la température de transition vitreuse atteinte.

Contrairement aux mesures dynamiques, les pics de réaction mesurés de façon isotherme fournissent un aperçu direct et clair de la cinétique.

## Bibliographie

- [1] H. Staub und W. Perron, *Analytical Chemistry* 46 (1974) p 128
- [2] METTLER TOLEDO Software-Datenblatt ADSC

# Nouveautés

## Brochure sur les creusets



Application Overview  
DSC and TGA

Crucibles  
for Thermal Analysis

METTLER TOLEDO

La nouvelle brochure sur les creusets vous présente toute la gamme des creusets de METTLER TOLEDO. Nous espérons ainsi faciliter votre recherche du creuset convenant le mieux à votre application.

Chaque type de creuset est décrit en détail. Vous trouverez de plus des indications sur son utilisation optimale. Un tableau détaillé facilite le choix du creuset.

Exemple: Creuset en aluminium léger, de 20  $\mu$ l

Les creusets légers en aluminium, associés à un balayage d'hélium, permettent d'obtenir la constante de temps minimale du signal. Ils sont plus particulièrement adaptés pour des mesures avec compression de films, de rondelles et de poudres.

Ils sont moins bien adaptés pour les échantillons liquides car ceux-ci peuvent être expulsés par pression lors de la fermeture du creuset.

Le faible jeu entre le creuset et le couvercle permet d'obtenir une atmosphère autogénérée. La perforation préalable du couvercle permet un accès plus libre de l'atmosphère.

Une matrice et un poinçon spéciaux sont nécessaires pour leur fermeture à l'aide de la presse pour creusets.

(Allemand: 51 724 174, anglais: 51 724 175, français: 51 724 176, espagnol: 51 724 177, italien: 51 724 178)

## Système automatique de remplissage d'azote liquide

Le système automatique de remplissage d'azote liquide permet d'effectuer des mesures 24 heures sur 24. Ceci est intéressant lors de l'emploi du passeur automatique d'échantillons et lors de mesures de longue durée comme cela arrive parfois en DSC modulée en température (ADSC).

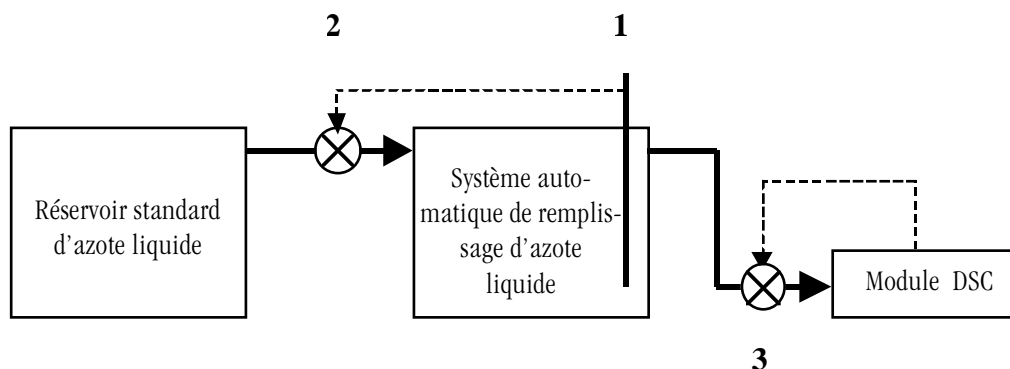
Le système automatique de remplissage est constitué d'un réservoir standard d'azote

liquide modifié, comprenant un capteur de niveau, plusieurs électrovannes et une électronique de commande. Le système automatique de remplissage est directement raccordé à la vanne d'azote liquide (3) du module DSC. Le réservoir standard d'azote liquide est installé à l'entrée du système de remplissage.

Dès que le capteur de niveau (1) du sys-

tème automatique de remplissage détecte un niveau trop bas d'azote liquide, il ouvre ses vannes d'entrée (2) et pompe l'azote liquide jusqu'à ce que le niveau défini soit de nouveau atteint.

Etant donné qu'une certaine pression est présente lors du remplissage, le module DSC fonctionne sans interruption ; de cette manière, aucune mesure n'est perdue.





## Caractérisation des hydrocarbures pétroliers par DSC

J.M. Létoffé. Laboratoire de Thermodynamique Appliquée. INSA 69621. Villeurbanne Cedex. France

### Introduction

Les combustibles et carburants sont obtenus exclusivement à partir de produits pétroliers bruts. Ceux-ci sont constitués d'un mélange, caractéristique de la région de production, contenant 6 familles de composés. Ces familles sont:

- n-alcane à chaînes linéaires ( $C_n H_{2n+2}$ ), de masse molaire entre 16 et 300 g/mol
- alcanes à chaînes ramifiées (iso-alcane)
- cyclo-alcane
- aromatiques
- composés sulfurés
- résines polycycliques et hétérocycliques telles que les bitumes de masse molaire de 1000 g/mol environ.

La distillation permet d'obtenir différentes fractions du pétrole, réparties en distillats «légers» (essence, kérosène, naphta), «moyens» (fioul domestique et gazole) et lourds (fioul industriel et huile de lubrification). Le résidu de distillation est appelé bitume.

À l'état liquide, le distillat semble macroscopiquement monophasique. Des cristaux se forment au refroidissement et un mélange multiphasique apparaît. Cette précipitation indésirable de composés cristallisés génère différents problèmes:

1. La sédimentation des cristaux peut être problématique en particulier lors du stockage de gazole et de fioul domestique.
2. Les cristaux restent dans les filtres et peuvent entraîner un colmatage.
3. La cristallisation des bitumes, qui sont surtout employés comme revêtement de chaussée, fragilise le revêtement et entraîne par suite la formation de fissures.

Les distillats d'hydrocarbures sont donc constitués essentiellement de composés

hydrocarbonés complexes, qui sont partiellement à l'état liquide à la température ambiante, pour lesquels une transition vitreuse a lieu à basse température et qui sont constitués de fractions cristallisables. Les températures de transition vitreuse des parties liquides dépendent du distillat. Elles sont de  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  pour les bitumes,  $-130\text{ }^\circ\text{C}$  pour les fiouls domestiques et  $-150\text{ }^\circ\text{C}$  pour les carburateurs. Le pourcentage des fractions cristallisables se situe entre 0 % et 10 % pour les bitumes, entre 5 % et 25 % pour les carburants et atteint 40 % pour le pétrole brut. La structure chimique des cristaux dépend du distillat. Dans le cas des carburants et kérosènes, les n-alcane cristallisent avec 10 à 28 atomes de carbone. Les n-alcane sont constitués de 20 à 60 atomes de carbone dans les bitumes et de 5 à 60 atomes de carbone dans le pétrole brut, des iso-alcane à chaînes légèrement ramifiées et des cyclo-alcane étant également présents.

### Caractérisation des hydrocarbures pétroliers par DSC

Les hydrocarbures pétroliers ont été caractérisés à partir de la température de transition vitreuse et du comportement à la fusion. Ces études peuvent être facilement réalisées par DSC. Un programme de température généralement employé pour l'analyse des dérivés commence normalement par un refroidissement de l'échantillon à  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , de la température ambiante à  $-100\text{ }^\circ\text{C}$  (pour les composés carbonés lourds) ou à  $-150\text{ }^\circ\text{C}$  (pour les composés carbonés légers, kérosène, essence par exemple). L'échantillon est ensuite chauffé à une vitesse de  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $50\text{ }^\circ\text{C}$  (combustibles tels que fiouls domestiques et gazoles),  $80\text{ }^\circ\text{C}$  (pétroles bruts),  $100\text{ }^\circ\text{C}$  (huiles lourdes) et  $120\text{ }^\circ\text{C}$  (bitumes). La figure 1 présente des courbes de montée en température de différents échantillons. On peut observer différents effets: l'augmentation nette de la capacité calorifique (palier

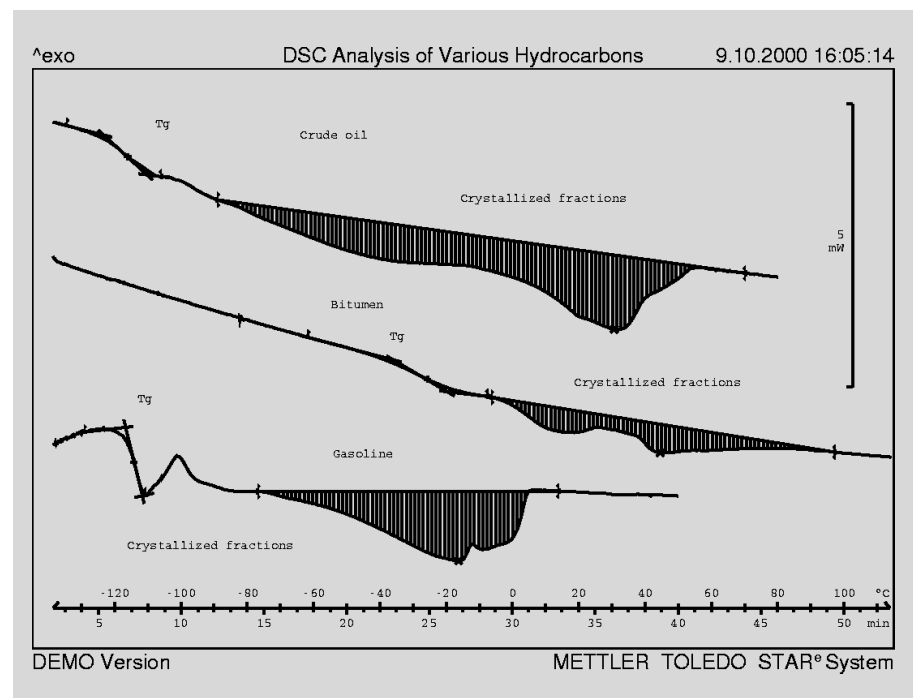


Figure 1: Courbes DSC de différents distillats d'hydrocarbures pétroliers

dans la courbe du flux de chaleur) à basse température correspond à la transition vitreuse. Des parties de l'échantillon (généralement des iso-alcane) cristallisent ensuite, ce qui génère un pic exothermique. La fusion des différents cristaux peut générer plusieurs pics endothermiques relativement larges. La forme du pic reflète la répartition en taille et en masse des cristaux

la manière suivante. Pour les distillats moyens, (essence, fioul domestique),  $\Delta H(T)$  peut être décrite par un polynôme du troisième degré [1]. Il est toutefois suffisant d'employer une valeur constante de 160 J/g. Pour les bitumes, l'enthalpie de fusion est plus importante. Une valeur empirique de 200 J/g peut être choisie. Pour les bruts et les fiouls lourds, il est conseillé

à la précipitation de cristaux lors du refroidissement sont particulièrement importants dans la pratique. Dans le cas des bruts et des fiouls lourds, il est préférable d'effectuer les études de la cristallisation entre 80 °C et -20 °C, à une vitesse de refroidissement de 2 K/min. Pour les distillats moyens, la plage de température entre 25 °C et -30 °C est balayée à une vitesse de refroidissement de 0,5 K/min. Dans ce type d'expériences, un pic exothermique plus ou moins marqué, révélant la cristallisation, est observé. L'exploitation des courbes DSC obtenues différencie les températures caractéristiques suivantes:

- Le point de trouble, souvent appelé WAT (Wax Appearance Température) pour les bruts et les fiouls lourds, correspond à la température à laquelle la cristallisation débute (ASTM D2500).
- La température limite de filtrabilité (en anglais CFPP, Cold Filter Plugging Point), correspond à la température au-dessous de laquelle toutes les fractions cristallisables sont cristallisées (EN 116).
- Le point d'écoulement (PE) correspond à la température à laquelle la viscosité de l'échantillon est telle que celui-ci se fige (ASTM D97).

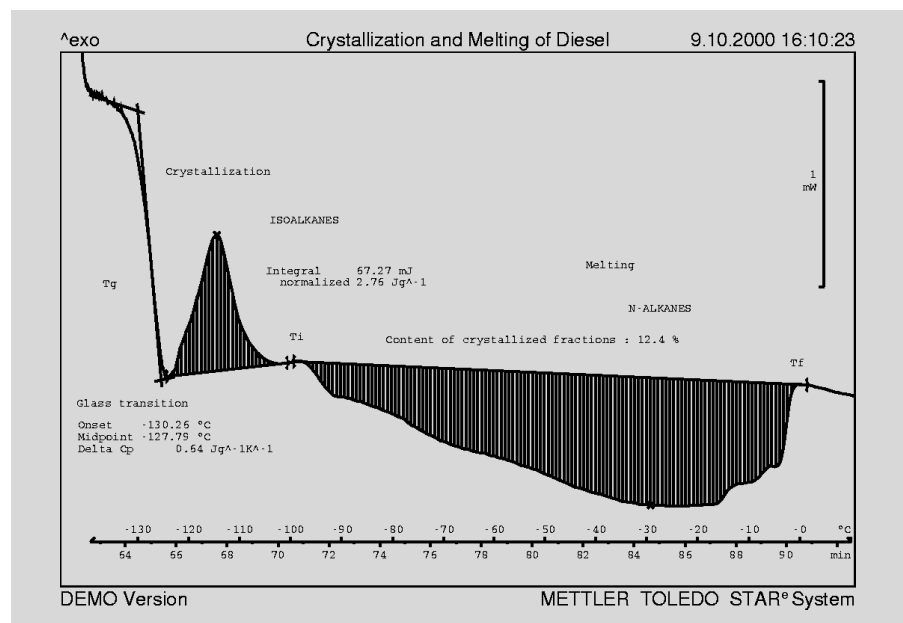


Figure 2: Exploitation d'une courbe DSC de gazole

et est caractéristique d'un distillat donné ou d'un hydrocarbure donné.

### Exploitation des courbes DSC des hydrocarbures

Les cristaux sont enrobés dans la matrice liquide. Cette matrice est caractérisée par la détermination de la température de transition vitreuse  $T_g$  et par l'amplitude de la variation de la chaleur spécifique. La température de transition vitreuse est corrélée à la masse molaire moyenne de la matrice. Le pourcentage de fractions cristallisées est calculé à partir de la chaleur de fusion mesurée divisée par l'enthalpie de fusion (en principe fonction de la température)  $\Delta H(T)$  d'un échantillon fictif totalement cristallisé.

Dans le cas ces composés étudiés, il est possible d'employer une ligne de base linéaire pour la détermination de la surface du pic, le début ( $T_i$ ) étant à  $T_g + 30$  K environ et la fin ( $T_f$ ) à 10 K environ après la fin de la fusion. L'enthalpie de fusion de l'échantillon totalement cristallisé peut être évaluée de

d'utiliser une valeur constante de 160 J/g au-dessous de 30 °C et de 200 J/g au-dessus de 30 °C.

Les problèmes évoqués en introduction, liés

Une ligne de base horizontale ou tangentielle gauche est choisie pour l'exploitation du pic de cristallisation. L'enthalpie de cristallisation est considérée constante, égale à 200 J/g.

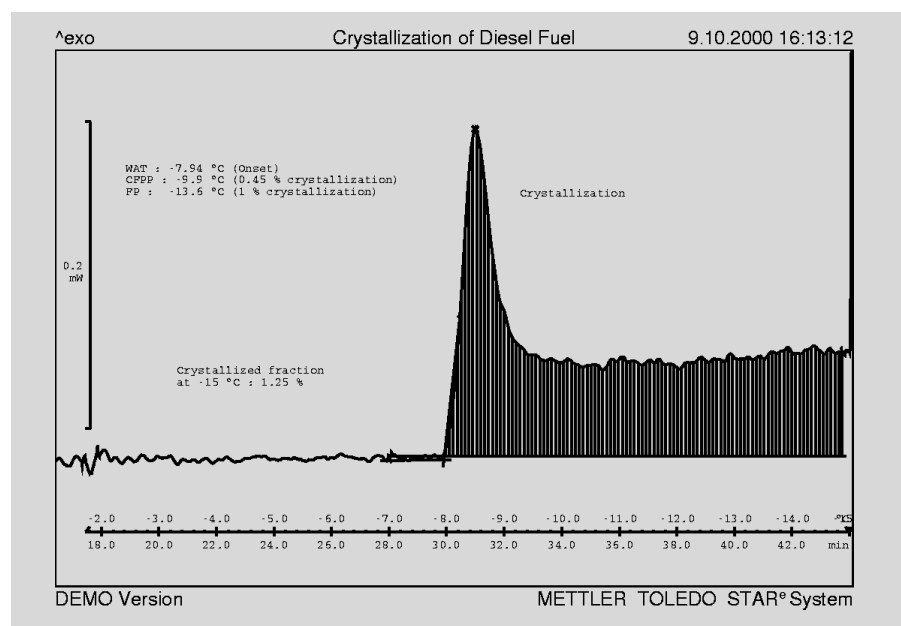


Figure 3: Evolution classique de la cristallisation du gazole

### Exemple 1: distillats légers (figure 3)

Le point de trouble est défini à la température du début du pic de cristallisation ( $T_{\text{onset}}$ ). La reproductibilité du point de trouble défini de cette manière est de  $\pm 0,5$  K. Les points de trouble ainsi déterminés sont légèrement inférieurs aux valeurs mesurées selon la norme ASTM ( $T_{\text{ASTM}}$ ). Une corrélation a été établie à partir de 50 distillats légers:

$$\text{WAT} = T_{\text{onset}} = 0,98 \cdot T_{\text{ASTM}} - 3,6.$$

Détermination du CFPP: la corrélation entre la température à laquelle 0,45 % des fractions cristallisables sont cristallisées

( $T_c(0,45\%)$ ) et le CFPP déterminé selon la norme EN 116, établie à partir d'une analyse de 40 hydrocarbures pétroliers légers, est de la forme:

$$T_c(0,45\%) = 1,01 \cdot T_{\text{CFPP EN 106}} - 0,85.$$

Une corrélation optimale a été trouvée pour la détermination du point d'écoulement, elle est de la forme:

$$T_c(1\%) = 1,02 \cdot T_{\text{PE ASTM}} - 0,28$$

[2].  $T_c(1\%)$  étant la température à laquelle 1 % des fractions cristallisables sont cristallisées.

### Exemple 2: bruts et fiouls lourds (figure 4)

Les points de trouble des bruts et des fiouls lourds ont été déterminés d'une manière analogue à celle des hydrocarbures légers. Toutefois, la partie cristalline après le refroidissement n'est que de 2 % en masse lorsque le point d'écoulement est inférieur à 0 °C. Le comportement de l'échantillon est donc essentiellement déterminé par la matrice non cristalline [3].

### Conclusion

Les mesures DSC permettent une caractérisation rapide et fiable des différents hydrocarbures pétroliers. La température de transition vitreuse et le comportement à la fusion fournissent des informations sur la qualité des dérivés pétroliers. L'origine d'un pétrole inconnu peut de plus être déterminée car des courbes caractéristiques («empreintes») sont mesurées. Les essais de refroidissement fournissent des informations sur la cristallisation des dérivés pétroliers, information importante pour les applications.

### Bibliographie

- [1] F. Bosselet, Thèse Saint Etienne n°008 (1984)
- [2] P. Claudy, J.M. Létoffé, B. Neff, B. Damin, FUEL, 65 (1986) 861-864
- [3] J.M. Létoffé, P. Claudy, M.V. Kok, M. Garcin, J.L. Volle, FUEL, 74 (6) (1995) 810-817

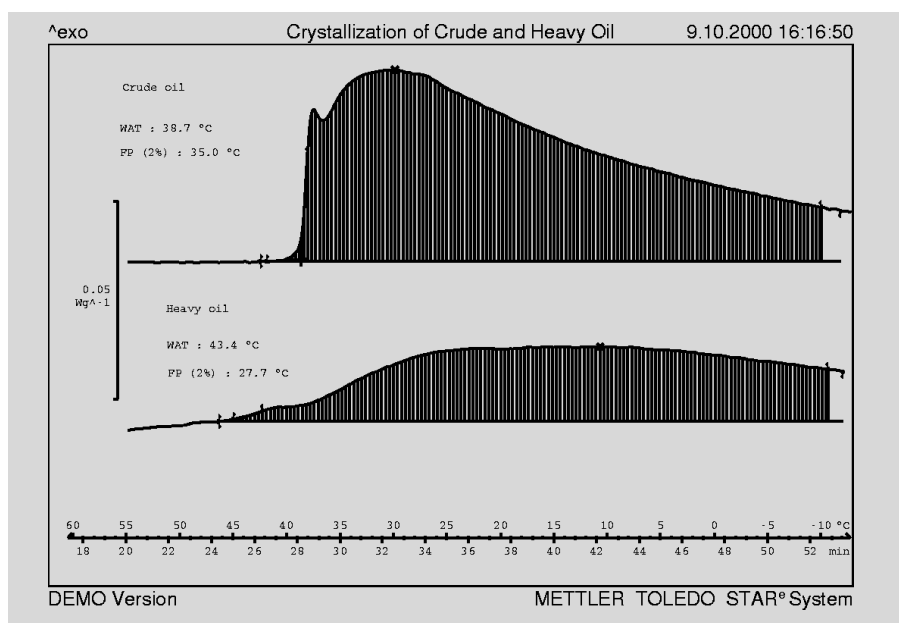


Figure 4: Evolution classique de la cristallisation des bruts et des fiouls lourds.



# Applications de l'analyse calorimétrique différentielle aux résines thermodurcissables

Dr. B. Benzler, Applikationslabor Mettler-Toledo, Giessen

## Introduction

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) permet de mesurer quantitativement les effets endothermiques et exothermiques d'un échantillon. On compte parmi les analyses de routine la fusion des matériaux semi-cristallins, les transitions vitreuses et les réactions chimiques telles que le durcissement des résines (voir [1]).

La capacité calorifique augmente lorsque l'échantillon est chauffé au-dessus de la transition vitreuse. La température de transition vitreuse,  $T_g$ , et la variation de la chaleur spécifique à la transition vitreuse,  $\Delta C_p$ , sont des caractéristiques de l'état d'un matériau synthétique. Lorsque par exemple, la mobilité intra et intermoléculaire est limitée par une augmentation de la réticulation, la température de transition vitreuse augmente.  $\Delta C_p$  permet d'obtenir des informations sur les interactions moléculaires.

Les «Prepregs» (préimprégnés) sont des produits semi-finis constitués de tissus préimprégnés de mélanges de résine-durcisseur, à partir desquels on réalise des thermodurcissables moulés sous pression et en température [2].

Dans le cadre du développement d'un système de résine pour des préimprégnés SMC (Sheet Moulding Compounds) à base de polyester non saturé (résine UP), les problèmes suivants se sont posés:

- contrôle de la réactivité (le taux de durcissement, sera-t-il également atteint lors d'une variation de formulation?)
- durée de moulage pour la mise en forme et le durcissement stabilité à long terme des préimprégnés.
- stabilité à long terme des préimprégnés

## Etude de la réactivité, respect de la formulation

La figure 1 montre les courbes DSC de trois formulations de résine/durcisseur. Le durcissement est révélé par le pic exothermique. La valeur Delta H ( $\Delta H$ ) correspond à la surface relative du pic en Joule par gramme d'échantillon et donc à la chaleur de réaction.

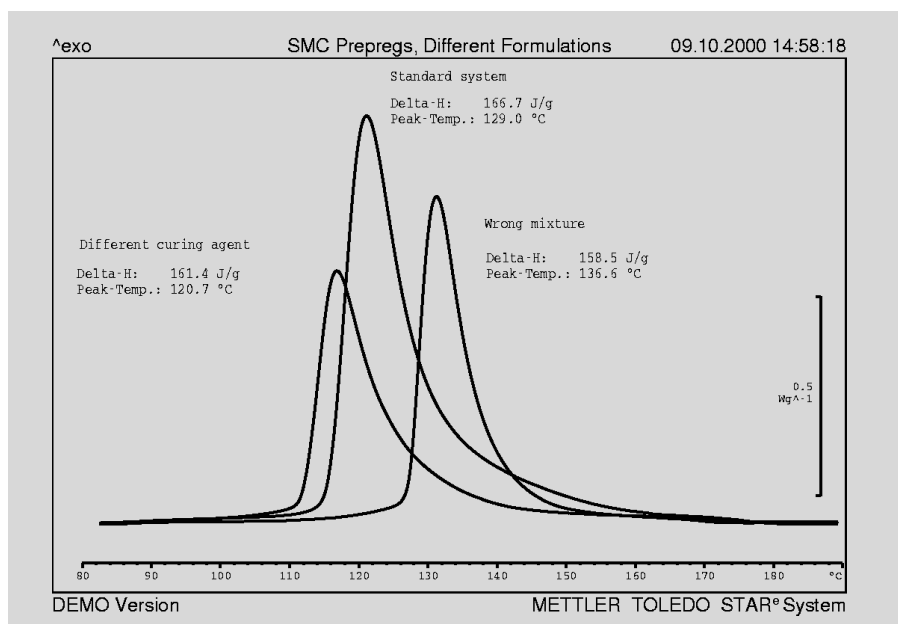


Figure 1: Courbes DSC de différentes formulations mesurées à 3 K/min. 50 à 70 mg de préimprégnés ont été placés dans un creuset moyenne pression. Outre la formulation normale ("Standard system"), une formulation avec un autre durcisseur ("Different curing agent") et une dans laquelle un des composants a été oublié ("Wrong mixture") ont été mesurées.

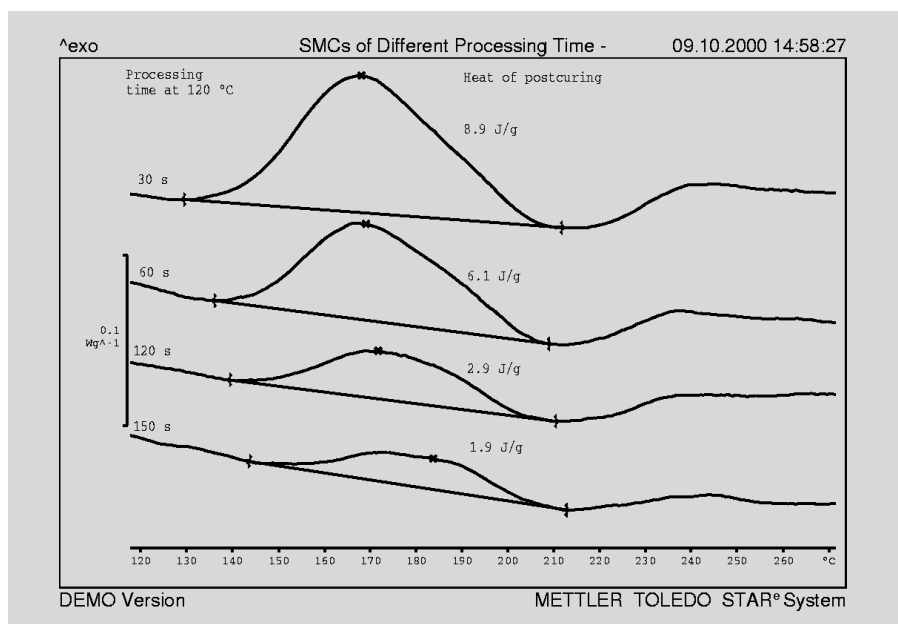


Figure 2: La température de transition vitreuse augmente avec le temps de durcissement à 120 °C alors que la chaleur de post-durcissement diminue. La vitesse de chauffe est de 20 K/min.

Pour un système résine/durcisseur, on applique la règle: plus la chaleur de réaction obtenue est élevée, plus le matériau est durci. La formulation normale ("Standard system") contient le système résine-durcisseur

dont les pourcentages ont été déterminés empiriquement, elle présente un pic de durcissement à la température techniquement souhaitée pour la mise en forme, 120 °C. Lorsqu'un composant a été oublié

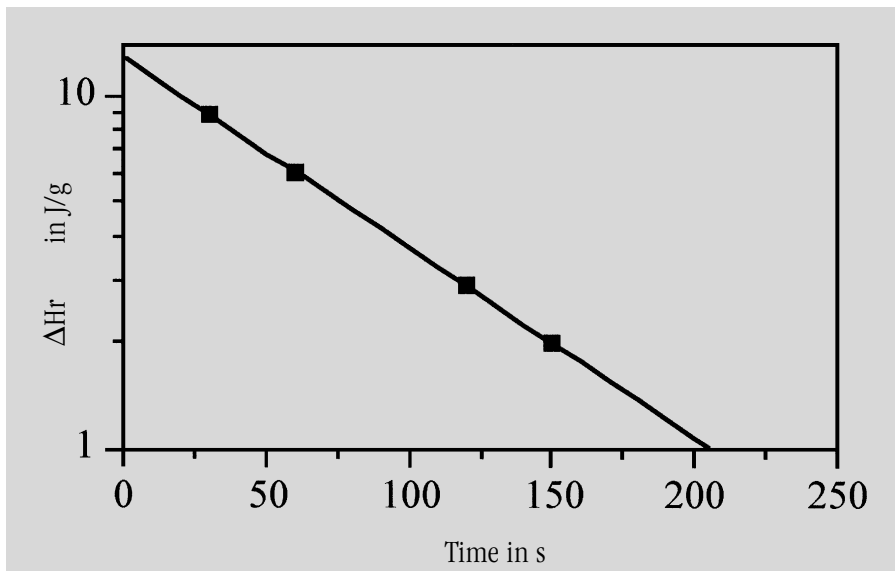


Figure 3: Chaleur de post-durcissement mesurée par DSC (logarithmique) en fonction du temps de moulage.

("Wrong mixture"), une charge erronée a été obtenue, pour laquelle la température de durcissement est nettement plus élevée et la chaleur de réaction nettement plus faible. A la température de transformation techniquement souhaitée, le durcissement n'aurait donc pas eu lieu ou serait très insuffisant. La troisième courbe ("Different curing agent") représente une formulation avec un autre durcisseur.

### Etude de l'influence du temps de moulage

La mise en forme et le durcissement de ces préimprégnés SMC a lieu à 120 °C sous pression dans une presse. Les mesures DSC permettent de déterminer le temps nécessaire au traitement thermique. Quelques

plaques de même composition ont été pour cela réalisées avec différents temps de moulage et leur durcissement étudié par DSC. La figure 2 présente les courbes DSC correspondantes. La température de transition vitreuse augmente avec le durcissement alors que la hauteur du «palier» de la transition diminue, comportement classique de l'UP. La réaction de post-durcissement génère un pic exothermique qui diminue lorsque le temps de moulage augmente, car le degré de durcissement augmente avec le temps de moulage. La relation entre l'enthalpie,  $\Delta H_r$ , du post-durcissement et le temps de moulage,  $t$ , est décrite par l'équation suivante:

$$\ln \Delta(H_r) = a - b \cdot t$$

Pour une réaction du 1<sup>er</sup> ordre,  $a$  est le lo-

garithme de la chaleur de réaction et  $b$  la constante de vitesse de durcissement à la température de moulage.

Il résulte de la figure 3 qu'il ne se produit plus de post-durcissement significatif à partir d'un temps de moulage de 210 s environ ( $< 1$  J/g), la résine est donc durcie ( $e^a = 12,9$  et  $b = 0,0054$  s<sup>-1</sup>).

Dans la figure 1 (vitesse de chauffe de 3 K/min), la courbe DSC du durcissement commence à s'écarter de la ligne de base à 100 °C environ. On peut néanmoins considérer qu'une réaction plus lente a lieu à des températures plus basses. A la température ambiante en particulier, la réaction progresse lentement, ce qui rend les préimprégnés inutilisables après un certain temps d'entreposage. Pour déterminer les possibilités d'entreposage, les préimprégnés ont été conditionnés plus ou moins longtemps à 30 °C puis mesurés par DSC à 10 K/min. Les résultats sont présentés sur la figure 4. La température du pic ne varie pas de façon significative. On remarque par contre une nette diminution de la chaleur de réaction de durcissement lorsque la durée du vieillissement augmente. On sait par expérience que l'on peut tolérer une évolution du durcissement de 30 % environ. Ce préimprégné ne devrait donc pas être conservé plus de 6 jours à 30 °C.

### Conclusion

Ces exemples pratiques ont montré que de simples études au moyen de l'analyse calorimétrique différentielle peuvent répondre à de nombreuses questions. Il est ainsi possible non seulement de définir, d'optimiser et de contrôler la formulation, mais encore de déterminer le temps de moulage nécessaire au durcissement et à la mise en forme d'une part et d'évaluer la stabilité à long terme des préimprégnés, d'autre part. Les grandeurs mesurées sont les chaleurs exothermiques du durcissement ou du post-durcissement, complétées par la température de transition vitreuse.

### Bibliographie

- [1] B. Benzler: *Dynamische Differenzkalorimetrie - Hohe Reproduzierbarkeit* *Plastverarbeiter* 47 (1996) 9, Seite 66
- [2] B. Benzler: *Vollständig vernetzt?* *Dynamische Differenzkalorimetrie an EP-Harzen* *Plastverarbeiter* 47 (1996) 11, Seite 58

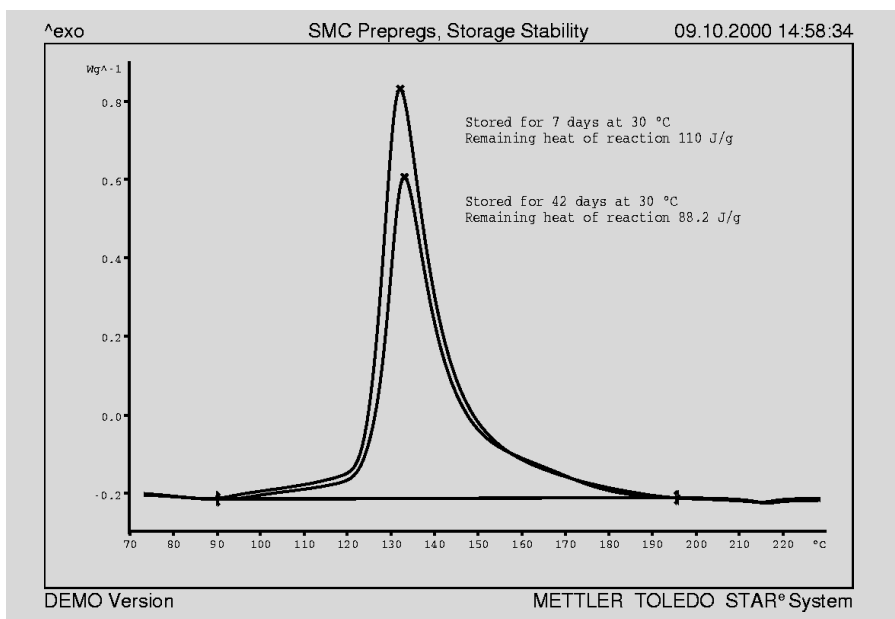


Figure 4: La chaleur de réaction restante diminue de 167 J/g initialement à 110 J/g après 7 jours d'entreposage à 30 °C, elle n'est plus de 88 J/g après 42 jours. Ces courbes DSC ont été obtenues à 10 K/min.

# Mesures thermomécaniques TMA modulées en force et en température de fibres

Dr. R. Riesen

## Introduction

Le retrait thermique est une caractéristique importante des fibres, il dépend de leur structure et est déterminé par le procédé de transformation [1]. Le retrait est mesuré par l'analyse thermomécanique (TMA) classique, à vitesse de chauffe constante et sous une faible tension constante. Le coefficient de dilatation linéaire,  $\alpha_e$ , d'un échantillon qui ne se rétracte pas, est déterminé de la même manière. La TMA permet également de mesurer le module d'élasticité (module de Young), une tension cyclique étant appliquée pendant la montée en température [2].

Dans le cas des fibres étirées, la dilatation linéaire est masquée par le retrait lors de la montée en température et ne peut pas être directement mesurée par la TMA. L'allongement et le retrait sont des processus liés physiquement par la structure. Dans le cas de relaxation de structure, les deux propriétés varient mais à des vitesses différentes car elles sont contrôlées par des effets différents, tels le volume libre et la perfection des cristaux. Le retrait est de plus influencé par des modifications irréversibles des tensions internes. En conséquence,  $\alpha_e$  varie également lors du retrait et le coefficient de dilatation thermique initial des fibres étirées ne peut donc pas être déterminé lors de la deuxième montée en température.

Une technique spéciale utilisant la TMA modulée en température a été développée afin de pouvoir déterminer simultanément la dilatation et le retrait. Par analogie à la DSC modulée en température (ADSC), une vitesse de chauffe cyclique est superposée à la vitesse moyenne de chauffage. La température oscille donc de façon sinusoïdale, par exemple pour une vitesse moyenne de 1 K/min avec une vitesse maximale de 5 K/min et une vitesse minimale de -4 K/min à une période de 3 min. L'augmentation de la température moyenne entraîne un retrait lent et irréversible, l'allongement normal réversible suit par contre les petites variations de la

température.  $\alpha_e$  peut être ainsi déterminé indépendamment du coefficient de retrait,  $\alpha_s$ , à partir des variations cycliques de longueur, induites par la modulation de température [3].

Le module E est déterminé à partir de la variation de longueur générée par une sollicitation cyclique en tension. Si la fréquence de cette modulation est nettement supérieure à celle de la température, les deux sollicitations peuvent être appliquées simultanément. E,  $\alpha_e$  et  $\alpha_s$  sont calculés à partir de la courbe expérimentale TMA par l'analyse de Fourier.

## Equations fondamentales

### Coefficients linéaires de dilatation et de retrait

Lorsqu'une fibre étirée est chauffée, les modifications structurelles induites entraînent d'importantes variations de longueur. Le coefficient de dilatation apparent,  $\alpha_e^*$ , est déterminé à partir des résultats expérimentaux par l'équation (1):

$$\alpha_e^* = (dL/dT) / L_0 = v / (\beta \cdot L_0) \quad (1)$$

L: longueur, T: température,  
 $L_0$ : longueur initiale de l'échantillon,  
t: temps,  $v = dL/dt$  vitesse de déformation,  
 $\beta = dT/dt$  vitesse de chauffe.

L'allongement apparent mesuré des fibres lors de la montée en température peut être séparé en une partie réversible et une partie irréversible, c.-à-d. l'allongement apparent est la somme de la dilatation thermique linéaire proprement dite et du retrait, ainsi:

$$\alpha_e^* = \alpha_e + \alpha_s \quad (2)$$

$\alpha_e$ : coefficient de dilatation thermique  
 $\alpha_s$ : coefficient de retrait

Le processus de relaxation lors du retrait est normalement lent et en majeure partie fonction du temps. La dilatation thermique suit par contre la modulation de la température. La vitesse de variation d'allongement peut donc être composée de deux parties:

$$v = (\alpha_e^* \cdot \beta_{\text{mean}} + \alpha_e \cdot \beta) \cdot L_0 \quad (3)$$

$\beta_{\text{mean}}$ : vitesse de chauffe moyenne

De façon analogue à l'équation 1,  $\alpha_e$  peut être déterminé à partir de l'amplitude de la vitesse de variation de longueur,  $v_A$ , et de l'amplitude de la vitesse momentanée de chauffe,  $\beta_A$ :

$$\alpha_e = v_A / (\beta_A \cdot L_0) \quad (4)$$

L'amplitude,  $v_A$ , est déterminée par l'analyse Fourier à partir de la courbe  $v$ . Si la température de l'échantillon suit la modulation,  $\beta_A$  est égale à l'amplitude programmée. Si ce n'est pas le cas, par exemple vers les basses températures, la vitesse de chauffe et son amplitude peuvent être également calculées par l'analyse de Fourier à partir de la température mesurée à proximité de l'échantillon.

Le coefficient de dilatation apparent,  $\alpha_e^*$ , est calculé avec l'équation 5 à partir des valeurs moyennes,  $v_{\text{mean}}$  et  $\beta_{\text{mean}}$ , obtenues par l'analyse de Fourier:

$$\alpha_e^* = v_{\text{mean}} / (\beta_{\text{mean}} \cdot L_0) \quad (5)$$

Le coefficient de retrait,  $\alpha_s$ , est la différence entre le coefficient de dilatation apparent et le coefficient thermique effectif,  $\alpha_e$  (équation 2).

### Module E

Le module E est déterminé à partir du rapport de la tension et de l'allongement (équation 6). E peut être également mesuré pendant le retrait à partir de la modulation de la tension lors de la montée en température.

$$E = (\Delta F/A) / (\Delta L/L_0) \quad (6)$$

$\Delta F$ : variation de la tension (variation de la force dans l'expérience TMA), A: section de la fibre,  $\Delta L$ : allongement correspondant,  $L_0$ : longueur de la fibre.

$\Delta L$  est très petit comparé à la longueur de la fibre.  $\Delta L$  est également déterminé par l'analyse de Fourier de la courbe TMA.

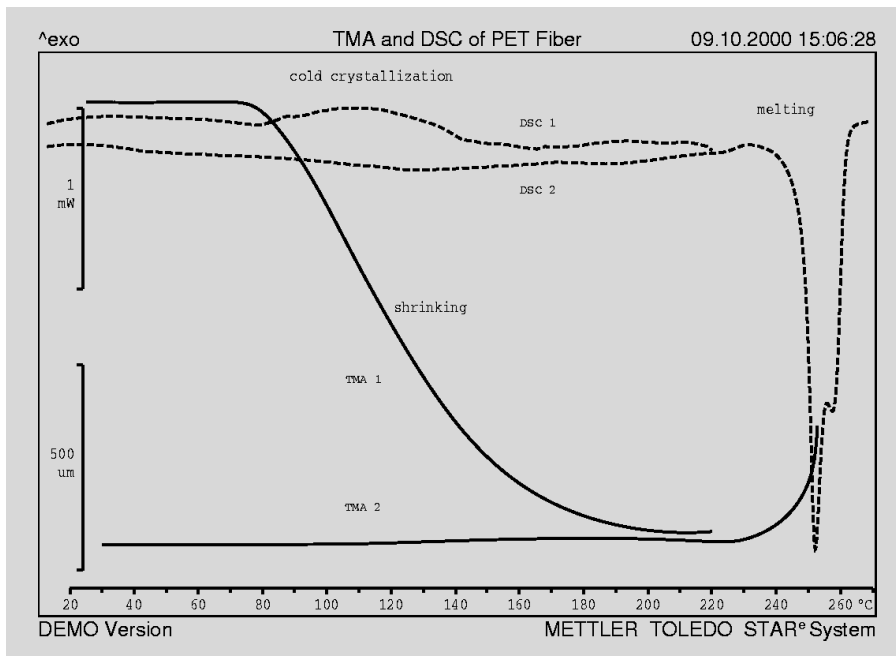


Figure 1 : Courbes de TMA et DSC conventionnelles obtenues par une première montée en température jusqu'à 220 °C (1) et une deuxième jusqu'à 270 °C (2) séparées par un refroidissement naturel. DSC: 2,51 mg de fibre dans un creuset en aluminium de 20  $\mu$ l; TMA: 13 mm de fibre, tension de 0,1 N, gaz de balayage: 50 ml/min d'azote, vitesse de chauffe: 10 K/min. DSC: effet exothermique vers le haut; TMA: dilatation vers le haut.

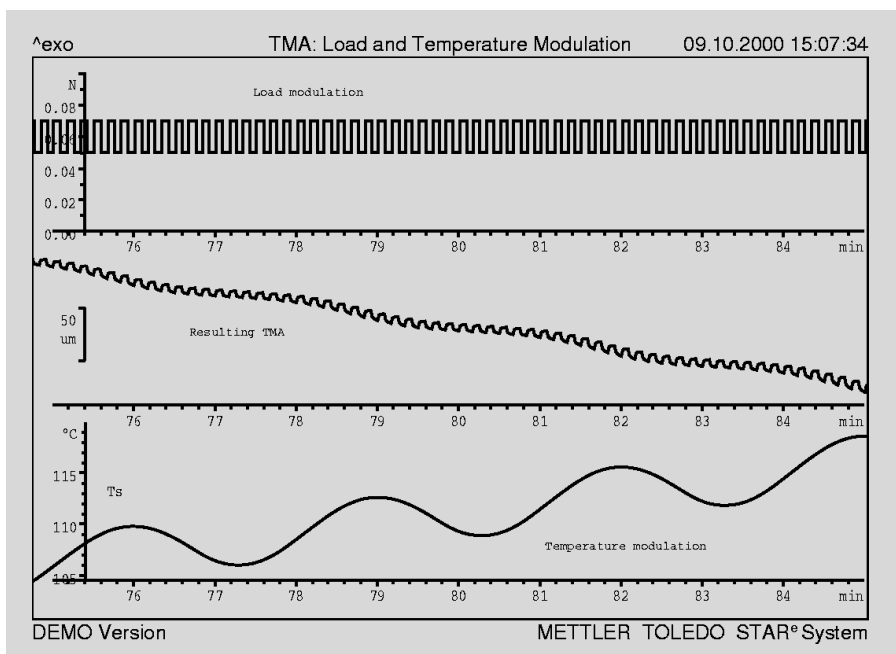


Figure 2 : Courbe TMA de la fibre PET soumise à une sollicitation cyclique en tension et en température pendant la première montée en température. Pour accentuer les effets de modulation, seule la plage entre 105 et 115 °C est présentée.

### Conditions expérimentales

Les mesures sont effectuées dans un système STAR<sup>®</sup> de METTLER TOLEDO avec les cellules TMA/SDTA840, DSC821<sup>®</sup> et les options logicielles nécessaires (ADSC pour l'analyse de Fourier et TMA le calcul du module ainsi que Mathematic pour les divisions des courbes). Les fibres étudiées sont des fibres de polyéthylènetéréphthalate

(PET, Viscosuisse, type 260, 108 dtex, 0,10 mm de diamètre), les fibres sont placées dans le support avec pinces en cuivre de sorte que leur longueur initiale soit de 13 mm. La dilatation des pinces et du support en verre quartzéux est compensée par le logiciel lors de l'exploitation des résultats. L'étalonnage et l'ajustage de la température sont effectués selon la technique dé-

crité dans les articles [3] et [4].

Le programme de mesure suivant a été employé: chauffage de 30 à 230 °C à une vitesse moyenne de 1 K/min, une amplitude de 2 K et une période de 3 min ; tension cyclique en forme de créneaux, variant de 0,05 à 0,07 N avec une période de 10 s. La modulation de température relativement importante était nécessaire pour pouvoir déterminer également les petits coefficients de dilatation. L'emploi d'autres conditions expérimentales est indiqué s'il y a lieu dans la discussion.

### Résultats

Le comportement thermique des fibres de PET pendant les première et deuxième montées linéaires en température est représenté sur la figure 1. Le retrait, de 8,1 %, commence immédiatement après la transition vitreuse, à 79 °C. La cristallisation commence de même après la transition vitreuse. Une chaleur de cristallisation de 13,8 J/g a été mesurée par DSC. La chaleur de fusion se monte à 52,4 J/g. Lors de la deuxième montée en température, la dilatation proprement dite ne commence qu'à 106 °C, suivie d'un léger retrait avant la fusion. Aucune autre cristallisation à froid n'a été observée.

Afin de séparer les effets de dilatation et de retrait, la fibre de PET a été mesurée par TMA modulée en température. Une partie du programme de mesure est représentée sur la figure 2. Les modulations en tension et en température sont nettement visibles sur les courbes TMA. La courbe TMA décroît constamment et montre que le retrait ne s'arrête pas pendant les courtes phases de refroidissement. L'état d'équilibre ne serait atteint qu'après une longue période isotherme à la température correspondante [3].

Les variations de longueur dues à la sollicitation cyclique en tension (fig. 2) ont été évaluées à l'aide de l'équation 6, le module E a été ainsi déterminé en fonction de la température. La figure 3 montre les courbes TMA et les modules E pour les première et deuxième montées en température. Après la première montée en température, l'échantillon est relaxé et les cristaux sont perfectionnés. Les modules E des fibres étirées et relaxées sont approximativement identiques, l'influence de la température est toutefois plus marquée pendant le re-

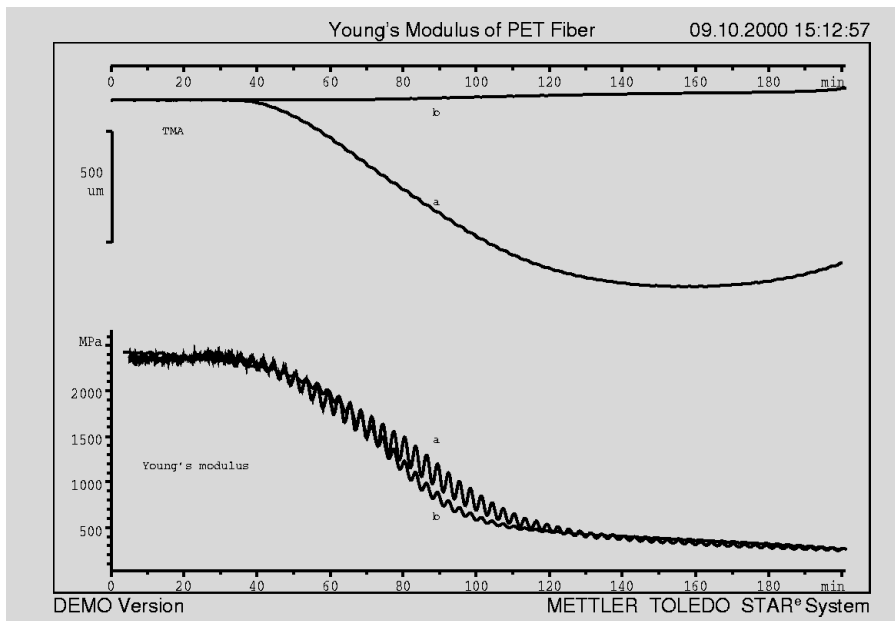


Figure 3: Les courbes TMA de la fibre de PET (valeur moyenne de la courbe modulée en tension de la figure 2). Les courbes du module E ont été calculées par l'analyse de Fourier à partir des courbes TMA modulées en tension, elles sont tracées en fonction du temps pour la même plage de température que les courbes TMA. a: première montée en température, b: deuxième montée en température du même échantillon.

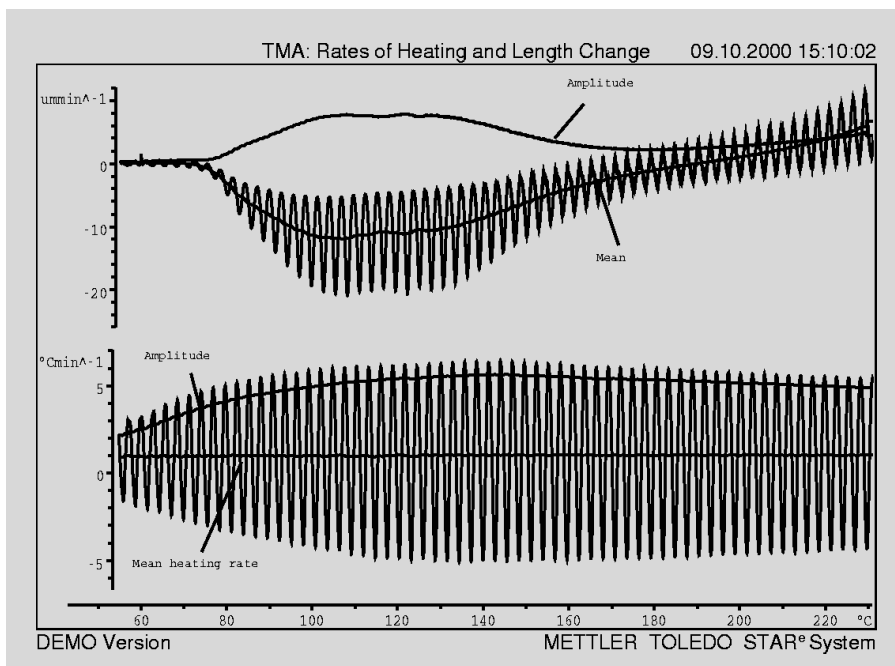


Figure 4: Coordonnées de la courbe du bas: dérivée de la température de l'échantillon de fibre de PET pendant la première montée en température. Coordonnées de la courbe du haut: dérivée de la courbe de mesure TMA, n, pour laquelle les variations de la modulation de la tension ont été auparavant filtrées. Les courbes des valeurs moyennes correspondantes ( $\beta_{mean}$ ,  $v_{mean}$ ) et des amplitudes ( $\beta_A$ ,  $v_A$ ) ont été calculées par l'analyse de Fourier. La courbe TMA initiale est représentée sur la figure 3, l'abscisse étant la température calculée à partir de la vitesse de montée en température.

trait que pendant la deuxième montée en température. Une transition vitreuse se produit dans la fibre en raison des parties amorphes restantes. Dans la plage de la transition vitreuse, E suit la modulation de température avec une amplitude relativement grande et la valeur moyenne diminue fortement.

La dérivée de la température de l'échantillon ( $\beta$  et  $\beta_{mean}$ , et  $\beta_A$ ) et la dérivée de la courbe TMA correspondante ( $v$  ainsi que  $v_{mean}$  et  $v_A$ ) sont représentées sur la figure 4. Les coefficients de dilatation et de retrait sont calculés à partir de ces courbes à l'aide des équations (4), (5) et (2). Le coefficient de dilatation,  $\alpha_e$ , a été cal-

culé à partir de l'amplitude à l'aide de l'équation 4 et le coefficient apparent de dilatation,  $\alpha_e^*$ , à partir des valeurs moyennes (équation 5). Les courbes résultantes sont représentées en fonction de la température sur la figure 5, pour les première et deuxième montées en température de la même fibre.

La figure 6 montre les coefficients de retrait correspondants ( $\alpha_s = \alpha_e^* - \alpha_e$ ), calculés à partir des courbes de la figure 5.

Pendant la première montée en température, le retrait domine,  $\alpha_e$  augmente toutefois car les volumes libres des parties amorphes augmentent. Ce comportement est régi par deux processus: la transition vitreuse et une relaxation structurelle additionnelle. La cristallisation à froid débute au-dessus de 100 °C (voir figure 1), elle réduit la partie amorphe et le coefficient de dilatation diminue en conséquence. A des températures plus élevées, la fibre recristallise et  $\alpha_e$  continue à évoluer. La première montée en température n'a été effectuée que jusqu'à 230 °C afin que l'écart par rapport à la température de fusion reste suffisant. L'échantillon pouvait donc être encore employé pour la deuxième mesure.

$\alpha_e$  est négligeable au début de la deuxième mesure mais augmente dans la zone de la transition vitreuse. Les effets de la fusion sur  $\alpha_e$  commencent à être significatifs à partir de 220 °C. Dans ce contexte, il faut signaler que  $\alpha_e$  décrit toujours le coefficient dans le sens de la fibre et que les variations du volume total ne sont pas prises en compte.

La comparaison des valeurs de  $\alpha_e$  obtenues à partir des mesures TMA modulées ou non modulées en température (deuxième montée en température, fig. 1 et 5) montre dans les deux cas pratiquement le même comportement. A 50 °C, les deux coefficients sont minimales et les valeurs augmentent à  $20 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  à 130 °C.

Etant donné qu'aucun retrait ne se produit lors de la deuxième montée en température,  $\alpha_e^*$  et  $\alpha_e$  devraient être identiques. Comme le montre la figure 5, ceci est vrai dans les tolérances de mesure, jusqu'à la température à laquelle le PET commence à fluer (au-dessus de 210 °C).

Le coefficient de retrait  $\alpha_s$  (figure 6) montre le retrait irréversible avec le début de la transition vitreuse. Dans la zone de la fusion, ce coefficient devient positif et montre



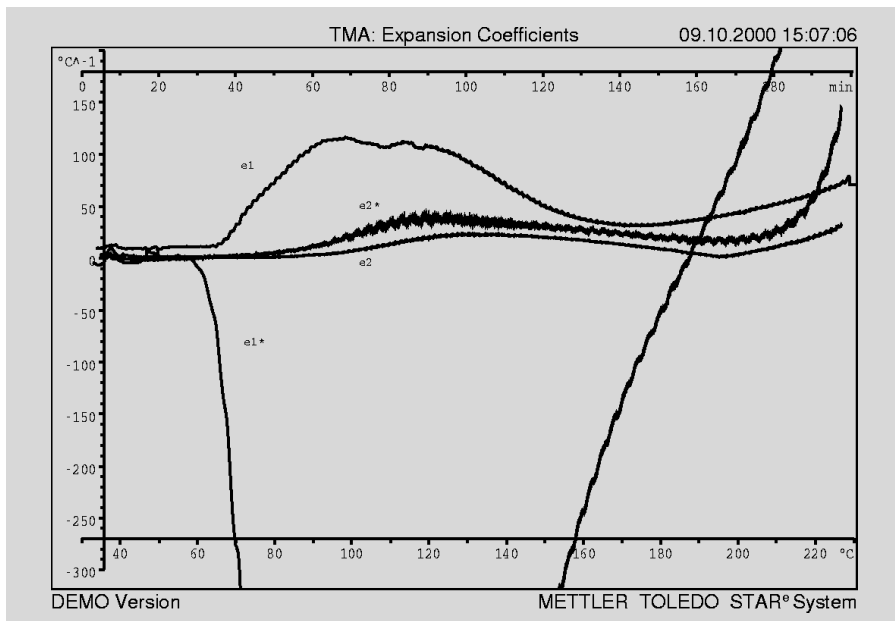


Figure 5: Coefficients de dilatation d'une fibre de PET, calculés à partir des courbes de la figure 4; 1 et 2 se réfèrent aux première et deuxième montées en température. L'échelle des ordonnées est en  $^{\circ}\text{C}^{-1}$ , les coefficients  $\alpha_e$  et  $\alpha_e^*$  ( $e$ , et  $e^*$ ) doivent toutefois être lus en  $\mu\text{m}/(\text{m } ^{\circ}\text{C})$ .

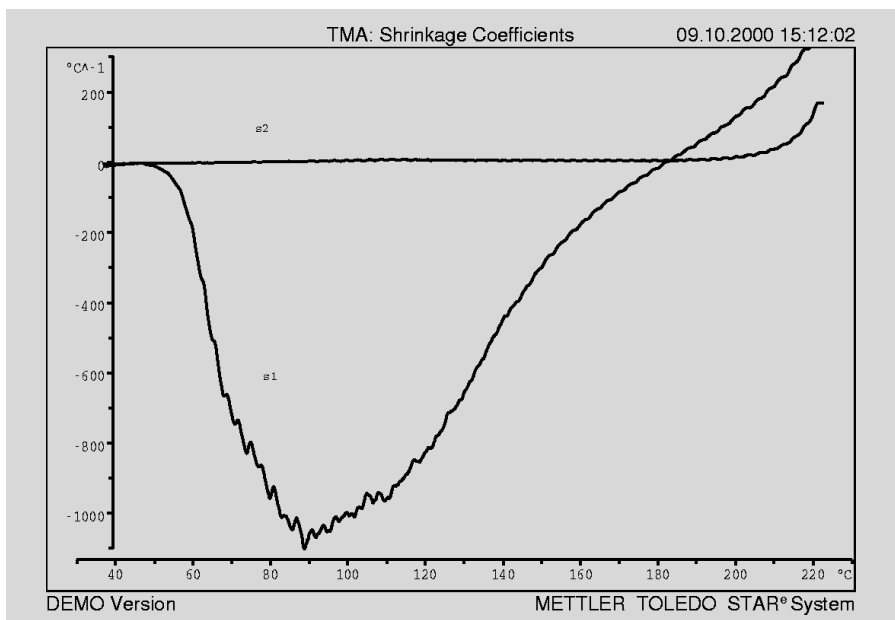


Figure 6: Coefficient de retrait,  $\alpha_s$ , à la première (s1) et à la deuxième montée en température (s2) calculé à partir des courbes de la figure 5. L'échelle des ordonnées est en  $^{\circ}\text{C}^{-1}$ , les coefficients,  $\alpha_s$ , doivent toutefois être lus en  $\mu\text{m}/(\text{m } ^{\circ}\text{C})$ .

l'allongement irréversible de la fibre résultant du début du fluage de l'échantillon.

## Conclusion

La TMA modulée en température permet de déterminer séparément la dilatation thermique et le retrait d'une fibre de polyester pendant la relaxation. Etant donné que la fréquence de la modulation de la température doit être petite en raison du transfert thermique, la tension peut être modulée avec une fréquence plus élevée. Le module E peut être ainsi également déterminé. Ces propriétés peuvent être déterminées en fonction de la température. Une seule mesure de TMA avec double modulation permet donc de déterminer trois caractéristiques importantes des fibres et d'étudier les influences des facteurs d'étirage et des autres procédés de transformation.

La méthode présentée peut naturellement être employée de manière analogue pour d'autres matériaux (films par exemple), pour des mesures de pénétration, d'expansion, de flexion et de gonflement par exemple.

## Bibliographie

- [1] M. Jaffe, *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, 2nd Edition, E.A. Turi Ed., Academic Press, New York 1997, 1767.
- [2] H. G. Wiedemann, R. Riesen, A. Boller, *ASTM STP 1136*, American Society for Testing and Materials, Philadelphia (1991) 84.
- [3] R. Riesen, J. E. K. Schawe, *J Thermal Anal.* 59 (2000) 337-350
- [4] *Ausdehnung und Schrumpfverhalten von Fasern*, USER COM 11, 1/2000, Seite 21

# Mesure de la répartition de la taille des pores au moyen de la DSC

Thad C. Maloney, Helsinki University of Technology, P.O. Box 6300, FIN-02015 HUT, Finland, e-mail: Thad.Maloney@hut.fi

## Introduction

La répartition de la taille des pores est une caractéristique importante de nombreux matériaux. Les céramiques, les catalyseurs, les produits pharmaceutiques et les fibres de celluloses – domaine dans lequel l’auteur s’est spécialisé – en sont quelques exemples. Les méthodes classiques de mesure de la répartition de la taille des pores sont l’absorption gazeuse et la porosimétrie à mercure. Une alternative intéressante, fondée sur la DSC, est appelée thermoporosimétrie.

Le principe fondamental de la mesure de la répartition de la taille des pores par la thermoporosimétrie repose sur la dépression du point de fusion d’une substance remplissant les pores. La relation entre le diamètre des pores,  $D$ , et la dépression de température  $\Delta T_m$  est décrite par l’équation de Gibbs -Thomson:

$$D = \frac{4 VT \sigma_{ls}}{\Delta H_m \Delta T_m} \quad (1)$$

où  $V$  est le volume molaire,  $T$  le point de fusion des gros cristaux de la substance absorbée choisie,  $\Delta H_m$  la chaleur de fusion et  $\sigma_{ls}$  l’énergie superficielle entre les phases liquide et solide.

Pratiquement toutes les substances peuvent être employées comme substance absorbée. L’eau est plus particulièrement utilisée pour remplir les pores car, entre autres, son point de fusion est dans une plage de température réaliste. Les valeurs caractéristiques pour l’eau sont:  $V = 19,6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ ,  $T = 273,14 \text{ K}$ ,  $\Delta H_m = 6,02 \text{ kJ/mol}$ .  $\sigma_{ls}$  a été déterminé à partir de la dépression du point de fusion de l’eau dans du verre poreux ayant une taille de pores connue avec précision (substance de référence), mesurée par DSC. La valeur trouvée à partir de ces mesures est  $12,1 \text{ mN/m}$ . La relation entre la taille des pores et la dépression du point de fusion est donc:

$$D = 40,3 \text{ nm K} / \Delta T_m \quad (2)$$

$\Delta T_m/\text{K}$	40	20	10	5	2	1	0.5	0.2	0.1	0.05
$D/\text{nm}$	1	2	4	8	20	40	80	200	400	800

Tableau 1 : Dépression du point de fusion en fonction de la taille des pores

La détermination précise de la température de fusion à l’équilibre permettant de calculer la différence  $\Delta T_m$  par rapport au point de fusion  $T$  constitue un problème essentiel de la thermoporosimétrie. Même lorsque la vitesse de chauffe est très lente, des gradients de température peuvent se produire et entraîner un résultat erroné. Une solution consiste en l’utilisation d’un programme de température avec paliers isothermes dans la zone de fusion. La température est maintenue constante jusqu’à ce que les températures de l’échantillon et de la substance de référence soient à l’équilibre avec la température du four ( $T_s \approx T_r \approx T_c$ ). Un tel programme de température avec paliers isothermes est représenté sur la figure 1. Trois paramètres sont nécessaires pour la définition de ce programme:

1. La durée du segment isotherme  $\Delta t_{iso}$  doit être telle que l’équilibre de fusion soit atteint.
2. La hauteur de palier  $\Delta T$  détermine la résolution de la mesure. La hauteur du palier doit être d’autant plus petite que la répartition de la taille des pores est étroite.
3. La vitesse de chauffe  $\beta$  du segment dynamique entre deux paliers doit être suffisamment petite pour que le signal DSC ne «déborde» pas lors de la commutation de la phase dynamique à la phase l’isotherme mais suffisamment grande pour que les mesures soient rapides. Les paramètres optimaux dépendent de l’échantillon.

Un avantage important de la méthode par paliers isothermes est que de minimales dépressions du point de fusion peuvent être mesurées avec précision. La température doit toutefois être très stable en mode isotherme. La cellule DSC 821<sup>e</sup> permet d’atteindre 0,02 K environ. Des pores d’une

taille de 430 nm environ peuvent être ainsi saisis.

Le volume total,  $\rho$ , des pores d’un diamètre correspondant à un palier isotherme peut être déterminé à partir de la surface du pic mesuré (chaleur de fusion  $H_1$ ):

$$V = H_1 / (\rho \cdot 334,5 \text{ J/g}) \quad (3)$$

où  $\rho$  est la densité de l’eau à la température correspondante et 334,5 J/g la chaleur spécifique de l’eau.

La dépendance de la température de la chaleur de fusion et de la capacité calorifique est négligée dans cette méthode.

## Conditions expérimentales

Les mesures ont été effectuées avec une cellule DSC821<sup>e</sup> avec IntraCooler. Le débit du gaz de balayage, l’azote, a été fixé à 50 ml/min. Les résultats ont été exploités à l’aide du logiciel STAR<sup>®</sup>.

Un étalonnage précis de la température est nécessaire dans la plage autour de 0 °C pour la thermoporosimétrie. Un étalonnage en deux points avec du mercure et de l’eau fournit de bons résultats. Lors d’une utilisation répétée d’un creuset Al pour l’échantillon de mercure, il peut se former un amalgame (= trou dans le creuset!). Ceci peut être évité en protégeant la surface par une épaisse couche d’hydroxyde d’aluminium. Le creuset est pour cela placé pendant quelques minutes sous vapeur d’eau dans un autoclave à 120 °C environ ou pendant quelques jours à 25 °C dans une atmosphère avec 95 % d’humidité relative (par exemple dans un dessiccateur au-dessus de l’eau).

L’étalonnage de la température a été effectué à l’aide de la méthode de paliers isothermes suivante:  $\Delta t_{iso} = 5 \text{ min}$ ,  $\Delta T = 0,02 \text{ K}$  et  $\beta = 0,05 \text{ K/min}$ . La température de transition est la température à la-

quelle tout l'échantillon est fondu. L'éta-  
lonnage de la température ainsi obtenu est  
légèrement différent de celui fondé sur des  
mesures dynamiques.

Le «tau lag» est non significatif pour les  
paliers isothermes, mais a une influence  
sur les segments dynamiques dans le pro-  
gramme de mesure. Il a donc été ajusté de  
la manière usuelle en employant les tempé-  
ratures de départ du point de fusion du  
mercure et de l'eau à différentes vitesses de  
chauffe. L'éta-  
lonnage du flux de chaleur a  
été effectué au point de fusion de la glace à  
5 K/min. (Attention: la surfusion de l'eau  
est importante, elle ne cristallise en général  
qu'au-dessous de  $-15^{\circ}\text{C}$ ). Dans des études  
préalables, il a été constaté que les surfaces  
des pics des mesures isothermes et dynami-  
ques correspondaient. L'éta-  
lonnage dyna-  
mique peut donc être également employé  
pour la méthode par paliers isothermes.  
Pour la détermination de la répartition de  
la taille des pores, des échantillons saturés  
en eau de 2 à 4 mg sont placés dans un  
creuset Al standard ( $40\ \mu\text{l}$ ) hermétique-  
ment fermé. L'eau doit être en excès.  
L'échantillon employé pour la mesure de  
la taille des pores doit tout d'abord être  
bien lavé à l'eau afin d'éviter toute dépres-  
sion additionnelle du point de fusion résul-  
tant de substances dissoutes.

## Mesures

Les paramètres de la mesure par paliers  
sont déterminés de la manière suivante :  
l'échantillon est en tout d'abord mesuré  
avec une vitesse de chauffe de 5 K/min. Si  
les pores sont suffisamment petits, la  
courbe comprendra deux pics, un pour  
l'eau des pores et un pour l'eau en excès.  
S'ils sont importants, on mesure deux pics  
superposés (figure 2). Si le diamètre maxi-  
mal des pores est inférieur à 100 - 200 nm,  
ils peuvent être séparés par la méthode par  
paliers. Lorsque les pores sont très impor-  
tants, les pourcentages de pores allant jus-  
qu'à 430 nm environ peuvent au moins  
être saisis. Ceci correspond à  $\Delta T_m$  de 0,1 K.  
La teneur totale en eau de l'échantillon est  
déterminée après la mesure par séchage. Le  
pourcentage lyophilisable de l'eau des por-  
es et celui de l'eau en excès sont calculés à  
partir des surfaces respectives des pics déter-  
minées par intégration et divisées par

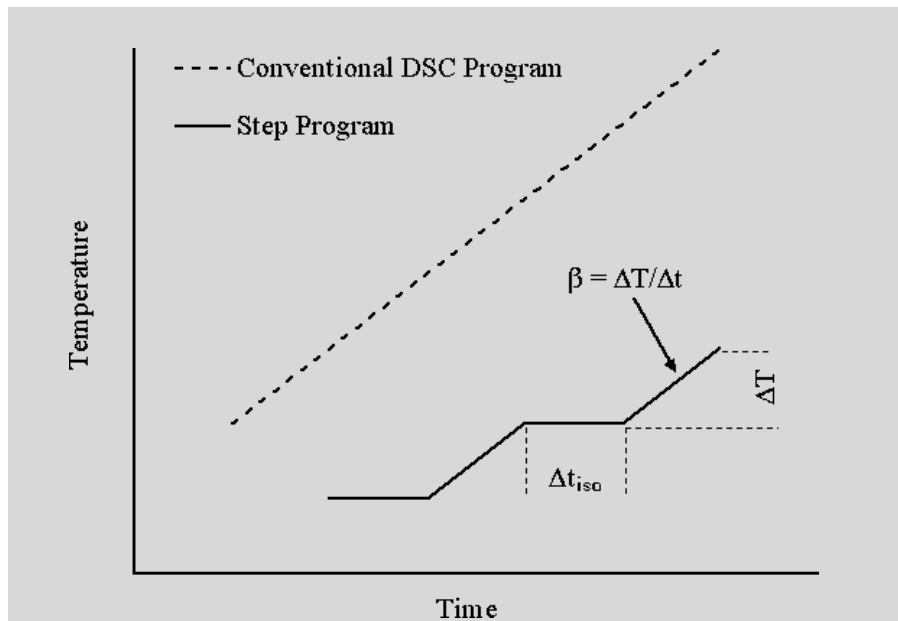


Figure 1: Programme de température conventionnel (tirets) et programme par paliers isothermes avec ses éléments (ligne continue).

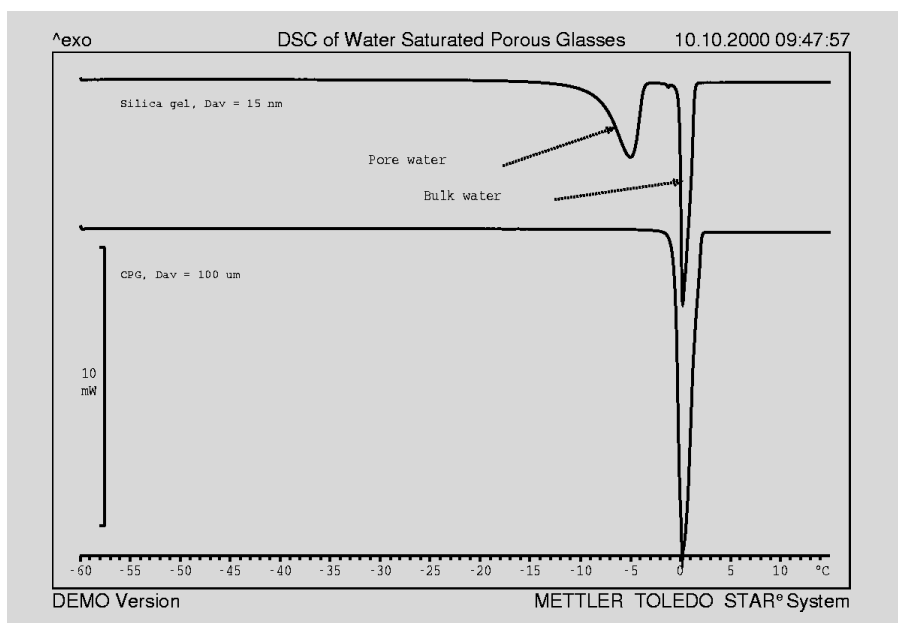


Figure 2: Courbes DSC dynamiques, verres poreux, saturés en eau, taille moyenne des pores: 15 et 100 nm.  $\beta = 5\ \text{K/min}$ . Dans le cas des pores de 15 nm, on voit deux pics de fusion, celui de l'eau des pores et celui de l'eau libre.

$334,5\ \text{mJ/mg}$  (équation 3). L'eau absorbée  
ne gèle pas, son pourcentage correspond à  
la différence de la quantité totale d'eau et  
de la quantité lyophilisable.

La mesure du gel de silice par paliers iso-  
thermes (figure 3) a été effectuée avec les  
paramètres suivants:

$\Delta t_{iso} = 5\ \text{min}$ ,  
 $\Delta T = 0,3^{\circ}\text{C}$  et  $\beta = 0,5\ \text{K/min}$ .

## Exploitation des résultats

1. Tirer une ligne de base passant par les segments isothermes à gauche et à droite du pic de fusion.
2. Soustraire la ligne de base de la courbe de mesure. La courbe ainsi corrigée commence alors à zéro (figure 3, courbe du haut).
3. Calculer l'intégrale de la courbe en paliers (figure 3, courbe du bas).

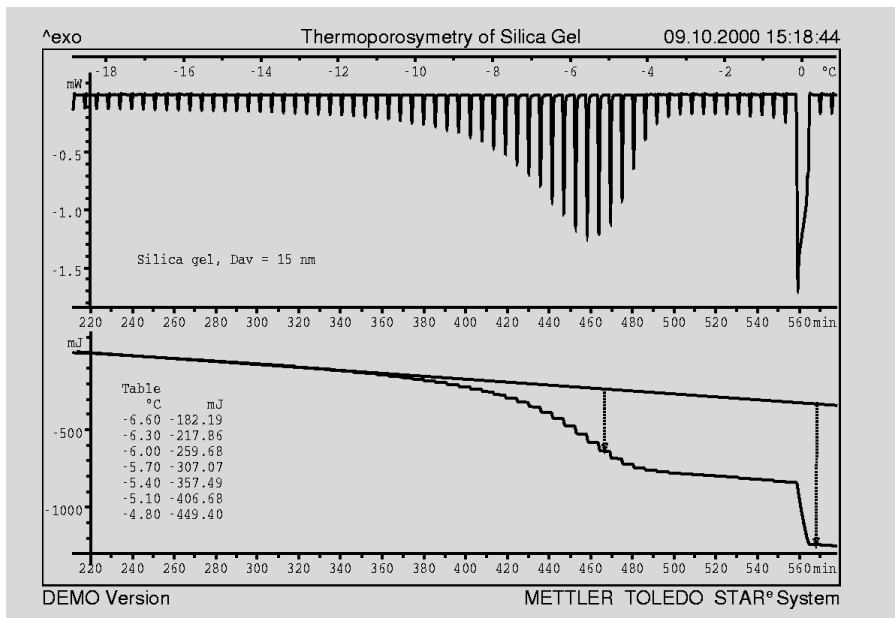


Figure 3: Thermoporosimétrie d'un verre poreux, saturé en eau. Système de coordonnées de la courbe du haut: DSC par paliers isothermes d'un verre poreux saturé en eau, taille moyenne de pores : 15 nm. Courbe du bas: résultat de l'exploitation points 1 à 4 (voir commentaires).

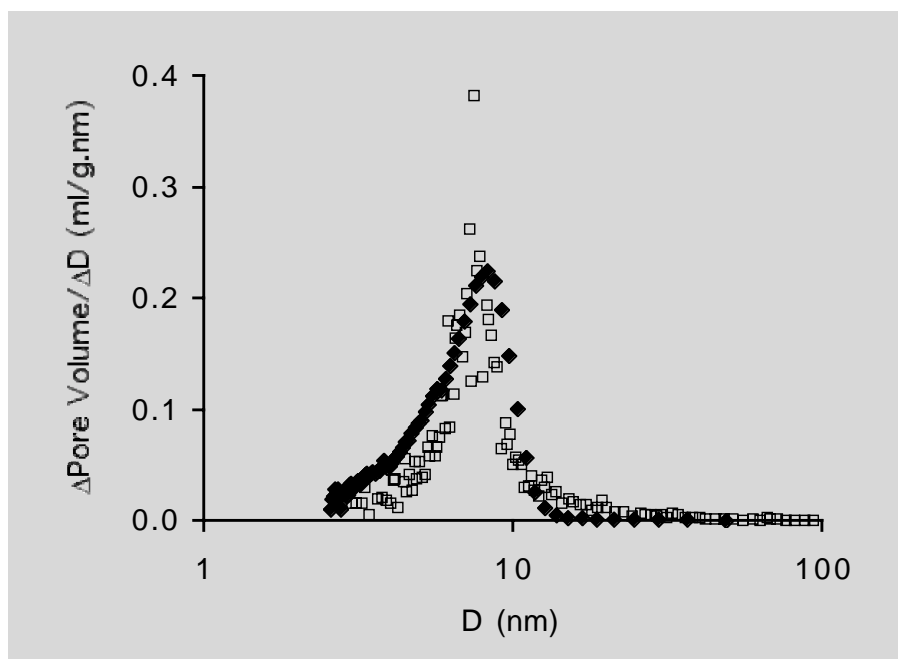


Figure 4: Répartition de la taille des pores fondée sur la mesure représentée sur la figure 3 (losanges noirs). Pour comparaison, les résultats obtenus à partir de la porosimétrie à mercure sont également représentés (carrés blancs).

4. Tracer la ligne de la chaleur,  $H_s$  (tangente de gauche sur la figure 3, courbe du bas).
5. Soustraire cette ligne de l'intégrale pour obtenir la chaleur de fusion (latente) ( $H_f$ ).
6. Etablir le tableau de la chaleur de fusion et de la température.
7. Exporter le tableau dans un tableur.
8. A partir de la chaleur de fusion, on peut déduire de l'équation 3 la quantité correspondant à la taille de pores concernée de l'eau fondue et donc le volume de pores. On obtient le volume spécifique de pores, en ml/g, jusqu'à la taille de pores correspondante en divisant le volume de pores par la masse sèche de l'échantillon poreux (répartition cumulative).

9. On déduit de l'équation (2) la taille respective des pores à partir de  $\Delta T_m$ .
10. Pour obtenir la répartition de la taille des pores, on divise la différence des valeurs voisines de la répartition cumulative par la différence des valeurs voisines de la taille des pores.

La répartition de la taille des pores du gel de silice ainsi déterminée est en bonne corrélation avec les résultats de la porosimétrie à mercure (figure 4).

Afin de réduire le temps de mesure, un programme de température avec différentes hauteurs de palier peut être employé. On commence ainsi avec des paliers de température relativement hauts et, là où ceci est nécessaire, on effectue de petits sauts de température afin d'obtenir une haute résolution (normalement pour les pores importants). L'exploitation de ces courbes de paliers isothermes non équidistants est légèrement plus compliquée.

### Conclusion

La fusion DSC par paliers isothermes est une méthode bien adaptée pour la détermination de la répartition de la taille des pores. Les gradients de température sont évités, une excellente résolution de la température est ainsi obtenue. Cette méthode permet de déterminer des pores d'un diamètre allant jusqu'à 430 nm environ.

La mesure est simple et est adaptée à de nombreux types d'échantillon. La taille des incréments de température permet d'optimiser facilement la mesure avec la résolution maximale ou le temps de mesure le plus court.

La DSC permet d'effectuer des mesures sur des échantillons humides, ce qui est d'un grand avantage lors de l'étude d'hydrogels tels que les fibres de celluloses. Les pores de ces matériaux n'existent qu'à l'état gonflé. On voit par la variation de la teneur en eau comment les pores disparaissent lors du séchage. De telles mesures ne sont pas possibles avec l'absorption gazeuse et la porosimétrie à mercure car les échantillons doivent être secs.

# Détection des petits pourcentages de PE-LD (basse densité) dans du PE-HD (haute densité)

Dr. M. Schubnell

## Introduction

De petites quantités de PE-LD sont souvent ajoutées au PE-HD pour en modifier les caractéristiques mécaniques. Cet article a

pour objet de déterminer par DSC la limite de détection de tels ajouts d'une part et de déterminer dans quelle mesure la quantité ajoutée dans de tels mélanges de polymères

peut être évaluée d'autre part. Nous avons employé pour cela quatre échantillons connus, contenant différents pourcentages de PE-LD. Les composants purs de PE ont tout d'abord été étudiés. Comme le montre la figure 1, les PE-LD et PE-HD se différencient nettement dans leur comportement à la fusion. En supposant une incompatibilité au moins partielle des deux matériaux, la courbe DSC de fusion de mélanges de PE-LD et PE-HD devrait présenter, d'après la figure 1, deux pics de fusion.

## Conditions expérimentales

Echantillons: PE-LD et mélanges de PE-HD avec 3 %, 1,97 %, 1,06 % et 0,5 % de PE-LD  
Cellule de mesure: DSC821<sup>e</sup> avec IntraCooler  
Préparation des échantillons: pastilles de 10 mg environ dans des creusets en aluminium de 20 µl  
Vitesse de chauffe: 10 K/min

## Résultats

Les mesures DSC des différents échantillons sont représentées sur la figure 2. Le large pic de fusion du PE-HD est nettement visible. Un pic de fusion du PE-LD est superposé au pic principal. Ce pic n'est que très peu marqué en raison du faible pourcentage de PE-LD. L'analyse exacte de la zone de fusion du PE-LD montre que des pourcentages de PE-LD > 1 % peuvent être identifiés avec certitude sur la courbe de fusion. Une ligne de base du type «Spline» a été employée pour l'intégration du pic PE-LD superposé. L'exploitation des données de la série avec des critères identiques (ligne de base et plage de température) a permis d'analyser un pic encore plus petit pour un pourcentage de PE-LD de 0,5 %. Les résultats ont montré que le seuil de détection du PE-LD dans une matrice de PE-HD se trouvait à un pourcentage de 0,5 % - 1 % de PE-LD. On ne peut naturellement pas obtenir directement le pourcentage de PE-LD à partir des surfaces de pic. Si l'on reporte néanmoins les surfaces relatives (rapport des

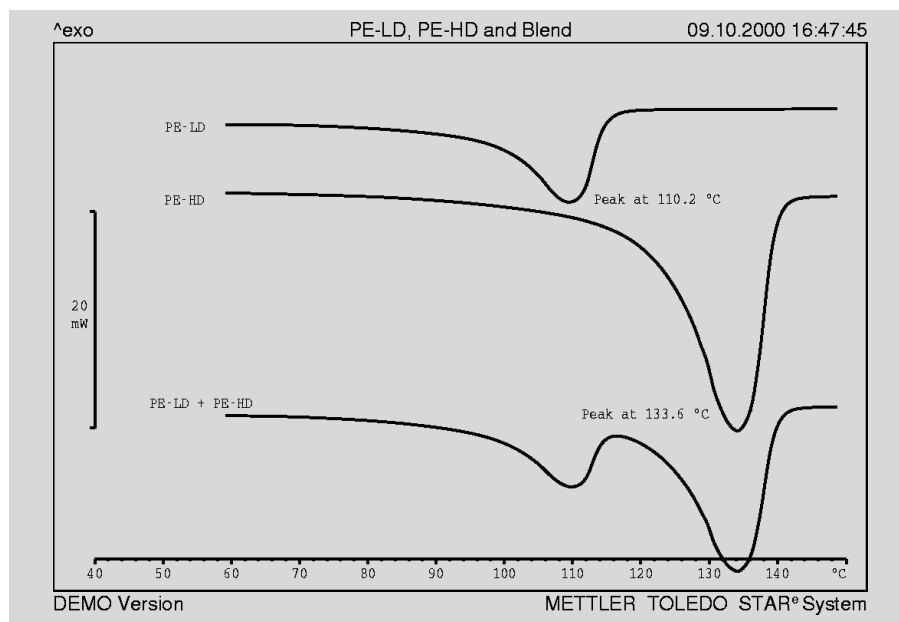


Figure 1: Comportement à la fusion du PE-LD et du PE-HD. Le pic de fusion du PE-LD se trouve à une température nettement inférieure. Les PE-LD et PE-HD se différencient également dans leur taux de cristallinité: celui du PE-HD est normalement de 65 % et celui du PE-LD de 25 %.

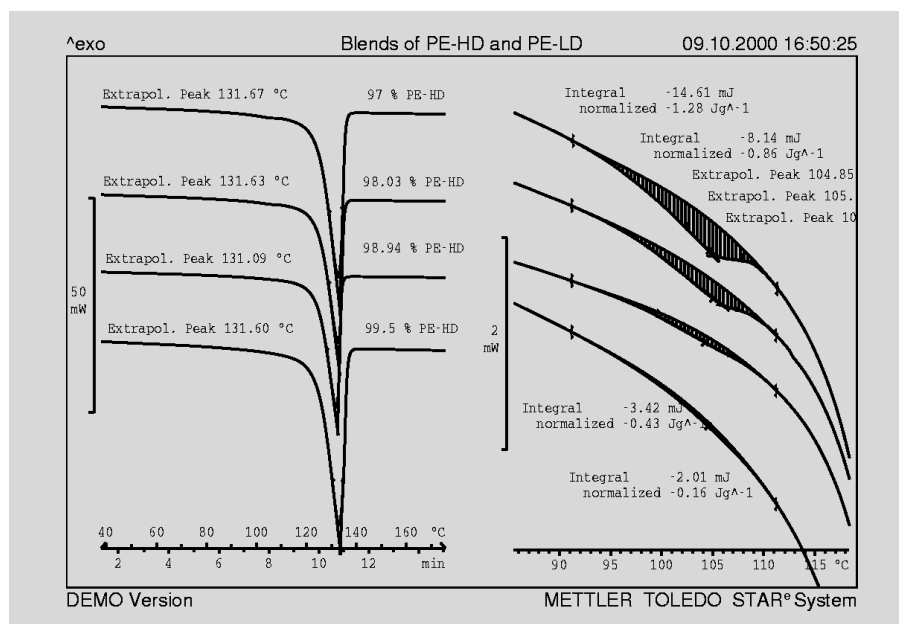


Figure 2: Courbes DSC de mélanges PE-HD/PE-LD avec différentes teneurs en PE-LD. La partie droite de la figure montre un agrandissement (x25) des courbes de gauche.



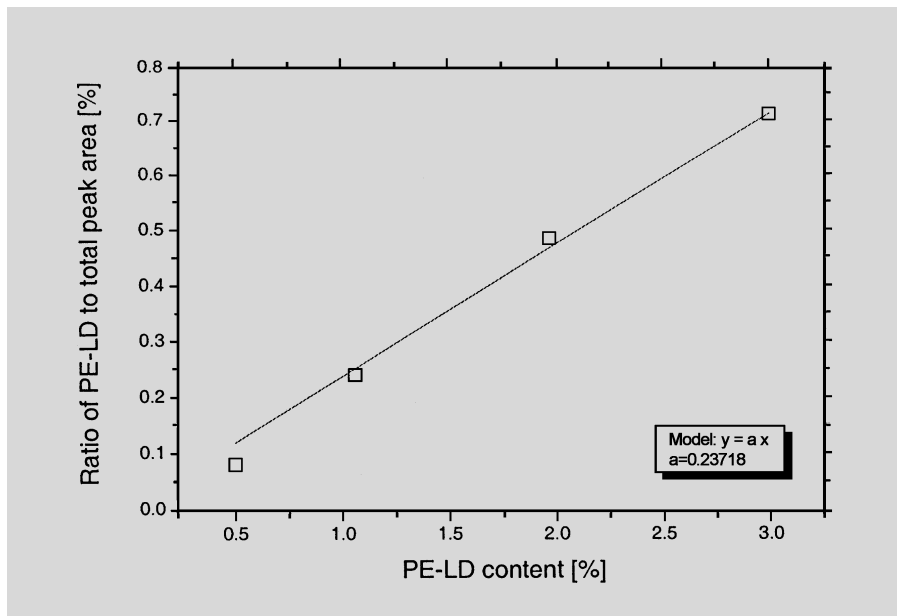


Figure 3: Surface relative (rapport de la surface du pic de fusion du PE-LD sur la surface totale, ligne de base du type „Spline“) en fonction du pourcentage de PE-LD.

surfaces partielles sur la surface totale) en fonction des proportions du mélange (figure 3), on obtient avec une bonne approximation une droite. Ceci signifie en pratique qu’avec une mesure d’étalonnage dans laquelle un échantillon contenant un pourcentage connu de PE-LD est étudié, le pourcentage de PE-LD d’un échantillon inconnu peut être estimé. Il faut toutefois que les structures chimique (longueur et répartition des chaînes latérales) et physique (taux de cristallinité) des composants employés de tous les échantillons comparés concordent et que les conditions de mélange (température et technique) soient identiques.

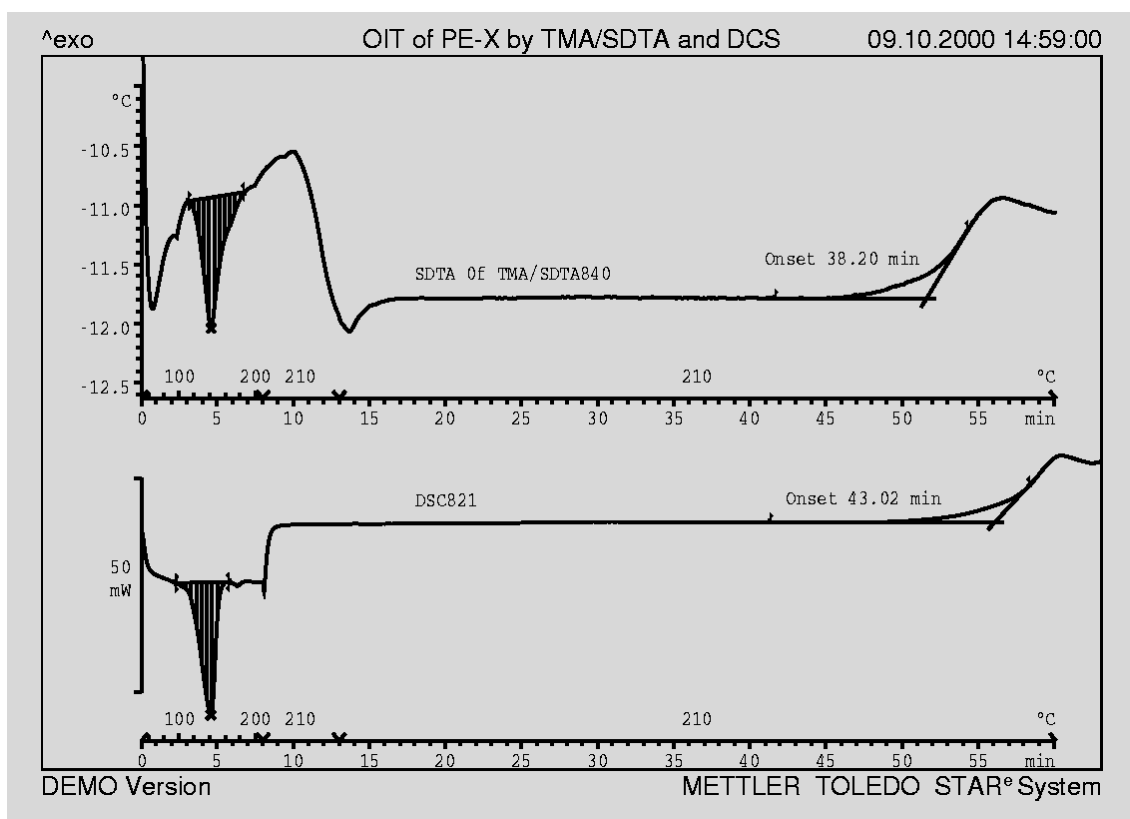
### Conclusion

Dans les mélanges de polymères, des pourcentages de l’ordre du pour-cent peuvent être encore détectés et dans certaines conditions également quantifiés. Le seuil de détection se situe entre 0,5 % et 1 % dans l’exemple étudié d’un mélange de PE-LD et de PE-HD.

# OIT du polyéthylène en TMA/SDTA840

J. Widmann, Ph. Larbanois

Echantillon	PE réticulé d'un tuyau (PE-X)
Information souhaitée	OIT, temps d'induction à l'oxydation à 210 °C dans l'oxygène
Conditions de mesure	Cellule réactif : TMA/SDTA840 avec contrôleur de gaz à l'entrée du gaz Sonde : Retirée avec une force négative de -0,01 N Préparation de l'échantillon : Fragment de 15 mg environ coupé avec un cutter Creuset : Creuset Al léger, 20 µl, sans couvercle Mesure TMA : Chauffage de 50 à 210 °C à 20 K/min, puis 5 min isotherme sous azote suivi du changement de gaz: passage à l'oxygène. (arrivée de gaz: réactif)



Atmosphère	N <sub>2</sub> ou O <sub>2</sub> 50 ml/min, gaz inerte N <sub>2</sub> , 20 ml/min
Interprétation	Le temps d'induction à l'oxydation (OIT) analysé par TA/début de l'effet thermique se monte à 38,5 min (temps mesuré à partir de la commutation à l'oxygène jusqu'au début de la réaction). Une mesure DSC a été effectuée pour comparaison: 43,4 min. Le point de fusion représenté à gauche peut être employé pour l'identification du PE.
Conclusion	La TMA avec SDTA simultanée permet de mesurer facilement tous les effets thermiques relativement importants, entre autres l'oxydation. La différence constatée dans les mesures de l'OIT par SDTA et par DSC reste dans la plage d'erreur de telles mesures. Il serait également possible d'introduire dans une méthode encore quelques aspects TMA, tels que la déformation plastique au-dessus du point de fusion des cristallites pour évaluer le taux de réticulation (voir recueil des applications sur les thermodurcissables).

## Influence de la masse de l'échantillon sur le résultat TG

### Introduction

L'analyse thermogravimétrique (TGA) permet de mesurer les variations de poids d'un échantillon en fonction de la température. On souhaite par exemple savoir, pour évaluer la stabilité thermique, à quelle température une perte de poids de 10 % est enregistrée ou à quelle vitesse l'évaporation ou la sublimation de l'échantillon progresse. Pour obtenir une très haute reproductibilité et précision de réponse à ces questions, il est nécessaire de connaître l'influence de paramètres de mesure tels que le type de gaz de balayage et son débit, la vitesse de chauffe ou la préparation de l'échantillon. Une influence souvent sous-estimée, surtout en TGA, est celle de la quantité d'échantillon. Celle-ci dépend surtout du transfert de chaleur du four à échantillon. Ainsi, une évaporation ou une décomposition nécessite une énergie qui doit être apportée à l'échantillon (l'effet est endothermique). Dans le four TG, le transfert de chaleur a lieu uniquement par convection (dominante à basse température) et par rayonnement (dominant à haute température). Un petit échantillon est ainsi beaucoup plus rapidement décomposé qu'un gros échantillon et la fin du palier TG a lieu plus tôt, donc à des températures plus basses. En outre, les gros échantillons dégagent plus de gaz qui doit être évacué par les pores de l'échantillon et hors du creuset, d'où un effet plus long. Les effets décrits sont illustrés ci-après par un exemple, d'autres influences telles que la géométrie ou la densité de l'échantillon n'ont pas été traitées ici.

### Conditions expérimentales

Le décabromodiphényloxyde DECA ( $C_{12}Br_{10}O$ , poids moléculaire: 959,2, masse volumique: 3,0 g/ml), dont le point de fusion s'étend de 300 à 305 °C, s'évapore ensuite (pression de vapeur:  $6,5 \cdot 10^2$  Pa à 360 °C) et se décompose au-dessus de 400 °C. Le produit est utilisé comme produit ignifuge dans les matériaux synthétiques et les fibres.

Les mesures TG ont été effectuées avec le système TGA/SDTA851<sup>e</sup> (avec petit four), le

débit de l'azote employé comme gaz de balayage étant de 50 ml/min. L'échantillon, sous forme de fine poudre, a été chauffé dans un creuset en oxyde d'aluminium de 70 µl de 200 à 510 °C à 10 K/min. L'emploi d'autres paramètres est indiqué le cas échéant dans le texte.

Les courbes DTG sont obtenues par dérivée des courbes TG. Les courbes SDTA sont déterminées à partir de la différence de température entre la température mesurée de l'échantillon et le programme de température.

### Résultats

#### Influence de la masse de l'échantillon

Pendant la montée en température du DECA, la perte de poids débute pratiquement au niveau de la température de fusion puis l'échantillon s'évapore pratiquement totalement. La vitesse de ces effets dépend fortement de la quantité échantillon. La figure 1 montre les courbes TG de 5 échantillons de poids différents. La perte de poids, mesurée en milligrammes, commence pour tous les échantillons à la même température et à des vitesses analogues. La vitesse d'évaporation (mg/min)

des gros échantillons ne devient plus rapide qu'à partir de 380 °C (voir également figure 2). Le plus petit échantillon est déjà totalement évaporé à 400 °C. Si l'on compare les courbes relatives (% en fonction de °C), la vitesse d'évaporation est de forme tout à fait différente: une perte de 10 % par exemple est déjà constatée dans le cas du petit échantillon à 337 °C, dans le cas du plus gros bien 8 min plus tard (à 403 °C). Une chaleur relative nettement plus importante est également nécessaire pour évaporer 0,2 mg au lieu de 3,3 mg.

Les courbes des échantillons de petits poids sont exactement superposées. La perte de poids est toutefois légèrement accélérée en raison de la plus grande quantité d'échantillon, ceci peut résulter des propriétés superficielles et de transfert de gaz, mais également du début de la décomposition (voir ci-dessous).

Comme le montre la courbe SDTA de la figure 2, la fusion (à 310 °C) des gros échantillons dure également plus longtemps que celle des petits. Le début de la fusion est néanmoins en corrélation avec la courbe TG, pratiquement indépendant de la masse de l'échantillon:

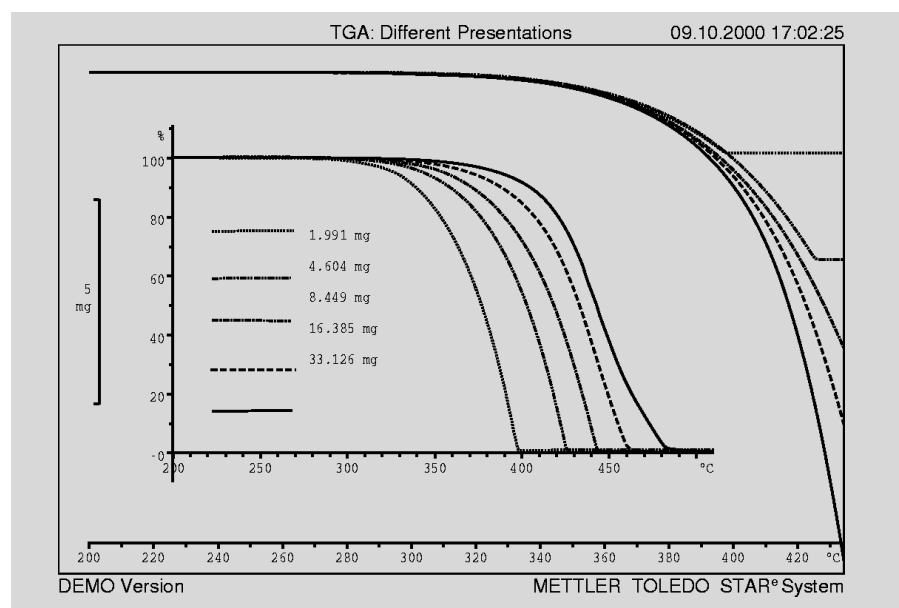


Figure 1 : Courbes TG du DECA pour différents poids initiaux échantillons, dans des creusets Alox ouverts de 70 µl. Les cinq mesures sont représentées en valeurs absolues, en milligrammes, et en valeurs relatives, rapportées au poids de l'échantillon, en fonction de la température

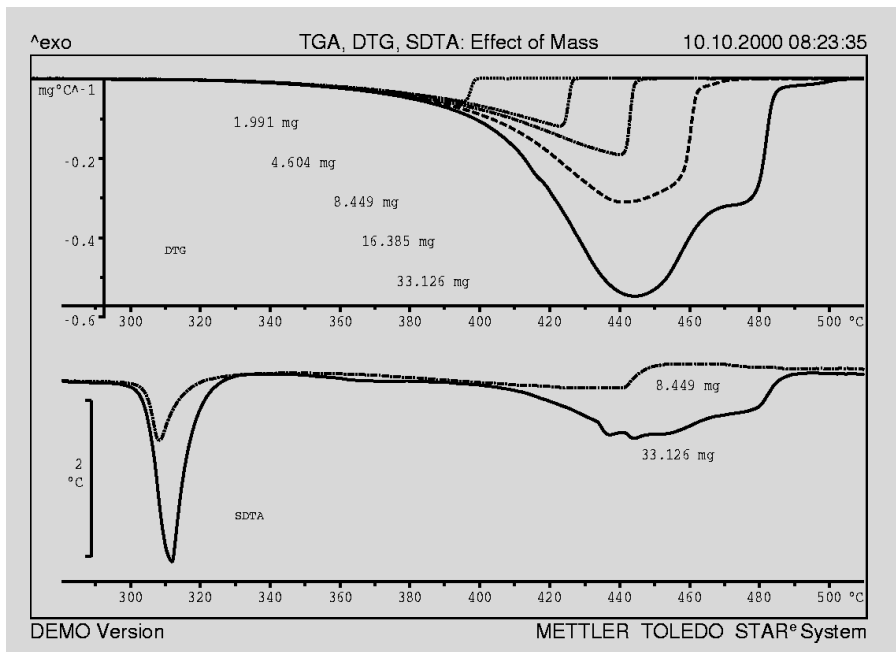


Figure 2: Les courbes DTG (calculées à partir du poids absolu des échantillons, voir les courbes TG de la figure 1) montrent les vitesses d'évaporation d'échantillons de poids initiaux différents dans des creusets standards ouverts. Les courbes SDTA sont également tracées pour les échantillons de 8 et de 33 mg.

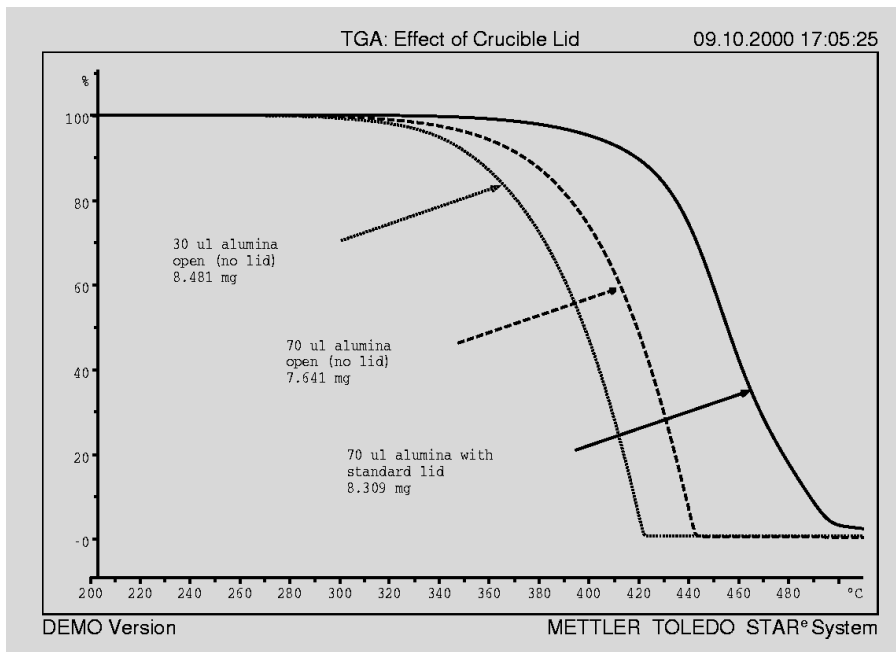


Figure 3: Evaporation du DECA d'échantillons préparés différemment. Pointillé: creuset de 30 µl avec bords bas, filets; creuset avec bord haut (creuset d'oxyde d'aluminium de 70 µl), ligne continue: creuset de 70 µl avec couvercle (et un petit trou).

début (8 mg) = 304,2 °C,  
 début (33 mg) = 304,0 °C;  
 pic (8 mg) = 307,9 °C,  
 pic (33 mg) = 309,5 °C.

Les courbes SDTA sont analogues à celles de DTG dans la zone de l'évaporation, en effet la perte de masse est directement liée à l'absorption d'énergie.

Etant donné la longue durée de l'évaporation et en raison de la vitesse de chauffe relativement élevée, de 10 K/min, des températures du début de la décomposition sont atteintes pour les gros échan-

tillons. Ceci est particulièrement net sur les courbes DTG de la figure 2. La forme classique de la courbe d'une évaporation est visible pour les deux plus petits échantillons. Pour les plus gros échantillons, ces formes de courbes montrent la superposition d'une décomposition, c.-à-d. une perte de masse supplémentaire a lieu, perte révélée par le pic sur la courbe d'évaporation. Comme le montre la figure 1 (mg en fonction de °C), cette décomposition commence avant 400 °C et est d'autant plus importante que l'échantillon est gros.

## Influence de l'échange gazeux

La quantité d'échantillon et la quantité de chaleur nécessaire à l'évaporation ou à la décomposition ne sont toutefois pas les seuls facteurs de „décalage“ des courbes TG. L'échange gazeux et la diffusion des produits gazeux ont également une grande influence. Ceci est illustré sur la figure 3 par l'exemple d'échantillons de poids moyens, placés dans différents creusets. L'évaporation des échantillons dans les creusets ouverts est relativement rapide. L'équilibre vapeur-liquide est toutefois déplacé vers les températures plus élevées lorsque le transfert des vapeurs hors du creuset est retardé, la courbe TG enregistrée a donc été décalée de 20 K environ. Si l'échange gazeux est encore plus restreint (couvercle), l'atmosphère autogénérée résultante décale l'équilibre vers des températures encore plus élevées, une décomposition importante est donc superposée à l'évaporation.

## Conclusion

Dans tout le domaine de l'analytique, thermogravimétrie comprise, il est toujours important de contrôler avec précision - et de les maintenir autant que possible constants - non seulement la température mais aussi les autres paramètres de mesure. Il est important de connaître l'influence de ces paramètres sur les résultats de mesure pour l'obtention d'une très grande reproductibilité. Comme cela a déjà été montré [UserCom 9, p. 22], le choix du creuset a une grande influence sur la vitesse de l'échange gazeux et donc sur la perte de poids. Pour la même raison, la quantité d'échantillon a une influence sur la température et sur la vitesse de la perte de poids. Même si les poids des échantillons sont pratiquement identiques, il faut toujours s'attendre à une petite incertitude de mesure. Comme cela a été déterminé à partir de mesures de reproductibilité, une distorsion de la température de  $\pm 1$  °C à 10 % de perte de poids pour la substance étudiée doit être prise en compte car d'autres effets de second ordre (géométrie de l'échantillon dans le creuset, taille des grains, compacité) entrent également en jeu. Cette incertitude est néanmoins nettement plus faible que les 60 K discutés ci-dessus dans le cas d'échantillons de poids très différents.

## Exhibitions, Conferences and Seminars - Veranstaltungen, Konferenzen und Seminare

14. Ulm-Freiburger Kalorimetrietage	21 - 23. März 2001	Freiberg, Germany
Pittsburgh Conference	March 4-9, 2001	New Orleans, LA
221 <sup>st</sup> American Chemical Society National Exposition	April 2-4, 2001	San Diego, CA
222 <sup>nd</sup> American Chemical Society National Exposition	Aug. 27-29, 2001	Chicago, IL
MEDICTA 2001	Sept. 2-7, 2001	Jerusalem, Israel
29 <sup>th</sup> Annual North American Thermal Analysis Society Meeting	Sept. 24-26, 2001	St. Louis, MO
ESTAC 8	Aug. 25-29, 2002	Barcelona, Spain

## TA Customer Courses and Seminars in Switzerland - Information and Course Registration:

### TA Kundenkurse und Seminare in der Schweiz - Auskunft und Anmeldung bei:

Helga Judex, METTLER TOLEDO GmbH, Schwerzenbach, Tel.: ++41-1 806 72 65, Fax: ++41-1 806 72 40, e-mail: [helga.judex@mt.com](mailto:helga.judex@mt.com)

TMA/DMA (Deutsch)	26. Februar 2001 Greifensee	TMA/DMA (English)	March 5, 2001 Greifensee
<b>STAR<sup>e</sup></b> SW Workshop Basic (D)	26. Februar 2001 Greifensee	<b>STAR<sup>e</sup></b> SW Workshop Basic (E)	March 5, 2001 Greifensee
TGA (Deutsch)	27. Februar 2001 Greifensee	TGA (English)	March 6, 2001 Greifensee
DSC Basic (Deutsch)	28. Februar 2001 Greifensee	DSC Basic (English)	March 7, 2001 Greifensee
DSC Advanced (Deutsch)	1. März 2001 Greifensee	DSC Advanced (English)	March 8, 2001 Greifensee
<b>STAR<sup>e</sup></b> SW Workshop Adv. (D)	2. März 2001 Greifensee	<b>STAR<sup>e</sup></b> SW Workshop Adv. (E)	March 9, 2001 Greifensee

TMA/DMA (Deutsch)	10. September 2001 Greifensee	TMA/DMA (English)	September 17, 2001 Greifensee
<b>STAR<sup>e</sup></b> SW Workshop Basic (D)	10. September 2001 Greifensee	<b>STAR<sup>e</sup></b> SW Workshop Basic (E)	September 17, 2001 Greifensee
TGA (Deutsch)	11. September 2001 Greifensee	TGA (English)	September 18, 2001 Greifensee
DSC Basic (Deutsch)	12. September 2001 Greifensee	DSC Basic (English)	September 19, 2001 Greifensee
DSC Advanced (Deutsch)	13. September 2001 Greifensee	DSC Advanced (English)	September 20, 2001 Greifensee
<b>STAR<sup>e</sup></b> SW Workshop Adv. (D)	14. September 2001 Greifensee	<b>STAR<sup>e</sup></b> SW Workshop Adv. (E)	September 21, 2001 Greifensee

## TA-Kundenkurse und Seminare (Deutschland)

Für nähere Informationen wenden Sie sich bitte an METTLER TOLEDO GmbH, Giessen: Frau Ina Wolf, Tel.: ++49-641 507 404.

DSC-Kundenkurs	12/13. März 2001 Giessen/D	ADSC-Kundenkurs	14. März 2001 Giessen/D
Workshop Pharma: "TA-Methoden zur QS/QC in der pharmazeutischen F&E und Produktion"			15/16. März 2001 Giessen/D
Seminar "Thermoanalytische -und spektroskopische Methoden an Kunststoffen"			13. September 2001 Darmstadt/D
Workshop Kurveninterpretation	24. Oktober 2001 Giessen/D	DSC-Kundenkurs	22/23. Oktober 2001 Giessen/D
Informations-Tage:	Wien(A) 07.03.2001	Nürnberg (D) 27.03.2001	München(D) 03.04.2001
	Stuttgart (D) 05.04.2001	Greifensee (CH) 05.04.2001	

## Cours et séminaires d'Analyse Thermique en France et en Belgique

France: Renseignements et inscriptions par Christine Fauvarque, METTLER TOLEDO S.A.,

Viroflay: Tél.: ++33-1 30 97 16 89, Fax: ++33-1 30 97 16 60.

Belgique: Renseignements et inscriptions par Pat Hoogeras, N.V. METTLER TOLEDO S.A., Lot, Tél.: ++32-2 334 02 09, Fax: ++32 2 334 02 10.

### Cours clients:

TGA et logiciel <b>STAR<sup>e</sup></b>	27 mars 2001	Viroflay (France)	TG et logiciel <b>STAR<sup>e</sup></b>	16 octobre 2001 Viroflay (France)
DSC et logiciel <b>STAR<sup>e</sup></b>	28 mars 2001	Viroflay (France)	DSC et logiciel <b>STAR<sup>e</sup></b>	17 octobre 2001 Viroflay (France)
DSC avancé et logiciel <b>STAR<sup>e</sup></b>	29 mars 2001	Viroflay (France)	DSC avancé et logiciel <b>STAR<sup>e</sup></b>	18 octobre 2001 Viroflay (France)
TMA et logiciel <b>STAR<sup>e</sup></b>	30 mars 2001	Viroflay (France)	TMA et logiciel <b>STAR<sup>e</sup></b>	19 octobre 2001 Viroflay (France)

### Journées d'information :

Journée d'information	13 février 2001	Tours (France)	Journée d'information,	19 juin 2001	Aix (France)
Journée d'information,	3 avril 2001	Amiens (France)	Journée d'information,	25 septembre 2001	Nancy (France)
Journée d'information,	29 mai 2001	Pau (France)	Journée d'information,	20 novembre 2001	Nantes (France)

### Séminaires:

Aspects de Cinétique en Thermo-Analyse				16 janvier 2001	Toulouse (France)
avec la participation du Prof. N. Sbirrazzuoli, Laboratoire de thermodynamique Expérimentale, Université de Nice/Sophia-Antipolis.					
Analyse Thermique, principes de base et méthodes d'investigation sur des échantillons inconnus				13 mars 2001	Lyon (France)
avec la participation de Mr Létoffé, Ingénieur INSA, Laboratoire de Thermodynamique Appliquée, INSA de Lyon.					
DSC Alternative et ses applications				23 octobre 2001	Paris La Défense (France)
avec la participation de Dr. M. Ribeiro, Laboratoire de Thermodynamique et Génie Chimique du Prof. Grolier, LTGC de Clermont-Ferrand.					
TA Information Day				10 Octobre 2001	Bruxelles (Belgique)
<b>STAR<sup>e</sup></b> User Forum				11 Octobre 2001	Bruxelles (Belgique)



## Corsi e Seminari di Analisi Termica per Clienti in Italia

Per ulteriori informazioni prego contattare: Simona Ferrari

METTLER TOLEDO S.p.A., Novate Milanese, Tel.: ++39-2 333 321, Fax: ++39-2 356 2973.

### Corsi per Clienti:

DSC base	6 Marzo,	5 Giugno,	18 Settembre 2001	Novate Milanese
DSC avanzato	7 Marzo,	6 Giugno,	19 Settembre 2001	Novate Milanese
TGA	8 Marzo,	7 Giugno,	20 Settembre 2001	Novate Milanese
TMA	9 Marzo,	8 Giugno,	21 Settembre 2001	Novate Milanese

### Giornate di informazione (Caratterizzazione dei Materiali)

Milano	1 Marzo 2001	Bologna	27 Marzo 2001
Napoli	20 Marzo 2001	Venezia	28 Marzo 2001
Roma	21 Marzo 2001	Torino	29 Marzo 2001
Firenze	22 Marzo 2001		

Seminario di Analisi Termica (Polimeri) 11 Aprile 2001 Milano

## Cursos y Seminarios de TA en España

Para detalles acerca de los cursos y seminarios, por favor, contacte con: Francesc Catala en Mettler-Toledo S.A.E., Tel: ++34 93 223 76 00

E-mail: [francesc.catala@mt.com](mailto:francesc.catala@mt.com)

### Jornadas de Análisis Térmico

Sevilla 13-feb-01	Granada 15-feb-01	Zaragoza 3-abr-01
Valencia 5-abr-01	Bilbao 5-jun-01	Santiago de Compostela 7-jun-01

### Seminarios de Análisis Térmico

Jornada TA de aplicaciones a Polimeros	16-oct-01 Madrid	23-oct-01 Barcelona
Jornada TA para Usuarios del Sistema STAR <sup>®</sup>	17-oct-01 Madrid	24-oct-01 Barcelona
Jornada TA de aplicaciones a Farmacia y Quimica	18-oct-01 Madrid	25-oct-01 Barcelona

## TA Customer Courses and Seminars in the USA and Canada

Basic Thermal Analysis Training based upon the STAR<sup>®</sup> System version 6 is being offered in California and at Columbus, Ohio Headquarters. Training will include lectures and hands-on workshops.

For information contact Jon Foreman at 1-800-638-8537 extension 4687 or by e-mail [jon.foreman@mt.com](mailto:jon.foreman@mt.com)

TA course	April 17 - 18, 2001	Columbus (OH)
TA course	October 10 - 11, 2001	Columbus (OH)

## TA Customer Courses and Seminars in Japan

For details of training courses and seminars please contact:

Yasushi Ikeda at METTLER TOLEDO Japan, Tel.: +81-3-5762-0606; Facsimile: +81-3-5762-0756

Basic course STAR <sup>®</sup> February 22, 2001 Tokyo	Basic course STAR <sup>®</sup> May 25, 2001 Osaka
Advanced course STAR <sup>®</sup> September 14, 2001 Tokyo	Advanced course STAR <sup>®</sup> November 15, 2001 Osaka
TA information day February 24, 2001 Tokyo	TA information day October 25, 2001 Osaka

For further information regarding meetings, products or applications please contact your local METTLER TOLEDO representative.

Bei Fragen zu weiteren Tagungen, den Produkten oder Applikationen wenden Sie sich bitte an Ihre lokale METTLER TOLEDO Vertretung.

Internet: <http://www.mt.com>

## Redaktion

METTLER TOLEDO GmbH, Analytical, Sonnenbergstrasse 74, CH-8603 Schwerzenbach, Schweiz



Dr. M. Schubnell,  
Physicist



Dr. R. Riesen,  
Chemical Engineer



J. Widmann,  
Chemical Engineer



Dr. J. Schawe,  
Physicist



C. Darribère,  
Chemical Engineer



U. Jörimann  
Electrical Engineer

e-mail: [urs.joerimann@mt.com](mailto:urs.joerimann@mt.com), Tel.: ++41 1 806 73 87, Fax: ++41 1 806 72 60

## Layout und Produktion

Promotion & Dokumentation Schwerzenbach, G. Unterwegner

ME-51710055

METTLER TOLEDO

Imprimé sur papier 100% exempt de chlore, par souci d'écologie.