

Cher client

C'est avec plaisir que nous vous faisons savoir que METTLER TOLEDO a réalisé une année 2000 très satisfaisante, la croissance dans le domaine de l'analyse thermique a été supérieure à la moyenne du marché. Ceci nous a permis d'engager un nouveau collaborateur dans l'équipe rédactionnelle.

Nous avons également constaté avec satisfaction que de plus en plus de clients souhaitent publier des articles intéressants sur leurs applications dans le UserCom.

Conseils TA : Interprétation des courbes de TGA

Georg Widmann

Artéfacts

Les artéfacts sont des effets présents sur la courbe de mesure mais qui ne sont pas générés par l'échantillon ou du moins pas dans le sens souhaité.

Les artéfacts en TGA sont essentiellement :

- des effets de poussée générés par la diminution de la densité des gaz lors de la montée en température. Il en résulte une augmentation apparente du poids de 50 à 200 µg. Etant donné que les effets de poussée sont reproductibles, ils s'annulent lors du calcul automatique de la courbe à blanc. Ceci s'applique également au changement de gaz, courant en TGA. Toutes les courbes TGA employées dans cet article sont corrigées par la courbe à blanc ;
- des variations du débit du gaz de balayage pouvant apparaître sur la courbe expérimentale. Le débit ne doit donc pas être modifié pendant la mesure ;
- des pertes de poids soudaines dues à l'expulsion d'échantillon lors d'une décomposition avec dégagement de gaz. Remède : couvrir l'échantillon de poudre d'Al₂O₃ de granulométrie élevée ou employer un couvercle de creuset perforé.

13

Sommaire

Conseils TA

- Interprétation des courbes de TGA

Nouveauté

- DMA/SDTA861^e

Applications

- Détermination de la teneur en fibres de matériaux composites à l'aide de la thermogravimétrie
- Etude du comportement de ségrégation des différents composants du mortier à l'aide de la TGA/SDTA
- Détermination de la cristallinité des polymères à partir des mesures DSC
- Caractérisation par DSC de la répartition des ramifications courtes dans le polyéthylène (PE)

Conseils

- TMA/SDTA840: Refroidissement plus rapide entre les mesures

- augmentation apparente du poids des échantillons avec importante formation de mousse, lorsque le tampon de mousse touche la paroi du four. Remède : employer des échantillons plus petits.

Conditions expérimentales

Le creuset doit être ouvert afin d'assurer les échanges entre l'échantillon et l'environnement. Un couvercle perforé est souvent employé.

Les mesures thermogravimétriques sont pratiquement toujours réalisées avec un programme de température dynamique et une vitesse de chauffe de 0.5 à 50 K/min, souvent de 20 K/min. Une température initiale de 25 °C ou 30 °C est employée afin de saisir un éventuel séchage de l'échantillon. Etant donné que l'on mesure pratiquement toujours la décomposition de l'échantillon, la température finale est relativement élevée, de 600 °C par exemple pour les échantillons organiques et ≥ 1000 °C pour les échantillons inorganiques. Les échantillons organiques sont soumis à une pyrolyse sous azote. Le noir de carbone formé lors de la pyrolyse ou ajouté à l'échantillon comme additif (polymères !) peut être ensuite brûlé à l'air. Un gaz de balayage ou au minimum un gaz de protection de la balance doit être employé à chaque mesure.

Interprétation

En thermogravimétrie, d'autres courbes sont souvent ajoutées à la courbe TGA pour l'interprétation:

- la première dérivée (courbe DTG, vitesse des variations de masse),
- la courbe SDTA (processus exothermiques ou endothermiques analogues à la DSC) et le cas échéant,
- EGA, Evolved Gas Analysis, ainsi que des mesures FTIR ou MS des gaz et des vapeurs dégagés.

Les courbes SDTA sont interprétées de manière analogue à celles de DSC, elles ont été décrites dans les UserCom 10 et 11. Un article sur l'EGA paraîtra dans un prochain UserCom.

La majorité des courbes TGA révèle des **pertes de poids** engendrées par :

- des réactions chimiques (décomposition et élimination de l'eau de cristallisation, combustion, réduction des oxydes métalliques),
- des transformations physiques (évaporation, sublimation, désorption, dessiccation).

Des **augmentations de poids** sont parfois révélées, elles sont engendrées par:

- des réactions chimiques (réactions avec des substances gazeuses du gaz de balayage, l'O₂, le CO₂ par exemple, avec formation de composés peu ou non volatiles),
- des transformations physiques (absorption de substances gazeuses de l'échantillon, carbone actif par exemple).

Outre les réels changements de masse résultant de l'échange des matières, il y a également les variations des forces magnétiques (pseudo variations de masse). De tels effets apparaissent lors de la transformation de Curie d'échantillons ferromagnétiques. L'échantillon est exposé à un champ magnétique généré par un aimant permanent placé sous le corps du four. Les températures de Curie peuvent être ainsi mesurées. Inversement, les thermobalances sont ajustées en température avec les transformations de Curie sans DTA ou SDTA simultanées.

Le contrôle visuel de l'échantillon après la mesure – si possible au microscope optique – peut fournir des informations qualitatives sur les résidus (cendres, aspect vitreux, poudre blanche ou colorée, particules de carbone).

La forme de la courbe TGA d'un effet gravimétrique est généralement caractéristique et permet l'identification de l'effet. Les effets schématisés et mesurés mentionnés ci-après montrent les formes classiques des courbes TGA. Toutes les courbes ont été corrigées par la courbe témoin.

Une séparation de deux paliers superposés est obtenue par l'emploi d'une autre vitesse de chauffe (plus élevée ou plus faible). Des vitesses plus élevées déplacent les paliers des réactions chimiques vers les températures plus élevées.

Réactions chimiques

Les réactions chimiques avec variations de poids sont très souvent étudiées en thermogravimétrie. La largeur approximative du palier de poids correspondant est normalement de 100 °C (taux de réaction de 1 % à 99 %). Le palier s'accroît en général très lentement par rapport à la courbe TG initialement horizontale. Le point d'inflexion se situe à un taux de réaction de 60 % environ. Le rayon de courbure à la fin de la réaction est nettement inférieur à celui du début de la réaction (fig. 1a).

Lorsque les réactions sont stœchiométriques, la masse molaire du type de molécule séparé peut être calculée. Exemple: la masse molaire de l'aspartame (fig. 3) est de 312 g/mol, le palier à 18 °C, de 10.4 %, correspond donc à 32 g/mol. Ceci correspondrait par exemple à l'O₂, au S ou au CH₃OH, étant donné que l'aspartame ne contient ni peroxyde ni soufre, le produit de combustion est très vraisemblablement le méthanol.

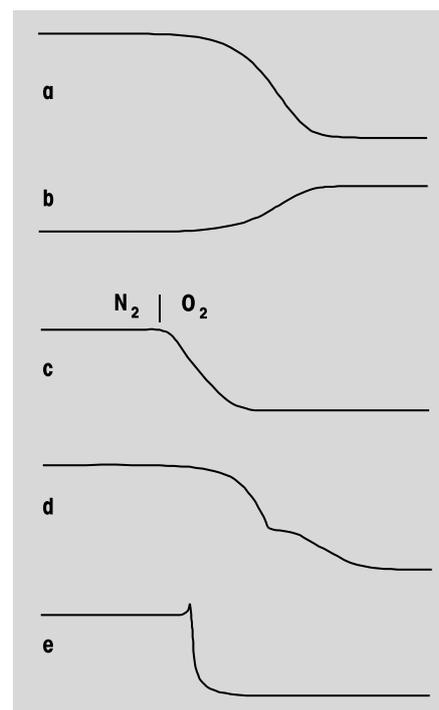


Figure 1: TGA de réactions chimiques
a: Décomposition thermique avec formations de produits de réaction volatiles;
b: Corrosion, oxydation de métaux (formation d'oxydes non volatils);
c: Combustion du noir de carbone lors du changement de gaz;
d: Décomposition en plusieurs paliers;
e: Décomposition du type explosif avec effet de retour.

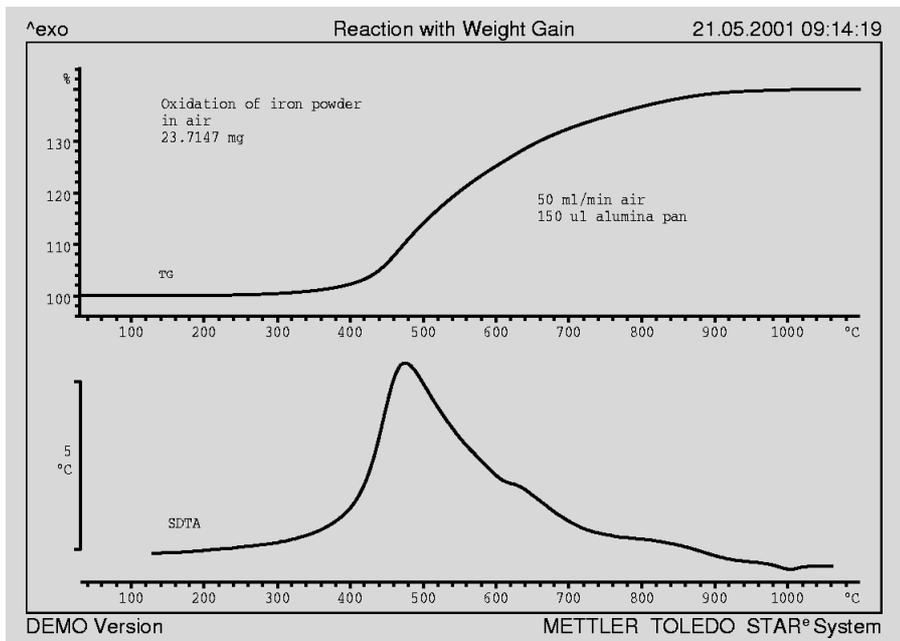


Figure 2: Exemple d'une réaction chimique avec gain de poids. La poudre de fer absorbe dans l'air 40 % d'oxygène et forme du Fe_3O_4 et du Fe_2O_3 . La SDTA confirme la réaction fortement exothermique. Vitesse de chauffe : 20 K/min, creuset en Al_2O_3 de 150 μ l. Cette réaction nécessite une plage de température exceptionnellement large, de 600 °C, pour passer d'un taux de réaction de 1 % à un taux de 99 %.

Les réactions contrôlées par la diffusion, dans lesquelles le transport des produits initiaux et finaux a un effet limitatif, se déroulent à une vitesse pratiquement

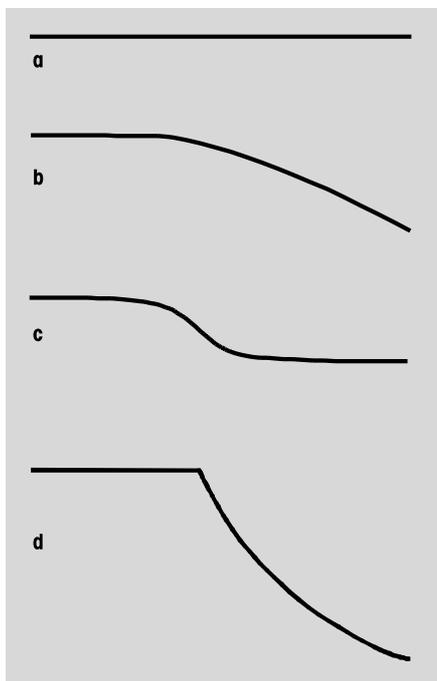


Figure 4: Effets gravimétriques lors de la fusion
a: Echantillon avec une faible pression de vaporisation (aucun effet TGA);
b: Fondu volatil (l'échantillon liquide s'évapore);
c: L'humidité se dégage lors de la fusion;
d: L'échantillon fond en se décomposant.

1e). Remède : choisir un poids initial faible ou mélanger l'échantillon avec une substance inerte de dilution.

Effets gravimétriques lors de la fusion

Aucun effet gravimétrique ne se produit normalement lors de la fusion. La modification de la poussée engendrée par la légère évolution de la densité lors de la fusion est en général inférieure à 1 μ g. La fusion de l'échantillon est néanmoins souvent visible sur la courbe TGA. La cause en est l'augmentation de la pression d'évaporation ou la rapide décomposition dans la phase liquide (fig. 4 et 5).

Autres effets gravimétriques

De nombreux effets gravimétriques ne sont liés ni à des réactions chimiques ni à des processus de fusion. Les paliers de séchage, qui apparaissent normalement au

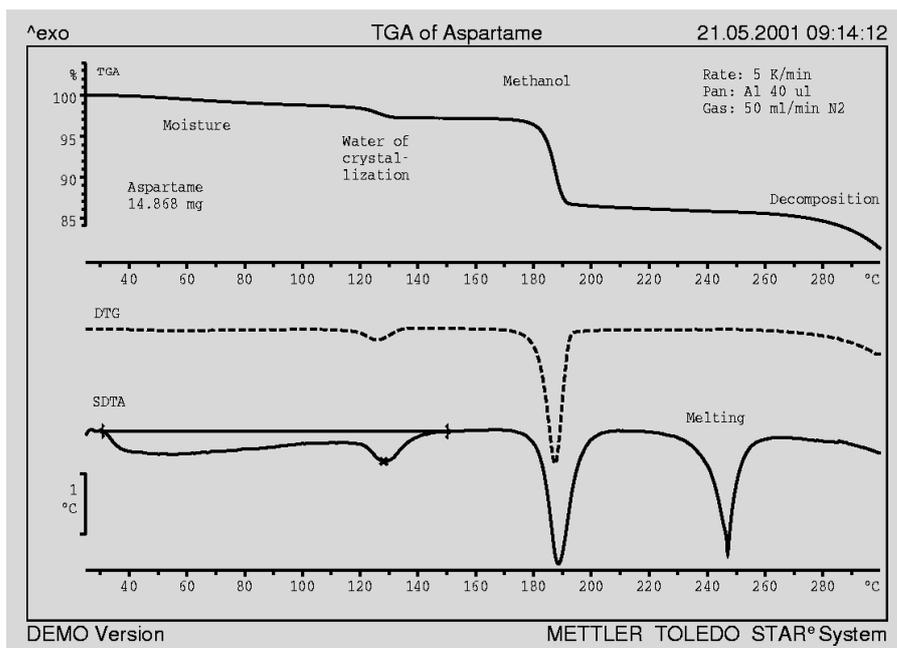


Figure 3: L'édulcorant montre un comportement relativement compliqué : après la perte de l'eau de cristallisation à 130 °C, le méthanol est éliminé à 180 °C, formant une pipérazine. Cette réaction se déroule dans une plage de température exceptionnellement étroite, de seulement 20 °C, pour passer d'un taux de réaction de 1 à un taux de 99 %. La courbe SDTA montre que le dérivé de pipérazine formé fond à 250 °C.

constante (= pente pratiquement constante de la courbe TGA, fig. 1c).

Plusieurs paliers sont souvent présents (fig. 1d).

Les substances explosives se décomposent parfois si rapidement que le signal TGA est perturbé par le «contre-coup» (fig.

début du programme de température, sont les plus fréquents et s'étendent sur 100 °C environ (fig. 6a). La désorption d'autres substances telles que les résidus de solvants ou les monomères a une évolution analogue. Les composés organiques constitués de molécules relativement petites

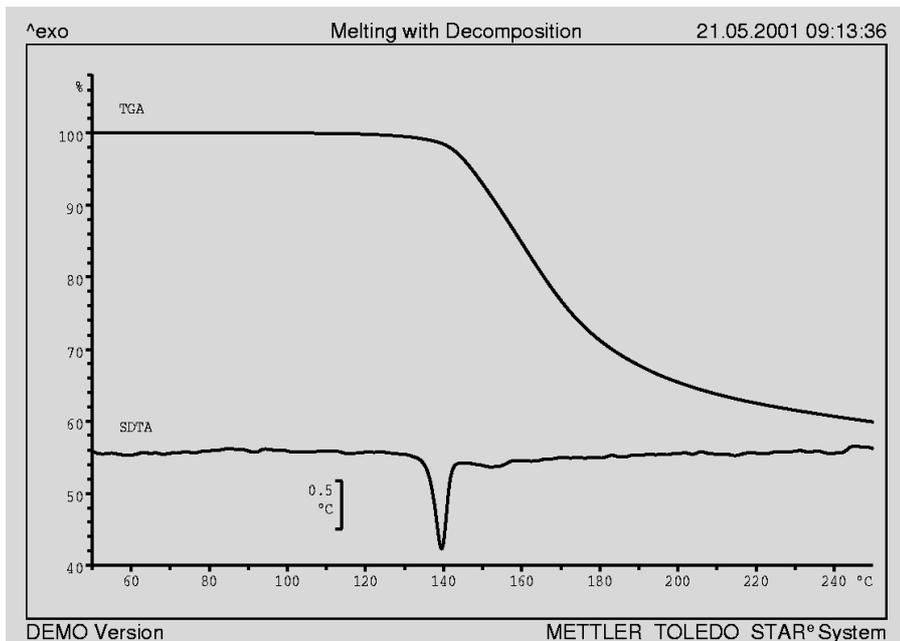


Figure 5: Fusion de l'acide acétylsalicylique à 140 °C avec décomposition. Une perte de poids supposée avec le produit de décomposition généré, l'acide acétique, est de 33.3 %. La perte de poids mesurée est nettement supérieure en raison de l'évaporation simultanée d'autres substances.

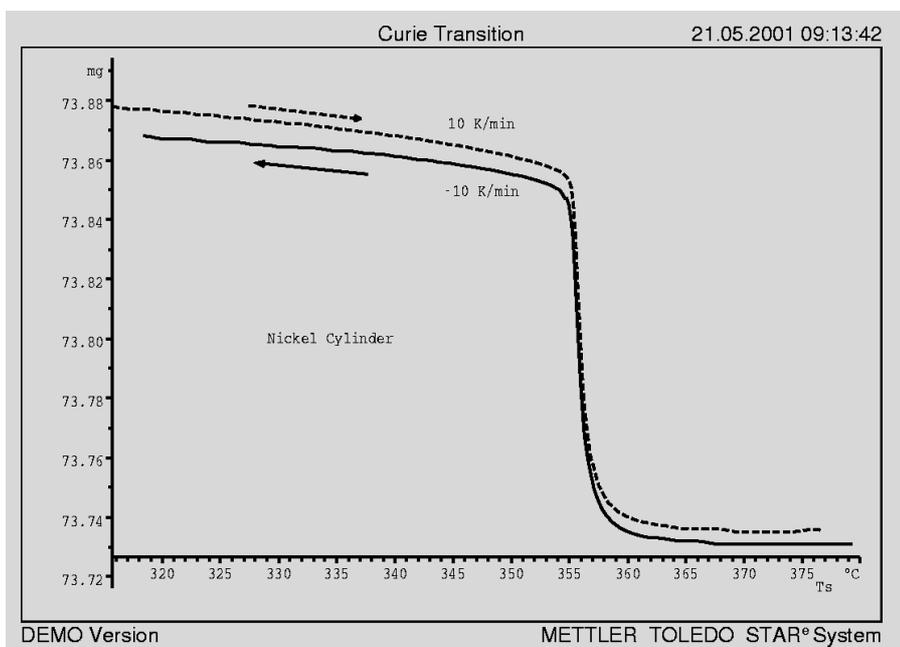


Figure 7: Un aimant permanent sous le four de la thermobalance attire les substances ferromagnétiques (augmentation apparente du poids). Lorsque la température de Curie est dépassée, cette force disparaît, elle réapparaît au refroidissement. L'abscisse indique la température de l'échantillon, T_s .

présentent une tendance à la sublimation, c.-à-d. ils passent directement de la phase solide à la phase gazeuse.

Les liquides s'évaporent dans le creuset ouvert dans une large plage de température au-dessous de leur point de fusion. Dans un creuset perforé règne une atmosphère appelée autogénérée, dans laquelle les molécules de vapeur sont en équilibre

avec la phase liquide jusqu'à ce que le point de fusion soit atteint. Le liquide s'évapore totalement en peu de temps, la courbe TGA correspondante est alors nette le début du palier correspond au point de fusion (fig. 6b).

Les substances ferromagnétiques sont paramagnétiques au-dessus de la température de Curie et peuvent engendrer un

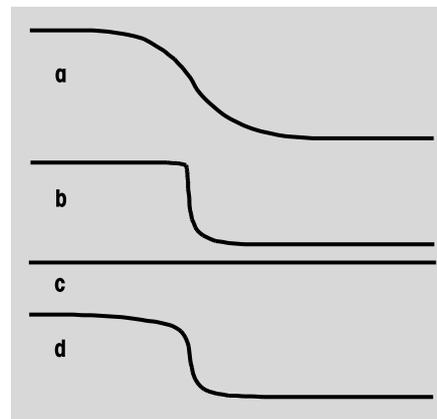


Figure 6: Autres effets gravimétriques
a: Séchage, désorption, sublimation;
b: Ebullition dans le creuset avec couvercle percé d'un petit trou;
c: Transformation ferromagnétique de Curie sans aimant: aucun effet TGA;
d: Même échantillon avec pose d'un aimant permanent sous le four.

effet TGA. Le champ géomagnétique, hors de l'équateur, une composante verticale, celle-ci est toutefois trop faible pour avoir un effet (fig. 6c). L'idéal est de placer un fort aimant permanent à un endroit froid au-dessous du corps du four. Son champ magnétique exerce une force dirigée vers le bas sur l'échantillon ferromagnétique. Le poids semble donc augmenter pour diminuer à nouveau lors du dépassement de la température de Curie (fig. 6d et 7).

Conclusion

Les remarques générales mentionnées ci-dessus sur les effets classiques en TGA et en TMA ainsi que sur leurs origines physiques et chimiques faciliteront dans de nombreux cas l'interprétation des courbes expérimentales. En cas de doute ; les mesures doivent être complétées par d'autres méthodes, telles que :

- mesures DSC ;
- analyse des substances gazeuses dégagées (EGA) ;
- observation de l'échantillon au microscope avec platine chauffante.

DMA/SDTA861^e

Se fondant sur les idées développées à l'institut de mesure des matériaux d'Ulm, METTLER TOLEDO a lancé pour la première fois sur le marché un appareil d'analyse mécanique dynamique (DMA). Le DMA/SDTA861^e nous permet d'étendre la ligne STAR^e d'un module qui ouvre des possibilités uniques.

La DMA permet de déterminer les propriétés élastiques et viscoélastiques d'un matériau à quelques pour-cent près. Les transformations physiques non révélées par les techniques de mesure usuelles peuvent être également mesurées (relaxations secondaires des polymères par exemple).

Modes de déformation

4 modes de déformation sont disponibles :

- traction
- flexion (flexion en trois points et « Dual Cantilever »)
- cisaillement
- compression

Un nouveau système de support permet de passer rapidement d'un mode de déformation à un autre. Les éléments de fixation de l'échantillon sont fixés par quelques de vis dans le dispositif de serrage.

Fixation de l'échantillon

Le nouveau dispositif de fixation permet de serrer et de mesurer très rapidement les échantillons. L'échantillon est fixé dans l'élément de mesure correspondant hors de l'appareil, cette opération peut donc être effectuée pendant la mesure d'un autre échantillon.

Plage de rigidité

La très haute résolution, inégalée, de la mesure de la force et de la longueur, ainsi que les plages maximales et minimales très élevées de celles-ci permettent de mesurer des échantillons d'une rigidité comprise dans une plage de plus de 6 décades. Ceci permet de mesurer par exemple un échantillon de PMMA en cisaillement (fig. 2).

Plage de fréquence

La plage de fréquence est de 6 décades. Les échantillons peuvent être réellement mesurés du mHz au kHz. La méthode la plus précise est la mesure isotherme d'une série de fréquences. Les effets des gradients de température, qui résultent de la capacité calorifique et de la conductivité thermique finale sont ainsi largement éliminés. Cette technique de mesure est très intéressante si de hautes fréquences permettant des mesures très rapides sont disponibles. L'emploi de faibles fréquences est également possible mais nécessite de très long temps de mesure.

Mesure de la force et du déplacement

METTLER TOLEDO emploie de nouvelles méthodes pour la mesure des grandeurs réelles. Le module est déterminé de la manière suivante :



Figure 1: Le dernier développement de METTLER TOLEDO, l'appareil d'analyse mécanique dynamique DMA/SDTA861^e

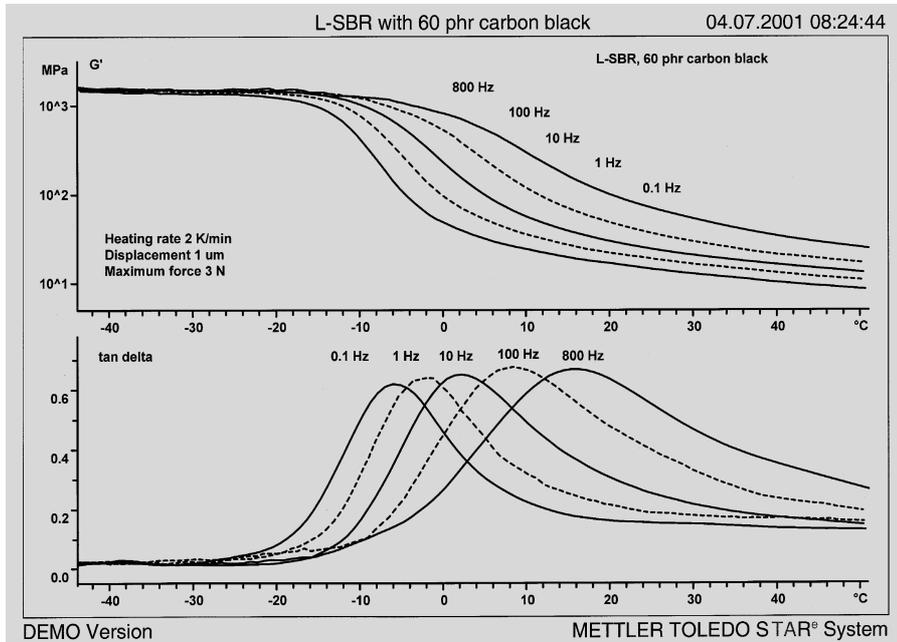


Figure 2: PMMA mesuré en cisaillement

$$E \text{ ou } G = \frac{F_A}{L_A} \cdot g$$

F_A / L_A : rigidité

F_A : amplitude de la force

L_A : amplitude de la longueur

g : facteur géométrique (en fonction de la géométrie de l'échantillon et du mode de déformation)

Le DMA/SDTA861^e mesure non seulement le déplacement mais aussi la force, ce qui était réservé jusqu'à présent aux grandes machines coûteuses d'essai de matériaux.

Ajustage de la température

La technologie SDTA[®], déjà employée avec succès en TGA et en TMA, permet non seulement d'ajuster les températures à l'aide de la température de fusion de métaux/substances purs mais aussi de saisir avec une grande précision la température de l'échantillon.

Logiciel

Le logiciel STAR[®] V7.0 met à disposition des outils adaptés à l'appareil :

- élaboration de méthodes en monofréquence, multifréquence et série de fréquences ;
- représentation logarithmique ;
- exploitation en différentes représentations logarithmiques (log-log, linéaire-log, log-linéaire) ;
- Courbes maîtresses (superposition temps – température) .

Caractéristiques du DMA/SDTA861^e en bref:

• Plage de température	-150 ... 500 °C
• Mesure de la force	piézocristal
• Plage de mesure de la force	1 mN ... 40 N
• Mesure de la longueur	LVDT
• Plage de mesure dynamique de la longueur	10 nm ... 2 mm
• Plage de fréquence	1 mHz ... 1000 Hz
• Dimensions maximales de l'échantillon	
flexion	5 x 15 x 100 mm
traction	2 x 7 x 18 mm
cisaillement	3 x 18 mm (diamètre)
compression	15 x 15 mm (diamètre)
• Fixation externe de l'échantillon	dans des éléments de mesure démontables
Options:	
• Plages de mesure de la force	12, 18, 40 N
• fréquence maximale	200, 1000 Hz
• Plages de rigidité	4, 6 décades
• Contrôleur de gaz	changement de gaz et/ou débit régulé du gaz

Détermination de la teneur en fibres de matériaux composites à l'aide de la thermogravimétrie

Dr. B. Benzler, Applikationslabor METTLER TOLEDO, Giessen

Introduction

Afin d'améliorer les propriétés techniques des matériaux synthétiques, ceux-ci sont souvent chargés ou renforcés des matériaux les plus divers. Des charges ou des renforts organiques (fibres de bois par exemple) augmentent la rigidité d'un matériau synthétique. L'emploi de fibres permet de multiplier non seulement la rigidité mais aussi la résistance. Outre les fibres organiques naturelles telles que les fibres de jute et de sisal, les fibres synthétiques inorganiques (fibres de verre et de carbone, etc.) et les fibres synthétiques organiques (aramide par exemple) en particulier sont largement employées pour le renforcement des matériaux. Les fibres aramide sont constituées de poly-p-phénylène téraphthalamide et se distinguent par leur haute résistance à la traction et par leur température de décomposition relativement élevée, de 550 °C environ.

Les thermoplastiques renforcés de fibres de verre sont de plus en plus employés pour les pièces techniques : il peuvent être mis en oeuvre par injection ou par extrusion, ils présentent d'excellentes propriétés mécaniques et leurs applications sont multiples (construction automobile, instruments de précision, électrotechnique, etc.).

Les produits renforcés de fibres aramide sont employés par exemple pour les tuyaux à haute pression, les courroies, les gilets pare-balles.

Le contrôle de qualité de tels matériaux composites consiste tout d'abord au contrôle de la teneur en matériau fibreux. La thermogravimétrie permet d'effectuer facilement ce contrôle, comme le montrent les deux exemples décrits ci-dessous.

La thermogravimétrie (TG) ou l'analyse thermogravimétrique (TGA) consiste en la mesure de la masse d'un échantillon lorsque la température augmente, généralement de façon linéaire, sous une atmosphère contrôlée. Nos exemples traitent de l'évolution de la masse par décomposition pyrolytique sous azote de matériaux synthétiques.

Exemple 1: Polyamide PA 6 renforcé de fibres de verre

11 mg d'un échantillon de PA 6 non renforcé et d'un échantillon de PA 6 renforcé de fibres de verre à contrôler sont mesurés en TGA dans les conditions suivantes :

- Appareil: Thermobalance TGA/SDTA851^e système STAR^e
- Vitesse de chauffe: 10 K/min
- Plage de température: 25 à 800 °C
- Atmosphère: azote; 50 ml/min.

Les courbes expérimentales obtenues et leur exploitation sont représentées sur la figure 1.

L'échantillon de PA 6 non renforcé perd approximativement 2.5 % de sa masse vers 200 °C. Il s'agit de la perte d'humidité classique pour le polyamide. Une décomposition pratiquement totale de l'échantillon a lieu entre 400 et 500 °C, c.-à-d. la dégradation est de pratiquement 100%.

Comme prévu, l'échantillon renforcé présente des effets analogues, mais diminués de la fraction de fibres. Il reste un résidu de 24,5 %, qui correspond au pourcentage de fibres dans l'échantillon.

La détermination de la teneur en fibres est ainsi simple car le matériau de renfort (fibres de verre) ne se dégrade pas dans les conditions expérimentales choisies et constitue le résidu alors que le matériau synthétique est totalement décomposé.

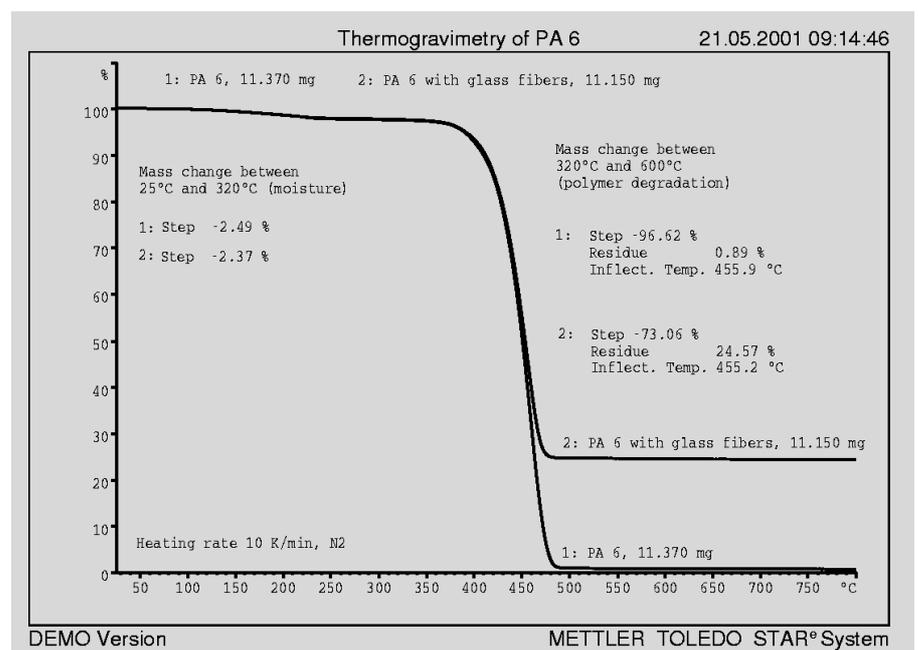


Figure 1: Thermogravimétrie du polyamide 6 avec et sans fibres de verre.

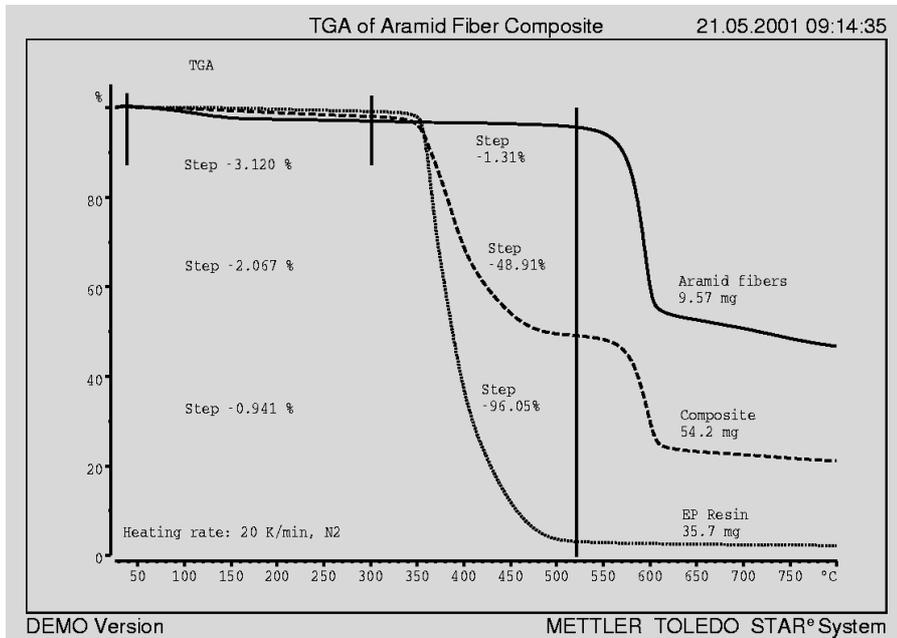


Figure 2: TGA d'un composite résine époxy-aramide (au centre). Courbe du haut : fibres d'aramide seules, courbe du bas : résine époxy seule.

Exemple 2: résine renforcée de fibres d'aramide

Les conditions des mesures thermogravimétriques des composants isolés, résine et tissu aramide, et du composite sont analogues à celles employées dans l'exemple 1:

- Appareil: Thermobalance TGA/SDTA851^e système STAR^e
- Vitesse de chauffe: 10 K/min
- Plage de température: 25 à 800 °C
- Atmosphère: azote; 200 ml/min.

Contrairement aux fibres de verre de l'exemple 1, l'aramide se décompose. Les courbes TGA de la figure 2 doivent donc être interprétées de la façon suivante : La résine pure perd un peu d'humidité puis est pyrolysée en une étape entre 300 et 520 °C.

Le tissu aramide perd 3.1 % d'humidité. La perte de masse entre 300 et 520 °C ne se monte qu'à 1.3 %. La décomposition a lieu au-dessus de 520 °C.

Le matériau composite présente après une petite perte de masse de 2 % environ en raison de la perte d'humidité une évolu-

tion en deux étapes comme on pouvait le prévoir. DB de la dernière colonne signifie "dry basis", c.-à-d. rapporté à la teneur sèche à 300 °C.

La teneur en résine de la substance composite sèche est donc de :

$$\text{teneur en résine} = \frac{49.94\% - 1.35\%}{0.9696 - 0.0135} = 50.82\%$$

Humidité : 2.1 %, résine : 49.8 % d'où la différence par rapport à 100 % : fibres d'aramide : 48.1 %.

La teneur en aramide aurait pu être également calculée à partir du palier entre 520 et 640 °C, ou à partir du résidu à 640 °C. Le résultat serait toutefois moins précis car la pyrolyse de l'aramide évolue probablement différemment en présence de résine époxy.

Conclusion

Ces exemples montrent que les teneurs en résine et en fibres des matériaux composites peuvent rapidement être déterminées avec une grande précision. La plage de température de la décomposition fournit des informations qualitatives supplémentaires sur l'identité des composants.

Echantillon	Paliers thermogravimétriques en %		
	RT...300 °C	300...520 °C	300...520 °C, DB
Fibres aramide	3.12	1.31	1.35
Composite	2.07	48.91	49.94
Résine pure	0.94	96.05	96.96

Etude du comportement de ségrégation des différents composants du mortier à l'aide de la TGA/SDTA

Roger Zurbruggen, Elotex AG, Industriestr. 17a, CH-6203 Sempach Station

Introduction

Les principaux composants des mélanges de mortier peuvent être répartis en deux groupes : les "liants réactifs" et les "charges inertes". Les liants minéraux sont généralement des ciments (ciment Portland ou ciment alumineux fondu), des anhydrites et/ou des semi-hydrates qui s'hydratent avec l'eau à gâcher. Ces hydrates forment une matrice solide qui confère au mortier la cohésion nécessaire. Les charges employées sont des sables siliceux ou riches en carbonates et/ou leur poussière. D'autres composants éventuels du mortier sont des liants hydrauliques, du verre, des charges légères et un grand nombre d'additifs organiques comme les éthers cellulosiques et les poudres de dispersion.

Le mortier frais est réalisé par addition d'eau. Il doit avoir une consistance correspondant à son application. Dans le cas d'une colle pour carreaux muraux, la résistance au cisaillement et la viscosité doivent être plutôt élevées. Les conditions rhéologiques sont totalement opposées pour les enduits de sols autonivelants. Dans ces deux cas extrêmes, le mortier doit rester homogène, c.-à-d. la sédimentation des gros composants minéraux ne doit pas être trop importante, l'eau contenant des parties solides dissoutes ou en dispersion ne doit pas se trouver trop à la surface.

Cette ségrégation du mortier frais peut être étudiée quantitativement à l'aide de la TGA/SDTA, la détermination est illustrée par l'exemple d'une formulation très simple de colle pour carreaux.

Préparation de l'échantillon

La colle pour carreaux est constituée de 40 % de ciment Portland (CEM I 52.5 R, JCF, Wildeg), 59.6 % de sable siliceux (0.1-0.3 mm, Zimmerli Mineralwerke, Zürich) et de 0.4 % d'hydroxy-éthyl-méthyl-cellulose (MHEC 15000 PFF d'Aqualon). 100 g de ce mélange sec est gâché avec 23 g d'eau et appliqué à l'aide

d'une spatule crantée (6x6x6 mm) sur une dalle en béton. Un carreau de céramique de 50x50 mm est posé après cinq minutes et une charge de 2 kg appliquée, la couche de mortier ayant été comprimé à 1.6 mm.

Le carreau a été retiré après le durcissement du mortier et des échantillons ont été réalisés le long de la verticale, du carreau jusqu'au support en béton. Les rapports du poids d'un échantillon au poids total de tous les échantillons permet d'estimer approximativement la distance le long du profil de 1.6 mm.

Mesure avec la TGA/SDTA851^e

Les courbes TGA présentent trois paliers significatifs de perte de poids. Le premier à 100 °C environ est lié au séchage (eau résiduelle dans les capillaires) et/ou à la déshydratation de l'ettringite. En raison de cette incertitude dans l'interprétation, ce premier palier n'est pas exploité ici. Le deuxième palier à 450 °C résulte de la déshydratation du Ca(OH)₂ (portlandite). On observe la teneur réduite en portland-

ite dans la formulation contenant du MHEC. Ceci signifie un taux d'hydratation réduit, probablement en liaison avec l'action retardatrice de prise de l'éther cellulosique. Le troisième palier de perte de poids à 700 °C environ peut être expliqué par la décarbonatation du CaCO₃. Ce carbonate n'est toutefois pas contenu dans le mélange d'origine et doit donc provenir d'une réaction de carbonatation. Le fait que la teneur en carbonate soit corrélée à la teneur en portlandite et ait tendance à augmenter vers le support en béton le confirme.

Les courbes SDTA montrent que les trois paliers de perte de poids correspondent à des processus endothermiques. On observe de plus un processus exothermique à 260 °C environ et un autre processus endothermique à 570 °C. Ces deux pics correspondent respectivement à la décomposition fortement exothermique du MHEC et à la transformation solide-solide du quartz. Les pourcentages de MHEC et de quartz peuvent donc être déterminés quantitativement à partir du signal SDTA.

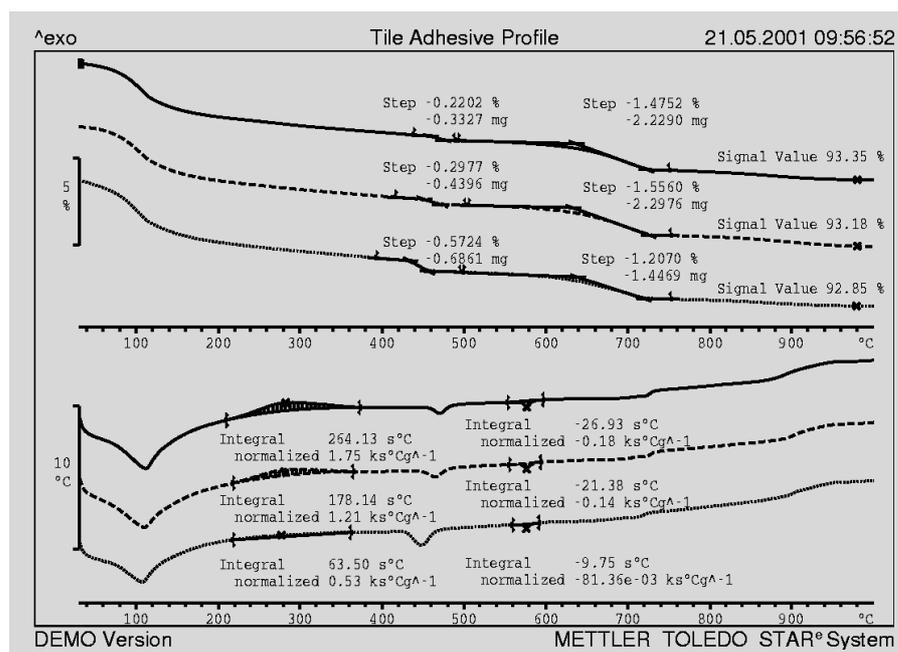


Figure 1 : Courbes TGA et SDTA de trois échantillons. Les pointillés représentent les résultats d'une analyse TGA d'un mortier de référence sans MHEC, uniquement constitué de ciment Portland et de sable siliceux. Les 5 échantillons sont représentés par l'échantillon supérieur, au contact du carreau (ligne continue) et celui au centre de la couche de mortier (tirets).

La décomposition du MHEC entraîne également une perte de poids. Dans le cas de petites quantités de MHEC (dans le cas présent 0.4 %) ce palier de perte de poids est totalement superposé par le séchage et par la déshydratation de l'ettringite. Dans ce cas, seule l'exploitation quantitative du pic SDTA exothermique permet d'obtenir des informations fiables sur la teneur en MHEC. Une courbe d'étalonnage doit toutefois avoir été réalisée au préalable avec des échantillons de différentes teneurs connues en MHEC. Une telle courbe d'étalonnage permet de convertir les faibles endothermies de la transition du quartz α au quartz β à 573 °C en une donnée quantitative.

Quantification des teneurs en MHEC et en quartz à l'aide des courbes d'étalonnage

Les courbes d'étalonnage sont déterminées à partir de la mesure d'échantillons de différentes teneurs connues des composants en cause. La figure 2 montre l'exemple de courbes SDTA de 6 échantillons avec différentes teneurs en quartz.

Si la teneur en quartz est tracée en fonction de la surface du pic SDTA rapportée au poids de l'échantillon, on obtient la courbe d'étalonnage représentée sur la figure 3, permettant la détermination de la teneur en quartz à partir des données SDTA. Des résidus organiques brûlent très fréquemment pendant la première montée

en température, avec une enthalpie de combustion nettement supérieure aux 8 J/g libérés par la transformation solide-solide du quartz. La détermination de la surface du pic SDTA correspondant à la transition du quartz α en quartz β est donc difficile même pour des teneurs en quartz de plus de 50 %. Pour déterminer de la teneur en quartz, il faut donc effectuer une deuxième mesure sur chaque échantillon, si possible avec la vitesse de chauffe employée pour l'établissement de la courbe d'étalonnage.

Dans le présent exemple, chaque échantillon a d'abord été mesuré de 30...1000 °C à 10 K/min à l'air (50 ml/min). Pour la détermination du quartz, les cendres de la première mesure ont été une nouvelle fois chauffées de 500...620 °C à 10 K/min sous azote N_2 (50 ml/min).

Il est de plus important de remarquer que chaque type de quartz a une courbe d'étalonnage spécifique mais reproductible. Une courbe d'étalonnage ne doit donc jamais être employée pour la quantification d'un autre quartz.

La figure 4 montre la courbe d'étalonnage du mortier avec différentes teneurs en MHEC. Cette courbe a été déterminée de la même manière que la courbe d'étalonnage de la teneur en quartz. Les coefficients de corrélation des deux courbes d'étalonnage sont de 0.99.

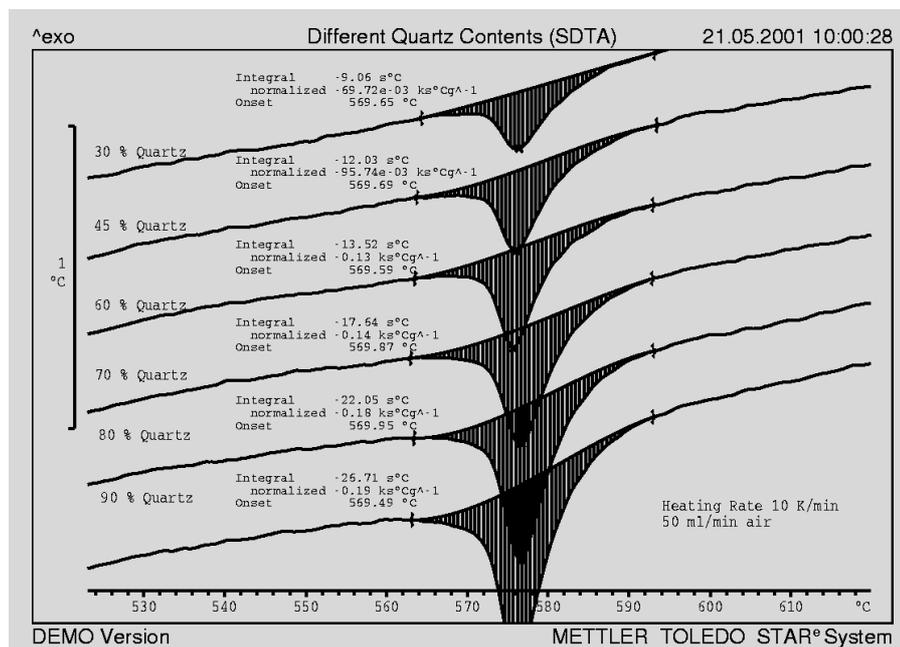


Figure 2: Courbes SDTA de six mélanges secs avec des proportions quartz-ciment connues. Les intégrales sont toutes calculées sur la même plage de température.

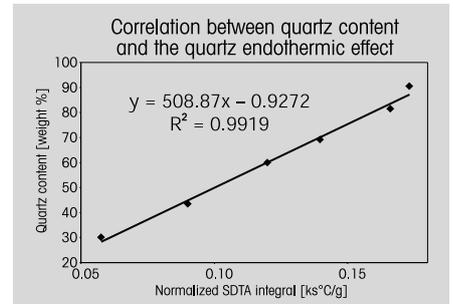


Figure 3: Courbe d'étalonnage pour la détermination de la teneur en quartz obtenue à partir des surfaces des pics SDTA.

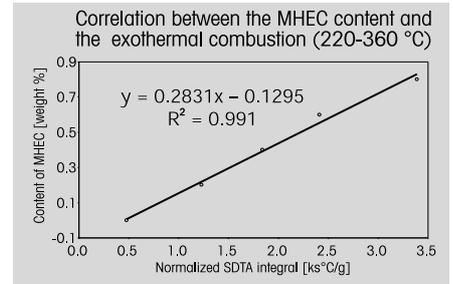


Figure 4: Courbe d'étalonnage pour la détermination de la teneur en MHEC à partir des mesures SDTA.

Ségrégation des différents composants du mortier

Si l'on trace les teneurs déterminées à partir des 5 courbes TGA/SDTA en MHEC, portlandite, carbonate de Ca, sable siliceux et ciment Portland en fonction de la position de l'échantillon le long d'une coupe verticale dans la colle d'une épaisseur de 1,6 mm, on obtient les courbes représentées sur les figures 5, 6 et 7.

La courbe de répartition du MHEC (fig. 5) montre une nette concentration près du carreau et près du support en béton. Il y a fondamentalement plusieurs mécanismes de fractionnement : l'activité superficielle du MHEC de stabilisation des pores pourrait entraîner une concentration du MHEC à la surface du mortier dès la pose du carreau. Le MHEC est d'autre part dissout dans l'eau du mortier et migre vers le front d'évaporation avec l'eau des pores (surface du mortier avant la pose du carreau) ou vers le carreau de céramique poreux et le support en béton, tous les deux aspirant les matériaux de liaison.

Les teneurs en sable siliceux et en ciment Portland varient de façon complémentaire l'une par rapport à l'autre dans la plage des 6 % en masse, aucune concentration nettement marquée n'étant toutefois révélée (fig. 6). La haute viscosité du mortier frais empêche apparemment une sédimentation du sable siliceux. Etant donné

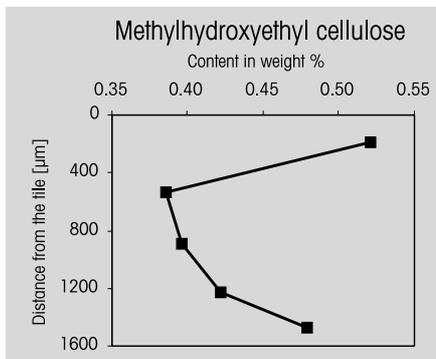


Figure 5: Evolution de la teneur en MHEC dans une colle pour carreau.

que les cendres de tous les échantillons sont comprises entre 92,7 et 93,6 % en masse, une concentration en sable siliceux agit pratiquement directement sur la concentration du deuxième composant principal, le ciment.

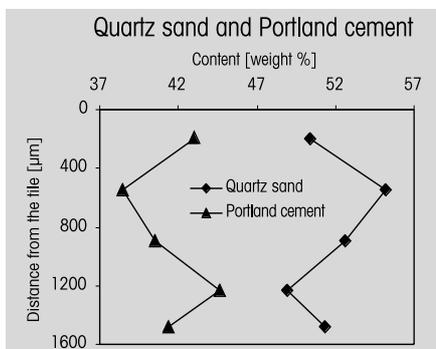


Figure 6: Evolution des teneurs en quartz et en ciment Portland dans une colle pour carreau.

Si l'on considère les répartitions du $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et du CaCO_3 (fig. 7), on constate une légère augmentation des deux phases vers le support en béton. Les concentrations en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et en CaCO_3 peuvent provenir d'une part de la concentration primaire en ciment et d'autre part de taux différents d'hydratation et de carbonatation. Une complication additionnelle dans l'interprétation est qu'une carbonatation agit sur la teneur en $\text{Ca}(\text{OH})_2$, celle-ci ne devant toutefois pas être partout de la même importance. On constate néanmoins un parallèle entre les quantités de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et de CaCO_3 , ce qui signifie que l'hydratation et la carbonatation vont de paire. Le fait que les courbes de répartition du $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et du CaCO_3 ne correspondent pas exactement à celle du ciment indique des taux d'hydratation localement différents.

Les teneurs des différents composants du mortier en fonction de la profondeur permettent de déterminer par la moyenne pondérale les pourcentages en masse des

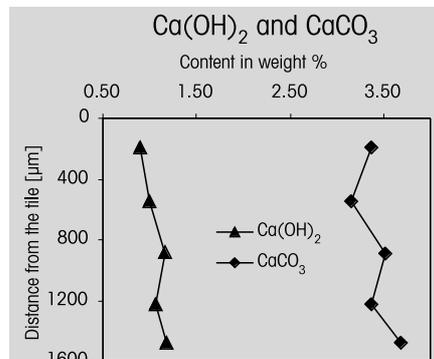


Figure 7: Evolution de la teneur en portlandite et en carbonate de calcium dans une colle pour carreau.

différents composants du mélange initial du mortier. Le facteur pondéral employé pour chaque échantillon pour le calcul de la moyenne est le rapport du poids de l'échantillon au poids total de tous les échantillons. Les mesures TGA/SDTA présentées ici ont permis de déterminer la composition du mélange initial du mortier suivante : 0,44 % de MHEC, 41,5 % de ciment et 51,7 % de sable siliceux. Le reste correspond à l'eau interstitielle et à l' H_2O et au CO_2 liés des différents hydrates et carbonates. Selon la composition connue du mélange sec, le mortier durci devrait contenir 0,38 % de MHEC, 38 % de ciment et 56 % de sable siliceux. La comparaison avec les valeurs déterminées par les mesures de TGA/SDTA montrent dans le cas du MHEC un écart absolu de 16 % et dans les cas du ciment et du quartz un écart de 10 % environ. Compte tenu du petit pourcentage de MHEC, ces résultats peuvent être considérés comme suffisamment exacts.

Conclusion

Plusieurs échantillons ont été prélevés à différentes profondeurs d'un mortier durci pour étudier la ségrégation à l'état frais du mortier. Les compositions des échantillons ont été déterminées quantitativement par TGA/SDTA, la répartition hétérogène des différents composants du mortier a pu ainsi être établie en fonction de la profondeur.

Les hydrates (portlandite par ex.) et les carbonates peuvent être quantifiés stoechiométriquement par les variations respectives de poids de la déshydratation/décarbonatation. En principe, des additifs organiques comme la hydroxy-éthyl-méthyl-cellulose (MHEC) peuvent être également quantifiés par leur variation de poids lors de la réaction exothermique de combustion. Les pourcentages pondé-

raux des additifs organiques sont toutefois souvent faibles et les paliers de perte de poids correspondants sont cachés par les réactions de déshydratation des différents hydrates (phases C-S-H ?). Dans le cas présent, la forte décomposition exothermique de la quantité relativement faible de MHEC, de 0,4 %, génère toutefois un signal SDTA net. La courbe d'étalonnage établie au préalable permet de déterminer la teneur en MHEC avec une précision suffisante à partir de la surface du pic SDTA, même dans le cas de faibles quantités.

Les charges de quartz et les ciments sont stables thermiquement dans la plage de température considérée et constituent les cendres. La teneur en quartz peut être quantifiée à partir de la transformation endothermique du quartz α en quartz β à 573 °C à l'aide d'une courbe d'étalonnage. La teneur en ciment est obtenue à partir de la différence entre les cendres et la teneur en quartz.

L'évolution des teneurs en fonction de la profondeur, établie à partir des mesures TGA/SDTA des différents composants du mortier, a permis en outre de mettre en évidence les répartitions hétérogènes des substances, telles que les concentrations de MHEC près du carreau et près du support en béton.

Dans l'ensemble, la méthode TGA/SDTA est donc très bien adaptée à l'analyse du mortier durci. Si les systèmes de mortier ne sont pas trop compliqués, tous les principaux composants peuvent être déterminés quantitativement ou semi-quantitativement. Les concentrations inhomogènes peuvent être de plus mises en évidence, il est alors possible d'en déduire des informations sur les différents processus de fragmentation aussi bien dans le mortier frais (sédimentation, activité superficielle et migration avec l'eau interstitielle) qu'après la prise (taux d'hydratation et de carbonatation différents localement).

Remerciements

Je remercie Monsieur Thomas Armbruster (Université de Berne) pour tous les intéressants entretiens techniques que nous avons eus. Toutes les mesures ont été effectuées avec un TGA/SDTA851° de METTLER TOLEDO au laboratoire de recherche et développement de la société Elotex AG de Sempach Station.

Détermination de la cristallinité des polymères à partir des mesures DSC

Dr. Markus Schubnell

Introduction

Un grand nombre de polymères peuvent former des structures cristallines, dans lesquels des parties de macromolécules sont parallèles. Contrairement aux substances de faibles poids moléculaires, le taux de cristallinité atteint dans les polymères est nettement inférieur à 100 pourcent et dépend de la structure moléculaire. Outre les cristallites, il se forme également dans ce type de matériau des zones amorphes (non ordonnées). En raison des différences de mobilité moléculaire, deux types de zone amorphe sont différenciés dans les polymères semi-cristallins. Les zones amorphes avec une grande mobilité moléculaire se trouvent entre les cristallites. Elles définissent la hauteur du palier de la transition vitreuse. A la limite des cristallites, se trouvent les zones amorphes rigides, qui présentent une structure amorphe mais qui ne participent pas à la transition vitreuse en raison de la mobilité réduite des molécules (voir également UserCom 11). La température, la rapidité et le taux de cristallisation dépendent de la structure moléculaire de l'échantillon.

La taille des cristallites générés pendant la cristallisation dépend de la facilité qu'ont les chaînes polymériques à s'ordonner dans la structure cristalline. En général, la mobilité des chaînes polymériques est plus faible aux basses températures ; en conséquence, seuls de petits cristallites moins stables se forment. Ces cristallites ont un point de fusion plus faible. Aux températures plus élevées, la mobilité des molécules est plus importante et de gros cristallites ayant moins de défauts peuvent se former, leur température de fusion est également plus élevée. La courbe de fusion des polymères semi-cristallins contient ainsi des informations sur la répartition des tailles des

cristallites contenus dans le matériau. Si l'enthalpie de fusion d'un matériau 100 pourcent cristallin ($\Delta H_{f100\%}$) est connue, le taux de cristallinité peut être calculé à partir de la surface du pic de fusion. Le tableau 1 présente les valeurs classiques d'enthalpie de fusion d'échantillons totalement cristallins de quelques matériaux.

Des études de cristallinité de polymères semi-cristallins peuvent être effectuées par DSC. Nous nous proposons dans cet article de présenter une méthode simple à ce sujet.

Détermination du taux de cristallinité à partir des courbes DSC

La figure 1 montre les courbes de fusion d'échantillons de polyéthylène (PE-HD, Lupolen), de polyamide 6 (PA6, duréthane) et de polyéthylène téréphtalate (PET). Ces trois échantillons montrent des comportements à la fusion très différents. Le point de fusion du PA6 débute à 190 °C environ et s'étend sur 40 °C environ. En comparaison, le PE-HD présente un très large pic de fusion, qui débute à une température inférieure à 60 °C et prend fin à 150 °C. Contrairement à ces deux courbes, la courbe de mesure du PET présente un pic exothermique avant le pic endothermique de fusion. Ce pic provient de la post-cristallisation du matériau amorphe.

Comme il l'a déjà été mentionné ci-dessus, la cristallinité initiale est déterminée à partir de la comparaison de la chaleur de fusion mesurée, ΔH_f , à celle d'un échantillon 100 % cristallin, $\Delta H_{f100\%}$. Le taux de cristallinité α est obtenu à l'aide de l'équation

$$\alpha = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f100\%}}$$

Les problèmes qui se posent sont :

- la connaissance de $\Delta H_{f100\%}$;
- le choix des limites d'intégration pour la détermination de la chaleur de fusion ;
- le choix de la ligne de base pour la détermination de ΔH_f ;
- les éventuels changements structuraux lors de la mesure .

L'enthalpie de fusion $\Delta H_{f100\%}$ est la différence entre les courbes d'enthalpie du matériau amorphe et du matériau purement cristallin. $\Delta H_{f100\%}$ est rarement directement accessible expérimentalement mais est calculée à partir des données structurales des cristaux mesurées par diffraction des rayons X. En général, $\Delta H_{f100\%}$ est une fonction de la température. Les données théoriques pour le PET sont représentées sur la figure 2 à titre d'exemple, pour montrer la dépendance de l'enthalpie de fusion et de la température.

Matériau	$\Delta H_{f100\%}$ (J/g)
PE-LD, polyéthylène basse densité	293
PE-HD, polyéthylène haute densité	293
PET, polyéthylène téréphtalate	140
PP, polypropylène	207
PA6, polyamide 6	230
PA66, polyamide 66	255
PTFE, polytétrafluoroéthylène	82

Tableau 1 : Enthalpies de fusion de quelques thermoplastiques.

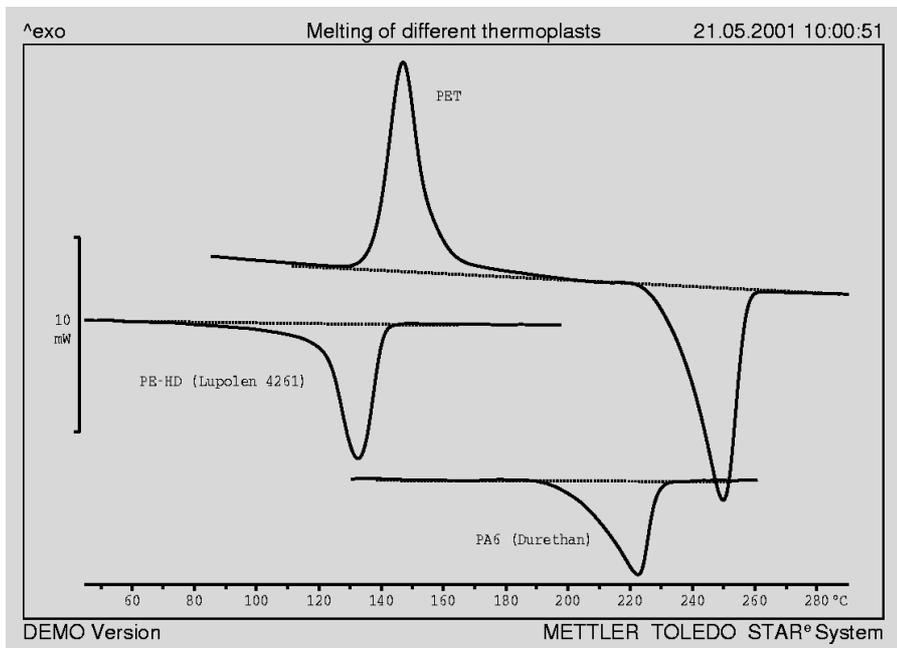


Figure 1: Courbes de fusion du PET, du PE-HD (Lupolen) et du PA6 (duréthane).

Toutefois, la dépendance de l'enthalpie de fusion et de la température est souvent si petite comparée à la précision de mesure dans la plage de température étudiée qu'elle peut être négligée. Une valeur constante de $\Delta H_{f100\%}$ est donc généralement employée (voir tableau 1).

La zone de fusion doit être complètement saisie pour la détermination de l'enthalpie de fusion. Les limites d'intégration doivent être définies en conséquence. Ceci peut ne pas être facile pour les polymères comme les polyéthylènes qui ont une très large zone de fusion. Dans de tels cas, l'échantillon doit être mesuré sur une plage de température aussi large que possible et les limites d'intégration doivent être définies immédiatement après la température de transition vitreuse (dans la mesure où celle-ci peut être détectée) jusqu'au fondu. Outre les limites d'intégration, le choix de la ligne de base joue également un rôle important. A cela

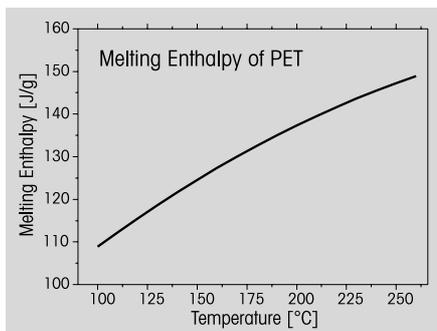


Figure 2: Enthalpie de fusion du PET calculée en fonction de la température.

s'ajoute la difficulté engendrée par la superposition du pic endothermique de fusion par le pic exothermique généré par la recristallisation ou la cristallisation à froid. Un polymère amorphe peut cristalliser immédiatement après la transition vitreuse. Il est toutefois également possible que de petits cristallites, qui peuvent recristalliser dans certaines conditions, fondent à ces basses températures, comme le montre la figure 3. Le flux de chaleur mesuré en DSC correspond dans tous les cas à la différence entre les processus de

cristallisation et de fusion. La température à laquelle cette différence s'écarte de façon significative de la ligne de base pour former un pic dépend de la structure moléculaire et de la macrostructure présente dans le matériau.

Afin de déterminer le taux de cristallinité initial, le point de fusion doit être analysé même pour les matériaux qui recristallisent. Les quantités de chaleur résultant de la recristallisation doivent être déduites de la chaleur totale de fusion. La manière la plus simple est d'intégrer sur l'ensemble de la zone de cristallisation et de fusion. Une extrapolation linéaire de la courbe de mesure dans la zone de fusion (c.-à-d. aux températures au-dessus du point de fusion) est prise comme ligne de base. Cette méthode est illustrée sur la fig. 3.

Conclusion

Le taux de cristallinité d'un échantillon est estimé à partir de son comportement à la fusion. Il se pose toutefois le problème de l'enthalpie de fusion d'un échantillon de référence fictif 100 % cristallin. De plus, le choix de la ligne de base et des limites d'intégration jouent un rôle important dans les résultats. Afin d'obtenir des résultats reproductibles, il est conseillé d'extrapoler la ligne de base dans la zone du fondu jusque dans la zone immédiatement après la transition vitreuse.

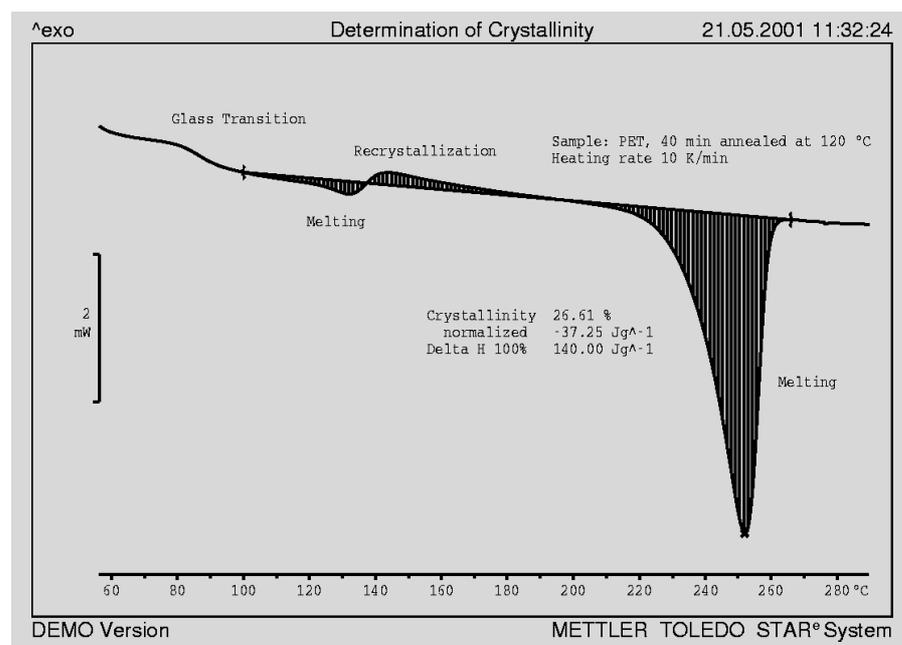


Figure 3: Détermination du taux de cristallinité initiale des matériaux semi-cristallins. Les petits cristallites fondent immédiatement après la température de transition vitreuse et recristallisent en cristallites plus gros et plus stables, ces derniers fondant à des températures plus élevées. L'échantillon (PET) a été totalement fondu puis soumis à 120 °C pendant 40 minutes avant la mesure.

Caractérisation par DSC de la répartition des ramifications courtes dans le polyéthylène (PE)

D. DAoust, J.J. BIEBUYCK, V. STEPHENNE and R. LEGRAS, Université Catholique de Louvain (UCL), Laboratoire des hauts polymères, Place Croix du Sud, 1, B – 1348 Louvain-la-Neuve, BELGIUM

Introduction [1 – 9]

Les abréviations suivantes sont employées dans cet article :

- MMD Molar Mass Distribution
Distribution de la masse molaire
- SCBD Short Chain Branching Distribution
Distribution des ramifications courtes
- SCB Short Chain Branching
Ramification courte
- TREF Temperature Rising Elution Fractionation
Fractionnement par élution à température croissante
- SIST Stepwise isothermal Segregation Technique
Ségrégation par paliers isothermes
- SSA Successive Self-Nucleation-Annealing
Succession de cycles de nucléation-recuit

A l'état solide, les propriétés des copolymères éthyléniques et d' α -oléfinés supérieures (1-butène, 1-hexène, 1-octène, 4-méthyl-pentène, ...) sont essentiellement déterminées par la distribution de la masse molaire (MMD) et la distribution des ramifications courtes (SCBD), c'est-à-dire la manière dont le comonomère est distribué au sein des chaînes (distribution intramoléculaire) et entre les chaînes (distribution intermoléculaire). Lorsque ces copolymères sont synthétisés par catalyse au Titane (Ziegler-Natta) ou au Chrome (Phillips), leur MMD et SCBD sont largement hétérogènes, en raison de la présence de plusieurs types de sites actifs sur ce type de catalyseur. La MMD, le type et le taux de comonomère (ou de ramification) peuvent être respectivement caractérisés par chromatographie d'ex-

clusion stérique (ou chromatographie sur gel perméable, GPC) et par résonance magnétique nucléaire (RMN). Des techniques de fractionnement doivent être utilisées pour la détermination de la SCBD. La distribution intermoléculaire du comonomère peut ainsi être déterminée par fractionnement par élution à température croissante (TREF). Cette technique permet une séparation des chaînes, en solution par cristallisation par étapes sur un support inerte, selon les températures de cristallisation des différentes structures moléculaires présentes. Le polymère est dissous dans un solvant adapté, à une température de 130 °C à 140 °C. La solution est alors lentement refroidie jusqu'à température ambiante. La température est ensuite augmentée par étape. Ce type de méthode permet d'obtenir des fractions relativement homogènes, pouvant être analysées par la suite à l'aide des méthodes classiques de caractérisation de la structure moléculaire.

Bien que la TREF ait été employée avec succès, cette technique de fractionnement a pour inconvénients majeurs son coût relativement élevé ainsi que la durée nécessaire à la réalisation complète de l'expérience. C'est pour cette raison que des études ont été effectuées afin de dévelop-

per des méthodes plus rapides et plus simples à l'aide de l'analyse calorimétrique différentielle (en anglais : Differential Scanning Calorimetry; DSC), bien que ces méthodes ne fournissent pas des résultats aussi précis que l'analyse par fractionnement TREF.

Cette étude compare deux méthodes à l'aide desquelles la SCBD peut être estimée par DSC après un traitement thermique adapté. De façon analogue à la technique TREF, la technique de ségrégation par paliers isothermes (SIST) génère un fractionnement par cristallisation lors du refroidissement du polymère fondu. La SIST est essentiellement employée pour le PE. Aucun résultat significatif n'a encore été obtenu pour le polypropylène (PP). La deuxième méthode consiste en la superposition de cycles de nucléation et de recuit. Elle est appelée "Successive Self-Nucleation / Annealing" (SSA). La SSA, plus récente que la SIST, est également employée pour la caractérisation du PE. Une analyse conventionnelle de fusion des polymères a également été effectuée au moyen de la DSC pour comparaison. Des échantillons de trois polyéthylènes ont été employés : un homopolyéthylène et deux copolymères éthylène/1-hexène avec différents teneurs en groupements butyl.

	PE1	PE2	PE3
Densité ^a (g/cm ³)	0.958	0.943	0.933
Taux de SCB ^b /(10000C)	— ^c	25	68
M _n ^c	26000	17900	14800
M _w ^c	161300	214200	205500
M _z ^c	745600	1417600	1460200
H ^d	6.2	12.5	14.1

Tableau 1: Principales caractéristiques des trois PE étudiés.

a : à 23 °C

b : taux de butyl mesuré par RMN-¹³C

c : masses moléculaires moyennes en nombre et en poids (g/mol)

d : indice de polydispersité ($H = M_w/M_n$)

e : sous le seuil de détermination RMN

Conditions expérimentales

Matériaux

Trois polyéthylènes ont été étudiés : un homopolymère essentiellement linéaire polymérisé avec un catalyseur Ziegler-Natta (PE1) et deux PE ramifiés (éthylène-1-hexène), synthétisés par catalyse au Chrome (PE2 et PE3). La densité, le taux de ramifications courtes (SCB) et les masses moléculaires moyennes de ces matériaux sont indiqués dans le tableau 1.

Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Tous les échantillons, d'une masse de 10 mg environ, ont été placés dans un creuset en aluminium (40 µl avec couvercle perforé). Le gaz inerte employé est de l'azote très pur. L'appareil DSC821^e de Mettler Toledo, avec refroidissement à l'azote liquide, a été utilisé pour les mesures.

- Première méthode : analyse DSC conventionnelle. Afin d'éliminer l'histoire thermique des échantillons, chaque échantillon de PE a été maintenu à l'état fondu à 220 °C pendant 10 minutes, refroidi de 220 °C à -20 °C à une vitesse de 10 °C/min, maintenu à 20 °C pendant 2 min puis chauffé jusqu'à 220 °C à une vitesse de 10 °C/min.
- Deuxième méthode : technique de ségrégation par paliers isothermes (SIST) (fig.1). Les échantillons de PE sont fondus pendant 10 minutes à 220 °C puis refroidis à une vitesse de -50 °C/min jusqu'à la première température de cristallisation ($T_c = 130$ °C), cristallisés à cette température pendant 60 minutes puis rapidement refroidis, à 50 °C/min, à la prochaine température de cristallisation, de 5 °C inférieure, température à laquelle ils sont de nouveau cristallisés pendant 60 min. Cette méthode a été répétée jusqu'à une température de 40 °C. Les échantillons ont été ainsi soumis à 19 étapes isothermes. Les échantillons ont été enfin refroidis à -20 °C à 20 °C/min. Les courbes DSC ont été ensuite mesurées entre -20 °C et 220 °C à 5 °C/min.
- Troisième méthode : succession de cycles de nucléation-recuit (SSA) (fig. 2) Les échantillons de PE sont fondus pen-

dant 10 minutes à 220 °C puis refroidis à -20 °C à une vitesse de 10 °C/min afin d'obtenir l'état thermique initial (courbe de référence). Les échantillons ont été ensuite chauffés à 10 °C/min jusqu'à la première température de conditionnement ($T_a = 130$ °C). Ils ont été maintenus pendant 60 min à cette température puis refroidis à -20 °C à une vitesse de 10 °C/min. Après ce premier cycle thermique, les échantillons ont été encore une fois chauffés à 125 °C ($T_a - 5$ °C) à la vitesse de 10 °C/min puis conditionnés pendant 60 min à cette température avant d'être de nouveau refroidis à -20 °C avec la même vitesse de refroidissement de 10 °C/min. Cette méthode a été répétée en diminuant la température de 5 °C par rapport à l'étape précédente. Le programme de température comprend ainsi 19 étapes de conditionnement. Le comportement à la fusion a été enfin déterminé par une mesure DSC à une vitesse de chauffe de 5 °C/min.

Résultats

Les courbes DSC des trois PE, obtenues à partir de la première méthode, sont représentées sur les figures 3a (montée en température) et 3b (refroidissement). Les températures de fusion et de cristallisation (T_m et T_{cc}) ainsi que les enthalpies correspondantes (ΔH_m et ΔH_{cc}) sont indiquées dans le tableau 2.

L'analyse du tableau 1 et des figures 3a et 3b permet de faire quelques remarques intéressantes :

- Les pics de cristallisation et de fusion sont asymétriques.
- Les différences entre les comportements thermiques des matériaux proviennent des différences dans les ramifications et dans leurs répartitions. L'apparition de groupes butyl latéraux dans la chaîne linéaire du PE correspond à un défaut de structure non intégré dans le réseau cristallin. Il en résulte une diminution des températures de fusion T_m et de cristallisation T_{cc} des PE2 et PE3 par rapport aux valeurs du polymère linéaire PE1. La diminution de la température de fusion est en principe indépendante de la longueur des chaînes latérales si celles-ci sont constituées de groupes éthyl ou de groupes plus longs [10]
- L'enthalpie de fusion diminue lorsque le taux de SCB augmente.
- Les trois PE présentent une large plage de fusion et de cristallisation. Les PE2 et PE3 présentent de plus un thermogramme de cristallisation bimodal, le deuxième pic de cristallisation des PE2 et PE3 étant toutefois nettement plus petit que le pic principal. Ce pic à basse température ($T = 78$ °C pour le PE2 et $T = 72$ °C pour le PE3) a toujours été observé dans les copolymères éthyléniques et dépend du taux de SCB : plus le

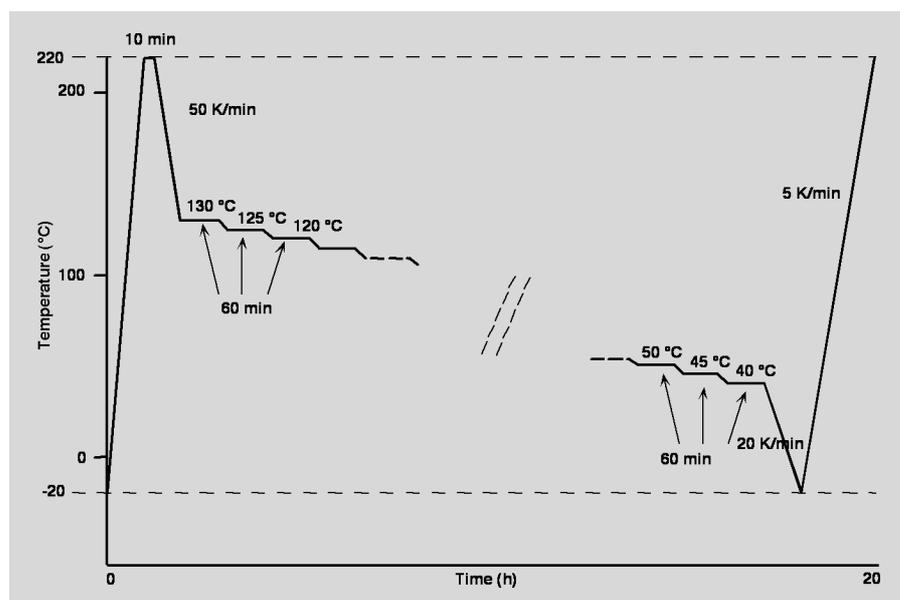


Figure 1: Programme de température employé pour la SIST

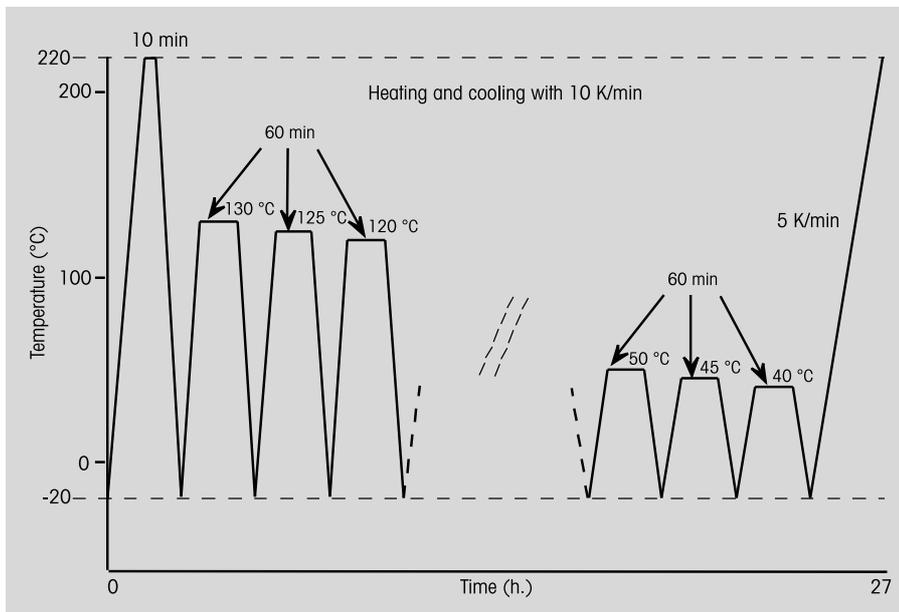


Figure 2: Programme de température employé pour la SSA

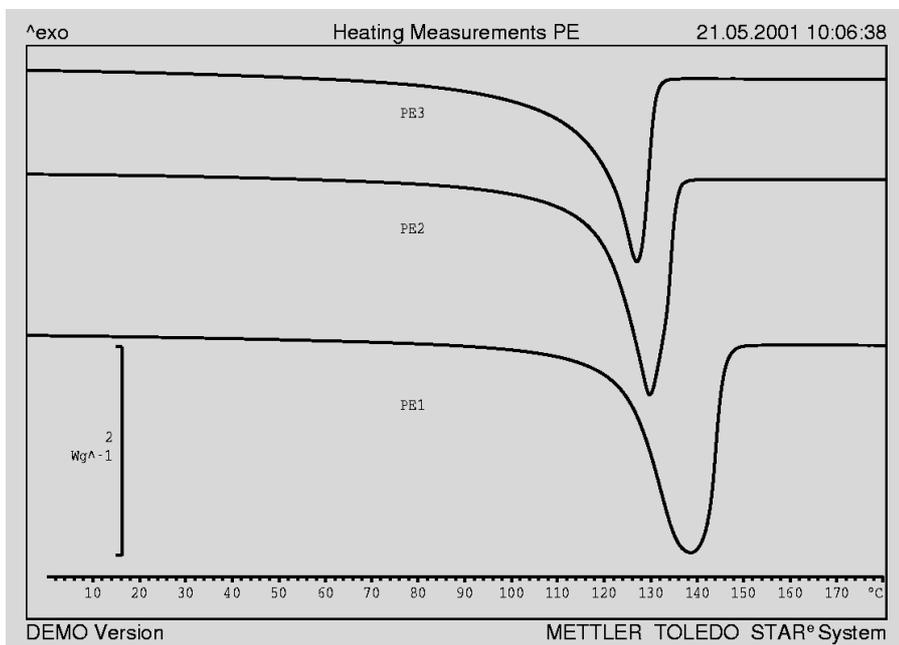


Figure 3a: Mesures DSC des trois PE (montée en température à 10 K/min)

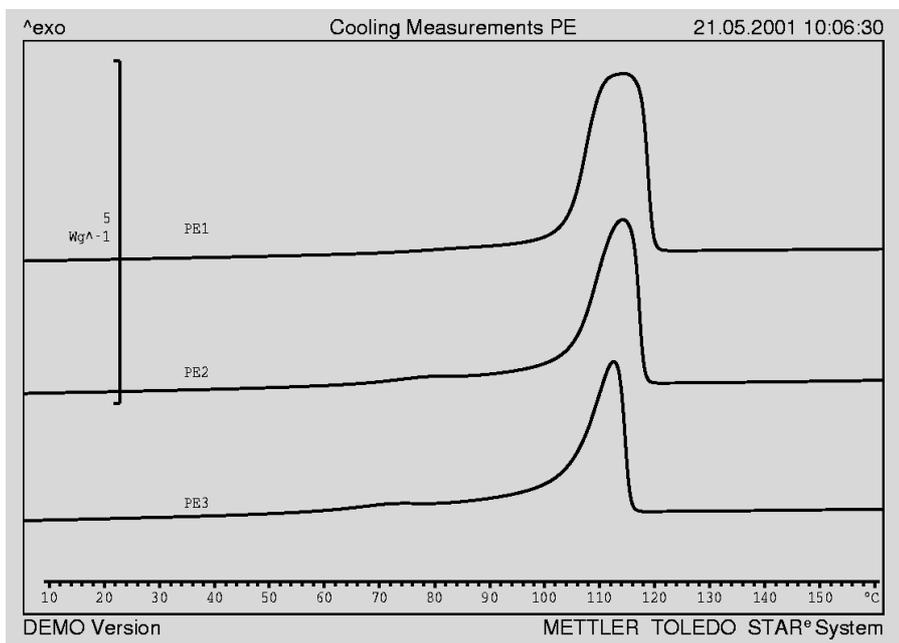


Figure 3b: Mesures DSC des PE étudiés (refroidissement à 10 K/min)

taux de SBC est élevé, plus le pic est décalé vers les basses températures.

- L'allure des thermogrammes de cristallisation et de fusion du PE1 révèle des défauts dans la chaîne (ramifications courtes ou longues), même s'il y en a très peu.

Les traitements SIST et SSA ont été effectués sur les trois PE. Les courbes de fusion correspondantes sont représentées aux figures 4 et 5. Le tableau 3 indique les valeurs d'enthalpie de fusion après les trois traitements (DSC conventionnelle, SIST et SSA). Les traitements SIST et SSA ont permis de séparer les PE en deux classes. Les courbes des copolymères PE2 et PE3 présentent des pics plus ou moins distincts, ce qui n'est pas le cas pour l'homopolymère PE1, comme on pouvait le prévoir.

La différenciation des différents PE après les traitements SIST et SSA est basée sur la différence d'aptitude à la cristallisation résultant de la différence de distribution des ramifications courtes (SCBD). Les pics multiples après les traitements SIST et SSA reflètent donc les différents cristallites générés en fonction de la répartition des groupes butyl aux différentes températures de cristallisation. Les chaînes monomoléculaires avec plusieurs groupes butyl contiennent en fait de petites séquences éthyléniques pouvant cristalliser. Ces chaînes forment alors de fines lamelles cristallines qui fondent à des températures plus basses. Par contre, les chaînes avec peu de groupes butyl ou avec des séquences éthyléniques plus longues fondent à des températures plus élevées. Dans les conditions expérimentales de cette étude, la SSA permet une meilleure séparation que la SIST.

	DSC conventionnelle	SIST	SSA
PE1	216	234	224
PE2	188	186	192
PE3	174	178	166

Tableau 3 : Enthalpie de fusion ΔH_m en J/g des PE1, PE2 et PE3 déterminée après trois traitements thermiques différents.

	T_m (°C)	T_{cc} (°C) Premier pic	T_{cc} (°C) Deuxième pic	ΔH_m (J/g)	ΔH_{cc} (J/g)
PE1	138.0	115.0	-	216	216
PE2	129.0	115.0	80.5	188	183
PE3	126.0	113.5	74.0	174	172

Tableau 2 : Valeurs pour la caractérisation thermique des échantillons PE1, PE2 et PE3, déterminées par l'analyse DSC conventionnelle (première méthode).

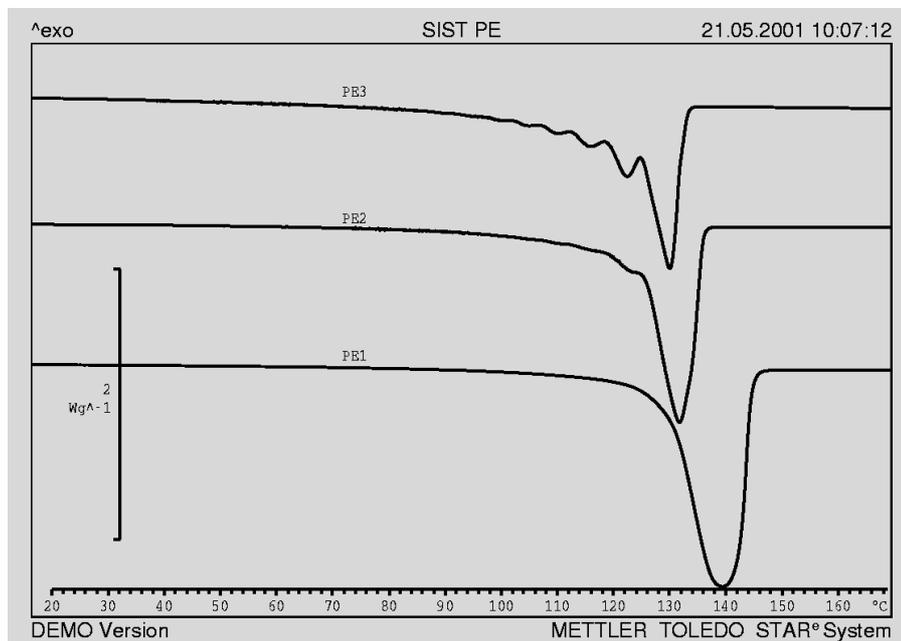


Figure 4: Courbes DSC après le traitement SIST (vitesse de chauffe : 5 K/min).

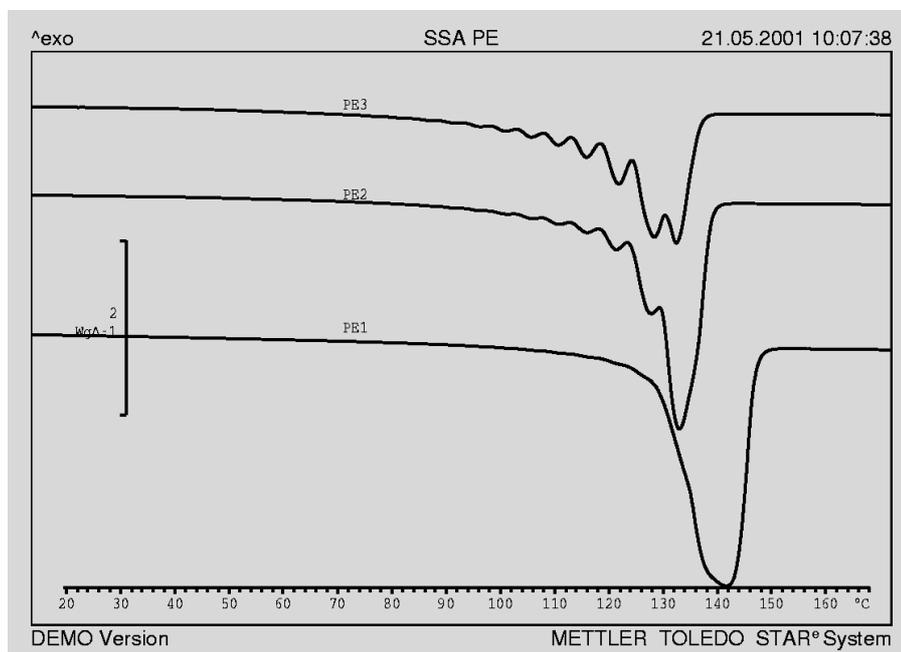


Figure 5: Courbes DSC après le traitement SSA (vitesse de chauffe : 5 K/min).

Conclusion

Les résultats présentés dans cet article montrent que les traitements thermiques SIST ou SSA suivis d'une mesure DSC de PE avec différents taux de SCB fournissent des informations qualitatives sur la structure moléculaire de ces copolymères. Dans les conditions expérimentales employées pour cette étude, le traitement SSA permet d'obtenir un meilleur fractionnement lors de la cristallisation. En tout cas, les analyses SIST et SSA avec la DSC permettent une caractérisation plus rapide des polymères que la TREF.

Remerciements

Les auteurs remercient Madame Béatrice van der Heyden pour la réalisation des mesures DSC.

Bibliographie

- [1] T. Kamiya, N. Ishikawa, S. Kambe, N. Ikegami, H. Nishibu and T. Hattori, *Antec'90*, 871-873.
- [2] D.R. Parikh, B.S. Childress, and G.W. Knight, *Antec'91*, 1543-1545.
- [3] E. Adisson, M. Ribeiro, A. Deffieux, and M. Fontanille, *Polymer*, 1992, volume 33, number 20, 4337-4342.
- [4] M.Y. Keating, and E.F. Mccord, *Thermochemica Acta* 243, 1994, 129-145.
- [5] A.J. Muller, Z.H. Hernandez, M.C. Arnal, and J.J. Sanchez, *Polymer bulletin*, 1997, 39, 465-472.
- [6] A. Hanyu, and R. Wheat, *Antec'98*, 1887-1891.
- [7] C. Vandermiers, J.F. Moucin, P. Damman, and M. Dosiere, *Polymer*, 2000, 41, 2915-2923.
- [8] G. Glokner, *Journal of applied polymer science: Applied polymer symposium* 45, 1990, 1-24.
- [9] V. Stephenne, D. Daoust, G. Debras, M. Dupire, R. Legras, and J. Michel, submitted in *journal of applied polymer science*.
- [10] R.G. Alamo, L. Mandelkern, *Thermochemica Acta* 238, 1994, 155.

TMA/SDTA840: Refroidissement plus rapide entre les mesures

Dr. Markus Schubnell

Introduction

La TMA nécessite un certain temps pour passer de la température finale d'une mesure à la température initiale pour la mesure suivante. Le comportement au refroidissement peut être décrit avec une bonne approximation par une fonction exponentielle, caractérisée par la constante de temps de refroidissement, τ . Si celle-ci est connue, l'équation

$$t_{T_1 \rightarrow T_2} = \tau \cdot [\ln(T_1 - T_0) - \ln(T_2 - T_0)]$$

permet d'évaluer le temps nécessaire au module pour passer de la température T_1 à la température T_2 , T_0 étant la température la plus basse atteinte asymptotiquement. Cette dernière se trouve entre la température du cryostat et la température ambiante. La température de consigne lors du refroidissement, conseillée dans le mode d'emploi, est de 22.0 °C. La mesure s'arrête automatiquement si la température de la bride de refroidissement est inférieure à 16 °C ou supérieure à 45 °C, un message d'erreur est également affiché.

Il existe en principe plusieurs possibilités de réduire la constante de temps de refroidissement. Les différentes méthodes sont décrites ci-après et sont brièvement discutées à partir des résultats de mesure.

Ouverture du four à la fin de la mesure

Lorsque le four est ouvert à la fin d'une mesure, l'air ambiant peut arriver sans obstacle dans le four et à l'échantillon. La constante de temps de refroidissement ne peut en fait ainsi être réduite que de 20 s environ, ce qui n'a pas d'influence significative sur le temps de refroidissement du four. Le refroidissement de l'échantillon est par contre très rapide (constante de temps de refroidissement de 50 s), ce qui est le cas échéant souhaité. Afin que le four puisse être ouvert immé-

diatement après l'obtention de la température finale, la fonction «Autorisation d'ouverture du four» doit avoir été activée auparavant dans la mémoire de travail des expériences.

Refroidissement à l'hélium

L'hélium paraît être particulièrement bien adapté comme gaz de balayage en raison de sa conductivité thermique 6 fois supérieure à celle de l'air ou de l'azote. Avec un débit de 30 ml/min d'hélium, la constante de temps de refroidissement est de 430 s environ. Cette valeur n'est donc pas significativement plus petite que la constante de temps de refroidissement obtenue avec un balayage de 30 ml/min

tout d'abord évacuer le TMA et remplir l'espace entre l'enveloppe refroidie et le four d'hélium. Seulement une faible quantité de chaleur est dissipée par le gaz lui-même pour des petits débits, la constante de temps de refroidissement n'est donc que peu influencée (constante de temps sans gaz: 470 s).

Débit de gaz important à la fin de la mesure

Lorsque le TMA est balayé après la mesure avec un débit de gaz (entrée du gaz de balayage) de 2 l/min environ, la constante de temps de refroidissement est réduite à 320 s. Un débit de gaz de 1-3 l/min peut être facilement obtenu, et de manière peu

Gaz de balayage	Débit du gaz de balayage [ml/min]	Etat du four	T_0 [°C]	Constante de temps du refroidissement [s]
Air	0	fermé	23.5	470
Air	0	ouvert	23.5	450
Air	2000	fermé	23.5	320
Azote	30	fermé	23.5	435
Hélium	30	fermé	23.5	430

Tableau 1: Constante de temps de refroidissement pour différentes conditions de refroidissement

d'azote (435 °C). Ceci résulte du fait que le gaz de balayage n'améliore pas le transfert thermique entre le four et l'enveloppe du four refroidie à l'eau. Pour refroidir efficacement le four, il faudrait

onéreuse, avec une pompe d'aquarium. Nous avons de plus constaté que la mesure consécutive n'était pas influencée par ces conditions spéciales de refroidissement. La figure 1 montre les courbes de refroidissement correspondantes. Le TMA a été chauffé à 50 K/min à 1000 °C puis refroidi après une période isotherme de 5 minutes. La température du four est représentée pendant le refroidissement avec et sans balayage additionnel.

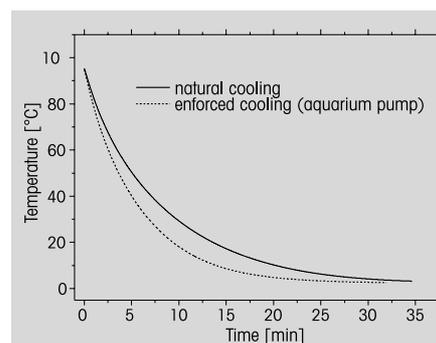


Figure 1: Courbe de refroidissement du TMA840 avec et sans gaz de balayage; débit du gaz de balayage: 2 l/min

Conclusion

Les constantes de temps de refroidissement obtenues avec les différentes méthodes de refroidissement étudiées sont récapitulées dans le tableau 1. Le tableau montre que le refroidissement le plus efficace du

Température initiale T1 [°C]	100	150	200	300	500	700	1000
Température finale T2 [°C]							
25	21.7	25.5	28.1	31.5	35.8	38.5	41.3
30	16.3	20.1	22.6	26.1	30.3	33.1	35.9
50	7.7	11.5	14.0	17.5	21.8	24.4	27.3
70	3.7	7.5	10.0	13.5	17.7	20.4	23.3
100	0.0	3.8	6.4	9.8	14.0	16.8	19.6

Tableau 2: Temps de refroidissement en minutes avec un refroidissement naturel (sans gaz de balayage); $\tau = 7.83$ min, $T_0 = 20$ °C.

Température initiale T ₂ [°C]	100	150	200	300	500	700	1000
Température finale T ₂ [°C]							
25	14.8	17.4	19.1	21.5	24.3	26.2	28.1
30	11.0	13.7	15.4	17.8	20.6	22.5	24.5
50	5.2	7.8	9.6	11.9	14.8	16.6	18.6
70	2.5	5.1	6.8	9.2	12.1	13.9	15.9
100	0.0	2.6	4.3	6.7	9.6	11.4	13.4

Tableau 3: Temps de refroidissement en minutes, gaz de balayage : air à 2 l/min ; $\tau = 5.3$ min, $T_0 = 20$ °C.

TMA840 est un balayage à grand débit. Les tableaux 2 et 3 présentent les temps de refroidissement calculés pour différentes températures initiales et finales et pour des refroidissements sans balayage et avec un balayage d'air à 2 l/min. Les valeurs suivantes ont été employées: $\tau = 7,83$ min (sans gaz de balayage) et 5.33 min (avec gaz de balayage, 2 l/min) ; $T_0 = 20$ °C.

Remarques sur le TGA/SDTA851°

Les résultats indiqués ci-dessus s'appliquent en principe également à la thermo-gravimétrie. Nous avons toutefois constaté que, pour des débits élevés, le gaz de balayage, chauffé dans le four, pénètre dans le boîtier de la microbalance qui chauffe donc également. On observe alors une forte dérive de la balance qui faussent les mesures ultérieures (de 0.1 mg/h environ).

Dates

Exhibitions, Conferences and Seminars - Veranstaltungen, Konferenzen und Seminare

Eighth International Conference on Composites Engineering, ICCES ESTAC 8	August 5-11, 2001 Tenerife (ES) Aug. 25-29, 2002 Barcelona (ES)	Thermal Analysis Society Symposium Thermische Analyse	Sept. 24-26, 2001 St. Louis, MO (USA) May 4, 2001 Diepenbeek (BE)
222 nd American Chemical Society National Exposition	Aug. 27-29, 2001 Chicago, IL (USA)	The Belgium Polymer Group meeting TAWN Meeting Benelux	May 16-17, 2001 Mol (BE) October 4-5, 2001 The Netherlands (NL)
MEDICTA 2001	Sept. 2-7, 2001 Coruña (ES)	RICH-MAC Mostra Internazionale delle Apparecchiature Chimiche	October 2-6, 2001 Milano (IT)
GEFTA/Eurostar-Science	11-13.9.2001 München (DE)	K - Kunststoffmesse	25.10-1.11 Düsseldorf (DE)
29 th Annual North American		Eastern Analytical Society	Nov. 4-11, 2001 Atlantic City, NJ (USA)

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

TMA/DMA (Deutsch)	10. September 2001 Greifensee	TGA (English)	September 18, 2001 Greifensee
STAR [®] SW Workshop Basic (Deutsch)	10. September 2001 Greifensee	DSC Basic (English)	September 19, 2001 Greifensee
TGA (Deutsch)	11. September 2001 Greifensee	DSC Advanced (English)	September 20, 2001 Greifensee
DSC Basic (Deutsch)	12. September 2001 Greifensee	STAR [®] SW Workshop Advanced (English)	September 21, 2001 Greifensee
DSC Advanced (Deutsch)	13. September 2001 Greifensee		
STAR [®] SW Workshop Advanced (Deutsch)	14. September 2001 Greifensee	Workshop Tipps und Hinweise für gute Messungen	19. November 2001 Greifensee
TMA/DMA (English)	September 17, 2001 Greifensee	Workshop Kurveninterpretierung	20. November 2001 Greifensee
STAR [®] SW Workshop Basic (English)	September 17, 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.

Kundenkurse und Workshops:		Fachseminare:	
DSC-Kundenkurs	22/23. 10. 2001 Giessen/DE	Thermische Analyse in der pharmazeutischen Forschung und Produktion	21. 6. 2001 Basel (CH)
Workshop Kurveninterpretation	24. 10. 2001 Giessen/DE	Thermoanalytische und spektroskopische Methoden an Kunststoffen	30. 10. 2001 Düsseldorf (DE)
TG-Workshop	13./14. 11. 2001 Giessen/DE		
STAR [®] -Workshop (Basic)	15.11.2001 Giessen/DE		

Cours et séminaires d'Analyse Thermique en France

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.

Cours clients :		Journées d'information :	
TG et logiciel STAR [®]	16 octobre 2001 Viroflay (France)	Journée d'information	25 septembre 2001 Nancy (France)
DSC et logiciel STAR [®]	17 octobre 2001 Viroflay (France)	Journée d'information	20 novembre 2001 Nantes (France)
DSC avancé et logiciel STAR [®]	18 octobre 2001 Viroflay (France)	Séminaires :	
TMA et logiciel STAR [®]	19 octobre 2001 Viroflay (France)	DSC Alternative et ses applications	23 octobre 2001 Paris La Défense (F)
		avec la participation de Dr. M. Ribeiro, Laboratoire de Thermodynamique et Génie Chimique du Prof. Grolier, LTGC de Clermont-Ferrand.	

Cours et séminaires d'Analyse Thermique en Belgique

Belgique: Renseignements et inscriptions par Pat Hoogeras, N.V. METTLER TOLEDO S.A., Zaventem, Tél.: ++32-2 334 02 09, Fax: ++32 2 334 0 334.

TA courses : (½ day each topic)

Theory of polymers	17 September 2001 am Brussels (BE)	STAR [®] SW training (workshops)	19 September 2001 am Brussels (BE)
Basics of DSC & calibrations	17 September 2001 pm Brussels (BE)	Curve interpretation	19 September 2001 pm Brussels (BE)
Amorphous samples (T _g , workshops)	18 September 2001 am Brussels (BE)	TGA: principles, applications, calibration	20 September 2001 am Brussels (BE)
Crystalline samples (T _m , T _c workshops)	18 September 2001 pm Brussels (BE)	TMA / DMA: principles, applications	20 September 2001 pm Brussels (BE)

TA Customer Courses and Seminars in the Netherlands

Voor verdere informatie kunt U kontakt opnemen met: Hay Berden Mettler-Toledo B.V. Tiel . Tel. 0344-638363.

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 E-mail: simona.ferrari@mt.com

Corsi per Clienti:

DSC base	18 Settembre 2001 Novate Milanese	TGA	20 Settembre 2001 Novate Milanese
DSC avanzato	19 Settembre 2001 Novate Milanese	TMA	21 Settembre 2001 Novate Milanese

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

Seminarios de Análisis Térmico:

Jornada TA de aplicaciones a Polímeros 23-oct-01 Barcelona

16-oct-01 Madrid

Jornada TA para Usuarios del Sistema STAR[®]

24-oct-01 Barcelona

17-oct-01 Madrid

Jornada TA de aplicaciones a Farmacia y Química

25-oct-01 Barcelona

18-oct-01 Madrid

TA Customer Courses and Seminars for Sweden and the Nordic countries

For details of training courses and seminars please contact: Catharina Hasselgren at Mettler-Toledo AB,

Tel: ++46 8 702 50 24, Fax: ++46 8 642 45 62 E-mail: catharina.hasselgren@mt.com

TA customer courses and seminars in the UK

For details of training courses and seminars please contact: Rod Bottom at METTLER TOLEDO Ltd Leicester, Tel 0116 234 5025, Fax 0116 236 5500

DSC basic training course

October 23, 2001 Leicester

TA Customer Courses and Seminars in the USA and Canada

Basic Thermal Analysis Training based upon the STAR[®] 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, fax: 614-438-4871 or by e-mail: jon.foreman@mt.com

TA course

October 10 – 11, 2001 Columbus (OH)

TA information day

June 13-14, 2001 San Francisco, CA

TA Customer Courses in the South East Asia Regional Office, Kuala Lumpur.

For information on dates please contact:

Malaysia: Jennifer Lee at ++ 603-7032773, fax : 603-7038773

Singapore: Lim Li/Clive Choo at ++ 65-8900011, fax : 65-8900013

Thailand: W.Techakasembundit at ++ 662-7196480, fax 662-7196479

Or SEA regional office: Soosay P. at ++ 603-7041773, fax 603-7031772

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

Advanced STAR[®] course

September 14, 2001 Tokyo

TA information day

October 25, 2001 Osaka

Advanced STAR[®] course

November 15, 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>

Editorial team

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



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, Tel.: ++41 1 806 73 87, Fax: ++41 1 806 72 60

Layout and production

Promotion & Dokumentation Schwerzenbach, Walter Hanselmann ME-51710100

METTLER TOLEDO

Printed on 100% chlorine-free paper, for the sake of the environment.