

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

Cher client

Cette année est pour nous, en analyse thermique, une année toute particulière. En effet, pour la première fois dans l'histoire de la société, nous lançons sur le marché un appareil d'analyse mécanique dynamique (DMA). Nous avons, malgré la conjoncture, pris le temps nécessaire au développement d'un appareil DMA qui se différencie nettement des appareils actuellement sur le marché et qui ouvre de toutes nouvelles possibilités. Vous disposez grâce à la méthode IsoStep™ et à la méthode étendue de la cinétique sans modèle, de nouveaux moyens intéressants, également dans le domaine DSC et TGA.

15

Interprétation des courbes DMA, 1^{ère} partie

Georg Widmann, Dr. Jürgen Schawe, Dr. Rudolf Riesen

Cette première partie introduit la technique de mesure, elle ne traite pas des mesures DMA isothermes. La deuxième partie (UserCom16) décrira plus en détail les différents aspects des mesures isothermes, principalement le comportement élastique en fonction de la fréquence.

Introduction

Par **élasticité**, nous désignons le mode de déformation des matériaux sous l'action de forces extérieures. Le **module d'élasticité** d'un matériau est le rapport de la contrainte mécanique sur la déformation relative.

En **analyse mécanique dynamique** DMA, des déformations mécaniques sinusoïdales, d'une fréquence f , sont appliquées à un échantillon et les forces engendrées sont mesurées.

Inversement, il est également possible d'appliquer une force d'amplitude définie sur un échantillon et de mesurer la déformation correspondante.

Sommaire

Conseils TA

- Interprétation des courbes DMA, 1^{ère} partie

Nouveautés

- STAR® V7.00
- Manuels d'application

Applications

- Analyse thermique de toners
- Caractérisation des résines dans les procédés lithographiques
- Analyse quantitative de mélanges de polyoléfines
- Etude de réactions de durcissement à l'aide de la méthode IsoStep™
- Décomposition thermique du sulfate de cuivre pentahydraté
- Etude du délaminage et de la formation de mousse à l'aide du couplage TMA-MS

Dates

Dispositifs de mesure

Il existe différents dispositifs de mesure:

- Cisaillement pour les échantillons dont la valeur du module de cisaillement s'étend sur une plage très étendue, de 1 kPa à 2 GPa environ. Les liquides visqueux ainsi que les échantillons solides, tels que les polymères à l'état vitreux, peuvent donc être mesurés.
- Flexion en trois points pour les échantillons rigides, ayant un module d'élasticité jusqu'à 1000 GPa.
- Single et Dual Cantilever (simple ou double levier) pour les échantillons ayant une déformation trop importante dans l'essai de flexion en trois points.
- Mesure en traction pour les barres fines, les films et les fibres.
- Mesure en compression pour les échantillons dont le module est inférieur à 1 GPa environ.

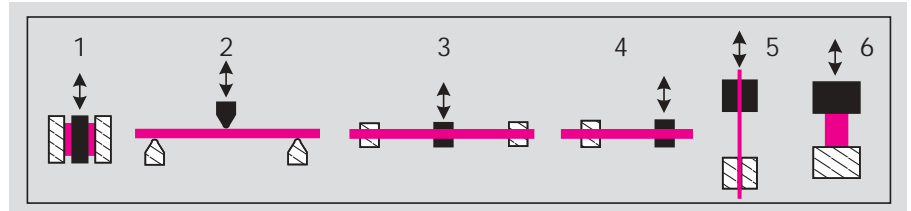


Figure 1: Dispositifs de mesure DMA/SDTA861^e (schémas). 1: Cisaillement, 2: Flexion trois points, 3: Dual Cantilever (analogue à la flexion mais l'éprouvette est à double levier), 4: Single Cantilever (éprouvette à simple levier), 5: Traction de barres minces, de films et de fibres, 6: Compression. Le dispositif de serrage est représenté en noir, l'échantillon en rouge. Les parties fixes sont hachurées.

- module d'élasticité dynamique, M' (proportionnel à l'énergie emmagasinée, réversible par élasticité).
- module de perte, M'' (proportionnel à l'énergie transformée en chaleur de façon irréversible).
- Facteur de perte, $\tan \delta$. Les matériaux purement élastiques ne présentent pas de décalage de phase, δ , les matériaux purement visqueux présentent un décalage de phase de 90° . Le facteur de perte des matériaux viscoélastiques varie de 0 à l'infini ($\delta = 90^\circ$).

où g est un facteur géométrique calculé à partir des dimensions de l'échantillon.

E et G sont reliés par le coefficient de Poisson, μ :

$$E = 2(1 + \mu)G$$

Pour la majorité des matériaux isotropes, μ est compris entre 0,2 et 0,5. Pour ces matériaux, E est de 2,4 à 3 fois au maximum plus grand que G . Dans la zone élastique des matériaux non chargés, $E \approx 3G$, et à l'état vitreux, $E = 2.7G$.

Pour les matériaux anisotropes, comme les matériaux synthétiques renforcés de fibres unidirectionnellement, E peut être plus de cent fois plus grand que G .

Lorsque le matériau est chauffé, le module d'élasticité diminue de plusieurs ordres de grandeur par paliers. Le palier correspond à un pic dans le module de perte. Si les transitions dépendent de la fréquence, il s'agit de transitions de relaxation décalées vers les températures plus élevées lorsque la fréquence augmente.

Grandeurs mesurées

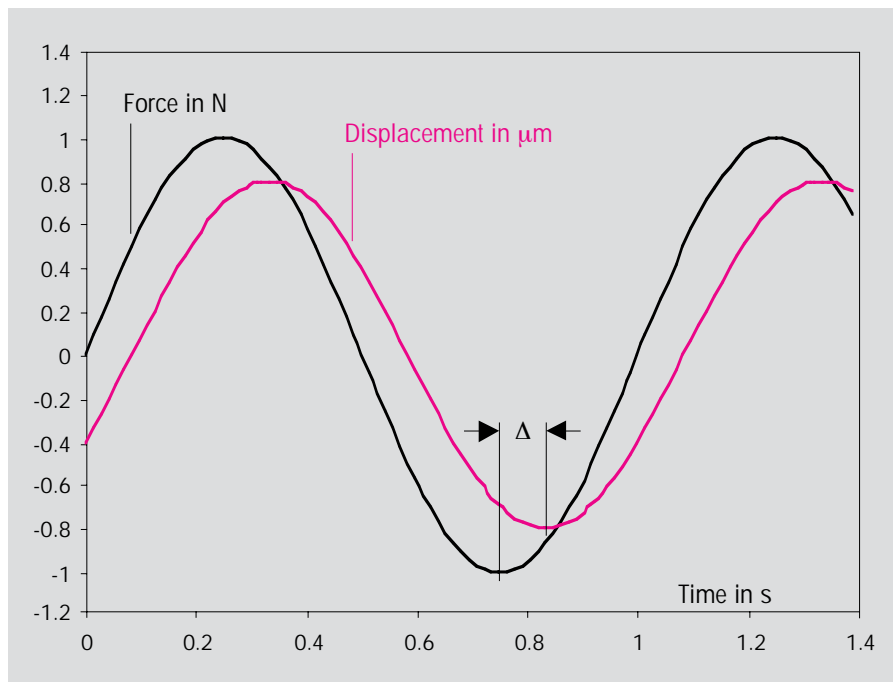


Figure 2: Force et déplacement à une fréquence, f , de 1 Hz. Le décalage de phase δ est calculé à partir du décalage de temps Δ : $\delta = 2\pi f\Delta$.

Les données brutes, c'est-à-dire, les amplitudes mesurées de la force et de l'allongement, F_a , L_a , et leur décalage de phase δ permet de calculer les propriétés du matériau :

- module complexe (M^*), module d'élasticité E^* pour une tension normale ou module de cisaillement G^* pour une contrainte en cisaillement.

La $\tan \delta$ correspond au rapport M'' sur M' .

Les modules sont calculés selon les formules suivantes :

$$|M^*| = \frac{F_a}{L_a} g \quad M' = |M^*| \cos \delta$$

$$M'' = |M^*| \sin \delta \quad \tan \delta = \frac{M''}{M'}$$

Technique de mesure

- La mesure DMA est généralement effectuée à **amplitude de déplacement** imposée, avec une **force maximale** prédéfinie, qui ne doit pas être dépassée quelle que soit la rigidité de l'échantillon.

Un choix non judicieux des amplitudes de déplacement ou de la force peut nuire à la précision de mesure. Les amplitudes optimales sont supérieures à respectivement 1 μm et 10 mN, dans la mesure où l'amplitude de déplacement ne dépasse pas 1% de la dimension correspondante de l'éprouvette. Le module pourrait varier pour des amplitudes plus importantes (non-linéarité des propriétés de l'échantillon).

- En raison de la faible conductivité thermique des matériaux synthétiques et des dimensions relativement importantes des échantillons, les **vitesse de chauffe** employées – exceptées pour les mesures préliminaires – sont ≤ 3 K/min. Ceci s'applique également à la vitesse de refroidissement.
- Afin de déterminer **l'influence de la fréquence**, les mesures sont souvent effectuées à plusieurs fréquences soit en mode multifréquence soit en série de fréquences fixées séparément.

Outre les mesures avec un programme de température dynamique, le DMA/SDTA861^e permet d'effectuer des mesures isothermes avec des valeurs, sélectionnées par l'utilisateur, croissantes ou décroissantes par palier, de :

- la fréquence,
- l'amplitude de déplacement,
- l'amplitude de force.

Représentation des courbes DMA

Etant donné que les modules varient de plusieurs ordres de grandeur, une représentation linéaire ne peut pas illustrer de façon satisfaisante les informations fournies par la mesure (figure 3). Les écarts de 1 GPa à 10 MPa ne peuvent ainsi pas être différenciés des écarts de 1 GPa à 1 MPa. La représentation logarithmique permet de détecter sans problème de telles différences (figure 4).

Interprétation des courbes DMA avec un programme de température dynamique

Le module d'élasticité dynamique des matériaux usuels diminue lorsque la température augmente. Le module d'élasticité des matériaux de construction, tels que l'acier ou les alliages d'aluminium, évolue peu jusqu'à une température de 400 °C (figure 5). Les variations par paliers sont générées par des transitions de relaxation (transition vitreuse par exemple) ou par des transitions de phase (fusion et cristallisation par exemple). Les chutes des valeurs du module d'élasticité correspondent aux pics du module de perte et du facteur de perte $\tan \delta$.

Les matériaux amorphes traversent une transition vitreuse lorsque la température varie. Le module varie alors d'une à quatre décades. Le même phénomène se produit

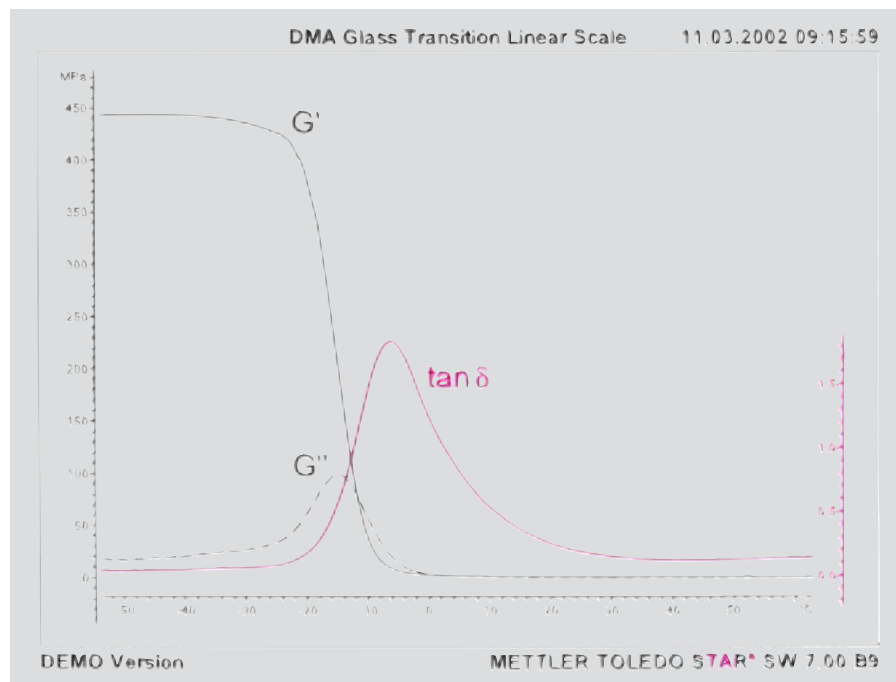


Figure 3: La représentation linéaire des modules met l'accent sur la plage des valeurs élevées. Le point d'inflexion du module d'élasticité dynamique correspond approximativement au maximum du module de perte. On considère souvent que ce maximum représente la température de transition vitreuse, T_g , à la fréquence correspondante. Etant donné que $\tan \delta = G'' / G'$, le maximum de $\tan \delta$ se trouve à une température plus élevée. Le point d'intersection entre G' et G'' correspond à $\tan \delta = 1$. Conditions expérimentales : échantillon de SBR, 1 Hz, 2 K/min.

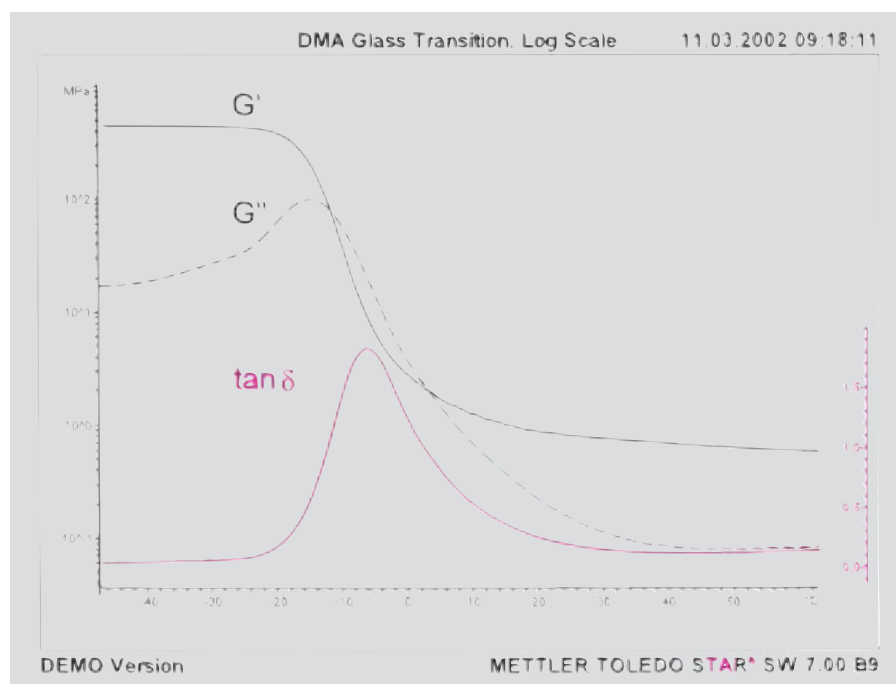


Figure 4: Même mesure que dans la figure 3. Dans la représentation logarithmique usuelle des modules, la plage des faibles valeurs est agrandie par rapport à la représentation linéaire. Dans cette représentation, T_g correspond au début de la chute de G' . Le facteur de perte est nettement plus élevé dans la plage caoutchoutique que dans l'état vitreux. Les ordonnées du facteur de perte sont indiquées à droite du graphique.

lors de la fusion des cristallites des polymères semicristallins. Ces transitions de phase ne mettent pas en évidence la grande influence de la fréquence sur les transitions de relaxation.

Le module d'élasticité des matériaux **thermoplastiques** usuels tels que le chlorure

de polyvinyle et le polystyrène est de 3 GPa environ à la température ambiante. La température de transition vitreuse est comprise entre la température ambiante et 200 °C environ. Ces polymères fluent à environ 100 K au-dessus de la température de transition vitreuse et subissent donc une déformation plastique (figure 6).

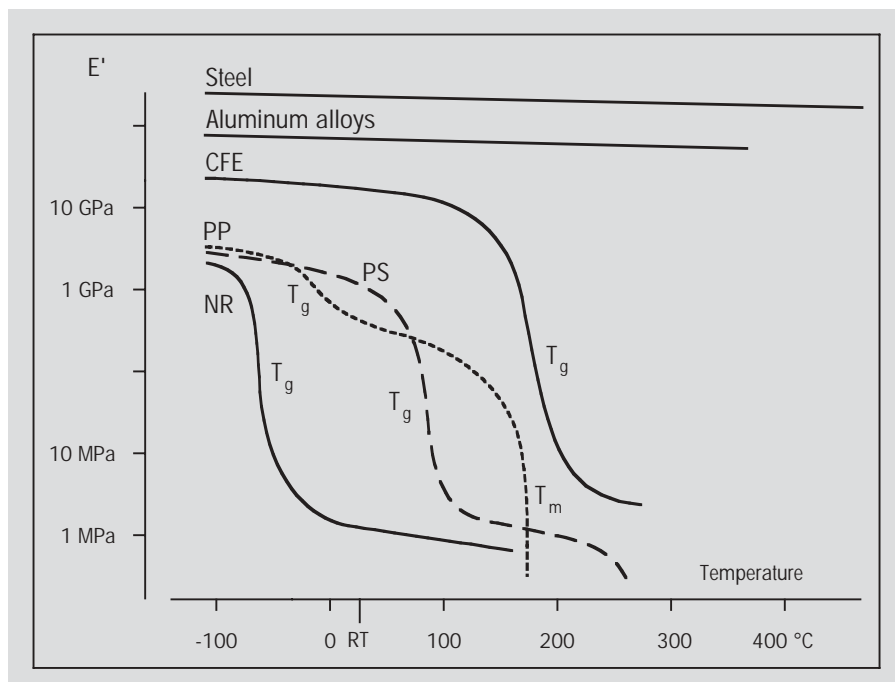


Figure 5: Partie élastique, E' , du module E^* de quelques matériaux en fonction de la température. E' de l'acier diminue peu (210 GPa à la température ambiante, 177 GPa à 400 °C). Par contre, la chute du module d'élasticité (proportionnel à la rigidité) des matériaux organiques, en un ou plusieurs paliers, est pratiquement totale. T_g est la température de transition vitreuse, T_m la température de fusion. CFE: résine époxy renforcée de fibres de verre, PP: polypropylène, PS: polystyrène, NR: caoutchouc naturel.

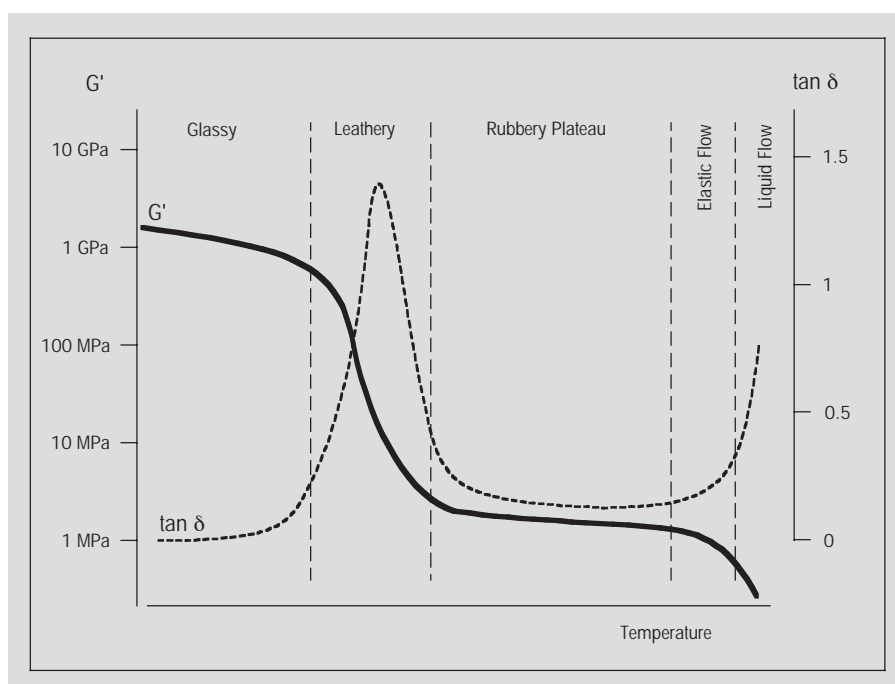


Figure 6: Comportement type d'un thermoplastique amorphe : à l'état vitreux, le polymère a un comportement élastique pratiquement idéal. Au niveau de la transition vitreuse le comportement devient de type « leathery » puis « caoutchoutique, souple ». La largeur de la zone d'élasticité caoutchoutique augmente avec la masse molaire moyenne. Un écoulement plastique suit si la température de décomposition du thermoplastique est suffisamment élevée. La zone viscoélastique comprend la partie du type « leathery », le plateau caoutchoutique et la zone de fluage.

La température de transition vitreuse des **élastomères** tels que le caoutchouc naturel NR est inférieure à la température ambiante, aucun fluage ne se produit en

raison de la réticulation chimique (figure 5). Cette faible réticulation apparaît lors de la vulcanisation du caoutchouc initialement thermoplastique.

Les matériaux **thermodurcissables** tels que les résines époxy sont constitués de macromolécules réticulées tridimensionnellement. La plage de la température de transition vitreuse se trouve nettement au-dessus de la température ambiante. En raison de leur réticulation stœchiométrique, ces matériaux ne fluent pas lorsque la température continue à augmenter. Les matériaux initiaux des thermodurcissables sont constitués de plusieurs composants, souvent appelés « résine » et « durcisseur ». Le durcissement des matériaux thermoplastiques initiaux évolue avec la réticulation tridimensionnelle et la température de transition vitreuse augmente de 50 à 300 K (figure 10).

Lorsque les macromolécules ont été alignées par un traitement adapté, on parle de polymères orientés. Ceux-ci sont **anisotropes**, c'est-à-dire, leurs propriétés dépendent fortement de la direction. Ceci s'applique également aux polymères renforcés de fibres.

Plusieurs transitions de relaxation sont observées dans les matériaux amorphes et semicristallins, la transition qui se produit à la plus haute température est appelée pour des raisons historiques **relaxation α** ou **transition vitreuse**. Elle est attribuée au mouvement moléculaire interactif dans une zone de quelques nanomètres alors que la **relaxation secondaire**, ou **relaxation β** concerne les mouvements de segments courts. Les processus de relaxation **dépendent**, contrairement aux processus de fusion, de cristallisation et de réactions chimiques, **de la fréquence** et peuvent donc être facilement détectés. La transition vitreuse varie (est décalée) de 5 à 10 K par décade de fréquence. L'influence de la fréquence est encore plus importante sur la relaxation β décalage de 10 K/décade au minimum (figure 7).

Les **mélanges** incompatibles de polymères amorphes ou les copolymères en blocs présentent les deux transitions vitreuses des deux composants alors que les mélanges compatibles et les copolymères statisti-

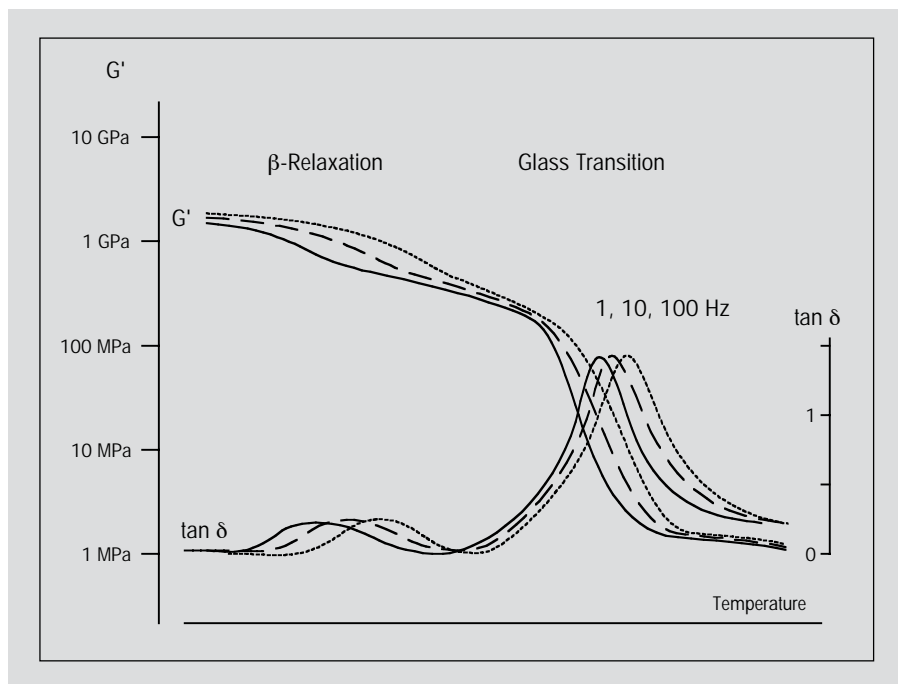


Figure 7: Module de cisaillement et facteur de perte, mesurés pour trois fréquences variant par décades successives. Le décalage de relaxation β est plus important que celui de la transition vitreuse. Le facteur de perte ne dépasse normalement la valeur 1 qu'à la transition vitreuse.

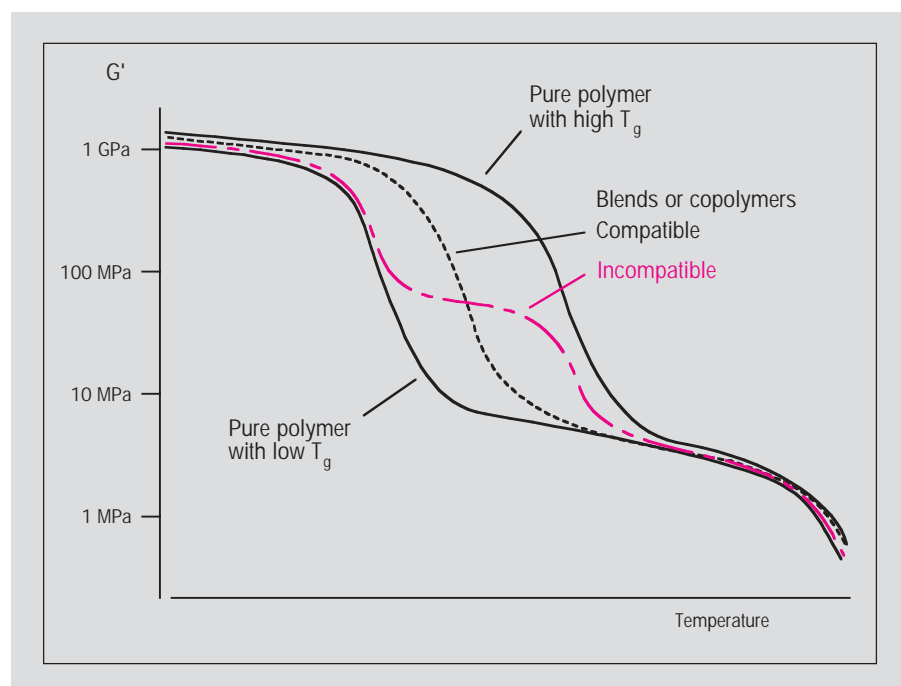


Figure 8: Mélanges de polymères ou copolymères compatibles et incompatibles comparés aux homopolymères d'origine.

ques ne présentent qu'une transition vitreuse située entre celles de chacun des composants (figure 8).

Les fractions peuvent être estimées à l'aide des courbes des polymères purs.

Les propriétés des thermoplastiques semi-cristallins dépendent du taux de **cristallinité**. Certains matériaux synthétiques, tels que le polyéthylène-téréphtalate, restent amorphes par trempe à partir du

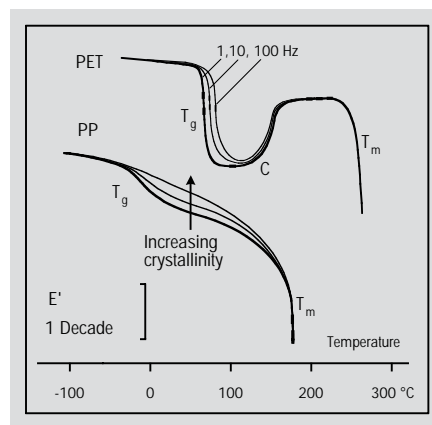


Figure 9: Courbes du haut : ramollissement du polyéthylène-téréphtalate à la transition vitreuse et cristallisation au niveau de C. Le module augmente ensuite encore légèrement en raison de l'apparition de cristallites plus parfaits. Les cristallites fondent enfin. Seule la transition vitreuse présente un glissement lorsque la fréquence augmente.

Courbes du bas : le module d'un thermoplastique semicristallin tel que le polypropylène, augmente avec le taux de cristallinité. L'évolution de la transition vitreuse des matériaux très cristallins est moins importante.

fondu et cristallisent à une température supérieure à T_g lorsque la température augmente (figure 9).

Dans le cas des **thermodurcissables**, on s'intéresse au comportement des matériaux thermoplastiques initiaux, à l'augmentation du module lors de la gélification et à la transition vitreuse du matériau durci et fini (figure 10). De telles mesures, pour lesquelles le module s'étend sur plus de 4 décades, ne sont possibles qu'en cisaillement.

Conclusion

Les mesures DMA donnent d'une part un aperçu de la mobilité moléculaire en fonction de la température et de la fréquence, elles permettent d'autre part de déterminer des propriétés de matériaux intéressantes pour l'ingénieur : rigidité, amortissement et température d'utilisation des matériaux par exemple. Les mesures DMA mettent en particulier en évidence l'influence de l'humidité ou du degré de durcissement par exemple sur la transition vitreuse (voir UserCom11, p. 8...13).

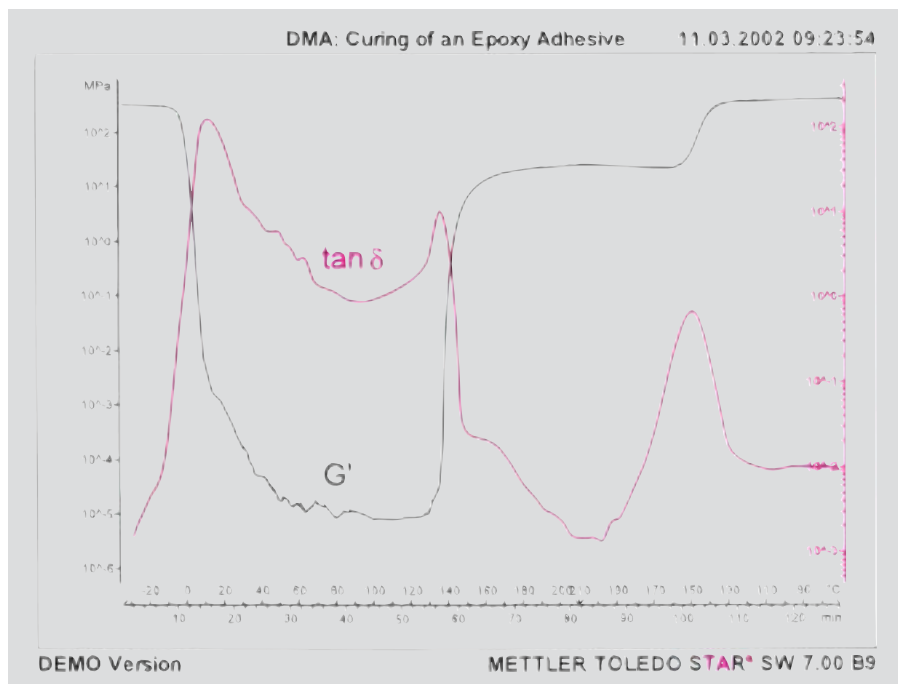


Figure 10: Module de cisaillement et facteur de perte du système résine époxy liquide à la température ambiante DGEBA (éther diglycidyle du bisphénol A) et DDM (diaminodiphénylméthane). Vitesse de chauffe et de refroidissement : 3 K/min, fréquence : 10 Hz, géométrie de l'échantillon : 11 mm de diamètre, 0,2 mm d'épaisseur. Le mélange des 2 composants est solidifié à l'état vitreux à la température initiale de -50 °C, il devient liquide au-dessus de 0 °C. Le module d'élasticité diminue alors de 7 décades et le facteur de perte augmente de 5 décades. Au cours du durcissement, la résine gélifie à 140 °C. Après que la température finale, de 210 °C, a été atteinte, le thermodurcissable est refroidi au-dessous de la température de transition vitreuse, de 145 °C, le module augmente de nouveau.

Lorsque les mesures DMA sont effectuées sur des échantillons inconnus, il est toujours préférable d'effectuer auparavant une mesure DSC à 20 K/min sur une large plage de température. La courbe DSC obtenue permet de déduire une plage de température judicieuse pour les mesures DMA afin d'éviter une fusion ou une décomposition totale de l'échantillon par exemple. Ainsi une deuxième mesure sur le même échantillon est possible, tout au plus la géométrie doit être redéfinie.

Les mesures DSC peuvent en général faciliter l'interprétation des courbes DMA (et inversement !). Les mesures DSC et DMA fournissent différentes informations et ne peuvent pas mutuellement se remplacer, elles se complètent par contre très bien.

Nouveautés

STAR^e V7.00

La nouvelle version de logiciel **STAR^e V7.00**, compatible Windows2000 et WindowsNT, est la version qui succède à toutes les versions **STAR^e ≤ V6.20** (Unix ou WindowsNT).

La compatibilité avec les anciennes versions est assurée. Vous pouvez ainsi charger sans problème les anciennes données dans la nouvelle version de logiciel et les éditer si nécessaire.

Cette nouvelle version ouvre les possibilités suivantes :

- Commande du DMA/SDTA861^e de METTLER TOLEDO
- Représentation et exploitation des courbes DMA
- Nouvelle cinétique sans modèle étendue

(option de logiciel : Advanced Model Free Kinetics)

- Nouvelle analyse IsoStepTM (séparation des effets cinétiques des variations de la capacité calorifique) (option de logiciel : IsoStepTM)

Outre ces 4 possibilités importantes supplémentaires, le logiciel a également été perfectionné dans de nombreux petits détails :

- Possibilités de formatage (choix des couleurs, police d'écriture, taille de la police et style de ligne)
- Différents systèmes de coordonnées avec nouvelles possibilités, améliorées, d'échelles : linéaire, semi-logarithmique (linéaire-logarithmique ou logarithmique-linéaire), logarithmique

- Nouvelles exploitations des courbes, également dans les systèmes de coordonnées non linéaires
- Fonction d'approximation polynomiale avec possibilités étendues
- Méthode C_p -Saphir améliorée, lorsque le programme de température est composé de plusieurs segments dynamiques, ce que nous recommandons pour les mesures de c_p sur une large plage de température.

Cinétique sans modèle étendue

La cinétique sans modèle (option de logiciel MFK) permettait jusqu'à présent d'exploiter des courbes de mesure dynamique. La nouvelle cinétique sans modèle (option

de logiciel Advanced MFK) est fondée sur un nouvel algorithme d'exploitation élaboré par le professeur S. Vyazovkin [1] puis perfectionné par les professeurs S. Vyazovkin et Ch. A. Wight [2]. Cet algorithme permet l'exploitation de courbes réalisées avec des programmes de température quelconques.

Ce nouveau logiciel permet d'analyser :

- les courbes dynamiques,
- les courbes isothermes,
- les courbes avec des programmes de température quelconques.

Il est donc pour la première fois possible d'employer la cinétique sans modèle pour des mesures isothermes. Les mesures isothermes apportent certains avantages :

1. La réaction intéressante peut être saisie pratiquement sans parasite. Les réactions secondaires et les décompositions ne se produisent en général qu'à des températures supérieures.
2. Les variations de la capacité calorifique de l'échantillon n'influencent pas la courbe DSC.
3. L'interprétation des courbes DSC isothermes est simple car le flux de chaleur tend de façon asymptotique vers 0 mW à la fin de la réaction.

Il a déjà été montré depuis longtemps que les mesures DSC isothermes mesurent toute la réaction et que la chaleur de réaction est ainsi correcte [3]. Depuis qu'il existe des capteurs de mesure DSC rapides, avec une constante de temps inférieure à 3 s, aucune donnée n'est « perdue » même au début de la réaction.

En TGA, le fait que la température souhaitée pour une mesure isotherme ne puisse être atteinte, pour des raisons physiques, que lentement (échange de chaleur plus lent par l'air du four) – et donc que la saisie du début de la réaction ne pouvait pas être correcte – était par contre jusqu'à présent un inconvénient.

Ces problèmes nécessitent la possibilité d'une exploitation cinétique de mesures dynamiques - isothermes. Un échantillon peut par exemple être chauffé à 150 °C à une vitesse de 5 K/min puis réagir à température constante. Dans ce programme de température, une partie de la réaction se déroule dans le segment dynamique.

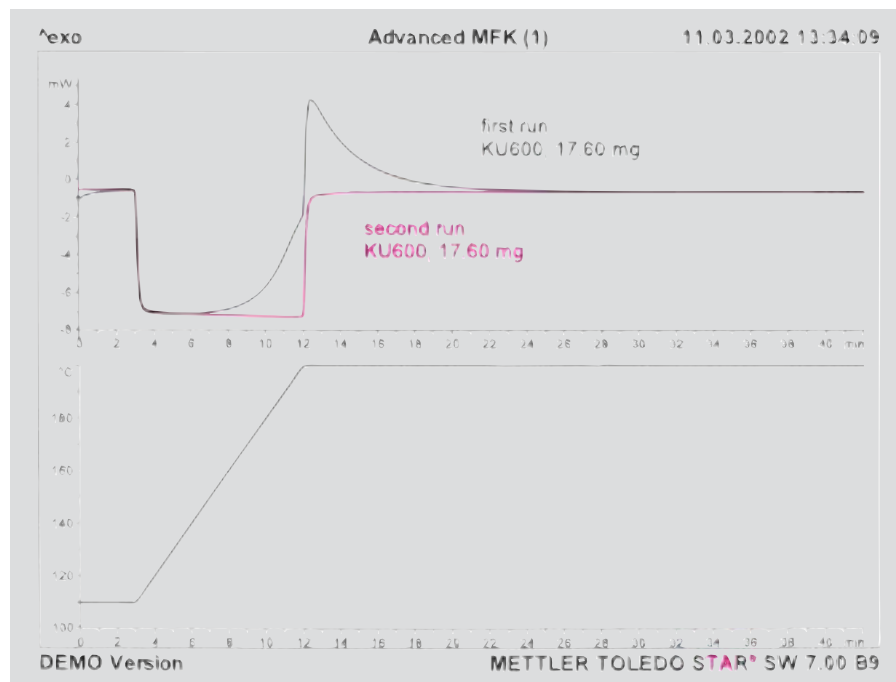


Figure 1: Dans le système de coordonnées du haut, est représentée la courbe DSC dynamique-isotherme du durcissement de la poudre époxy KU600. La deuxième mesure est utilisée comme « ligne de base ». Après soustraction de la première courbe, il ne reste plus que la réaction chimique (voir figure 2, en bas à gauche). Dans le système de coordonnées du bas, est représenté le programme de température des deux mesures.

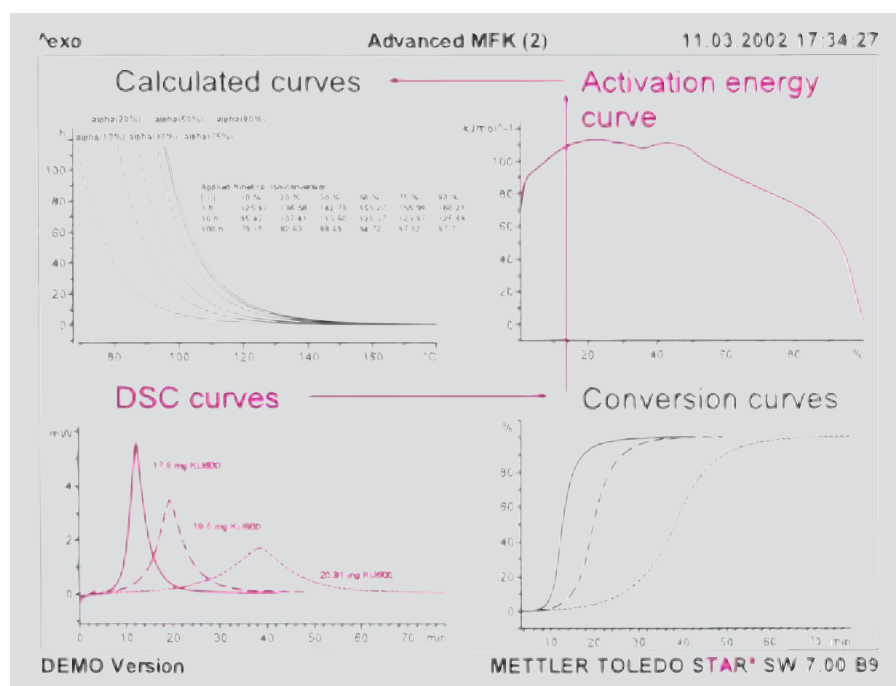


Figure 2: Les 3 courbes du bas, à gauche, représentent les mesures DSC dynamiques-isothermes après soustraction du deuxième passage. Les vitesses de chauffe sont de 2, 5 et 10 K/min, les températures isothermes de 180, 190 et 200 °C. Les courbes du taux de réaction obtenues par intégration sont représentées en bas, à droite. La MKF étendue calcule, à partir de ces courbes, l'énergie d'activation en fonction du taux de réaction (en haut, à droite). Les valeurs prévues sont calculées pour les taux de 10 à 90 % (en haut, à gauche). Le tableau indique par exemple que le durcissement de l'échantillon est de 90 % en une heure (1 h) à 160,2 °C.

Les deux exploitations cinétiques (MFK et MFK étendues) sont à la fois :

- des exploitations cinétiques sans choix préalable d'un modèle de réaction
- des exploitations qui peuvent être em-

ployées pour des évolutions de réactions simples ou complexes

- des possibilités de simulation (prévisions dans d'autres conditions ambiantes).

Ces exploitations cinétiques conviennent particulièrement bien aux études sur la sécurité et aux optimisations de procédés.

Bibliographie

- [1] S. Vyazovkin, *Evaluation of the activation energy of thermally stimulated solid-state reactions under an arbitrary variation of the temperature*, J. Comput. Chem., 1997, v. 18, N3, 393-402.
- [2] S. Vyazovkin, C.A. Wight, *Estimating realistic confidence intervals for the activation energy determined from thermoanalytical measurements*, Anal. Chem., 2000, v. 72, N14, 3171-3175 and to S. Vyazovkin, *Modification of the integral isoconversional method to account for variation in the activation energy*, J. Comput. Chem., 2001, v. 22, N2, 178-183
- [3] G. Widmann, *Thermochimica Acta*, 11 (1975) 331-333

IsoStep™

Le programme de température de cette méthode est composé de nombreux segments dynamiques intercalés de segments isothermes.

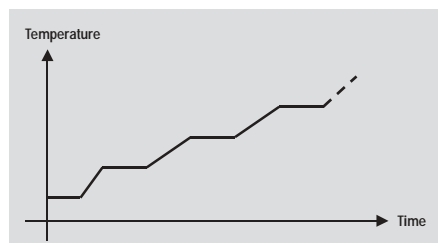


Figure 3: Programme de température IsoStep™ constitué de différents segments dynamiques et isothermes.

L'exploitation est fondée sur les idées de S. C. Mraw et H. Dörr. Les segments isothermes permettent de corriger la dérive isotherme des segments dynamiques, ce qui conduit à une meilleure précision de la détermination de la c_p . Le palier isotherme peut contenir également des informations cinétiques d'une réaction chimique par exemple.

Cette nouvelle technique permet ainsi

- de déterminer la c_p avec une meilleure précision à l'aide de la référence saphir et
- de séparer les effets cinétiques des variations de la capacité calorifique.

On trouve des applications intéressantes dans les domaines suivants :

Industrie	Effets analysés avec IsoStep™
Automobile et aéronautique	Réactions de durcissement, influence de l'humidité, transition vitreuse, vitrification
Chimie	Réactions exothermiques (études sur la sécurité), transition vitreuse, cinétique, cristallisation, polymorphie, séchage, capacité calorifique
Electronique	Réactions de durcissement, transition vitreuse, vitrification
Peintures et vernis	Réactions de durcissement, influence de l'humidité, transition vitreuse, séchage, vitrification
Caoutchoucs (élastomères)	Transition vitreuse, séparation de phase, fusion, vulcanisation
Matériaux synthétiques (thermoplastiques, thermodurcissables, fibres, films, textiles, colles, emballages et câbles)	Réactions de durcissement, influence de l'humidité, relaxation d'enthalpie, transition vitreuse, cristallisation à froid, séparation de phase, fusion, fusion et cristallisation, vitrification, capacité calorifique
Produits alimentaires	Influence de l'humidité, gélatinisation, transition vitreuse, viscosité, polymorphie, séchage
Pharmacie	Influence de l'humidité, transition vitreuse, fusion (paliers isothermes -point de fusion), cristallisation, polymorphie, séchage, capacité calorifique, décomposition

A titre d'exemple, une mesure du PET a été exploitée à l'aide de la méthode IsoStep™.

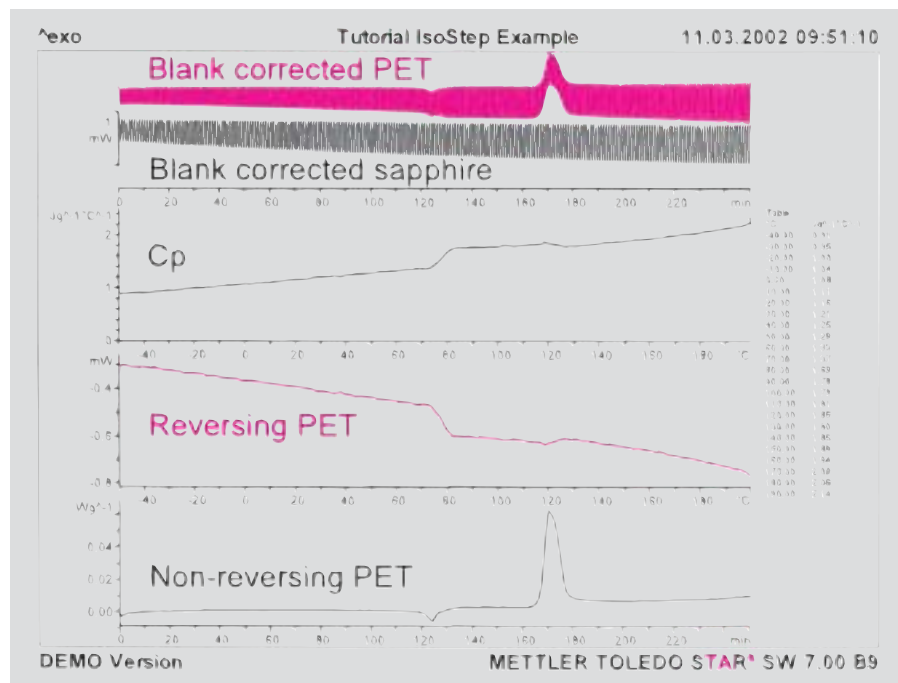


Figure 4: Dans le système de coordonnées du haut sont représentées les mesures du PET et du saphir corrigées par la valeur à blanc. Elles permettent de calculer les 3 autres courbes :

1. Courbe C_p (montre une augmentation de c_p à 75 °C (transition vitreuse) et une diminution de c_p à 170 °C (cristallisation à froid))
2. Courbe réversible (courbe du flux de chaleur calculée à partir de la courbe de la capacité calorifique)
3. Courbe non réversible (montre une relaxation d'enthalpie à 75 °C environ (125 min) et une cristallisation à froid à 120 °C environ (170 min))

Une application IsoStep™ est illustrée à la page 18.

Manuels d'application

C'est avec plaisir que nous vous proposons deux nouveaux manuels d'application, qui peuvent vous apporter une aide précieuse dans vos tâches journalières.

Le manuel sur les élastomères et celui sur les techniques de mesure couplées (TGA-FTIR et TGA-MS) étendent encore le nombre de volumes d'applications.

Titre	Langue / No. de référence	Résumé
Manuel didacticiel	Manuel : Allemand: 51 709 919 Anglais: 51 709 920 Français: 51 709 921 Manuel av. substances de test : Allemand: 51 140 877 Anglais: 51 140 878 Français: 51 140 879	Le manuel d'applications, adapté aux substances de test, convient plus particulièrement à l'étude autodidacte de l'analyse thermique. 22 exemples illustrent tout ce que l'on peut faire en analyse thermique.
Manuel sur les thermoplastiques	Allemand: 51 725 001 Anglais: 51 725 002	Les comportements thermiques de plus de 20 thermoplastiques sont discutés à partir de plus de 100 courbes DSC. 16 mesures TMA et 9 TGA complètent l'ensemble. Les effets étudiés sont : fusion, cristallisation, transition vitreuse, ramollissement, séchage, décomposition thermique, stabilité à l'oxydation, dilatation et retrait. Des questions pratiques telles que la détermination thermogravimétrique des teneurs de constituants, ou comment éviter une erreur de matériau, sont également traitées.
Manuel sur les élastomères (NOUVEAU)	Anglais: 51 725 058	Après une introduction sur l'analyse thermique de même que sur la structure et les propriétés des élastomères, plus de 50 exemples d'analyses d'élastomères sont présentés, ils prennent en compte non seulement les mesures DSC, TGA et TMA mais aussi des méthodes couplées de l'analyse des gaz et de l'analyse mécanique dynamique (DMA). La partie pratique du manuel est divisée en deux chapitres. Le premier traite les fondements des effets thermiques et leur exploitation. L'analyse de la composition des substances à l'aide de la TGA ainsi que les mesures pour la détermination de la vulcanisation, de la cristallisation et de la transition vitreuse y sont également discutées. Il comprend de plus des remarques sur l'optimisation des mesures et des exploitations des résultats. Il est suivi d'un chapitre d'exemples pratiques d'analyse d'élastomères, en allant d'exemples relativement simples jusqu'à des analyses complexes de systèmes compliqués.
Manuel pharmaceutique	Allemand: 51 725 005 Anglais: 51 725 006 A	47 exemples sélectionnés illustrent les possibilités d'application de l'analyse thermique dans l'industrie pharmaceutique. Le comportement à la fusion, la polymorphie, la pureté, le taux d'humidité de même que la stabilité des substances actives et auxiliaires entre autres sont analysés à l'aide des mesures DSC, TGA, EGA et TOA. L'influence des conditions expérimentales et l'étalonnage des appareils sont de plus discutés.
Manuel sur les produits alimentaires	Allemand: 51 725 003 Anglais: 51 725 004	Les applications de l'analyse thermique de protéines, d'hydrates de carbone, de graisses et d'huiles sont illustrée par 53 courbes DSC, 2 TGA et une TMA. Les principaux effets étudiés sont : la dénaturation des protéines, le gonflement de l'amidon dans l'eau, la fusion du sucre, la décomposition thermique du sucre et de l'amidon, la fusion et la cristallisation des graisses, des huiles et du chocolat.
Manuel TGA-EGA (NOUVEAU)	Anglais: 51 725 056	Le manuel a pour objet le couplage de la thermogravimétrie (TGA) et de l'analyse des gaz. La première partie traite des bases de la spectroscopie de masse (MS), de la spectroscopie IRTF et de leur interprétation. La deuxième partie, pratique, présentent 17 exemples d'application de ces techniques de couplage. Des échantillons organiques et inorganiques de même que des systèmes de polymères sont étudiés. Outre les couplages conventionnels TGA-MS et TGA-FTIR, un exemple de couplage TMA-MS est également présenté.

Analyse thermique de toners

Dr. Markus Schubnell

Introduction

Les toners, tels qu'ils sont employés dans les imprimantes laser actuelles et dans les photocopieurs, sont en règle générale des mélanges complexes de matériaux de base thermoplastiques auxquels différents additifs tels que solvants, colorants, stabilisateurs UV et autres sont mélangés.

Les toners sont caractérisés entre autres par la température de transition vitreuse du matériau de base et par la température et l'enthalpie de fusion des additifs. Ces paramètres peuvent être déterminés de façon simple et fiable par l'analyse thermique. Les méthodes plus particulièrement employées pour cela sont l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) et l'analyse mécanique dynamique (DMA).

Cet article compare les mesures de ces deux techniques à l'aide d'un exemple de toner. Les appareils utilisés sont le DSC821^e et le DMA/SDTA861^e.

Mesures DSC

L'échantillon est tout d'abord chauffé à 10 K/min puis refroidi également à 10 K/min et une nouvelle fois chauffé à 10 K/min. La première montée en température présentent 2 pics endothermiques incomplets, séparés l'un de l'autre. Un léger décalage de la ligne de base a, en outre, été constaté. La courbe du refroidissement présente plusieurs pics exothermiques décalés à des températures inférieures à celle des pics de la courbe de montée en température. Un palier dans la ligne de base est de plus également révélé de 70 °C à 45 °C, approximativement à la même température pour la montée en température. Ceci signifie une superposition d'une fusion et d'une transition vitreuse pendant la première montée en température. A la deuxième montée en température, seul un pic très marqué apparaît. Le deuxième pic endothermique de la première montée en

température peut donc être attribué à une relaxation d'enthalpie, il se produit lors de la montée en température à la suite d'une relaxation d'enthalpie à l'état vitreux (voir UserCom 10, page 13 ff).

Mesures DMA

En analyse mécanique dynamique, un échantillon est soumis à une force périodique, sinusoidale. Dans la zone linéaire (Hooke), les déformations générées sont de

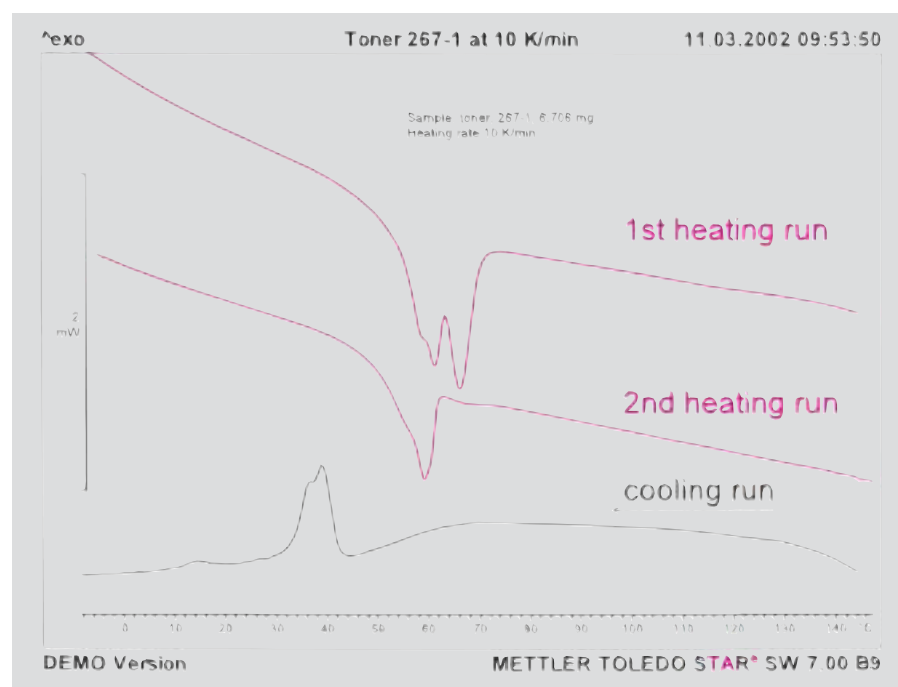


Figure 1: Courbes DSC de la première montée en température, du refroidissement et de la deuxième montée en température d'un échantillon de toner.

Cette interprétation peut être vérifiée si les nouveaux échantillons sont chauffés avec différentes vitesses de chauffe. Le pic de fusion devrait rester dépendant de la vitesse de chauffe alors que la relaxation d'enthalpie devrait se décaler vers les températures supérieures lorsque la vitesse de chauffe augmente. Les résultats expérimentaux correspondants sont montrés sur la figure 2 sur laquelle les courbes DSC de la première montée en température avec une vitesse de chauffe de 0.5, 10 et 150 K/min sont tracées. La figure montre effectivement que la relaxation d'enthalpie se décale vers les températures plus élevées tandis que le point de fusion, à 60 °C, reste pratiquement inchangé.

forme sinusoidale mais décalées dans le temps par rapport à la force. Des informations sur la dynamique moléculaire de l'échantillon peuvent être déduites du rapport des amplitudes de la force et de la déformation ainsi que du décalage de phase. Les résultats quantitatifs fournis par l'analyse mécanique dynamique sont le module d'élasticité et le module de perte de même que le facteur mécanique de perte (amortissement).

Un paramètre important dans les mesures DMA est la période, c.-à-d. la fréquence, à laquelle l'échantillon est soumis. L'influence de la fréquence sur les courbes expérimentales permet de déterminer certains effets. Ainsi, la cristallisation et la fu-

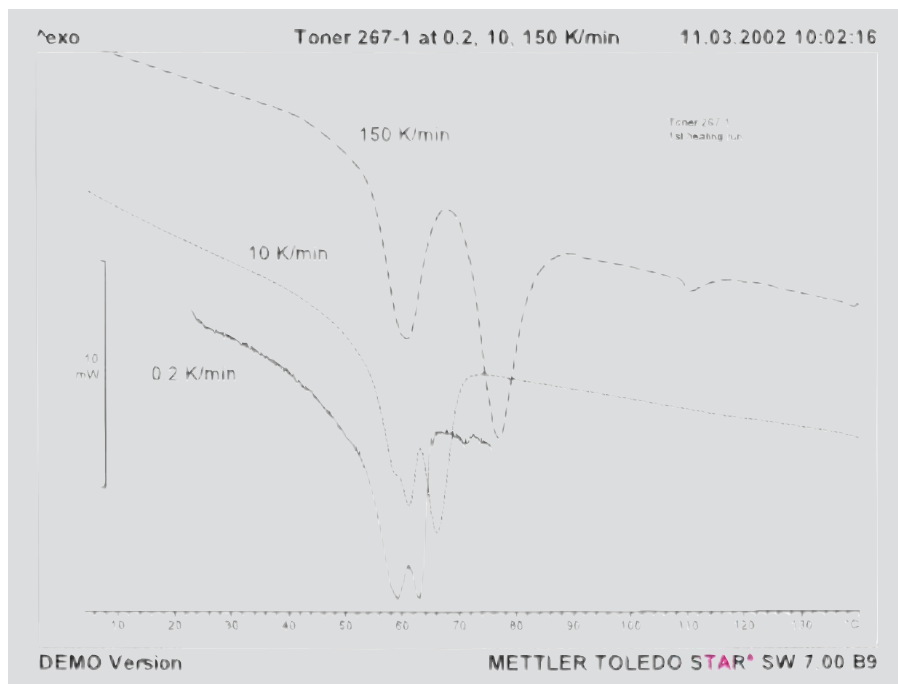


Figure 2: Première montée en température du toner avec différentes vitesses de chauffe.

le processus de fusion, indépendant de la fréquence. Le deuxième palier nettement visible aux fréquences plus élevées correspond à la température de transition vitreuse des composants thermoplastiques de l'échantillon.

Conclusion

Une fusion et une transition vitreuse superposées peuvent être facilement séparées à l'aide de la DSC et de la DMA. En DSC, les deux effets peuvent être séparés en faisant intervenir l'influence de la vitesse de chauffe sur la transition vitreuse. En DMA, la séparation est obtenue par les différences dans l'influence de la fréquence. Les deux méthodes fournissent en principe des résultats équivalents. La sensibilité de la DSC aux transitions vitreuses est, par nature, nettement plus faible que la sensibilité aux processus de fusion. La DMA est

sion par exemple sont des processus pratiquement indépendants de la fréquence. Les phénomènes de relaxation tels que la transition vitreuse dépendent par contre toujours de la fréquence. Si nous partons du principe de la superposition d'une fusion et d'une transition vitreuse dans le cas de l'échantillon de toner, les deux processus doivent pouvoir être différenciés par la différence de leur comportement en fonction de la fréquence.

L'échantillon est constitué de fine poudre. Une possibilité de mesurer les matériaux sous forme de poudre en DMA consiste à compacter la poudre en une éprouvette cylindrique comprimée. Ces éprouvettes sont ensuite serrées dans les supports de cisaillement de l'appareil DMA. Des éprouvettes de 12 mm de diamètre et de 1,5 mm de hauteur ont été réalisées de cette manière avec le matériau considéré. Une pression de 100 N/cm^2 a été appliquée.

La figure 3 montre l'évolution de la composante élastique du module de cisaillement de l'échantillon en fonction de la température, aux fréquences 1, 10, 100 et 800 Hz. La vitesse de chauffe employée est de 2 K/min. L'essai a été effectué à déplacement imposé, la valeur de consigne de l'amplitude ayant été fixé à $1 \mu\text{m}$. Une amplitude maximale de la force 3 N a de

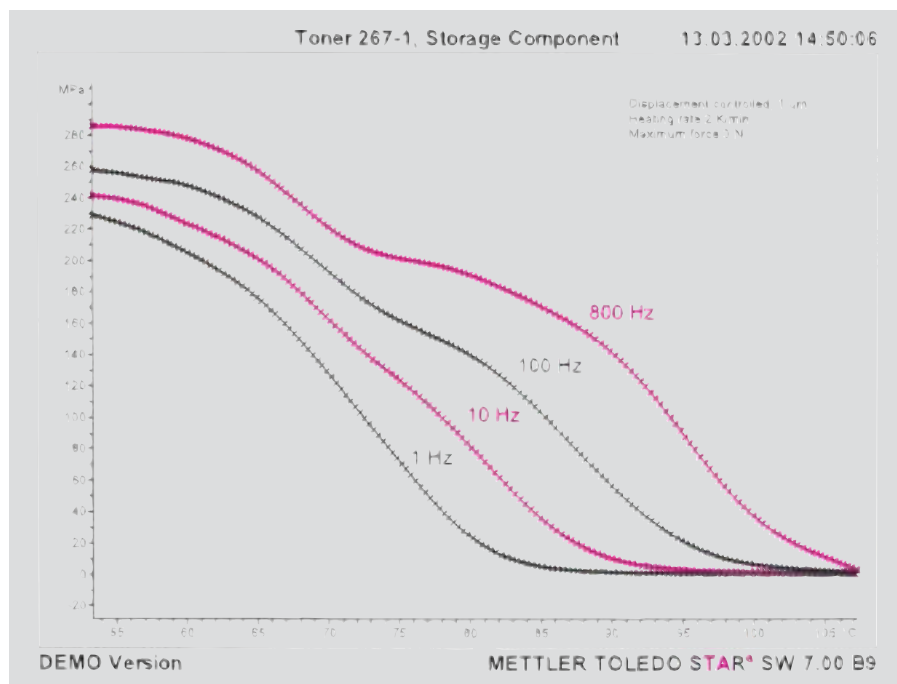


Figure 3: Composante élastique du module de cisaillement d'une éprouvette de toner à différentes fréquences. Les 4 courbes ont été obtenues avec une vitesse de chauffe de 2 K/min.

plus été définie. La courbe du module obtenue à une fréquence de 1 Hz présente un large palier. Un deuxième palier de plus en plus décalé est révélé lorsque la fréquence augmente. La température initiale de la première chute de température reste pratiquement toujours la même, indépendamment de la fréquence. Ce palier décrit donc

par contre nettement plus sensible aux variations de la mobilité moléculaire telles qu'elles se produisent de manière équivalente lors de la fusion et des transitions vitreuses. La grande plage de fréquences du DMA/SDTA861^e apportent de nouvelles possibilités en analyse mécanique dynamique.

Caractérisation des résines dans les procédés lithographiques

Dr. M. Ribeiro, Dr. J.-P. E. Grolier ; Laboratoire de Thermodynamique des Solutions et des Polymères, AUBIERE, France;
L. Pain; LETI-CEA, GRENOBLE, France; C. Gourgon ; LTM-CNRS, GRENOBLE, France.

Introduction

Le LETI (Laboratoire d'Electronique de Technologie et d'Instrumentation) a acquis un savoir-faire dans l'application des résines photosensibles dans les procédés lithographiques de l'industrie des semi-conducteurs (transistors pour circuits intégrés). La miniaturisation croissante des transistors a été la force motrice d'un grand nombre de progrès technologiques. La plus petite résolution actuellement atteinte est de 40 nm pour les réseaux de lignes et de 60 nm pour les motifs denses. Ces limites sont très probablement liées aux différents composants de la résine. L'objectif actuel est donc le développement d'une nouvelle résine CAR (Chemically Amplified Resist : résine améliorée chimiquement) d'une résolution de 20 nanomètres.

Les résines CAR sont constituées d'une matrice polymère, c'est-à-dire d'une combinaison de deux polymères, d'un photogénérateur d'acide (Photo Acid Generator, PAG) et d'additifs intégrés en fonction des propriétés souhaitées.

L'optimisation du procédé, par suite l'amélioration des propriétés de la CAR, nécessite une bonne compréhension des comportements physico-chimiques des différents composants et de l'influence de ces derniers tout au long du procédé. Le LETI-LTM (Laboratoire de Technologie Microélectronique) et le «Laboratoire de Thermodynamique des Solutions et des Polymères» se sont associés dans cet objectif. La combinaison de la DSC à modulation de température (ADSC), de la IRTF et de la mesure de l'épaisseur a été utilisée dans ce projet afin de déterminer l'influence des différents composants de la résine sur la résolution du procédé lithographique. Le principal avantage de l'ADSC consiste en ce qu'une seule mesure permet de déterminer la température de transition vitreuse de même que les effets thermiques associés au procédé lithographique (évaporation et réticulation) [1].

Conditions expérimentales

Plusieurs résines, produites par Sumitomo Incorporated (Japon), différentes l'une de l'autre par un composant au moins, ont été étudiées afin de comprendre le comportement physico-chimique des combinaisons de composants. L'influence de plusieurs paramètres tels que le mélange de la matrice polymère, le poids moléculaire de chaque polymère, le PAG et le solvant, a été également étudiée.

Les caractéristiques physico-thermiques de toutes les résines ont tout d'abord été mesurées afin de déterminer la zone de transition vitreuse et la température de réticulation ; les courbes obtenues à partir de la résine NEB22 sont représentées à titre d'exemple sur la figure 1.

Le type de résine ainsi que les températures de recuit ont une influence sur l'épaisseur du film. Cette dernière diminue lorsque la température augmente, des domaines de température stables peuvent également exister comme le montre la figure 2 dans le cas de la résine NEB22. Une température de recuit adéquate permet de mieux compacter les couches de résine.

Etant donné que les différentes opérations de recuit pendant le procédé lithographique sont effectuées à partir de la température de 100 °C environ, il est intéressant d'étudier les évolutions dans cette plage de température. Une diminution de l'épaisseur du film de la résine NEB22 (voir fig. 2) indique que le film n'est pas totalement stable. Cette diminution résulte d'une

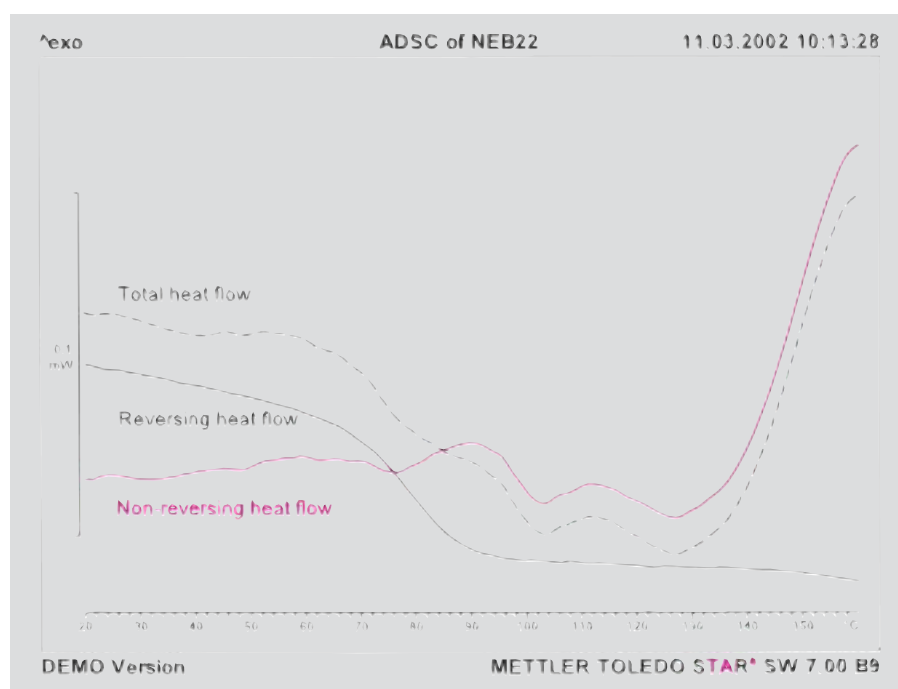


Figure 1: Courbes ADSC de la résine NEB22, mesurées après un conditionnement thermique de 10 minutes à 80 °C suivi d'un refroidissement à 5 K/min. Φ_{tot} : flux de chaleur total, Φ_{rev} : composante réversible du flux de chaleur, $\Phi_{\text{non-rev}}$: composante non réversible du flux de chaleur. Le palier de la courbe Φ_{rev} , révèle la plage de la transition vitreuse (60 à 100 °C), l'augmentation de $\Phi_{\text{non-rev}}$, indique la réaction de durcissement (à partir de 130 °C).

Cette étape de l'optimisation des conditions de recuit est nécessaire afin de contrôler les phénomènes de diffusion et de réduire la sensibilité à la contamination.

réaction interne telle que l'évaporation de composants. Le volume libre ainsi généré est ensuite éliminé pendant le traitement thermique. Afin de déterminer quel com-

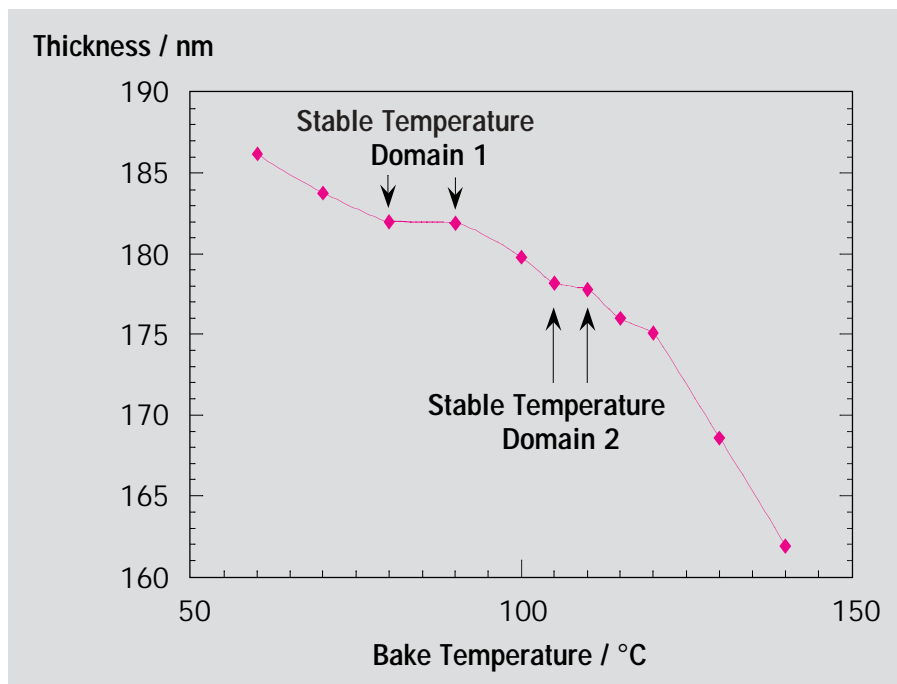


Figure 2: Evolution de l'épaisseur du film de la résine NEB22 après application en fonction de la température de traitement.

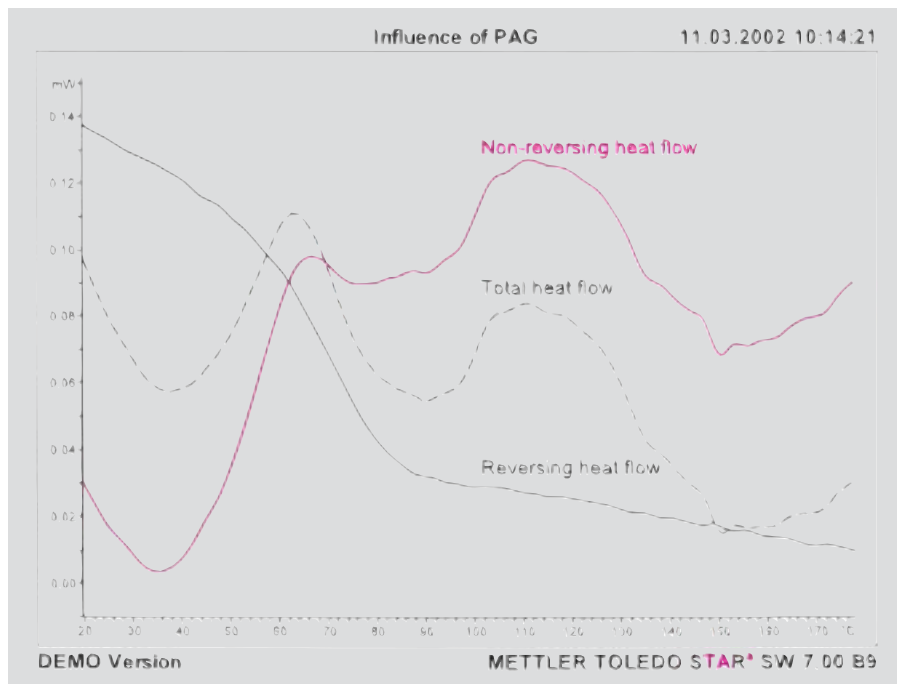


Figure 3: Courbes ADSC de la matrice polymère avec PAG (légende des courbes : voir fig. 1). L'influence du PAG et l'évaporation du solvant résiduel (pic à 35°C) fournit une toute autre évolution de $\Phi_{\text{non-rev.}}$ que celle montrée sur la figure 1.

posant est responsable de cette instabilité, des résines de différentes formulations, dans lesquelles un des composants a été retiré, ont été préparées et leurs caractéristiques thermiques déterminées. Les résultats suivants ont été obtenus [2]:

- La matrice polymère seule présente une limite thermique à 115 °C environ.

- L'addition d'agents réticulants ne change pas de manière significative les courbes ADSC. Nous avons en outre étudié une autre résine, la NEB33, qui diffère de la NEB22 par le type d'agent réticulant. Les deux résines présentent le même comportement thermique.
- L'introduction d'un photogénérateur

(PAG) modifie les signaux thermiques. La figure 3 montre que l'instabilité observée aux environs de 100 °C est due à l'évaporation du PAG. Cette tendance à l'évaporation est confirmée par les mesures IRTF.

- La part de solvant dans la matrice polymère, non négligeable, a une influence sur l'épaisseur pendant le recuit. Une grande partie du solvant devrait être éliminée au début du traitement, vers 80°C. La mesure DSC montre néanmoins que du solvant résiduel, probablement bloqué par la formation d'une pellicule, s'évapore à des températures plus élevées, (figure 4). Une température d'évaporation du solvant de 140 °C a été déterminée avec la DSC. Le pic endothermique apparent de la courbe de la figure 4, vers 130 °C, montre clairement qu'une vitesse d'application trop lente retient très probablement plus de solvant, conduisant ainsi à une résine moins «stable». La présence de solvant a été confirmée par les mesures IRTF, montrant un pic vers 1740 cm^{-1} , attribué à la liaison C=O du solvant. L'intensité de ce pic décroît rapidement lorsque la température de mesure atteint 150 °C [3].

L'influence d'autres paramètres de la matrice polymère tels que la polydispersité du mélange ou et la masse molaire, a été étudiée à l'aide des mêmes techniques. Il a été montré qu'une diminution de la masse molaire permet d'obtenir une meilleure résolution optique. Une résolution de 30 nm a été finalement obtenue pour les réseaux de lignes.

L'optimisation du procédé à l'aide de l'analyse thermique de différents matériaux et d'autres techniques est encore en cours. Différentes résines sont étudiées en fonction des paramètres du procédé.

Conclusion

La combinaison de méthodes d'analyse (DSC, ADSC, IRTF) présentée dans cet article permet d'obtenir des informations intéressantes pour l'amélioration de la formulation de la CAR. L'étude du comportement thermique permet d'optimiser le procédé et

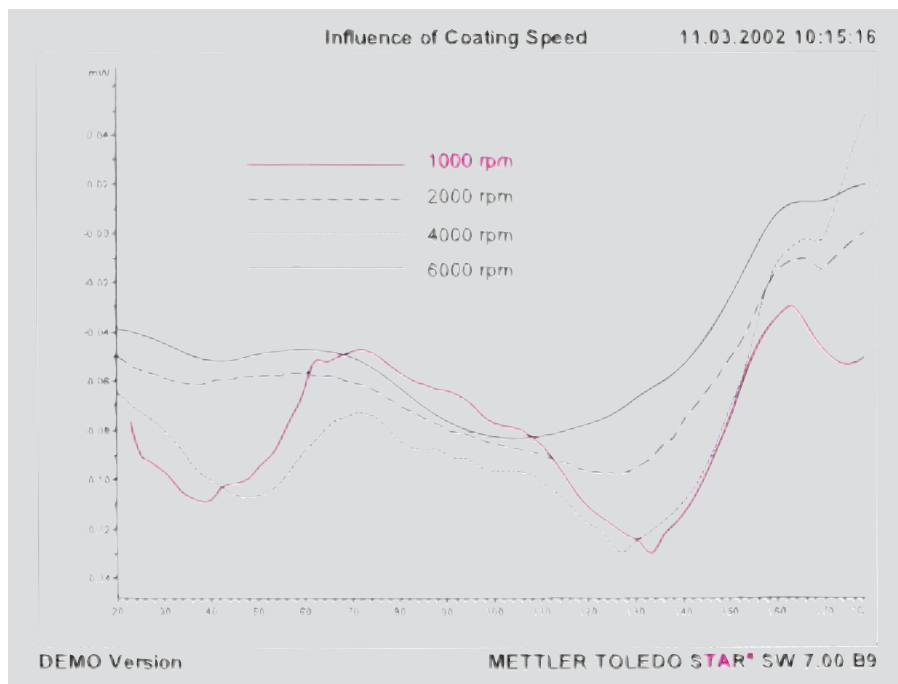


Figure 4: Composante non-réversible du flux de chaleur ($\Phi_{\text{non-rev.}}$) de la NEB22 non conditionnée, avec revêtement appliqué à différentes vitesses de rotation (1000, 2000, 4000 et 6000 t min^{-1}). L'évaporation du solvant est plus importante lorsque le revêtement est effectué à une vitesse plus élevée. L'intensité du pic endothermique à 130 °C diminue donc, ce qui indique une diminution de l'évaporation.

de comprendre le comportement des différents composants de la résine. La technique ADSC est donc une technique intéressante

pour mesurer des effets thermiques pratiquement simultanés : transition vitreuse et évaporation/durcissement.

Bibliographie

- [1] Resolution limit of negative tone chemically amplified resist used for hybrid lithography. Influence of the molecular weight. L. Pain, C. Higgins, B. Scarfoglière, S. Tedesco, B. Dal'Zotto, C. Gourgon, M. Ribeiro, T. Kusumoto, M. Suetsugu and R. Hanawa. *Journal of Vacuum Sciences and Technology. B.*, 2000, 18(6), 3388.
- [2] High Resolution Negative Chemically Amplified Resists (CARs) for E-Beam lithography: the impact of CAR compounds on lithographic properties. C. Gourgon, L. Pain, C. Higgins, B. Scarfoglière, L. Mollard, B. Dal'zotto, S. Tedesco, M. Ribeiro, J-P. E. Grolier and Y. Quere. *Proc. 12th International Conference on Photopolymers*, 16.-18. Oktober 2000, McAfee, New Jersey, USA.
- [3] Properties of High Resolution Negative Chemically Amplified Resists (CARs) for E-Beam lithography. (Affiche) M. Ribeiro, L. Pison, C. Gourgon, L. Pain, Y. Quere and J.-P. E. Grolier. *16th IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics, (ICCT 2000)*, 6.-11. August 2000, Halifax, Canada.

Analyse quantitative de mélanges de polyoléfines

D. Seifert, Institut für Nichtmetallische Werkstoffe, Fachgebiet Polymertechnik, Technische Universität Berlin, Fasanenstr. 90, 10623 Berlin

Introduction

Les matériaux synthétiques recyclés à partir des rebuts d'emballage sont en général des mélanges de polymère. Ces mélanges sont majeure partie constitués de polyoléfines, c'est-à-dire de polyéthylène et de polypropylène. Ces derniers peuvent être recouverts par dissolution pour une réutilisation des matériaux. Le recyclage par dissolution est un procédé qui permet d'obtenir de meilleures propriétés du matériau ainsi obtenu que par les procédés de fusion usuels [1].

Afin de fabriquer des granulats avec des propriétés élevées et constantes, d'autres étapes de procédé ont été développées pour séparer le recyclé polyoléfine en fonction de ses composants, c'est-à-dire en fonction du polyéthylène basse densité (LDPE), du polyéthylène haute densité (HDPE) et du polypropylène (PP) [2].

La qualité de la séparation peut être évaluée par la composition du recyclé. Cet article décrit une nouvelle méthode qui permet de déterminer la composition d'un échantillon polyoléfine à l'aide de mesures DSC. Cette méthode repose sur des considérations physiques et se distingue par le fait qu'elle différencie non seulement les polyéthylènes du polypropylène mais aussi les polyéthylènes basse et haute densité.

Cette méthode consiste à décrire les chaleurs de fusion observées sur la courbe de fusion d'un échantillon polyoléfine par les fractions de masse (celles-ci dépendent de la composition de l'échantillon) et les enthalpies normales de fusion des différents composants.

La courbe de fusion d'un mélange ne peut pas être immédiatement décrite comme somme des courbes de fusion des composants purs, il faut donc introduire des facteurs correctifs, déterminés par itération à partir des résultats de mesure d'une série d'échantillons polyoléfines ayant une composition connue.

Conditions expérimentales

Une série d'échantillons de composition connue, c'est-à-dire d'échantillons d'étalement, a tout d'abord été réalisée. Les compositions de ces échantillons ont été choisies de sorte que les trois répartitions (représentées en pourcentages de poids) 5:5:90, 10:10:80 et 20:20:60 soient réalisées pour chacun des trois polymères comme composant principal. Ces neuf mélanges sont représentés graphiquement sur la figure 3. Les échantillons ont été mélangés dans la solution, séparés et séchés. Afin d'obtenir des résultats représentatifs statistiquement, trois creusets de mesure ont été réalisés par mélange.

Les échantillons ont été mesurés avec un DSC822^e de METTLER TOLEDO, selon les programmes de température suivants :

1. Mise en température de l'échantillon, de 20 °C à 200 °C à 10 K/min (suppression/équilibre de l'histoire thermique de tous les échantillons).
2. Refroidissement de 200 °C à 20 °C à 10 K/min.
3. Température constante pendant 10 minutes.
4. Mise en température de 20 °C à 200 °C à 10 K/min. (mesure proprement dite).
5. Refroidissement de 200 °C à 20 °C à 10 K/min.

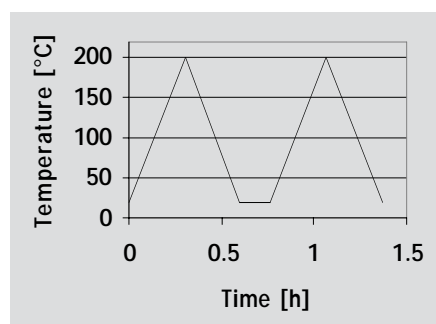


Figure 1: Profil de température du programme de mesure

Exploitation des courbes de fusion

Etant donné que les courbes de fusion des thermoplastiques diffèrent en fonction des

différentes histoires thermiques de l'échantillon, seule la deuxième courbe a été étudiée.

L'exploitation doit être reproductible. La ligne de base est extrapolée en ligne droite à partir du domaine liquide. L'ensemble de la courbe est tout d'abord intégrée pour la détermination des enthalpies de fusion.

Dans une prochaine étape, les chaleurs de fusion des polyéthylènes et du polypropylène sont séparées, ce qui est relativement simple car le PE et le PP ne sont pratiquement pas miscible au sens thermodynamique d'une part et les deux signaux ne se superposent que très peu dans la courbe de fusion d'autre part. Il est ainsi possible de faire une séparation verticale au niveau du minimum entre les pics de fusion du PE et du PP.

Il faut de plus séparer les chaleurs de fusion du LDPE et du HDPE. Cette séparation est plus difficile car ces deux polyoléfines sont en partie miscibles d'une part et leurs températures de fusion sont proches l'une de l'autre d'autre part. Les signaux se superposent en conséquence dans la courbe de fusion. Il faut donc séparer trois cas (voir figure 2):

1. Le LDPE et le HDPE présentent chacun un maximum distinct, nettement défini : il existe un minimum clairement défini entre les deux maxima. Ce cas se présente lors que le rapport des masses du LDPE / HDPE est suffisamment grand, c'est-à-dire lorsqu'il y a plus de LDPE que de HDPE dans l'échantillon.
2. Le LDPE ne présente qu'un « épaulement » dans le pic du HDPE. Ce cas se présente lorsque le LDPE et le HDPE se trouvent approximativement dans les mêmes quantités dans le mélange.
3. Le LDPE n'est plus détecté dans le pic du HDPE. Ce cas se présente lorsque le rapport de masse LDPE / HDPE est trop petit, c'est-à-dire lorsqu'il y a moins de LDPE que de HDPE dans l'échantillon.

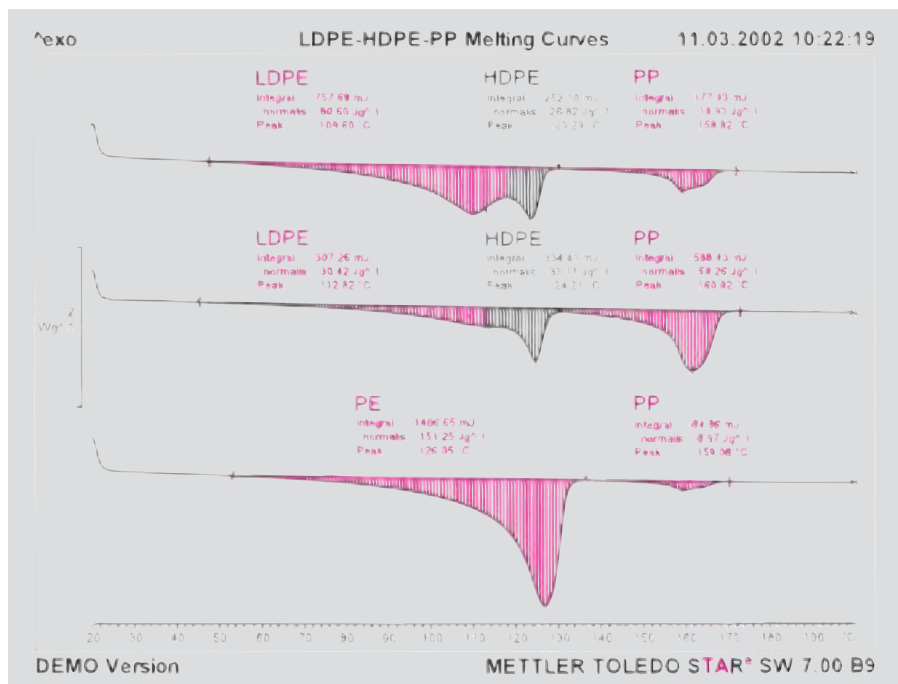


Figure 2: Courbes de fusion d'un mélange à trois composants avec différentes caractéristiques du pic LDPE-HDPE. De haut en bas : cas 1, cas 2 et cas 3.

Dans le premier cas, la séparation est relativement simple. La limite est tracée au niveau du minimum entre les domaines de fusion du LDPE et du HDPE.

Dans le deuxième cas, la première dérivée de la courbe de fusion doit être tracée. La séparation verticale entre le LDPE et le HDPE est alors tracée au niveau de l'épaule du pic PE, c'est-à-dire au niveau de la plus faible pente.

Dans le troisième cas, les surfaces partielles du LDPE et du HDPE ne peuvent pas être séparées. La chaleur de fusion du LDPE est nulle dans cette exploitation de courbe.

Etalonnage du système à trois composants

Les enthalpies de fusion standards (ΔH^0) des trois polyoléfines à l'état pur, c'est-à-dire non mélangé, sont tout d'abord déterminées. Les trois polyoléfines sont désignés par un indice correspondant dans toutes les formules ci-dessous, soit : L pour LDPE, H pour HDPE et P pour PP.

$$\Delta H^0_L = 91 \text{ J/g}$$

$$\Delta H^0_H = 129 \text{ J/g}$$

$$\Delta H^0_P = 84 \text{ J/g}$$

Si les trois polymères n'avaient pas d'in-

fluence mutuelle lors de la cristallisation et de la fusion, les chaleurs de fusion, ΔH , déterminées lors de l'exploitation des courbes de fusion, devraient être égales au produit de la fraction de masse x et de l'enthalpie standard de fusion ΔH^0 du composant. La chaleur de fusion du PP serait donc par exemple :

$$\Delta H_P = x_P \Delta H^0_P \quad (1)$$

Cette formule simple ne peut pas être employée pour les mélanges de polyoléfines pour les raisons suivantes :

1. La ligne de base comme extrapolation linéaire à partir du fondu ne correspond pas à la réalité thermique dans ce domaine de température. Elle devrait présenter une courbure convexe au niveau des températures plus basses [3]. Cette construction de la ligne de base est néanmoins conservée pour la reproductibilité.
2. Le polyéthylène et le polypropylène ne sont pratiquement pas miscibles thermodynamiquement mais les deux polyéthylènes LDPE et HDPE le sont partiellement. Ceci signifie que les surfaces des pics des différents composants sont influencées par l'enthalpie de mélange.

3. Les verticales coupent les intégrales de façon reproductible, mais coupent – arbitrairement au sens physique – le début et la fin des courbes de fusion.

Il faut donc introduire pour le calcul de l'enthalpie de fusion prévue un facteur correctif. Ce facteur doit être déterminé séparément pour chaque composant. Ce facteur (appelé c_P pour le PP) doit de même être déterminé pour chaque système DSC et après chaque ajustage de l'appareil. La formule (1) doit donc être étendue à :

$$\Delta H_P = c_P x_P \Delta H^0_P \quad (2)$$

Etant donné qu'il n'est pas possible de mesurer avec une fiabilité suffisante la chaleur de fusion absolue des recyclés, les calculs seront faits par la suite avec les fractions de surface. La fraction de surface d'un composant est la chaleur de fusion du composant, déterminée sur la courbe de fusion, divisée par la somme des chaleurs de fusion ; on aura donc pour le PP par exemple :

$$F_P = \frac{\Delta H_P}{\Delta H_L + \Delta H_H + \Delta H_P} \quad (3)$$

En remplaçant par les enthalpies dans l'équation (3) par celles de l'équation (2) on obtient :

$$F_P = \frac{c_P \Delta H^0_P x_P}{c_L \Delta H^0_L x_L + c_H \Delta H^0_H x_H + c_P \Delta H^0_P x_P} \quad (4)$$

Pour les deux polyéthylènes on aura :

$$F_L = \frac{c_L \Delta H^0_L x_L}{c_L \Delta H^0_L x_L + c_H \Delta H^0_H x_H + c_P \Delta H^0_P x_P} \quad (5)$$

$$F_H = \frac{c_H \Delta H^0_H x_H}{c_L \Delta H^0_L x_L + c_H \Delta H^0_H x_H + c_P \Delta H^0_P x_P} \quad (6)$$

En calculant les fractions de masse x_L , x_H et x_P à partir de ces trois formules, on obtient :

$$x_L = \frac{F_L / c_L \Delta H^0_L}{F_L / c_L \Delta H^0_L + F_H / c_H \Delta H^0_H + F_P / c_P \Delta H^0_P} \quad (7)$$

$$x_H = \frac{F_H / c_H \Delta H^0_H}{F_L / c_L \Delta H^0_L + F_H / c_H \Delta H^0_H + F_P / c_P \Delta H^0_P} \quad (8)$$

$$x_P = \frac{F_P / c_P \Delta H^0_P}{F_L / c_L \Delta H^0_L + F_H / c_H \Delta H^0_H + F_P / c_P \Delta H^0_P} \quad (9)$$

Afin de déterminer les facteurs correctifs c_L , c_H et c_P , les mélanges de composition connue ont tout d'abord été mesurés et les courbes exploitées. Les fractions de masse x_L , x_H et x_P ont été calculées avec les valeurs initiales $c_L=c_H=c_P=1,0$. Ces fractions de masse déterminées expérimentalement ont été comparées avec les fractions de masse de l'échantillon initial, la différence Δx_P a alors été déterminée pour chaque mélange d'étalonnage. Les trois facteurs correctifs ont été modifiés (par itération) jusqu'à ce que la somme des différences Δx_{PP} soit minimale. Les résultats de mesure du composant PP sont alors pris en compte car ce composant est le seul à pouvoir être exploité sur toute la plage des compositions.

Un exemple de résultat d'une telle itération est montré sur la figure 3. Cette itération fournit les facteurs correctifs $c_L = 1,76$, $c_H = 1,46$ et $c_P = 1,31$. Les trois facteurs correctifs sont supérieurs à 1 car les surfaces déterminées pour le mélange sont plus grandes que celles des différents composants en raison du choix de la ligne de base.

La figure 3 montre que les données expérimentales des échantillons riches en LDPE correspondent bien aux fractions calculées à partir des pesées initiales alors que la

méthode n'est plus applicable lorsque le rapport de masse HDPE / LDPE est trop important. Pour les autres compositions, l'erreur maximale est de 3 % en poids (pour le PP) et de 6 % en poids (pour les LDPE et HDPE).

Détermination de la composition des trois composants

Trois creusets ont été préparés pour chaque échantillon de composition inconnue, d'une part pour obtenir une certaine sécurité statistique et d'autre part pour vérifier l'homogénéité des échantillons. Ceux-ci ont été mesurés avec le programme de température décrit ci-dessus. L'exploitation des courbes doit être effectuée selon les mêmes critères de reproductibilité que ceux employés lors de l'exploitation des échantillons d'étalonnage. Les formules (7), (8) et (9), les valeurs connues des enthalpies standards de fusion et les facteurs correctifs permettent de déterminer la composition de l'échantillon à partir des fractions de surface des courbes exploitées.

Lorsque aucun LDPE ne peut être détecté dans la courbe de fusion, on ne peut déduire aucune donnée quantitative de ce composant mais seulement une information du type « x_L est inférieure à 20 % ». La position exacte de la limite dépend du

système de mesure employé et des conditions générales de la mesure.

Si des mélanges d'autres polyoléfines doivent être étudiés, un nouvel étalonnage doit être effectué pour ces types de matériaux, la détermination des enthalpies standards de fusion et des facteurs correctifs doit donc être effectuée. Etant donné que les recyclés représentent un mélange de nombreux différents types de matériaux synthétiques, aucun étalonnage adapté ne peut être effectué. Il faut plutôt employer des types les plus proches du recyclé. Cette méthode permet de fournir des résultats comparables, même si l'étalonnage n'a pas été effectué avec les types de polyoléfines adaptés.

Conclusion

Cet article décrit une méthode qui permet de déterminer la composition d'un échantillon de polyoléfine à l'aide de la DSC. Cette méthode est fondée sur le fait que les enthalpies des trois composants LDPE, HDPE et PP sont obtenues à partir des enthalpies standards de fusion et de la concentration de ces trois composants dans le mélange. Etant donné que le comportement des composants n'est pas idéal dans un mélange, la relation décrite ci-dessus doit être corrigée par un facteur. Ces facteurs sont déterminés à l'aide de mélanges dont les compositions sont connues. L'exploitation des courbes des mélanges d'étalonnage ainsi que celle des échantillons à étudier doivent être effectuées de façon reproductible.

Bibliographie:

- [1] Klein, F., „Verfahrensentwicklung, Werkstoffeigenschaften und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung für das Kunststoffrecycling über Lösen von Mischthermoplasten.“, Schriftenreihe Kunststoff-Forschung Band 48, Technische Universität Berlin.
- [2] N.N., DKR im Blick 03/2000, Deutsche Gesellschaft für Kunststoffrecycling mbH
- [3] Alsleben, M., Schick, C., Mischok, W., *Thermochimica Acta*, 187 (1991), 261-268

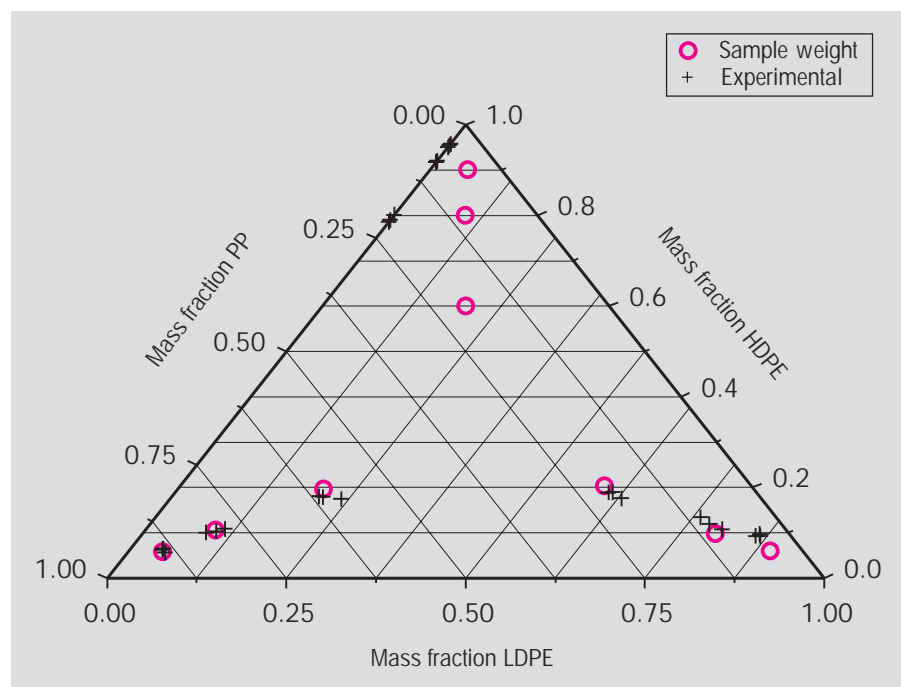


Figure 3: Diagramme ternaire pour les trois composants LDPE, HDPE et PP.

Etude de réactions de durcissement à l'aide de la méthode IsoStep™

Dr. Uwe Hess

Introduction

Les réactions de durcissement jouent un rôle important dans la fabrication des matériaux synthétiques. On peut citer outre les préimprégnés (prepregs) et les vernis, les matériaux composites. Ceux-ci sont, de par leurs propriétés mécaniques et leur bas poids moléculaire, des matériaux importants, ils sont souvent constitués de fibres de verre ou de carbone associées par une résine durcie. La résine et le matériau fibreux déterminent les propriétés du matériau composite. Etant donné que ces matériaux sont employés dans des domaines dans lesquels la sécurité a une grande importance, par exemple dans la construction aéronautique et la construction automobile, le comportement au durcissement des résines doit être caractérisé avec précision.

Un matériau totalement durci est relativement rigide et peut être inadapté dans certaines applications en raison de sa fragilité. On préfère dans ce cas un matériau non totalement durci. Un durcissement incomplet peut par contre avoir pour effet une modification à long terme des propriétés. Un critère important pour la détermination du degré de durcissement d'un matériau est la température de transition vitreuse. La température de transition vitreuse d'un matériau augmente avec son degré de durcissement. Une étude DSC exacte est alors toujours rendue difficile, voire impossible, en présence d'une réaction de durcissement simultanée, dont le pic exothermique est superposé à la transition vitreuse. Dans le cas des résines durcissant à chaud en particulier, il peut se produire une vitrification pendant la réaction. La résine passe alors d'un état liquide à un état vitreux qui ralentit considérablement la réaction.

En règle générale, on souhaite caractériser le matériau et connaître les conditions restrictives du processus de durcissement et du stockage pour l'utilisation finale. Les questions classiques sont donc :

- Quelle relation existe-t-il entre la température de transition vitreuse et les propriétés du matériau ?
- Dans quelles conditions une vitrification du matériau se produit-elle ?
- Dans quelles conditions un durcissement incomplet d'un matériau se poursuit-il pendant le stockage ou l'utilisation ?

Justement lors d'applications dont la sécurité est importante, le procédé de fabrication doit garantir un matériau uniformément durci et assurer une stabilité à long terme du matériau dans des conditions définies.

Dans l'exemple suivant, le comportement au durcissement d'une résine constituée de deux composants, DGEBA (Diglycidyl-ether de bisphénol A) et DDM (Diamino-Diphenylméthane) a été étudié.

Une réaction très lente, donc une durée plus longue, induit une meilleure réticulation du matériau, les températures de transition vitreuse sont toujours décalées vers les valeurs plus élevées. Si la température de transition vitreuse est plus élevée que la température de réaction actuelle, il se produit soudain une vitrification. Dans cet état à présent solide, la réaction de durcissement est nettement ralentie [1]. Ceci peut par exemple conduire à des problèmes pour des formes d'outil présentant des différences de température marquées lorsque la montée en température de certaines zones est trop lente et par suite lorsque le processus de durcissement n'est pas complet.

Afin de déterminer en DSC si une vitrification du matériau a eu lieu, la courbe de la capacité calorifique doit être séparée du pic de réaction. Les mesures présentées dans cet article ont été effectuées à l'aide de la nouvelle méthode IsoStep™ et les résultats comparés avec ceux obtenus avec la DSC conventionnelle.

Mesure et résultats

Les échantillons ont été chauffés alternativement lentement et légèrement plus rapidement : les longueurs des segments des phases isothermes et de montée en température sont respectivement de 60 et 30 s, les variations incrémentales de la température sont respectivement de 0,5 et 1 K. La courbe de DSC conventionnelle a été mesurée avec la même vitesse moyenne de chauffe. L'échantillon chauffé relativement rapidement présente le comportement montré sur la figure 1 : la courbe DSC révèle une transition vitreuse à -20 °C et un pic de durcissement avec un maximum à 115 °C environ. La capacité calorifique augmente avec une vitesse croissante pendant la réaction, la plus grande augmentation étant à la plus grande vitesse (pic DSC). Ceci résulte des mouvements moléculaires supplémentaires aux nœuds de réticulation [2]. Une vitrification est révélée par une baisse brusque de la capacité calorifique. Mais il ne se produit apparemment pas de vitrification dans ces conditions expérimentales et la réaction reste contrôlée chimiquement pendant tout le processus de durcissement. La courbe cinétique montre la vitesse de réaction.

Une courbe DSC ainsi que les courbes de la capacité calorifique et cinétique d'un échantillon chauffé lentement sont représentées sur la figure 2. Dans ces condi-

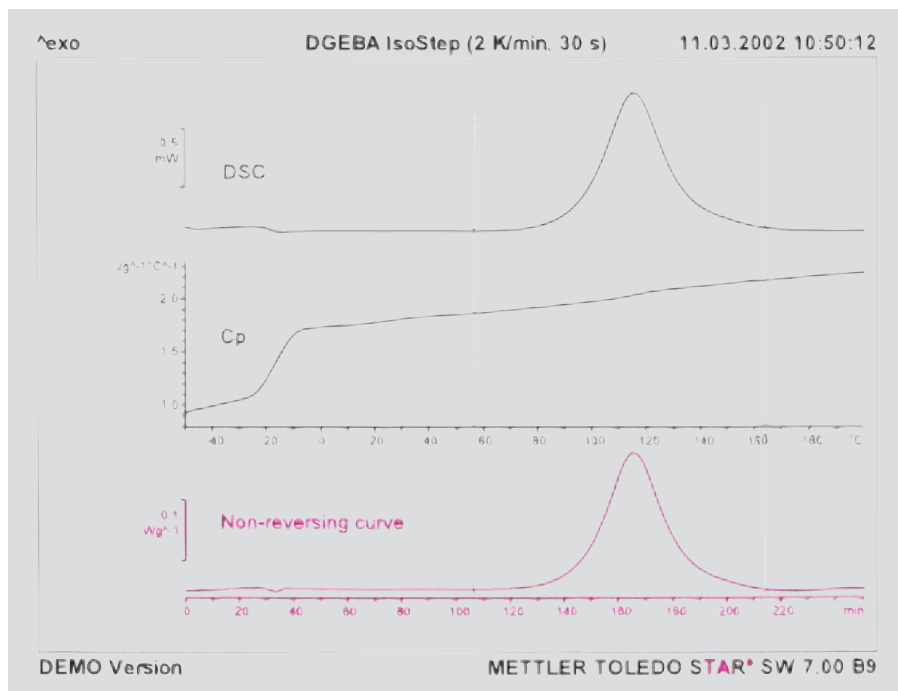


Figure 1: La courbe DSC conventionnelle a été enregistrée pour une vitesse de chauffe constante de 1 K/min. La courbe de la c_p et la courbe cinétique ont été enregistrées pour des segments isothermes et de montée en température de 30 s avec des variations de température de 1 K.

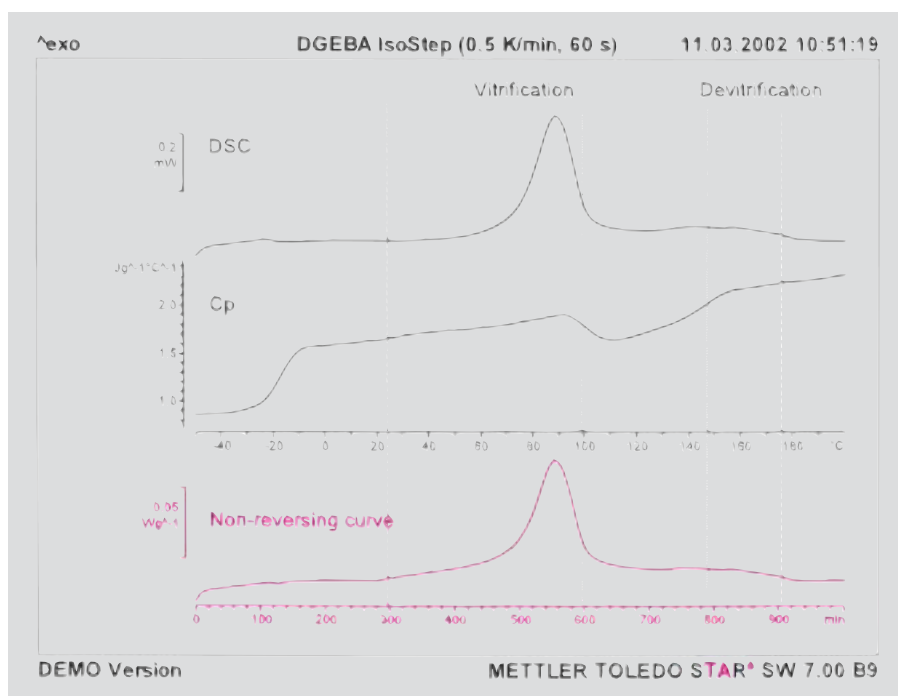


Figure 2: La courbe DSC a été enregistrée pour une vitesse de chauffe de 0,5 K/min. La courbe de la c_p et la courbe cinétique de la méthode IsoStep™ ont été obtenues à partir de mesures effectuées avec des segments isothermes et de montée en température de 60 s, l'augmentation de température étant de 0,5 K. La réaction de durcissement relativement lente entraîne une vitrification de l'échantillon suivie d'une transition vitreuse.

tions, une diminution brusque de la capacité calorifique à 100 °C, correspondant à une vitrification, est mise en évidence pendant le processus de durcissement sur la courbe de la capacité calorifique. Le très lent processus laisse à l'échantillon le temps de former un réseau polymère relativement dense, dont la température de transition vitreuse se trouve au-dessus de la température de réaction. La réaction est contrôlée en raison de la vitrification par diffusion et ralentit. Lors d'une nouvelle montée en température, la transition vitreuse du matériau partiellement durci est atteinte à 150 °C. A partir de cette température, le matériau est de nouveau liquide et la vitesse de la réaction, de nouveau contrôlée chimiquement, augmente. Une exploitation cinétique du pic de durcissement à l'aide de la courbe cinétique serait judicieuse car la capacité calorifique n'intervient pas.

Conclusion

IsoStep™ est une méthode très bien adaptée pour séparer les transitions vitreuses des processus cinétiques superposés tels que les réactions de durcissement, la cristallisation et l'évaporation. L'étude des réactions de durcissement de systèmes de résine en particulier est très importante car il est possible d'obtenir des informations permettant la caractérisation des matériaux synthétiques, sur les conditions de fabrication et sur le comportement à long terme, c.-à-d. le vieillissement. Les résines de polymères sont employées dans des matériaux aussi importants que les matériaux composites, les vernis et les préimprégnés (Prepregs).

Bibliographie

- [1] S. Montserrat, Y. Calventus and P. Colomer, *UserCom* 11, 2000
- [2] J. E. K. Schawe, *Therochim. Acta*, 2002, submitted

Décomposition thermique du sulfate de cuivre pentahydraté

Dr. Jean-Nicolas Aebischer, Dozent für Physikalische Chemie, Hochschule für Technik und Architektur Freiburg,
Bd. Pérolles 80, CH-1705 Fribourg, e-mail: jnicolas.aebischer@eif.ch

Introduction

Lors de l'apprentissage d'une nouvelle méthode il est toujours conseillé d'étudier d'abord un système dont le comportement à des conditions données est connu. La décomposition thermique du $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ est très bien connue et l'interprétation de la courbe TGA ne pose pas de problème, même à un débutant.

Conditions expérimentales

Les mesures ont été effectuées avec un TGA/SDTA851^e (Plage : 5 g; Résolution 1 μg), couplé à un spectromètre de masse Inficon ThermoStar QMS (Masse : 1-300).

Exploitation des résultats

Les trois premières étapes révèlent une diminution totale relative du poids de 35,58 % (Figure 1). Ceci correspond à la perte des 5 molécules d'eau. Une nouvelle perte de 32,87 % se produit lors de la dernière étape de sorte qu'il ne reste que du CuO .

Le tableau 1 récapitule les pertes de poids relatives et les réactions nettes à chaque étape.

Confirmation des étapes de réaction proposées par la mesure de flux importants d'ions

La justesse des réactions proposées peut être vérifiée par la mesure en continu des flux d'ions pour les rapports m/z de l'eau et du SO_3 .

Comme le montre la figure 2, l'eau est effectivement séparée dans les 3 premières étapes. Par contre, aucune formation de SO_3 n'est présente dans la dernière étape, qui correspond après le calcul de la dérivée à une double perte de masse.

Interprétation des observations expérimentales

Le fait que le SO_3 ne soit pas observé peut avoir deux origines. Premièrement, il se peut que ce ne soit pas du SO_3 mais de l' O_2 et du SO_2 qui se séparent du réseau cristal-

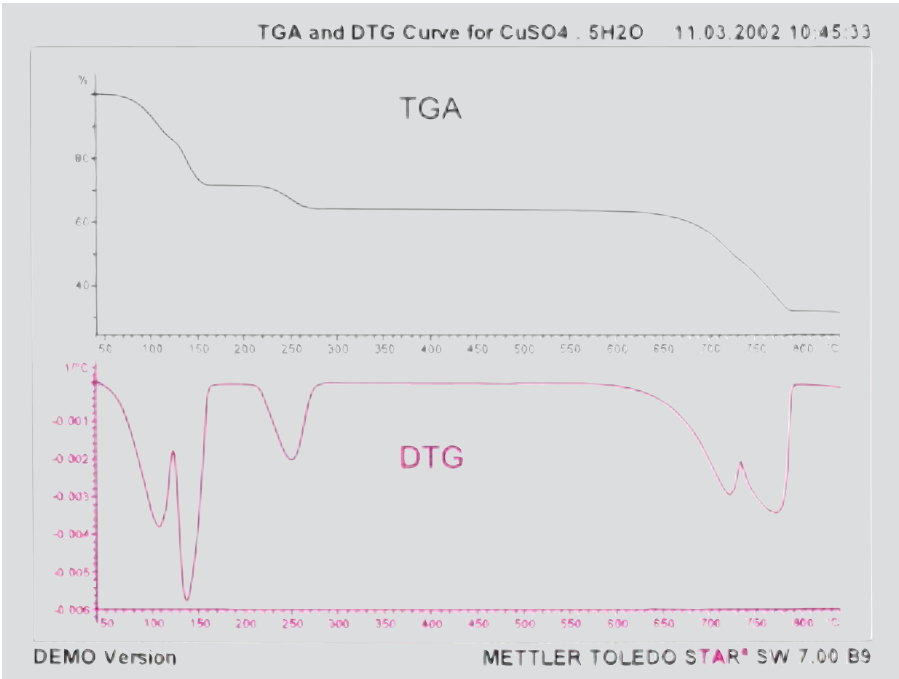


Figure 1: Courbe TGA de la décomposition thermique du $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ dans le domaine de température de 40 °C à 840 °C.

Etape	Réaction nette	Perte de masse relative en %
1-3	$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{CuSO}_4(\text{s}) + 5 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	35.89 (calc) 35.58 (exp)
4	$\text{CuSO}_4(\text{s}) \rightarrow \text{CuO}(\text{s}) + \text{SO}_3(\text{g})$	32.07 (calc) 32.87 (exp)

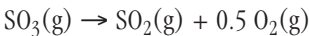
Tableau 1: Réactions nettes et pertes de masse relatives correspondantes lors de la décomposition thermique du $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ dans le domaine de température de 40 °C à 840 °C; (calc) se réfère à la perte de masse calculée, (exp) à la perte de masse déterminée expérimentalement, toutes les valeurs sont rapportées à la masse initiale de l'échantillon.

lin CuSO_4 . Deuxièmement, du SO_3 peut effectivement s'être formé mais il n'est pas stable aux conditions présentes de température et de pression.

La réponse à la question de la stabilité du SO_3 peut être fournie à l'aide de calculs thermochimiques.

Pour la réaction de décomposition, on

trouve pour 25 °C les caractéristiques thermochimiques suivantes :



A la température ambiante, la plus grande stabilité se trouve totalement du côté du SO_3 .

	$\text{SO}_3(\text{g})$	$\text{SO}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ / \text{kJmol}^{-1}$	-395.77	-296.81	0
$S^\circ / \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$	256.77	248.223	205.07
$cp / \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$	50.644	39.874	28.915

Tableau 2: Caractéristiques thermochimiques de l'oxygène, du dioxyde de soufre et du trioxyde de soufre.

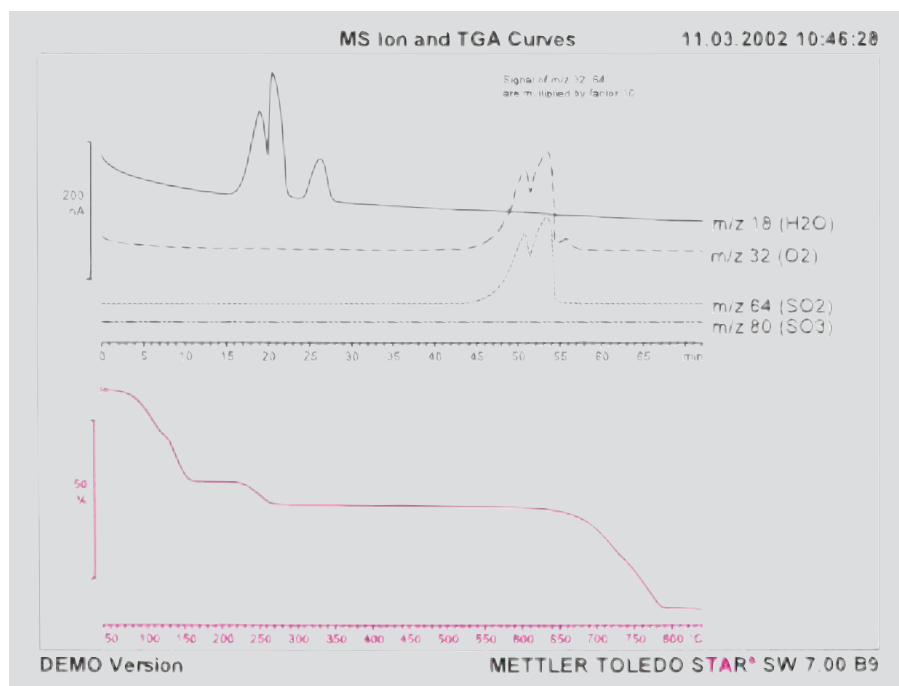


Figure 2: Courbes TGA-MS de la décomposition thermique du $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ dans la plage de température de 40 °C à 840 °C. Les flux d'ions ont été parfois multipliés et décalés pour une meilleure représentation.

Les 4 équations ci-dessous permettent de déterminer la température à partir de laquelle la plus grande stabilité est plutôt du côté du dioxyde de soufre ou de l'oxygène.

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \cdot \Delta S^\circ(T)$$

$$\Delta_r G^\circ(T) = -R \cdot T \cdot \ln(K)$$

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) + \int_{298}^T \Delta C_p(T) dT$$

$$\Delta S^\circ(T) = \Delta_r S^\circ(298 \text{ K}) + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p(T)}{T} dT$$

Aux températures inférieures à 780 °C, l'enthalpie libre de réaction de Gibbs, de la décomposition du SO_3 est positive puis change de signe, la plus grande stabilité se trouve alors du côté du SO_2 et du O_2 . Ce fait permet d'expliquer le fait observé que le flux d'ions du SO_3 reste constant en fonction du temps. On ne peut pas répondre ainsi à la question des produits primaires de décomposition. Le fait que du O_2 et du SO_2 soient observés dans les deux dernières étapes contredit toutefois une séparation par étape de l'oxygène et du dioxyde de soufre.

Qu'apporte cet exemple pour une formation pratique ?

La réaction de décomposition du $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ est un exemple idéal à partir duquel le principe du couplage TGA-MS peut être expliqué aux étudiants. L'observation tout d'abord décevante que du SO_3 ne se forme pas dans les présentes conditions, permet de mettre en évidence l'intérêt de l'effet synergique du couplage.

Cette expérience est intéressante pour les étudiants dans la mesure où les bases de thermodynamique chimique acquises dans les cours peuvent être employées pour expliquer ces observations.

Etude du délaminage et de la formation de mousse à l'aide du couplage TMA-MS

Cyril Darribère

Introduction

L'analyse thermomécanique (TMA) permet de mesurer la variation de la dimension d'un échantillon lors d'une variation de température. Le couplage de la TMA avec la spectroscopie de masse (MS) permet la mesure simultanée des gaz combustibles et des gaz de décomposition en présence et de leurs influences sur la dimension de l'échantillon. On peut ainsi étudier par exemple à quelles températures des produits de décomposition sont générés et quels sont-ils lors du délaminage de plaques à circuit imprimés ou comment la formation de mousse d'un matériau synthétique a lieu ? Le couplage de la TMA avec l'analyse des gaz (MS ou IRTF) permet une rapide explication des variations

des dimensions générées par les processus de décomposition ou une optimisation du procédé de transformation en mousse. Le TMA/SDTA840 du système **STAR** de METTLER TOLEDO a été relié à un spectromètre de masse Inficon Thermostar QMS (masse 1-300) par l'intermédiaire d'un capillaire en quartz chauffé, de manière analogue à celle pratiquée habituellement pour le couplage TGA-MS [1].

Délaminage et décomposition d'une plaque à circuits imprimés

Les plaques à circuits imprimés (PCB, Printed Circuit Board), constituées d'une matrice en résine époxy renforcée d'un tissu de fibres de verre, sont souvent employées comme supports de composants

électroniques.

L'évolution de la dilation d'échantillons découpés à l'emporte-pièce (diamètre : 4 mm, épaisseur : 1.683 mm) a été mesurée à l'aide d'une sonde de mesure sphérique, la force appliquée étant de 0,05 N. Après un prétraitement jusqu'à 100 °C, les échantillons sont chauffés de 30 °C à 650 °C, à une vitesse de 20 K/min sous un balayage d'azote de 10 ml par minute. Comme le révèle la courbure de la courbe TMA de la figure 1, la plaque à circuits imprimés présente une transition vitreuse à 92 °C. Le soudain changement dans la dimension de l'échantillon selon l'axe z à des températures au-dessus de 320 °C montre le délaminage de l'échantillon. Le processus est simultanément suivi avec

la spectroscopie de masse. La plaque à circuits imprimés émet des ions de fragmentation à m/z 79 et 94. Ces valeurs peuvent être facilement attribuées au brome et au bromure de méthyle, c'est-à-dire aux produits de décomposition du tétrabromobisphénol A (TBBA, agent ignifuge). Les produits de réaction contenant du brome sont déjà détectés après la transition vitreuse. La forte augmentation des gaz de décomposition contenant du brome à partir de 330 °C montre également l'origine du début du délaminage.

Transformation en mousse d'une poudre de polymère

Les granulés synthétiques contenant du gaz dissout ou un combustible chimique présentent des propriétés particulières lorsqu'ils sont soumis à la chaleur. L'augmentation de la pression de vaporisation du combustible et le ramollissement du polymère engendrent une importante augmentation du volume dans la plage de température entre 80 et 190 °C. L'augmentation du volume peut être facilement mesurée avec la TMA.

Un creuset en oxyde d'aluminium de 150 μ l est rempli de 3 à 4 mg de poudre couverte d'un disque en verre quartzé de 6 mm de diamètre. Une sonde de mesure sphérique, de 3 mm de diamètre, applique sur le disque une charge de 0,01 N. Les échantillons sont chauffés de 50 à 400 °C à une vitesse de 15 K/min.

La mesure TMA est représentée sur la figure 2. La transformation en mousse est mesurée par la soudaine augmentation du signal qui atteint son maximum à 142 °C. L'augmentation maximale de volume est de 6000 % environ (avec le dispositif de mesure choisi et la force appliquée par la sonde de mesure, de 0,01 N). La mousse « s'écroule » aux températures supérieures à 150 °C, en raison de la poursuite du ramollissement. Comme le montre les courbes MS, la décomposition du polymère se produit à une température supérieure à 240 °C.

Le type de combustible a été identifié par le signal MS m/z 43, qui est simultané au début de la dilatation mesurée en TMA. Cet ion de fragmentation indique que le combustible en présence est le isopentane. Des informations sur le polymère ont été obtenues par l'exploitation des modèles de fragmentation à températures élevées. On peut déduire de l'évolution de la décompo-

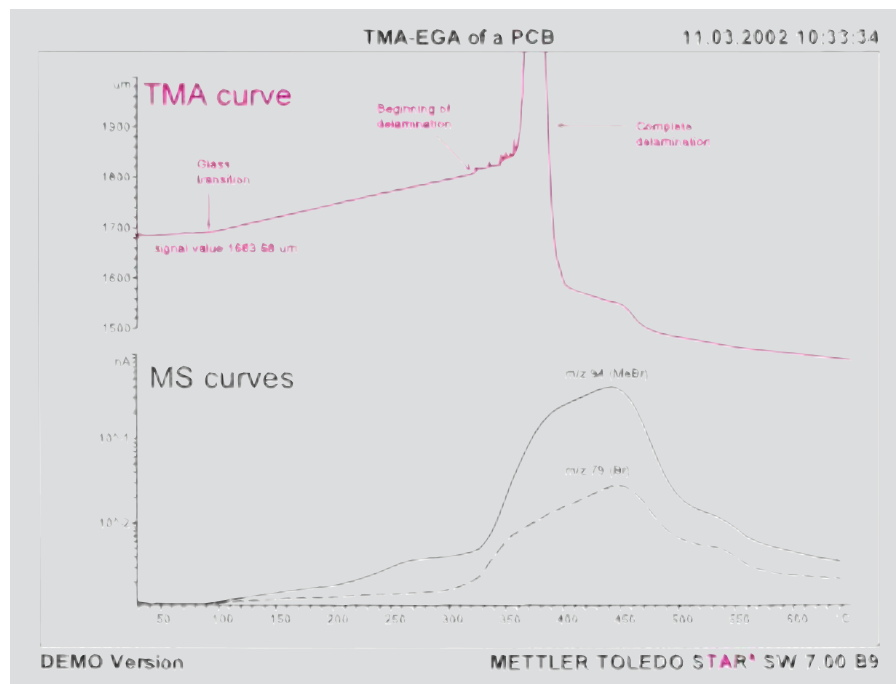


Figure 1: Courbes TMA et MS d'une plaque à circuits imprimés jusqu'à la température de 650 °C. L'évolution des ions de fragmentation m/z 79 et 94, caractéristiques du brome et du bromure de méthyle est également tracée.

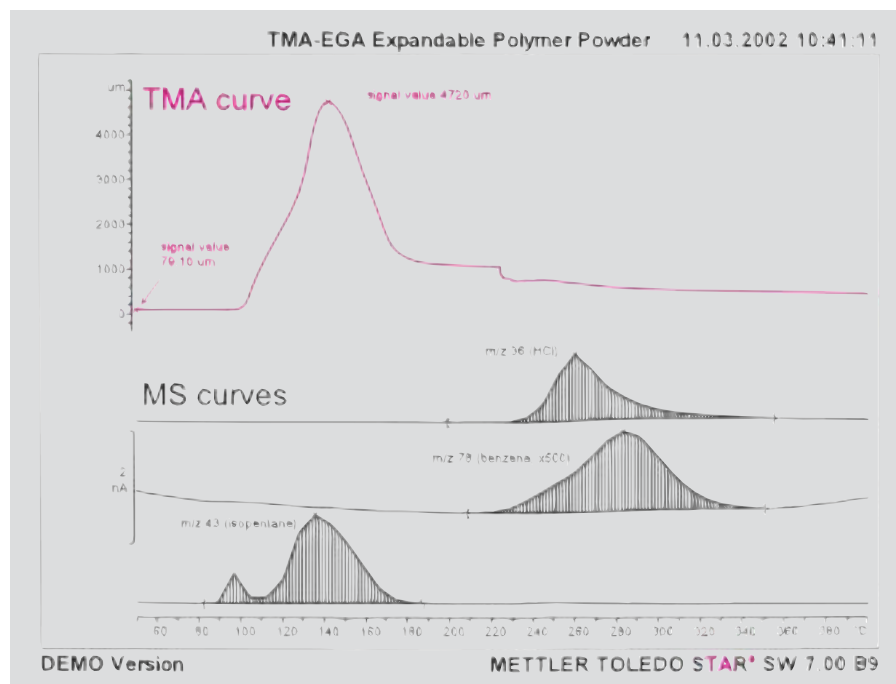


Figure 2: Courbes TMA et MS d'une poudre de polymère transformable en mousse. Les ions de fragmentation m/z 36, 43 et 78 correspondent respectivement au HCl, isopentane et benzène. m/z 78 a été multiplié par 500 pour une meilleure visualisation.

sition qu'il s'agit d'un copolymère thermoplastique, d'un mélange de chlorure de vinyle (HCl m/z 36) et de styrène (benzène m/z 78) par exemple.

Conclusion

Les possibilités d'application du couplage de l'analyse thermomécanique et de la spectroscopie de masse ont été démontrées à l'aide de l'étude d'une plaque à circuits imprimés et d'un copolymère transformable en mousse. L'évolution des dimensions des échantillons a été corrélée avec le dé-

gagement des substances gazeuses. Des informations sur la composition des échantillons ont été obtenues par la spectroscopie de masse. La combinaison de la TMA et de la MS est particulièrement bien adaptée à l'étude de l'influence de la température sur les variations soudaines de volume et à l'étude de leur origine.

Bibliographie

- [1] *Evolved Gas Analysis, Collected Applications for Thermal Analysis, Mettler-Toledo GmbH (2001) Seite 5 ff.*

Exhibitions, Conferences and Seminars - Veranstaltungen, Konferenzen und Seminare

6th International Conference on Pharmacy and

Applied Physical Chemistry

May 26-30, 2002

Ascona, Switzerland

AFCAT (Association de Calorimétrie et d'Analyse Thermique)

May 27-29, 2002

Paris, France

7th LAEHNWITZSEMINAR on CALORIMETRY and

17th IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics

28.07-02.08, 2002

Rostock, Germany

ESTAC 8

August 25-29, 2002

Barcelona, Spain

MATERIAUX 2002

October 21-25, 2002

Tours, France

EXPOQUIMIA

November 26-30, 2002

Barcelona, Spain

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

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

Frau Esther Andreato, METTLER TOLEDO GmbH, Schwerzenbach, Tel.: ++41 1 806 73 57, Fax: ++41 1 806 72 40, e-mail: esther.andreato@mt.com

Courses/Kurse:

TMA-DMA/SW Basic (Deutsch) 16. September 2002

TMA-DMA/SW Basic (English) September 23, 2002

TGA (Deutsch) 17. September 2002

TGA (English) September 24, 2002

DSC Basic (Deutsch) 18. September 2002

DSC Basic (English) September 25, 2002

DSC Advanced (Deutsch) 19. September 2002

DSC Advanced (English) September 26, 2002

SW Advanced (Deutsch) 20. September 2002

SW Advanced (English) September 27, 2002

Seminare:

Einführung in die Thermische Analyse

25. November 2002 Greifensee

Der Glasübergang – die Kerngrösse amorpher Stoffe

26. November 2002 Greifensee

Validierung und CFR21 Part11

27. November 2002 Greifensee

Infoseminar:

SETA2002 Infoday TA: Thermische Analyse in Forschung und Qualitätssicherung

04. Juni 2002 Greifensee

TA-Kundenkurse und Seminare (Deutschland)

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

Kundenkurse und Workshops:

Branchenworkshop: "TA & spektroskopische Methoden bei der Entwicklung und Qualitätssicherung von Kunststoffen"

22/23.10.2002 Giessen (DE)

Workshop: "Interpretation thermoanalytischer Kurven"

24.10.2002 Giessen (DE)

DSC-Workshop 29/30.10.2002 Giessen (DE)

TG-Workshop

31.10/01.11.2002 Giessen (DE)

Fachseminare:

Thermische Analyse in der pharmazeutischen Forschung und Produktion

06. Juni 2002 München (DE)

Thermoanalytische und spektroskopische Methoden an Kunststoffen,

Veranstaltung von METTLER TOLEDO und Thermo Nicolet

20. Juni 2002 Frankfurt/M. (DE)

Cours et séminaires d'Analyse Thermique en France

Renseignements et inscriptions par Christine Fauvarque, METTLER TOLEDO S.A., Viroflay, Tél.: ++33 1 3097 1439, Fax: ++33 1 3097 1660

Cours clients :

TG et logiciel **STAR^e** 15 octobre 2002 Viroflay (France)

DSC avancé et logiciel **STAR^e** 17 octobre 2002 Viroflay (France)

DSC et logiciel **STAR^e** 16 octobre 2002 Viroflay (France)

TMA et logiciel **STAR^e** 18 octobre 2002 Viroflay (France)

Journées d'information :

Journée d'information 11 juin 2002 Lyon (France)

Journée d'information

11 septembre 2002 Paris Nord (France)

Séminaires :

L'analyse thermique et les techniques de couplage TGA-IRTF

TGA-SM, TGA-GCMS, UVDSC, 1 journée complète

14 octobre 2002 Paris

Cours et séminaires d'Analyse Thermique en Belgium

Renseignements et inscriptions par Pat Hoogeras, N.V. METTLER TOLEDO S.A., Zaventem, Tél.: ++32 2 334 02 09, Fax: ++32 2 334 03 34

Workshops:

Combined techniques - basics and applications of TGA-MS and TGA-FTIR

June 3, 2002

Kinetics - basics and the application of kinetics to crystallization and reactions

October 24, 2002

ADSC - basics and the application of temperature modulated techniques such as ADSC, IsoStepTM, SSA, ...

October 25, 2002

Infoday:

DMA and Elastomers - introduction of the new METTLER TOLEDO DMA/SDTA861^e and applications on Elastomers October 28, 2002

TA Customer Courses and Seminars in the Netherlands

Voor verdere informatie kunt U kontakt opnemen met: Hay Berden, 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 02 333 321, Fax: ++39 02 356 2973, E-mail: simona.ferrari@mt.com

Corsi per Clienti:

DSC base	4 Giugno, 17 Settembre 2002	Novate Milanese
DSC avanzato	5 Giugno, 18 Settembre 2002	Novate Milanese
TGA	6 Giugno, 19 Settembre 2002	Novate Milanese
TMA	7 Giugno, 20 Settembre 2002	Novate Milanese

Cursos y Seminarios de TA en España

Para detalles acerca de los cursos y seminarios, por favor, contacte con:

Francesc Catala, Mettler-Toledo S.A.E., Tel: ++34 93 223 76 00, E-Mail: francesc.catala@mt.com

Seminario de aplicaciones TA:	Madrid, Mayo 22	Seminario de aplicaciones TA:	Barcelona, Mayo 29
Seminario para usuarios STAR ^e :	Madrid, Mayo 23	Seminario para usuarios STAR ^e :	Barcelona, Mayo 30

TA Customer Courses and Seminars for Sweden and the Nordic countries

For details of training courses and seminars please contact:

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

TA Customer Courses and Seminars in the UK

For details of training courses and seminars please contact:

Rod Bottom, METTLER TOLEDO Ltd Leicester, Tel: ++44 116 234 5025, Fax: ++44 116 236 5500

TA Customer Courses and Seminars in the USA and Canada

Basic Thermal Analysis Training based on the STAR^e System Versions 6 and 7 is being offered in California and at the Columbus, Ohio Headquarters. The training includes lectures and hands-on workshops.

For information contact: Jon Foreman at +1 614 438 4687, fax: +1 614 438 4693 or by e-mail: jon.foreman@mt.com

TA Customer Training October 9-10, 2002 Columbus (OH)

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

For information on dates please contact:

Malaysia: Ricky Tanat at ++603 78455773, fax: 603 78458773

Thailand: W. Techakasembundit at ++662 7230336, fax: 662 7196479

Singapore: Edwin Ho at ++65 8900011, fax: 65 8900013

Or SEA regional office: Soosay P. at ++603 78455373, fax: 603 78453478

TA Customer Courses and Seminars in Japan

For details of training courses and seminars please contact:

Yasushi Ikeda at METTLER TOLEDO Japan, Tel.: ++81 3 5762 0606; Fax: ++81 3 5762 0971

TA Customer Training	August 27-29, 2002	Tokyo & Osaka Service Center
Infoday Seminar	October 29, 2002	Tokyo Technical Center
Infoday Seminar	November 1, 2002	Osaka Branch

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

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

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

Editorial team

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



Dr. J. Schawe,
Physicist



Dr. R. Riesen,
Chem. Engineer



J. Widmann,
Chem. Engineer



Dr. M. Schubnell,
Physicist



C. Darribère,
Chem. Engineer



Dr. M. Wagner,
Chemist



Dr. D. P. May,
Chemist



Ni Jing
Chemist



Urs Jörimann
Electr. Engineer

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

Layout and Production

Promotion & Dokumentation Schwerzenbach, Walter Hanselmann ME-51710181

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