

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

Cher client

C'est avec plaisir que nous vous communiquons que l'année 2001 a été une nouvelle fois satisfaisante pour METTLER TOLEDO. La croissance dans le domaine de l'analyse thermique a encore été supérieure à celle de la moyenne du marché. C'est une grande satisfaction pour nous que de plus en plus de clients proposent des exemples d'applications pour la publication dans le UserCom.

14

Interprétation des courbes de TMA

Georg Widmann

Artéfacts

Les artéfacts qu'on peut rencontrer en analyse thermomécanique résultent essentiellement des causes suivantes :

- Lorsque la sonde exerce une très faible force de pression sur un échantillon relativement dur ou sur la lamelle de verre en quartz recouvrant l'échantillon, elle peut commencer à sauter, ceci est révélé par l'importance du bruit de fond ou par des pics ($\geq 0.5 \mu\text{m}$). Remède : poser la TMA sur une table en pierre avec amortissement des vibrations s'il s'agit de vibrations du bâtiment ; sinon augmenter la force de mesure à 0,01 N au minimum.
- Les échantillons ayant des faces non parallèles, c.-à-d. cunéiformes, engen-

drent des artéfacts en escalier résultant du glissement par palier de la sonde.

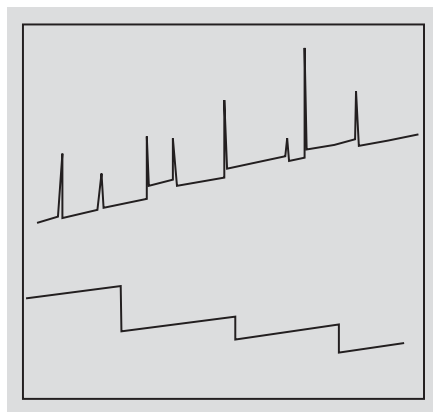


Figure 1 : Artéfacts TMA générés par une sonde instable (courbe du haut) et par un échantillon cunéiforme (courbe du bas).

Sommaire

Conseils TA

- Interprétation des courbes de TMA

Applications

- Détermination de la chaleur spécifique de la substance sèche d'échantillons humides à l'aide de la DSC modulée (ADSC)
- Etude de la stabilité thermique du CN_x par TGA/MS
- Optimisation des conditions de mesure en DSC
- Suivi du durcissement de résines aminées à l'aide de la TGA-MS et de la TGA-FTIR
- Exploitation reproductible des mesures DSC : transition vitreuse suivie d'une réaction chimique
- Rapide analyse thermogravimétrique du charbon

Conseils

- Mesure avec couplage TGA-FTIR et TGA-MS

Dates

Conditions expérimentales

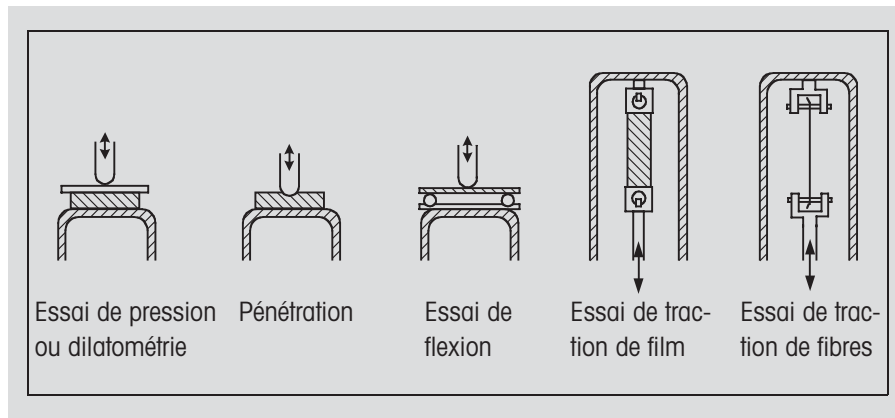


Figure 2: Dispositifs de mesures usuels en TMA : essai de pression ou dilatométrie, pénétration, essai de flexion, essai de traction de film, essai de traction de fibres. Dans les trois premiers dispositifs, la sonde - en général munie d'une pointe sphérique de 3 mm de diamètre - exerce une pression sur l'échantillon du haut vers le bas. Dans les deux autres dispositifs, la sonde tire vers le bas. La force peut être définie à une valeur comprise entre 0,001 et 1 N.

Mesures dilatométriques pour la détermination des coefficients de dilatation thermique. Elles sont réalisées avec une faible force de compression ou de traction afin de ne pas déformer l'échantillon. La contrainte de compression (force par unité de surface) est maintenue faible par l'application d'une force aussi petite que possible (0,01 N par exemple) sur une grande surface d'échantillon (lamelle de verre en quartz entre l'échantillon et la pointe sphérique de la sonde).

Étant donné que pratiquement toutes les substances ont un coefficient de dilatation positif, une courbe de dilatométrie augmente plus ou moins avec la température, excepté lors d'un retrait de l'échantillon en raison des contraintes internes et de l'orientation.

Mesures TMA proprement dites : elles sont effectuées avec une force de mesure plus importante, de 0,5 N par exemple. Dispositifs de mesure usuelles : pénétration ou essai de flexion. Le but de telles mesures est de déterminer la déformation de l'échantillon sous une sollicitation. Une pointe sphérique, dont une très petite surface est initialement en contact avec l'échantillon, est très souvent employée pour les essais de pénétration. Lors du ramollissement de l'échantillon, la sonde pénètre de plus en plus dans celui-ci et la surface de contact (calotte sphérique) augmente fortement.

Le caractère plutôt dilatométrique ou de TMA pure d'une mesure dépend de la force appliquée d'une part et de la rigidité de

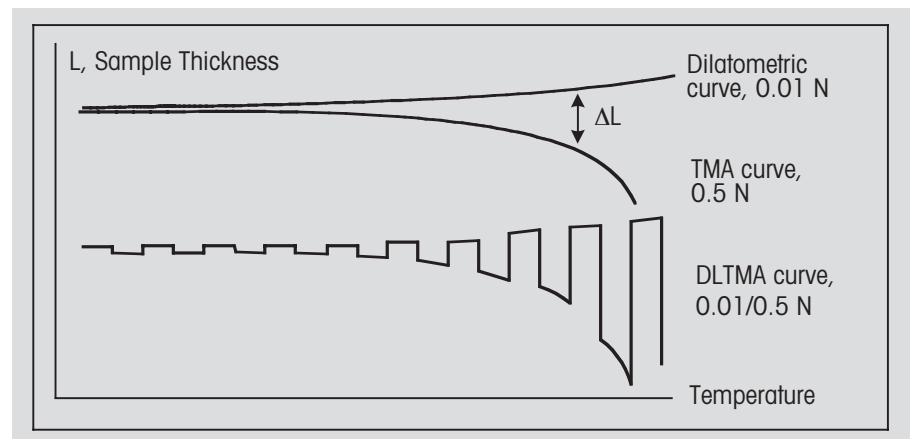


Figure 3: La courbe de dilatométrie (mesurée avec une contrainte en compression négligeable) augmente en raison de la dilatation thermique de l'échantillon avec la température. La courbe TMA avec une contrainte importante en compression montre la pénétration de la sonde sphérique lors du ramollissement. La DLTMA permet de mesurer les deux courbes quasiment par segment.

l'échantillon, qui joue un rôle essentiel, d'autre part. Ainsi, un cristal de quartz génère une courbe de dilatométrie, même avec une force de 0,5 N, sans signe de déformation de l'échantillon. Si l'on mesure par contre une substance organique - un peu de graisse alimentaire par exemple entre des lamelles de quartz - avec une force de 0,01 N sur la plage de fusion, seule la dilatation à l'état solide est visible. La rigidité de la substance s'effondre à la fusion et le fluide est déformé, même sous l'application d'une force très faible. Dans le cas des métaux, une force plus élevée, de 0,5 N par exemple, est nécessaire pour comprimer le fondu car la couche superficielle d'oxyde doit être également déformée.

Mesures DLTMA, c'est-à-dire mesures TMA avec sollicitations cycliques : elles permettent lors d'un choix judicieux des deux forces l'obtention d'une courbe en

partie dilatométrique pendant la sollicitation faible et en partie TMA pénétrométrique pendant la sollicitation élevée. La transition est toutefois fortement temporisée par les processus de relaxation, en particulier pour les polymères, étant donné que les échantillons viscoélastiques présentent un comportement dépendant du temps.

Les courbes TMA sont généralement mesurées avec un programme dynamique de température et une vitesse comprise entre 2 et 10 K/min, souvent de 5 K/min.

La mesure n'est généralement pas poursuivie jusqu'à la décomposition de l'échantillon (encrassement du porte-échantillon par les produits de décomposition fondus ou formant de la mousse).

Interprétation

Effets des transformations physiques TMA

Le comportement à la fusion est mesuré par exemple avec une force de 0,5 N et une vitesse de 5 K/min, l'échantillon étant généralement placé entre deux lamelles de verre en quartz. Plus l'échantillon est petit, plus le temps de fusion est court, la phase liquide formée est donc comprimée plus tôt et plus rapidement. Le départ correspond au point de fusion des petits échantillons (fig. 4a).

Les échantillons plats tels que les films synthétiques ou les revêtements de surface peuvent être aussi directement mesurés avec la sonde sphérique. La sonde traverse entièrement le fondu lors de la fusion. Les polymères semicristallins sont lentement comprimés entre les deux lamelles de verre en quartz lors de la fusion, car

leur fondu est très visqueux (fig. 4b). Un élastomère avec réticulation tridimensionnelle (PE, PE-X réticulé), comprimé par une importante contrainte à la compression, est stable et n'est pas pressurisé. Lors du refroidissement d'un échantillon fondu, il n'y a aucun effet TMA, car le fondu a été comprimé. Exception : le PE réticulé cristallise avec perte de volume. Les polymères amorphes ayant tendance à cristalliser montrent une cristallisation dite à froid lors d'une montée en température (fig. 4c). Les transformations solides-solides (polymorphie) peuvent être détectées car elles sont liées à des variations de dimension (forte dépendance de l'orientation). Un monocristal est de préférence mesuré avec une sonde de 1 mm² (fig. 4d).

TMA lors de la transition vitreuse

Une des mesures TMA les plus fréquentes est la détermination de la température de transition vitreuse.

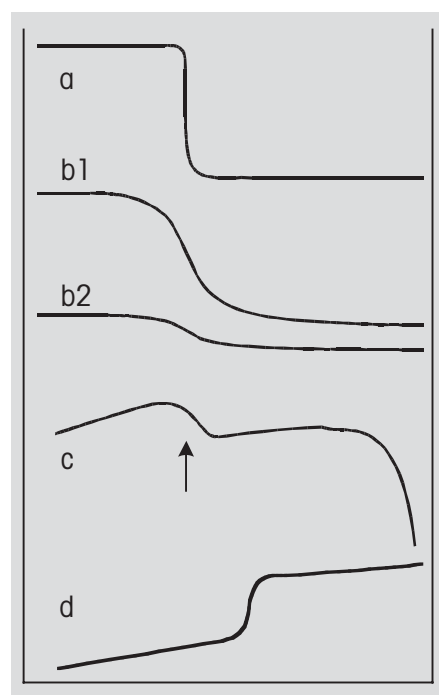


Figure 4: Courbes TMA classiques de transformation
a: Fusion avec ou sans décomposition.
b1: Fusion des polymères semicristallins avec une large plage de fusion.
b2: Le PE-X réticulé ne devient pas liquide.
c: La cristallisation à froid (flèche) peut être mesurée grâce à la variation de volume. L'échantillon fond ensuite.
d: Polymorphie: transformation solide-solide.

Le coefficient de dilatation augmente fortement lors de la transition vitreuse, la pente de la courbe dilatométrique est donc nettement plus importante lors de la transition (fig. 5a).

En particulier lors de la première montée en température d'un nouvel échantillon, la courbe présente des variations typiques lors de la transition vitreuse : relaxation de volume et des contraintes, effets de dessiccation ou effet résultant de la pénétration d'un corps étranger dans l'échantillon ramolli (grains de poussière) (fig. 5b, c). Dans le cas de mesures de pénétrométrie, la sonde sphérique est directement posée sur l'échantillon et pénètre de plus en plus dans celui-ci lors de la transition vitreuse (fig. 5d).

La sonde ne peut pratiquement pas pénétrer dans les composites fortement chargés, par exemple renforcés de fibres de carbone. De tels matériaux doivent être mesurés dans un dispositif de flexion sous une force de 0,5 N par exemple (fig. 5e).

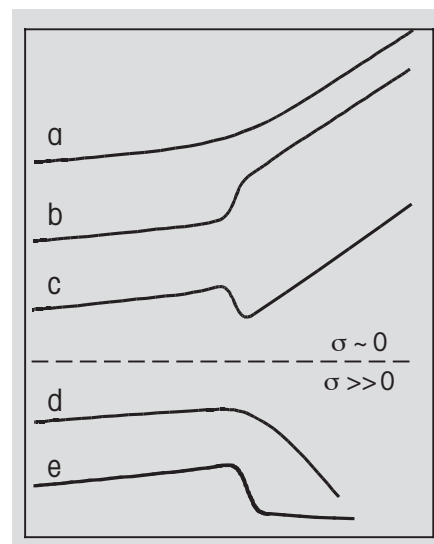


Figure 5: Transition vitreuse en TMA (a...c mesures de dilatométrie avec une très petite contrainte en compression σ).

a: Transition vitreuse idéale à partir de l'augmentation du coefficient de dilatation
b: Gonflement de l'échantillon lors de la transition vitreuse
c: Retrait de l'échantillon lors de la transition vitreuse
d: Transition vitreuse déterminée par pénétrométrie
e: La mesure en flexion permet de déterminer la T_g de polymères fortement chargés, qui ne montrent pratiquement pas d'effets dans les autres types de mesure.

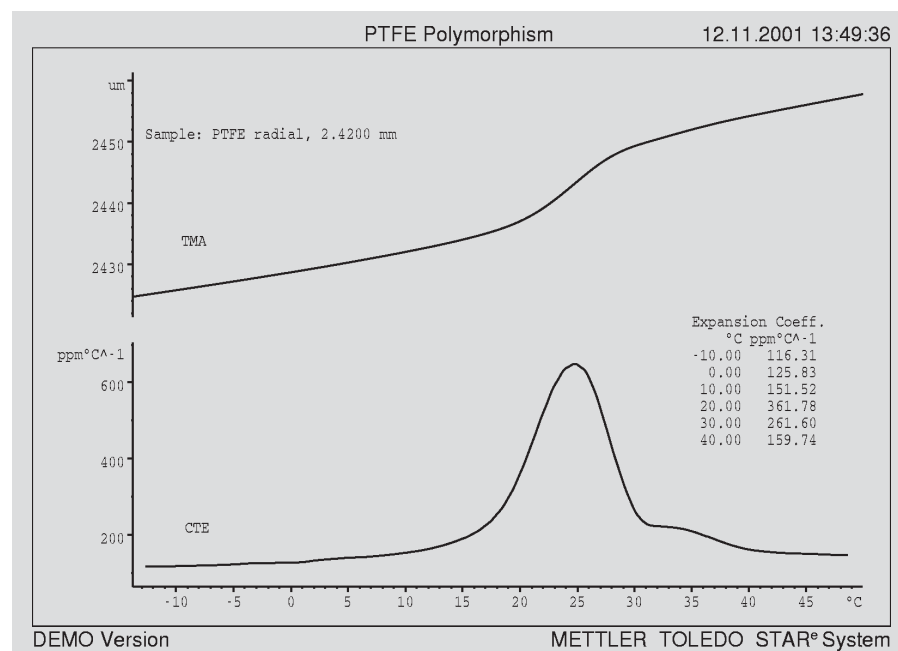


Figure 6: Dilatation thermique du PTFE. La transition solide-solide vers 25 °C engendre une dilatation supplémentaire. Conditions expérimentales : vitesse de chauffe 5 K/min, force 0,05 N; une lamelle de verre en quartz entre l'échantillon et la pointe sphérique répartit régulièrement la force. La courbe du bas représente l'évolution du coefficient de dilatation α .

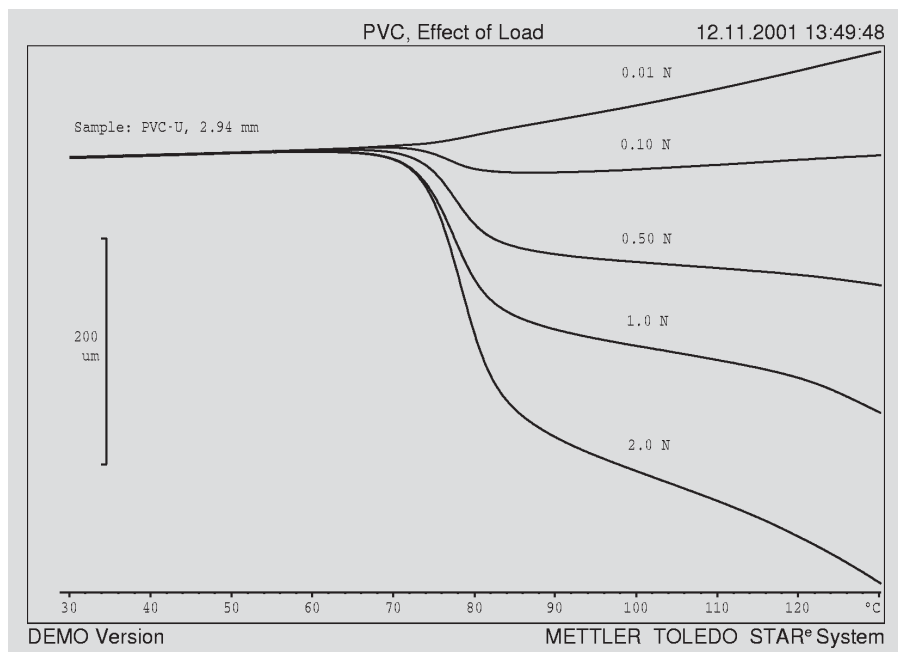


Figure 7: Transition entre les mesures TMA de dilatométrie pure et de pénétrométrie illustrée par la mesure d'un échantillon de PVC-U. Vitesse de chauffe 5 K/min, diamètre de la pointe sphérique 3 mm. Les débuts des effets sont pratiquement indépendants de la force appliquée.

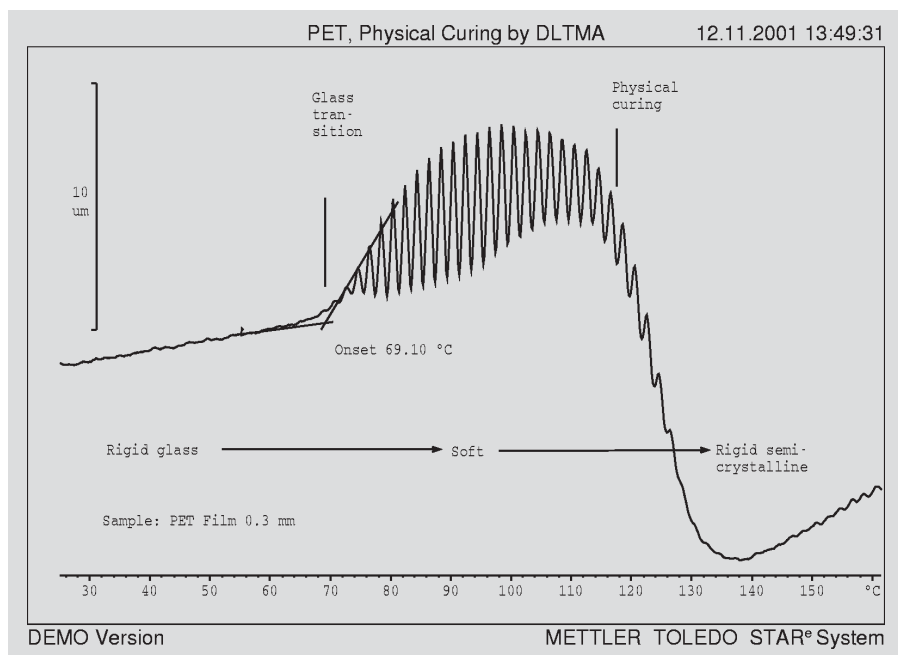


Figure 8: La courbe DLTA du polyéthylène téréphthalate met en évidence la transition vitreuse à 70 °C par l'augmentation de l'amplitude (= diminution du module) d'une part et la cristallisation à 120 °C environ (augmentation du module, diminution de l'épaisseur en raison de l'augmentation de la densité) d'autre part.

Réactions chimiques

Les mesures TMA portent essentiellement sur les réactions superficielles, la dégradation thermique ou par oxydation des revêtements superficiels par exemple. La hauteur du palier correspond à l'épaisseur de

la couche lorsque la décomposition est totale (fig. 9a). Les cendres, les charges anorganiques et les matériaux fibreux restent éventuellement. Les échantillons organiques se décomposent parfois avec formation de mousse. Certains additifs génèrent

également l'expansion en mousse des polymères qui ramollissent. Dans de tels cas, on s'intéresse souvent à l'augmentation du volume. Ces échantillons sont mesurés de préférence dans un creuset avec un couvercle approprié. La mousse s'effondre après l'expansion maximale.

Un délaminage des matériaux stratifiés se produit lors de la décomposition de la résine, provoqué par les produits de décomposition gazeux qui font gonfler les différentes couches.

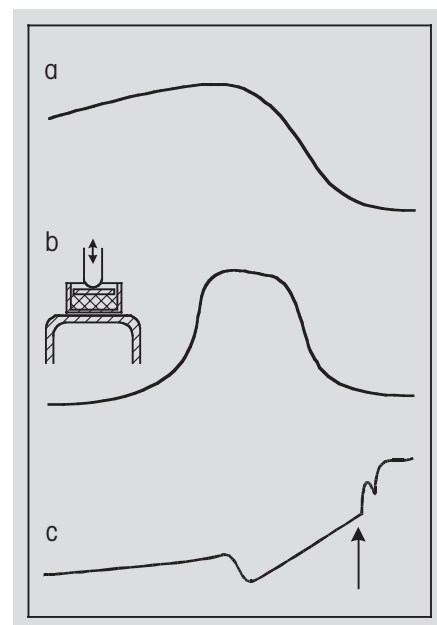


Figure 9:

- a: Décomposition d'échantillons organiques, par exemple de revêtements superficiels,
- b: Cet échantillon forme lors de la montée en température une mousse volumineuse qui s'effondre ensuite,
- c: Délaminage d'un matériau stratifié (flèche).

Conclusion

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

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

Détermination de la chaleur spécifique de la substance sèche d'échantillons humides à l'aide de la DSC modulée (ADSC)

Dr. Markus Schubnell, Dr. Jürgen E. K. Schawe

Introduction

Les échantillons étudiés par analyse calorimétrique différentielle (DSC) contiennent souvent une humidité résiduelle (c.-à-d. un solvant résiduel). Une mesure en DSC conventionnelle avec un creuset ouvert révèle un large pic endothermique d'évaporation. De tels pics sont superposés à d'autres phénomènes thermiques et rendent l'exploitation plus difficile. Les solvants résiduels peuvent de plus avoir une influence sur d'autres effets thermiques. L'humidité résiduelle peut ainsi agir comme un plastifiant et déplacer la transition vitreuse vers les basses températures. La DSC modulée en température (ADSC) permet de différencier l'évaporation de l'humidité résiduelle des autres effets thermiques. Dans cette technique, une modulation sinusoïdale de la température est superposée à un programme de température linéaire, ce qui génère un flux de chaleur également de forme sinusoïdale. L'analyse de cette courbe de flux de chaleur modulé permet de séparer les effets superposés. Cet article montre à titre d'exemple un procédé possible pour une substance pharmaceutique active avec une humidité résiduelle.

Conditions expérimentales

Un appareil DSC822^e, équipé d'un Intra-cooler, a été employé. Le programme de température choisi est : vitesse de chauffe linéaire : 1 K/min, amplitude de la température : 0,5 K et période : 48 s. L'échantillon étudié est un mélange séché par pulvérisation de 2 agents pharmaceutiques actifs amorphes et incompatibles, avec un

taux résiduel d'humidité de 8 % environ. Les échantillons ont été mesurés dans des creusets hermétiquement fermés, à atmosphère autogénérée et dans des creusets ouverts. L'atmosphère autogénérée a été obtenue avec l'emploi d'un couvercle en aluminium perforé d'un trou de 50 µm.

mesure avec le creuset fermé (courbe a) a été prise comme ligne de base). Les mesures effectuées avec le TGA/SDTA851^e ont révélé une perte de poids entre la température ambiante et 150 °C de 8,4 % environ (voir figure 2). Compte tenu du poids initial pour l'essai DSC avec creuset ouvert

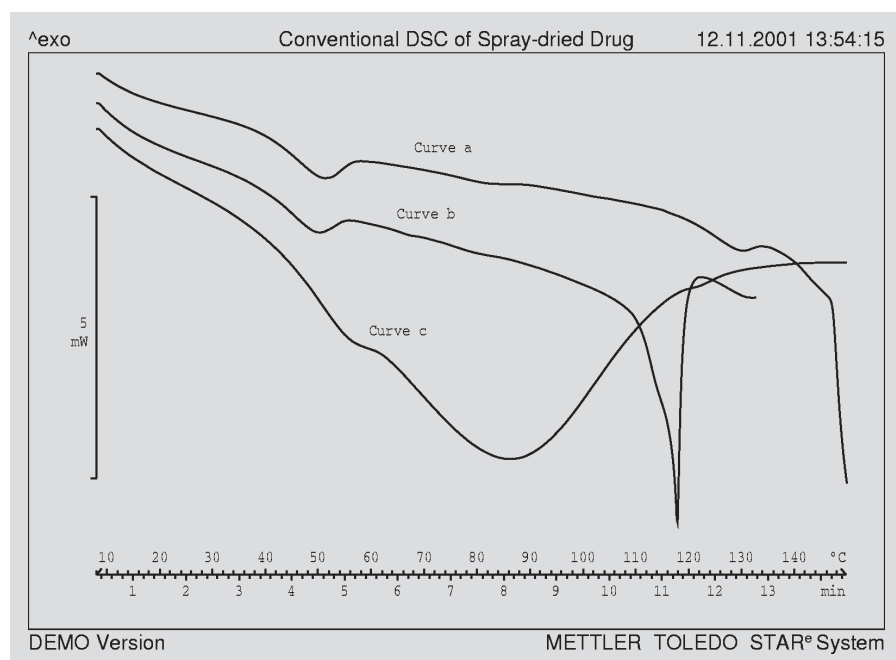


Figure 1 : Mesures conventionnelles DSC d'un agent actif pharmaceutique séché par pulvérisation dans différentes conditions expérimentales (courbe a : creuset hermétiquement fermé ; courbe b : creuset avec couvercle percé d'un trou de 50 µm ; courbe c : creuset ouvert) ; masse approximative de l'échantillon : 5 mg ; vitesse de chauffe : 10 K/min.

La figure 1 montre les résultats des mesures DSC conventionnelles avec une vitesse de 10 K/min. La courbe obtenue avec le creuset ouvert (courbe c) présente un large pic d'évaporation dans la plage de température entre 10 °C et 120 °C, dont la surface totale se monte à 1214 mJ environ (la

(5,652 mg), l'enthalpie d'évaporation rapportée au poids est de 2557 J/g, ce qui est en bonne corrélation avec l'enthalpie d'évaporation de l'eau (2400 J/g). On peut donc en conclure que l'eau libérée est faiblement liée au substrat et que la perte de poids résulte de l'évaporation de l'eau absorbée.

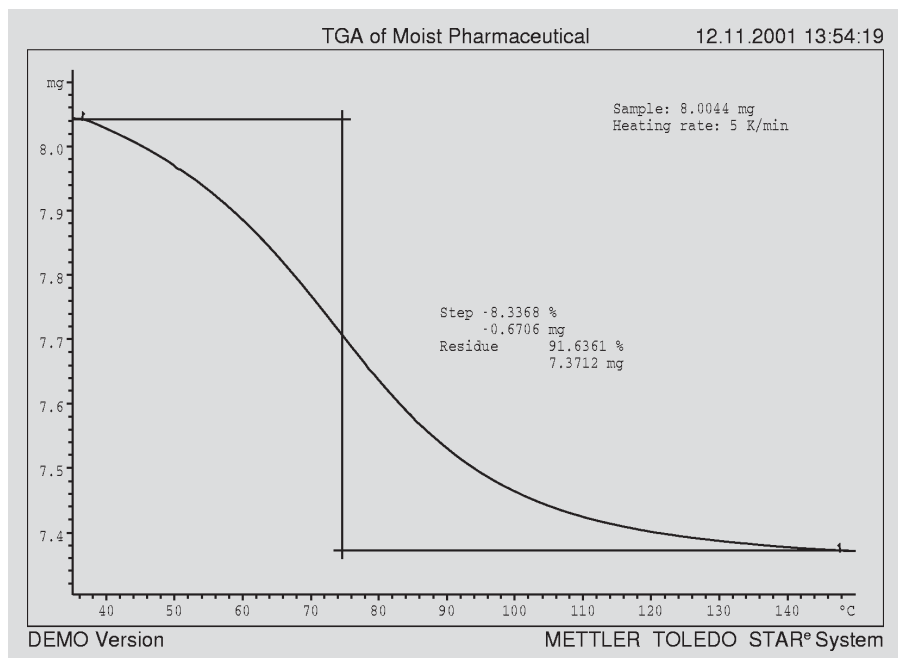


Figure 2: Courbe TGA de l'échantillon humide ; masse de l'échantillon 8,004 mg ; vitesse de chauffe 5 K/min.

La courbe a été obtenue à partir de la mesure de l'échantillon dans un creuset hermétiquement fermé. La forte chute au dessus de 140 °C résulte de la rapide libération de la vapeur d'eau lors de l'éjection du couvercle du creuset provoquée par la forte pression interne. Les deux pics endothermiques à 50 °C et à 130 °C ne peuvent pas être immédiatement interprétés. Sous atmosphère autogénérée (courbe b), le processus d'évaporation se rapproche du point d'ébullition. La courbe, comme celle obtenue avec le creuset hermétiquement fermé, présente un pic endothermique à 50 °C. Ce pic se déplace vers une température légèrement plus élevée dans la courbe obtenue avec le creuset ouvert. Etant donné que le taux d'humidité dans le creuset ouvert est légèrement inférieur à celui présent dans le creuset fermé ou sous atmosphère autogénérée en raison de l'évaporation, nous en déduisons que le taux d'humidité a une influence sur la position de cet effet.

La figure 3 présente les résultats des essais modulés en température. Le flux total de chaleur ("Total heat flow") correspond aux courbes de DSC conventionnelle. Des expériences ont été également effectuées avec des creusets ouverts (courbes a et d) et sous atmosphère autogénérée (courbes b et c). La vitesse de chauffe moyenne étant dans ce cas 10 fois plus petite, les courbes

sont décalées vers des températures inférieures. Aucun pic autre que celui de l'évaporation n'est révélé sur la courbe obtenue avec le creuset ouvert. Un effet endothermique à 55 °C environ est visible sur la courbe de la mesure effectuée sous atmosphère autogénérée, il est superposé d'un large pic d'évaporation. La composante périodique du flux de chaleur en DSC modulée en température per-

met d'obtenir la capacité calorifique, représentée dans la partie inférieure de la figure 3. Sous atmosphère autogénérée, on détecte des transitions vitreuses à 54 °C et à 132 °C. La courbe obtenue avec le creuset ouvert révèle par contre tout d'abord une légère diminution de la capacité calorifique résultant du processus d'évaporation suivie d'une transition vitreuse à 107 °C et à 137 °C. L'humidité résiduelle agit donc comme un plastifiant : sous une atmosphère autogénérée, c.-à-d. dans l'échantillon humide, la transition vitreuse est à 54 °C, la température de transition vitreuse du même composant dans l'échantillon sec est par contre de 107 °C. Les transitions vitreuses à 137 °C (dans le creuset ouvert) ou à 132 °C (en atmosphère autogénérée) proviennent d'un deuxième composant amorphe de l'échantillon initial. La différence dans les deux transitions vitreuses peut également être expliquée par la différence dans les taux d'humidité. Celle-ci est néanmoins nettement inférieure car le taux d'humidité dans cette plage de température est plus petit (0,65 %, voir figure 6). En conclusion, les petits effets thermiques, également détectés en DSC conventionnelles (voir figure 1) correspondent donc aux pics de l'enthalpie de relaxation lors de la transition vitreuse.

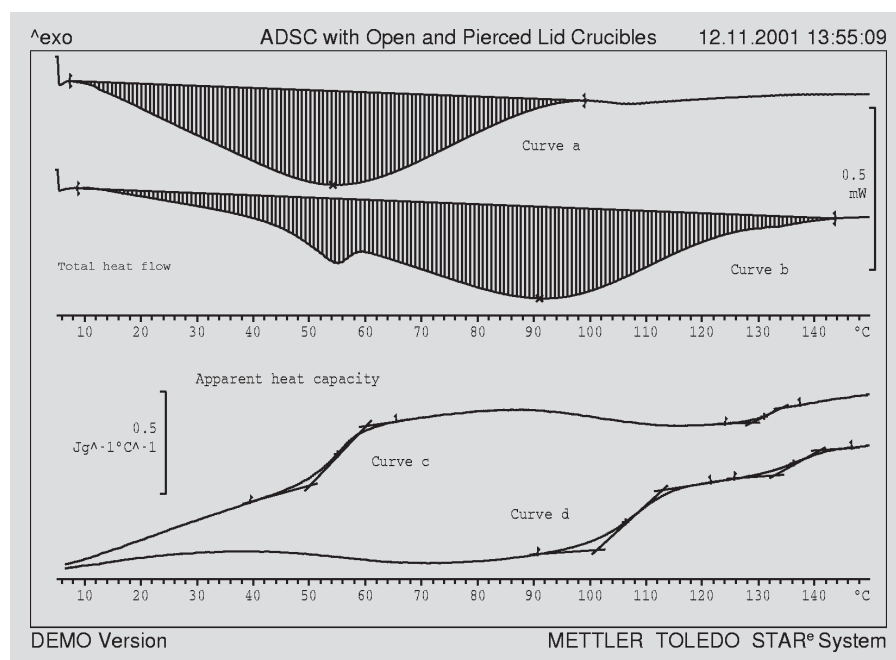


Figure 3: Flux total de chaleur et capacité calorifique apparente d'une mesure modulée en température avec un creuset ouvert (courbes a et d) et sous atmosphère autogénérée (courbes b et c). Vitesse de chauffe 1 K/min, période 48 s, amplitude 0.5 K.

Détermination quantitative de la capacité calorifique

Le flux de chaleur Φ dans un échantillon humide peut être décrit par

$$\Phi = c_v m_v \beta + c_s m_s \beta + \frac{dm_v}{dt} \cdot \Delta h_e + \xi \quad (1)$$

où c_v et c_s sont les chaleurs spécifiques respectivement du composant volatil et de l'échantillon sec, m_v et m_s les masses du composant volatil et de l'échantillon sec, β la vitesse de chauffe, Δh_e la chaleur spécifique d'évaporation et où ξ décrit les autres effets thermiques possibles. Si l'on pose par hypothèse que la valeur de ξ est négligeable par rapport au pic d'évaporation, l'équation 1 peut être simplifiée à :

$$\Phi \approx \frac{dm_v}{dt} \cdot \Delta h_e + \Phi_b(t) = \Phi_v + \Phi_b \quad (2)$$

où Φ_v est le flux de chaleur nécessaire à l'évaporation de l'humidité résiduelle et Φ_b la ligne de base correspondant au pic d'évaporation.

La quantité de liquide évaporée, $m_v(t)$, peut être calculée à partir de la courbe DSC corrigée par la ligne de base à l'aide de l'équation :

$$m_v(t) = \frac{1}{\Delta h_e} \int_{t_0}^t \Phi_v dt, \quad (3)$$

à chaque instant ou en fonction de la température, t_0 étant le temps initial du processus d'évaporation.

Le processus est représenté sur la figure 4. La courbe a représente le flux total de chaleur, mesuré avec le creuset ouvert. La courbe b a été employée comme ligne de base. La différence de ces deux courbes correspond à Φ_{peak} (courbe c). L'humidité résiduelle dans l'échantillon (courbe d) est ensuite calculée par intégration selon l'équation (3).

L'expérience de DSC modulée en température fournit tout d'abord la capacité calorifique apparente rapportée à la masse initiale d'échantillon, $m_i = m_s + m_v(t=0)$, (figure 5, courbe a). Cette capacité calorifique apparente doit à présent être corrigée par la perte de poids résultant de l'évaporation.

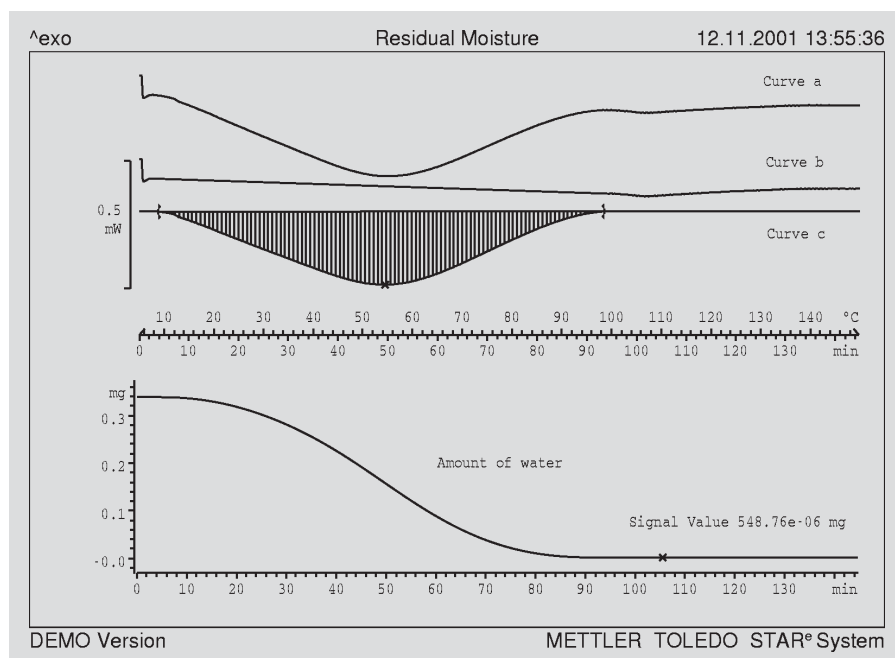


Figure 4: Détermination de l'humidité résiduelle. Courbe a: flux de chaleur total; courbe b: ligne de base; courbe c: flux de chaleur total corrigé par la ligne de base; courbe d: humidité résiduelle dans l'échantillon.

Cette correction est effectuée en employant le résultat de la figure 4. La capacité calorifique résultante de l'échantillon sec, c_s , est donc

$$c_s = \frac{m_i}{m_s} \cdot c_a - \frac{m_v(t)}{m_s} \cdot c_v \quad (4)$$

Le résultat est également représenté sur la

figure 5. Si la capacité calorifique apparente (courbe a) est corrigée par la capacité calorifique partielle résultant de l'évaporation (courbe b), on obtient la fonction monotone croissante de la capacité calorifique de l'échantillon sec. Les effets minimes comme les transitions vitreuses peuvent être ainsi clairement identifiés sur la courbe de la capacité calorifique.

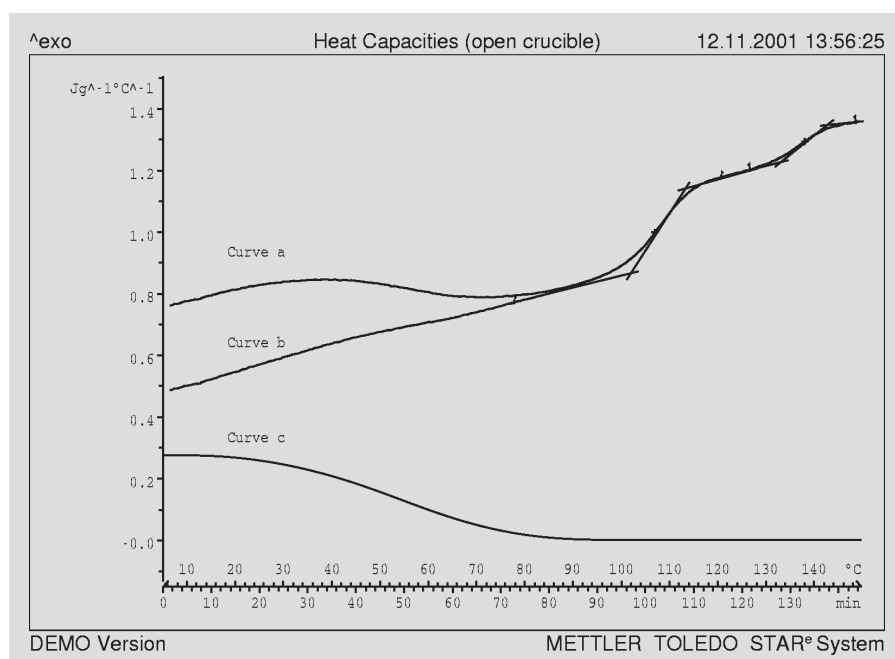


Figure 5: Correction de la capacité calorifique apparente par la capacité calorifique partielle de l'humidité résiduelle (courbe a: capacité calorifique apparente (c_a); courbe b: capacité calorifique de l'échantillon sec; courbe c: capacité calorifique résultant de l'humidité résiduelle).

La même procédure peut être employée pour les mesures sous atmosphère autogénérée. Les résultats correspondants sont représentés sur la figure 6.

Comme indiqué ci-dessus, la courbe du flux total de chaleur (courbe a) révèle un pic de surfusion endothermique à 54 °C environ résultant de la relaxation d'enthalpie. Le taux d'humidité est déterminé en déduisant du flux total de chaleur ce pic et la ligne de base. La courbe de flux de chaleur corrigée de cette manière (courbe b) permet de déterminer le taux d'humidité résiduelle en fonction de la température (courbe c) et de corriger la capacité calorifique apparente (courbe d) par la capacité calorifique correspondant à l'humidité évaporée (courbe e). Il faut noter que la température de transition vitreuse du deuxième composant amorphe, de 132 °C, est de 5 °C environ inférieure à la température de transition vitreuse correspondante de l'échantillon sec (voir figure 5). Ceci résulte du fait que l'échantillon contient encore à cette température une humidité résiduelle de 0,65 %. Une comparaison avec la figure 5 montre de plus que les valeurs initiales et finales des fonctions des capacités calorifiques apparentes et corrigées par l'humidité relative, déterminées à partir des mesures avec un creuset ouvert

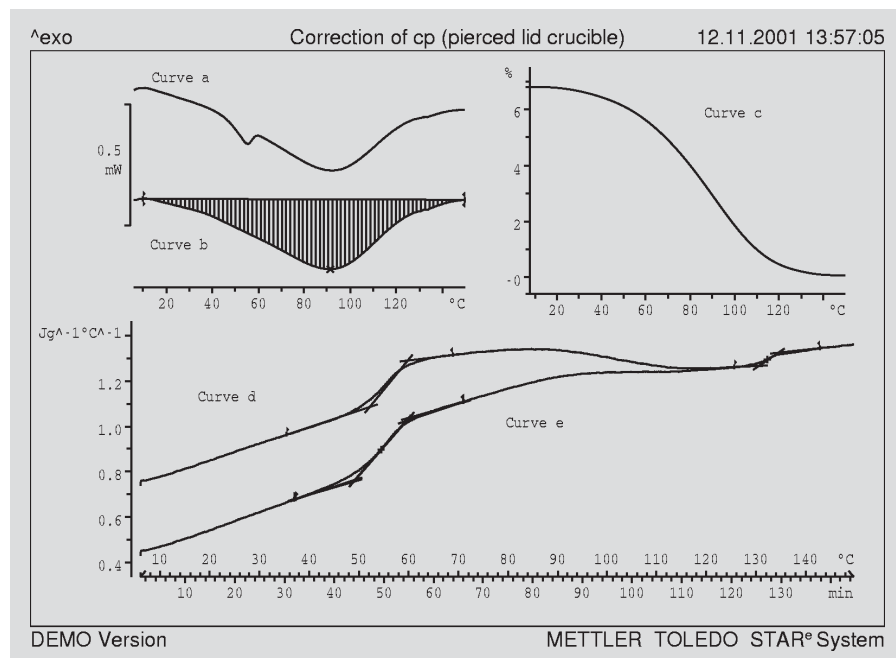


Figure 6: Détermination des chaleurs spécifiques sous atmosphère autogénérée. Voir commentaires.

ou sous atmosphère autogénérée, coïncident.

Conclusion

La DSC modulée en température permet de déterminer quantitativement la chaleur spécifique des échantillons humides. A partir du flux total de chaleur, la quantité d'humidité déjà évaporée est tout d'abord déterminée. La capacité calorifique appa-

rente peut ensuite être corrigée afin d'obtenir la capacité calorifique de l'échantillon sec en fonction de la température. Dans le présent exemple, l'emploi de creusets avec différents modes de fermeture permet d'étudier l'influence de l'humidité résiduelle sur la transition vitreuse. Il a ainsi pu être constaté qu'un taux d'humidité de 6,2 % peut déplacer la température de transition vitreuse de 107 °C à 54 °C environ.

Etude de la stabilité thermique du CN_x par TGA/MS

Dr. Markus Schubnell

Introduction

Le nitrure de carbone (CN_x) est un nouveau matériau qui se distingue par une dureté comparable à celle du diamant [1]. A l'institut de la céramique de l'Académie Chinoise des Sciences de Shanghai, des couches minces de CN_x ont été réalisées. Les scientifiques chinois, s'intéressant à la stabilité thermique de telles couches minces, ont contacté METTLER TOLEDO à ce sujet. Dans le laboratoire d'applications de METTLER TOLEDO, à Schwerzenbach (CH), des échantillons correspondants ont été étudiés à l'aide d'une cellule TGA/SDTA851^e, couplée à un spectromètre de masse (MS) Thermostar de Balzers.

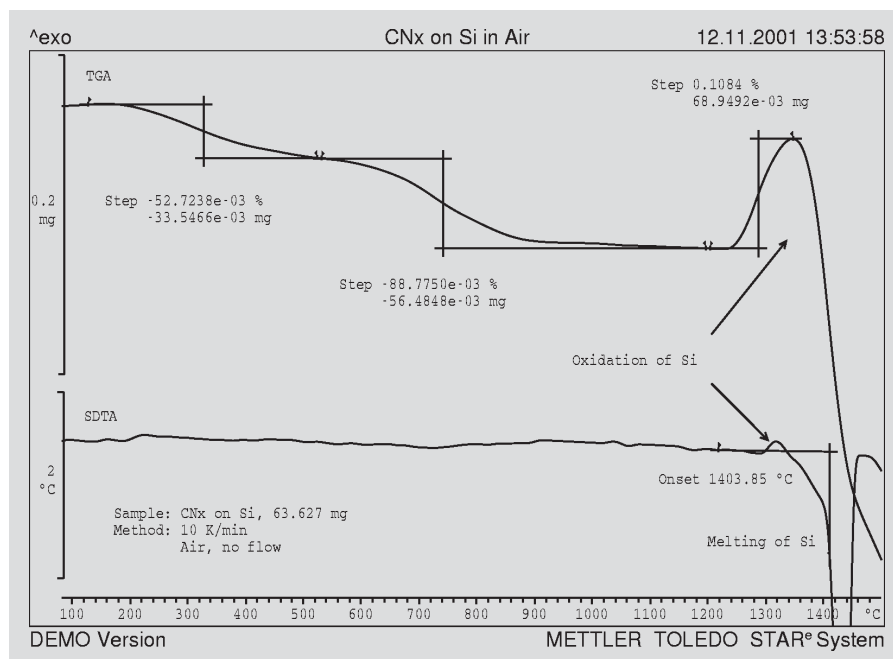
Résultats

Le CN_x était disponible sous une forme "pure" (sous forme "flocons" fins de 2 mm de diamètre environ) d'une part et sous forme de couche mince sur un substrat de silicium d'autre part. Ces échantillons ont été réalisés par pulvérisation réactive sur du silicium ou du NaCl. Dans le cas du substrat NaCl, la couche de CN_x a été ensuite détachée afin d'obtenir les "flocons" de CN_x mentionnés ci-dessus.

Les mesures de TGA d'une couche de CN_x sur un substrat Si sont représentées sur la figure 1. L'échantillon a été chauffé sous air stable, à 10 K/min. Deux paliers de perte de poids à 300 °C et à 700 °C sont suivis d'une augmentation de poids à 1300 °C environ. Cette augmentation ré-

sulte de l'oxydation superficielle du substrat Si. L'oxydation est également visible sur le signal SDTA sous forme d'un petit pic exothermique suivi d'un pic nettement plus important correspondant à la fusion du silicium.

10 K/min. Différentes étapes de décomposition ont été identifiées à partir des courbes DTG, qui sont en bonne corrélation avec les différents pics du spectrogramme de masse. On observe ainsi à partir de 100 °C environ, un premier palier de poids qui



Afin de mieux comprendre la dégradation de la couche de CN_x , des mesures TGA ont été couplées à des mesures MS. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 2. Les mesures ont été effectuées sous argon (30 ml/min) avec une vitesse de chauffe de

correspond à un pic m/z 30 (NO). Ce palier peut être expliqué par la désorption du NO absorbé sur la couche pendant la production. La courbe présente deux pics nets vers 400 °C et 700 °C, pour m/z 26 (CN) et m/z 52 (C_2N_2) ou pour m/z 26 (CN).

La perte totale de poids, résultant de l'évaporation du CN et du C_2N_2 se monte à 6 %. La perte de poids à partir de 600 °C résulte probablement de la réaction du carbone avec l'oxygène résiduel présent dans le système; cette supposition est corroborée par l'augmentation de CO_2 (m/z 44) dans les données MS.

Conclusion

Des mesures TGA-MS effectuées dans différentes conditions atmosphériques ont permis d'étudier la stabilité thermique de couches minces de CN_x pulvérisé sur du silicium et de flocons purs de CN_x . La décomposition du CN_x se déroule en plusieurs paliers, que les données MS permettent d'affecter à différents processus.

Bibliographie

- [1] Cohen, M. L., *Phys. Rev. B* 23, p. 7988, 1985
- [2] Lu, C. W., *Proc. 1st Int. Conf. on thermophysical properties of materials*

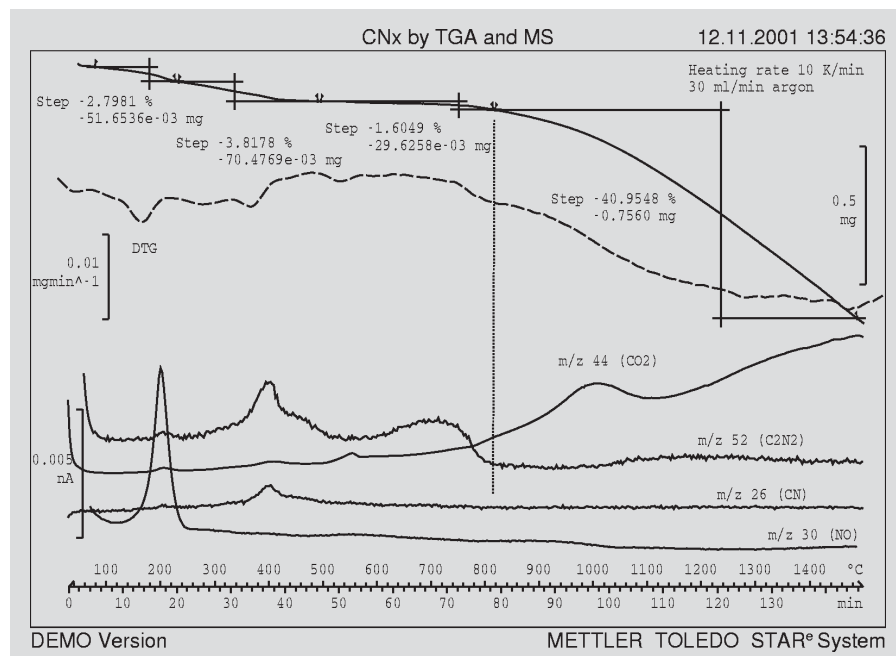


Figure 2: Mesures TGA-MS du CN_x . Vitesse de chauffe: 10 K/min, gaz de balayage: 30 ml/min d'argon, creuset en oxyde d'aluminium de 70 μ l, poids initial du CN_x : 1.846 mg.

Optimisation des conditions de mesure en DSC

J.A. Martínez-Díez^{1,2}, B. Calvo-Cabezón¹, M.A. Rodríguez-Pérez¹, A. González^{1,2}, J.A. de Saja¹.

¹ Polymeric Foams Group. Departamento de Física de la Materia Condensada. Facultad de Ciencias. Universidad de Valladolid. 47011 Valladolid. Espagne.

² Master en Gestión de la Calidad Total. Escuela de Ingenieros Industriales. Universidad de Valladolid. 47011 Valladolid, Espagne.

Position du problème

Les polymères semi-cristallins sont habituellement caractérisés par leurs courbes DSC de montée en température. Les résultats numériques correspondants sont :

- la température du pic (“point de fusion des cristallites”),
- la surface du pic (chaleur de fusion)

Ces résultats dépendent des conditions de mesure mais, même dans des conditions apparemment identiques, il existe une dispersion dans les résultats.

L'objectif de cette étude est de trouver de manière élégante les conditions expérimentales optimales.

Conditions expérimentales

Les mesures ont été effectuées selon la norme ISO 11357-1 1997.

Cellule de

mesure : DSC30

Creuset : Al standard 40 µl,
couvercle perforé

Echantillons: deux mousses à structure cellulaire fermée:
- PE-LD (90.7 kg/m³),
- PE-LD-EVA (87.6 kg/m³)
film polyamide (1272 kg/m³).

Préparation
des échan-
tillons:

échantillons en forme de
disque prélevés à des en-
droits proches l'un de
l'autre.

Mesure DSC: montée en température de
-40 à 200 °C (mousse), ou
de -40 à 320 °C (polyami-
de). Se reporter au tableau 2
pour les autres conditions de
mesure.

Essais préliminaires

La mousse PE-LD-EVA a été mesurée trois fois dans les conditions employées jusqu'à présent (masse de l'échantillon 2,5 mg, 10 K/min, débit d'azote 100 ml/min). La température du pic et la chaleur de fusion ont été exploitées et les intervalles de confiance de 95% obtenus sont de :

- 0,15 °C pour la température du pic,
- 4,8% pour la chaleur de fusion.

La reproductibilité obtenue de la chaleur de fusion n'est pas suffisante pour caractériser les échantillons. Un projet d'amélioration a donc été envisagé afin de trouver quels paramètres influencent la reproductibilité et doivent être optimisés en conséquence.

Le procédé de Taguchi

Afin de trouver avec un nombre relativement faible d'essais les conditions optimales de mesure de la chaleur de fusion et de la température du pic, nous avons employé le procédé de Taguchi [1, 2].

Il est particulièrement intéressant que les mesures deviennent très “solides” après l'optimisation de Taguchi, c.-à-d., les résultats sont alors relativement peu sensibles aux facteurs externes tels que des conditions ambiantes variables.

Le procédé de Taguchi est d'ailleurs également employé pour l'amélioration de la qualité des produits, dans le secteur de

l'automobile par exemple. Chaque procédé peut être en principe optimisé avec cette méthode.

La méthode de Taguchi calcule l'influence de tous les facteurs sur un procédé. Dans notre contexte, ces facteurs comprennent tous les paramètres possibles qui peuvent influencer la mesure. Ils sont divisés

- en facteurs “maîtrisables” ou contrôlables, pouvant être maintenus sans problème - la vitesse de chauffe par exemple - et
- en facteurs “non maîtrisables”, c'est-à-dire des influences non souhaitées telles que les transferts thermiques non reproductibles du creuset à l'échantillon ou les variations de la température ambiante.

En équipe avec les collaborateurs qui emploient l'analyse thermique, nous avons dressé un tableau de ces facteurs, (tableau 1).

Etape du procédé	Facteurs contrôlés	Facteurs non contrôlés
Entrée de l'échantillon		Histoire thermomécanique de l'échantillon
Mise sous tension de la DSC	Temps de chauffe	
Etalonnage	Plage de température, étalonnage de la température, étalonnage du flux de chaleur	
Coupe de l'échantillon	Géométrie de l'échantillon	Altération de l'échantillon par pression ou salissures
Pesée	Type de balance (microbalance, semi-micro balance ou balance d'analyse).	Erreur due à la variation de température, erreur de lecture
Creuset	Type de creuset	Propreté, type du creuset de référence
Mesure	Plage de température, vitesse de chauffe, type et débit du gaz de balayage, type de couvercle du four (DSC30!), enregistrement des données expérimentales	Mise en place du creuset et du couvercle du four à la main, courant d'air, vibration.
Exploitation des données	Plage de température, type de ligne de base	aucun

Tableau 1 : Etapes du procédé et facteurs d'influence

Des jeux de valeurs judicieuses (propriétés), deux au moins, doivent ensuite être affectés aux paramètres définis :

Facteurs maîtrisés	Jeu 1	Jeu 2
Etalonnage de la température (plage)	3 points (In, Zn, Pb); 100...500 °C	4 points (n-octane, H ₂ O, In, Zn); -100...+500 °C
Etalonnage du flux de chaleur	1 point (In)	3 points (n-octane, In, Zn)
Temps de chauffe de l'appareil DSC	aucun	1 heure
Géométrie de l'échantillon	surface plane	surface déformée aléatoirement
Couvercle du four	profondeur moyenne	plat
Vitesse de chauffe	10 K/min	5 K/min
Poids initial	2 mg	10 mg
Gaz de balayage	azote	air
Débit du gaz de balayage	120 ml/min	60 ml/min
Limites d'intégration	près du pic, selon (ISO 11357)	10 °C vers l'extérieur (des deux côtés du pic)

Tableau 2: Paramètres sélectionnés avec deux jeux de valeurs

Les mesures DSC correspondantes ont été ensuite réalisées afin de pouvoir calculer l'optimisation de Taguchi en fonction des résultats obtenus.

24 mesures ont dû être effectuées pour l'optimisation, ce qui est peu en comparaison avec les milliers de combinaisons possibles. Ces mesures ont été limitées à la mousse PE-LD et au PA 66, car leurs propriétés thermiques sont suffisamment différentes pour s'assurer que les informations s'appliquent aux échantillons les plus divers.

Le procédé de Taguchi a permis d'identifier les conditions indiquées ci-après, qui ont la plus grande influence sur les résultats :

- masse de l'échantillon
- type de gaz de balayage
- vitesse de chauffe

Les conditions optimales déterminées sont les suivantes :

- masse de l'échantillon : 2 mg
- gaz de balayage : azote
- débit du gaz de balayage : 50 ml/min
- vitesse de chauffe : 10 K/min

- étalonnage de la température : 4 points
- étalonnage du flux de chaleur : 3 points

L'influence des autres facteurs a par contre été trouvée négligeable.

Test de confirmation

Pour confirmation, nous avons effectué trois mesures du PE-LD-EVA dans les conditions optimales. La reproductibilité des courbes DSC a été effectivement améliorée par rapport à celle obtenue dans les conditions choisies auparavant, l'intervalle de confiance de la chaleur de fusion a diminué à 2,5%.

Conclusion

Le procédé de Taguchi identifie et pondère les paramètres qui influencent une mesure. Ceux-ci peuvent être ainsi mieux compris et les conditions expérimentales optimisées en conséquence. Il en est résulté une nette amélioration de la précision de la chaleur de fusion. La mesure est en outre devenue plus "solide".

Bibliographie

- [1] R. Roy, *A Primer on The Taguchi Method*, Society of Manufacturing Engineers, Michigan, 1990.
- [2] P. J. Ross., *Taguchi Techniques for Quality Engineering. Loss Function, Orthogonal Experiment, Parameters and Tolerance Design*, Mc Graw-Hill, 1988.

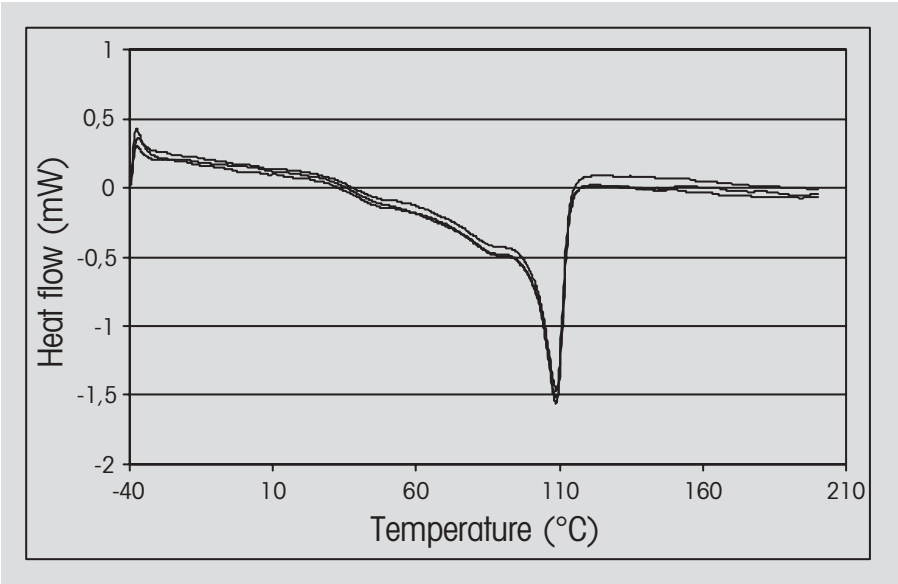


Figure 1: Trois courbes DSC de mousse PE-LD-EVA mesurées dans les conditions optimales

Suivi du durcissement de résines aminées à l'aide de la TGA-MS et de la TGA-FTIR

Dipl. Chem. FH Ch. Schanzer und Prof. Dr. H. G. Bührer, Dept. Chemie, Zürcher Hochschule Winterthur, CH-8401 Winterthur

Introduction

Les monomères pour les résines aminées sont l'urée (pour la résine UF) ou la mélamine (pour la résine MF) ainsi que le formaldéhyde. Ce dernier se fixe aux groupes aminés en formant des groupes N-méthylol. Deux groupes méthylol peuvent en principe être générés d'une amine primaire. Dans le cas de la mélamine (fig. 1), l'addition du formaldéhyde sur le groupe amine primaire (fig. 2) est plus rapide que sur le groupe amine secondaire. Une sextuple greffe de groupes méthylol est toutefois possible, mais seule une double sur l'urée. Les résines aminées sont présentes sur le marché sous la forme précondensée, avec une masse molaire de 500 à 1500 g/mol, généralement dissoutes dans l'eau.

Lors de la réaction de durcissement, la résine aminée est réticulée par des réactions de condensation (fig. 3), sous catalyse acide, par l'addition de l'acide p-toluène sulfonique (PTS). Les groupes méthylol réagissent avec les groupes amine ou d'autres groupes méthylol et forment soit

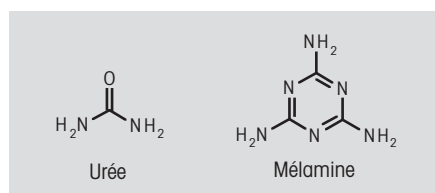


Figure 1: Formule de l'urée et de la mélamine

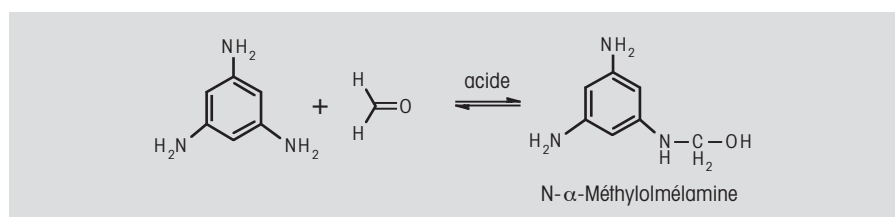


Figure 2: Addition, avec catalyseur acide, du formaldéhyde sur les groupes amine avec formation d'un groupe méthylol

après la réaction (1) des ponts méthylène (1) soit après la réaction (2) des ponts éther. Les groupes méthylol de la résine MF employée sont parfois sous la forme méthylée. Du méthanol est donc libéré, outre l'eau, lors de la réticulation. La dégradation des ponts éther en ponts méthylène par la séparation du formaldéhyde selon la réaction (3) n'a lieu qu'à des températures plus élevées. La densité de réticulation de

la résine aminée durcie est déterminée par le nombre de groupes méthylol sur une amine. Le but des études TGA-MS ou TGA-FTIR est d'obtenir des informations sur les réactions en présence par l'analyse des substances volatiles. Il peut être ainsi déterminé par la détection du méthanol si le prépolymère MF a participé à la réaction de réticulation ou s'il n'a agi que comme plastifiant externe. Des informations sur la cinétique étaient de plus souhaitées. Les gaz dégagés ont été identifiés par couplage de la thermogravimétrie (TGA) et de la spectroscopie de masse (MS) ou de la spectroscopie infrarouge (FTIR).

(1) Condensation entre un groupe méthylol et un groupe amine pour former un pont méthylène:



(2) Condensation entre deux groupes méthylol pour former un pont éther:



(3) Dégradation d'un pont éther en pont méthylène par la séparation du formaldéhyde:



R = Résidu de mélamine ou d'urée
R' = H ou CH₃
R'' = Proton ou groupe méthylol

Figure 3: Principales réactions lors du durcissement des résines aminées

Conditions expérimentales

Des creusets en aluminium ouverts, de 100 µl ont été employés. La température dans l'appareil TGA a été programmée de 25 °C à 250 °C avec une vitesse de chauffe de 10 K/min; le débit d'azote étant de 70 ml/min. Les gaz ont été détectés par couplage de l'appareil TGA /SDTA851° de Mettler Toledo et d'un spectromètre de masse (Balzers ThermoStar®) ou d'un spectromètre à infrarouge FT (Nicolet Nexus). Le spectromètre de masse a enregistré les masses de m/z 17, 18, 30 et 31 (voir tableau 1). Le FTIR a enregistré 16 scans par spectre avec une résolution de 4 cm⁻¹. Les résines UF et MF ont été mélangées dans un rapport de poids 90 : 10 avec 0,4 % de PTS comme catalyseur puis pesées. Le prédurcissement a été effectué à 60 °C pendant 90 minutes en DSC. L'attribution des bandes dans l'appareil IR est indiquée dans le tableau 2.

m/z	Gaz
17	eau (OH), ammoniac (NH ₃)
18	eau (H ₂ O)
30	formaldéhyde (CH ₂ O)
31	méthanol (CH ₃ O)

Tableau 1 : Attribution des pics dans l'analyse MS

Résultats

La courbe TGA (fig. 4) montre une nette perte de poids de l'échantillon, de 12,2 %, pendant la réaction de durcissement, de la température ambiante à 220 °C. Les produits libérés pendant la réaction s'évaporent continuellement. Au-dessus de 200 °C, la perte de poids augmente, comme le montre nettement l'inflexion de la courbe

Nombre d'ondes en cm ⁻¹	Gaz
3325	ammoniac (fréquence de vibration des NH ₂)
3200-2700	méthanol (fréquence de vibration des O-H)
2340, 2360	dioxyde de carbone
1770	formaldéhyde (fréquence de vibration des carbonyles)
1620	ammoniac (vibration de déformation des NH ₂)
1340	méthanol (fréquence de vibration d'élongation des O-H)
1035	méthanol (fréquence de vibration des C-O)
965, 930	ammoniac (empreinte)
670	dioxyde de carbone

Tableau 2: Affectation des bandes dans l'analyse IR

TGA, ou de la 1^{ère} dérivée. On en conclut que le durcissement résiduel est terminé à 220 °C. Il se produit ensuite une décomposition qui entraîne une importante perte de poids. L'échantillon forme de la mousse et

se colore en brun.

Le spectromètre de masse a été réglé de sorte qu'il détecte des rapports masse/charge déterminés pendant toute la durée de la mesure (voir tableau 1).

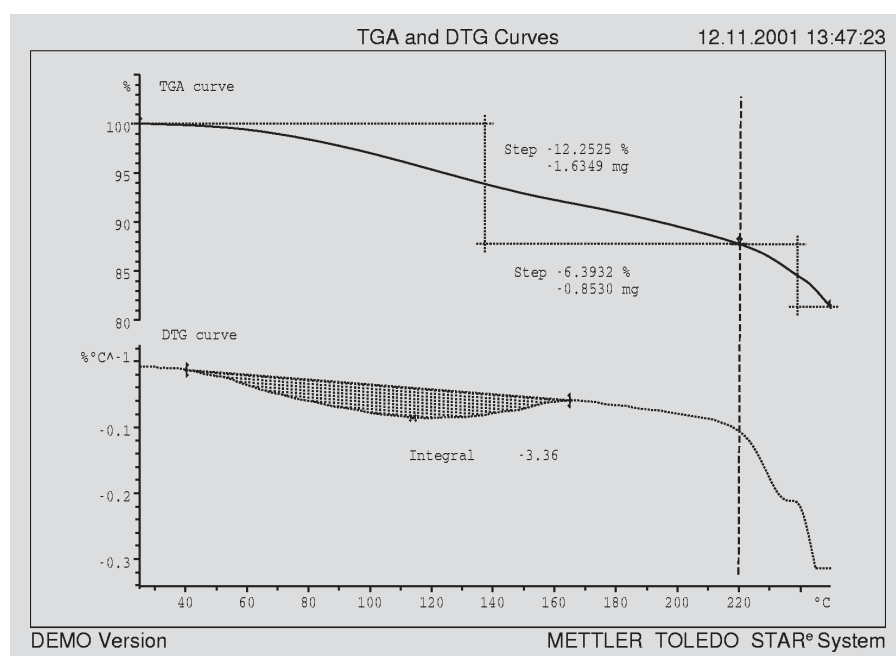


Figure 4: Courbe TGA (trait), 1^{ère} dérivée de la courbe TGA (pointillé)

Comme prévu, les courbes MS (fig. 5) montrent un important signal correspondant à l'eau pendant la première phase de montée en température. Il n'a par contre pas été détecté de méthanol ni de formaldéhyde pendant la réaction de durcissement. Dans le 2^{ème} segment de température (de 220 °C à 250 °C), les courbes MS du formaldéhyde (m/z 30) et du méthanol (m/z 31) augmentent fortement. Le signal de l'eau (m/z 18) diminue. Pour des températures au-dessus de 240 °C, m/z 17 augmente de façon importante mais pas m/z 18. Ceci indique un début de séparation de l'ammoniac (m/z 17) (voir fig. 6). Les produits de séparation lors de la décomposition des aminoplastiques sont donc le formaldéhyde, ammoniac et le méthanol. Les résultats des spectres FTIR (fig. 6) correspondent à ceux obtenus à partir des courbes MS. Dans ce cas également, seul l'eau a été détectée pendant la phase de montée en température. Lors de la décomposition de l'échantillon, le formaldéhyde et le méthanol, ainsi que de l'ammoniac et du dioxyde de carbone ont été trouvés.

Conclusion

Les objectifs fixés ont été dans une large mesure atteints grâce à l'emploi de la TGA couplée avec un détecteur MS ou FTIR :

- l'analyse des gaz volatiles à 220 °C a montré que seule l'eau est séparée pendant la réaction de durcissement, selon les équations (1) et (2) de la fig. 3 ; Pendant la décomposition de l'aminoplastique (220 °C- 250 °C), du méthanol, de l'ammoniac, du formaldéhyde et du dioxyde de carbone ont été libérés ;
- la quantité d'eau séparée a pu être déterminée quantitativement, elle se monte à 12,2 % en poids ;
- le méthanol n'a été détecté qu'à partir de 220 °C. Ceci indique que les groupes méthylol étherifiés n'ont pas contribué

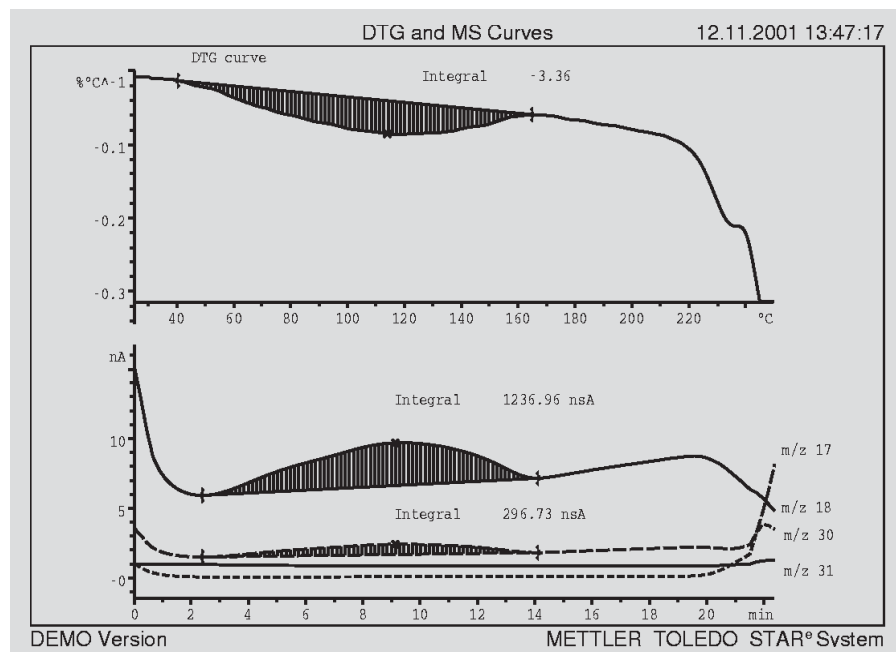


Figure 5: Signaux du spectromètre de masse (attributions selon le tableau 1)

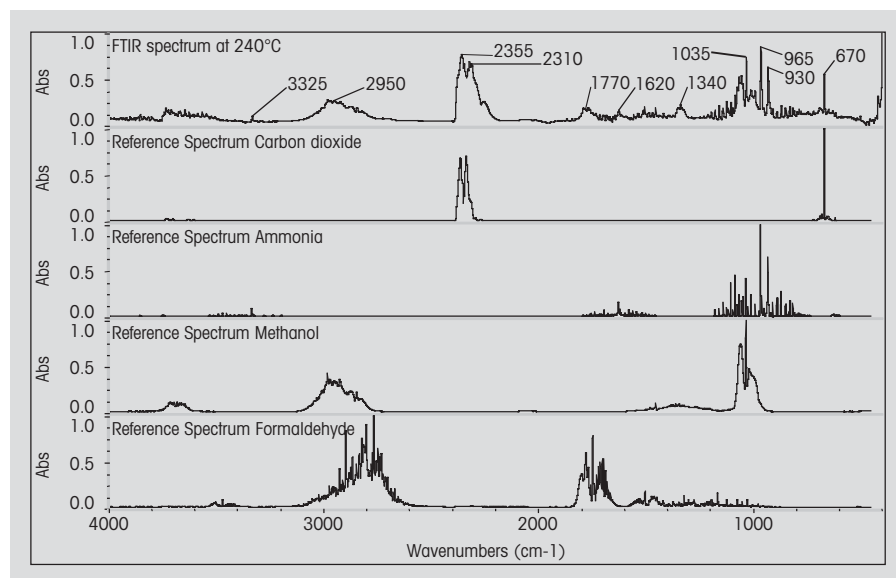


Figure 6: Spectre FTIR à 240 °C et spectres de référence du méthanol, de l'ammoniac, du formaldéhyde et du dioxyde de carbone

à la réaction de durcissement. Ceci n'exclut toutefois pas une participation à la réaction de la mélamine. En effet, celle-ci n'a été que partiellement étherifiée.

- La mesure FTIR a permis de confirmer que du méthanol, du dioxyde de carbone, de l'ammoniac et de petites quantités de formaldéhyde ont été libérés pendant la réaction de décomposition.

Exploitation reproductible des mesures DSC : transition vitreuse suivie d'une réaction chimique

Dr. Jürgen Schawe

Introduction

La détermination quantitative reproductible des chaleurs de réaction joue un rôle essentiel non seulement dans le domaine de l'assurance qualité mais aussi en recherche et développement. Il faut pour cela que la mesure soit soigneuse d'une part et que l'exploitation des résultats soit fiable d'autre part. Le choix d'une ligne de base optimale peut dans la pratique souvent présenter des difficultés lors de la détermination de la surface du pic. Ceci est le cas en particulier lorsque différents effets thermiques, relativement petits ou larges sont superposés. Une méthode d'exploitation reproductible de telles courbes DSC est présentée, illustrée par l'exemple du post-durcissement de résines époxy.

Postdurcissement

Pour des températures inférieures à la température de transition vitreuse, la résine époxy se trouve à l'état vitreux et se comporte comme un corps solide. La diffusion des réactants est limitée. Il ne se produit donc pratiquement pas de réaction de durcissement. A la température de transition vitreuse, la diffusion augmente par paliers de quelques ordres de grandeur. L'échantillon devient liquide. Une réaction chimique débute.

Un exemple de ce comportement est représenté sur la figure 1. Il s'agit de la réaction de post-durcissement d'un système époxy-amine (BADGE: bisphénol A diglycidyl-éther ; DDM: diaminodiphénylméthane). Le mélange a été durci pendant différentes durées à 100 °C, puis refroidi rapidement et chauffé à 10 K/min. Les courbes DSC révèlent tout d'abord la transition vitreuse puis le post-durcissement. Cette réaction débute immédiatement après la transition vitreuse et montre un pic exothermique

relativement plat. La température de transition vitreuse augmente avec la durée de réaction et la réaction exothermique de post-durcissement diminue. En particulier pour des temps supérieurs à 50 minutes, la transition vitreuse est accompagnée d'un pic endothermique résultant de la relaxation d'enthalpie. Dans de tels cas, une exploitation reproductible de la transition vitreuse et du pic de réaction n'est pas triviale.

L'exploitation des courbes est représentée sur la figure 2, illustrée par l'exemple de la courbe obtenue avec un échantillon durci pendant 80 min à 100 °C. La courbe (1) de la figure 2 est la courbe de mesure correspondante. Pour les températures inférieures à celle de la transition vitreuse, la courbe de mesure est déterminée par la capacité calorifique de l'état vitreux. La transition vitreuse est liée à une relaxation d'enthalpie engendrée par le temps de sé-

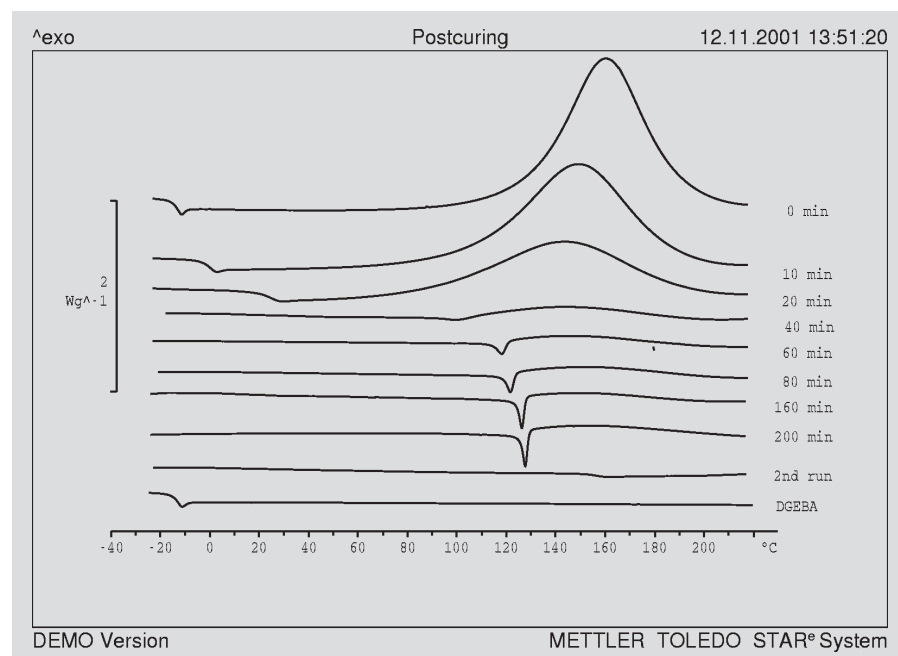


Figure 1 : Courbes du flux de chaleur spécifique d'une BADGE-DDM après différents temps de durcissement à 100 °C. La vitesse de chauffe est de 10 K/min. Les courbes de la résine époxy pure (sans agent réticulant) et du matériau durci (deuxième mesure) sont également représentées pour comparaison.

Exploitation des résultats

Richardson décrit comment la ligne de base du pic de réaction peut être déterminée à l'aide de la courbe du matériau durci [1]. Un algorithme utilisable d'exploitation de la surface du pic et de la transition vitreuse est présenté sur la base de ces notions.

jour à une température inférieure à celle de la température de transition vitreuse. Le maximum du pic se trouve à 120 °C environ. La réaction exothermique débute immédiatement après la transition vitreuse. En l'absence de réaction, la courbe du flux de chaleur atteindrait après le pic de la relaxation d'enthalpie une valeur détermi-

née par la capacité calorifique du liquide. Cette courbe fictive correspond à la “vraie” ligne de base pour l’exploitation du pic. Elle ne peut pas être directement mesurée. La ligne de base est déterminée à partir de la mesure d’un échantillon durci. Cette courbe peut par exemple être obtenue par une deuxième mesure, elle est représentée sur la figure 2 par la courbe (2). On remarque que la transition vitreuse est nettement décalée vers les plus hautes températures (160 °C environ) et que le flux de chaleur dans le liquide augmente ensuite linéairement. L’ajustement d’une droite dans la plage des températures supérieures à la transition vitreuse de la courbe (2) permet d’obtenir la courbe du flux de chaleur recherchée du liquide non réactif. Cette courbe (3) est construite facilement par le positionnement visuel d’une ligne sur la courbe de mesure (2).

Par soustraction de la courbe (1) et de la ligne (3), on obtient la courbe (4), qui peut être facilement exploitée. Dans le cas de la courbe obtenue par soustraction, la ligne de base du pic de réaction est une horizontale (sélection de “horizontale à droite” dans la définition des lignes de base). La limite gauche d’intégration est déterminée par le point d’intersection de la ligne de base et de la courbe. Cette horizontale peut alors être utilisée comme tangente pour une exploitation reproductible de la transition vitreuse. La courbe (5) est de plus calculée dans les mêmes limites d’intégration que celles du calcul du pic à l’aide de l’instruction de logiciel “TA/ligne de base”.

Si plusieurs mesures de matériaux analogues sont comparées entre elles (comme dans la figure 1), il suffit d’utiliser une mesure du matériau durci pour la détermination de la droite extrapolée (3). Cette

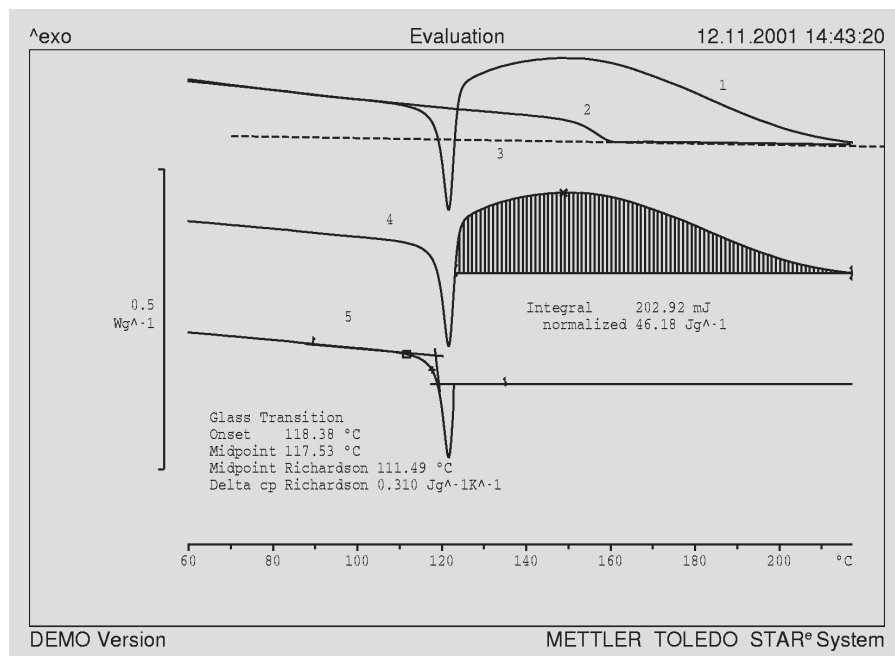


Figure 2: Représentation de l’exploitation des mesures, illustrée par l’exemple du système époxy-amine durci pendant 80 min à 100 °C.

- 1: Courbe DSC normée lors du post-durcissement;
- 2: Courbe normée du matériau durci (par ex. deuxième mesure après le refroidissement);
- 3: Droite, obtenue par ajustement sur la courbe 2 au-dessus de la transition vitreuse ;
- 4: Courbe à exploiter, calculée par soustraction de la courbe 1 et de la courbe 3 ;
- 5: Courbe pour la détermination de la transition vitreuse, calculée à l’aide de l’instruction du logiciel “TA/ligne de base”.

droite peut ensuite être employée pour l’exploitation de l’ensemble de la série.

Conclusion

Cette étude propose une exploitation reproductible des effets thermiques dans le cas d’une réaction suivant immédiatement la transition vitreuse. L’exploitation des mesures nécessite la connaissance de la courbe du matériau ayant subi une réaction complète (deuxième mesure). Cette exploitation est effectuée en trois étapes sur les courbes normées du flux de chaleur :

- construction d’une ligne positionnée sur la courbe de mesure du flux de chaleur du matériau durci, au-dessus de la transition vitreuse.

- Soustraction de courbe de mesure et de la ligne.
- Intégration de la courbe obtenue par soustraction en employant une ligne de base horizontale.

La transition vitreuse est déterminée en choisissant une tangente au-dessus de la transition vitreuse coïncidant avec la ligne de base de l’intégration du pic.

Bibliographie

- [1] M. J. Richardson, in C. Booth and C. Price (Eds.): *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 1, Pergamon, Oxford, (1989) p. 867 ff.

Rapide analyse thermogravimétrique du charbon

Dr. Rudolf Riesen

Introduction

La détermination quantitative de l'humidité, des composants volatiles, des carbones liés et des cendres est un test effectué depuis longtemps pour définir la qualité et la valeur d'un type de charbon. Une haute teneur en cendres par exemple n'est ainsi pas favorable en raison de la grande quantité de substances inertes non seulement pour le transport et le stockage mais aussi pour l'exploitation des centrales électriques car les échangeurs de chaleur doivent être très souvent nettoyés. Afin d'assurer la comparabilité des déterminations des différents teneurs, la méthode d'analyse a été standardisée et décrite dans plusieurs normes [1-10].

Afin de développer un procédé plus rapide et automatisable, des programmes de mesure pour appareils thermogravimétriques ont très tôt été développés et comparés avec des procédés normalisés manuels [11-14]. La TGA (analyse thermogravimétrique) est une méthode adaptée pour la recherche sur le charbon afin de comparer les profils de combustion par exemple ou de déterminer la nature des parties volatiles à l'aide d'un couplage TGA-MS. Les dépôts calcaires dans les systèmes de chauffage ont également été étudiés à l'aide de la TGA [15].

La détermination de l'humidité, des parties volatiles, du noir de carbone et des cendres, ou des charges, est également nécessaire pour d'autres applications. Par analogie avec l'analyse du charbon, un procédé thermogravimétrique est employé aujourd'hui pour la détermination des différents teneurs des élastomères, des thermoplastiques et des thermodurcissables ainsi que des lubrifiants [16, 17].

Inversement, des procédés développés pour la détermination du noir de carbone dans le caoutchouc [17], ont été employés pour l'analyse du lignite et autres matériaux fossilisés ou combustibles [p.ex. 18].

Raccourcissement du procédé TGA

Comme il l'a déjà été indiqué, les méthodes standards d'analyse du charbon nécessitent souvent beaucoup de travail et de temps.

Afin que la quantité d'humidité puisse être déterminée avec précision, la mesure est en général démarrée à température ambiante ou à une température légèrement supérieure. Ceci implique également un long temps de refroidissement jusqu'à ce que le prochain échantillon puisse être mesuré. Le débit des échantillons est donc limité.

Le système **STAR[®]** de METTLER TOLEDO permet de réduire de pratiquement la moitié la durée des analyses par rapport à la norme ASTM E1131. La mesure est de plus démarrée directement à 110 °C (ou à une température encore plus élevée), ce qui élimine le refroidissement jusqu'à 30 °C. L'humidité est néanmoins saisie avec exactitude. En effet, la perte de poids jusqu'au démarrage est automatiquement établie par la détermination du poids initial lorsque la température de 110 °C a été atteinte. Pour cela, les poids de l'échantillon et du creuset sont mesurés lors de la préparation de l'échantillon, comme c'est le cas dans le procédé manuel [1 -10]. Les effets de poussée sont compensés dans le cas de la mesure TGA par le calcul de la courbe à blanc.

De plus, l'oxygène remplace l'air lors de la mesure, ce qui réduit considérablement le temps de combustion. Il faut toutefois veiller à ce que les particules de carbone ne soient pas expulsées du creuset par le fort dégagement de gaz.

Ceci peut être révélé par des valeurs mesurées de la teneur en cendres très dispersées par exemple. Comme dans toutes les méthodes d'analyse, l'homogénéité et la représentativité des échantillons sont essentielles afin de pouvoir caractériser des

centaines de tonnes de charbon par exemple. L'évaporation, le dégagement des gaz et la combustion sont plus rapides lorsque de petites quantités sont analysées dans des creusets bas et ouverts.

Conditions expérimentales

L'appareil TGA/SDTA851^e de METTLER TOLEDO, avec petit four, (jusqu'à 1100 °C) a été employé pour les études. Le système a été équipé du passeur d'échantillons TSO800RO pour l'automatisation et du contrôleur de gaz TSO800GC1 pour le changement de gaz.

Un balayage constant de 40 ml/min d'azote a été assuré pour la balance. Pendant la mesure, le balayage a été d'abord effectué avec 80 ml/min d'azote, puis 80 ml/min d'oxygène comme gaz réactif.

Les échantillons suivants ont été choisis comme exemples pour l'analyse du charbon :

1. charbon A avec une granulométrie de 65 à 90 µm,
2. charbon B avec une taille de particules allant jusqu'à 1 mm,
3. coke, finement pulvérisé, obtenu à partir de pétrole brut.

Sauf mention contraire, des creusets en oxyde d'aluminium de 30 µl ont été remplis de 20 mg environ de poudre de charbon. Le poids du creuset et le poids de l'échantillon ont été notés et entrés dans le logiciel. Le couvercle d'aluminium a été immédiatement placé après la pesée afin d'éviter une souillure de l'échantillon et d'importantes variations d'humidité pendant le temps d'attente. Ce couvercle est retiré pendant la mesure par le passeur d'échantillons.

La cellule de mesure refroidit automatiquement après la mesure à la température initiale.

La courbe à blanc est automatiquement déduite et les paliers sont calculés immédiatement après la mesure par la macro d'exploitation.

Résultats

Méthode rapide

La figure 1 montre les courbes TG des analyses effectuées avec la méthode rapide décrite ci-dessus. Les conditions de mesures choisies sont les suivantes :

Sous atmosphère d'azote : 110 °C pendant 0,5 min, puis montée en température à une vitesse de chauffe de 100 K/min jusqu'à 900 °C puis 2,5 min de temps de séjour. Balayage à l'oxygène pendant les 4 minutes suivantes (atmosphère du four définie par 80 ml/min O₂ et 40 ml/min N₂). La courbe à blanc a été déterminée de la même manière, avant la série de mesure, avec un creuset vide.

que le poids du creuset ont été entrés dans le logiciel afin que le poids total soit déterminé directement après la pesée. Après la mise en place de l'échantillon par le passeur d'échantillons et après l'équilibrage de la température à 110 °C ("settling" automatique) le premier point de mesure, le poids total, est déterminé à cet instant. Le poids sec (ou le taux d'humidité évaporée) est calculé à partir de la différence avec la masse de l'échantillon avant la mesure. La masse de début d'analyse est exprimée par la valeur du signal (fig. 1, Signal Value) au début de la courbe TG normée. Ainsi, un séchage ou une absorption d'humidité pendant le temps d'attente avant la mesure n'ont aucune influence sur la teneur en humidité d'origine. En particulier pour les échantillons très humides, il est toutefois conseillé d'employer un couvercle en aluminium comme indiqué dans la partie expérimentale.

courbes TG avec une perte de poids inférieure à 3 µg (soit 0,01%) et montrent ainsi que le séchage est terminé au début de la mesure. Les courbes sont également horizontales à la fin de la phase isotherme à 900 °C car le dégagement des gaz et la combustion sont terminés.

Les valeurs mesurées sont récapitulées dans le tableau 1. La qualité de la reproductibilité est révélée par l'écart type et par la superposition des courbes expérimentales. Les petites différences dans la vitesse de combustion résultent des petites différences dans le poids de l'échantillon lors de la pesée, par exemple pour le charbon B : 19,801 mg et 21,547 mg (voir fig. 1). En fonctionnement de routine, l'analyse, exploitation des résultats comprise, dure environ 36 min, dont tout juste 15 min pour la mesure proprement dite. La détermination des teneurs selon la norme ASTM E1131 dure 60 min environ, car des temps isothermes plus longs sont nécessaires et un temps de refroidissement supplémentaire de 10 minutes est nécessaire pour revenir à 30 °C.

Le tableau 1 montre que les moyennes obtenues à partir des deux méthodes sont très proches l'une de l'autre. Les différences sont inférieures aux variations de reproductibilité, >0.3%, indiquées pour les méthodes manuelles. On remarque que la méthode rapide tend à fournir des valeurs de teneur en humidité plus élevées et de parties volatiles plus faibles, ce qui peut être expliqué par une perte de séchage de 0,4% dans la méthode ASTM [16] avant la mesure proprement-dite. Ceci ne peut être évité que si l'échantillon est mesuré immédiatement après la pesée.

On note également des écarts types relativement élevés pour le charbon B. Ceci est également visible dans les résidus pesés manuellement. Les mesures dans des creusets avec couvercles (perforés) en oxyde d'aluminium et dans des creusets hauts (70 µl) ont montré que les différences ne

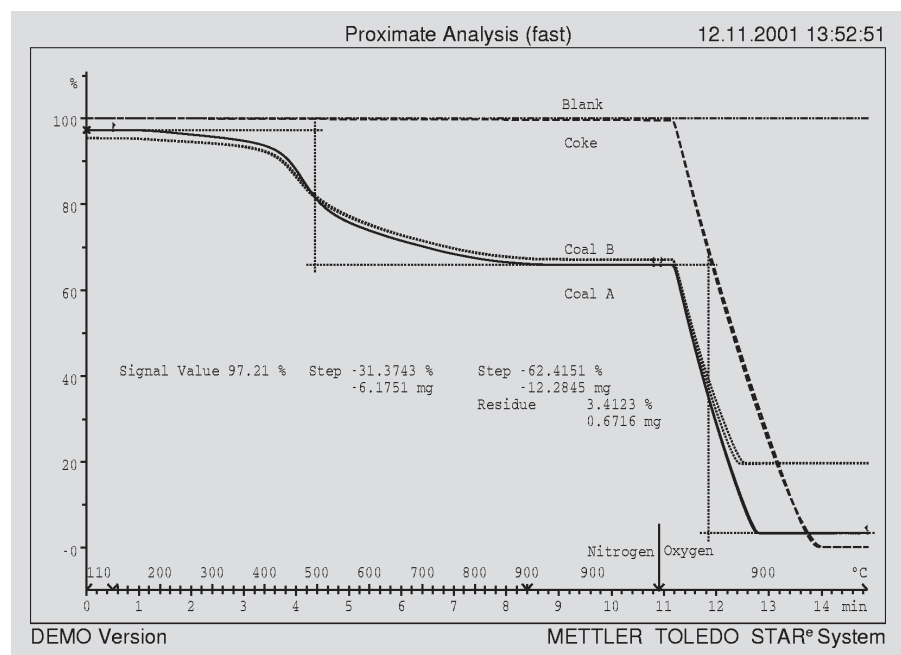


Figure 1: Courbes TG de deux mesures de chacun des trois types de charbon. Le passage de l'azote à l'oxygène a lieu à 10,9 minutes. Les paliers de perte de poids ont été exploités pour une mesure du charbon A (trait continu). La courbe horizontale en haut de la figure montre une mesure sans échantillon (courbe à blanc).

Pour toutes les mesures (courbe à blanc comprise), le poids de l'échantillon ainsi

Les 30 premières secondes présentent une évolution pratiquement horizontale des

Type de charbon	Méthode	Humidité	Parties volatiles	Carbone	Cendres	Résidus
Charbon A	Rapide (M)	2.80	31.36	62.45	3.38	3.48
	(SD)	0.01	0.05	0.03	0.06	0.02
	ASTM	2.53	31.59	62.46	3.21	
Charbon B	Rapide (M)	4.69	28.45	47.80	19.02	19.11
	(SD)	0.05	0.33	0.66	1.00	1.02
	ASTM	4.27	28.66	47.62	18.89	
Coke	Rapide (M)	0.00	0.48	99.38	0.13	0.10
	(SD)	0.00	0.01	0.02	0.02	0.00
	ASTM	0.01	0.48	99.38	0.17	

Tableau 1 : Comparaison des teneurs mesurées avec la méthode rapide et des valeurs obtenues selon la norme ASTM E1131. La moyenne (M) et les écarts types correspondants (SD) sont déterminés à partir de trois mesures. Les résidus sont déterminés à partir de la pesée manuelle après la mesure, comme indiqué dans les normes [2 et 6]. Toutes les valeurs sont rapportées au poids initial.

peuvent pas être expliquées par la combustion trop rapide avec éjection de matériau en “feu d’artifice” (“sparkling coal”). Une meilleure pulvérisation et homogénéisation de l’échantillon réduit par contre les écarts types d’un facteur trois. La cause en est l’inhomogénéité de cet échantillon. Ceci montre également la nécessité d’une bonne préparation de l’échantillon. La comparaison des deux types de charbon A et B le montre très nettement.

Conclusion

La détermination des teneurs en humidité, parties volatiles, carbone et cendres dans les charbons et le coke au moyen de la TGA est une méthode de routine normalisée. Celle-ci peut être néanmoins jusqu’à deux fois plus rapide grâce à l’emploi du système **STAR[®]** de METTLER TOLEDO et à l’adaptation du programme de température sans que la précision ne soit altérée. 35 mesures peuvent être ainsi effectuées par jour en mode automatique. Les courbes TG révèlent si le dégagement des gaz et la combustion sont complets. Ceci est nécessaire non seulement pour l’optimisation de la méthode mais aussi

pour le contrôle lors de mesures de routine. La thermogravimétrie permet de plus d’étudier le comportement au séchage et à la combustion d’une part, et de caractériser plus précisément les types de charbon d’autre part.

Un échantillon inhomogène doit être mieux pulvérisé afin d’obtenir une reproductibilité élevée. Si nécessaire, de plus grandes quantités d’échantillon peuvent être mesurées dans des creusets de 900 µl.

Bibliographie

1. DIN 51718 Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung des Wassergehaltes und der Analysenfeuchtigkeit.
2. DIN 51719 Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung des Aschegehaltes.
3. DIN 51720 Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung des Gehaltes an Flüchtigen Bestandteilen.
4. ASTM D3172 Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke.
5. ASTM D3173 Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke.
6. ASTM D3174 Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke.

7. ASTM D3175 Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke.
8. ISO 11722 sowie BS 1016-104.1 Methods for analysis and testing of coal and coke. Proximate analysis. Determination of moisture content of the general analysis test sample.
9. ISO 562 sowie BS 1016-104.3 Methods for analysis and testing of coal and coke. Proximate analysis. Determination of volatile matter content.
10. ISO 1171 sowie BS 1016-104.4 Methods for analysis and testing of coal and coke. Proximate analysis. Determination of ash content.
11. Richard L. Fyans, “Rapid Characterization of Coal by Thermogravimetric and Scanning Calorimetric Analysis”, Presentation at the 28th Pittsburgh Conference in Cleveland, Ohio, March (1977).
12. John W. Cumming, Joseph McLaughlin, “The thermogravimetric behavior of coal”, *Thermochimica Acta*, 57 (1982) 253-272.
13. F. S. Sadek, A. Y. Herrell, “Proximate analysis of solid fossil fuels by thermogravimetry”, *American Laboratory*, March (1984) 75-78.
14. Danny E. Larkin, “The development of a standard method”, ASTM STP 997 “Compositional analysis by thermogravimetry”, C.M. Earnest, Ed., American Society for Testing and Materials, Philadelphia (1988) 28-37.
15. Paul Baur, “Thermogravimetry speeds up proximate analysis of coal”, *Power*, March (1983) 91-93.
16. ASTM E1131 Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry.
17. ISO 9924 Rubber and rubber products. Determination of the composition of vulcanizates and uncured compounds by thermogravimetry.
18. M.C. Mayoral, et. al., “Different approaches to proximate analysis by thermogravimetry analysis”, *Thermochimica Acta*, 370 (2001) 91-97.

Mesure avec couplage TGA-FTIR et TGA-MS

Cyril Darribère

Introduction

Les mesures thermogravimétriques (TGA) permettent de suivre l'évolution du poids de l'échantillon en fonction de la température et du temps. Des produits gazeux engendrant des pertes de poids sont formés. Des informations sur la structure chimique et sur les groupes fonctionnels des gaz libérés sont accessibles grâce au couplage de la TGA et de l'analyse des gaz émanants (AGE ; en anglais : evolved gas analysis, EGA). Ceci est possible soit à l'aide d'un spectromètre FTIR qui mesure l'absorption IR des molécules, soit à l'aide d'un spectromètre de masse dans lequel les molécules gazeuses sont ionisées puis séparées en fonction de leur masse.

L'objectif de cet article est d'assister l'utilisateur dans la réalisation des mesures et de l'inciter à effectuer quelques contrôles avant et après les mesures.

Température du tuyau de transfert

Le tuyau de transfert est pour toutes les mesures à une température de 200 °C environ afin d'empêcher la condensation des vapeurs. Aucune fraction n'est ainsi entraînée et toute obturation est évitée.

Test d'obturation

L'AGE ne réagit plus aux effets thermiques lorsque le tuyau est obturé. L'obturation du tuyau de transfert peut se produire lors de la décomposition de substances telles que le caoutchouc. Une obturation dans le

spectromètre de masse est également révélée par une pression interne trop faible (inférieure à 10^{-6} mbar). Pour contrôler le tuyau de transfert, il est possible d'employer un solvant très volatile : environ 5 mg d'acétone dans un creuset d'aluminium de 40 µl hermétiquement fermé par un couvercle. Placer le creuset dans l'appareil TGA et chauffer à 200 °C à une vitesse de 10 K/min. La pression augmente dans le creuset jusqu'à ce qu'il éclate. La vapeur d'acétone est soudainement développée et doit être révélée par l'AGE : nombre d'ondes à 1725-1640 cm^{-1} ou m/z 15, 43, 58.

Choix du gaz de balayage

FTIR: le gaz de balayage ne doit générer aucune bande d'absorption. Les gaz suivants sont donc adaptés : azote, oxygène, air synthétique et argon.

MS: le choix du gaz de balayage dépend des masses d'ions intéressantes. Les paires suivantes entraînent des perturbations: m/z 28 (N_2 et CO), m/z 36 (Ar et HCl), m/z 44 (CO_2 et NO_2).

Étanchéité FTIR

Le gaz de balayage n'arrive avec toutes les substances volatiles dans la cellule de gaz que si le système TGA-FTIR est étanche. Il est donc conseillé de contrôler l'étanchéité de tout le système : raccorder un bout de tuyau à la sortie FTIR puis plonger l'autre extrémité du tuyau dans un récipient d'eau. La hauteur de la colonne d'eau qui

produit encore des bulles de gaz doit être de 10 cm au minimum. S'il n'y a aucune bulle d'air, pousser légèrement le four vers la droite, contre le joint torique. Remplacer éventuellement le joint torique et contrôler la bride au niveau de l'interface FTIR.

Sensibilité FTIR

Employer pour une très grande sensibilité du FTIR un débit de gaz de balayage relativement faible, 20 ml/min par exemple. Un autre facteur est la vitesse de chauffe : plus elle est élevée, plus la sensibilité est grande. Une vitesse entre 5 K/min et 20 K/min est généralement utilisée. Attention, des vitesses trop élevées conduisent à des effets superposés !

Une perte de poids dans la courbe TGA de 0,5 mg au minimum assure une absorption IR suffisante. Le poids initial de l'échantillon doit donc être adapté en conséquence. Une perte de poids trop importante peut générer une vapeur indésirable, qui pourrait se déposer sur les parois de la cellule de gaz.

Bruit de fond FTIR

Le spectre d'un signal, enregistré avant la mesure proprement dite, est automatiquement compensé lors des mesures. Il faut néanmoins réduire la quantité de dioxyde de carbone et d'humidité dans l'appareil FTIR par un balayage avec de l'air sec, exempt de CO_2 , ou avec de l'azote.

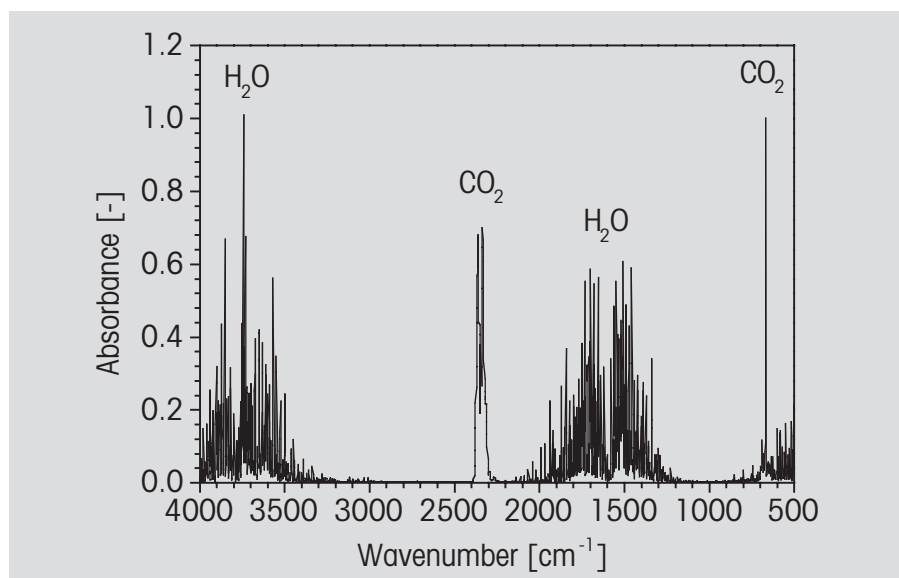


Figure 1 : Spectre du bruit de fond avec de l'air ambiant

Modes de mesure MS

On ne sait souvent pas avant la mesure quels fragments sont en présence. Il est recommandé d'effectuer tout d'abord des mesures en mode "Scan Analog" ou "Scan Bargraph" (de m/z 10 à m/z 300). Les nombres de masse importants sont saisis dans une deuxième mesure en mode MID (détection multiple d'ions).

Conclusions

Les paramètres essentiels pour une mesure AGE correcte sont donc le gaz de balayage, la vitesse de chauffe et la taille de l'échantillon. Le problème de l'obturation du tuyau de transfert peut être résolu par des contrôles et des nettoyages réguliers. Même dans des conditions de mesures optimales, les courbes obtenues doivent toutefois être correctement interprétées !

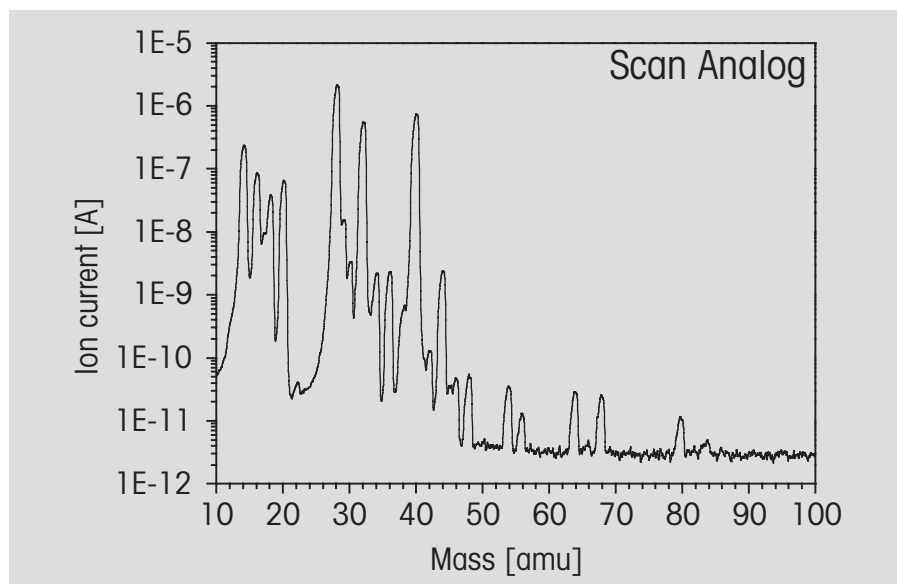


Figure 2: Scan analog de la mesure préliminaire

Dates

Exhibitions, Conferences and Seminars - Veranstaltungen, Konferenzen und Seminare

Pittsburgh Conference	March 17-22, 2002	New Orleans LA (USA)
Forum LABO	March 26-29, 2002	Paris (F)
Spring American Chemical Society Meeting	April 8-10, 2002	Orlando FL (USA)
Analytica	April 23-26, 2002	München (DE)
AFCAT (Association de Calorimétrie et d'Analyse Thermique)	May 13-17, 2002	Paris (F)
7 th LAEHNWITZSEMINAR on CALORIMETRY and		
17 th IUPC Conference on Chemical Thermodynamics	28.07-02.08, 2002	Rostock (DE)
ESTAC 8	Aug. 25-29, 2002	Barcelona (ES)
MATERIAUX 2002	October 21-25, 2002	Tours (F)

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

TMA-DMA/SW Basic (Deutsch)	18. Februar 2002	TMA-DMA/SW Basic (English)	February 25, 2002
TGA (Deutsch)	19. Februar 2002	TGA (English)	February 26, 2002
DSC Basic (Deutsch)	20. Februar 2002	DSC Basic (English)	February 27, 2002
DSC Advanced (Deutsch)	21. Februar 2002	DSC Advanced (English)	February 28, 2002
SW Advanced (Deutsch)	22. Februar 2002	SW Advanced (English)	March 1, 2002

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

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-Methoden in der pharmazeutischen Forschung, Entwicklung und Produktion"	12.-13. März, 2002	Giessen (DE)
DSC-Kundenkurs	19.-20. März, 2002	Giessen (DE)
ADSC-Workshop	21. März, 2002	Giessen (DE)

Fachseminare:

Thermogravimetrische Bodenanalyse, Grundlagen und Anwendungsmöglichkeiten eines neuen Analyseverfahrens	14. März 2002	Berlin (DE)
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 1689, Fax: ++33 1 3097 1660

Cours clients :

TG et logiciel STAR^e	15 octobre 2002	Viroflay (France)
DSC et logiciel STAR^e	16 octobre 2002	Viroflay (France)
DSC avancé et logiciel STAR^e	17 octobre 2002	Viroflay (France)
TMA et logiciel STAR^e	18 octobre 2002	Viroflay (France)

Journées d'information :

Journée d'information	5 mars 2002	Lyon (France)
Journée d'information	23 avril 2002	Strasbourg (France)
Journée d'information	11 septembre 2002	Paris Nord (France)

Séminaires :

L'analyse thermique et les techniques de couplage	14 octobre 2002	Paris
TGA/IRTE, TGA/SM, TGA/GCMS, UVDSC, 1 journée complète		

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 0 259

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	5 Marzo,	4 Giugno,	17 Settembre 2002	Novate Milanese
DSC avanzato	6 Marzo,	5 Giugno,	18 Settembre 2002	Novate Milanese
TGA	7 Marzo,	6 Giugno,	19 Settembre 2002	Novate Milanese
TMA	8 Marzo,	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 para usuarios **STAR^e**: Madrid, Mayo 23

Seminario de aplicaciones TA: Barcelona, Mayo 29

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, Fax1 ++44 116 236 5500

TA Customer Courses and Seminars in the USA and Canada

Basic Thermal Analysis Training based upon the **STAR^e** System version 6 is being offered in California and at the Columbus, Ohio Headquarters. Training will include 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 April 17-18, 2002 Columbus (OH)

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: Jennifer Lee at ++ 603 78455773, fax : 603 78458773

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

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

Or SEA regional office: Soosay P. at ++ 603 7455373, fax 603 7453478

TA Customer Courses and Seminars in Japan

For details of training courses and seminars please contact:

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

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, Switzerland



Dr. J. Schawe,

Physicist



Dr. R. Riesen,

Chemical Engineer



J. Widmann,

Chemical Engineer



Dr. M. Schubnell,

Physicist



C. Darribère,

Chemical Engineer



Dr. M. Wagner,

Chemist



Urs Jörimann

Electrical Engineer

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

Layout und Produktion

Promotion & Dokumentation Schwerzenbach, Walter Hanselmann ME-51710149

Gedruckt auf 100% chlorfrei hergestelltem Papier. Unserer Umwelt zuliebe.

METTLER TOLEDO