

# USER COM

Informations pour les utilisateurs de systèmes  
d'analyse thermique METTLER TOLEDO

2/99

## Chers clients

Nous sommes toujours surpris du nombre de domaines dans lesquels l'analyse thermique peut être employée, de l'assurance qualité à la recherche, pour répondre aux questions des plus simples aux plus compliquées. L'interprétation des courbes pose encore quelques problèmes aux débutants. C'est pourquoi, nous avons proposé pour la première fois le mois dernier un atelier sur le thème de l'interprétation des courbes. La demande a été si importante que cet atelier sera de nouveau organisé l'an prochain.

## Analyse de la pureté par DSC

# 10

TA TIP

L'analyse de la pureté par DSC peut être appelée "Super détermination du point de fusion", qui supprime de plus en plus les méthodes classiques de détermination des points de fusion car elle fournit des résultats plus nombreux et plus précis. A partir des 27 années d'expérience sur l'analyse automatique de la pureté, nous décrivons ici les principaux facteurs d'influence.

## Sommaire

### TA TIP

- Analyse de la pureté par DSC

### NOUVEAU

- Interface TGA-FTIR

### Applications

- Couplage TGA-FTIR pour l'étude de joints d'étanchéité
- Stabilité à l'oxydation de fraction d'huile minérale
- Quelles informations fournit la cinétique sans modèle sur le mécanisme de la réaction?
- Etudes de sécurité à l'aide de la cinétique sans modèle
- La transition vitreuse vue à partir des mesures DSC, partie 1: notions fondamentales
- Détermination du coefficient de dilatation d'une pièce de machine
- Diagramme binaire
- Réticulation et taux de réticulation des thermodurcissables,

### Validité de l'équation de Van't Hoff

La détermination de la pureté DSC est fondée sur la baisse du point de fusion des systèmes eutectiques. La diminution du point de fusion en raison des impuretés eutectiques est représentée par l'équation de Van't Hoff :

$$T_f = T_0 - \frac{R T_0 T_{fus}}{\Delta H_f} \ln(1 - x_{2,0} \frac{1}{F})$$

L'équation simplifiée est de la forme :

$$T_f = T_0 - \frac{R T_0^2}{\Delta H_f} x_{2,0} \frac{1}{F}$$

$T_f$  = température de fusion, qui se déplace le long de la ligne liquidus pendant la fusion,  $T_0$  = point de fusion de la substance pure,  $R$  = constante des gaz,  $\Delta H_f$  = chaleur de fusion molaire (calculée à partir de la surface du pic),  $x_{2,0}$  = concentration recherchée des impuretés (fraction de moles),  $T_{fus}$  = point de fusion franche de la substance impure,  $F$  = fraction fondue,  $\ln$  = logarithme népérien,  $A_{part}$  = surface partielle du pic DSC,  $A_{tot}$  = surface totale du pic,  $c$  = correction de linéarisation.

L'inverse de la fraction fondue,  $1/F$ , est dans les deux cas:

$$\frac{1}{F} = \frac{A_{tot} + c}{A_{part} + c}$$

Les impuretés non-eutectiques peuvent également influencer le point de fusion, même l'augmenter dans le cas de systèmes de solutions solides. Les impuretés qui forment un

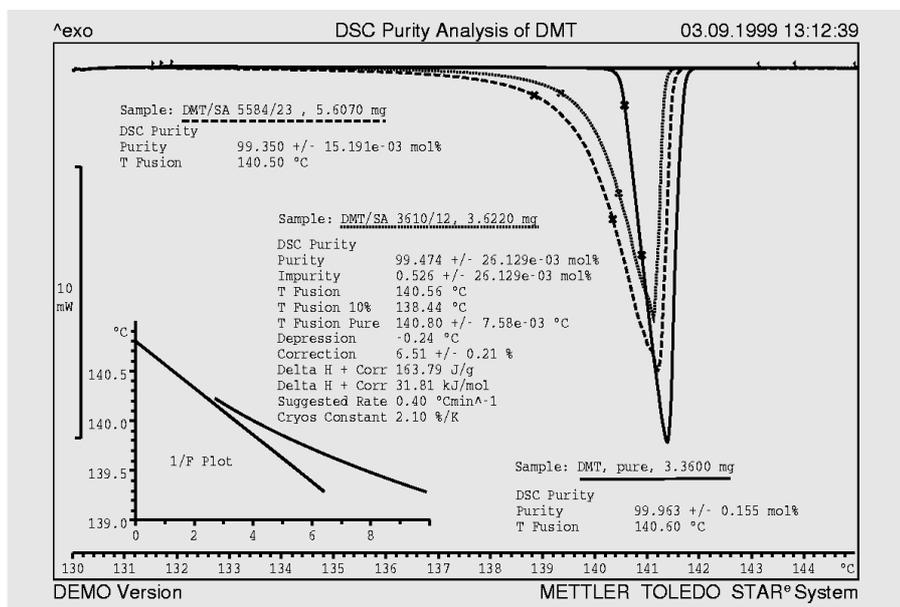


Figure 1: Courbes DSC avec teneur croissante en impuretés

50 et 100 microgrammes d'impureté respectivement 0,2, 0,5, 1 et 2 % d'impureté. La concentration en impureté des préparations est calculée en remplaçant les masses molaires du composant principal,  $M_1$ , et de l'impureté,  $M_2$ , dans la formule suivante :

$$x_2 = m_2/M_2 / ((m_1/M_1) + (m_2/M_2))$$

Afin d'obtenir des nombres plus maniables, multiplier les fractions obtenus des moles par 100.

Effectuer alors les analyses de pureté DSC des préparations artificiellement "polluées", à une vitesse de chauffe de 1 K/min. Si l'échantillon fond sans être dégradé et cristallise au refroidissement à la température ambiante, faire une deuxième mesure, la pointe du pic est alors souvent mieux formée (une décomposition réduite ainsi qu'une polymorphie peuvent modifier le pic).

Essayer de détecter le pic eutectique avec l'échantillon contenant la plus grande quantité d'impuretés. Etant donné que l'eutectique fond normalement à une température de 10 à 50 °C inférieure à celle du composant pur 1, il est préférable de chercher le pic eutectique avec une vitesse de chauffe de 10 K/min avec une préparation en sus (température initiale : 100 °C environ au-dessous du point de fusion du composant 1). Le pic eutectique (figure 4, à gauche) confirme la présence d'un système eutectique.

Représenter à présent graphiquement l'erreur de  $x_2$  ( $x_2$  mesuré par DSC moins  $x_2$  théorique). Le cas idéal serait un ligne horizontale avec une erreur de 0 % en mole

diagramme binaire "vide" (insolubilité mutuelle dans la phase liquide, par ex. vanilline et oxyde de fer) ne changent pas le point de fusion des principaux composants. De telles impuretés ne sont donc pas saisies par l'analyse de la pureté DSC (au plus par de plus petites chaleurs de fusion).

Lors de la validation de la détermination de la pureté d'un composé chimique donné, il faut tout d'abord déterminer s'il se comporte de façon eutectique avec les principales impuretés supposées. Si le processus chimique de la fabrication de la substance est connu, ces impuretés sont généralement des produits secondaires, sinon le chimiste doit faire appel à son imagination. En cas de doute, les impuretés peuvent être identifiées à l'aide de l'HPLC par exemple. Dès que la principale impureté a été déterminée, des préparations avec des impuretés voulues peuvent être réalisées et mesurées à l'aide de la DSC.

Il faut toutefois que le principal composant ait si possible une pureté >99,5 % en mole. Contrôler la pureté par différentes méthodes, et non uniquement à l'aide de l'analyse de la pureté DSC. La pureté peut souvent être augmentée par recristallisation, fusion de zone ou séchage. Une grande quantité n'est pas nécessaire, 100 mg suffisent pour cette étude.

Effectuer quelques analyses de la pureté par DSC du principal composant pur et en calculer la moyenne. Réaliser les préparations avec des concentrations d'impuretés,  $x_2$ , croissantes, de préférence directement dans

les creusets DSC à l'aide d'une microbalance et non macroscopiquement (manque d'homogénéité). Si les substances initiales n'existent pas par leur nature sous forme de poudre, il faut tout d'abord les pulvériser dans un mortier et éventuellement les sécher dans un dessiccateur. Peser quelques microgrammes de l'impureté ( $m_2$ ) dans un creuset DSC taré, ajouter ensuite quelques milligrammes du composant principal ( $m_1$ ) et noter les deux masses. Fermer immédiatement le creuset et le mettre dans un présentoir fermé de façon à ne pas le confondre avec d'autres. Réaliser ainsi trois à cinq creusets avec différentes concentrations  $x_2$ . Les composants ne doivent pas

| $m_1$<br>[µg] | $m_2$<br>[µg] | Impureté ajoutée<br>[mol%] | Impureté mesurée<br>[mol%] | Erreur (mesurée/ajoutée)<br>[mol%] |
|---------------|---------------|----------------------------|----------------------------|------------------------------------|
| 3360          | 0             | 0.0                        | 0.037                      | 0.037                              |
| 3610          | 12            | 0.465                      | 0.526                      | 0.061                              |
| 5584          | 23            | 0.58                       | 0.65                       | 0.07                               |
| 3224          | 36            | 1.55                       | 1.45                       | -0.1                               |
| 3868          | 94            | 3.30                       | 2.77                       | -0.52                              |

Tableau 2: Impuretés ajoutées et mesurées

être mélangés. La diffusion par contact dans la poudre fine suffit pour la formation de l'eutectique.

Si les masses molaires des deux composants sont similaires, on obtient avec 4 mg environ du composant principal et 10, 20,

(figure 2). Si l'erreur est nettement positive, elle peut s'expliquer par la dissociation des impuretés. Le sel de cuisine dans l'eau donne en raison de la complète dissociation des ions  $Na^+$  et  $Cl^-$  une "erreur" de 100 %.

## Résistance à la chaleur de la substance

Si le composant principal se décompose partiellement pendant la fusion, les produits de décomposition peuvent immédiatement diminuer le point de fusion. Cet effet diminue rapidement quand la vitesse de chauffe augmente. En effet, la décomposition a moins le temps de se produire à vitesse de chauffe élevée.

Il existe des substances qui ne se décomposent pas encore au début de la fusion, mais pour lesquelles la ligne de base n'est pas atteinte après la fusion en raison de la décomposition. Il est possible dans ce cas de prendre une ligne de base horizontale commençant par la gauche (fig. 4, droite).

La décomposition peut en principe être déplacée vers des températures plus élevées dans une cellule DSC sous pression, 5 MPa par exemple. Le comportement à la fusion n'est que très peu modifié par rapport à celui à la pression normale.

## Polymorphie

La polymorphie perturbe la détermination de la pureté surtout si une transformation polymorphe se produit dans la zone du pic. Il est généralement possible d'attendre la

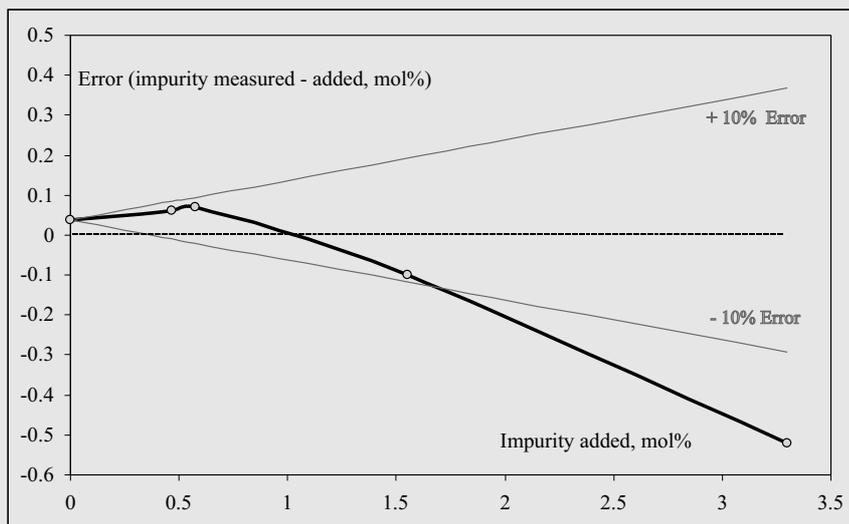


Figure 2: Erreur de  $x_2$  en fonction de la concentration d'impuretés ajoutée. Le composant 1 est du diméthyltéraphthalate pur ( $M_1=194.2$  g/mole), le composant 2 de l'acide salicylique ( $M_2=138.1$  g/mole). Les poids initiaux et les résultats de la détermination de la pureté par DSC sont indiqués dans le tableau 1. L'erreur de l'analyse de la pureté par DSC reste pour ce système inférieure à 10 % jusqu'à une concentration de 1.7 %.

## Impuretés volatiles

L'humidité, avec la faible masse molaire de l'eau, influence fortement le résultat de la détermination de la pureté par DSC. Les solvants organiques font également partie des composés volatiles classiques. Ils sont également pris en compte dans la détermination si l'on utilise des creusets hermétiquement fermés.

Si seules les impuretés non volatiles sont importantes, ce qui est généralement le cas pour les substances actives pharmaceutiques par exemple, fermer le creuset avec un couvercle perforé. Le diamètre idéal de trou est de 0.3 -1.0 mm. Les impuretés très volatiles peuvent ainsi s'évaporer sans influencer le résultat lorsque les points de fusion sont supérieurs à 80 °C environ. Le pic endothermique d'évaporation peut toutefois poser des problèmes de ligne de base lors de l'exploitation. Ceux-ci peuvent être évités en effectuant une phase isotherme de séchage à 10 °C environ au-dessous de la température de fusion prévue. Il est important de balayer la cellule de mesure avec de l'azote (les gaz en bouteille sont extrêmement secs).

Avec les creusets perforés, il existe néanmoins le risque que non seulement les solvants mais aussi les autres impuretés relativement volatiles de la détermination s'évaporent.

Les petits trous (< 0.3 mm) freinent la dif-

fusion et créent une atmosphère autogénérée, le séchage étant alors fortement retardé. Des trous trop gros (> 1.0 mm) ou des creusets sans couvercle laissent une partie du composant principal s'évaporer par sublimation.

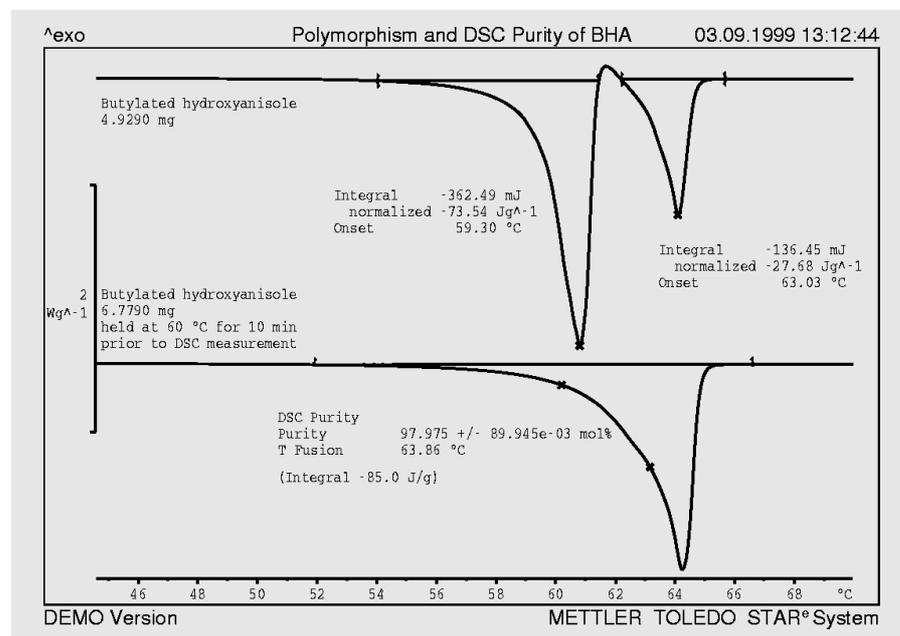


Figure 3: En haut, courbe de fusion du butyl-hydroxyanisole (BHA) avec une fusion caractéristique de la forme cristalline métastable à 60 °C environ, suivi de la cristallisation de la forme cristalline stable, cette dernière fondant à 63 °C environ. Les deux pics de fusion sont perturbés par la polymorphie, on ne devrait donc pas faire de détermination de la pureté par DSC. Après 10 min à 60 °C, la transformation en forme cristalline stable est totale, l'échantillon est refroidi à 35 °C puis fondu à une vitesse de chauffe de 2.5 K/min. Ce pic ne peut pas être exploité car le BHA contient des isomères et les résultats sont aléatoires.

transformation complète dans un segment isotherme préalable, puis de faire fondre la forme cristalline stable dans un segment dynamique.

Les différentes formes cristallines d'un composé chimique ne génèrent pas de baisses mutuelles des points de fusion.

Certaines substances peuvent être partiellement amorphes. Ceci est révélé par une chaleur de fusion nettement plus petite. Plus gênant pour la détermination de la pureté par la DSC est la "cristallisation de première fusion" exothermique au début du pic de fusion, qui fausse totalement l'exploitation. On peut dans ce cas également attendre la cristallisation par un palier isotherme avant de mesurer le point de fusion.

Dans le cas des hydrates (ou des solvates) deux pics de fusions peuvent souvent être mesurés. Dans des creusets fermés hermétiquement, un hydrate fond dans sa "propre eau de cristallisation", pratiquement comme un eutectique avec une diminution maximale du point de fusion. Dans les creusets ouverts, l'eau de cristallisation s'évapore à la chaleur de sorte que le point de fusion de l'anhydrate se produit à une température d'autant plus élevée.

## Préparation des échantillons et conditions expérimentales

**Forme de l'échantillon:** Il est important que la résistance thermique par rapport au creuset soit petite, ce que l'on obtient plus facilement avec les poudres fines qu'avec les gros agglomérats. La poudre fine est de plus un échantillon représentatif de la substance à mesurer.

C'est pourquoi, il est préférable de procéder de la manière suivante: broyer environ 1 g de la substance dans un mortier d'agate propre avec une pression pas trop importante (une trop grande pression peut dégrader le réseau cristallin de certaines substances) et verser la poudre dans un petite bouteille.

Echantillons liquides à température ambiante: mettre à l'aide d'une fine spatule une goutte dans un creuset Al standard, taré avec le couvercle. Fermer hermétiquement le creuset et le peser. La goutte durcit lors du refroidissement ultérieur dans la DSC à basse température.

**Pesée:** La chaleur de fusion des substances organiques, de 150 J/g environ, est rela-

tivement importante. Le poids initial des échantillons peut donc être petit. Les gradients de température dans l'échantillon, qui perturbent la mesure, sont ainsi également réduits. 2 - 3 mg constituent un poids initial optimal pour les substances très pures, 3 - 5 mg pour un taux d'impuretés de 2 % en mole environ, et 5 - 10 mg au-dessus de 5 % en mole. Une bonne pratique de laboratoire est de comparer la masse globale avant et après la mesure afin de détecter les pertes (en effet, même avec un creuset fermé, la poussière ou des traces d'échantillon entre le creuset et le couver-

**Vitesse de chauffe:** la vitesse de chauffe optimale est de 0,5 - 1 K/min pour les substances très pures, de 1 - 2 K/min pour une teneur en impuretés de 2 % en mole environ et de 2 - 5 K/min pour une teneur supérieure à 5 % en mole. Si les substances se dégradent, il est préférable de chauffer à une vitesse allant jusqu'à 10 K/min. La norme ASTM E928 indique une vitesse de chauffe de 0.3 à 0.7 K/min.

Selon notre expérience avec de nombreuses substances stables, le résultat dépend peu de la vitesse de chauffe jusqu'à 5 K/min. La concentration en impuretés mesurée est un

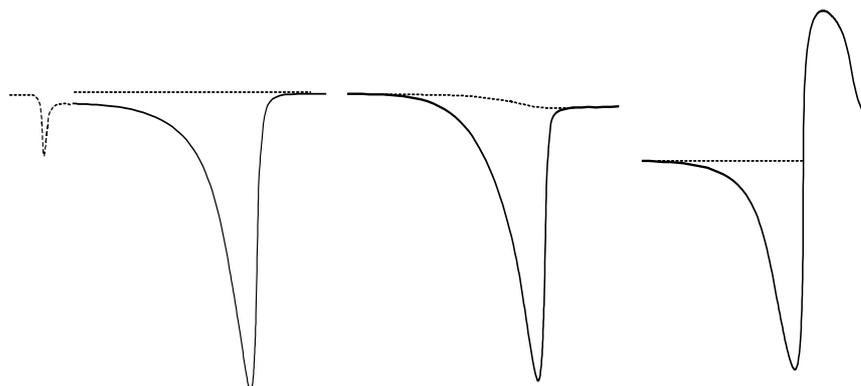


Figure 4: Courbes DSC schématisées de substances en fusion ( $\Delta_{exo}$ ) avec propositions de lignes de base. A gauche: étant donné que l'eutectique n'est généralement pas mesuré, la ligne de base horizontale par la droite est une bonne approximation. Au centre: la ligne de base peut être décalée endothermique en raison d'une anomalie de  $c_p$  par ex., prendre donc la ligne de base intégrale ou éventuellement Spline. A droite: lors d'une importante décomposition après la fusion, il est judicieux de choisir la ligne de base par la gauche.

cle empêchent le soudage à froid).

Trois mesures sont souvent préférées à une seule afin d'avoir des informations sur l'homogénéité.

**Creusets:** Les creusets standards en Al, de 40  $\mu$ l, sont généralement employés car ils peuvent être fermés hermétiquement. Les creusets légers en Al, de 20  $\mu$ l, sont considérés comme très bien adaptés par leur forme et leur faible capacité calorifique mais ils ne peuvent pas être fermés hermétiquement. Il arrive alors qu'un peu de substance fondue remonte par le joint entre le couvercle comprimé et la paroi du creuset (risque de contamination du capteur DSC).

**Température initiale:** en fonction de la teneur en impuretés prévue, 10 à 30 °C au-dessous du point de fusion de la substance pure.

**Température finale:** 5 °C environ au-dessus du point de fusion de la substance pure.

peu plus faible (10 % environ) à une vitesse de 10 K/min.

Si la substance fond sans se dégrader et cristallise au refroidissement, il est possible de déterminer l'influence de la vitesse de chauffe en mesurant plusieurs fois l'échantillon à différentes vitesses de chauffe.

**Atmosphère:** un balayage d'azote de 50 ml/min environ est normalement pratiqué afin d'empêcher une dégradation par oxydation et éventuellement de permettre le rinçage de substances générées hors de la cellule DSC.

## Choix de la ligne de base

L'horizontale partant de la droite (après la fusion) est préférée comme ligne de base à la droite de liaison normalement utilisée (ligne). C'est la ligne théoriquement exacte car, après le pic eutectique, un peu de substance pure fond continuellement. Lors d'une décomposition réduite ou d'anoma-

lies de  $c_p$ , il est préférable de prendre une des lignes de base intégrales et dans le cas d'une importante décomposition l'horizontale partant de la gauche. Vous constaterez souvent que la correction de la linéarisation et parfois les trois intervalles de confiance sont les plus petits dans le cas de la ligne de base "exacte".

### Remarque sur l'exploitation des données

L'exploitation proprement dite est faite dans une partie sélectionnée de la courbe de fusion, en général entre 10 et 50 % de la hauteur du pic. La limite inférieure permet d'exclure les trop hautes concentrations d'impuretés dans la phase liquide au tout début de la fusion. La limite supérieure exclut les données qui ont été saisies loin des conditions d'équilibre. Il est en principe possible de modifier les limites, pour éviter l'intégration d'un artefact par exemple. Une autre définition des limites emploie les

fractions de surface entre 10 et 50 %. Elle a ses avantages si le pic eutectique est très près du pic de fusion pur (l'exploitation ne peut être naturellement effectuée que sur ce dernier).

Dans tous les cas, il faut contrôler si aucun artefact important ne se produit entre les deux croix en forme de x, où est effectuée l'exploitation.

Dans le cas de concentrations élevées en impuretés, l'exploitation "Pureté Plus" (forme logarithmique) permet d'obtenir des résultats plus exacts. La chaleur de fusion du composant pur peut être outre être prédéfinie (si elle est connue avec exactitude), afin qu'aucune erreur de mesure ne s'y ajoute.

Quelques dernières remarques sur les différents résultats:

La correction de linéarisation doit se trouver entre -10 et +15 % de la chaleur de fusion.

Les intervalles de confiance calculés pour une probabilité de 95 % donnent des indi-

cations sur la qualité de concordance avec le modèle et donc sur la possibilité de l'emploi de l'équation de Van't Hoff. Ils ne peuvent pas être pris comme "limites d'erreur" des résultats.

Les intervalles de confiance sont normalement:

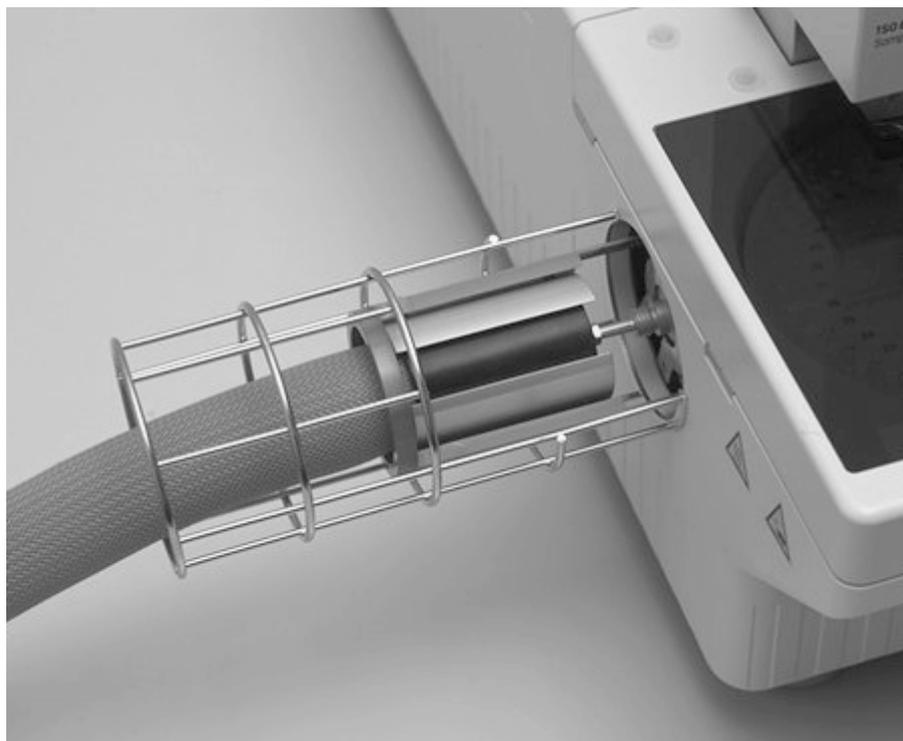
- pour la pureté (et la concentration en impuretés): dans une plage de 0.01 à 0.2 % en mole, les substances pures donnant toutefois souvent des intervalles de confiance relativement "mauvais",
- pour le point de fusion franche extrapolé: dans une plage de 0.005 à 0.1 °C et
- pour la correction de linéarisation: dans une plage de 0.02 à 5 %.

### Références

De plus amples remarques et résultats d'essais globaux se trouvent dans "Purity Determinations by Thermal Methods" (R. L. Blaine, C. K. Schoff, eds.) ASTM-PCN 04-838000-40 ASTM STP 838 (1984).

## Interface TGA-FTIR

La nouvelle interface TGA-FTIR permet de coupler facilement les appareils de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier à l'unité TGA/SDTA851<sup>e</sup>/LF. Un système TGA-FTIR est constitué des éléments suivants:



| Produit   | Fournisseur    | Numéro     |
|---|----------------|------------|
| TGA/SDTA851 <sup>e</sup> (grand four) 1100 °C ou<br>TGA/SDTA851 <sup>e</sup> (grand four) 1600 °C | METTLER TOLEDO | -          |
| Interface TGA-FTIR  | METTLER TOLEDO | 51 140 805 |
| FTIR (p.ex.: Nexus)   | Nicolet        | -          |
| Cellule pour gaz avec tuyau de transfert  | Nicolet        | -          |

L'interface TGA-FTIR de Mettler-Toledo permet de fixer des tuyaux de transfert avec un diamètre extérieur d'isolation de 25.0 - 45.0 mm et une âme de 3.0 mm de diamètre.

Ce couplage permet d'analyser les produits de décomposition. Comme pour le couplage MS, les informations supplémentaires permettent une interprétation plus sûre.

# Couplage TGA-FTIR pour l'étude de joints d'étanchéité

Dr. Frank P. Hoffmann; METTLER TOLEDO GmbH, Giessen

L'analyse thermogravimétrique (TGA) est dans l'assurance et le contrôle de la qualité une méthode établie pour la caractérisation du comportement thermique des classes de substances les plus diverses. Des informations sur la composition des composants gazeux libérés ne sont toutefois pas possibles à l'aide de la TGA. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) couplée, en ligne, permet une détermination simultanée des résultats quantitatifs (TGA) et qualitatifs (FTIR). Ceci permet l'affectation des différentes substances dégagées aux paliers de poids détectés par la TGA. Cette méthode permet ainsi d'identifier les composants libérés.

## Méthode du couplage

Le module de mesure TGA/SDTA851<sup>e</sup> de METTLER TOLEDO est couplé à un spectromètre FTIR (Nexus ou Protege 460 de Nicolet Analytical Instruments). Le couplage est assuré par un tuyau de transfert de gaz régulé en température, par lequel le gaz de balayage et les gaz provenant de l'échantillon sont amenés à la cellule à atmosphère gazeuse, régulée en température, du spectromètre. L'absorption IR du gaz est mesurée dans la plage des infrarouges moyens. La mesure ne nécessite qu'un petit volume de gaz. Une haute sensibilité de détection du spectromètre et une bonne simultanéité des signaux TGA et IR sont ainsi garanties.

Outre l'analyse de l'ensemble du spectre IR, il est possible de sélectionner des plages caractéristiques du nombre d'ondes [1,2], dont les évolutions peuvent être observées en fonction du temps ou de la température. Cette méthode permet d'étudier de façon sélective le mélange gazeux dégagé selon les différents composants. On obtient ainsi les profils des concentrations relatives des différents composants (Chimigrammes). Le module de mesure TGA/SDTA851<sup>e</sup> permet d'employer des débits de gaz de balayage très différents. Le couplage des deux appareils de mesure peut être ainsi optimisé. Le choix d'un débit adapté permet de

définir une concentration de produit suffisante pour de courts temps de séjour.

## Exemple d'application : stabilité thermique de joints d'étanchéité

La dégradation thermique de joints d'étanchéité provenant de deux producteurs doit être étudiée des points de vue qualitatif et quantitatif afin d'obtenir des informations sur la température de début de décomposition, sur les paliers de décomposition et sur les composants gazeux dégagés.

Les échantillons ont été étudiés sur une plage de température de 30 °C à 900 °C, à une vitesse de chauffe de 10 K/min et sous un débit de gaz de balayage N<sub>2</sub> de 40 ml/min, les masses des échantillons étant de 27.52 et 37.41 mg; la température de la cellule pour gaz et du tuyau de transfert de gaz était réglée à 200 °C.

La figure 1 montre les mesures du joint

Dans la partie supérieure du diagramme sont représentés les chimigrammes des H<sub>2</sub>O, HCN, CO<sub>2</sub> et du cyclohexane. La faible perte de poids à 130 °C environ résulte de l'évaporation de l'eau (0.06 %). Les groupes nitriles engendrent ensuite la libération du HCN (0.6 %). Le HCN et le CO<sub>2</sub> sont libérés au niveau du palier, plus important, de décomposition (53 % à 460 °C). Le cyclohexane, qui fournit la plus grande part, apparaît comme produit de craquage lors de la décomposition du réseau polymérique. La libération du CO<sub>2</sub> à 650 et à 890 °C résulte des composants des charges (dolomite).

Les courbes correspondantes de la décomposition thermique du joint d'étanchéité 2 sont représentées de façon analogue dans la figure 2. Cet échantillon présente seulement trois paliers significatifs de décomposition : à 220, 330 et 470 °C. Un faible baisse de poids continue (1.2 %) peut être

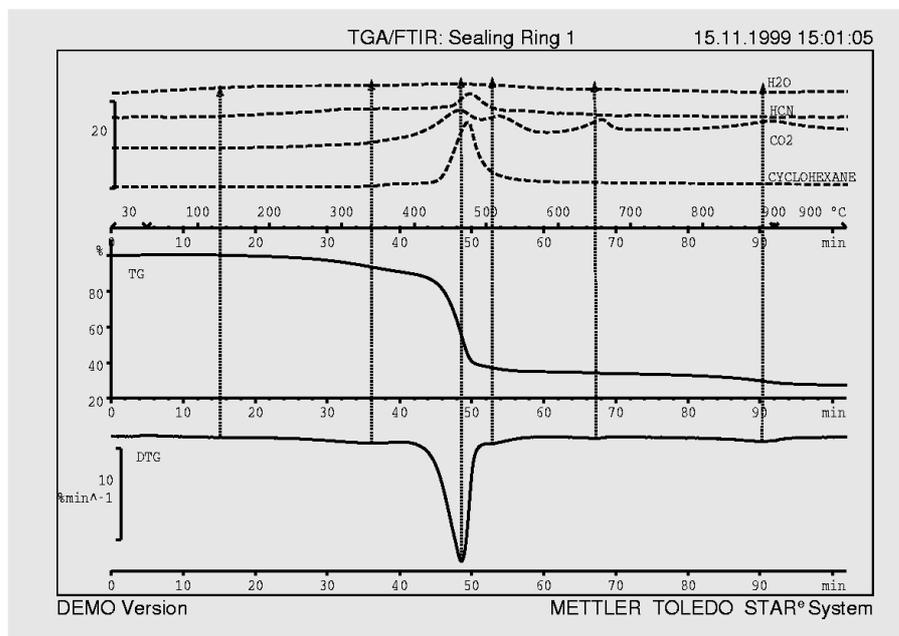


Figure 1: Mesure TGA/FTIR de l'échantillon élastomère 1

d'étanchéité 1. La courbe TGA présente 6 paliers. La première dérivée de la courbe des poids, la courbe DTG, permet de mettre en évidence les paliers. Chaque palier génère un pic, ici à 130, 320, 460, 510, 650, 880 °C.

ensuite observée. La courbe du CS<sub>2</sub> a été représentée à la place de celle de l'eau dans les chimigrammes. La très faible perte de poids détectée dans le signal TGA à 220 °C (1.3 %) correspond à l'apparition de sul-

ture de carbone qui se forme lors de la décomposition des composants sulfurés générés lors de la vulcanisation. Le 2<sup>ème</sup> palier de décomposition (8.1 % à 330 °C) indique la libération des HCN et CO<sub>2</sub>. La libération du cyclohexane débute à 390 °C environ avec le 3<sup>ème</sup> palier de décomposition (53 % à 470 °C).

Une comparaison des résultats obtenus pour les joints d'étanchéité 1 et 2 montre des différences dans la composition de l'élastomère et des charges. La dégradation du réseau polymérique à 480 °C environ est toutefois pratiquement identique pour les deux échantillons.

Le sulfure de carbone n'apparaît pas dans le joint d'étanchéité 1.

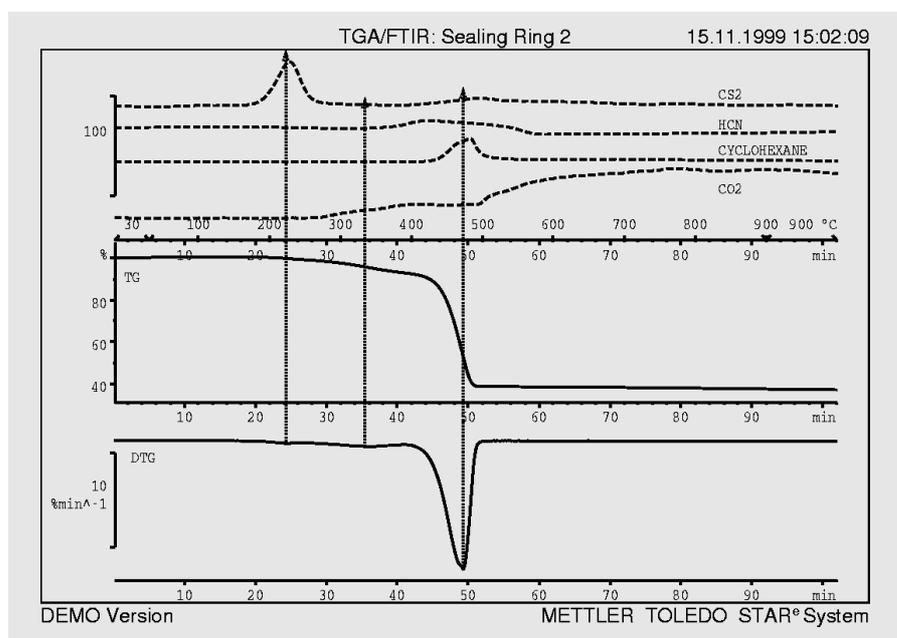


Figure 2: Mesure TGA/FTIR de l'échantillon élastomère 2

## Conclusion

Les mesures effectuées permettent la classification qualitative et quantitative des propriétés thermiques des matériaux. Le couplage de la TGA et de la spectroscopie IR facilite la comparaison des caractéristiques des matériaux avec les erreurs maximales tolérées définies dans l'assurance qualité ou dans le contrôle de réception. La quantité d'informations obtenues à partir des

courbes TGA peut être nettement augmentée par la séparation de la phase gazeuse en différents composants. Une séparation des réactions de décomposition superposées est en outre possible, ce qui permet une meilleure appréciation du mécanisme et de la cinétique de la décomposition.

## Références

- [1] Rolf Schönherr: TGA-FTIR Atlas "Elastomere"
- [2] Nicolet Vapor Phase database

# Stabilité à l'oxydation de fractions d'huile minérale

**Introduction** La détermination de la température d'induction à l'oxydation est une méthode rapide pour évaluer la stabilité de fractions d'huile minérale dans un test comparative. L'efficacité de différents stabilisants est mise en évidence par les mêmes procédés. Les processus de vieillissement peuvent être en outre étudiés. On emploie souvent des procédés isothermes plutôt que dynamiques selon les normes (par exemple ASTM D 5483, ASTM E 1858). L'analyse sous haute pression d'oxygène empêche l'évaporation des composants très volatiles, accélère l'oxydation et diminue ainsi la durée de la mesure [1, 2].

**Echantillons** gazole des fractions d'huile minérales suivantes: léger (LGO), cycle léger (LCGO), vide léger (LVGO), vide1 (VGO1), vide2 (VGO2), vide3 (VGO3) et kérosène.

**Information souhaitées** Comparaison de la stabilité des produits sous oxygène.

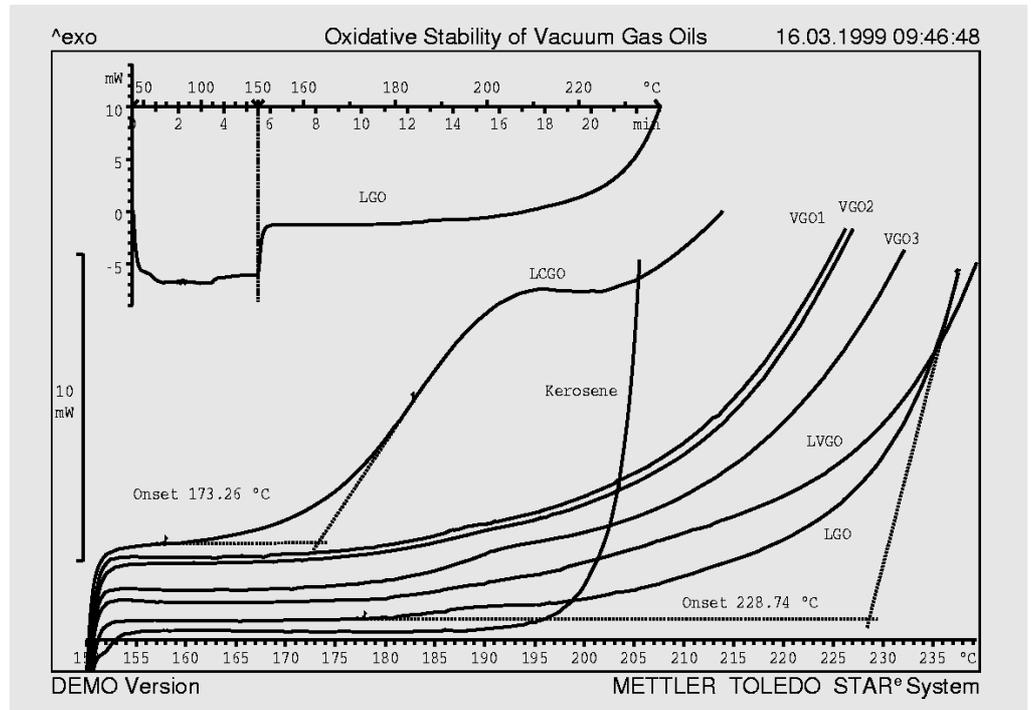
**Conditions expérimentales** Cellule de mesure DSC27HP / TC15

Creuset 40 µl, en aluminium avec couvercle perforé (trou de 1 mm)

Mesure DSC Mettre la cellule de mesure sous pression d'oxygène, et la chauffer rapidement de 40 à 150 °C à 20 K/min (gain de temps), puis jusqu'à 350 °C à 5 K/min. La mesure est automatiquement terminée lors que signal exothermique DSC a atteint 10 mW (le pic de combustion n'a pas d'intérêt dans cette étude).

Atmosphère 3 MPa d'oxygène, sans gaz de balayage.

## Diagramme



## Interprétation

La haute pression d'oxygène empêche une évaporation prématurée de sorte qu'une déviation de la courbe DSC lors du chauffage n'a lieu qu'en raison de la variation de la capacité calorifique de l'échantillon et qu'aucun effet thermique supplémentaire n'est visible avant le début de l'oxydation. La courbe DSC complète est représentée pour le gasole léger (LGO) dans le système de coordonnées du haut ; le changement de vitesse de chauffe à 150 °C est repéré par un trait vertical.

Dans le système de coordonnées du bas, toutes les mesures sont représentées à partir de 150 °C, les courbes étant ordonnées de façon à ce que leurs évolutions soient claires. Les tangentes d'exploitation ont été tracées pour les échantillons ayant la plus faible et la plus haute stabilité thermique. Les abréviations se rapportent aux fractions d'huile minérale mentionnées.

## Exploitation

La stabilité à l'oxydation a été déterminée à partir des valeurs de début d'oxydation. Le point initial extrapolé est déterminé par le point d'intersection de la tangente horizontale avant le début de l'oxydation et de la tangente ayant la plus grande pente :

| Fraction huile minérale | Abréviation | Poids initial [mg] | Début [°C] |
|-------------------------|-------------|--------------------|------------|
| Cycle léger             | LCGO        | 4.805              | 173.3      |
| Kérosène                |             | 6.151              | 203.5      |
| Vide                    | VG01        | 6.391              | 210.4      |
| Vide                    | VG02        | 6.016              | 210.6      |
| Vide                    | VG03        | 6.635              | 214.6      |
| Vide léger              | LVGO        | 5.578              | 224.9      |
| Léger                   | LGO         | 5.300              | 228.7      |

## Conclusion

Les stabilités des différentes fractions sont très différentes. Les évolutions des courbes DSC au début de l'oxydation sont également différentes. Les courbes DSC des fractions similaires sont par contre pratiquement identiques, avec pratiquement les mêmes températures de début d'oxydation (VG01 et VG02). Une méthode simple permet ainsi de classer les fractions en fonction de leur stabilité. Des informations sur la stabilité à long terme à basse température ne sont toutefois possibles qu'avec des études cinétiques.

## Références

- [1] A. T. Riga and G. H. Patterson, Eds., Oxidative Behavior of Materials by Thermoanalytical Techniques, ASTM STP 1326, American Society for Testing and Materials, 1997
- [2] H. Kopsch, Thermal Methods in Petroleum Analysis, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1995.

# Quelles informations fournit la cinétique sans modèle sur le mécanisme de la réaction ?

Sergey Vyazovkin Center for Thermal Analysis, Department of Chemistry, University of Utah 315S. 1400 E., Salt Lake City, UT 84112, USA

La cinétique sans modèle est une méthode d'isoconversion pour le calcul de l'énergie d'activation efficace  $E$  en fonction du taux de conversion  $\alpha$  des réactions chimiques. L'évolution de  $E = f(\alpha)$  est importante non seulement pour l'établissement de pronostics fiables mais aussi pour l'obtention d'informations mécanistiques sur l'évolution de la réaction [1, 2]. La courbe de l'énergie d'activation montre directement si la réaction est simple ou complexe. Dans le cas de processus simples,  $E = f(\alpha)$  est pratiquement constante (droite horizontale). La cinétique sans modèle de réactions mesurées par thermoanalyse fournit toutefois rarement une énergie d'activation constante.

Le fait que l'ensemble de la réaction soit contrôlé par une énergie d'activation constante ne signifie pas obligatoirement que la réaction se produit en une seule étape. Il s'agit très vraisemblablement d'une réaction en plusieurs étapes, déterminée par la vitesse de l'étape la plus lente.

La dégradation thermique du polypropylène sous azote par exemple fait partie des réactions de décomposition complexes avec énergie d'activation pratiquement constante. La figure 1 montre la courbe  $E = f(\alpha)$  de la cinétique sans modèle des mesures thermogravimétriques. Il résulte de l'énergie d'activation pratiquement constante de 180 kJ mol<sup>-1</sup> environ que la rupture statistique des chaînes est l'étape déterminant la vitesse lors de la décomposition.

Si  $E = f(\alpha)$  n'est pas constante, le processus comprend plusieurs étapes de réaction. Certaines réactions complexes présentent des évolutions d'énergie d'activation typiques  $E = f(\alpha)$ . De nombreuses réactions de décomposition de substances solides sont par exemple réversibles :



L'énergie d'activation efficace est décrite par l'équation 1 [3]:

$$E = E_2 - \lambda + m \Delta H \frac{P_0^m}{P_0^m - P^m} \quad (1)$$

$E_2$  est l'énergie d'activation de la réaction en retour,  $\lambda$  la chaleur d'absorption,  $m$  une constante ( $0 < m \leq 1$ ),  $\Delta H$  la chaleur de réaction,  $P_0$  la pression d'équilibre et  $P$  la pression partielle du produit gazeux de réaction B. L'équation indique que l'énergie d'activation dépend de la température puisque la pression d'équilibre dépend de la température tant que le système est proche de l'équilibre. Si à la température de début de réaction, le système est encore proche de l'équilibre (c.-à-d.  $P \approx P_0$ ), le dernier terme de l'équation 1 et l'énergie d'activation sont très importants.  $P_0$  augmente avec la température et le système s'éloigne de l'équilibre (c.-à-d.  $P \ll P_0$ ). La valeur du dernier terme de l'équation diminue jusqu'à une valeur constante proche de la chaleur de réaction. La perte de l'eau de cristallisation du monohydrate d'oxalate de calcium par exemple présente un tel comportement cinétique sous des conditions non isothermes (Fig. 2).

Quand un processus comprend deux (ou plus) réactions parallèles avec différentes énergies d'activation, la participation de la réaction avec la plus haute énergie d'activation augmente avec la température. C'est pourquoi l'énergie d'activation mesurée de tels processus augmente avec la température et donc avec le taux de conversion. Une énergie d'activation  $E = f(\alpha)$  croissante indique ainsi des réactions parallèles. Un exemple en est la cinétique de durcissement d'une résine époxy DGEBA (diglycidylether de bisphenol A) avec un anhydride phtalique et un amine tertiaire comme accélérateur [4]. L'énergie  $E = f(\alpha)$  mesurée est montrée sur la figure 3. On peut en conclure que le durcissement comprend deux réactions parallèles avec des éner-

gies d'activation de 20 et 70 kJ mol<sup>-1</sup>. On sait d'après la littérature [5] que le durcissement est initié par la réaction de l'amine avec un groupe époxy en formant un ion amphotère. Ce dernier réagit avec l'anhydride pour former un anion carboxyle qui catalyse la polyaddition. L'ion amphotère réagit simultanément avec un groupe hydroxyle du DGEBA pour former un anion alcoxyde, qui déclenche l'homopolymérisation du DGEBA. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons mesuré à l'aide de la DSC l'énergie d'activation de la réaction parallèle pure (DGEBA avec un amine mais sans anhydride). Comme le montre la figure 3, l'énergie d'activation de la polymérisation est pratiquement constante, de 20 kJ mol<sup>-1</sup> environ. Elle concorde ainsi avec la valeur postulée auparavant de la réaction parallèle. La faible valeur de  $E$  indique que le processus est contrôlé par la diffusion. L'autre réaction, avec une énergie de 70 kJ mol<sup>-1</sup> est la polyaddition.

Les réactions de solides du type: solide  $\rightarrow$  solide + gaz sont souvent contrôlées au début par la cinétique de réaction puis de plus en plus par la diffusion, car la couche superficielle de la réaction augmente et la diffusion du produit gazeux détermine la vitesse. L'énergie d'activation de la diffusion d'un gaz dans un corps solide est nettement plus petite que celle des réactions chimiques (quelques dizaines par rapport à une ou plusieurs centaines de kJ mol<sup>-1</sup>). On voit donc le passage du contrôle de la cinétique par la réaction à celui par la diffusion sur la courbe  $E = f(\alpha)$  par une chute de 100 environ à quelques dizaines de kilojoule par mole. Une telle dépendance est également observée dans la pyrolyse du bois [6] (fig. 4).

On peut dire en conclusion que la forme de la courbe  $E = f(\alpha)$  ne fournit pas d'informations détaillées sur les mécanismes de réaction mais les indications obtenues suffisent pour de nombreuses

applications. S'il faut par exemple augmenter la vitesse d'une réaction contrôlée dans un deuxième temps par diffusion, il faut diminuer la part de la diffusion lente en optimisant le produit de départ (par exemple fine granulométrie) et les conditions de réaction.

## Références

- [1] S. Vyazovkin, Int. J. Chem. Kinet., 28, 95 (1996).  
 [2] S. Vyazovkin, C. A. Wight, Annu. Rev. Phys. Chem., 48, 125 (1997).  
 [3] M. M. Pavlyuchenko, E. A. Prodan, Doklady Akad. Nauk SSSR, 136, 651 (1961).

- [4] S. Vyazovkin, N. Sbirrazzuoli, Macromol. Rapid Commun. 20, 387 (1999).  
 [5] L. Matejka, J. Lovy, S. Pokorhy, K. Bouchal, K. Dusek, J. Polym. Sci. A, 21, 2873. (1983)  
 [6] S. Vyazovkin, Thermochim. Acta, 223, 201, (1993).

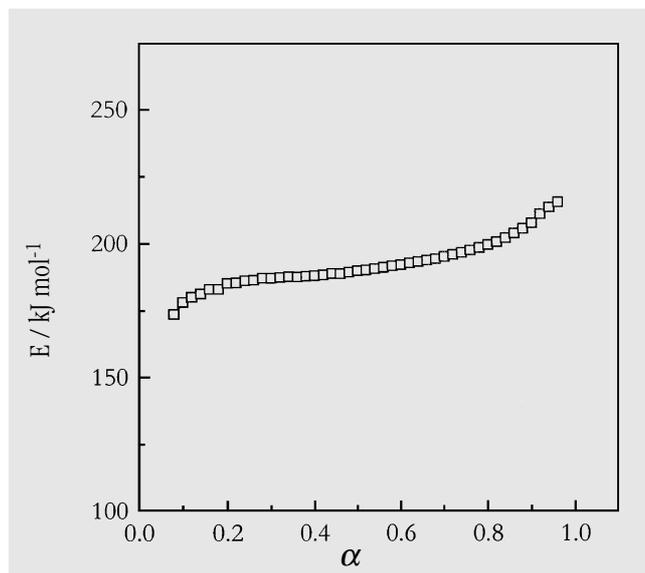


Figure 1:  $E = f(\alpha)$  de la dégradation thermique du PP dans du  $N_2$

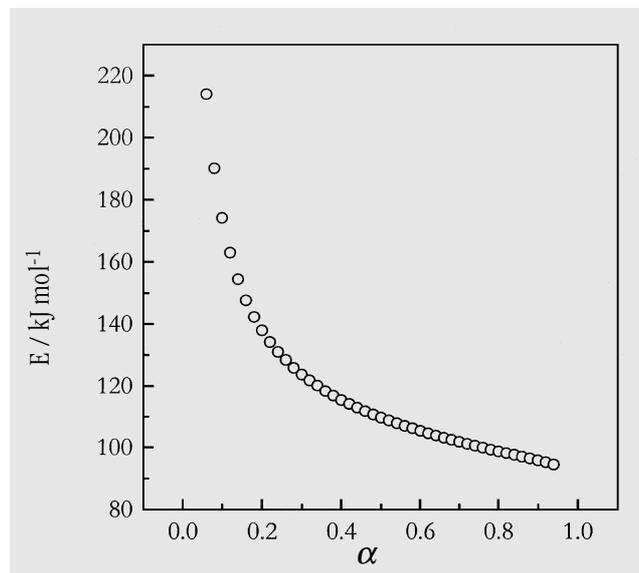


Figure 2:  $E = f(\alpha)$  de la séparation de l'eau de cristallisation du monohydrate d'oxalate de calcium dans du  $N_2$  mesuré à l'aide de la cinétique sans modèle

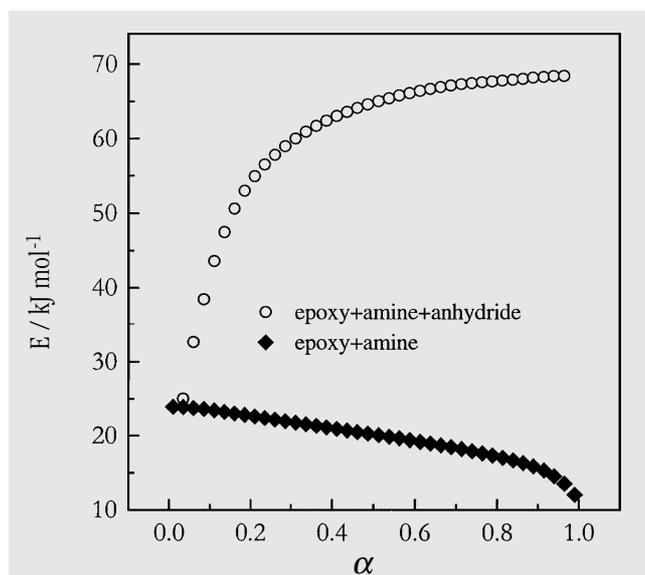


Figure 3:  $E = f(\alpha)$  calculé à l'aide de la cinétique sans modèle à partir des courbes DSC. Courbe du haut : les deux réactions parallèles de polyaddition d'une résine époxy montrent une énergie d'activation fortement croissante. Courbe du bas : la réaction isolée d'homopolymérisation au niveau de  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$  environ.

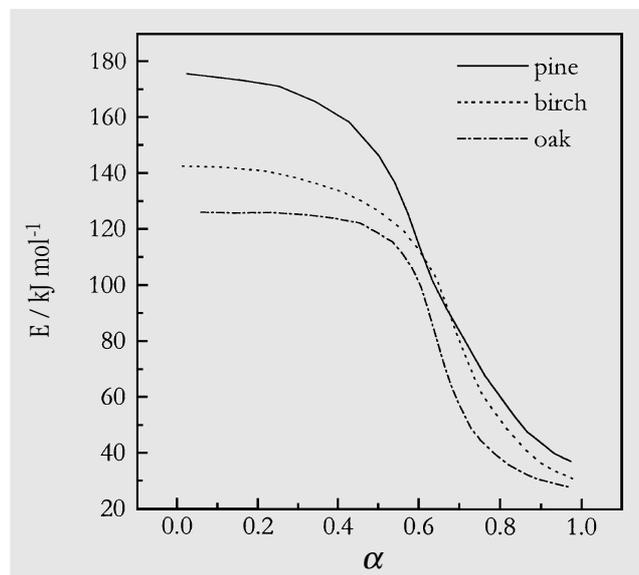


Figure 4:  $E = f(\alpha)$  de la pyrolyse de différents bois (pine: pin, birch: bouleau, oak: chêne)

# Etudes de sécurité à l'aide de la cinétique sans modèle

Scott Barnett, Hexcel Composites, Cambridge, UK

La société Hexcel Composites produit des formulations de résine époxy à Duxford, Cambridge, UK. Il est important pour des aspects sécurité, de comprendre le mieux possible les risques potentiels des produits fabriqués. Nous nous sommes dernièrement posés la question: que peut apporter la cinétique DSC. Nous souhaitons comparer les résultats obtenus à partir de la cinétique conventionnelle du n<sup>ème</sup> ordre à ceux obtenus à partir de la nouvelle cinétique sans modèle (CSM) à l'aide de la mesure directe du comportement adiabatique dans des essais d'accumulation de chaleur (SPS6).

## Introduction

Des conditions adiabatiques (worst case) sont souvent supposées pour les études de sécurité. Dans ces conditions, la masse réactionnelle s'échauffe lentement par la réaction au départ faiblement exothermique, la vitesse de réaction augmente alors jusqu'à ce que la réaction "s'emballe". La température augmente d'une quantité correspondant à la chaleur de réaction divisée par la chaleur spécifique moyenne de la masse réactionnelle. Les substances organiques peuvent se décomposer à cette température, d'où la formation de vapeurs et de gaz. La durée jusqu'à la vitesse de réaction maximale (TMR, time to maximum rate, symbole  $t_{mr}$ ), appelée parfois temps d'intervention, est très importante, car des interventions (refroidissement) entreprises avant que cette vitesse soit atteinte peuvent empêcher efficacement "l'emballement". La TMR est déterminée à partir de l'augmentation adiabatique de la température (point d'inflexion).

Plus la température initiale adiabatique est élevée, plus la TMR est courte. Des essais d'accumulation de chaleur sont

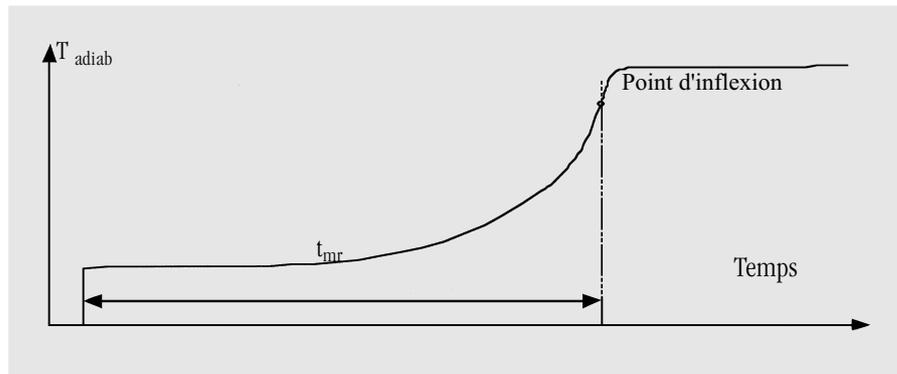


Figure 1: Dès que la masse réactionnelle est à la température de départ  $T_0$ , la mesure commence dans des conditions adiabatiques. La durée jusqu'à la vitesse maximale de réaction est appelée TMR.

plus compliqués et plus chers que les mesures DSC. En effet, ils nécessitent de grandes quantités d'échantillons (jusqu'à un kilo) et un équipement spécial de laboratoire grâce auquel les vapeurs dégagées peuvent être éliminées en respectant l'environnement. Une alternative aux essais d'accumulation de chaleur permettrait un économie de temps et d'argent.

## Formulations

Nous avons sélectionné pour cette étude 6 formulations de résine époxy avec des durcisseurs aminés. Afin de couvrir une grande plage de température, 3 formulations avec systèmes accélérateurs, qui diminuent la température de durcissement de 175 à 120 °C, sont également prises en compte (repérées par \*).

| Numéro échantillon | Type durcisseur               | Température normale de durcissement [°C] | Température de début conditions adiabatiques [°C] |
|--------------------|-------------------------------|--|---|
| 1                  | Dicyanodiamide *              | 120.0                                    | 70.0  |
| 2                  | Dicyanodiamide                | 175.0                                    | 100.0   |
| 3                  | Dicyanodiamide *              | 120.0                                    | 60.0  |
| 4                  | 3,3'-diamino-diphénylesulfone | 175.0                                    | 70.0  |
| 5                  | Dicyanodiamide *              | 120.0                                    | 62.5  |
| 6                  | Dicyanodiamide                | 175.0                                    | 70.0  |

Tableau 1: Températures usuelles de durcissement et température de début de conditions adiabatiques de quelques types de durcisseurs

## Cinétique du n<sup>ème</sup> ordre

Nous avons effectué des mesures DSC isothermes, à deux températures, à la température de départ  $T_0$  intéressante pour le calcul de  $t_{mr}$  et 20 °C plus haut ( $T_1$ ), (des mesures DSC à des températures inférieures à celles des essais d'accumulation de chaleur ne sont pratiquement pas possibles car elles dureraient trop longtemps et le signal DSC serait trop faible). L'énergie d'activation  $E_a$  a été calculée à partir des courbes obtenues, à l'aide de l'équation 1.

$$E_a = \frac{R \ln(\phi_0 / \phi_1)}{(1/T_0) - (1/T_1)} \quad \text{équation 1}$$

$R$  = constante des gaz 8.314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>,  $\phi$  = hauteur du pic (en W/g) de la courbe DSC à la température  $T$  = température en Kelvin.

L'énergie d'activation a pu être directement calculée à l'aide de l'option de logiciel cinétique du n<sup>ème</sup> ordre.

La durée pour l'atteinte de la vitesse maximale de la réaction  $t_{mr}$  dans des conditions adiabatiques a été déterminée à partir de l'équation 2.

$$t_{mr} = \frac{c_p R T_0^2}{\phi_0 E_a} \quad \text{équation 2}$$

$c_p$  = chaleur spécifique du mélange réactionnel,  $T_0$  = température de départ adiabatique en K,  $\phi_0$  = développement maximal de la chaleur à  $T_0$  en W/g.

Comme l'indique le tableau 2, les résultats calculés à partir de la cinétique du n<sup>ème</sup> ordre sont en contradiction à ceux selon SPS6. Ceci était en fait prévu car les courbes isothermes DSC mesurées ne suivent pas l'allure normale descriptible avec le n<sup>ème</sup> ordre (les formulations présentent une augmentation retardée (autocatalyse formelle)) et non une augmentation immédiate à la vitesse maximale suivie d'une diminution).

## Cinétique sans modèle

Nous avons dans ce cas considéré des mesures DSC dynamiques à 3 vitesses de chauffe différentes. Le logiciel "cinétique sans modèle" calcule l'activation d'énergie en fonction du taux de conversion de la réaction. La cinétique sans modèle permet de faire des prédictions sur l'évolution de la réaction pratiquement à toutes les températures (tracé du taux de conversion). La vi-

une étuve à la température  $T_0$ . Afin que l'échantillon atteigne la température  $T_0$  en un temps raisonnable, il a été au préalable rapidement chauffé à cette température à l'aide d'une petite résistance. Il s'agit dans cet essai en fait d'une "méga-DTA" adiabatique! Un enregistreur trace la tension thermoélectrique en fonction du temps. La durée nécessaire jusqu'à la vitesse maximale de réaction,  $t_{mr}$ , est déterminée graphique-

| N°échantillon | Temp. initiale adiabatique [°C] | $t_{mr}$ du n <sup>ème</sup> ordre [h] | $t_{mr}$ de cinétique sans modèle [h] | $t_{mr}$ selon SPS6 [h] |
|---------------|---------------------------------|--|---------------------------------------|-------------------------|
| 1             | 70.0                            | 0.33                                   | 5.7                                   | 2.3                     |
| 2             | 100.0                           | 2.31                                   | 63.0                                  | 80.0                    |
| 3             | 60.0                            | 1.05                                   | 15.2                                  | 15.0                    |
| 4             | 70.0                            | 2.28                                   | 11.3                                  | 11.5                    |
| 5             | 62.5                            | 0.97                                   | 5.2                                   | 3.7                     |
| 6             | 70.0                            | 2.76                                   | 80.0                                  | 127.0                   |

Tableau 2 : Valeurs de  $t_{mr}$  relevées dans différentes sources. Les résultats du n<sup>ème</sup> ordre ne sont absolument pas fiables. Ceux obtenus à partir de la CSM sont par contre proches de la réalité.

tesse maximale de réaction est relevée sur chacune de ces courbes de taux de conversion (le plus simple étant à partir de la 1<sup>ère</sup> dérivée). Elle est multipliée par la chaleur de réaction en J/g, pour déterminer  $\phi_0$  de l'équation 2.

La  $t_{mr}$  déterminée à partir de la cinétique sans modèle est bien corrélée avec celle selon SPS6. Ceci provient du fait que la cinétique sans modèle peut décrire vraiment exactement même des réactions complexes.

## Essais d'accumulation de chaleur (SPS6)

300 g de la formulation venant d'être préparée sont pesés dans un vase Dewar („bouteille thermos“). Un thermoélément est introduit au milieu de l'échantillon. Un bloc de graphite avec un alésage pour l'autre thermoélément est utilisé comme point de mesure comparatif. Le vase Dewar et la référence en graphite sont placés dans

ment au niveau du point d'inflexion de la courbe "DTA".

## Conclusion

La durée jusqu'à la vitesse maximale de réaction dans des conditions adiabatiques,  $t_{mr}$ , est un critère de sécurité important des réactions chimiques exothermiques. Des mesures DSC de la réaction de durcissement de systèmes résine époxy peuvent être utilisées pour le calcul de  $t_{mr}$  si celle-ci est basée sur les prédictions de la cinétique sans modèle. La cinétique du n<sup>ème</sup> ordre ne peut pas être utilisée dans cet objectif. Pour des raisons de sécurité, les longs essais d'accumulation de chaleurs ne peuvent pas (encore) être tout à fait remplacés. On ne peut pas les éviter pour les nouvelles formulations, il est par contre possible d'évaluer correctement les influences de petites modifications de formulation à l'aide de la cinétique sans modèle.

# La transition vitreuse vue à partir des mesures DSC, partie 1: notions fondamentales

## Introduction

La transition vitreuse est un phénomène qui peut en principe se produire dans tous les matériaux non cristallins ou semi-cristallins. Il faut pour cela un désordre moléculaire suffisamment important dans une direction au moins. Nous considérons pour des raisons de simplification des liquides homogène pour expliquer les processus en présence lors de la transition vitreuse.

Il y a dans un liquide non seulement les oscillations et les rotations moléculaires (mouvements élémentaires) qui existent également dans les solides, mais aussi des mouvements coopératifs auxquels plusieurs molécules et des segments de molécules participent. Les unités coopératives peuvent être considérées comme des groupes temporaires qui fluctuent dans le temps et dans l'espace. La dimension classique des unités coopératives est de quelques nanomètres. Cette longueur caractéristique diminue lorsque la température augmente. Une autre grandeur caractéristique est le temps nécessaire aux réarrangements coopératifs, qui peut être décrit par un temps de relaxation interne  $\tau$ .

La transition vitreuse est très sensible aux modifications se produisant dans les interactions moléculaires. Il est donc possible de détecter et de caractériser les différences structurales entre échantillons ou des modifications dans un échantillon par l'étude de la transition vitreuse. La transition vitreuse est donc une source importante d'informations dans l'analyse thermique des matériaux. Quelques notions de base sont présentées dans cette première partie pour aider à l'interprétation des résultats. Des aspects pratiques sur la transition vitreuse seront traités dans une deuxième partie qui paraîtra dans le prochain numéro de UserCom.

## Description du phénomène

La transition vitreuse thermique est observée lors d'une surfusion d'un fondu qui ne peut pas cristalliser. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que, lors du refroidissement, le temps caractéristique des

mouvements coopératifs est de l'ordre de grandeur du temps déterminé par les conditions expérimentales (fixé par la vitesse de refroidissement). Les mouvements spécifiques aux fluides "gèlent". Il en résulte une diminution de la capacité calorifique. La température à laquelle cet effet est observé diminue avec la vitesse de refroidissement. La transition vitreuse est une transition dynamique de l'équilibre métastable du surfondu en un déséquilibre (verre).

Lors du chauffage, les mouvements coopératifs "dégèlent" mais à une température légèrement supérieure à celle à laquelle ils ont "gelé" lors du refroidissement. Ceci conduit à un pic de surchauffe (appelé éga-

la zone de transition vitreuse à la température de transition  $T_{g1}$ . Si l'échantillon est de nouveau immédiatement chauffé à la température A, la même température de transition vitreuse sera mesurée. D'éventuelles différences entre les températures de transition déterminées au chauffage et au refroidissement proviennent de l'influence de la conduction thermique dans l'échantillon. Si l'échantillon est entreposé un certain temps à la température  $T_a$ , il vieillit et l'enthalpie diminue. Elle atteint l'état D. Si l'échantillon est de nouveau chauffé, elle coupe la ligne de liquéfaction à la température  $T_{g2}$  (point E). La température de transition vitreuse a été modifiée par

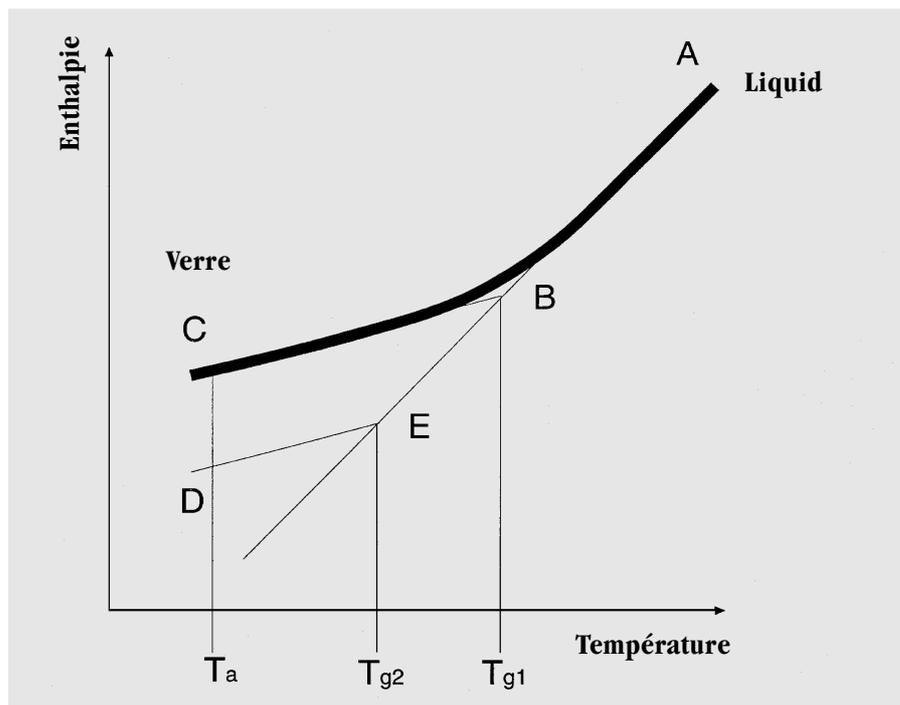


Figure 1: Evolution normale de l'enthalpie lors d'une transition vitreuse thermique

lement pic de relaxation d'enthalpie) dans la courbe de montée en température.

L'évolution normale de l'enthalpie (intégrale sur la courbe de la capacité calorifique) au niveau de la transition vitreuse thermique est représentée sur la figure 1. L'échantillon est refroidi à vitesse constante de A à C. Il traverse aux environs de B

vieillessement.

La température de transition vitreuse  $T_{g2}$  peut être également obtenue lors du refroidissement du fondu si l'on emploie une faible vitesse de refroidissement. Les unités coopératives ont alors plus de temps pour se réordonner, ce qui retarde le "gel". Plus la vitesse de refroidissement est faible, plus

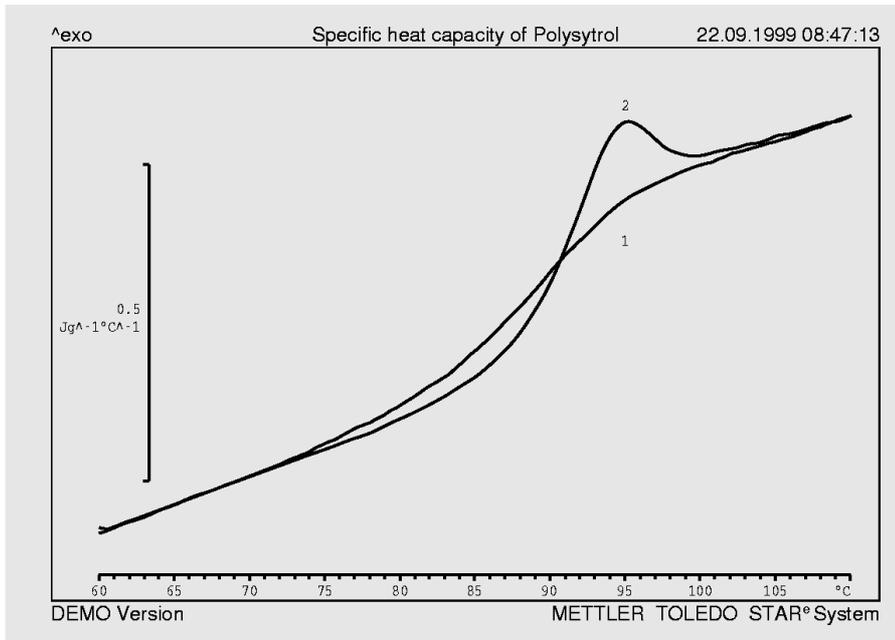


Figure 2: Chaleur spécifique du polystyrol dans la zone de la transition vitreuse (1: refroidissement à 2 K/min, 2: chauffage immédiatement après à 2 K/min).

la température de transition vitreuse est basse.

Comme le montre la figure 2 il y a entre les courbes de chauffage et de refroidissement une hystérésis pour des conditions sinon identiques. Cet effet provient du fait que les mouvements gelés se dégelent à une température plus élevée.

Des différences entre les courbes de refroidissement et de chauffage dans le diagramme enthalpie-température sont montrées sur la figure 3. La courbe 1 est la courbe de refroidissement. Il ne se produit aucune surchauffe. La température de transition vitreuse  $T_{g1}$  est le point d'intersection des courbes extrapolées du liquide et du verre. Dans le cas où les vitesses de chauffe et de refroidissement sont identiques, la

température de transition vitreuse est plus basse ( $T_{g2}$ ) et le pic de surchauffe est augmenté de la valeur de la relaxation d'enthalpie  $\Delta H$ . L'entreposage à une température inférieure à celle de la transition vitreuse est aussi appelé vieillissement physique. Les courbes expérimentales d'un polyéthylène téréphtalate (PET) ayant été soumis à différents vieillissements sont représentées sur la figure 4. Le déplacement et l'augmentation du pic de surchauffe sont très nets.

La courbe 2 représente la courbe de montée en température correspondante. Cette courbe montre des surchauffes relativement réduites. La température de transition vitreuse est  $T_{g1}$ . La courbe 3 se différencie de la courbe 2 uniquement par une plus grande vitesse de chauffe qui entraînent des surchauffes plus importantes pour une même transition vitreuse. Si la vitesse de chauffe est plus petite que la vitesse de refroidissement, la température de transition vitreuse ne change pas mais la surchauffe est plus petite. La courbe 4 représente une mesure d'un échantillon chauffé à la même vitesse que pour la courbe 2, mais entreposé auparavant à la température  $T_a$  inférieure à la température de transition vitreuse. Il se produit alors deux effets: la température de transition vitreuse est plus basse ( $T_{g2}$ ) et le pic de surchauffe est augmenté de la valeur de la relaxation d'enthalpie  $\Delta H$ . L'entreposage à une température inférieure à celle de la transition vitreuse est aussi appelé vieillissement physique.

Les courbes expérimentales d'un polyéthylène téréphtalate (PET) ayant été soumis à différents vieillissements sont représentées sur la figure 4. Le déplacement et l'augmentation du pic de surchauffe sont très nets.

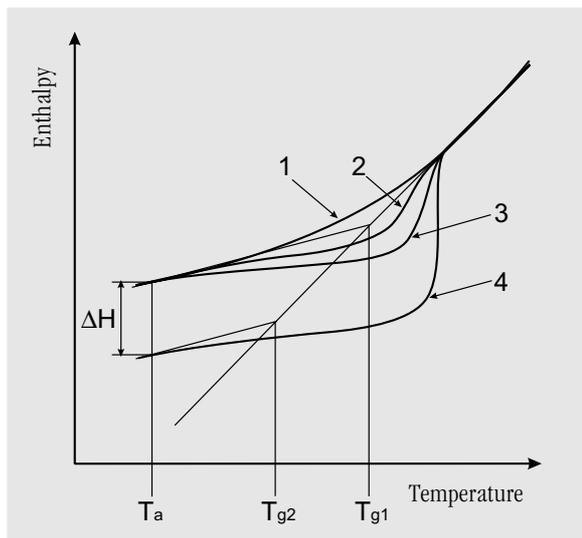


Figure 3: Evolution normale de l'enthalpie à la transition vitreuse illustrant les différences entre les courbes de refroidissement et de chauffage. Les courbes sont décrites dans le texte.

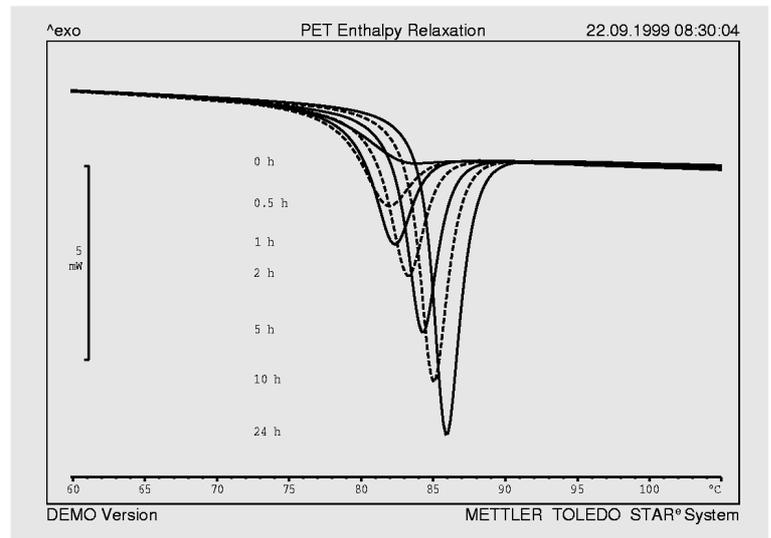


Figure 4: Courbes de montée en température du PET après différentes conditions de vieillissement physique à 65 °C, vitesse de chauffe: 10 K/min; Refroidissement des fondus à la température ambiante en quelques secondes par le passeur d'échantillons.

## Illustration de la transition vitreuse

La transition vitreuse est un phénomène cinétique lors du passage d'un liquide surfondu en un état durci vitreux. Les processus en présence peuvent être représentés par un modèle.

Lors du refroidissement d'un produit pouvant avoir un état vitreux, le temps de relaxation caractéristique  $\tau$  augmente avec la température. Ceci signifie que les mouvements coopératifs sont plus lents. Comme le montre la figure 5, on peut se représenter le refroidissement continu en petits paliers successifs. A haute température (repère 1

mouvements spécifiques aux corps solides. De ce point de vue, un verre se comporte comme un solide bien que sa structure corresponde à celle d'un liquide.

## Détermination de la température de transition vitreuse

La transition vitreuse peut être caractérisée par différentes grandeurs. Outre la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), la hauteur du palier de la  $c_p$  ( $\Delta c_p$ ) et la largeur de la transition ( $\Delta T$ ) sont souvent déterminées. D'autres grandeurs sont la hauteur du pic de surchauffe et sa température

- Règle du demi-palier: les deux droites d'extrapolation du  $c_p$  du liquide ( $c_l$ ) et de la capacité calorifique du produit vitreux ( $c_g$ ) sont déterminées.  $T_g$  est la température à laquelle la courbe atteint la moitié de la hauteur du palier:

$$c_p(T_g) = \frac{c_l(T_g) - c_g(T_g)}{2} + c_g(T_g)$$

- Méthode Richardson: détermination de la température fictive du produit vitreux comme température de transition vitreuse. Cette température correspond au

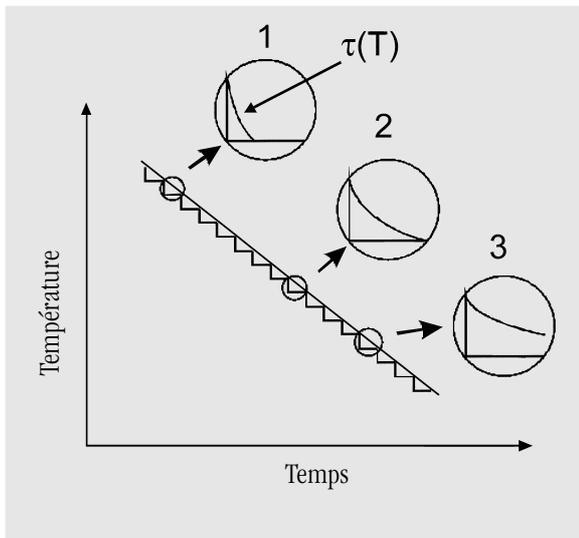


Figure 5: Représentation de la relaxation thermique lors d'un refroidissement en paliers dans la zone de la transition vitreuse.

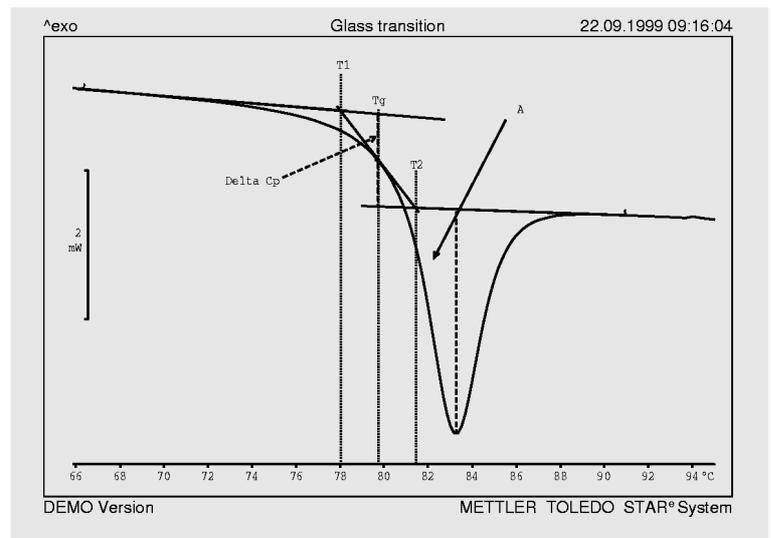


Figure 6: Quelques grandeurs caractéristiques de la transition vitreuse ( $T_g$ : température de transition vitreuse,  $\Delta T = T_2 - T_1$ : largeur de la transition,  $\Delta c_p$ : hauteur de palier,  $T_m$ : température maximale du pic de relaxation,  $h$ : hauteur du pic,  $A$ : surface du pic)

sur la figure 5), le temps de relaxation est si petit que l'échantillon peut atteindre totalement l'état d'équilibre dans cette étape. L'échantillon est alors en équilibre (fluide). A la température du repère 2, le temps de relaxation est déjà nettement plus grand. Les mouvements moléculaires sont toutefois encore suffisamment rapides pour que l'échantillon atteigne l'équilibre au cours d'un palier. Au niveau du repère 3, les mouvements coopératifs sont devenus si lents que la durée de mesure ne suffit plus pour atteindre l'équilibre par relaxation. Les mouvements moléculaires correspondants "gèlent". La capacité calorifique diminue de la quantité proportionnelle à ces mouvements (palier  $c_p$ ). Il ne reste que les

maximale. La figure 6 présente quelques grandeurs caractéristiques.

Il existe différentes méthodes pour déterminer la température de transition vitreuse. Les différentes méthodes fournissent différents résultats, c'est pour cette raison qu'il faut toujours mentionner la méthode d'exploitation ainsi que les paramètres de mesure.

- Bissectrice:  $T_g$  est la température à laquelle la bissectrice de l'angle formé par les deux tangentes coupe la courbe expérimentale.
- Règle du point d'inflexion:  $T_g$  est la température correspondant au point d'inflexion de la courbe DSC.

point d'intersection des courbes d'enthalpie extrapolées du produit vitreux et du produit liquide dans le diagramme enthalpie-température, voir figure 1. Dans le précédent paragraphe, seule cette température de transition vitreuse a été discutée. Elle est déterminée à partir du calcul des surfaces (voir figure 7).

$$A T_g: A_1 + A_3 = A_2.$$

Les différentes températures de transition vitreuse déterminées à partir des quatre méthodes sont pratiquement identiques s'il n'y a pas de pic de surchauffe. Elles diffèrent plus en présence d'un pic de surchauffe (voir figure 8).

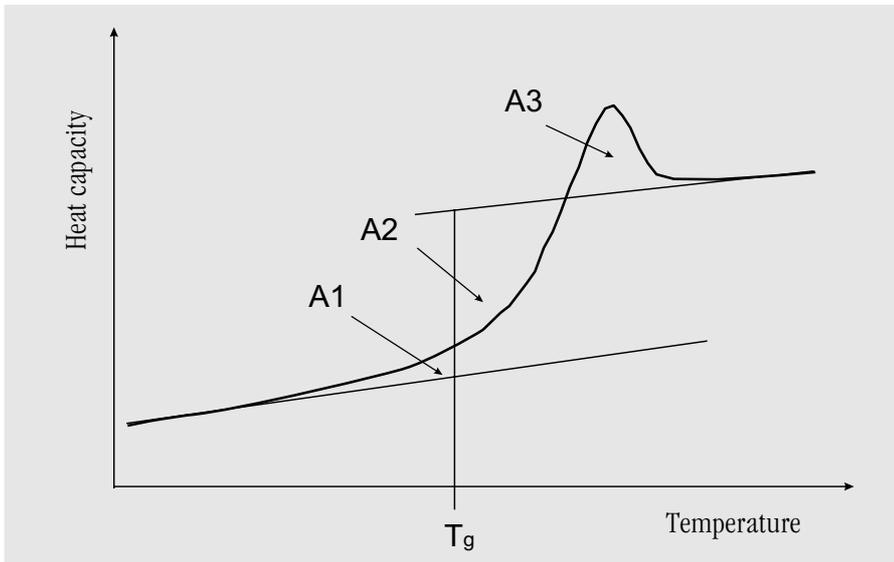


Figure 7: Détermination de la température de transition vitreuse comme température fictive à l'aide du calcul de la surface.

La température fictive décrit l'état actuel du produit vitreux. La température de transition ainsi déterminée contient donc des informations définies sur l'histoire du matériau et sur sa structure. Toutes les autres méthodes  $T_g$  sont non seulement influencées par l'état du produit vitreux mais aussi par les conditions expérimentales actuelles. Elles sont toutefois utiles pour identifier un échantillon par la  $T_g$  ou pour exploiter des mesures comparatives.

### Relaxation d'enthalpie

La relaxation d'enthalpie dans un produit vitreux dépend des conditions mécaniques et thermiques pendant l'entreposage et la fabrication. Elle influence le pic de surchauffe dans les courbes de montée en température.

Dans une méthode souvent employée pour la détermination de la relaxation d'enthalpie, l'échantillon est refroidi après une première montée en température à la même vitesse puis immédiatement chauffer une deuxième fois. La soustraction de cette deuxième montée en température et de la première donne la relaxation d'enthalpie.

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} (c_1(T) - c_2(T)) dT$$

Cette méthode est représentée sur la figure 9. Une détermination directe de la relaxation d'enthalpie à partir de la surface du pic de surchauffe peut conduire à d'importantes erreurs.

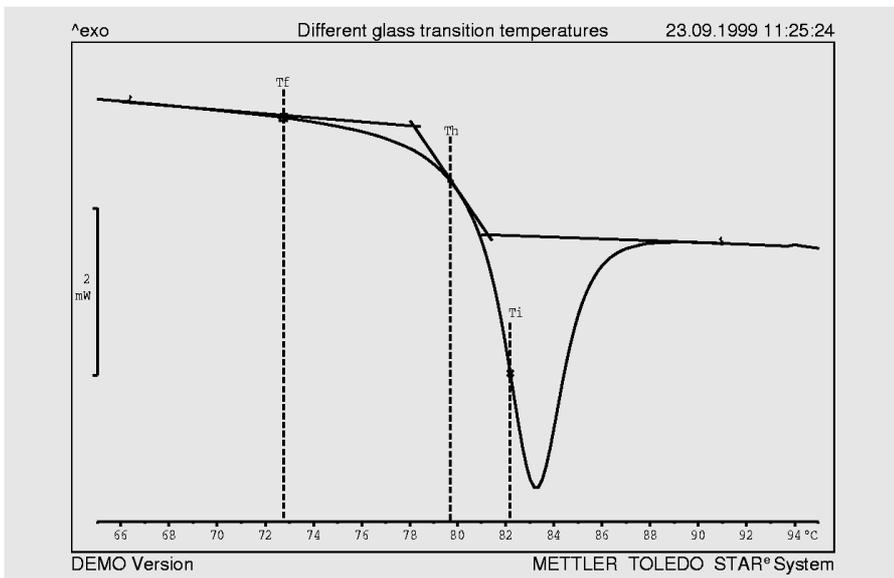


Figure 8: Représentation des températures de transition vitreuse déterminées de différentes manières ( $T_f$ : température fictive,  $T_h$ : déterminée à partir de la bissectrice,  $T_i$ : déterminée à partir du point d'inflexion).

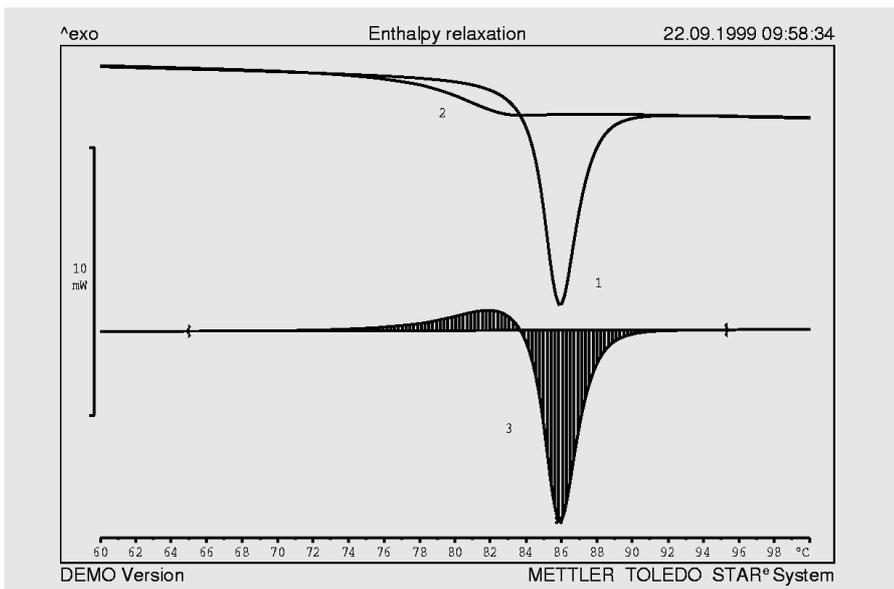


Figure 9: Détermination de la relaxation d'enthalpie ( $3.34 \text{ J g}^{-1}$ ) à partir d'un échantillon sans vieillissement physique (2<sup>ème</sup> passage), exemple du PET (1: premier passage, 2: deuxième passage, 3: différence entre les deux mesures).

# Détermination du coefficient de dilatation d'une pièce de machine injectée de sulfure de polyphénylène chargé, au-dessus et au-dessous de la température de transition vitreuse

## Introduction

Les pièces fabriquées par injection de polymères renforcés de fibres de verres ont en règle général des coefficients de dilatation dépendant de la direction en raison du procédé. L'échantillon étudié dans cet article est une pièce de machine (arbre) en sulfure de polyphénylène (PPS) renforcé de fibres de verre. Il est nécessaire de connaître pour la construction de la machine les coefficients de dilatation dans les sens axial et radial. Des mesures TMA permettent d'obtenir facilement et rapidement ces informations.

## Préparation de l'échantillon

Les coefficients de dilatation sont mesurés sous une action aussi faible que possible de la charge sur l'échantillon. Pour augmenter la précision de mesure, il est judicieux d'employer des échantillons de grande dimension dans le sens de la mesure (grand ou "épais"). Les deux surfaces de l'échantillon doivent être planes, lisses et parallèles. Il a été préparé dans le cas présent un échantillon dans le sens radial et deux dans le sens longitudinal de l'arbre. On a veillé à ce que la sollicitation thermique reste faible lors du sciage et du polissage. Le diamètre et la hauteur de l'échantillon A (axial) sont respectivement de 9.3 mm et 4.9 mm; ceux de l'échantillon B (axial, à l'autre extrémité de l'arbre) sont respectivement de 5 mm et de 8.7 mm; la hauteur de l'échantillon C (radial, même extrémité de l'arbre que l'échantillon B) est de 6.8 mm et sa surface de base de 5 mm x 5 mm.

## Conditions de mesure

Module: TMA/SDTA840 avec sonde sphérique de 3.0 mm  
Charge: 0.02 N; pour assurer la répartition de la charge sur la surface de l'échantillon, un disque de quartz de 0.5 mm d'épaisseur a été insérée entre la sonde et l'échantillon.

Programme de température: 30 °C à 200 °C, à 1 K/min  
Atmosphère: air statique.

## Résultats

La figure 1 présente les résultats des mesures de dilatation avec et sans prétraitement thermique de l'échantillon A. Lors de la première montée en température à 1 K/min, une transition vitreuse peu mar-

montée en température, effectuée également à 1 K/min, une transition vitreuse nette se produit à 91.2 °C

La figure 2 montre les coefficients de dilatation moyens ainsi que les températures de transition vitreuse des échantillons B et C (sens axial et radial de l'arbre) de la deuxième montée en température. Les résultats correspondants sont récapitulés dans le tableau 1. Il apparaît que les tem-

|   | Sens axial | Sens radial |
|---|------------|-------------|
| Température de transition vitreuse, $T_g$   | 91.1 °C    | 94.0 °C     |
| Coefficient de dilatation, au-dessous $T_g$ | 25.1 ppm/K | 35.8 ppm/K  |
| Coefficient de dilatation, au-dessus $T_g$  | 50.5 ppm/K | 88.73 ppm/K |

Tableau 1: Transition vitreuse et coefficients de dilatation linéaire moyens dans les sens axial et radial.

quée est observée à 78.3 °C en raison de la relaxation d'enthalpie. Lors de la deuxième montée en température, une transition vitreuse nette est observée à 91.2 °C. Les températures de transition vitreuse dans les deux directions diffèrent de 3 °C environ.

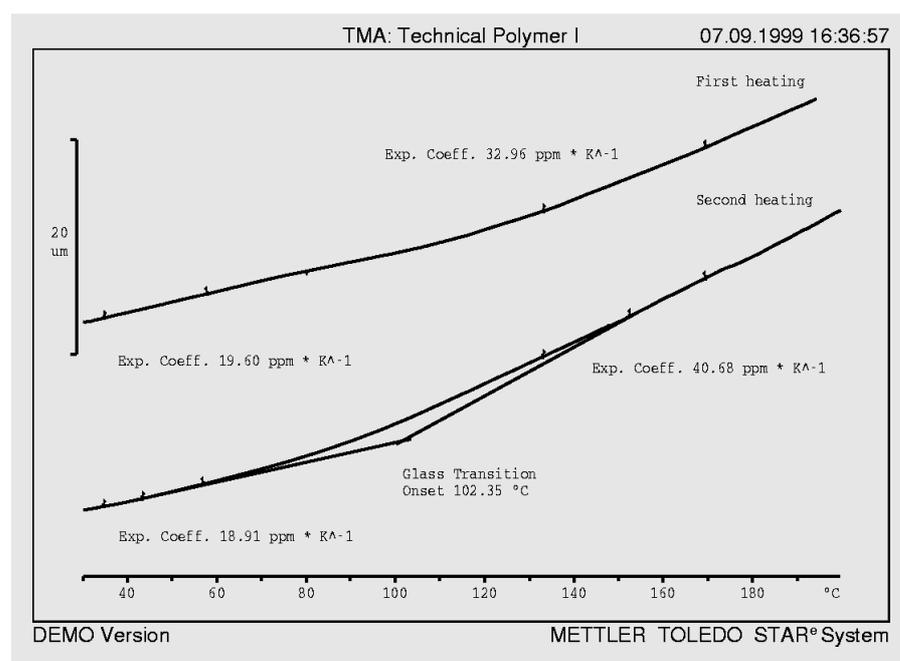


Figure 1: Première et seconde courbes de montée en température TMA de l'échantillon A (axial). Les coefficients de dilatation linéaire moyens ont été déterminés.

Les coefficients de dilatations dans les sens axial et radial diffèrent au-dessus de  $T_g$  d'un facteur pratiquement égal à 2 et au-dessous de  $T_g$  de 30 % environ. Ceci indique que l'orientation générée dans la pièce injectée par le procédé de fabrication, mentionnée au début de cet article, influence de façon significative la température de transition déterminée mécaniquement et le coefficient de dilatation thermique.

Si l'on compare les coefficients de dilatation moyens des deux échantillons dans le sens axial (échantillons A et B), la différence est réduite mais significative. Ceci illustre le fait que les différentes lignes d'écoulement influencent les propriétés thermiques de la pièce injectée. On constate donc non seulement des facteurs anisotropes en fonction de la direction mais aussi (dans une moindre mesure) une dépendance de l'emplacement.

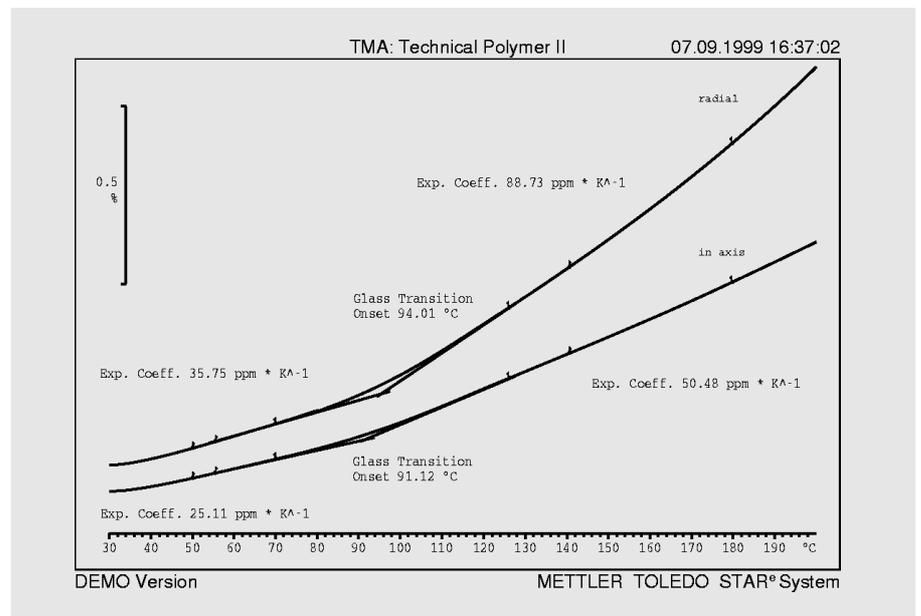


Figure 2: Les courbes TMA montrent la transition vitreuse et les coefficients de dilatation linéaire moyens dans les sens axial et radial de la pièce injectée en PPS (échantillons B et C).

## Diagramme binaire et détermination de la composition eutectique du diméthyltéraphthalate (DMT) et de l'acide benzoïque

### Introduction

Les plages de stabilité des différentes phases de mélanges binaires sont représentées dans des diagrammes, appelés diagrammes de phase ou binaires, en fonction de la composition. On emploie également le diagramme de fusion lorsque l'on étudie surtout les transitions solide-liquide.

Il existe 12 types fondamentaux de diagrammes binaires de fusion (voir par exemple [1]). On rencontre souvent dans la pratique des systèmes eutectiques dont le diagramme binaire est représenté schématiquement sur la figure 1.

### Diagrammes binaires à partir des mesures DSC

Ces diagrammes binaires peuvent être déterminés à partir de mesures DSC. Il faut pour cela préparer plusieurs échantillons de différents rapports de mélange des deux substances et les mesurer dans un module DSC. Si les points de fusion franche (le

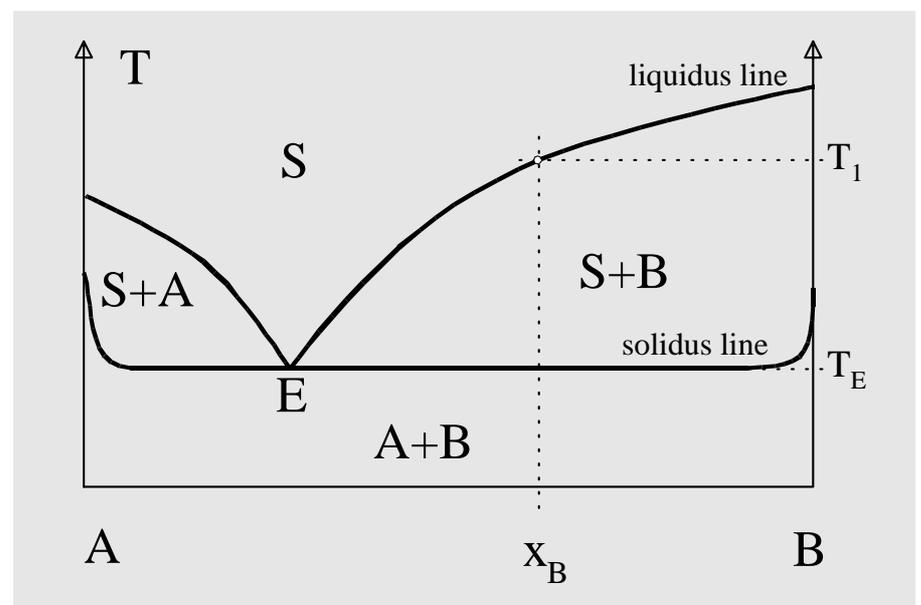


Figure 1: Au-dessous de la ligne solidus, les deux substances A et B sont cristallisées séparément à l'état solide. Si un échantillon de ce type est lentement chauffé, une partie de l'échantillon fond à la température de fusion de l'eutectique. Selon que l'on se trouve à droite ou à gauche de la composition eutectique, on a en présence, outre la phase mixte fluide, soit un solide A pur, soit un solide B pur. Si l'on poursuit le chauffage, la phase solide restante fond jusqu'à la fusion totale de l'échantillon avec un rapport de mélange initial  $x_B$ . Au dessus de la ligne liquidus, il y a une seule phase (le fondu homogène).

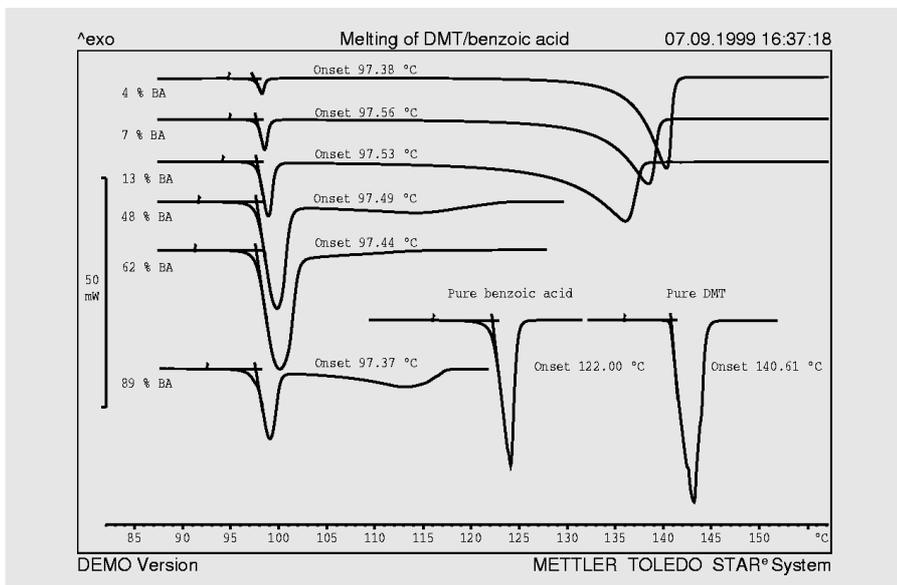


Figure 2: courbes DSC de différents mélanges de DMT et d'acide benzoïque. La fraction d'acide benzoïque est donnée en % mole.

point de fusion franche correspond à la température du maximum du deuxième pic (= pic de fusion pure)) des différents échantillons sont représentés en fonction de la composition des échantillons, on obtient différents points sur la ligne liquidus. La composition de l'eutectique peut être également déterminée à partir de telles mesures: si l'enthalpie de fusion du point de fusion eutectique est représentée en fonction de la composition, la composition eutectique peut être déterminée par extrapolation. L'extrapolation dans cette représentation est nettement plus précise que celle des températures liquidus (non-linéaire). Associé à la température de fusion de l'eutectique (ligne solidus), un point supplémentaire dans le diagramme binaire a ainsi été déterminé.

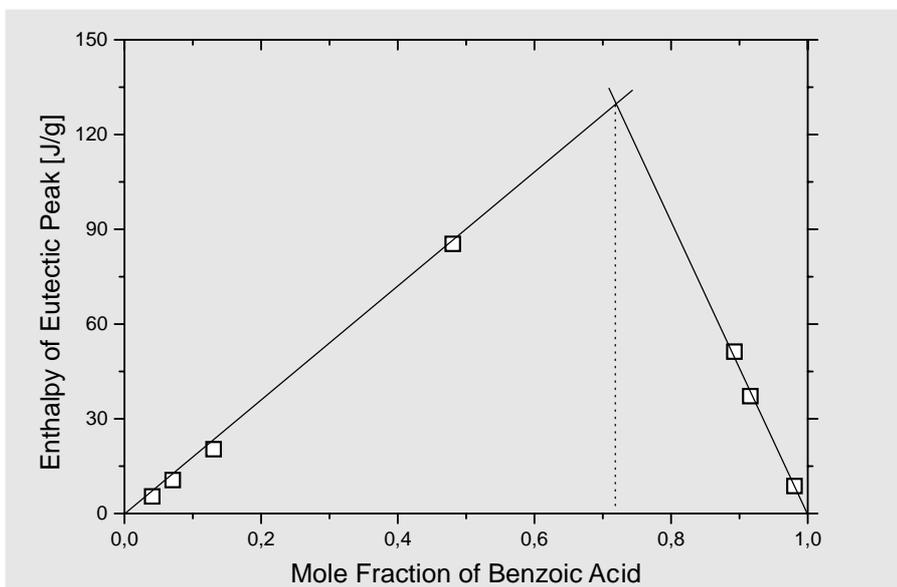


Figure 3: détermination de la composition eutectique du DMT et de l'acide benzoïque.

## Résultats

Les figures 2 à 4 illustrent cette procédure dans le cas du diméthyltéraphthalate (DMT) et de l'acide benzoïque. La figure 2 montre les courbes DSC mesurées pour différents rapports de mélange DMT / acide benzoïque. Comme on pouvait le prévoir, l'eutectique fond toujours à la même température. En raison des différentes proportions, la chaleur de fusion du pic eutectique n'est pas toujours de la même grandeur. Si ces valeurs sont représentées en fonction de la composition (figure 3), on obtient une valeur de la composition eutectique des deux substances de 72 mol% environ. Le diagramme binaire du DMT et de l'acide benzoïque a pu être tracé à partir des températures des pics de fusion (figure 4).

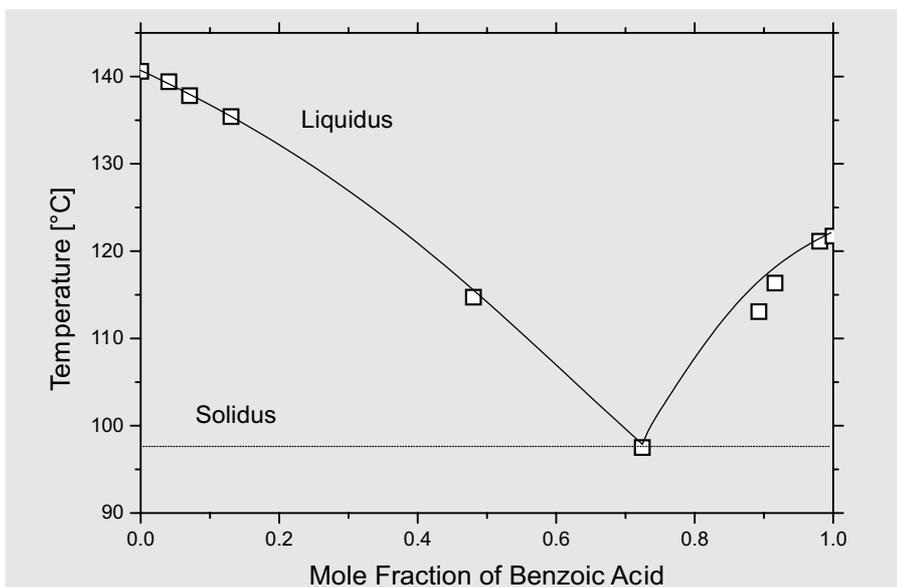


Figure 4: diagramme binaire du DMT et de l'acide benzoïque.

## Paramètre de mesure

Module: DSC821<sup>e</sup>, air statique  
 Programme de température: 70 - 160 °C  
 à 5 K/min  
 Quantité d'échantillon: entre 4 mg et 8 mg

## Références

[1] Landolt-Börnstein,  
 Schmelzgleichgewichte, 6. Auflage,  
 Band II/ Teil 3, Seite 1

# Réticulation et taux de réticulation des thermodurcissables, étudiés à l'aide de l'analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Dr. Bernhard Benzler; METTLER TOLEDO GmbH, Giessen

Thermodurcissable [1] est un terme générique pour un groupe de matériaux synthétiques durs, amorphes et rigides jusqu'à la température de décomposition [2]. Ils sont constitués de macromolécules étroitement réticulées, ils ne fondent donc pas et ne sont pas solubles.

Les plastiques phénoliques et aminés, les résines époxy (résines EP") et les résines polyester non saturé ("résines UP") sont des thermodurcissables. Les premiers sont des produits de polycondensation, les derniers sont réalisés par polyaddition et polymérisation. Les produits de départ sont appelés résines de réaction qui, après l'addition d'agents auxiliaires (durcisseurs, accélérateurs, charges, etc.), durcissent pour former un thermodurcissable.

On les rencontre dans la pratique sous de nombreuses formes: avec des charges comme pièces formées (les godets par exemple), n'ayant pas subi de réaction (vernis en poudre par ex.), renforcés de fibres de verre (matériaux composites, matériaux de construction et plaques de circuit imprimés en électronique par exemple). La polymérisation de ces thermoplastiques se produit en règle générale lors de la mise en forme car ils ne peuvent pas être formés par thermoplasticité.

Les propriétés obtenues dépendent fortement de l'intégralité de la polymérisation. Des contrôles sont donc nécessaires dans le cadre de la gestion de la qualité afin de s'assurer que le produit possède des propriétés correspondant à leur utilisation selon les directives. Il faut de plus que la méthode de contrôle soit rationnelle et reproductible et ne nécessite pas une longue préparation des échantillons. Les méthodes spectroscopiques par exemple ne peuvent pas être employées en raison de la non-solubilité du produit réticulé. Deux méthodes de l'analyse thermique, l'analyse thermo-

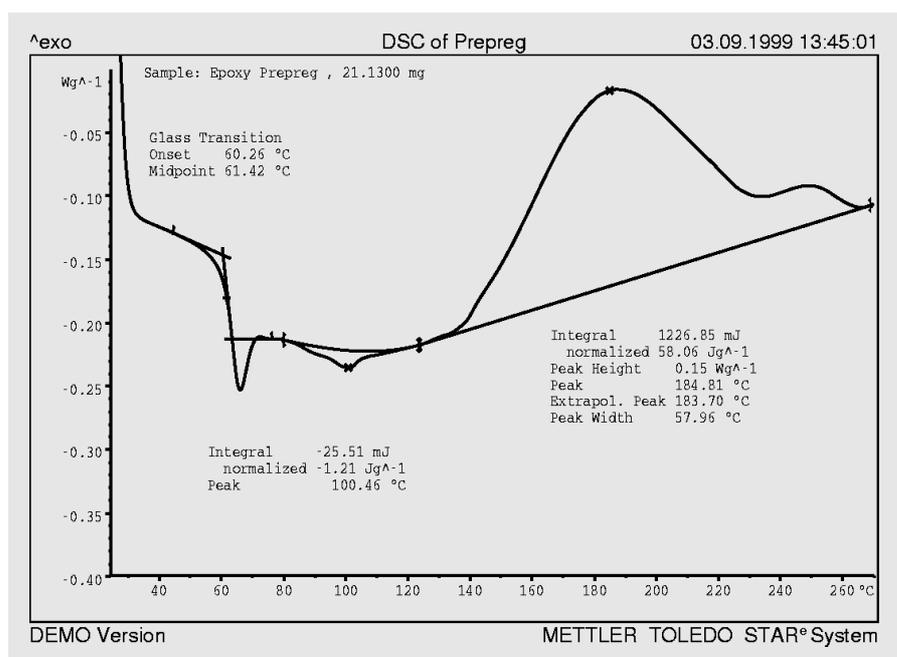


Figure 1 : courbe DSC classique de montée en température (vitesse de chauffe: 10 K/min) d'une résine composite dans le cas d'une résine époxy employée pour la fabrication de plaques à circuits imprimés.

mécanique (TMA) et surtout l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) ont fait leurs preuves et sont à présent bien établies.

Un palier endothermique est tout d'abord enregistré à 60 °C environ sur la courbe de mesure. Il s'agit d'une transition vitreuse. La résine passe d'un état vitreux-fragile en un état caoutchouteux. La transition vitreuse est nettement superposée par une relaxation d'enthalpie qui ne se produirait plus si la montée en température était répétée immédiatement après un refroidissement rapide. Un petit pic endothermique avec un maximum vers les 100 °C provient de la fusion des agents auxiliaires (catalyseurs, accélérateurs et autres).

La réaction de durcissement commence dans les conditions choisies à 130 °C environ et est mise en évidence par un large pic exothermique sur une plage de température

allant jusqu'à 270 °C environ. Le maximum pour lequel se présente le plus grand dégagement de chaleur, c.-à-d. la plus grande vitesse de réaction, se trouve à 185 °C. Un deuxième maximum à 250 °C environ montre que la réaction comprend plusieurs étapes. La chaleur de réaction totale est déterminée par intégration. Une telle valeur peut être utilisée comme grandeur de référence de l'intégralité de la réaction lors de l'étude d'éventuelles post-réticulations à l'aide de mêmes mesures sur des échantillons de la production. De telles post-réticulations sont toutefois difficilement détectables si le degré de durcissement dépasse les 95 %.

Les paramètres de la transition vitreuse représentent par contre une mesure plus sensible du degré de durcissement: la température de transition vitreuse  $T_g$  et la valeur du

changement de la chaleur spécifique  $c_p$ . Les mouvements dans le polymères diminuent lorsque la réticulation augmente, ce qui entraîne une augmentation de la  $T_g$ . Le décalage de la température de transition vitreuse entraîne une diminution de  $\Delta c_p$ . On peut observer dans l'allure de la courbe au dessus de 130 °C des différences nettes: la courbe de l'échantillon post-durci montre une très faible réaction exothermique (= très faible post-durcissement).

La température de transition vitreuse  $T_g$  surtout est très importante pour l'emploi du matériaux fabriqué car de nombreuses propriétés changent au niveau de la transition vitreuse (p.ex.: le module d'élasticité, le coefficient de dilatation thermique et le facteur de perte diélectrique). La négligence d'un tel contrôle peut entraîner la fabrication de plaques à circuits imprimés "sous-durcies", qui peuvent alors se rompre lors du brasage.

Les paramètres des transitions vitreuses changent considérablement:

|   | $T_g$ [°C] | $c_p$ [J/(g K)] |
|---|------------|-----------------|
| Résine époxy (1 <sup>ère</sup> montée en température) | 66         | 0.40            |
| après durcissement isotherme                          | 106        | 0.29            |
| après nouvelle montée en température                  | 120        | 0.27            |

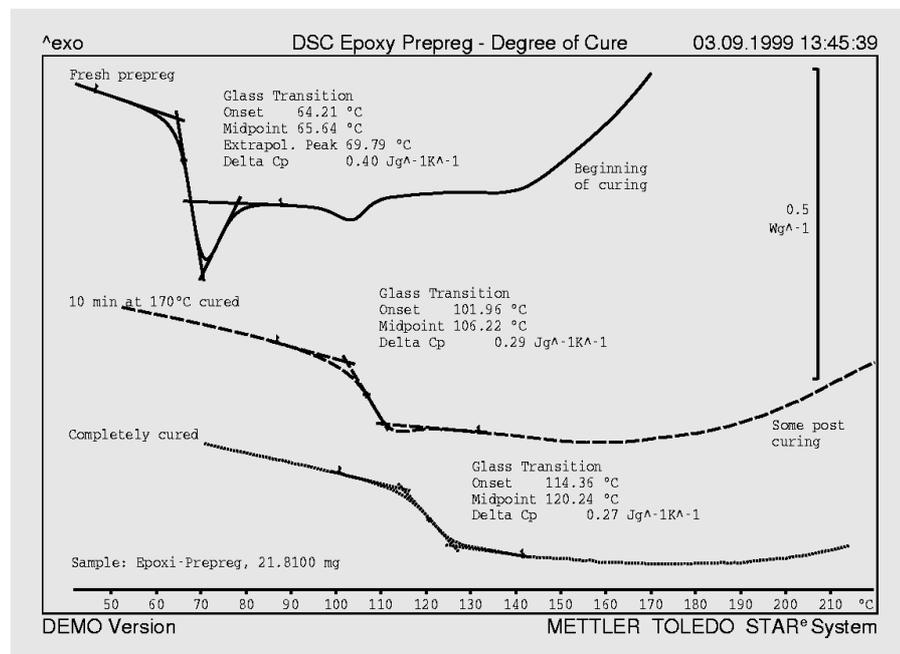


Figure 2 : courbes DSC de montée en température mesurées selon [3], à une vitesse de chauffe de 20 K/min. Un des trois échantillons est identique à la résine étudiée dans la figure 1, de même la courbe mesurée (trait continu) est pratiquement identique malgré la vitesse de chauffe plus élevée. Le deuxième échantillon a été soumis à un temps de séjour de 10 minutes à 170 °C pour la réaction, refroidi puis chauffé pour la mesure à 220 °C (tirets). La troisième courbe (en pointillés) représente la répétition de la montée en température du deuxième échantillon. L'échantillon prédurci de façon isotherme a été totalement durci lors de la mesure DSC.

## Conclusion

Il a été montré dans cet article qu'une mesure simple et rapide, sans prétraitement compliqué de l'échantillon, à l'aide de l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) est en mesure de fournir des informations sur la réactivité d'une résine ou d'un système de résine ainsi que sur le taux de réticulation, c.-à-d. de durcissement. Ceci ne s'applique pas seulement au système employé dans cet exemple mais aussi à d'autres systèmes de résines. Des résines par condensation doivent être mesurées dans des creusets étanches, et si possible résistant à la pression, en raison des produits secondaires volatiles. Ceci s'applique également en présence de composants volatiles, par exemple de solvants. La chaleur de réaction mesurée est une information sur la somme de tous les processus générés thermiquement. Sans connaissance particulière des différents effets, une simple comparaison permet d'obtenir des informations intéressantes dans la pratique. Celles-ci sont complétées par les données fournies par la transitions vitreuse, obtenues avec la même mesure.

## Références

- [1] DIN 7724
- [2] K.Stoeckhert, W.Woebcken (Hrsg.): Kunststoff-Lexikon, 8. Auflage Carl Hanser Verlag München Wien
- [3] DIN 53765

# Conseils pour la base de données

On demande de plus en plus comment gérer habilement ses données. Dans UserCom 4 se trouvent des premières remarques sur l'organisation des données afin que leur recherche ultérieure soit plus facile (par ex.: organisation selon les groupes de méthodes, selon les projets ou selon les commandes). Nous avons dans UserCom8 proposé comment choisir judicieusement le nom de fichier de manière à ce qu'il fournisse des informations sur le contenu du fichier correspondant.

Depuis la version V5.1x, il est possible de choisir parmi 5 banques de données. L'objectif de ces 5 bases de données est le suivant:

Chaque base de données doit couvrir une certaine période. On recommande de prendre une année, vous avez ainsi un base de données par année civile. Une simple commutation permet d'avoir toujours accès aux données des 5 dernières années. Les données plus anciennes doivent être enregistrées sur un support externe.

La méthode de travail optimale avec ce choix de banque de données se présente de la façon suivante:

- Sauvegarde hebdomadaire des données sur un support externe (p. ex.: DAT, ZIP, CD) ou sur un serveur de réseau.

Seule la banque de données sélectionnée actuellement est enregistrée.

- Sauvegarde annuelle des données sur un support externe.
- A la fin de l'année, copie de la base de données actuelle sur la base de données de l'année suivante (exporter sur le disque dur et importer dans la nouvelle base de données). Toutes les données dans la base de données de la nouvelle année peuvent être alors effacées, excepté les méthodes, les creusets, les gaz, les clients et les modules avec les données d'ajustage.

Pour les clients possédant l'option de logiciel "Install Plus", ceci peut être fait très efficacement si l'on suit le conseil suivant:

| enregistrées sur un support externe |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| DB2000                              | DB99 | DB98 | DB97 | DB96 | DB95 | DB94 | DB93 | DB92 | DB91 |
| enregistrées sur le disque dur      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |

- Toujours créer des méthodes sous l'utilisateur "neutre" Mettler. Si l'on veut ensuite pouvoir effacer ces méthodes par l'intermédiaire de l'utilisateur, un autre utilisateur "neutre" doit être défini car l'utilisateur Mettler ne peut pas être effacé.

- Chaque utilisateur travaille toujours sous son propre nom.

De cette manière, on ne doit effacer dans la base de données de la nouvelle année que tous les utilisateurs avec les données correspondantes (effacer tout), définir de nouveaux utilisateurs: la nouvelle base de données est prête pour la nouvelle année.

En supposant que vos données doivent être disponibles pendant 10 ans, le concept de gestion des données se présente de la manière suivante :

Vos données sont ainsi clairement répertoriées et il est très facile de retirer de la gestion les données dont vous n'avez plus besoins.

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

|   |                     |                         |
|---|---------------------|-------------------------|
| Pittcon   | March 13-16, 2000   | New Orleans (USA)       |
| ANALYTICA                                       | 11.-14. April, 2000 | München (Deutschland)   |
| INSTRURAMA                                      | April 25-28, 2000   | Brussels (Belgium)      |
| PLAST 2000                                      | 08-13 Maggio, 2000  | Milano (Italy)          |
| GEFTA-Tagung                                    | 17.-19. Mai, 2000   | Dresden (Deutschland)   |
| ACHEMA  | 22.-27. Mai, 2000   | Frankfurt (Deutschland) |
| ASTM Symposium on Modulated Techniques          | May 25-26, 2000     | Toronto (Canada)        |
| 6 <sup>th</sup> Laehnwitzseminar on Calorimetry | June 13-17, 2000    | Kuehlungsborn (Germany) |
| ICTAC 2000                                      | August 14-18, 2000  | Copenhagen (Denmark)    |
| NATAS   | October 4-8, 2000   | Orlando (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](mailto:helga.judex@mt.com)

|   |                |            |   |                    |            |
|---|----------------|------------|---|--------------------|------------|
| TMA (Deutsch)                                 | 13. März 2000  | Greifensee | TMA/DMA (Deutsch)                             | 11. September 2000 | Greifensee |
| <b>STAR<sup>e</sup></b> SW Workshop Basic (D) | 13. März 2000  | Greifensee | <b>STAR<sup>e</sup></b> SW Workshop Basic (D) | 11. September 2000 | Greifensee |
| TGA (Deutsch)                                 | 14. März 2000  | Greifensee | TGA (Deutsch)                                 | 12. September 2000 | Greifensee |
| DSC Basic (Deutsch)                           | 15. März 2000  | Greifensee | DSC Basic (Deutsch)                           | 13. September 2000 | Greifensee |
| DSC Advanced (Deutsch)                        | 16. März 2000  | Greifensee | DSC Advanced (Deutsch)                        | 14. September 2000 | Greifensee |
| <b>STAR<sup>e</sup></b> SW Workshop Adv. (D)  | 17. März 2000  | Greifensee | <b>STAR<sup>e</sup></b> SW Workshop Adv. (D)  | 15. September 2000 | Greifensee |
| TMA (English)                                 | March 20, 2000 | Greifensee | TMA/DMA (English)                             | September 18, 2000 | Greifensee |
| <b>STAR<sup>e</sup></b> SW Workshop Basic (E) | March 20, 2000 | Greifensee | <b>STAR<sup>e</sup></b> SW Workshop Basic (E) | September 18, 2000 | Greifensee |
| TGA (English)                                 | March 21, 2000 | Greifensee | TGA (English)                                 | September 19, 2000 | Greifensee |
| DSC Basic (English)                           | March 22, 2000 | Greifensee | DSC Basic (English)                           | September 20, 2000 | Greifensee |
| DSC Advanced (English)                        | March 23, 2000 | Greifensee | DSC Advanced (English)                        | September 21, 2000 | Greifensee |
| <b>STAR<sup>e</sup></b> SW Workshop Adv. (E)  | March 24, 2000 | Greifensee | <b>STAR<sup>e</sup></b> SW Workshop Adv. (E)  | September 22, 2000 | Greifensee |

|   |          |            |
|---|----------|------------|
| Workshop Tips und Hinweise für gute Messungen | 20.11.99 | Greifensee |
| Workshop Kurveninterpretation                 | 21.11.99 | Greifensee |
| Seminar Kopplungstechniken                    | 22.11.99 | Greifensee |
| Seminar Dynamisch Mechanische Analyse (DMA)   | 23.11.99 | 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  | 29.2./1.3. 2000 | Giessen/D |
| <b>STAR<sup>e</sup></b> SW Workshop   | 2.3. 2000       | Giessen/D |
| DSC-Kundenkurs  | 7./8.11. 2000   | Giessen/D |
| TG-Kundenkurs   | 9./10.11. 2000  | Giessen/D |
| Thermogravimetrische Bodenanalyse – Grundlagen und Anwendungsmöglichkeiten eines neuen Analysenverfahrens | 22.03.2000      | Giessen/D |
| Fachseminar: Thermische Analyse an polymeren Werkstoffen in der Automobilindustrie                        | 28.9. 2000      | Giessen/D |
| DMA-Messtechnik – die Methode und ihre Anwendungen  | 29.9. 2000      | Giessen/D |

### 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.

|                         |                 |                      |                                    |                   |                      |
|-------------------------|-----------------|----------------------|------------------------------------|-------------------|----------------------|
| TMA (français)          | 2 Mai 2000      | Viroflay (France)    | Jour d'information                 | 3 Mars 2000       | Rouen (France)       |
| TGA (français)          | 3 Mai 2000      | Viroflay (France)    | Jour d'information                 | 21 Mars 2000      | Paris (France)       |
| DSC Basic (français)    | 4 Mai 2000      | Viroflay (France)    | Jour d'information                 | 23 Mai 2000       | Dijon (France)       |
| DSC Advanced (français) | 5 Mai 2000      | Viroflay (France)    | Jour d'information                 | 20 Juin 2000      | Grenoble (France)    |
| TMA (français)          | 2 Octobre 2000  | Viroflay (France)    | Jour d'information                 | 26 Septembre 2000 | Mulhouse (France)    |
| TGA (français)          | 3 Octobre 2000  | Viroflay (France)    | Jour d'information                 | 6 Octobre 2000    | Paris (France)       |
| DSC Basic (français)    | 4 Octobre 2000  | Viroflay (France)    | Jour d'information                 | 24 Octobre 2000   | Paris (France)       |
| DSC Advanced (français) | 5 Octobre 2000  | Viroflay (France)    | Jour d'information                 | 14 Octobre 2000   | Montpellier (France) |
| Jour d'information      | 11 Janvier 2000 | Nice (France)        | Jour d'information                 | 28 Novembre 2000  | Poitiers (France)    |
| Jour d'information      | 25 Janvier 2000 | Clermont-Ferrand (F) | <b>STAR<sup>e</sup></b> user forum | 4 Octobre 2000    | Bruxelles (France)   |
| Jour d'information      | 2 Février 2000  | Metz (France)        |                                    |                   |                      |

### TA Customer Courses and Seminars in the Netherlands

For further information please contact: Hay Berden at Mettler-Toledo B.V., Tiel, Tel.: ++31 344 63 83 63.

|   |            |         |
|---|------------|---------|
| Thermische Analyse seminar, basistraining       | 22.02.2000 | Tiel/NL |
| Thermische Analyse seminar, gevorderde training | 23.02.2000 | Tiel/NL |
| <b>STAR<sup>e</sup></b> -Software seminar       | 24.02.2000 | Tiel/NL |

## 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:        | 08-09 Marzo 2000     | Novate Milanese |                |         |
|                           | 07-08 Giugno 2000    | Novate Milanese |                |         |
|                           | 20-21 Settembre 2000 | Novate Milanese |                |         |
| Giornate di informazione: | 03 Marzo 2000        | Milano          | 29 Marzo 2000  | Torino  |
|                           | 21 Marzo 2000        | Napoli          | 30 Maggio 2000 | Bologna |
|                           | 22 Marzo 2000        | Roma            | 31 Maggio 2000 | Venezia |
|                           | 23 Marzo 2000        | Firenze         |                |         |

## TA Customer Courses and Seminars for Sweden and 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](mailto:catharina.hasselgren@mt.com)

## TA Customer Courses and Seminars in USA and Canada

Basic Thermal Analysis Training based upon the **STAR<sup>e</sup>** System version 6 is being offered April 21-22 and October 12-13 at our 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 | February 9 – 11, 2000 | California    | TA course          | October 10 – 11, 2000 | Columbus (OH) |
| TA course | June 21 – 22, 2000    | Columbus (OH) | TA information day | February 8, 2000      | California    |

## TA Customer Courses and Seminars in UK

For details of training courses and seminars please contact:

Rod Bottom at Mettler-Toledo Ltd., Leicester, Tel.: ++44-116 234 50 25, Fax: ++44-116 234 50 25.

|               |                   |              |            |
|---------------|-------------------|--------------|------------|
| 15 March 2000 | Winchester        | 31 May 2000  | Wakefield  |
| 22 March 2000 | Glasgow           | 7 June 2000  | Warrington |
| 19 April 2000 | Burton upon Trent | 14 June 2000 | Bristol    |
| 26 April 2000 | Maidstone         |              |            |

## TA Customer training Course in South East Asia regional office, Kuala Lumpur

For information on dates please contact:

|                         |                          |                                     |
|-------------------------|--------------------------|-------------------------------------|
| Malaysia:               | Jackie Tan/Ann Owe       | at ++ 603-7032773, fax: 603-7038773 |
| Singapore:              | Lim Li/Clive Choo        | at ++ 65-7786779, fax: 65-7786639   |
| Thailand:               | Warangkana/Ajjima Sartra | at ++ 662-7196480, fax: 662-7196479 |
| Or SEA regional office: | Soosay P.                | at ++ 603-7041773, fax: 603-7031772 |

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. J. Schawe, Dr. R. Riesen, J. Widmann, Dr. M. Schubnell, U. Jörimann

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-51709992

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

**METTLER TOLEDO**

