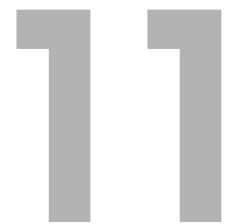


Chers clients

L'année 2000 sera pour METTLER TOLEDO extrêmement intéressante dans le domaine de l'analyse thermique. La ligne des produits **STAR[®]** - qui connaît un grand succès - sera complétée par l'analyse mécanique dynamique.

Les appareils existants sont néanmoins perfectionnés en permanence. Nous souhaiterions également vous présenter dans ce UserCom le DSC822[®].



Interprétation des courbes DSC Partie 1: mesures dynamiques

L'art d'interpréter les courbes ne peut pas encore être saisi dans les logiciels disponibles dans le commerce, même aujourd'hui. L'interprétation des courbes expérimentales DSC vous incombe donc. Il faut pour cela une certaine expérience dans le domaine de l'analyse thermique ainsi qu'une bonne connaissance des réactions possibles des échantillons.

Cette article fournit des informations sur l'interprétation systématique des courbes DSC.

Détection des artefacts

Les éventuels artefacts doivent tout d'abord être recherchés afin d'éviter des interprétations erronées. Les artefacts sont des effets qui ne proviennent pas, c.-à-d. pas au sens souhaité, de l'échantillon. Ils sont représentés schématiquement sur la figure 1:

- a) Brusque changement du transfert de chaleur de l'échantillon au creuset:
 - 1) Les échantillons de formes irrégulières peuvent basculer dans le creuset.
 - 2) Les films de matériaux synthétiques non appliqués contre le fond du creuset se contractent souvent lors de la première montée en température puis adhèrent de nouveau bien au fond du creuset après une fusion complète (fig. 2).
- b) Brusque changement du transfert de chaleur du creuset au capteur DSC:
 - 1) Gonflement du creuset Al hermétiquement fermé en raison de la pression de la vapeur de l'échantillon
 - 2) Léger déplacement du creuset Al dans le programme dynamique de température en raison des différents coefficients de dilatation (Al: ~ 24 ppm/K, capteur DSC ~ 9 ppm/K, voir également figure 2). Cet artefact ne se produit pas avec les creusets Pt (~ 8 ppm/K).
 - 3) Choc mécanique (secousse) sur la cellule de mesure: les creusets vibrent sur le capteur et peuvent également se déplacer horizontalement s'ils ne possèdent pas d'ergot de centrage.

Sommaire

TA TIP

- Interprétation des courbes DSC; partie 1: mesures dynamiques

Nouveau

- DSC822[®]

Applications

- La transition vitreuse à partir des mesures DSC; Partie 2: Informations pour la caractérisation du matériau
- Caractéristiques thermiques des graisses: analyse DSC ou détermination du point de goutte?
- MaxRes pour l'étude de systèmes de ciment Portland
- Vittrification et dévitrification lors du durcissement dynamique d'une résine époxy à l'aide de l'ADSC
- Allongement et retrait des fibres

TIP

- Comportement au refroidissement du DSC821[®]

- c) Pénétration d'air froid dans la cellule de mesure en raison d'un couvercle mal ajusté, générant ainsi un important bruit de fond dû aux variations de température.
- d) Effets électriques:
- 1) Décharge d'électricité statique dans une partie métallique de l'installation ou problèmes sur le réseau (Spikes).
 - 2) Emetteurs radio, téléphones cellulaires ou autres sources à haute fréquence.
- e) Brusque changement de la température ambiante dû aux rayons solaires p. ex.
- f) "Ouverture" du couvercle du creuset par l'augmentation de la pression de vapeur de l'échantillon. Il apparaît un pic endothermique de 0.1 à 100 mW en fonction de la quantité de gaz ou de vapeur dégagée.
- g) Fermetures temporaires (souvent périodique) du trou du couvercle du creuset par des gouttes de condensation ou éventuellement par la mousse, dégagée produite par l'échantillon.
- h) Encrassement du capteur par un(des) échantillon(s) écoulé(s) lors de précédentes expériences. Il en résulte des effets typiques de cette substance, qui se produisent toujours à la même température. Remède: nettoyage à chaud dans l'air ou l'oxygène. Cet artefact dépend fortement de l'échantillon. Des artefacts semblables dus à des creusets non inertes peuvent apparaître. Un exemple est montré sur la figure 3.

Les artefacts peuvent perturber l'exploitation automatique des courbes (EvalMacro), en particulier celles avec des limites automatiques.

Les artefacts isolés, détectés avec certitude, peuvent être éliminés de la courbe de mesure à l'aide de la ligne de base/TA.

Conditions expérimentales

Définir à partir des propriétés physico-chimiques connues de l'échantillon à étudier, la plage de température et la vitesse de chauffe de la mesure.

- Choisir une plage de température plutôt large, une vitesse de chauffe de 20 K/min permet de ne pas perdre beaucoup de temps si la plage est nettement supérieure à 100 K. Se référer au UserCom 3 pour de plus amples informations.
- Prendre 5 mg environ d'échantillon pour une première mesure. Noter la

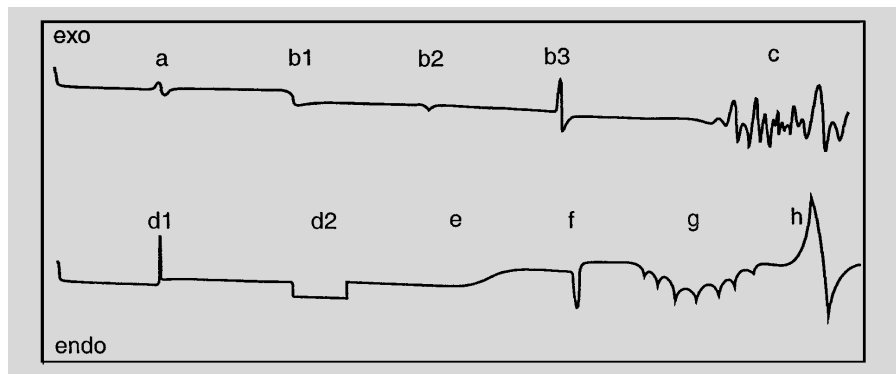


Figure 1: Artefacts DSC (commentaires dans le texte): les artefacts sont souvent reconnus par le fait qu'ils ne se reproduisent plus lors d'une nouvelle mesure d'un nouvel échantillon de la même substance ou qu'il apparaissent à un autre endroit ; exception: f et h peuvent être reproductibles.

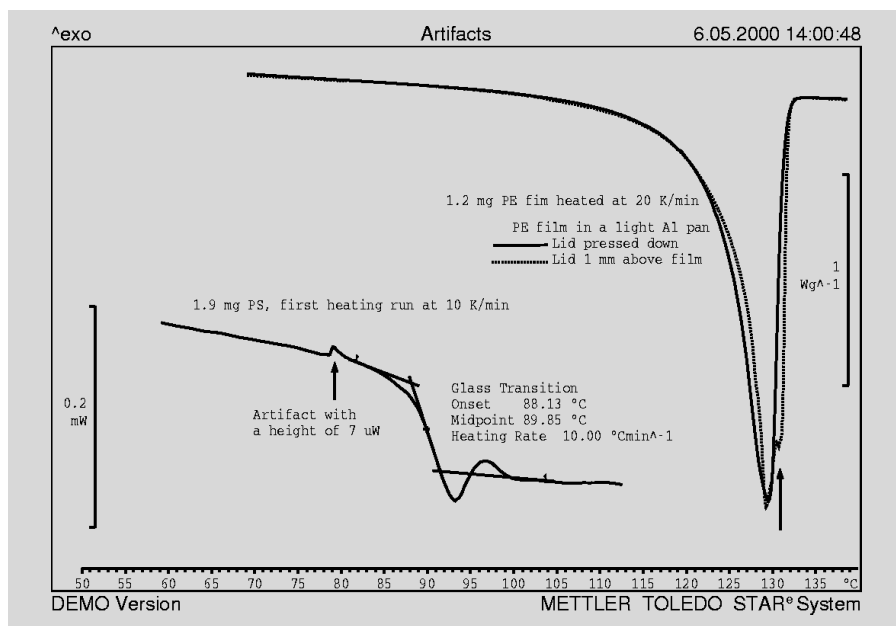


Figure 2: Courbe du haut: artefact dû à la rétraction du film PE, librement posé dans le creuset (en pointillé). Le film, appliqué contre le fond du creuset par le couvercle du léger creuset Al, donne la courbe "correcte" de fusion.

Courbe du bas: courbe DSC de 1.92 mg de polystyrène avec un artefact typique à 78 °C environ dû à la dilatation thermique du creuset Al. Cet artefact de 10 µW environ n'est visible qu'avec une haute résolution (échelle des ordonnées < 1 mW).

masse totale de l'échantillon et du creuset afin de détecter une éventuelle perte de poids après l'analyse par une deuxième pesée. La première mesure est souvent effectuée avec un couvercle de creuset percé et sous balayage d'azote.

- Une première mesure de montée en température est souvent effectuée à partir de la température ambiante jusqu'à la température finale envisagée à une vitesse de 20 K/min.
- L'interprétation des courbes est souvent facilitée par l'enregistrement de la courbe de refroidissement consécutive. La vitesse de refroidissement employée dépend de l'option de refroidissement disponible.

- Chauffer de préférence une nouvelle fois l'échantillon. Les différences révélées par rapport à la première courbe de montée en température peuvent fournir de nombreuses informations.
- Il est possible, en alternative, de refroidir brusquement l'échantillon, chauffé une première fois jusqu'à la température finale, afin de "geler" les éventuels états métastables avant d'effectuer la deuxième courbe de mesure. L'idéal serait un refroidissement brusque à la température ambiante à l'aide du passeur d'échantillons automatique. Celui-ci pose l'échantillon chaud sur le plateau froid en aluminium, l'échantillon est ainsi refroidi à la température ambiante en quelques

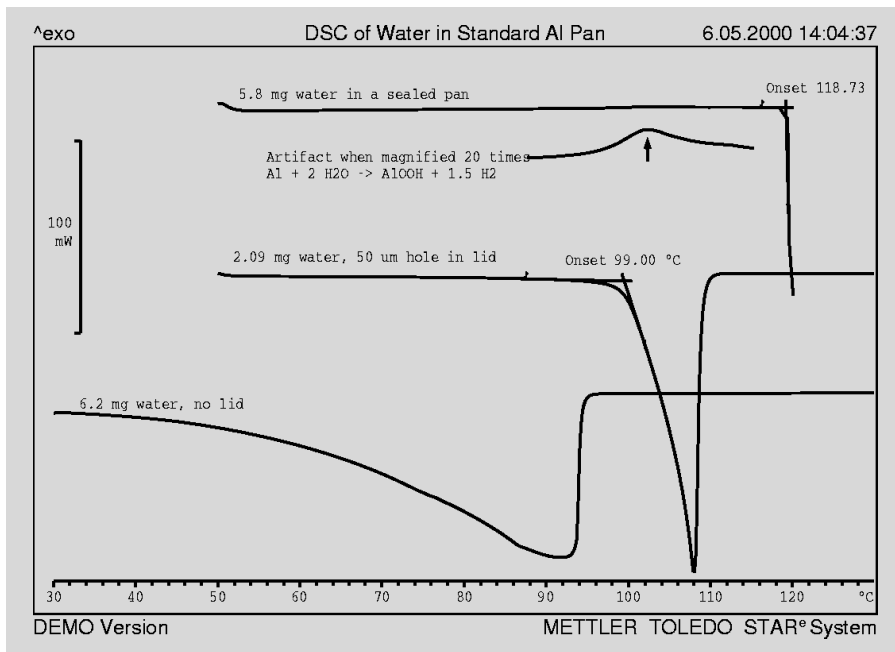


Figure 3: Courbe du bas: eau évaporée d'un creuset ouvert avant que la température d'ébullition soit atteinte. Courbe du milieu: le point d'ébullition peut être mesuré comme point de départ dans une atmosphère autogénérée (couvercle percé d'un trou de 50 µm). Courbe du haut: aucun point d'ébullition dans un creuset hermétiquement fermé (à volume constant). La courbe DSC est rectiligne jusqu'à l'explosion du creuset Al à 119 °C environ. Très agrandie, la courbe présente en fait un pic exothermique (détail), engendré par la corrosion de l'aluminium.

secondes. Sans passeur d'échantillons, il faut se tenir près de la cellule DSC lorsque la température finale est atteinte et poser le creuset à l'aide d'une pincette sur une plaque froide en aluminium (avec un orifice de 2 mm pour l'ergot de centrage du creuset) ou le plonger pendant 10 secondes environ dans de l'azote liquide.

Absence d'effets thermiques

L'échantillon est dans ce cas inerte dans la plage de température étudiée et seule la capacité calorifique (fonction de la température) a été saisie.

Un échantillon inerte ne présente aucune perte de poids ($\leq 30 \mu\text{g}$ d'humidité superficielle) et son aspect après l'ouverture du creuset est le même qu'avant la mesure, ceci peut être vérifié au microscope optique. Si vous êtes intéressé par les valeurs de c_p , une courbe à blanc correspondante est nécessaire. Contrôler la plausibilité des valeurs obtenues: c_p se situe généralement entre 0.1 et $5 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Elargissez la plage de température et augmentez le poids initial afin de vous assurer de la réelle absence d'effet thermique.

Présence d'effets thermiques

Les effets thermiques sont des écarts notables de la courbe DSC plus ou moins li-

néaire.

Ils sont générés par des transformations physiques ou par des réactions chimiques de l'échantillon.

Si deux effets se superposent, employez d'autres vitesses (plus élevées ou plus faibles) ou diminuer le poids initial de l'échantillon afin de les séparer. Il faut en outre prendre en compte que les vitesses élevées déplacent fortement les pics de réaction chimique vers les plus hautes températures. Ceci s'applique également dans une moindre mesure aux transitions solides-solides et aux transitions vitreuses; par contre, la température de début de fusion au moins des substances non-polymères est indépendante de la vitesse.

En présence de plusieurs effets et d'une perte significative de poids ($> 30 \mu\text{g}$), on souhaite généralement affecter cette dernière à un pic donné: en raison de l'évolution du volume résultant du dégagement de gaz, il s'agit en général d'un effet endothermique. Vous pouvez chauffer un nouvel échantillon, étape par étape, dans les plages des différents pics et déterminer la masse du creuset correspondante (METTLER TOLEDO appelle ceci la "Thermogravimétrie en différé"). Si vous disposez d'une TGA, vous pouvez étudier un nouvel échantillon - si possible dans un creuset identique à celui employé pour la mesure DSC.

La forme de la courbe DSC d'un effet est gé-

néralement caractéristique et suffit à l'identification.

Les principaux effets sont discutés dans les paragraphes ci-dessous, les courbes correspondantes classiques sont également représentées.

Transformations physiques

Les transformations physiques peuvent en principe être mesurées aussi souvent que souhaité si:

- l'échantillon retrouve le même état après le refroidissement, ce qui n'est pas toujours le cas en fonction de l'échantillon et de la vitesse de refroidissement. De nombreuses substances durcissent à partir du fondu en un état amorphe vitreux si la vitesse de refroidissement est élevée; aucun point de fusion n'apparaît donc lors de la deuxième montée en température. Quelques formes cristallines métastables ne cristallisent qu'en présence de certains solvants.
- l'échantillon n'a pas disparu du creuset ou n'a pas été transformé par évaporation ou par décomposition (chimique). L'échantillon évaporé n'est pas condensé dans le creuset mais a été balayé hors de la cellule de mesure par le gaz de balayage.

Fusion, cristallisation, transformations de mésophases

Le pic de fusion permet de calculer la chaleur et la température de fusion. La température de fusion des substances pures, dont la pente du pic est pratiquement droite (fig. 4a), est définie par le point de départ. Celui des échantillons impurs et des polymères, dont la pente du pic est concave, est caractérisée par celle du pic (fig. 4b et c). Les polymères semi-cristallins présentent un pic de fusion particulièrement large en raison de la répartition de la taille des cristallites (fig. 4c).

De nombreux composés organiques fondent en se décomposant (pics exothermique ou endothermique, fig. 4d, e).

Un pic endothermique sur une courbe de montée en température DSC est un point de fusion lorsque:

- la perte de masse de l'échantillon pendant le pic n'est pas significative. Quelques substances subliment fortement dans la zone de la température de fusion. Si le creuset est hermétiquement fermé, la courbe DSC n'est pas influencée par la sublimation ni par l'évaporation.

- l'échantillon est visiblement fondu après la mesure. Surtout les substances organiques sous forme de poudre forment à la fusion une "goutte", qui durcit à l'état vitreux (sans pic exothermique de cristallisation) ou cristallise en présence d'un pic exothermique au refroidissement.

Attention: une couche d'oxyde ayant un point de fusion très élevé recouvre la surface de nombreux métaux. La couche d'oxyde forme une enveloppe solide après la fusion du métal, les échantillons présentent en conséquence le même aspect après et avant la fusion (seules des quantités de quelques grammes déformeraient la couche d'oxyde et prendraient la forme du creuset sous l'action de la gravité). Les métaux nobles (sans couche oxydée!) forment une bille lors de la fusion.

- la surface du pic se situe entre 10 et 400 J/g. La chaleur de fusion des substances organiques non-polymères se trouve pratiquement toujours entre 120 et 170 Jg⁻¹.
- La largeur à mi-hauteur est nettement inférieure à 10 K (le pic de fusion des polymères semi-cristallins est, le cas échéant, plus large). Plus l'échantillon est pur et léger, plus le pic est étroit. La largeur à mi-hauteur du pic de très petits échantillons purs est inférieure à 1 K!

Les échantillons impurs, les mélanges et les agrégats présentent souvent plusieurs pics. Des substances avec des impuretés eutectiques présentent deux pics (fig. 4b): tout d'abord le pic eutectique, qui augmente avec la quantité d'impuretés, puis le pic principal (l'eutectique est parfois amorphe et le premier pic est absent). Les cristaux liquides restent anisotropes même après le pic de fusion. Le fondu ne devient isotrope qu'après un ou plusieurs petits pics de transformations des mésophases (fig. 4f).

Un pic exothermique sur la courbe de refroidissement est un pic de cristallisation si,

- la surface du pic correspond approximativement à celle du pic de fusion (étant donné que la chaleur de fusion dépend de la température, un écart allant jusqu'à 20 % est possible en fonction de la surfusion lors de la cristallisation);
- si la surfusion (différence entre les températures initiales de fusion et de cristallisation) se situe entre 1 et 50 °C environ. Les substances cristallisant

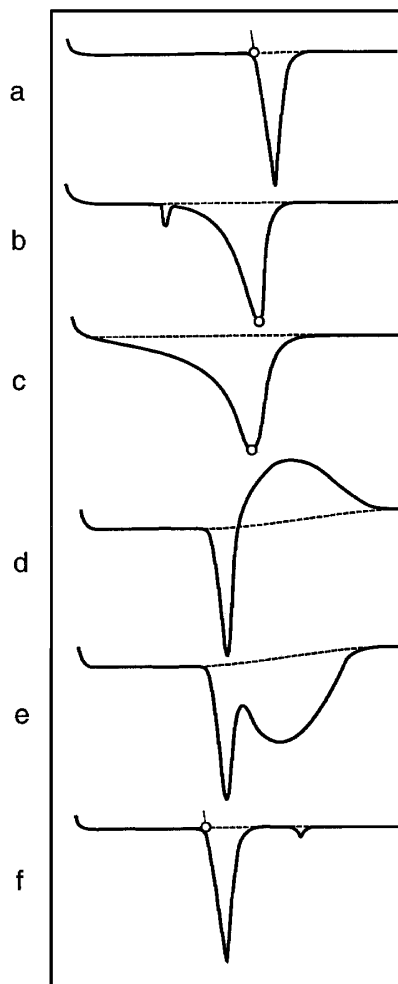


Figure 4: Fusion; a: substance pure non-polymère; b: échantillon avec impuretés eutectiques; c: matériau synthétique semi-cristallin; d et e: fusion et décomposition; f: cristal liquide.

rapidement présentent une pente pratiquement verticale après la formation du germe jusqu'à ce que - lorsque l'échantillon est suffisamment grand - la température de fusion soit atteinte (fig. 5a, g).

Si la phase liquide se présente sous la forme de plusieurs gouttelettes indépendantes, la surfusion de chaque gouttelette est différente, générant ainsi plusieurs pics (fig. 5b). Les composés organiques et autres composés "cristallisant mal" forment un état vitreux solide au refroidissement (fig. 5c). De tels échantillons amorphes peuvent cristalliser lorsque la température augmente au-dessus de la température de transition vitreuse (dévitrification, cristallisation à froid). La cristallisation à froid a souvent lieu en deux paliers. Si la température augmente toujours, il se produit des transformations polymorphiques puis la phase solide formée fond (fig. 5e).

Le principal composant d'un échantillon

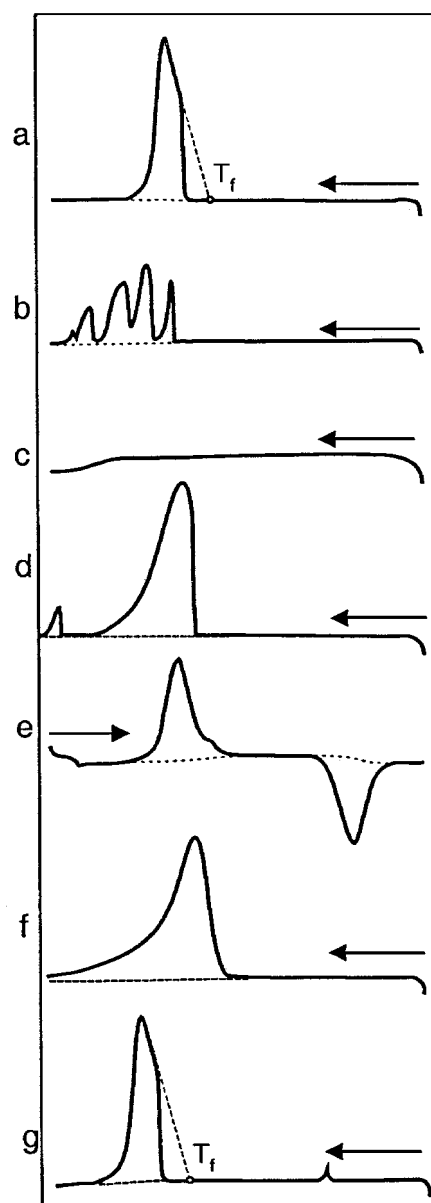


Figure 5: Cristallisation; a: substance pure (T_f = point de fusion); b: durcissement de gouttelettes indépendantes avec différentes surfusion; c: durcissement amorphe de ce fondu; d: échantillon avec impuretés eutectiques; e: cristallisation d'un fondu trempé lors de la montée en température au-dessus de la température de transition vitreuse (cristallisation à froid); f: substance semi-cristalline; g: cristal liquide

fondu contenant des impuretés eutectiques, cristallise souvent lors du refroidissement (fig. 5d), il peut également durcir à l'état vitreux (fig. 5c). L'eutectique reste très fréquemment amorphe, il n'y a donc pas de pic eutectique.

Un polymère fondu cristallise avec une surfusion de 30 K environ (fig. 5f). De nombreux polymères durcissent à l'état vitreux si le refroidissement est rapide (fig. 5c).

Des transitions de mésophases apparaissent tout d'abord (souvent sans surfusion!) lors du refroidissement d'un cristal liquide fondu. La cristallisation présente ensuite la surfusion usuelle (fig. 5g).

Transformations solides-solides, polymorphie

Une caractéristique commune pour reconnaître une transition solide-solide est le fait qu'un échantillon sous forme de poudre reste sous la même forme après la transition.

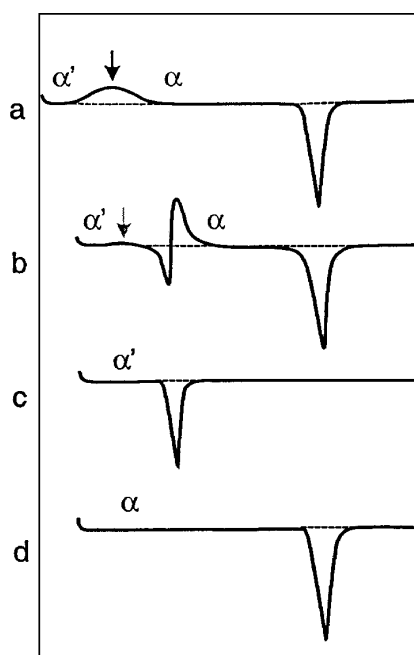


Figure 6: Transformation monotrope: a: la flèche indique la transition solide-solide, la forme α générée fond ensuite; b: la transition solide-solide est si lente que α cristallise; c: la forme pure α' fond à basse température; d: la forme pure α fond à haute température.

La transformation solide-solide **monotrope**, élargie pour les composés organiques, des cristaux métastables (désignés par α' dans la fig. 6) dans la forme α est exothermique (fig. 6a). La désignation indique une transition monotrope, qui a lieu uniquement dans une direction (irréversible). La transition monotrope est lente, elle atteint sa plus grande vitesse à quelques K au-dessous du point de fusion de la phase métastable. Le pic est néanmoins inférieur à 0.5 mW et peut donc facilement passer inaperçu par rapport au pic de fusion consécutif de 10 mW environ (flèche grise sur la fig. 6b). Attendre dans des conditions isothermes la transition monotrope est la méthode la plus efficace.

Lorsque la vitesse de chauffe est supérieure à 5 K/min, la température de fusion de la forme métastable est atteinte alors que l'on a facilement "dépassé" la transition lente. La transition solide-solide monotrope est soit invisible, soit éventuellement mal interprétée comme léger "déplacement exo-

thermique de la ligne de base" avant le pic de fusion. En présence de quelques cristaux stables comme germes de cristallisation de la phase liquide formée, le point de fusion passe directement dans le pic exothermique de cristallisation. On parle dans ce cas

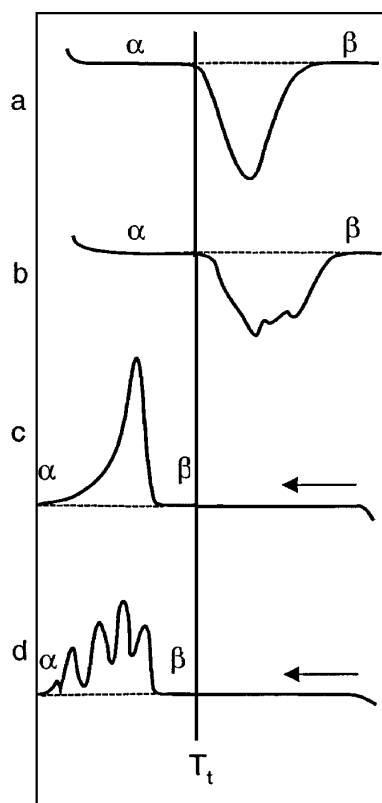


Figure 7: Transformation énantiotrope réversible: a: poudre fine; b: cristaux grossiers; c: transformation inverse de la poudre fine; d: transformation inverse des cristaux grossiers; à T_t ; α et β en équilibre thermodynamique.

d'une transition passant par la phase liquide (après un refroidissement immédiat à la température ambiante, l'échantillon a visiblement été à l'état fondu) puis la température de fusion de la forme cristalline stable est atteinte.

En l'absence de germes α , aucun pic de cristallisation α n'a lieu, donc aucun pic de fusion α (fig. 6c). Si l'ensemble de l'échantillon n'est constitué que de la forme stable, seul le point de fusion α apparaît et la polymorphie est invisible (fig. 6d). La forme α' fond, en fonction de la substance, à une température inférieure de 1 à 40 °C à celle de la forme cristalline stable. La transition solide-solide **énantiotrope**, apparaissant rarement, est réversible. La transformation $\alpha \rightarrow \beta$, passant de la forme α à basse température à la forme β à haute température, est endothermique. La transformation énantiotrope génère différentes

formes de pic en fonction de la taille des grains de l'échantillon; en effet, les vitesses de formation de germes de chaque cristal sont différentes. Les échantillons de cristaux fins génèrent un pic en forme de cloche (Gauss) approchée par une répartition statistique (fig. 7a et c). Certains gros cristaux peuvent générer - en particulier lors de la transformation inverse $\beta \rightarrow \alpha$ - des pics très bizarres (fig. 7b et d).

Les pics de transformation énantiotrope ont normalement une largeur de 10 K (largeur à mi-hauteur).

Remarque: Un article de l'UserCom8 traite de la polymorphie.

Transformations avec une nette perte de poids

De telles transitions ne sont observées qu'avec un creuset ouvert (creuset sans couvercle, ou avec un couvercle percé d'un trou de 1 mm de diamètre pour protéger la cellule de mesure d'un débordement ou de projections de la substance):

- Évaporation d'échantillons liquides (fig. 3, courbe du bas et fig. 8a),
- Séchage (désorption de l'humidité ou du solvant absorbés, fig. 8b)
- Sublimation de solides (fig. 8b)
- Décomposition des hydrates (ou des solvates) par séparation de l'eau de cristallisation. La courbe b de la figure 8 correspond à une mesure dans un creuset ouvert et la courbe 8c à une mesure dans une atmosphère autogénérée.

Ces pics montrent des valeurs à mi-hauteur ≥ 20 °C (excepté dans une atmosphère autogénérée) et ressemblent à ceux de réactions chimiques. La décomposition des solvates signifie une pseudo-polymorphie (car un nouveau point de fusion apparaît si l'échantillon dans un creuset hermétiquement fermé fond dans sa propre eau de cristallisation) et peut être également considérée comme réaction chimique. Dans une atmosphère autogénérée (couvercle percé d'un trou de 50 μm), l'évaporation des liquides est fortement restreinte. Un pic d'ébullition, en général très étroit, n'apparaît que lorsque la température d'ébullition est atteinte (fig. 3, courbe du milieu et fig. 8d). Outre la nette perte de poids, ces réactions présentent une autre caractéristique commune: la diminution de la capacité calorifique entraîne un déplacement exothermique de la ligne de base.

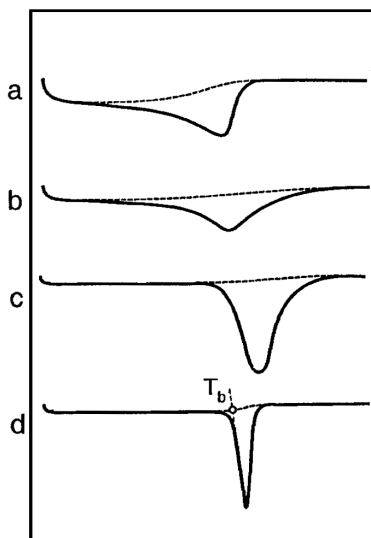


Figure 8: Transformations avec perte de poids: a: évaporation dans un creuset ouvert; b: désorption, sublimation; c: déshydratation; d: ébullition dans le creuset avec un petit trou, T_b = point d'ébullition.

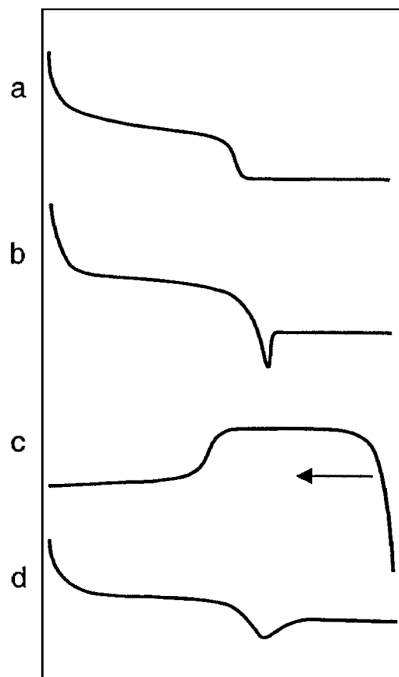


Figure 9: Transitions en paliers: a: transition vitreuse; b: transition vitreuse avec relaxation d'enthalpie; c: transition inverse; d: transition de Curie

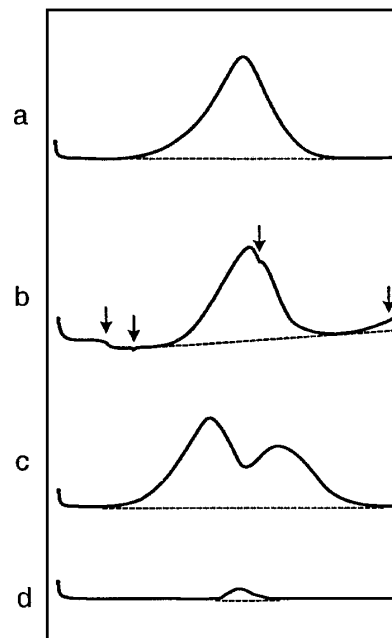


Figure 10: Réactions chimiques: a: forme idéale d'une réaction exothermique; b: réaction avec transformations physiques "perturbatrices" et début de décomposition; c: réaction chimique avec réaction consécutive; d: oxydation partielle des échantillons organiques par l'oxygène résiduel dans un creuset hermétiquement fermé.

Transition vitreuse

Lors de la transition vitreuse de substances amorphes, la chaleur spécifique augmente de 0.1 à $0.5 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$. La courbe DSC se déplace donc de façon caractéristique dans le sens endothermique (fig. 2, courbe du bas et fig. 9a):

- Le rayon de courbure du point initial est nettement plus grand que celui du point final.
- La pente avant la transition est nettement endothermique, la courbe est (pratiquement) horizontale après la transition.

Il se produit souvent lors de la première mesure effectuée après un long entreposage à une température inférieure à la température de transition vitreuse, T_g (température de transition vitreuse), un pic de relaxation endothermique d'une surface de 1 à 10 Jg^{-1} au maximum (fig. 9b). Ce pic n'est pas observé lors du refroidissement (fig. 9c), ni si une deuxième montée en température est immédiatement effectuée. La zone de la transition vitreuse s'étend généralement sur plus de 10 K jusqu'à 30 K environ. Un effet qui ressemble à une transition vitreuse, peut être définitivement classé comme transition vitreuse si l'échantillon est visiblement mou, presque liquide ou caoutchouteux au-dessus de T_g . Si vous ne disposez pas d'un appareil de TMA ou de

DMA, contrôlez cet état en maintenant un échantillon dans un creuset sans couvercle pendant quelques minutes à $T_g + 20 \text{ K}$. Ouvrez le couvercle de la cellule de mesure et appuyez sur l'échantillon à l'aide d'une spatule ou d'un fil métallique. Vous sentez toutefois à peine le ramollissement d'un matériau synthétique fortement chargé.

Transitions Lambda

Ces transitions solides-solides d'un deuxième type montre des fonctions c_p - température en forme de Λ . La plus importante est la transition ferromagnétique de Curie, qui a été parfois auparavant employée pour l'étalonnage de la température TGA. L'effet DSC est en fait relativement faible (fig. 9d), Il faut par sécurité contrôler l'absence du ferromagnétisme au-dessus de la température de Curie à l'aide d'un petit aimant.

Réactions chimiques

Les réactions chimiques ne peuvent en principe être mesurées que lors de la première montée en température. Lors du refroidissement à la température initiale, le produit de réaction reste chimiquement stable de sorte qu'aucune réaction n'apparaît lors d'une deuxième montée en température¹. Dans certains cas, la réaction est incomplète après la première montée en

température et la deuxième montée en température peut générer une faible réaction (par exemple lors du durcissement de résines époxy).

La largeur à mi-hauteur du pic de réaction chimique se situe entre 10 et 70 K (elle est en général de 50 K environ pour une vitesse de chauffe de 10 à 20 K/min).

Les réactions sans perte significative de poids sont généralement exothermiques (1 à $20'000 \text{ Jg}^{-1}$, fig. 10a et b). Les autres sont généralement plutôt endothermiques en raison de la prédominance de l'évolution du volume.

Les courbes DSC idéales d'une réaction chimique présente un seul pic lisse (fig. 10a). Le pic est dans la pratique souvent modifié par des réactions superposées, la fusion d'additifs par exemple (fig. 10b) ou par des réactions secondaires ou de décomposition (fig. 10c).

Exemples de réactions avec une nette perte de poids:

- Décomposition thermique (pyrolyse sous gaz inerte), avec formation fréquente de produits de pyrolyse gazeux CO , alcanes à chaînes courtes, H_2O , N_2 .
- Dépolymérisation avec formation plus ou moins importante de monomères
- Polycondensation lors du durcissement de résines phénols et mélamines²

Les réactions avec une nette augmentation de poids sont pratiquement toujours des réactions avec oxygène et fortement exothermiques:

- Corrosion de métaux comme le fer
- Addition d'oxygène au début de l'oxydation de composés organiques. Des produits d'oxydation volatiles, tels que anhydrides carboniques, CO₂, et H₂O, sont formés pendant la réaction de sorte qu'il y a finalement une perte de poids (l'augmentation initiale de poids est bien visible sur une courbe TGA).

Exemples de réactions sans perte significative de poids³ :

- Réactions d'addition et de polyaddition, durcissement de résines époxy
- Polymérisation, dimérisation
- Transformations
- Oxydation d'échantillons organiques (p. ex. polyéthylène) avec 10 µg environ d'oxygène de l'air dans un creuset hermétiquement fermé (fig. 10d).

Conclusion

Cet article a pour but de faciliter l'interprétation des courbes DSC. Il faudra néanmoins souvent utiliser d'autres méthodes pour augmenter la fiabilité des informations obtenues. Ces possibilités sont:

- Analyse thermogravimétrique, l'idéal étant la combinaison avec la DTA ou la SDTA. L'interprétation des courbes DTA et SDTA® est analogue à celle des courbes DSC, naturellement avec des limitations en raison de la plus faible sensibilité.
- Analyse thermomécanique et analyse dynamique mécanique
- Analyse des substances gazeuses dégagées (EGA, Evolved Gas Analysis) comme spectroscopie de masse MS ou FT-IR
- Observation des échantillons au microscope avec platine chauffante (TOA, analyse thermo-optique dans les FP82 ou FP84 avec analyse DSC simultanée)

- Autres études chimiques ou physiques, différentes selon la catégorie des échantillons, le cas échéant après l'apparition d'un effet thermique.

¹ Il y a très peu d'exceptions à cette règle, un exemple est la polymérisation du soufre, qui débute à 150°C environ, réversible à 130°C environ lors du refroidissement.

² Ces réactions légèrement exothermiques sont souvent mesurées dans des creusets à haute pression afin de supprimer le pic d'évaporation simultané des produits secondaires volatiles.

³ Ces réactions sont soit effectuées dans des creusets Al hermétiquement fermés pour éviter la perte des composants légèrement volatiles.

Nouveau

DSC822^e

La nouvelle cellule DSC822^e saisit la température et le signal DSC avec un convertisseur analogique-numérique d'une résolution 16 fois meilleure. La température peut être ainsi réglée avec une plus grande précision, d'où une diminution du bruit du signal DSC (figure 1).

La résolution de la plage du signal DSC de 700 mW, qui était encore couverte dans la cellule DSC821^e par un million de points, c.-à-d. avec une résolution technique de 0.7 µW, est à présent encore nettement meilleure grâce au 16 millions de points. La commande de la cellule DSC822^e requiert la dernière version du logiciel:

STAR^e V6.10.

Spécifications

Plage de température	-150 – 700 °C
Précision	± 0.2 °C
Reproductibilité	± 0.1 °C
Type de capteur	capteur céramique FRS5 avec thermocouple AuAuPd
Constante de temps du signal	2.3 s
Plage de mesure	700 mW
Résolution numérique	16 millions de points
Vitesse max. de lecture	10 points pas seconde (sélectionnable)

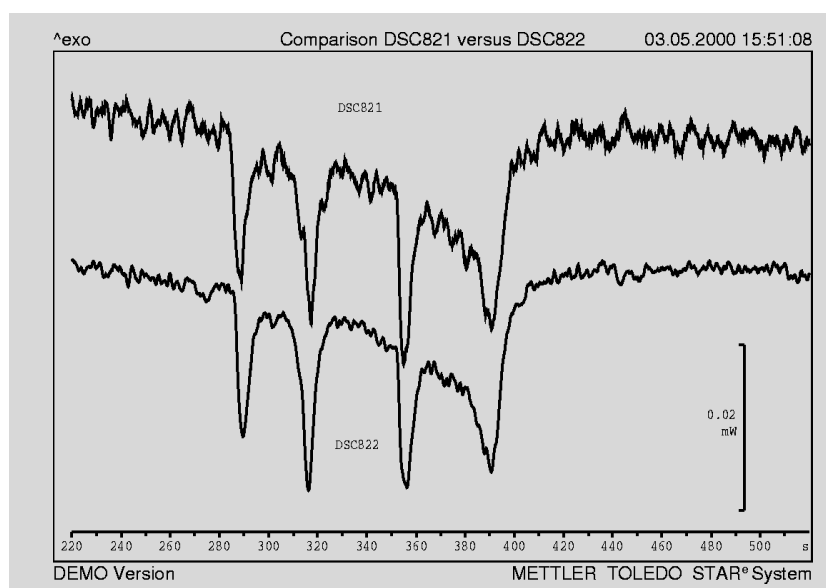


Figure 1: Meilleur rapport signal/bruit lors d'une mesure d'un cristal liquide

La transition vitreuse à partir des mesures DSC Partie 2: Informations pour la caractérisation du matériau

Introduction

La première partie de cette étude (UserCom 10) a traité des notions fondamentales de la transition vitreuse, de sa mesure et de l'exploitation des résultats. Cette partie présente quelques aspects pratiques.

L'apparition d'une transition vitreuse nécessite toujours la présence d'un taux suffisant de désordre dans la structure moléculaire du matériau (zones amorphes par

La mobilité moléculaire dans les zones amorphes des polymères en particulier est influencée par la présence des parties cristallines; en effet, certaines macromolécules entre autres font partie à la fois des composants cristallins et des composants amorphes. Il en résulte que la transition vitreuse est plus large et se décale vers les plus hautes températures. La figure 1 montre ce comportement, illustré par les courbes

mesure de la hauteur du palier en fonction du taux de cristallinité permet de déterminer le pourcentage des parties rigides amorphes des polymères. La figure 2 montre que le taux de cristallinité maximal du PET étudié est de 0.4 environ et que le pourcentage des parties rigides amorphes de 0.6. Si un matériau peut être réalisé totalement amorphe (par exemple par refroidissement brusque ou par lyophilisation), il est possi-

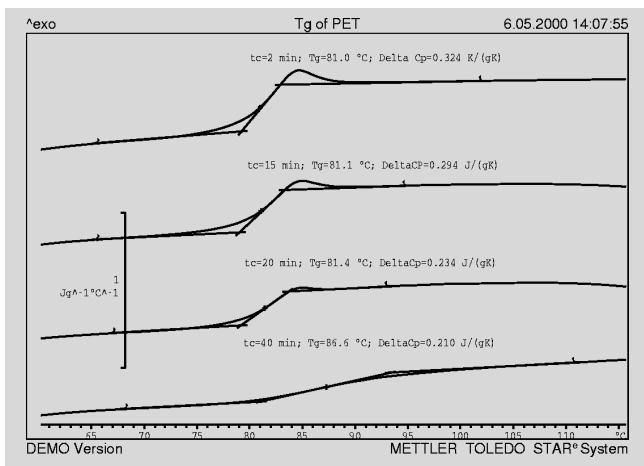


Figure 1: Chaleur spécifique du PET en fonction de la température dans la zone de la transition vitreuse. L'échantillon a été cristallisé pendant différents temps de séjour (tc) à 120 °C. Le taux de cristallinité augmente avec le temps de cristallisation et (ΔC_p (DeltaCp) diminue (masse initiale de l'échantillon: 14 mg, vitesse de chauffe: 10 K/min).

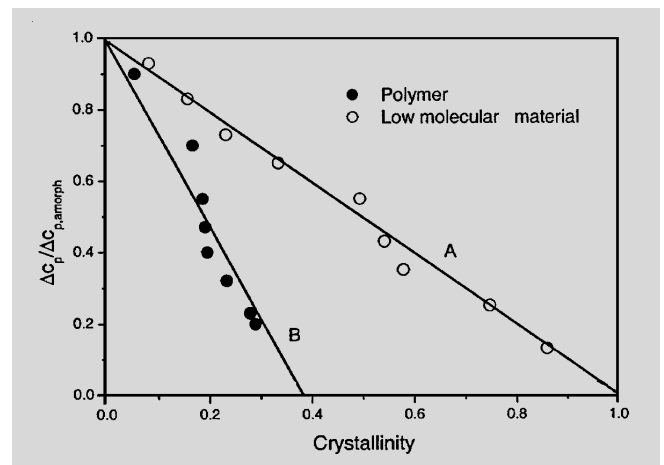


Figure 2: Hauteur normée du palier de la chaleur spécifique au niveau de la transition vitreuse en fonction du taux de cristallinité (polymère: PET cristallisé à température constante, à 120 °C), A: comportement d'un système à deux phases; B: comportement mesuré d'un système à trois phases.

exemple). La transition vitreuse est très sensible aux variations dans les interactions moléculaires. Son étude permet donc de déterminer les différences structurelles ou les changements dans le matériau. Les conclusions que l'on peut obtenir à partir de la transition vitreuse sont illustrées par les exemples décrits ci-dessous.

Matériaux semi-cristallins

Outre les matériaux purement amorphes ou totalement cristallins, il existe également des matériaux semi-cristallins. Ces matériaux sont constitués de parties cristallines et de parties amorphes. La partie amorphe, par suite l'intensité de la transition vitreuse (hauteur du palier ΔC_p) diminue lorsque le taux de cristallinité augmente.

d'échantillons de polyéthylène téréphtalate (PET) de différents taux de cristallinité.

La figure 2 montre la hauteur du palier de la transition vitreuse de PET cristallisés pendant différents temps de séjour à 120 °C. La ligne A représente un comportement en deux phases pouvant exister pour des substances de faible masse moléculaire, qui ne comprennent que des parties cristallines et des parties mobiles amorphes. Les polymères ont, en raison de la taille de leurs molécules, un comportement différent; en effet, une partie des zones amorphes ne peut pas prendre part aux réarrangements coopératifs. Cette phase "rigide amorphe" se trouve à l'interface avec les cristaux à chaînes pliées. La

ble de déterminer le taux de cristallinité des substances de faible masse moléculaire (systèmes à deux phases) par la mesure de ΔC_p .

Orientation

La transformation des polymères en films ou en filaments engendre une orientation moléculaire qui influence la transition vitreuse. De même que pour les polymères semi-cristallins, la transition vitreuse a lieu à des températures légèrement décalées vers le haut et est plus large. L'orientation (par ex., l'étirage) des polymères semi-cristallins permet de nettement augmenter le taux de cristallinité. Cet effet peut être également observé au niveau de la transition vitreuse. Les polymères se rétractent sou-

vent lors de la montée en température. Le contact thermique entre l'échantillon et le capteur DSC varie donc pendant la mesure. Le retrait commence avec la transition vitreuse et peut rendre les courbes DSC inutilisables. Seule la mesure d'échantillons préchauffés (rétractés) peut être reproductible, mais l'histoire thermique et mécanique a été éliminée.

La transition vitreuse de fibres de PET orientées est représentée sur la figure 3. Dans le cas de la première mesure, le début de la transition vitreuse est visible mais la recristallisation commence dans la zone de transition (pic exothermique entre 80 et 140 °C). La fibre se rétracte dans cette plage de température. Si l'échantillon est

de relaxation d'enthalpie. Ce processus est également appelé vieillissement physique. Quelques courbes de capacité calorifique d'échantillons de polyéthylène téréphthalate (PET) vieillis à 65 °C, sont représentées à titre d'exemple sur la figure 4.

La température de transition vitreuse peut être déterminée à partir de ces courbes selon deux méthodes: à partir du point d'intersection de la bissectrice des tangentes à la courbe de mesure (T_{g1}) et comme "température fictive" selon le procédé de Richardson (T_{g2}). Alors que T_{g1} augmente avec le temps de vieillissement, T_{g2} diminue de façon monotone. La relaxation d'enthalpie a été également déterminée se-

Réticulation

Dans les systèmes réticulés (thermodurcissables comme la résine époxy), la température de transition vitreuse dépend du degré de réticulation. La transition vitreuse se déplace vers les températures plus élevées lorsque le degré de réticulation augmente (voir figure 7).

Si une résine époxy est durcie à température constante T_c , la température de transition vitreuse augmente également avec le temps de durcissement. Si la température de transition vitreuse du matériau durci est supérieure à T_c , une vitrification a lieu. L'échantillon passe de l'état liquide à l'état vitreux. La vitesse de réaction diminue par

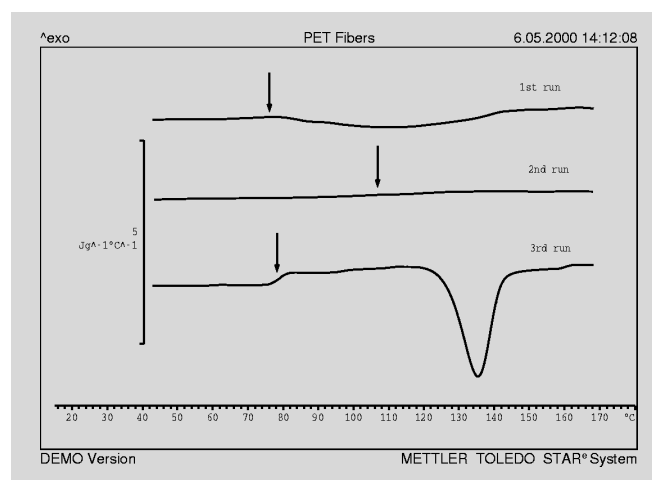


Figure 3: Transition vitreuse de fibres de PET étirées (commentaires: voir texte). Les flèches indiquent la transition vitreuse (masse de l'échantillon: 4 mg, vitesse de chauffe: 10 K/min).

chauffé jusqu'à une température inférieure à la température de fusion puis refroidi, il sera semicristallin et présentera une large transition vitreuse à une température légèrement plus élevée (2nd run de la figure 3). Si la fibre est fondue puis refroidie brusquement (3rd run), l'échantillon sera amorphe. La transition vitreuse et le pic de recristallisation exothermique consécutif seront mesurés.

Vieillessement physique

Comme il l'a déjà été décrit dans la première partie de cet article (UserCom10), la forme de la courbe dans la zone de la transition vitreuse et la température de transition dépendent du vieillissement au-dessous de la température de transition vitreuse. Un long entreposage entraîne un pic

de relaxation d'enthalpie. Les résultats sont représentés sur la figure 5. L'évolution de T_{g2} dans le temps est analogue à celle de la relaxation d'enthalpie. T_{g2} décrit l'état physique du verre avant la mesure. L'évolution de T_{g1} dépend en outre des conditions concrètes de mesure. Le pic de relaxation d'enthalpie dépend des tensions internes, résultant du procédé de transformation par exemple, et de l'histoire thermique pendant la transformation et le vieillissement. Comme le montre la figure 6, ce pic peut apparaître à différents endroits de la zone de transition vitreuse en fonction de l'échantillon et de son histoire. Les échantillons ont été rapidement refroidis avant la deuxième mesure. L'influence de l'histoire a été éliminée par ce refroidissement défini.

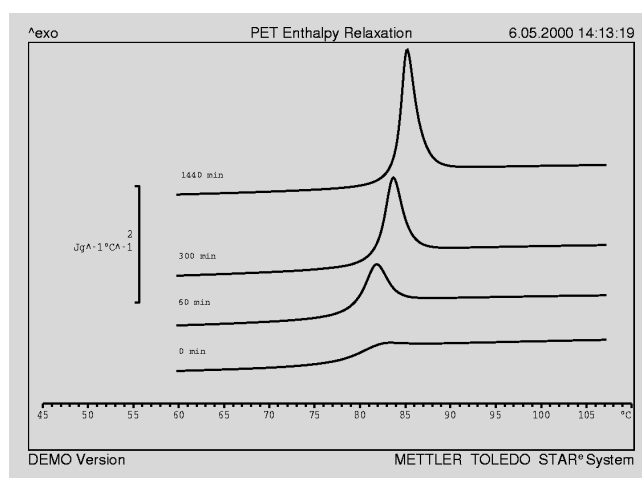


Figure 4: Transition vitreuse du PET vieilli pendant différents temps de séjour à 65 °C (masse de l'échantillon: 23 mg, vitesse de chauffe: 10 K/min).

suite considérablement et la température de transition vitreuse ne change que faiblement (voir figure 8). Pour un temps de vitrification t_v , la température de transition vitreuse est égale à la température de durcissement.

On observe également que la température de transition vitreuse de nombreux élastomères dépend du degré de réticulation (taux de vulcanisation). Les changements sont néanmoins relativement faibles en raison de la relativement faible densité de réticulation (figure 9).

Masse molaire

De façon analogue à la réaction de réticulation, la température de transition vitreuse augmente lors d'une polymérisation avec la masse molaire M_w et atteint la

valeur maximale T_g (dans la plage des 10^4 à 10^5 g/mol. L'évolution de la température de transition vitreuse en fonction de la masse molaire peut être décrite avec une bonne approximation par

$$T_g = T_{g\infty} - \frac{J}{M_w}$$

(figure 10). J est une constante caractéristique du polymère.

Plastifiants

L'influence des plastifiants sur la transition vitreuse est illustrée par l'exemple du polyvinylacétate (PVAc) sur la figure 11. La

treuse propre, c'est pourquoi plusieurs transitions vitreuses sont mesurées. Une comparaison de la hauteur du palier et de la température de transition vitreuse avec celles des composants purs fournit des informations sur les pourcentages et sur les éventuelles interactions entre les phases d'une part et sur la qualité du procédé de mélange d'autre part. Si les différentes transitions vitreuses sont très près l'une de l'autre, elles peuvent être difficilement différenciées dans une analyse "normale". Un refroidissement brusque juste au-dessous de T_g entraîne l'apparition de pics de relaxation qui permettent souvent de séparer les phases.

T_{g1} et T_{g2} sont les températures de transition vitreuse des composants purs et w_1 et w_2 les pourcentages respectifs des masses. k peut être considéré comme paramètre d'ajustement.

Dans l'exemple des mélanges de PS-PPE (PPE: polyphénylène), l'évolution de la température de transition vitreuse est représentée en fonction de la concentration sur la figure 14.

Un mélange homogène ne doit pas être stable. En fonction des composants mélangés, une séparation de phases peut avoir lieu

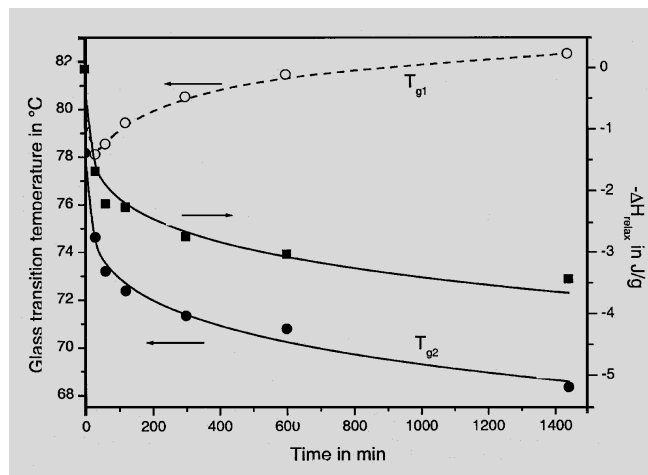


Figure 5: Température de transition vitreuse T_{g1} (point d'intersection des tangentes; cercles) et T_{g2} (selon Richardson; points) et relaxation d'enthalpie $-\Delta H_{relax}$ du PET (vieilli à 65 °C) en fonction du temps de vieillissement.

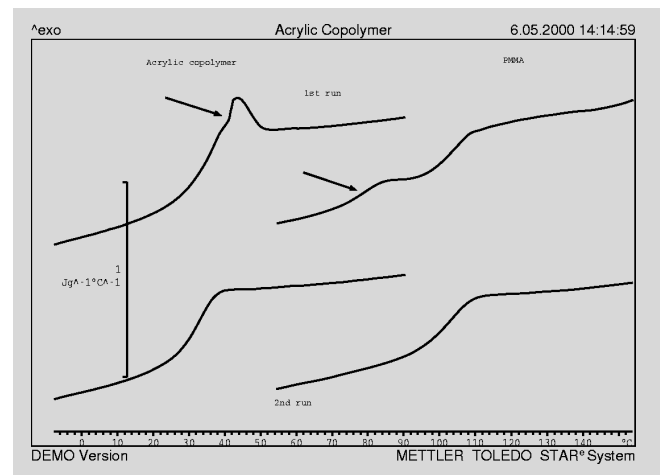


Figure 6: Première et deuxième mesures de la transition vitreuse d'un copolymère acrylique et d'un PMMA. Les flèches indiquent les pics de relaxation.

température de transition vitreuse diminue lorsque la teneur en plastifiant augmente (figure 12). Pour certains matériaux, l'eau absorbée de l'air agit comme plastifiant. Les solvants résiduels, provenant des procédés de fabrication et de transformation, peuvent également agir comme plastifiants (involontairement!).

Mélanges de polymères

En raison de la grande variabilité des mélanges de polymères (Polymerblends), seuls quelques aspects sur la transition vitreuse peuvent être discutés ici.

Les polymères peuvent être en principe miscibles (compatibles) ou nonmiscibles (incompatibles). Dans le cas des polymères nonmiscibles, les composants apparaissent en phases séparées. Les zones des différentes phases sont alors présentes simultanément les unes à côté des autres. Chacune de ces phases peut avoir une transition vi-

Un exemple de mélange incompatible est représenté sur la figure 13. Du polycarbonate (PC) a été mélangé à de l'ABS. Les deux transitions vitreuses du mélange sont nettement visibles. En raison de l'interaction avec l'ABS, la transition vitreuse du PC est déplacée de 3 K environ vers les températures plus basses. Le rapport des hauteurs des paliers de la transition vitreuse du PC ($\Delta c_{p_{pur}}/\Delta c_{p_{mélange}}$), permet d'estimer que le mélange contient 67 % de PC et 33 % d'ABS.

Les substances miscibles forment une phase homogène. Une seule transition vitreuse est donc mesurée. La température de transition vitreuse T_g dépend de la concentration des différents composants. L'évolution de la température de transition vitreuse en fonction de la composition peut être décrite par l'équation semi-empirique de Gordon-Taylor:

$$T_g = \frac{w_1 T_{g1} + k w_2 T_{g2}}{w_1 + k w_2}$$

lors d'une augmentation ou d'une diminution de température (démixtion). Deux transitions vitreuses au moins sont alors observées.

Copolymères

Dans le cas des copolymères, la transition vitreuse dépend du type des monomères polymérisés et de leur position dans la macromolécule. Si les monomères sont miscibles ou répartis statistiquement, une seule transition vitreuse est mesurée. Dans le cas de copolymères en blocs ou greffés, il se produit souvent une séparation de phase. Il y a alors deux transitions vitreuses. Si les blocs sont courts, aucune séparation de phase ne peut avoir lieu pour des raisons chimiques. On ne trouve alors qu'une seule transition. Les transitions vitreuses de gels de deux copolymères en blocs sont représentées sur la figure 15. Les substances se différencient uniquement dans la longueur des blocs. Les blocs de l'échantillon 2 sont relative-

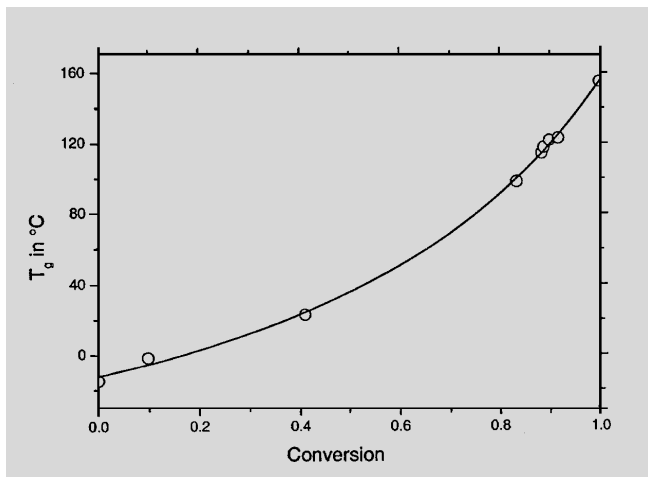


Figure 7: Température de transition vitreuse en fonction du degré de réticulation d'un système résine époxy.

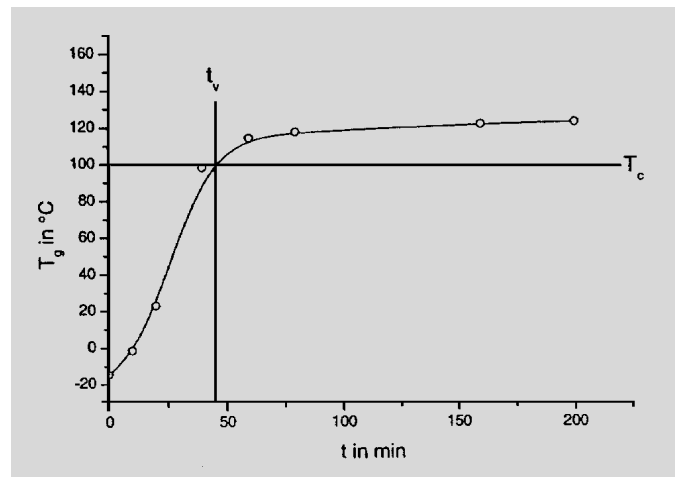


Figure 8: Variation de la température de transition vitreuse pendant la réticulation isotherme à $T_c = 100\text{ °C}$ d'un système résine époxy. Un nouvel échantillon a été pris pour chaque temps de durcissement à T_c , puis refroidi rapidement. La température de transition vitreuse a été déterminée à partir de la mesure effectuée ensuite avec une vitesse de chauffe de 10 K/min .

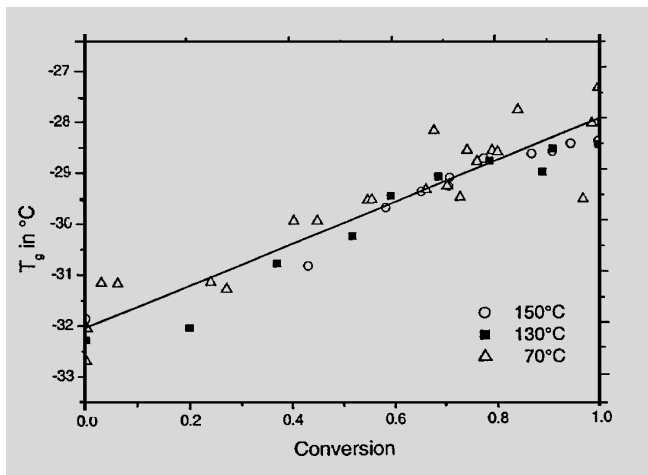


Figure 9: Température de transition vitreuse en fonction du taux de vulcanisation d'un caoutchouc NBR (Nitril-Butadiène). Les échantillons ont été vulcanisés à température constante, soit à 70 , 130 et 150 °C .

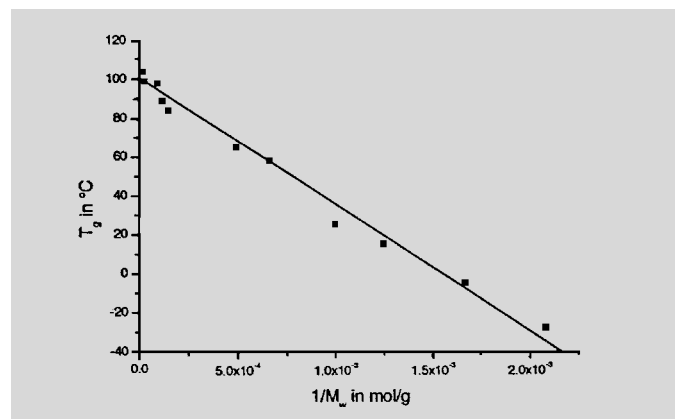


Figure 10: Température de transition vitreuse du polystyrène (PS) en fonction de l'inverse de la masse molaire ($T_{g\infty} = 101\text{ °C}$, $J = 2.2\text{ kgK/mol}$).

ment longs, il se produit une séparation de phase. Les blocs de l'échantillon 1 étant courts, il ne peut pas y avoir de séparation de phase.

Modification chimique

La modification chimique peut influencer la mobilité moléculaire. Une séparation de phase est en outre possible. Une modification chimique peut avoir lieu de façon ciblée ou par vieillissement chimique. Des réactions de dégradation ou une oxydation ont lieu lors d'un vieillissement chimique. Un exemple de modification ciblée est la chloration du chlorure de polyvinyle (PVC). L'influence de la teneur en chlore sur la transition vitreuse est représentée sur la figure 16. La mobilité moléculaire diminue lorsque la teneur en chlorure augmente. Il en résulte un déplacement de la température de transition vitreuse vers les valeurs plus élevées.

L'élargissement de la transition vitreuse avec l'augmentation de la teneur en chlore est net. Il résulte de l'hétérogénéité relativement importante de la répartition du chlore.

Lors de la chloration, un atome d'hydrogène est remplacé par un atome de chlore. Le nombre de degré de liberté d'une unité monomère n'est donc pas modifié. La hauteur du palier (Δc_p) rapporté à la mole n'est donc pas influencée par la chloration. La diminution de la hauteur du palier, visible sur la figure 16, quand la teneur en chlore augmente provient donc de l'augmentation de la masse molaire. La variation de Δc_p peut donc être utilisée pour évaluer la teneur en chlore. La masse molaire d'une unité monomère du PVC est $M_{PVC} = 6.5\text{ g/mol}$. La masse molaire du chlore étant de (35.5 g/mol) , on obtient une teneur en chlore du PVC de 56.8% . La hauteur du palier Δc_p est de

$\Delta c_{PVC} = 0.28\text{ J/gK}$, ce qui correspond à 18.34 J/molK . Dans le cas d'un échantillon de PVC chloré, avec une faible teneur en chlore, la hauteur du palier Δc_p peut être déterminée avec une relativement bonne exactitude ($\Delta c_{PVCC} = 0.24\text{ J/gK}$). La masse molaire, M_{PVCC} , du PVC chloré peut être estimée à l'aide de:

$$M_{PVCC} = M_{PVC} \frac{\Delta c_{PVC}}{\Delta c_{PVCC}}$$

Dans le cas considéré, on obtient $M_{PVCC} = 76.41\text{ g/mol}$, ce qui correspond à 1.31 atome de chlore par unité monomère, d'où une teneur en chlore de 60.8% . Cette valeur concorde très bien avec les données.

Charges

Les polymères sont souvent chargés de fibres de verre, de craie ou de noir de carbone. Ces charges diminuent la teneur en polymère des matériaux, donc la hauteur

du palier de la transition vitreuse. La hauteur du palier Δc_p est proportionnelle à la teneur en polymère. La température de transition vitreuse est généralement indé-

pendante de la teneur en charges. Des variations relativement faibles de T_g peuvent avoir lieu uniquement dans le cas de charges actives.

Conclusion

La transition vitreuse est un phénomène observé dans les systèmes (partiellement) désordonnés sous la forme d'un palier

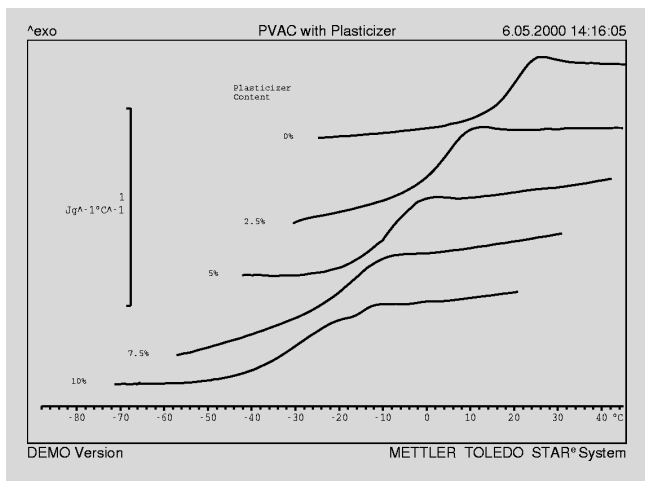


Figure 11: Capacité calorifique en fonction de la température dans la zone de transition vitreuse du PVAc avec différentes quantités de plastifiant.

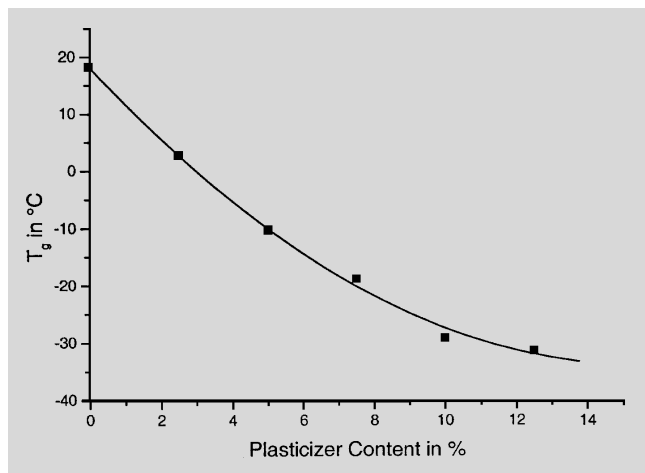


Figure 12: Température de transition vitreuse du PVAc en fonction de la quantité de plastifiant (données des mesures de la figure 11).

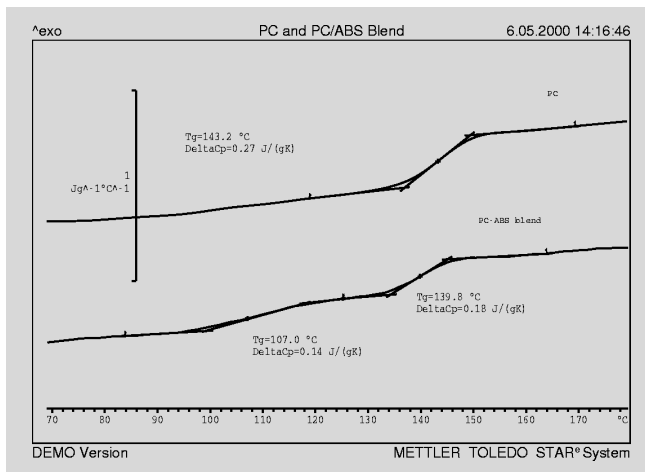


Figure 13: Température de transition vitreuse du PC pur et d'un mélange PC-ABS (masse approximative de l'échantillon: 10 mg, vitesse de chauffe: 10 K/min).

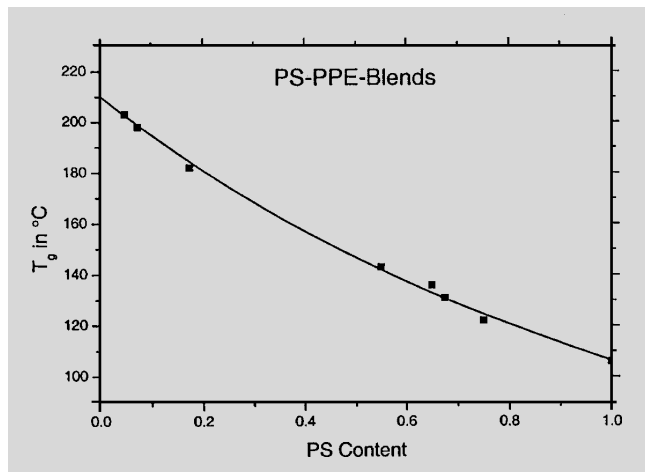


Figure 14: Température de transition vitreuse en fonction de la composition du mélange PS-PPE. La courbe tracée correspond à l'équation de Gordon-Taylor avec $k = 0.63$.

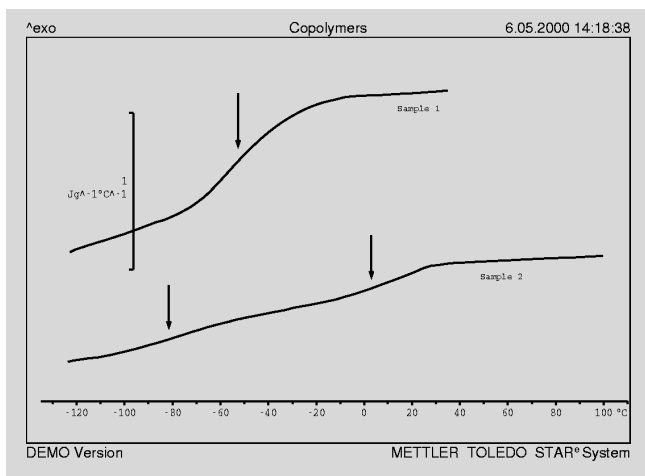


Figure 15: Zone de la transition vitreuse de gels de copolymères en blocs constitués des mêmes composants, mais de différentes longueurs. Les flèches indiquent les transitions vitreuses (Sample 1: blocs courts; Sample 2: blocs longs).

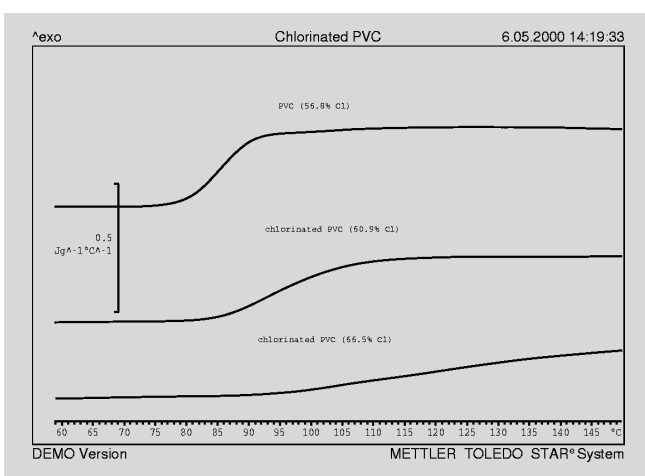


Figure 16: Transition vitreuse du PVC et de PVC avec différentes chlorations. La zone de transition vitreuse de l'échantillon avec 66.5 % Cl est si large qu'elle n'est pas terminée à 150 °C .

dans l'évolution de la capacité calorifique. La température de transition vitreuse, T_g , la hauteur du palier Δc_p et la largeur de la transition sont souvent données comme grandeurs caractéristiques. La température de transition vitreuse peut être déterminée par différentes méthodes. La transition vitreuse est essentiellement régie par les interactions moléculaires et peut être utilisée pour mettre en évidence les petites modifications de la structure.

Un problème lors de la mesure et de l'exploitation de la transition vitreuse consiste en ce que la variation de la capacité calorifique (des matériaux chargés ou semi-cristallins en particulier) peut être très petite. Des échantillons relativement importants (10 à 20 mg en général pour les polymères) doivent donc être mesurés pour augmenter la résolution. Le contact thermique, par exemple par compactage des poudres ou par fusion doit à l'avenir être optimisé. Une combinaison de mesures avec

chauffage, refroidissement et chauffage se révèle souvent efficace pour l'obtention d'informations. Les études peuvent être complétées par des mesures d'échantillons brusquement refroidis juste au-dessous de la température de transition vitreuse. La mesure de tels échantillons révèlent alors des pics dépendant de la température et du temps. Des transitions vitreuses particulièrement larges et plates sont difficiles à détecter. La soustraction d'une courbe à blanc facilite dans ce cas l'exploitation.

Une difficulté importante dans la détermination de la température de transition vitreuse est la construction des tangentes. Un grand soin doit y être apporté lors de l'exploitation. Il est nécessaire d'agrandir suffisamment les parties de courbe intéressantes. Si plusieurs transitions vitreuses sont comparées entre elles, les courbes doivent être rapportées à la masse de l'échantillon (normées) ou les courbes de capacité calorifique exploitées. Il est en outre préférable

de représenter les courbes à comparer dans un seul système de coordonnées et de choisir les tangentes de sorte que les tangentes à haute et à basse températures de toutes les courbes soient parallèles. De petites variations de la température de transition vitreuse peuvent être ainsi systématiquement révélées et exploitées.

La température de transition vitreuse ne représente aucun point thermodynamique fixe. Elle dépend des vitesses de chauffe et de refroidissement, de l'histoire thermique et mécanique et de la méthode de détermination. La méthode de Richardson (température de transition vitreuse comme température fictive) fournit, en particulier en présence de pics importants de surchauffe, des résultats sur la température de transition vitreuse plus significatifs et reproductibles que les autres méthodes. La hauteur du palier doit être exploitée dans tous les cas car cette grandeur révèle d'importantes informations sur le matériau.

Tableau synoptique		
	Influence sur la transition vitreuse	Remarques
Cristallinité	Augmentation de la cristallinité → diminution de la hauteur du palier; En particulier pour les polymères, T_g augmente et la transition vitreuse s'élargit.	Δc_p permet de déterminer le taux de cristallinité des substances de bas poids moléculaire et le pourcentage de la phase amorphe rigide des polymères.
Réticulation, durcissement, polymérisation, masse molaire	Augmentation de T_g avec l'augmentation de la masse molaire ou de la réticulation.	T_g pour M_w à partir de 10^4 g/mol est constant
Orientation et stockage au-dessous de T_g	Déplacement de T_g , augmentation du pic de relaxation d'enthalpie en raison des tensions internes et du vieillissement.	Cristallisation éventuelle dans la zone de la transition vitreuse; La première mesure est souvent inutilisable; Exploitation éventuellement selon la méthode de Richardson. Les pics de relaxation contiennent des informations sur l'histoire.
Plastifiant	Les plastifiants déplacent T_g vers les plus basses températures.	Les solvants résiduels et l'humidité agissent comme plastifiant (T_g plus élevée dans la 2 ^{ème} mesure lors de perte de poids)
Mélanges	Les mélanges incompatibles entraînent 2 transitions, les mélanges compatibles, seulement une.	Les teneurs relatives peuvent être déterminées à partir de T_g en fonction de la composition et des hauteurs de palier;
Copolymère	Les copolymères en blocs ou greffés de monomères compatibles et les copolymères statistiques présentent une transition; sinon deux.	T_g et largeur des transitions dépendent des interactions entre les phases.
Modification chimique	T_g , hauteur du palier et largeur de la transition peuvent varier; plusieurs transitions peuvent avoir lieu.	Des modifications chimiques ciblées ou un vieillissement chimique comme l'oxydation ou la dégradation des polymères n'ont pratiquement pas d'influence sur T_g
Charges	La hauteur du palier diminue lorsque la teneur en charges augmente.	Pas d'influence sur T_g

Caractéristiques thermiques des graisses: analyse DSC ou détermination du point de goutte?

Dr. B. Benzler, Applikationslabor METTLER TOLEDO, Giessen

L'identité et la pureté de nombreux produits de départ employés dans les domaines pharmaceutique et alimentaire peuvent être analysés et caractérisés à l'aide de la détermination de routine du point de fusion. Il en est autrement pour les huiles, les graisses et les cires.

Caractéristiques thermiques

Ces systèmes ne peuvent pas être caractérisés par un seul paramètre thermique – la température de fusion par exemple – en raison de leur composition en général non homogène et de leurs différentes formes cristallines.

Différents procédés ont toutefois été développés afin d'obtenir, au moins pour comparaison, des caractéristiques thermiques facilement mesurables dans des analyses de routine: point de ramollissement (slip point), Slipping point, point de fusion selon Wiley et Ubbelohde, point de goutte, etc.

DSC

L'analyse DSC, qui enregistre la chaleur absorbée par un échantillon pendant une montée en température linéaire dans le temps, offre une importante extension. Le résultat n'est plus une valeur isolée de la température mais une courbe de mesure qui enregistre tous les effets générés. Cette méthode d'analyse permet ainsi une caractérisation différenciée des huiles, des graisses et des cires. Mais comment cette courbe expérimentale complexe peut-elle être convertie en chiffres qui sont finalement nécessaires pour des évaluations comparatives et comme caractéristiques?

Un procédé fréquemment employé est de représenter sous forme de tableau l'évolution de la surface comprise entre la courbe expérimentale et la ligne de base construite par rapport à la surface totale de fusion dans des intervalles discrets de température. Ce procédé est appelé "fraction fondue" (liquid fraction, LF) ou en complément "Solid fat index".

Comparaison des caractéristiques thermiques - DSC

Les résultats de différentes méthodes peuvent-ils être corrélés afin d'obtenir si nécessaire des résultats homogènes provenant de différentes sources? En principe non, car les propriétés mesurées sont très différentes.

Alors que la viscosité, qui est fonction de la température, joue un rôle dans les mesures du point de ramollissement et du point de goutte pour la fusion physique, la DSC ne saisit que l'absorption de chaleur nécessaire à la fusion des cristallites. Le tableau comparatif ci-après indique les températures mesurées par le point de goutte à l'aide du système FP900 de METTLER TOLEDO et

la cellule de mesure FP83HT de cinq graisses et les températures pour lesquelles 95 % de la surface de fusion sont atteints dans la courbe DSC. Ces dernières ont été mesurées à l'aide d'un DSC821^e de METTLER TOLEDO, avec refroidissement à l'aide de l'IntraCooler.

Préparation des échantillons et mesures

Une préparation reproductible des échantillons est très importante pour ces mesures. Pour les mesures du point de goutte, la graisse entièrement fondue à 65 °C est introduite par pipette dans la cupule standard jusqu'au bord (0.5 ml environ), refroidie

1 h à la température ambiante puis laissée pendant 12 h dans le compartiment de congélation d'un réfrigérateur.

Pour les analyses DSC, les échantillons de graisse liquide sont introduits par pipette dans le creuset

Graisse	Point de goutte en °C	T pour 95 % LF en °C
# 1	29.2	29.3
# 2	38.1	39.8
# 3	43.7	43.9
# 4	49.6	52.1
# 5	54.7	53.5

Tableau: Comparaison du point de goutte avec la température pour laquelle 95 % est fondu (DSC).

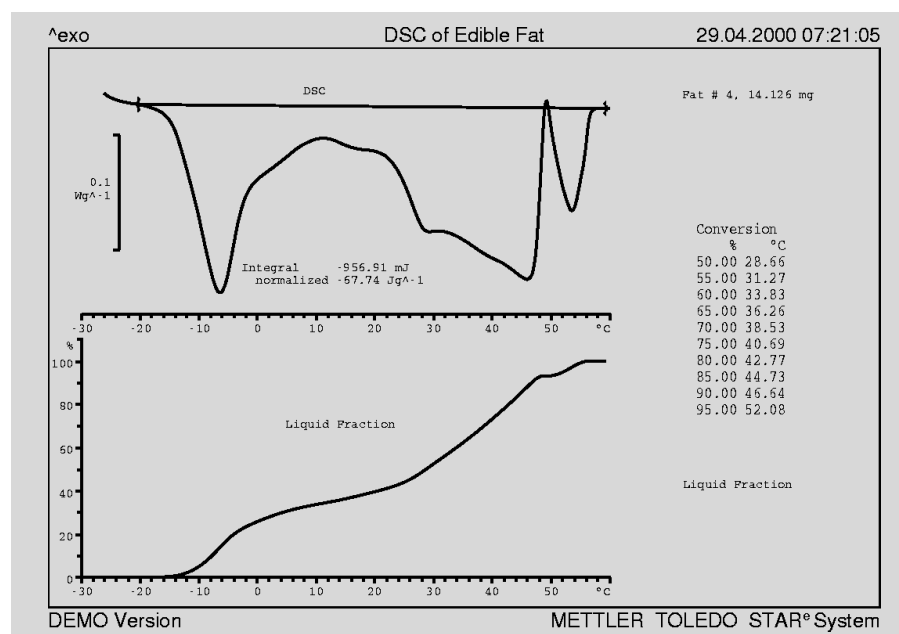


Figure 1: La courbe DSC dans la partie supérieure du diagramme montre le comportement complexe à la fusion de cette graisse alimentaire, la chaleur de fusion est de 67.7 J/g. Les fractions fondues sont représentées dans la partie inférieure sous forme graphique et à droite sous forme de tableau entre 50 et 95 %.

standard en aluminium (10 µl!), le prétraitement ultérieur a été intégré dans le programme de mesure DSC. Celui-ci prévoit un court temps de séjour à 60 °C, avec refroidissement à -30 °C régulé à une vitesse de 5 K/min, un temps de séjour de 5 minutes à -30 °C suivi de la mesure avec une vitesse de chauffe de 5 K/min. Un exemple d'une telle mesure est montré sur la figure ci-après. Dans la partie supérieure de la figure se trouve la courbe DSC de montée en température, la surface sous la courbe de fusion large et complexe est calculée par intégration par rapport à la chaleur totale de fusion. Dans la partie inférieure de la figure, se trouve l'évolution en pour-cent de la chaleur de fusion en fonction de la température, sous forme graphique et de tabulaire.

La vitesse avec laquelle l'échantillon est refroidi à la température de cristallisation a une influence sur la composition polymorphique du cristallin: plus le refroidissement est rapide, moins les parties (à point de fusion élevé) sont stables. La vitesse employée, de 5 K/min, est un bon compromis entre la durée de la mesure et une surfusion qui n'est pas trop importante.

Conclusion

Les avantages de la caractérisation des graisses et des huiles à l'aide du **point de goutte** est la facilité d'emploi et la simplicité de la détermination du résultat. Cette dernière est même automatique avec le FP83HT de sorte que l'utilisateur ne doit prendre aucune décision. L'inconvénient est uniquement le fait que ce résultat, une

valeur de température, ne reflète que partiellement le comportement complexe à la fusion des huiles et des graisses.

L'**analyse DSC** fournit par contre une image différenciée sur la composition et les différentes fractions. Les résultats numériques souhaités peuvent être calculés - souvent à l'aide de schéma d'exploitation enregistrés (EvalMacro) - à partir des courbes de mesure obtenues, un contrôle critique et une éventuelle correction par l'utilisateur sont toutefois nécessaires.

Dans les deux cas, l'échantillon doit être préparé dans des conditions définies afin d'obtenir des résultats reproductibles. Ceci concerne en particulier les conditions de cristallisation de la graisse fondue (température et temps).

MaxRes pour l'étude de systèmes de ciment Portland

Dr. Jordi Payá, Dr. María Victoria Borrachero and Dr. José Monzó, Grupo de Investigación en Química de los Materiales (GIQUIMA), Departamento de Ingeniería de la Construcción, Universidad Politécnica de Valencia, Camino de Vera s/n, E- 46071 Valencia (España)

Direktor der Forschungsgruppe GIQUIMA. E-mail: jppaya@cst.upv.es

Introduction

La chimie des ciments emploie pour simplification les symboles suivants:

A pour Al_2O_3 , **C** pour CaO , **H** pour H_2O , **S** pour SiO_2 et **S** pour SO_3 . Ainsi l'aluminate tricalcique $3CaO \cdot Al_2O_3$ devient **C₃A** et le sulfate de calcium, en tant que dihydrate, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ devient **CSH₂**.

Après le gâchage du ciment Portland avec de l'eau, il se forme pendant le durcissement, appelé la prise, différents hydrates. Cette hydratation du ciment Portland est compliquée à plusieurs titres:

- Le ciment Portland comprend différents composants dont les vitesses d'absorption de l'eau de cristallisation sont différentes.
- Ils se créent différents hydrates, parfois non stoechiométriques.
- La cristallinité des différents hydrates est faible.

Dans les premières heures après le mélange de l'eau et du ciment Portland, le **C₃A** réagit rapidement en formant différents alu-

minates calciques hydratés:

- $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ (**C₃AH₆**),
- $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$ (**C₂AH₈**) et
- $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 19H_2O$ (**C₄AH₁₉**).

La présence d'ions de calcium et de sulfate dans la phase aqueuse (sulfate de calcium dissous) entraîne l'hydratation du **C₃A** en ettringite (**C₆A \bar{S} ₃H₃₂**):

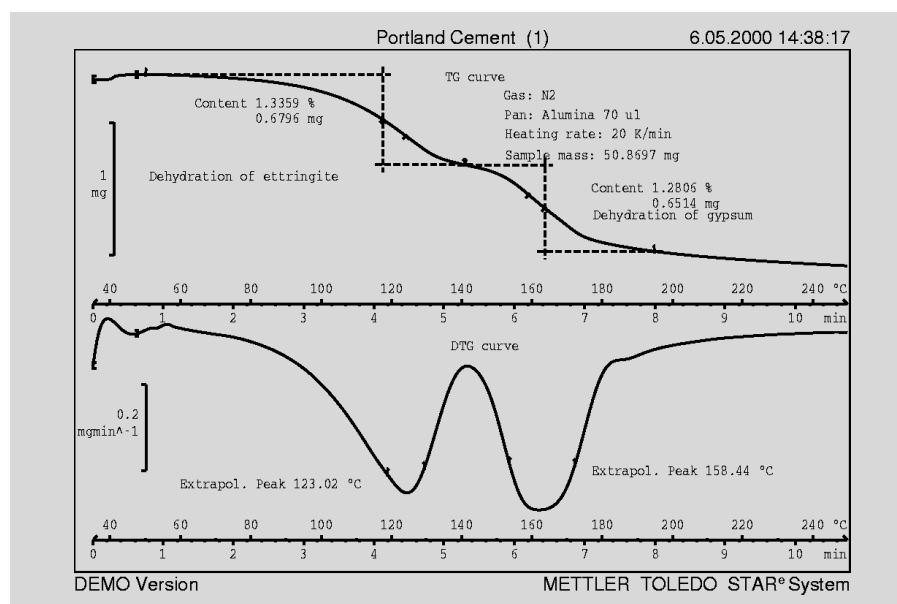


Figure 1: Courbes TG et DTG du ciment Portland hydraté pendant 4 heures, creuset ouvert.

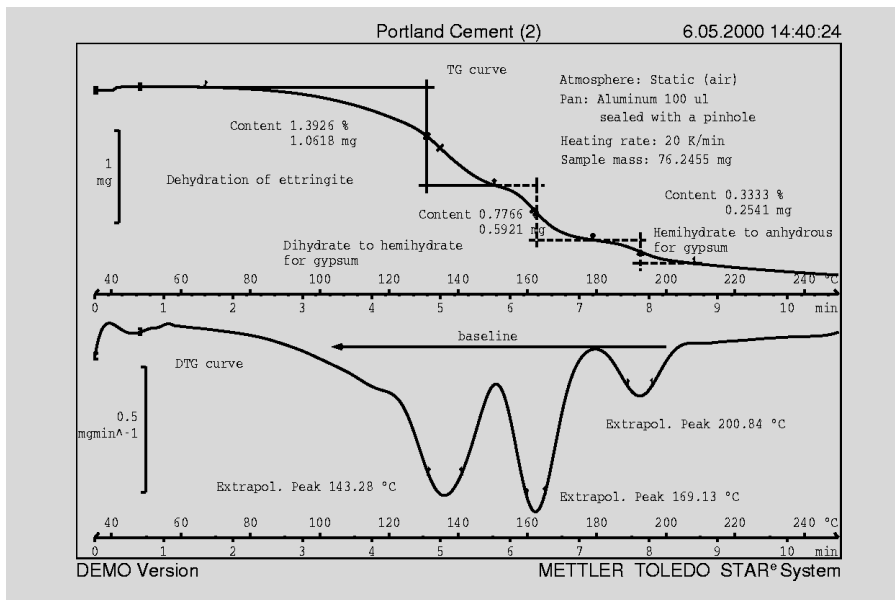


Figure 2: Courbes TG et DTG du ciment Portland hydraté pendant 4 heures, atmosphère autogénérée.

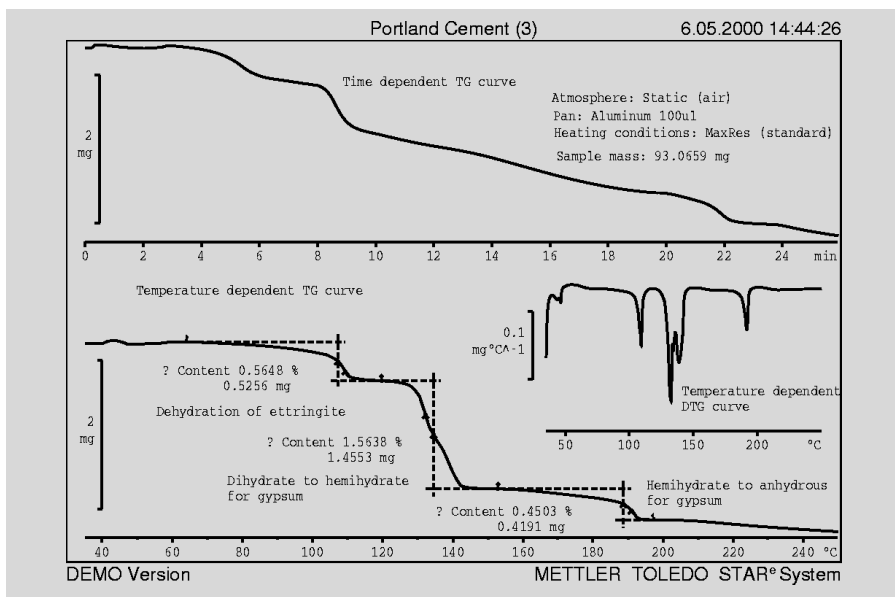
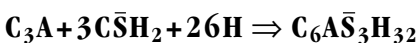
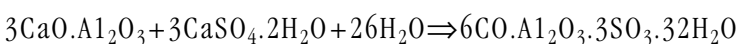
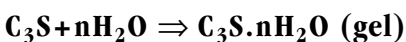


Figure 3: Courbes TG et DTG MaxRes du ciment Portland hydraté pendant 4 heures, en atmosphère autogénérée, en fonction du temps et de la température.



Pendant cette période, il se forme à partir du C_3S un gel de silicate de calcium hydraté (CSH):



L'interprétation des courbes thermo-gravimétriques de ces états précoces d'hydratation est d'autant plus difficile que les températures de décomposition du **CSH**, de l'ettringite et du sulfate de calcium dihydraté sont proches les unes des autres.

Les mesures thermogravimétriques ont été effectuées à l'aide d'un TGA/SDTA850 de METTLER TOLEDO, avec commande adaptative de la vitesse de chauffe (MaxRes [3 - 5]) afin de mieux séparer les processus de déshydratation.

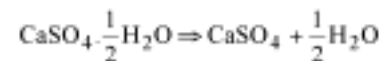
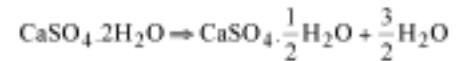
Préparation de l'échantillon

Un mélange usuel d'eau et de ciment Portland a durci pendant 4 heures à 20 °C. La prise d'eau de cristallisation a été alors arrêtée à ce stade par l'addition d'acétone. Le solvant a ensuite été éliminé sous vide à la température ambiante. La poudre ainsi obtenue a été conservée sous azote afin d'empêcher l'action de l'humidité et du dioxyde de carbone.

Mesure TG dans un creuset ouvert

Creuset: 70 μl , en oxyde d'aluminium, vitesse de chauffe: 20 K/min, plage de température: 35 à 250 °C, gaz de balayage: 75 ml/min d'azote.

Les parties volatiles s'échappent librement du creuset ouvert. Il se produit alors deux effets thermiques (fig. 1), le premier dans la plage de 80 à 140 °C est attribué à la décomposition de l'ettringite et du CSH. Le deuxième effet dans la plage de 140 à 200 °C provient de la perte de l'eau de cristallisation du sulfate de calcium hydraté, qui devrait en fait présenter deux paliers:



Il a été montré que la séparation ne peut pas être obtenue dans un creuset ouvert [2].

Mesure dans une atmosphère autogénérée afin d'améliorer la résolution

Creuset: 100 μl , en oxyde d'aluminium, avec couvercle percé d'un trou de 50 μm , vitesse de chauffe: 20 K/min, plage de température: 35 à 250 °C, gaz de balayage: air stationnaire.

Une grande partie des produits dégagés reste dans le creuset lorsque l'atmosphère est autogénérée, l'échantillon étant pratiquement à l'équilibre dans sa phase gazeuse. Les effets seront en conséquence déplacés vers les hautes températures et le cas échéant séparés (figure 2).

Trois paliers sont visibles dans ces conditions. Le premier palier, de 80 à 150 °C, est attribué de nouveau à la dégradation du **CSH** et de l'ettringite, le deuxième (150 à 180 °C) à celle du dihydrate de calcium et le dernier (180 à 210 °C) à celle du sulfate de calcium hémihydraté. La température du pic DTG de l'ettringite a augmenté de 123 (dans le creuset ouvert) à 143 °C. Du pic initial du sulfate de calcium à 158 °C il est apparu deux pics à 169 et à 201 °C. Des équations 4 et 5, il ressort que le rapport entre les deux paliers devrait être de 3:1. Le rapport effectif obtenu est de 2.33:1, ce qui signifie qu'une partie de la décomposition du dihydrate a déjà eu lieu pendant le palier de l'ettringite. La superposition des deux premiers paliers est révélée par la courbe DTG qui ne revient pas à zéro.

Mesure avec commande adaptative de la vitesse de chauffe (MaxRes) afin d'améliorer la résolution

Une autre amélioration de la résolution peut être prévue par l'emploi de la commande adaptative de la vitesse de chauffe, comme le permet le logiciel en option MaxRes. La DTG a été employée pour la commande de la vitesse de chauffe [3, 5]. Creuset: 100 μl , en aluminium, couvercle percé d'un trou de 50 μm , vitesse de chauffe: adaptative (conditions standards [4]), plage de température: 35 à 250 °C, gaz de balayage: air stationnaire.

Le premier palier (60 à 115 °C) est attribuée au dégagement de l'eau du CHS, faiblement liée dans le gel. L'ettringite et le sulfate de calcium dihydraté se déshydratent entre 120 et 150 °C (double pic DTG!), l'hémihydrate entre 150 et 200 °C. Le rapport entre de deuxième et le troisième paliers est de 3.47:1, ce que nous attribuons à la décomposition simultanée de l'ettringite.

La figure 4 montre immédiatement l'amélioration de la résolution des courbes TGA. Le logiciel MaxRes a permis de saisir de façon quantitative la formation d'ettringite dans les mélanges ciment/eau, en ce que le triple de la hauteur du palier de l'hémihydrate est sous-trait du palier superposé.

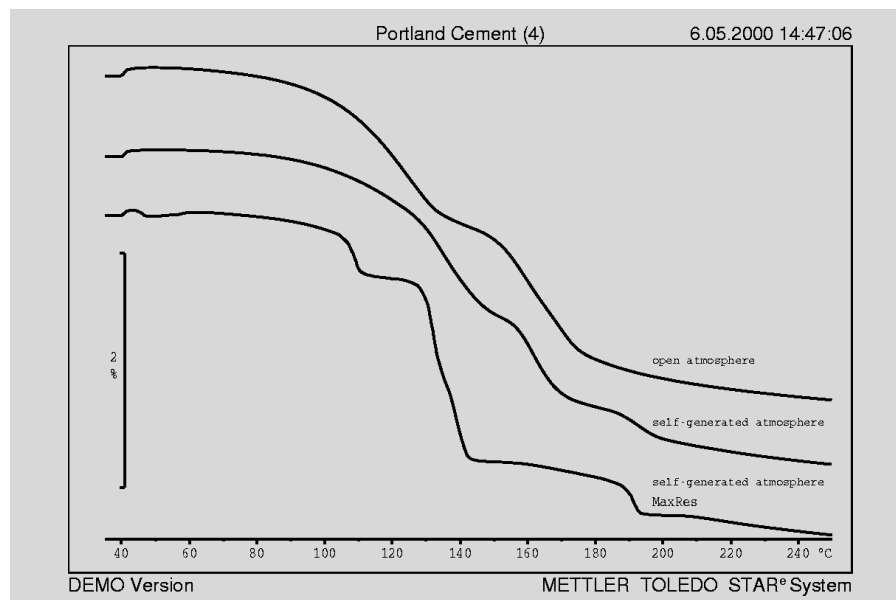


Figure 4: Influence des différentes méthodes de mesure TGA sur la forme de la courbe du ciment Portland hydraté pendant 4 heures.

Bibliographie

- [1] P.C. Hewlett (Ed). *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, 4th edition, Arnold, London, pp. 241-298 (1998)
- [2] F. Gomá. *El Cemento Portland y otros Aglomerantes*. Editores Técnicos Asociados SA, Barcelona, pp. 27-31 (1979).
- [3] USER COM 4. *Information for user of METTLER TOLEDO thermal analysis systems*. December 1996, page 4.
- [4] B. Schenker and R. Riesen. *MaxRes: event-controlled adaption of the heating rate*. USER COM 6, December 1997, pp. 10-12.
- [5] R. Riesen, *Adjustment of heating rate for maximum resolution in TG and TMA (MaxRes)*, *J. Thermal Anal.* 53 (1998) 365 – 374.

Vitrification et dévitrification lors du durcissement dynamique d'une résine époxy à l'aide de l'ADSC

S. Montserrat, Y. Calventus und P. Colomer, Departament de Màquines i Motors Tèrmics, Universitat Politècnica de Catalunya, Carrer de Colom 11, E-08222-Terrassa, España

Introduction

La DSC modulée (ADSC) superpose à la vitesse de chauffe linéaire β_0 un programme de température périodique. Si la modulation est sinusoïdale, d'une amplitude A_T et d'une fréquence ω , la vitesse de chauffe β est de la forme:

$$\beta = \beta_0 + A_T \cos(\omega t) \quad (1)$$

Contrairement au programme de la DSC conventionnelle, qui est uniquement déterminé par la vitesse de chauffe β_0 , les températures initiales et finales mises à part - par la vitesse de chauffe, le pro-

gramme de température de l'ADSC superpose à la vitesse de chauffe β_0 , une modulation d'amplitude A_T et de fréquence ω . Ces paramètres doivent être choisis en fonction de certains critères afin d'obtenir de nombreuses informations à partir des mesures (voir l'article dans l'USER COM 6) Un flux de chaleur modulé, Φ , résulte de la vitesse de chauffe modulée. Une analyse de Fourier permet de répartir ce flux de chaleur modulé en plusieurs éléments. Un d'entre eux est le flux de chaleur moyen ("total heat flow"), qui correspond à la courbe DSC conventionnelle, mesurée avec une vitesse de chauffe β_0 . La courbe de la

capacité calorifique complexe $|C_p^*|$ est de plus calculée d'après l'équation

$$|C_p^*| = \frac{A_\Phi}{A_\beta} \quad (2)$$

où A_Φ et A_β sont les amplitudes respectivement du flux de chaleur et de la vitesse de chauffe.

Le décalage de phase entre la vitesse de chauffe modulée et le flux de chaleur est également calculé, cette grandeur fournit des informations sur les processus de relaxation dans l'échantillon.

L'ADSC permet d'étudier le durcissement isotherme de la résine époxy, en particulier

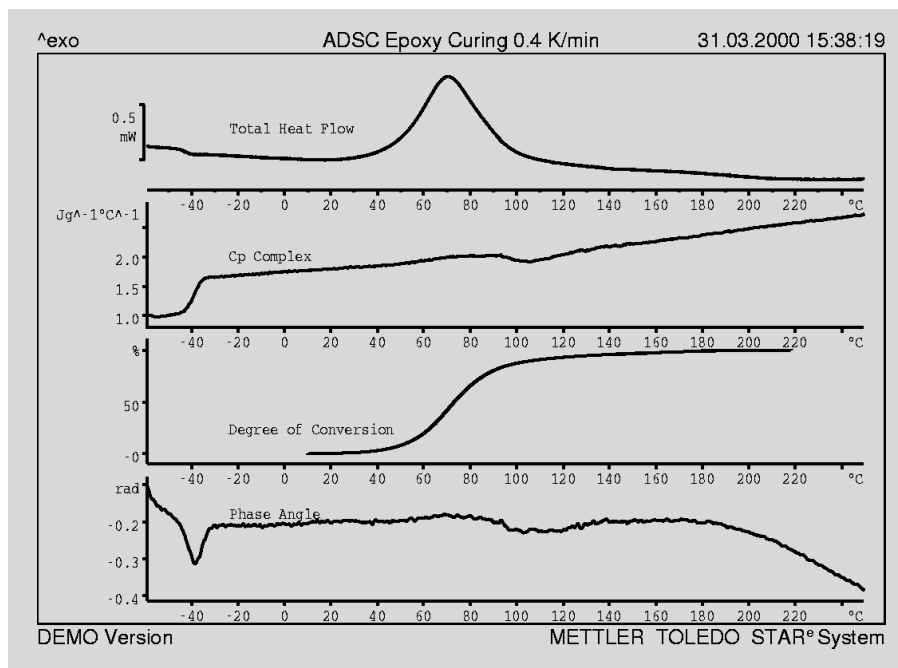


Figure 1: Flux de chaleur moyen ("total heat flow"), capacité calorifique complexe et décalage de phase d'un système époxy-amine (vitesse moyenne de chauffe 0.4 K/min, amplitude 0.2 K, période 1 min). Le degré de durcissement est représenté sur la courbe DSC.

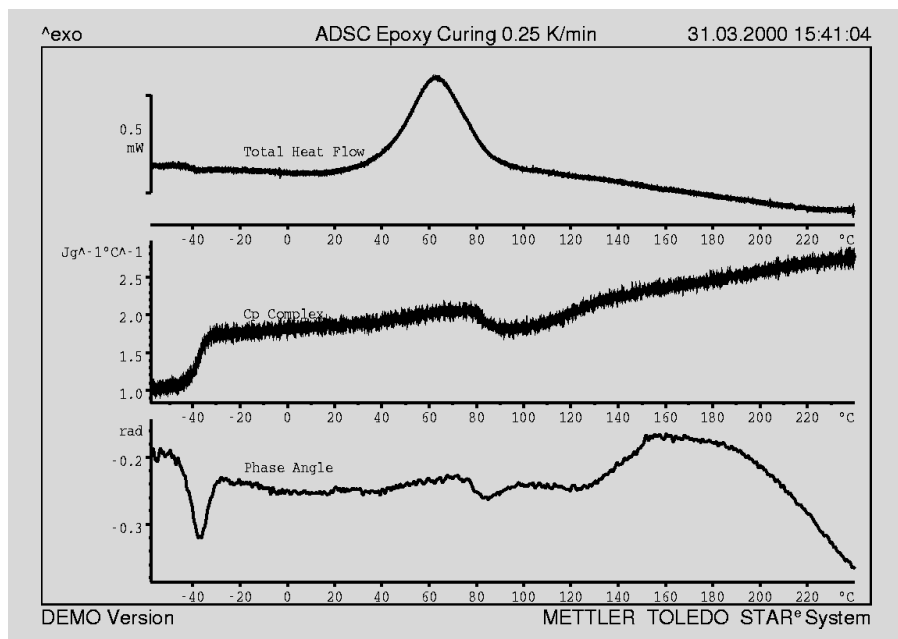


Figure 2: Analogue à la fig. 1 mais avec une vitesse moyenne de 0.25 K/min.

la vitrification et la détermination du diagramme température-temps-durcissement (en anglais „TTT-diagram“ [2, 3]).

L'article suivant présente comment le durcissement dynamique du système époxy peut être étudié à l'aide de l'ADSC. La vitrification apparaissant lorsque la vitesse de chauffe est suffisamment lente (transition liquide→solide) et la dévitrification consécutive (transition solide→liquide) peuvent être mises en évidence sur les courbes de la capacité calorifique et du décalage de phase. Les températures correspondantes sont déterminées à partir du signal $|C_p^*|$ et reportées dans le "diagramme continu tem-

pérature-temps-durcissement" (diagramme CTTD). Le diagramme CTTD montre les températures et les temps nécessaires pour atteindre ces transitions à différentes vitesses constantes de chauffe (4). Le diagramme CTTD est utilisé de façon analogue au diagramme TTT isotherme afin d'étudier les propriétés et l'influence des conditions de durcissement sur ces résines.

Conditions expérimentales

La résine étudiée, du type diglycidylether de bisphénol A (DGEBA) (Araldite LY564), est durcie avec une amine du type 3,3'-diméthyl-4,4'-

diaminodicyclohexylméthane (HY 2954). La résine totalement durcie a une température de transition vitreuse maximale, $T_{g\infty}$, mesurée à l'aide de l'ADSC, de 159 °C.

L'appareil employé pour les mesures est un DSC821^e de METTLER TOLEDO avec IntraCooler, les résultats ont été exploités à l'aide du logiciel STAR^e.

Toutes les mesures de cette étude ont été effectuées avec une amplitude de 0.2 K et une période de 1 min. Les vitesses de chauffe moyennes sont variées entre 1 et 0.1 Kmin⁻¹. Les mesures à blanc et de calibrage nécessaires ont été effectuées afin d'obtenir les résultats optimaux. Les mesures ont été effectuées à partir d'échantillons de 10 mg environ dans des creusets standards Al.

Résultats et discussion

La figure 1 montre le flux de chaleur moyen, la capacité calorifique et le décalage de phase pendant le durcissement dynamique effectué à 0.4 K/min, avec une amplitude de 0.2 K et une période de 1 min. La transition vitreuse de la résine non réticulée est visible sur les trois signaux (décalage endothermique de la courbe DSC, montée de la courbe c_p , pic de relaxation sur la phase). On peut déduire de la courbe DSC une valeur de la température de transition vitreuse, T_{g0} , de -42 °C (midpoint).

La réaction exothermique du durcissement, effectué à une vitesse de chauffe superposée de 0.4 K/min, débute à 20 °C environ. Elle atteint sa vitesse maximale à 70 °C et se termine entre 180 et 200 °C. L'intégration du pic (type de ligne de base: „ligne“) fournit une enthalpie de durcissement de 460 J/g. Le taux de conversion est déterminé, comme pour la DSC conventionnelle, en divisant les surfaces partielles par l'enthalpie de durcissement (fig. 1). La capacité calorifique augmente avec l'évolution de la réaction chimique en raison de la réticulation. La phase, constante, montre qu'aucun processus de relaxation n'a lieu.

La capacité calorifique diminue à environ 90 °C pour de nouveau augmenter à 110 °C environ. Ces variations de c_p révèlent la vitrification (taux de conversion de 80 à 90 %) suivie de la dévitrification (à un taux de conversion de 95 %) de la résine

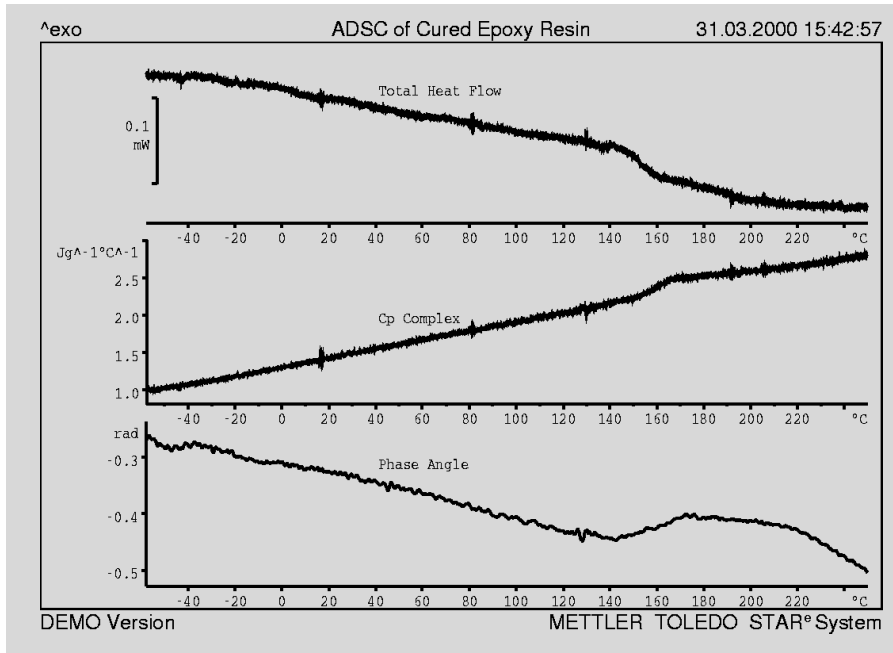


Figure 3: Flux de chaleur moyen („total heat flow“), capacité calorifique complexe et décalage de phase d'un système époxy-amine (vitesse moyenne de chauffe 0.4 K/min, amplitude 0.2 K, période 1 min), deuxième mesure de l'échantillon de la fig. 1.

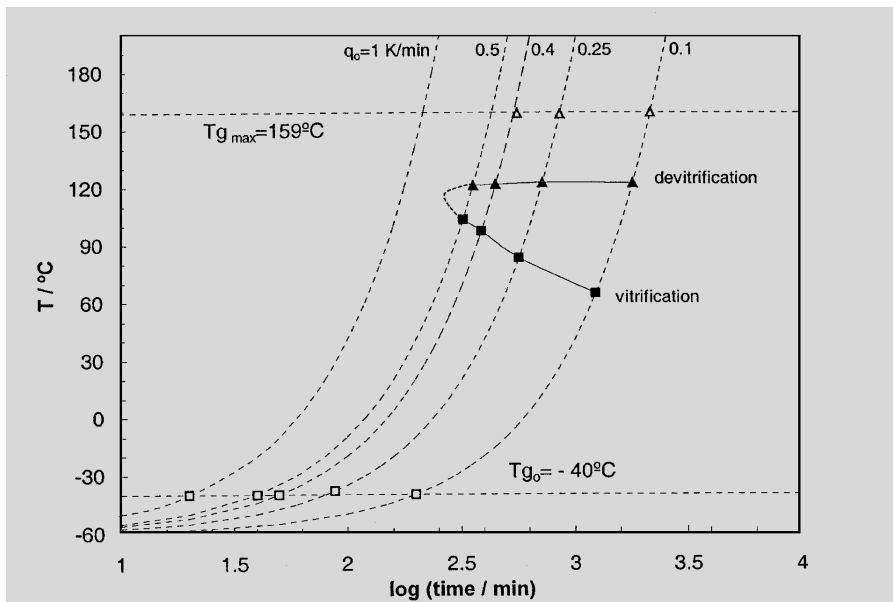


Figure 4: Diagramme continu température-temps-durcissement (diagramme CTTD) du système résine époxy-amine. Les programmes de température sont représentés en pointillés pour différentes vitesses de chauffe. Les carrés pleins indiquent les températures de vitrification, les triangles pleins les températures de dévitrification, les triangles blancs les températures de transition vitreuse de la résine totalement durcie et les carrés blancs les températures de transition vitreuse du mélange résine-durcisseur non durci.

époxy. On voit mieux la vitrification de la résine employée que la dévitrification. Les points milieu des transitions sont respectivement 97 °C et 121 °C.

La température de la vitrification diminue avec la diminution de la vitesse de chauffe alors que la température de dévitrification augmente (fig. 2). Les deux effets sont ainsi mieux séparés lorsque l'on diminue la vitesse, ce comportement a été également révélé pour d'autres systèmes, durcis avec

d'autres amines ou avec des anhydrides, par des essais d'oscillation en torsion (torsional braid analysis, [4]) ainsi que par la DSC modulée en température [5].

Une deuxième mesure ADSC de la résine durcie totalement donne une température de transition vitreuse maximale $T_{g\infty}$ du système, de 159 °C (point milieu du signal $|C_p^*|$) et une variation de c_p de $0.20 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ environ (fig. 3). Comparée à celle obtenue

par des mesures conventionnelles de DSC, cette variation de c_p est plus petite que celle à T_{g_0} ($0.6 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$) (également dans le cas d'autres systèmes époxy, [6]). Comme prévu, la courbe DSC et le pic de relaxation sur la courbe de la phase révèlent également la transition vitreuse.

Les températures de vitrification et de dévitrification, mesurées à différentes vitesses, sont représentées dans le diagramme CTTD (fig. 4). Elles incluent la plage d'existence de l'état vitreux. T_{g_0} (-40 °C), et $T_{g\infty}$ (159 °C) sont également indiquées. La dévitrification d'autres systèmes époxy n'a lieu qu'à $T_{g\infty}$ [4, 5]. Selon Verchère et al [7], la raison de la précoce dévitrification de notre système est le blocage stérique du groupe méthyle, qui inhibe la réaction avec l'hydrogène aminé. La réticulation complète est atteinte seulement si l'on poursuit la montée en température jusqu'à 250 °C.

Conclusion

La DSC non isotherme permet la mesure des températures de vitrification et de dévitrification pendant le durcissement des résines époxy, ce qui n'est pas possible avec la DSC conventionnelle. Les données ainsi déterminées permettent de tracer le diagramme CTTD. L'ADSC offre l'avantage par rapport aux essais d'oscillation en torsion (torsional braid analysis) de déterminer également le degré de durcissement.

Bibliographie

- [1] C. T. Imrie, Z. Jiang, J. M. Hutchinson, *Phase correction in ADSC measurements in glass transition*, USER COM No.6, December 97, p.20-21
- [2] S. Montserrat, *Vitrification in the isothermal curing of epoxy resins by ADSC*, USER COM No.8, December 98, p.11-12
- [3] S. Montserrat, I. Cima, *Thermochim. Acta*, 330 (1999) 189
- [4] G. Wisanrakkit, J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, 42 (1991) 2453
- [5] G. Van Assche, A. Van Hemelrijck, H. Rahier, B. Van Mele, *Thermochim. Acta*, 286 (1996) 209
- [6] S. Montserrat, *Polymer Commun.*, 36 (1995) 435
- [7] D. Verchère, H. Sautereau, J. P. Pascault, C. C. Riccardi, S. M. Moschiar, R. J. J. Williams, *Macromolecules*, 23 (1990) 725

Allongement et retrait des fibres

Introduction

Les fibres sont produites en très grande quantité. Plus de 200 millions de tonnes de fibres synthétiques et 20 millions de tonnes de fibres naturelles sont fabriquées chaque année, ce qui correspond à une longueur de 10'000 UA (10'000 fois la distance de la terre au soleil).

Une fibre se distingue par sa longueur nettement plus importante que son diamètre. Les caractéristiques particulières des fibres proviennent de la grande anisotropie de la structure et des propriétés physiques générées par les procédés de filage et d'étirage [1, 2]. Le filage, l'étirage et le traitement thermique sont les principales étapes de fabrication des fibres. Ces étapes définissent les propriétés telles que le module d'élasticité et la ténacité pour les applications envisagées. La taille, le nombre et l'orientation des cristaux, ainsi que la structure moléculaire dans les zones amorphes, déterminent l'aptitude à la teinture, le comportement au retrait et la stabilité thermique par exemple.

Des méthodes appropriées pour l'étude de l'influence de la température et des sollicitations mécaniques sur les fibres et les fils sont l'analyse thermomécanique (TMA) ainsi que d'autres procédés tels que DMA, DSC, TGA, TOA. Elles permettent également d'étudier les relations entre la structure, les propriétés et le procédé de fabrication [3]. Des mesures comparatives dans des conditions identiques suffisent souvent pour caractériser les températures de transition, les comportements à l'allongement et au retrait. Les mesures TMA fournissent également des valeurs numériques telles que le coefficient de dilatation linéaire, le module d'élasticité et la force de retrait en fonction de la température.

Terminologie

L'épaisseur des fibres est définie en pratique par la densité linéique. L'unité SI est le tex, le décitex (dtex), généralement employé, indique le poids en grammes de 10 000 m de fibres (soit: 1 dtex = 1 µg/cm). Afin de comparer le comportement en allongement de fibres de différentes densités linéiques,

les échantillons sont normalement chauffés avec la même prétension de 0,1 mN/dtex par exemple.

Exemple: un morceau de fil de soie d'une longueur de 22 cm et d'un poids de 0.363 mg a une densité linéique de 16.5 dtex et est donc soumis à une tension de 0.002 N pour les mesures comparatives en TMA.

Le coefficient de dilatation linéaire moyen α_1 dans la plage de température entre T_1 et T_2 est calculé à partir de la variation de longueur ΔL dans la plage de température considérée et de la longueur initiale de la manière suivante:

$$\alpha_1 = \frac{\Delta L}{L_0(T_2 - T_1)}$$

Le module d'élasticité E est déterminé par le rapport de la tension sur l'allongement:

$$E = \frac{\Delta F / A}{\Delta L / L_0}$$

où DF est la variation de la force, A la section de la fibre et ΔL la variation de la longueur générée par la variation de la force

appliquée. La variation de la longueur ΔL doit être faible par rapport à la longueur totale L_0 .

La variation de la force de traction est générée en TMA par un saut de charge. Ainsi, la force de traction, d'une valeur moyenne de 0.6 N par exemple, varie d'une amplitude de 0.01 N, avec une période de 12 s pendant la phase de chauffage. Ce mode de sollicitation est appelé TMA avec sollicitation dynamique (DLTMA).

Conditions expérimentales

Les mesures ont été effectuées à l'aide du système STAR^e et du module TMA/SDTA840 de METTLER TOLEDO. Les fibres ont été préparées dans un dispositif de montage. La fibre est placée entre des pinces de cuivre et fixée par la déformation des pinces. La longueur effective entre les deux pinces est toujours de 13 mm. L'échantillon ainsi préparé est fixé aux crochets du porte-échantillon, comme l'indique la figure 1. L'allongement des pinces (la longueur efficace est de 1 mm) et celui du porte-échantillon en verre quartzé pendant la montée en température sont compensés par le logiciel.

Abréviation	Description	densité linéique [dtex]	Prétension dans TMA [N]
Wool	fil de laine	1157	0.116
Cotton	fil de coton mercerisé	298	0.030
Silk	fil de soie	17	0.002
Hemp	fibre de chanvre prélevé d'une ficelle	57	0.006
Hair (horse tail)	crin de cheval, noir	324	0.033
Hair (human)	cheveu humain	47	0.005
PAN	Polyacrylnitrile, filé	219	0.022
PA 66 bulky	Nylon, texturé (Helanca)	252	0.025
PA 66	filé de Nylon	1400	0.144
PA 66	Nylon, 6 fibres (du filé)	44	0.004
PA 66	1 fibre, 0.1 mm (Viscosuisse type 162)	90	différentes
PET	1 fibre 0.048 mm (Viscosuisse, type 200)	25	0.003
PET	1 fibre, 0.1 mm (Viscosuisse, type 260)	108	0.011
PE	1 fibre (Dyneema®)	13	0.002
Kevlar	plusieurs fibres	85	0.009
Carbon	plusieurs fibres	101	0.050
Aluminum	fil d'aluminium, 0.3 mm	-	0.050
Copper	fil de cuivre, 0.2 mm	-	0.050
Fused Silica	fibre de verre quartzé 0.1 mm	-	0.050

Tableau 1: Liste des fibres mesurées, avec abréviation, origine et description, densité linéique et prétension utilisée.

Pour contrôler la température de l'échantillon et éventuellement la régler, de l'indium a été employé comme matériau de référence de point de fusion. Une fibre a pour cela, été pincée entre deux morceaux d'indium (masse totale de 10 mg environ) (voir figure 1). Une multiple mesure du point de fusion de l'indium est ainsi possible avec plusieurs vitesse de chauffe par exemple. La fibre doit naturellement avoir un point de fusion nettement plus élevé. Le thermoélément pour la mesure de la température de l'échantillon est placé au milieu de la fibre accrochée, à une distance de 3 mm environ. Comme le montre la figure 2, la fusion a été enregistrée au moyen du signal SDTA. La SDTA est la différence entre

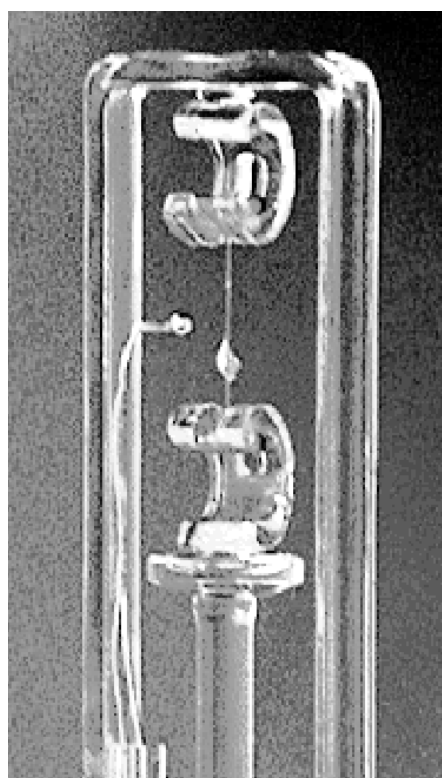


Figure 1: Porte-échantillon en verre quartzé avec fibre mise en place. Un petit morceau d'indium est placé sur la fibre.

la température mesurée de l'échantillon et celle du programme [4]. La courbe SDTA de la figure 2 présente un petit pic pendant la fusion de l'indium et la température de départ est exploitée de la manière usuelle en DSC. La courbe TMA présente également un petit effet dans la même plage de température. Cet effet résulte du fait que la température de la partie de fibre couverte par l'indium reste constante pendant la fusion et que la fibre ne s'allonge pas dans ce segment.

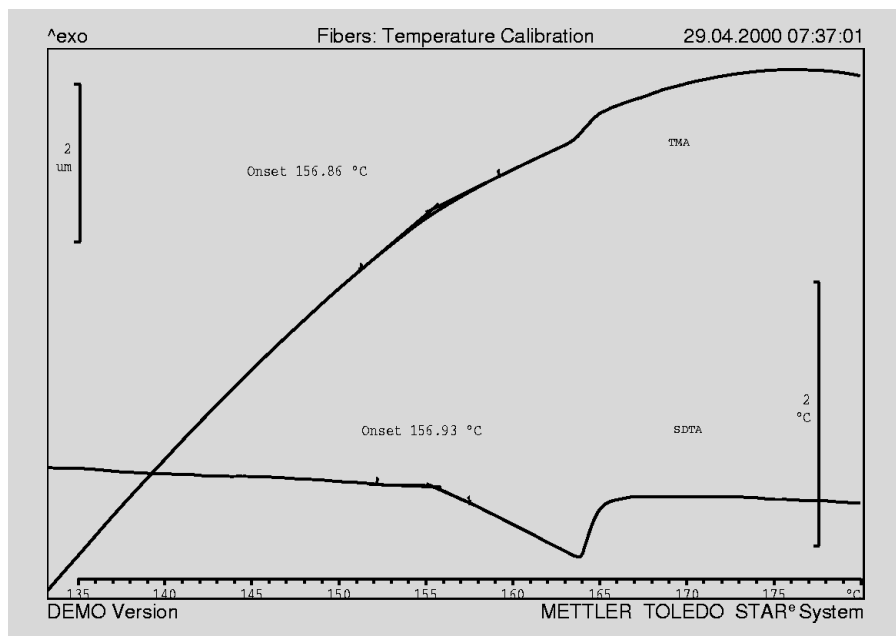


Figure 2: Courbe TMA et SDTA d'une détermination de la température sur une fibre de PET (figure 1). Vitesse de chauffe: 10 K/min. Air stationnaire. Représentation des courbes: SDTA: exotherme vers le haut; TMA: allongement vers le haut.

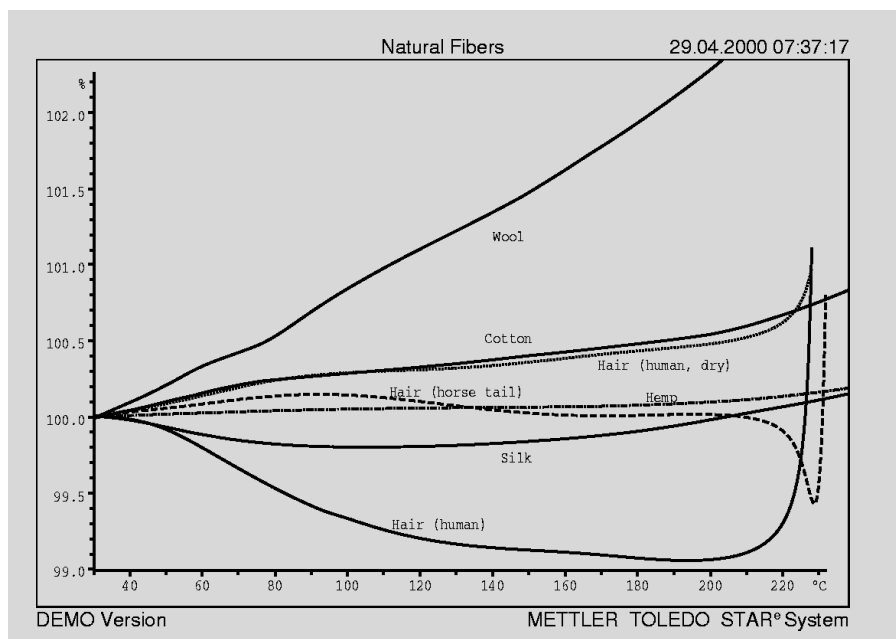


Figure 3: Fibres naturelles (voir tableau 1). Afin de mieux différencier les courbes, la courbe du cheveu sec est en pointillé et celle du crin de cheval en tiré.

Les mesures ont été effectuées dans les conditions suivantes: montée en température de 30 à 270 °C à une vitesse de 10 K/min dans l'air stationnaire, tension de 0.1 mN/dtex. Les fibres employées sont indiquées dans le tableau 1. Si d'autres conditions ont été utilisées, ceci est noté avec le résultat correspondant.

Résultats Comportement au retrait

Les exemples de courbes TMA des fibres naturelles, des fibres synthétiques ainsi que

des fibres spéciales et des fils métalliques sont représentés sur différents diagrammes. Les mesures en thermoanalyse des fibres sont discutées en détail dans l'article de la référence [2].

Fibres naturelles (figure 3)

Le cheveu humain et la soie se rétractent au début en raison du séchage. La décomposition débute au-dessus de 220 °C et les fibres se cassent plus ou moins rapidement. La longueur des crins de chevaux et le chanvre évolue relativement peu (< 0.1 %)

au-dessous de 200 °C à la prétension utilisée. La laine s'allonge par contre de plus de 2 % dans la même plage. Un cheveu humain sec a un comportement équivalent. Les fibres de cellulose (coton et chanvre par ex.) ont une stabilité thermique nettement supérieure à celle des fibres d'origine humaine et animale et s'allongent jusqu'à la rupture par décomposition à 400 °C environ.

Fibres synthétique (figure 4)

Ces fibres présentent dans la majorité des cas un retrait marqué par rapport aux fi-

nombreuses fibres) sont identiques à celles d'une fibre extraite de ce filé. Cette comparaison montre la haute reproductibilité de ces mesures (voir PA66 de 44 et 1400 dtex). Les fibres de PET employées ont différentes désignations et présentent également différentes évolutions des courbes. Une comparaison des courbes de PA66 (252 dtex) à celles des autres PA66 montre l'importance que peut avoir l'influence du traitement sur l'allongement thermique. Le polyacrylonitrile (PAN) est très stable jusqu'à 130 °C environ et ne présente qu'une faible varia-

Contrairement aux fibres synthétiques, le coefficient α_l des métaux dépend très peu de la température et ses valeurs sont nettement plus faibles (p. ex.: 25 ppm/K pour l'aluminium, 125 ppm/K pour la laine). Les valeurs moyennes de α_l de l'aluminium et du cuivre (calculées à partir de la pente moyenne au-dessus de 40 °C) ainsi que les valeurs théoriques aux températures correspondantes sont reportées dans le diagramme.

Influence du conditionnement

La TMA n'est pas seulement une technique de mesure d'une fibre qui vient d'être mise en place, elle offre également la possibilité de conditionner thermiquement l'échantillon. Non seulement la température mais aussi la prétension ont une grande influence sur le comportement thermique ultérieur, qui est alors également mesuré par la TMA. Ce procédé permet de simuler ou de suivre les conditions de production et d'étudier leur influence sur le comportement thermique des fibres. A titre d'exemple, une fibre polyamide a été refroidie sous différentes tensions puis de nouveau chauffée pour l'analyse sous une faible prétension de 0.1 N (figure 6a). La figure 6b montre les courbes de montée en température pour différentes prétensions, le refroidissement préalable ayant toujours eu lieu avec une tension de 0.1 N. Le retrait augmente avec la tension au refroidissement lors de la montée en température. Si la tension au refroidissement est inférieure à celle de la montée en température, la fibre s'allonge jusqu'à ce que la force de retrait soit suffisamment importante pour s'opposer à l'allongement.

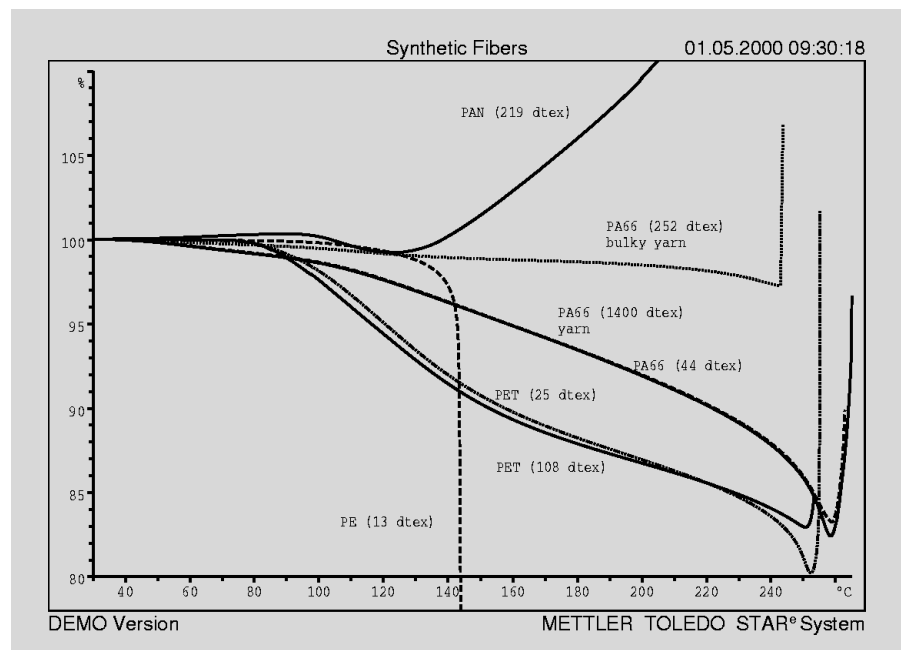


Figure 4: Fibres synthétiques de différentes matières (voir tableau 1)

bres naturelles fortement fonction du procédé de fabrication, elles ont également un comportement thermoplastique. Le retrait des fibres «super-orientées» (telles que le Kevlar, figure 5) est très faible (< 0.5 %) jusqu'à des températures très élevées (450 °C) et est réversible à partir de la deuxième montée en température. Le retrait normal, irréversible, apparaît au-dessus de la température de transition vitreuse (p. ex.: PET: 80 °C; PA66: <50 °C (en fonction de l'humidité); PAN: 90 °C) et accélère juste avant la fusion. La fusion est révélée par un allongement très rapide de la fibre. Le retrait extrêmement rapide du PE avant la fusion résulte du procédé spécial de fabrication, dans lequel les fibres sont soumises à un étirage très important après le filage. Etant donné que la force de mesure est rapportée à la densité linéique (0.1 mN/dtex), les courbes TMA d'un filé (avec de

tion de longueur, inférieure à 0.5 %. Le PAN s'allonge toutefois plus rapidement et plus fortement que la laine par exemple aux températures plus élevées.

Fibres spéciales et fils métalliques (figure 5)

Les fibres de carbone et de verre quartzeux présentent un très faible allongement dans une grande plage de température. Les fibres de verre quartzeux sont très difficiles à mettre en place en raison de leur fragilité, elles peuvent néanmoins être bien employées comme «matériau inerte» pour la détermination de la ligne zéro (ligne à blanc).

Le dispositif de mise en place des fibres peut également être utilisé pour les fils métalliques fins. Le coefficient de dilatation linéaire (α_l) a été déterminé sur des fils de cuivre et d'aluminium à titre d'exemple.

Détermination de la force de retrait

On s'intéresse également parfois à la force de retrait générée lors de la montée en température d'une fibre à longueur constante. De telles mesures sont possibles à l'aide de la TMA, uniquement avec un complément de l'appareillage (convertisseur par ex.). Si un nouvel échantillon est chauffé avec une autre tension dans la TMA, la force de retrait peut être directement déterminée en fonction de la température à partir des courbes obtenues (figure 7). Les températures pour lesquelles la longueur de la fibre est de nouveau égale à la longueur initiale après l'allongement thermique, sont relevées sur les courbes. Les températures aux

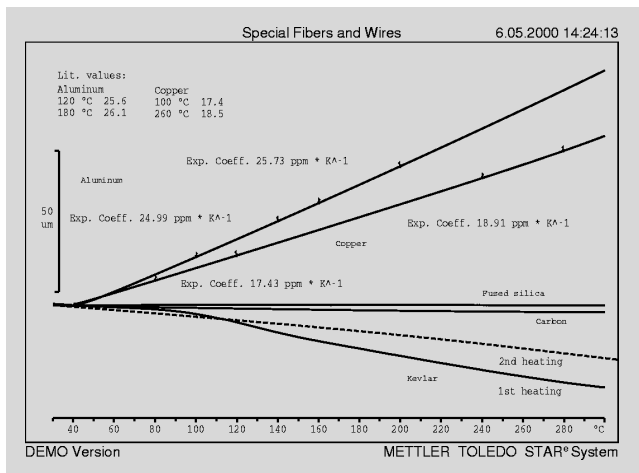


Figure 5: Fibres spéciales et fils métalliques.

points d'intersection des courbes TMA avec la ligne horizontale passant par la valeur initiale (à 30 °C) ont été reportées en fonction de la tension correspondante sur la figure 8. L'évolution des points obtenus montre une nette augmentation de la force de retrait au-dessus de la température de transition vitreuse de 80 °C. Les processus de recristallisation et de relaxation [5] au-dessus de 100 °C sont à l'origine de la lente diminution de la force de retrait à haute température.

L'avantage des mesures TMA à différentes tensions consiste en ce qu'un petit nombre de mesures permet de déterminer simultanément la force de retrait et le comportement, sans devoir modifier l'appareillage. Une deuxième montée en température avec les mêmes paramètres de mesure ne révèle aucune force de retrait.

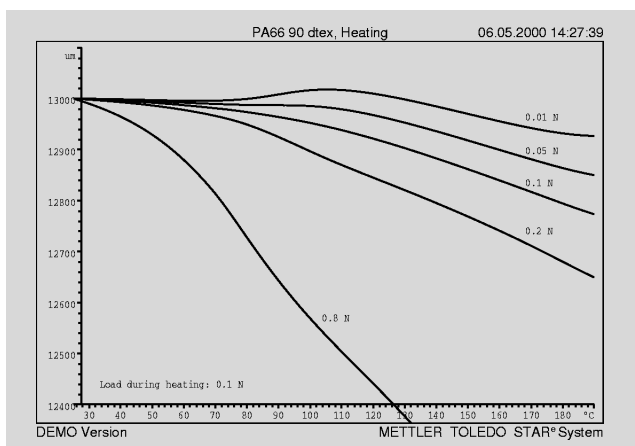


Figure 6a: Mesure de l'allongement et du retrait d'une fibre de Nylon (PA66, 90 dtex) après refroidissement de 190 °C à 35 °C sous les tensions indiquées sur les courbes. La mesure a ensuite été effectuée à une prétension de 0.1 N.

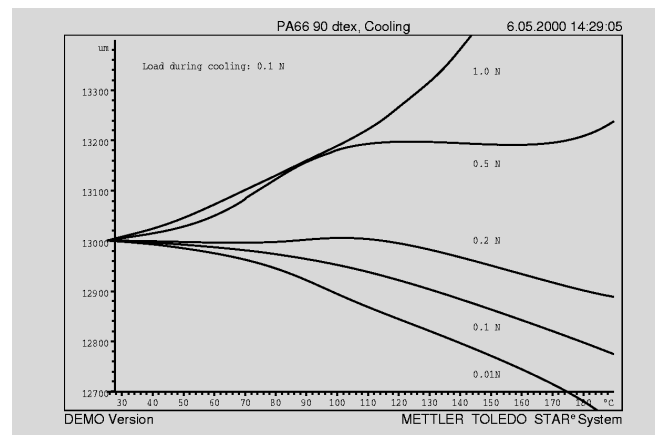


Figure 6b: Conditionnement thermique et mesure de l'allongement et du retrait d'une fibre de Nylon (PA66, 90 dtex) à différentes tensions. La fibre a été conditionnée par refroidissement de 190 °C à 35 °C sous une tension de 0.1 N. La mesure consécutive a été effectuée avec les prétensions indiquées sur les courbes.

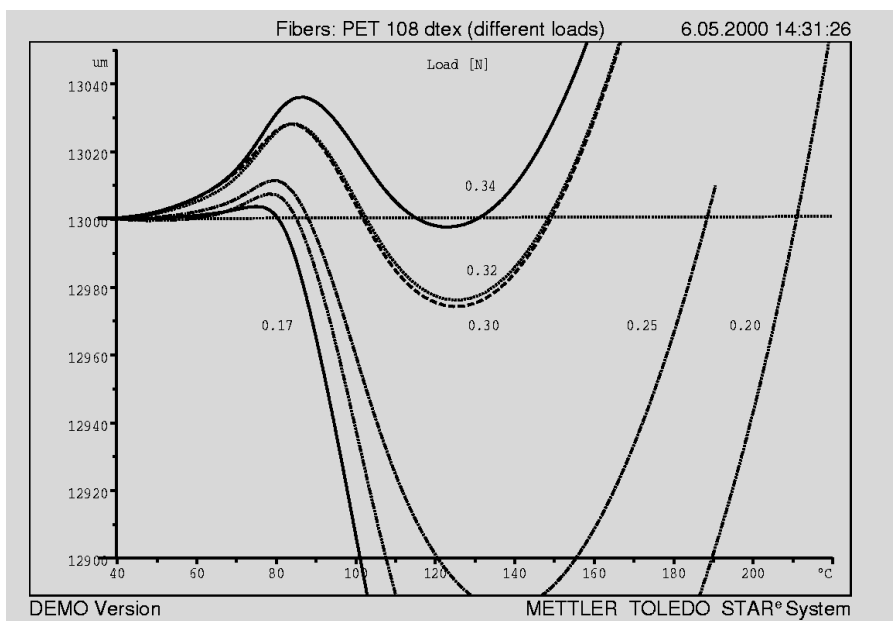


Figure 7: Courbes TMA de fibres de PET (108 dtex). Chaque échantillon a été soumis lors de la montée en température (30 à 220 °C à 10 K/min) à une tension constante différente, d'où un «diagramme» de l'évolution retrait/allongement.

Détermination du module d'élasticité

Outre la détermination du retrait, la détermination du module d'élasticité (module E) et son évolution en fonction de la température est une caractérisation thermomécanique importante des propriétés des fibres. Dans le TMA/SDTA840, une sollicitation cyclique est appliquée au lieu d'une force constante (mode DLTMA). L'allongement en résultant est utilisé pour le calcul du module d'élasticité lors de l'exploitation des résultats. L'échantillon est soumis pendant la montée en température à une force périodique en créneaux (période généralement de 12 s, amplitude de 0.01 N). L'évolution du module d'élasticité en fonction de la température est ainsi mesurée pendant le retrait. La figure 9 montre les courbes DLTMA d'une fibre de PET. Le module E

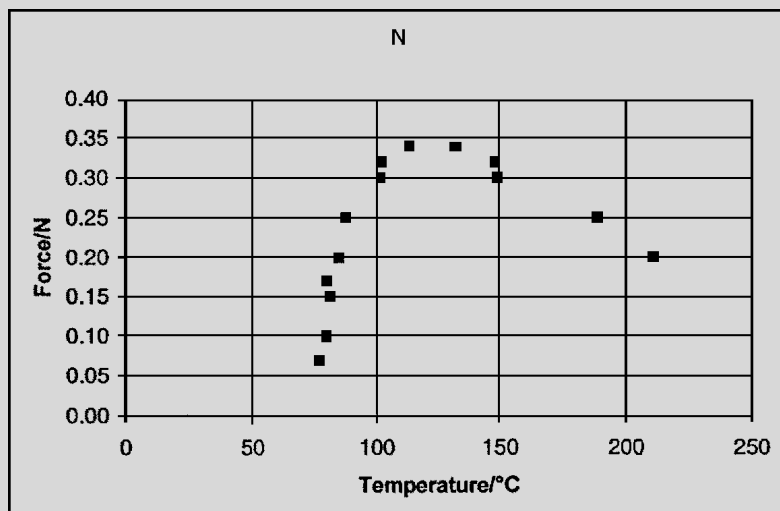


Figure 8: Evolution de la force de retrait du PET (108 dtex): les points ont été déterminés, comme indiqué dans le texte, à partir des courbes de la figure 7.

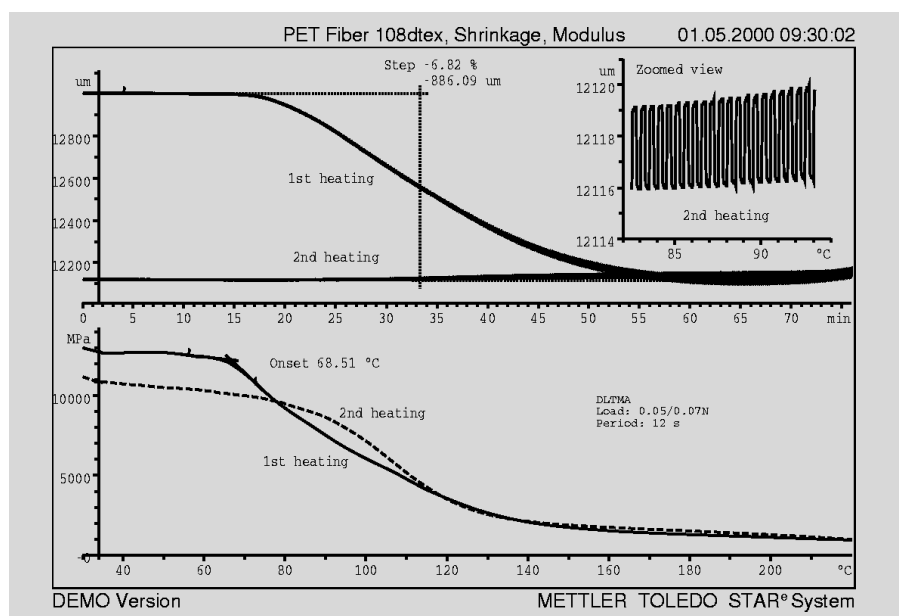


Figure 9: Courbes DLTMA d'une fibre de PET (108 dtex) pour les première et deuxième montées en température à 220 °C, à une vitesse de 10 K/min et avec une tension qui varie toutes les 6 s entre 0.05 et 0.07 N. Un agrandissement de la courbe de mesure (deuxième montée en température, de 80 à 96 °C), en haut, à droite de la figure, montre les variations périodiques de la longueur générées par les variations de la force.

(module d'élasticité dynamique) est calculé à partir de l'amplitude de la variation périodique de longueur par analyse de Fourier (dans le système de coordonnées de la figure 9). Le module E diminue lorsque la transition vitreuse apparaît (début: 68 °C). Il diminue approximativement d'un facteur 10 en raison de la transition vitreuse.

La comparaison des courbes des première et deuxième montées en température, montre qu'à basse température, la fibre étirée a un module E légèrement plus grand que la fibre rétractée. Au-dessus de 120 °C, c.-à-d. après la transition vitreuse, les modules E sont équivalents car les états physiques sont également équivalents.

Conclusion

Les mesures TMA sont bien adaptées pour la caractérisation du comportement à allongement et au retrait des fibres à l'aide de l'évolution des courbes. Les influences du procédé de fabrication et des traitements ultérieurs sont mises en évidence et peuvent être décrites. Les courbes TMA permettent de déterminer les propriétés telles que la transition vitreuse, le taux de retrait et la température de fusion. Le coefficient de dilatation, le module E et la force de retrait peuvent être calculés et représentés en fonction de la température. Les pinces de fixation en cuivre permettent de mettre en place non seulement des fibres très fines mais aussi des fils plus épais de façon reproductible, condition nécessaire pour des résultats justes. Le dispositif de mesure peut également être employé pour un préconditionnement des fibres en température, sous tension ou sous atmosphère gazeuse. Les méthodes DMA, DSC, TGA et thermo-optiques constituent des possibilités additionnelles pour la détermination des propriétés des fibres.

Bibliographie

- [1] L.H. Sperling, *Introduction to physical polymer science*, 2nd ed., Wiley-Interscience, New York (1992), p. 263.
- [2] M. Jaffe, J. D. Menczel, W. E. Bessey, Chapter 7 in *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, 2nd ed. (E. A. Turi, Ed.), Academic Press, New York (1997) 1767-1954.
- [3] *ibid.*, Seite 1785.
- [4] J.A. Foreman, R. Riesen, G. Widmann, *Thermal Trends*, Vol. 5, No. 3 (Summer 1998), 18.
- [5] R. Riesen, J.E.K. Schawe, *J Thermal Analysis*, Vol. 59 (2000) 337-358.

Comportement au refroidissement du DSC821^e

Introduction

Dans de nombreuses expériences DSC, l'échantillon doit être refroidi de manière contrôlée, à une vitesse définie. En fonction de l'option de refroidissement et de la vitesse de refroidissement programmée, des

respecter le programme de température défini. Afin que le programme de température se termine sans la présence de crochets sur la courbe, il est nécessaire de connaître la plus basse température possible atteinte avec une vitesse de refroidissement donnée.

Refroidissement libre du DSC821^e

Afin de mesurer la vitesse de refroidissement maximale, on emploie un programme de température comprenant deux segments isothermes (température initiale, température finale). La cellule de mesure essaie lors du changement de segment d'atteindre le plus rapidement possible la température du deuxième segment. La variation de température par unité de temps obtenue lors du refroidissement correspond ainsi à la vitesse maximale de refroidissement à la température considérée. La figure 1 montre les courbes de refroidissement pour différentes options de refroidissement. En supposant que le refroidissement a lieu principalement par conduction thermique, le comportement au refroidissement peut être décrit par une simple loi exponentielle. La vitesse de refroidissement (à une température T donnée) peut être évaluée dans ce cas à l'aide de l'équation suivante:

$$\beta = \frac{1}{\tau} \cdot (T_0 - T) \quad (1)$$

où τ est la constante de temps caractéristique du four DSC et T_0 la température de la bride du four ($T_0 \approx -70$ °C pour l'IntraCooler, $T_0 \approx 22$ °C pour le refroidissement à l'air). On suppose dans ce modèle que la température de la bride du four est une valeur constante et que l'instrument peut être décrit par une seule constante de temps. Ceci est une bonne approximation pour le refroidissement à l'air normal, pour l'IntraCooler ou pour un cryostat usuel, la constante de temps de refroidissement étant de 4 minutes environ. Si par contre, le refroidissement est réalisé avec de l'azote, la température de la bride du four ne reste pas constante et le comportement au refroidissement ne peut plus être décrit par l'équation ci-dessus.

La figure 2 montre les vitesses de refroidissement correspondant aux différentes options en fonction de la température. Dans le cas du refroidissement à l'air ou avec un IntraCooler, on obtient avec une bonne ap-

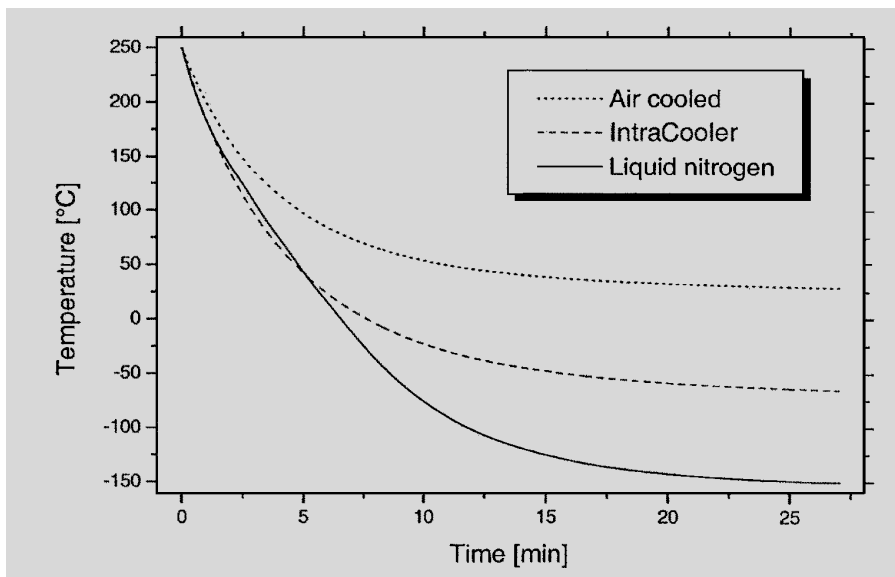


Figure 1: Courbes de refroidissement du DSC821^e avec refroidissement à l'air, IntraCooler et refroidissement à l'azote liquide.

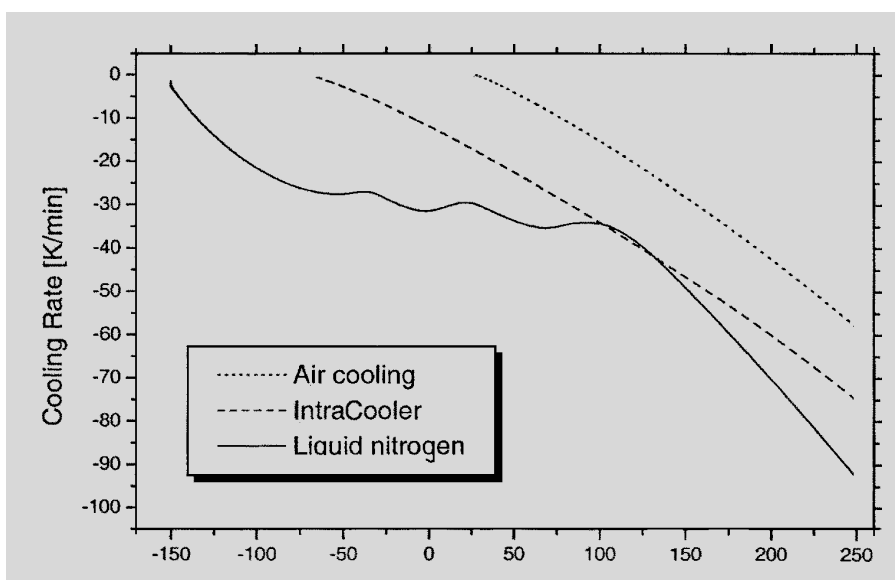


Figure 2: Vitesse de refroidissement du DSC821^e avec refroidissement à l'air, IntraCooler et refroidissement à l'azote liquide.

crochets rouges apparaissent sur la courbe de mesure vers la fin du programme de température, ceci indique que la puissance de refroidissement n'est pas suffisante pour

Cet article présente les courbes de refroidissement mesurées, qui permettent d'estimer les vitesses maximales de refroidissement en fonction de la température finale.

Température [°C]	Vitesse de refroidissement selon l'option [K/min]		
	Air	IntraCooler	Azote liquide
-40	-	4	27
-20	-	8	30
0	-	12	31
20	-	16	30
40	2	20	32
60	6	25	35
80	11	19	34
100	15	34	34

Tableau 1: Vitesses maximales de refroidissement, à différentes températures, pour différentes options de refroidissement dans le DSC821^e.

proximation la droite décrite par l'équation 1, la pente correspondant à l'inverse de la constante de temps. Dans le cas du refroidissement à l'azote, on peut distinguer trois "plages de refroidissement", résultant de l'efficacité du circuit de régulation qui contrôle le débit de l'azote. Au-dessus de 100 °C environ, seul un peu d'azote est utilisé pour le refroidissement et la bride du four reste à une température plus ou moins constante. Entre 100 °C et -100 °C, le débit d'azote augmente de plus en plus, la puissance de refroidissement augmente en conséquence et la vitesse de refroidissement atteint une valeur pratiquement indépendante de la tempéra-

ture momentanée du four. Au-dessous de -100 °C, la température de la bride de four atteint sa valeur minimale (normalement autour de -170 °C), et la vitesse de refroidissement diminue rapidement. La figure montre que le refroidissement à l'azote est supérieur à celui de l'IntraCooler, excepté dans la plage entre 100 °C et 150 °C environ. Les vitesses maximales de refroidissement des 3 options sont récapitulées dans le tableau 1 pour plusieurs températures.

On s'intéresse aussi souvent au temps nécessaire à la cellule pour refroidir d'une température initiale T_1 à la température finale T_2 . Pour les options dont le comportement au refroidissement peut être décrit par la constante de

temps τ , ce temps peut être évalué à l'aide de l'équation (2).

$$t_{T_1 \rightarrow T_2} = \tau \cdot [\ln(T_1 - T_0) - \ln(T_2 - T_0)] \quad (2)$$

où T_0 est la température de la bride du four ($T_0 \approx -70$ °C pour l'IntraCooler, $T_0 \approx 22$ °C pour le refroidissement à l'air; dans le cas du refroidissement à l'azote, liquide, le comportement au refroidissement ne peut pas être décrit à l'aide d'une constante de temps, l'équation (2) ne peut donc pas être employée dans ce cas). La constante de temps τ du refroidissement est de 4 minutes environ (s'applique à l'IntraCooler, au Kryostat et au refroidi à l'air).

Conclusion

Les vitesses de refroidissement les plus élevées sont atteintes avec l'azote liquide. Entre 100 °C et 150 °C la vitesse maximale de refroidissement obtenue avec l'IntraCooler est légèrement supérieure à celle obtenue avec l'azote liquide. Les avantages et les inconvénients des différentes options de refroidissement sont récapitulés dans le tableau 2. Les options de refroidissement: IntraCooler, azote liquide et cryostat, nécessitent un balayage de la cellule de mesure par un débit de gaz sec de 200 ml/min (grivage du four).

Option de refroidissement		Température minimale	Avantages Inconvénients
Refroidi à l'air	Température ambiante	petite unité additionnelle de refroidissement nécessaire, prix avantageux	Température ambiante petite unité additionnelle de refroidissement nécessaire,
Kryostat	variable, (en fonction du milieu de refroidissement jusqu'à -50 °C)	température finale variable	contrôle périodique du milieu de refroidissement nécessaire
IntraCooler	> -60 °C	simple d'emploi, d'un prix avantageux	refroidissement continu (peut être désactivé par l'interrupteur principal)
Azote liquide	> -150 °C	refroidissement continu de refroidissement	nécessite azote liquide, compliqué

Tableau 2: Tableau synoptique des différentes options de refroidissement pour le DSC821^e.

Exhibitions, Conferences and Seminars - Veranstaltungen, Konferenzen und Seminare

6 th Laehnwitzseminar on Calorimetry	June 13-17, 2000	Kuehlungsborn (Germany)
AIMAT	17-21 Luglio 2000	Spoletto (Italy)
ICTAC 2000	August 14-18, 2000	Copenhagen (Denmark)
PhandTA5, 5th Symposium on Pharmacy and TA	September 19-21, 2000	Basel (Switzerland)
25 Years STK	September 21-22, 2000	Basel (Switzerland)
NATAS	October 4-8	Orlando (USA)
Tentoonstelling "Het Instrument" van	9 – 14 Oktober 2000	Utrecht (Netherlands)
AICAT	13-16 Dicembre 2000	Camogli (Italy)

TA Customer Courses / Seminars in Switzerland - Information and Course Registration: TA Kundenkurse / Seminare in der Schweiz - Auskunft und Anmeldung bei:

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

TMA/DMA (Deutsch)	11. September 2000	Greifensee	TMA/DMA (English)	September 18, 2000	Greifensee
STAR [®] SW Workshop Basic (D)	11. September 2000	Greifensee	STAR [®] SW Workshop Basic (E)	September 18, 2000	Greifensee
TGA (Deutsch)	12. September 2000	Greifensee	TGA (English)	September 19, 2000	Greifensee
DSC Basic (Deutsch)	13. September 2000	Greifensee	DSC Basic (English)	September 20, 2000	Greifensee
DSC Advanced (Deutsch)	14. September 2000	Greifensee	DSC Advanced (English)	September 21, 2000	Greifensee
STAR [®] SW Workshop Adv. (D)	15. September 2000	Greifensee	STAR [®] W Workshop Adv. (E)	September 22, 2000	Greifensee

Workshop Tips und Hinweise für gute Messungen	20. November 2000	Greifensee
Workshop Kurveninterpretation	21. November 2000	Greifensee
Seminar Kopplungstechniken	22. November 2000	Greifensee
Seminar Dynamisch Mechanische Analyse (DMA)	23. November 2000	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	7./8.11. 2000	Giessen/D
TG-Kundenkurs	9./10.11. 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 Octobre 2000	Viroflay (France)
TGA (français)	3 Octobre 2000	Viroflay (France)
DSC Basic (français)	4 Octobre 2000	Viroflay (France)
DSC Advanced (français)	5 Octobre 2000	Viroflay (France)
Jour d'information	26 Septembre 2000	Mulhouse (France)
Jour d'information	6 Octobre 2000	Paris (France)
Jour d'information	24 Octobre 2000	Paris (France)
Jour d'information	14 Novembre 2000	Montpellier (France)
Jour d'information	28 Novembre 2000	Poitiers (France)

STAR [®] User Forum	18 Octobre 2000	Bruxelles (Belgique)
TA Information Day	19 Octobre 2000	Bruxelles (Belgique)
Cours spécifique sur l'Analyse Thermique de Polymères	8 Novembre 2000	Bruxelles (Belgique)
Specifieke cursus over Thermische Analyse op Polymeren	9 Novembre 2000	Bruxelles (Belgique)

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.

Corsi e Seminari di Analisi Termica per Clienti in Italia

Per ulteriori informazioni prego contattare: Simona Ferrari

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

Corsi per Clienti

DSC base	5 Giugno, 18 Settembre 2000	Novate Milanese
DSC avanzato	6 Giugno, 19 Settembre 2000	Novate Milanese
TGA	7 Giugno, 20 Settembre 2000	Novate Milanese
TMA	8 Giugno, 21 Settembre 2000	Novate Milanese

Giornate di informazione

14 Giugno 2000	Genova
----------------	--------

TA Customer Courses and Seminars for Sweden and the Nordic countries

For details of training courses ans seminars please contact:

Catharina Hasselgren at Mettler Toledo AB, Tel: ++46 8 702 50 24, Fax: ++46 8 642 45 62

E-mail: catharina.hasselgren@mt.com

TA Customer Courses and Seminars in USA and Canada

Basic Thermal Analysis Training based upon the **STAR**[®] 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

TA course June 21 – 22, 2000 Columbus (OH)

TA course October 10 – 11, 2000 Columbus (OH)

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.

TA Information Day:

7 June 2000 Warrington

14 June 2000 Bristol

TA Customer Training Courses in the 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

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

Layout und Produktion

Promotion & Dokumentation Schwerzenbach, G. Unterwegner

ME-51710021

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



METTLER TOLEDO