

USER COM

Informations pour les utilisateurs
des systèmes d'analyse METTLER TOLEDO

1/99

Chers clients,

Comme vous l'avez certainement appris, nous avons élargi la gamme de nos cours sur l'analyse thermique.

Pratiquement personne n'a aujourd'hui le temps de lire un mode d'emploi et d'apprendre toutes les possibilités d'un système. Nous montrons dans nos cours tout ce qui est à votre disposition. Ceci vous fera ultérieurement gagner un temps précieux.

Un nouveau manuel «tutorial» est à présent disponible pour les nouvelles substances de test, vous pouvez ainsi vous-même - ou un nouveau collaborateur - vous initier à l'analyse thermique. Ce sera avec plaisir que nous vous accueillerons à un de nos cours.

Etalonnage à basse température

9

TA TIP

Remarques générales

Les transitions de phase de substances de référence, dont les températures et les enthalpies de transition sont connues, sont en général exploitées pour l'étalonnage et l'ajustage des cellules de mesure DSC. Il se présente alors les premiers problèmes: les valeurs théoriques diffèrent en fonction de leurs sources. Les valeurs diffèrent de 0.1 à 0.3 °C (température de transition) ou de 0.5 % à 1.5 % (enthalpie de transition) en fonction de la substance de référence. C'est pourquoi, il ne faut employer que des substances pour lesquelles vous disposez de valeurs théoriques fiables.

Le tableau ci-dessous présente les substances de référence mesurées à 4 vitesses de chauffe avec un module DSC821^o pour la présente étude [1 - 6]. L'appareil utilisé pour les mesures n'a pas été ajusté, ni en température ni en flux de chaleur. L'exploitation des courbes s'est portée sur la température de début d'effet thermique et sur l'enthalpie de transition. Les ajustages de la température et du flux de chaleur ont été calculés à partir des données obtenues et comparés entre eux.

Le tableau montre que de nombreuses substances de référence dans la plage des basses températures sont des composés organiques volatiles à température ambiante.

Il est donc important pour l'ajustage du flux de chaleur que ces substances soient mesurées dans des creusets hermétiquement fermés.

Substance	Transition	Température [°C]	Enthalpie [J/g]
Cyclopentane	solide-solide	-135.1	4.9
Cyclopentane	fusion	-93.4	8.6
n-hexane	fusion	-94.0	151.8
n-heptane	fusion	-90.6	138.6
Adamanthane	fusion	-64.6	24.8
Octane	fusion	-56.8	180.0
Mercur	fusion	-38.8	11.5
Eau	fusion	0.0	335.0
Gallium	fusion	29.8	80.2
Naphtaline	fusion	80.3	147.0
Indium	fusion	156.6	28.5

Tableau 1: Substances de référence sélectionnées pour l'ajustage de la température et du flux de chaleur sur une plage allant de -140 °C à 160 °C

Sommaire

Conseils TA

- Etalonnage à basse température

NOUVEAU

- Creusets légers en platine, en saphir et en oxyde d'aluminium
- Posters TA
- Nouveau «tutorial»

Applications

- Analyse thermique du chlorure de polyvinyle (PVC)
- Analyse complète avec les DSC, TMA et TGA-EGA
- DSC des graisses du beurre et de la margarine
- DSC à l'aide du module TGA/SDTA851^o, avec prise en compte de la perte de poids
- DSC appliquée au Stratum corneum

Nous conseillons le procédé suivant: employez un creuset standard en aluminium, de 40 μ l, soumis au préalable à un traitement de 15 minutes à environ 300 °C. Les hydroxydes d'aluminium mous qui auraient pu se former à la surface du creuset sont ainsi transformés en oxyde d'aluminium. Les creusets ainsi traités peuvent alors sans problème être fermés hermétiquement à l'aide de notre appareil de fermeture de creusets. Des essais de longue durée ont montré qu'avec ce prétraitement des creusets, la perte par „évaporation“ est de 2 μ g/h. Pour des quantités d'échantillons de 10 mg et une durée normale d'essai de 1 h, cette perte est négligeable.

Différence entre les températures théoriques et mesurées

Les températures de début d'effet thermique ont été déterminées à partir de 10 mesures à chacune des vitesses de chauffe. La différence par rapport aux valeurs théoriques est représentée sur la figure 1 en fonction de la température. La figure montre qu'à l'exception du cyclopentane, les différences de température peuvent être décrites par une fonction linéaire de la température. Les grands écarts trouvés pour le cyclopentane peuvent s'expliquer. Comme le montre la figure 2, le pic de fusion du cyclopentane, à -93.43 °C, est exceptionnellement large, d'où l'impossibilité de déterminer de façon

précise la température de début d'effet thermique. Le pic à -135.09 °C est une transition solide – solide. Dans le cas de transitions de ce type, la détermination de la température de transition (début ou pic) est controversée. Nous avons employé ici la température de début d'effet thermique. Etant donné que vous n'êtes certainement pas disposés à ajuster votre appareil à l'aide de 10 substances de référence, nous nous sommes demandés comment serait la qualité de l'ajustage si 2, 3, ou 4 substances sélectionnées arbitrairement dans le tableau 1 étaient utilisées. Nous avons donc calculé toutes les combinaisons possibles des substances des référence en tenant toutefois compte du fait que les différences entre les températures de transition doivent être de 20 °C minimum (ce critère exclut par exemple une combinaison de l'heptane et de l'hexane dans le même „jeu de référence“). Le critère de qualité choisi pour cet ajustage est la racine carrée de l'écart quadratique moyen (ou l'écart type) des températures des substances de référence dans la plage de température couverte par ces substances (pas d'extrapolation). Le cyclopentane a été écarté de l'étude pour les raisons mentionnées ci-avant. La figure 3 montre la distribution des 3 «ensembles» de substances de référence. Il en ressort que la probabilité d'atteindre, lors d'une mesure de température, une erreur de ± 0.4 °C maximum est de 8 % environ (0,08 sur l'axe des fréquences normalisées), quel que soit le nombre de substances utilisées (une différence entre les valeurs de 0.4 °C est statistiquement non significative). Les probabilités cumulées sont récapitulées dans le tableau 2. Ce tableau indique avec quelle probabilité l'erreur de mesure de la température de début d'effet thermique, due à des erreurs d'ajustage, est inférieure à l'incertitude indiquée. Si par exemple, une précision de ± 0.8 °C est requise, la probabilité que cette condition soit remplie satisfait est de 92 % si l'appareil a été ajusté avec 4 substances de référence. Si au contraire seulement 2 substances ont été utilisées, l'incertitude est nettement supérieure à 1.0 °C pour une même probabilité. Si l'ajustage n'est effectué qu'avec 2 substances de référence, veillez à ce que les points de fusion de ces deux substances diffèrent de 150 °C au moins. Si vous ajustez l'appareil dans la présente

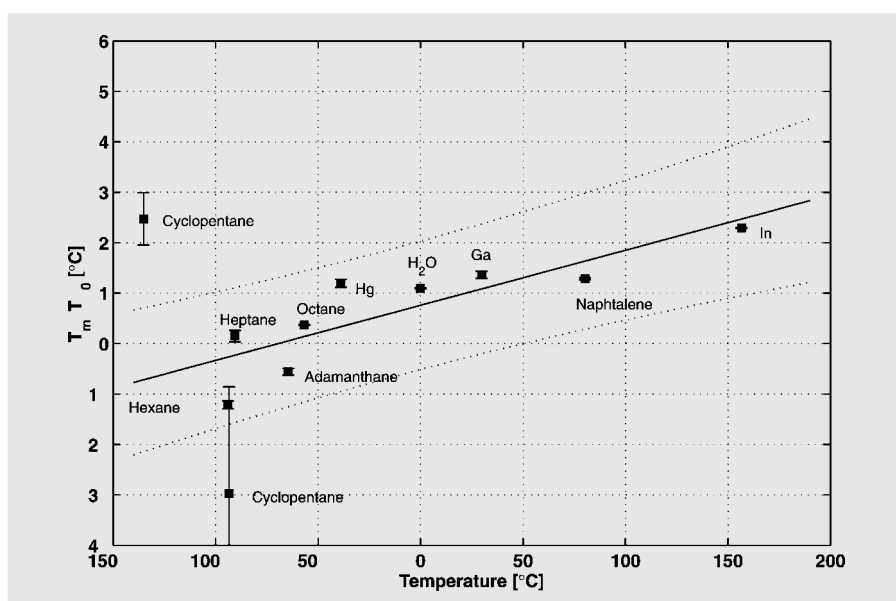


Figure 1: Différences de température (température mesurée du début de l'effet thermique (T_m) – valeur théorique (T_0)) en fonction de la température. Ligne: régression linéaire toutes substances de référence confondues, cyclopentane excepté. Pointillés : intervalle de confiance de 95 %.

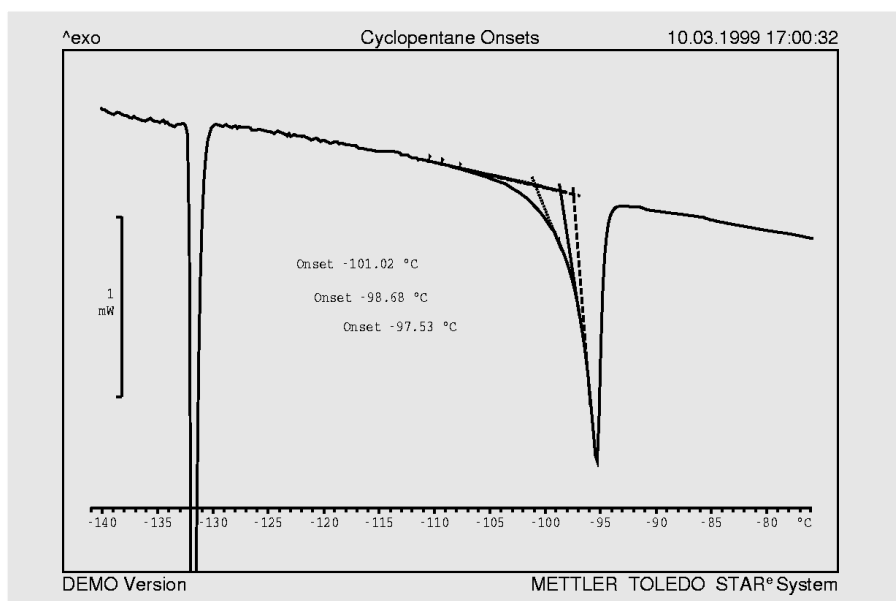


Figure 2: Pic de fusion du cyclopentane. La température du début du pic de fusion ne peut pas être clairement déterminée.

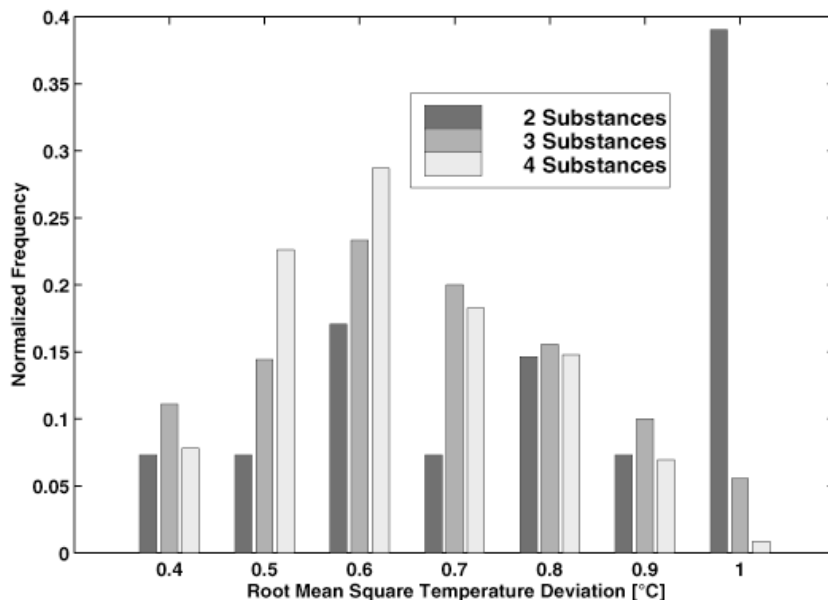


Figure 3: La distribution des fréquences de la racine des écarts quadratiques moyens (écart type) des différents ajustages de température. La fréquence à 1.0 °C correspond à la probabilité à laquelle un écart de température de >1.0 °C existe.

Incertitude [°C]	Probabilité pour 2 SR	Probabilité pour 3 SR	Probabilité pour 4 SR
0.4	0.07 ± 0.04	0.11 ± 0.04	0.08 ± 0.03
0.5	0.15 ± 0.06	0.26 ± 0.05	0.3 ± 0.05
0.6	0.32 ± 0.09	0.49 ± 0.07	0.59 ± 0.07
0.7	0.39 ± 0.11	0.68 ± 0.1	0.77 ± 0.08
0.8	0.54 ± 0.12	0.84 ± 0.1	0.92 ± 0.09
0.9	0.61 ± 0.16	0.94 ± 0.1	0.99 ± 0.09

Tableau 2: Probabilité de l'obtention d'une incertitude donnée de la mesure de la température de début d'une transition, pour un nombre donné de substances de référence (SR) sélectionnées arbitrairement

plage de température avec de l'heptane et de l'Indium par exemple, la précision atteinte avec 2 substances est de ± 0.4 °C (voir également figure 4). L'ajustage de la température avec plusieurs substances de référence est assisté par le logiciel STAR^e. La fonction correctrice est décrite par une droite ou une parabole en fonction du nombre de substances de référence.

Différence entre les flux de chaleur théoriques et mesurés

L'ajustage du flux de chaleur définit le facteur de proportionnalité à l'aide duquel le signal mesuré par le capteur DSC (tension électrique) peut être converti en flux de chaleur. Ce facteur, ou sensibilité calorimétrique, est fonction de la température et doit être ajusté en conséquence. Comme pour l'ajustage de la température, la fonction correctrice est décrite par une droite ou une parabole en fonction du nombre de substances de référence. Cette

fonction est ajoutée à la fonction de la sensibilité calorimétrique prédéfinie dans le logiciel STAR^e. Les écarts relatifs δ_i ont été reportés dans cette étude en fonction de la température (figure 4). L'écart relatif est défini de la façon suivante:

$$\delta_i = \frac{\Delta H_m^i - \Delta H_0^i}{\Delta H_0^i}$$

où ΔH_m^i et ΔH_0^i sont respectivement les enthalpies de transition mesurées et „réelles“.

La figure 4 montre que, à l'exception des valeurs du cyclopentane et du tétrahydrofurane, toutes les valeurs se trouvent avec une bonne approximation sur une droite. Les grands écarts du cyclopentane peuvent s'expliquer de la manière suivante : d'une part, les enthalpies des deux transitions du cyclopentane sont relativement faibles (voir tableau 1), ce qui, ajouté au fait que le capteur FRS5 est moins sensible dans cette

plage de température qu'à 150 °C, entraîne un signal relativement faible. D'autre part, des difficultés se présentent dans le choix des limites d'intégration et dans celui de la ligne de base. Tout ceci conduit à des erreurs et à des écarts significatifs par rapport aux valeurs théoriques.

Nous nous sommes ensuite de nouveau intéressés au problème de la précision que l'on pouvait atteindre pour l'ajustage du flux de chaleur si 2, 3 ou 4 substances de référence sont utilisées pour l'ajustage. Toutes les combinaisons possibles des substances de référence, avec les mêmes restrictions que pour l'ajustage de la température (différence minimale entre les températures de transition de 20 °C, cyclopentane exclus), ont été calculées. La racine carrée de l'écart quadratique moyen (écart type) des écarts relatifs des substances de référence de la plage de température couverte par ces substances (pas d'extrapolation), a ici aussi été prise comme critère de qualité de l'ajustage. La distribution des fréquences résultante est représentée sur la figure 5. Elle montre que la probabilité d'obtenir une erreur de ± 2 % maximum dans la mesure du flux de chaleur est de 10 % (0.1 sur l'axe des fréquences normalisées) quel que soit le nombre de substances utilisées (une différence entre les valeurs de 2 % n'est pas significative statistiquement). Les probabilités cumulées sont récapitulées dans le tableau 3. Ce tableau indique ici aussi avec quelle probabilité l'erreur de mesure de l'enthalpie due aux erreurs d'ajustage est inférieure à l'incertitude indiquée. Si par exemple, une précision de ± 3 % est requise, la probabilité que cette condition soit atteinte est de 92 % si l'appareil a été ajusté avec 4 substances de référence. Si au contraire seulement 2 substances ont été utilisées, l'incertitude est nettement supérieure à 3 % pour une même probabilité. Il faut également noter que ceci ne signifie pas qu'un ajustage avec 2 substances de référence est a priori imprécis. Il faut surtout veiller à ce que la différence entre les températures de fusion des substances utilisées soit aussi grande que possible. Si l'ajustage est effectué avec de l'heptane et de l'indium par exemple, l'erreur de mesure dans la plage de température correspondante, de -100 °C à 160 °C, est de ± 2 % environ.

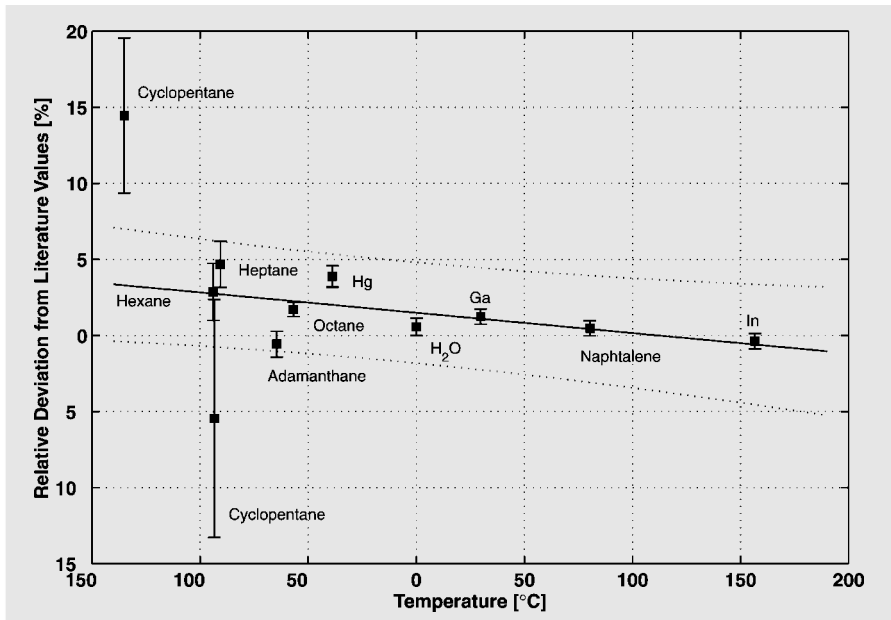


Figure 4: Ecarts relatifs des enthalpies de transition mesurées de différentes substances par rapport aux valeurs théoriques. Les points du cyclopentane ont été exclus du calcul de la droite de régression (ligne).

Conclusion

La qualité de l'ajustage de la température et du flux de chaleur dépend fortement du nombre de substances de référence utilisées. Les incertitudes probables résultant de l'erreur d'ajustage double lorsque 2 substances de référence sont utilisées au lieu de 4. Pour de très hautes exigences en matière de précision de mesure, il est donc recommandé d'utiliser si possible au moins 4 substances de référence pour les deux ajustages, de la température et du flux de chaleur. Dans ce cas on peut atteindre des précisions de ± 0.8 °C pour la mesure de la température et de ± 3 % pour la détermination de l'enthalpie de transition (intervalle de confiance de 90 %). Un choix „arbitraire“ des substances de référence ne s'est pas montré être un critère particulièrement important. A l'exception du cyclopentane, toutes les substances de référence mentionnées dans le tableau 1 peuvent être utilisées pour les deux ajustages: température et flux de chaleur. Les meilleurs résultats sont obtenus si les températures sont équidistantes et aussi éloignées que possible l'une de l'autre (par exemple pour 4 substances de référence: Heptane, Hg, Ga et In). Cette étude a aussi démontré qu'il n'est pas conseillé d'utiliser le cyclopentane comme substance de référence.

Bibliographie

- [1] S. M. Sarge et al., PTB-Mitteilungen, 103, 3-24, 1993
- [2] R. Riesen, G. Widmann, Thermal Analysis, Hüthig-Verlag, 1987
- [3] H. L. Finke et al., J. Am. Chem. Soc., 76, 333-341, 1954
- [4] G. Hakvoort, J. Thermal Analysis, 43, 1551-1555, 1994
- [5] ITS-90. H. Preston-Thomas, Metrologia, 27, 3-18, 1990
- [6] J. Emsley, The Elements, Clarendon Press: Oxford, 1991

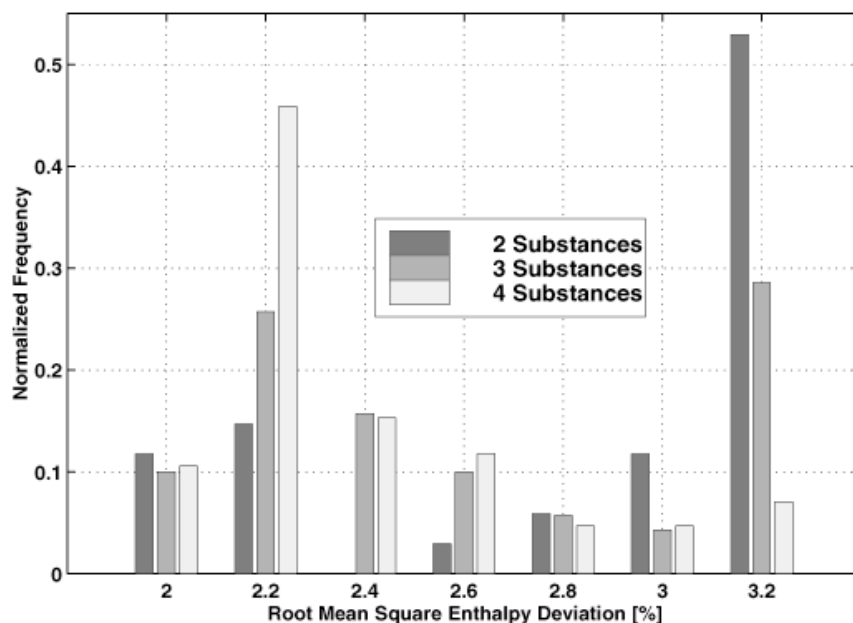


Figure 5: Distribution de fréquence de la racine de la somme des écarts moyens des écarts relatifs d'enthalpie pour différents ajustages du flux de chaleur. La fréquence à 3.2 % correspond à la probabilité à laquelle un écart >3.2 % existe.

Incertitude [in %]	Probabilité pour 2SR	Probabilité pour 3 SR	Probabilité pour 4 SR
2.0	0.12 ± 0.06	0.10 ± 0.04	0.11 ± 0.04
2.2	0.26 ± 0.09	0.36 ± 0.07	0.56 ± 0.08
2.4	0.26 ± 0.09	0.51 ± 0.09	0.72 ± 0.09
2.6	0.29 ± 0.9	0.61 ± 0.09	0.84 ± 0.10
2.8	0.35 ± 0.10	0.67 ± 0.10	0.88 ± 0.10
3.0	0.47 ± 0.12	0.71 ± 0.10	0.92 ± 0.10

Tableau 3: Probabilité de l'obtention d'une incertitude relative donnée de la mesure de l'enthalpie d'une transition, pour un nombre donné de substances de référence (SR) sélectionnées arbitrairement.

Creusets légers en platine, en saphir et en oxyde d'aluminium

Trois creusets se sont ajoutés à notre large gamme. Les creusets en platine et en oxyde d'aluminium, petits et légers, permettent d'augmenter la sensibilité SDTA (constante de temps du signal plus petite). Les prix des

petits creusets sont également moins élevés en raison de la quantité moins importante de matériau.

Le creuset en saphir a été plus spécialement conçu pour les applications à haute température. Sa plus haute étanchéité

protège le porte-échantillon des impuretés. Il pourrait arriver que l'échantillon fondu s'échappe du creuset normal en oxyde d'aluminium et se dépose sur le porte-échantillon.

Creuset	Numéro de commande	Quantité par jeu	Volume	Pression	Matériau	Poids approximatif	Taulag	Constante de temps
Creuset léger en platine	51140842	4	30 µl	-	Platine	Creus.: 180 mg Couv.: 90 mg	3.6 s	3.9 s
Creuset léger en oxyde d'aluminium	51140843	20	30 µl	-	Oxyde d'aluminium	Creus.: 90 mg Couv.: 60 mg	6.4 s	5.0 s
Creuset en saphir	51140845	4	70 µl	-	Saphir	Creus.: 225 mg Couv.: 65 mg	12.3 s	10.3 s

Creus.: creuset

Couv.: couvercle

Posters TA

Si vous souhaitez décrire à vos clients le système d'analyse thermique et expliquer ses fonctions, demandez au représentant local un des poster suivants (Format A1):

- DSC (anglais: ME-51725032)
- TGA (anglais: ME-51725035)
- TMA (anglais: ME-51725038)

Chacun de ces trois posters présente une coupe de la cellule de mesure avec une brève description ainsi qu'une courbe de mesure avec les effets classiques.

- Capteur DSC (anglais: ME-51725029)

Ce poster montre en détail comment le capteur FRS5 mesure, avec ses 56 thermoéléments, le flux de chaleur avec une très grande sensibilité et pourquoi la dérive de la ligne de base est minimale.

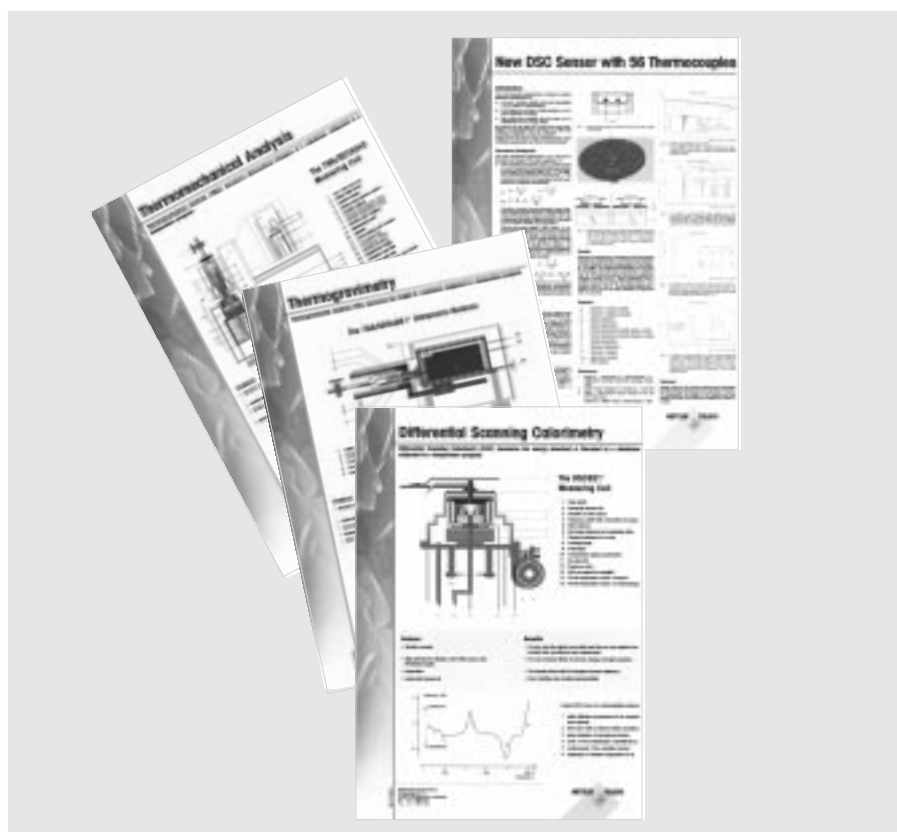


Figure 1: Posters DSC, TGA, TMA et capteur

Nouveau «tutorial» avec manuel d'utilisation

Il existe depuis quelques semaines le manuel d'utilisation du nouveau «tutorial» avec ses 16 substances d'essai. Ce manuel est analogue à ceux de la pharmacopée, des produits alimentaires et des thermoplastiques (présentés dans les UserCom 5 et 6). Il comprend au moins

une mesure avec la DSC, la TGA ou la TMA et une exploitation de résultats pour chaque échantillon. C'est un outil précieux, en particulier pour la formation. Il est en effet possible d'effectuer les mesures avec son appareil et de comparer les courbes et les exploitations des résultats

avec celles solutions de référence. Numéro de commande:

allemand: 51 140 877
français: 51 140 878
anglais: 51 140 879

Analyse thermique du chlorure de polyvinyle (PVC)

Dr. B. Benzler, METTLER TOLEDO GmbH, Giessen

Il est en principe possible de répondre à trois questions par l'étude d'échantillons de PVC avec des méthodes de l'analyse thermique. Elle concernent::

- la stabilité thermique,
- la température et la forme de la transition vitreuse et
- le degré de gélification.

Deux méthodes de l'analyse thermique sont généralement utilisées [1]: l'analyse thermogravimétrique (TGA) et l'analyse calorimétrique différentielle (DSC).

La **thermogravimétrie** (TGA) [2] enregistre l'évolution de la masse d'un échantillon soumis à une montée en température (généralement linéaire). Dans de rares cas, la mesure de l'évolution de la masse est effectuée en fonction du temps, à température constante.

L'évolution de la masse est généralement représentée en valeurs relatives (en %) par rapport à la masse initiale de l'échantillon. La dérivée de la courbe TGA ainsi obtenue, la courbe DTG, est souvent représentée en fonction du temps ou de la température pour une meilleure clarté. Elle met en évidence la vitesse de l'évolution de la masse en %/min ou en %/°C.

La figure 1 montre les courbes TGA et DTG d'un profilé en PVC de fenêtre, mesurée à une vitesse de chauffe de 20 K/min sous azote (50 ml/min).

La dégradation thermique présente deux paliers, comme on peut le voir sur la courbe DTG. Dans la plage de température

du premier palier, se produit une déshydrochloration jusqu'à 378 °C environ, séparation du gaz hydrochlorique. La perte de masse au cours de ce palier est de 52 %. Les plastifiants et autres agents auxiliaires s'évaporent souvent en même temps. Le polymère restant se décompose au cours du deuxième palier. L'échantillon perd au total 78 % de sa masse jusqu'à 600 °C. La température du début de la déshydrochloration est prise comme mesure de la stabilité thermique du PVC. Elle dépend de la stabilisation du PVC par les additifs et des éventuelles dégradations antérieures. On peut relever de la courbe du

présent exemple une température de début d'effet thermique de 254 °C.

Les informations sur la perte de la masse obtenues par l'analyse thermogravimétrique ne spécifient pas le type des produits de décomposition. Ceci n'est possible que si l'appareil TGA est couplé par une interface adaptée à des équipements d'analyse des gaz, avec un spectromètre à infrarouge avec cellule à atmosphère gazeuse ou un spectromètre de masse par exemple. Moins coûteuse est la détection des gaz libérés par l'absorption dans un liquide suivie d'un titrage [3].

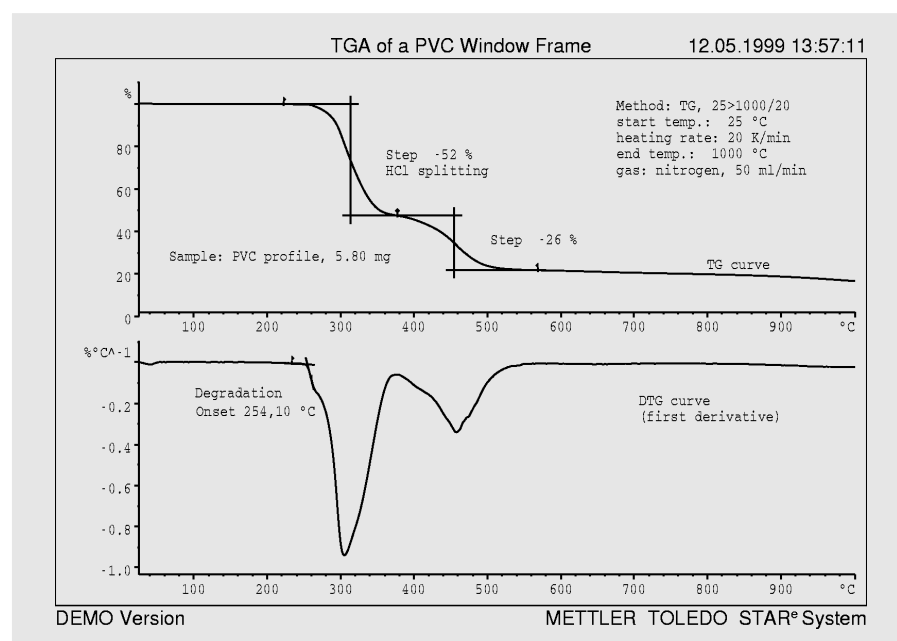
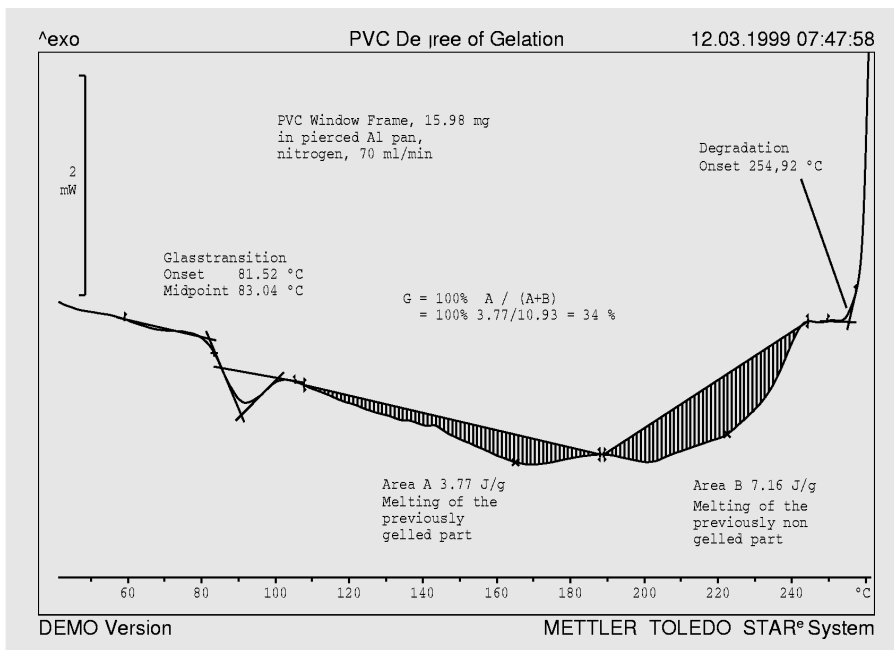


Figure 1: Courbes TGA et DTG de la décomposition du PVC



Bibliographie

- [1] DIN 51005: Thermische Analyse (TA), Begriffe
- [2] DIN 51006: Thermische Analyse (TA), Thermogravimetrie (TG)
- [3] H.U. Hoppler: Laborpraxis (1991), 9, 763-767
- [4] DIN 53765: Prüfung von Kunststoffen und Elastomeren, Thermische Analyse von Polymeren, Dynamische Differenzkalorimetrie (DDK)
- [5] H. Potente, S.M. Schultheis: Kunststoffe 77 (1987) 401-404
- [6] J.W. Teh, A.A. Cooper, A. Rudin, J.L.H. Batiste: Interpretation of DSC Measurements of the Degree of Fusion of Rigid PVC; Journal of Vinyl Technology, **11**, 1, March 1989, pgs. 33 to 41

Figure 2: Courbe DSC de l'échantillon de PVC avec les quatre effets thermiques

L'analyse calorimétrique différentielle [4] enregistre le flux de chaleur entre l'échantillon et l'environnement, c.-à-d. la chaleur absorbée (réaction endothermique) ou dégagée (réaction exothermique) pendant un programme de température (chauffage, refroidissement). Les processus physiques ou chimiques entrant en jeu pendant la montée en température sont liés à des effets thermiques ou à une variation de la chaleur spécifique de l'échantillon. Ces processus sont mis en évidence dans la courbe de mesure par des pics ou des paliers. L'intégration d'un pic (surface du pic) permet d'obtenir la chaleur de transition ou de réaction.

La figure 2 présente la courbe DSC du même profilé en PVC, mesurée à une vitesse de chauffe de 10 K/min sous azote (70 ml/min). Quatre effets sont nets:

- la transition vitreuse avec le pic de relaxation. Celui-ci dépend de l'histoire thermique de l'échantillon. Un PVC plastifié peut avoir une température de transition vitreuse, T_g , inférieure à 0 °C alors qu'un PVC sans plastifiant a normalement une T_g de 80 °C.

- un large effet endothermique de surface A, entre la transition vitreuse et 190 °C. Cette température correspond à la température de traitement. Le pic endothermique est attribué, selon [5], à la fusion du PVC partiellement gélifié.
- un autre large effet endothermique de surface B entre 190 et 240 °C. Celui-ci correspond, d'après [6] à une nouvelle gélification pendant la mesure.
- le début de la décomposition du PVC au-dessus de 250 °C. Le fait que le début de la décomposition est pratiquement toujours exothermique peut provenir de la réaction de l'acide chlorhydrique formé avec le creuset en aluminium. La température du début de décomposition trouvée correspond à celle mesurée en thermogravimétrie.

Le degré de gélification de l'échantillon de PVC calculé est le rapport entre la surface A et la surface totale. Dans cette méthode empirique, le choix de la ligne de base est «inhabituel». En effet, cette ligne de base ne démarre pas tangentiellement à la courbe DSC, du moins pour la surface B, comme il est normalement requis.

Analyse complète avec les DSC, TMA et TGA-EGA

Cette étude, illustrée par les mesures effectuées sur des cartes à circuits imprimés, a pour but de montrer que les informations obtenues à partir des différents procédés de mesure en analyse thermique permettent une évaluation complète.

Introduction

Définition de carte à circuits imprimés

L'expression „Carte à circuits imprimés“ (en anglais: printed circuit board, PCB) est la désignation technique de plaques en matériau isolant servant de support pour les „circuits imprimés“ de composants électroniques. La carte à circuits imprimés est un matériau composite obtenu par compression de plusieurs couches d'un matériau support avec une résine thermodurcissable comme liant (= résine matricielle). La couche extérieure est constituée d'un film de cuivre formant, après attaque des surfaces en excédent, les circuits conducteurs.

Le matériau support des stratifiés en papier «FR2» est le papier. Des plaques de haute qualité, désignées par FR4, sont utilisées pour des applications en électronique industrielle. Elles sont constituées d'un tissu de fibres de verre dans une matrice de résine époxy spéciale.

Propriétés requises des cartes à circuits imprimés

- Résistance minimale et surtout bonne stabilité dimensionnelle
- Faible dilatation thermique (soudage, chaleur de fonctionnement): les plaques à circuits imprimés sont anisotropes, les coefficients de dilatation longitudinale (x), transversale (y) et perpendiculaire (z) sont donc très différents entre eux.
- Température de ramollissement suffisamment élevée car les propriétés mécaniques et diélectriques diminuent s'il y a ramollissement de la matrice (transition vitreuse de la résine).
- Stabilité thermique suffisante de la matrice pour la résistance au bain de soudage et aux éventuelles accumulations de chaleur lors du fonctionnement. Les gaz formés lors de la décomposition de la matrice peuvent entraîner une décohésion des couches

(délamination) et ainsi la détérioration du composite.

- La carte à circuits imprimés doit être enfin ignifuge (FR). Le matériau de haute qualité “FR4” standard, contenant un composé monomère bromé (tétrabromo-bisphénol A), est ignifuge. Des produits corrosifs peuvent toutefois se former avec la chaleur. Il n'a pas été possible jusqu'à présent d'atteindre la

résistance au feu nécessaire avec des composants plus écologiques.

Applications intéressantes de l'analyse thermique

L'analyse thermique permet de mesurer les propriétés physiques d'un échantillon soumis à un programme de température dans des conditions atmosphériques définies.

Techniques de mesure TA	DSC	TMA	TGA
Propriété physique mesurée	Taux de conversion	Dimensions	Masse
Effet, Information			
Chaleur spécifique	0		
Evaporation, séchage	0		0
Transition vitreuse, ramollissement	0	0	
Décomposition thermique, pyrolyse, dépolymérisation, “Stabilité thermique”	0	0	0
Délamination		0	
Etudes de la cinétique de réaction et prévisions du temps de réaction ou de la stabilité à une température donnée	0	0	
Analyse des produits de décomposition gazeux, EGA			0
Analyse de la décomposition	0		0
Coefficient de dilatation linéaire		0	
Gonflement dans des solvants		0	

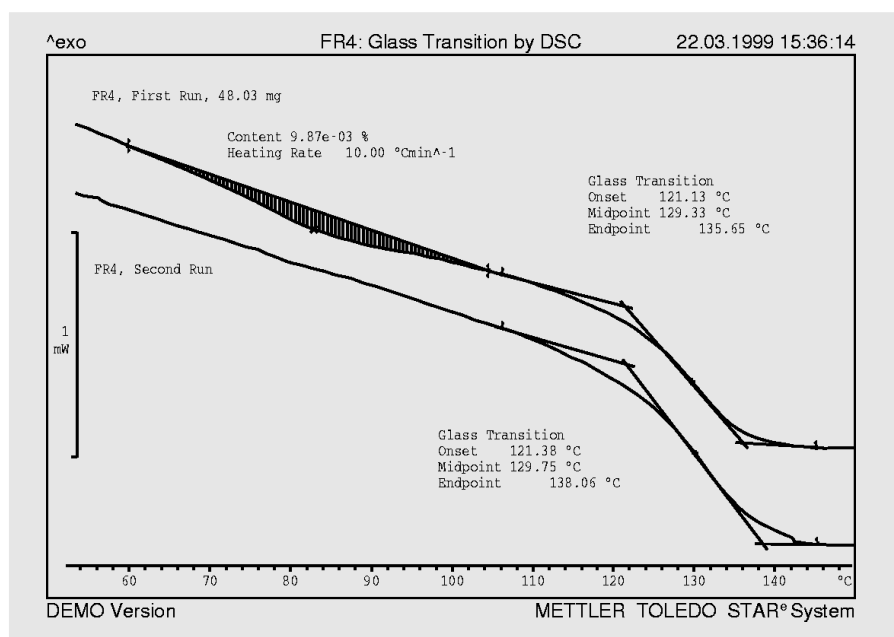


Figure 1: DSC à 10 K/min: La première mesure montre un effet endothermique à 90 °C environ. En considérant qu'il s'agit de l'évaporation de l'eau, et une chaleur d'évaporation de l'eau de 2400 J/g, il en résulte une teneur en eau de 0.01 %. La deuxième mesure ne présente en conséquence plus ce pic. La température du milieu (Midpoint) de la transition vitreuse augmente de 129.3 °C à 130.8 °C.

Conditions expérimentales

Ces études ont été effectuées à l'aide des appareils suivants:

Système METTLER TOLEDO **STAR^e**; module DSC821^e avec refroidissement à l'air et passeur d'échantillons automatique; TMA/SDTA840; TGA/SDTA851^e LF 1100 °C, parfois couplés avec un spectromètre de masse Quadrupol ThermoStar de Balzers ou un Genesis II FTIR de Matson avec cellule à atmosphère gazeuse; logiciel **STAR^e** Version 6.00 (système d'exploitation Windows NT[®]).

Mesures DSC

La DSC permet de mesurer la valeur du flux de chaleur dans l'échantillon, à partir duquel tous les effets thermiques liés à des variations d'enthalpie peuvent être saisis. Comme le montre le tableau, les mesures DSC des plaques à circuits imprimés sont effectuées surtout pour la détermination de la température de transition vitreuse (le cas échéant après stockage sous conditions thermiques = séchage et durcissement additionnel). Si la température de transition vitreuse augmente de façon significative lors de la deuxième mesure, le durcissement n'était pas complet. L'évolution de la courbe DSC de la première mesure est souvent influencée par la désorption de l'humidité ou de traces de solvant et par la relaxation d'enthalpie survenant dans le cas d'un stockage prolongé. (Figure 1).

La courbe DSC permet en outre de déterminer la chaleur spécifique c_p . Celle-ci augmente pour le FR4 de 0.89 J/gK à 100 °C et à 1.05 J/gK à 140 °C.

L'augmentation de la c_p de la résine époxy pure (sans fibres de verre) est normalement de 0.35 J/gK.

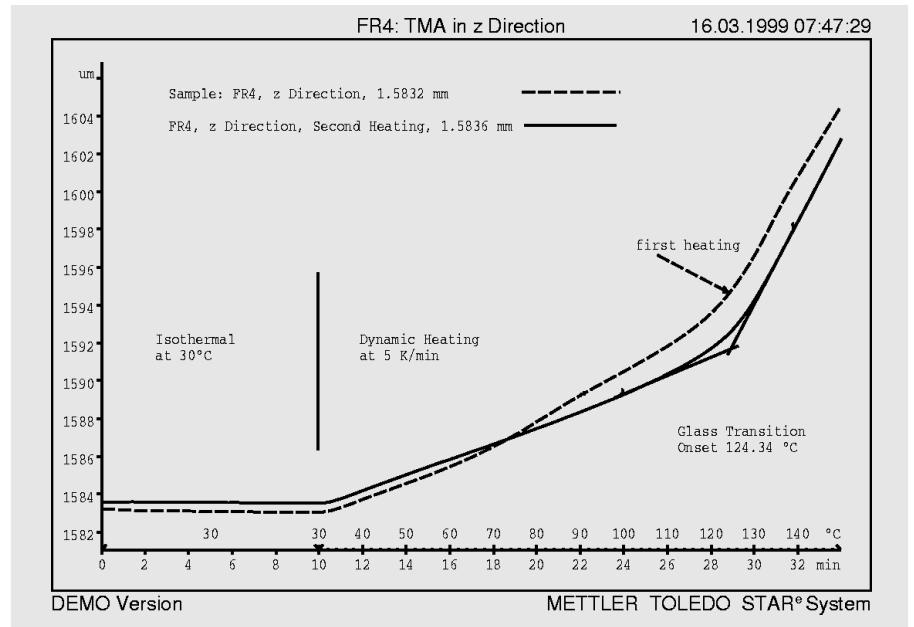


Figure 2: TMA à 5 K/min: La première mesure montre également un comportement différent vers 80 °C. L'augmentation d'épaisseur résultant de la dilatation thermique devient nettement plus importante à la transition vitreuse. Après refroidissement à 30 °C, l'épaisseur de l'échantillon a augmenté selon l'axe Z de 0.4 µm. L'échantillon est recouvert d'une mince lame en verre pour assurer une répartition homogène de la force de mesure.

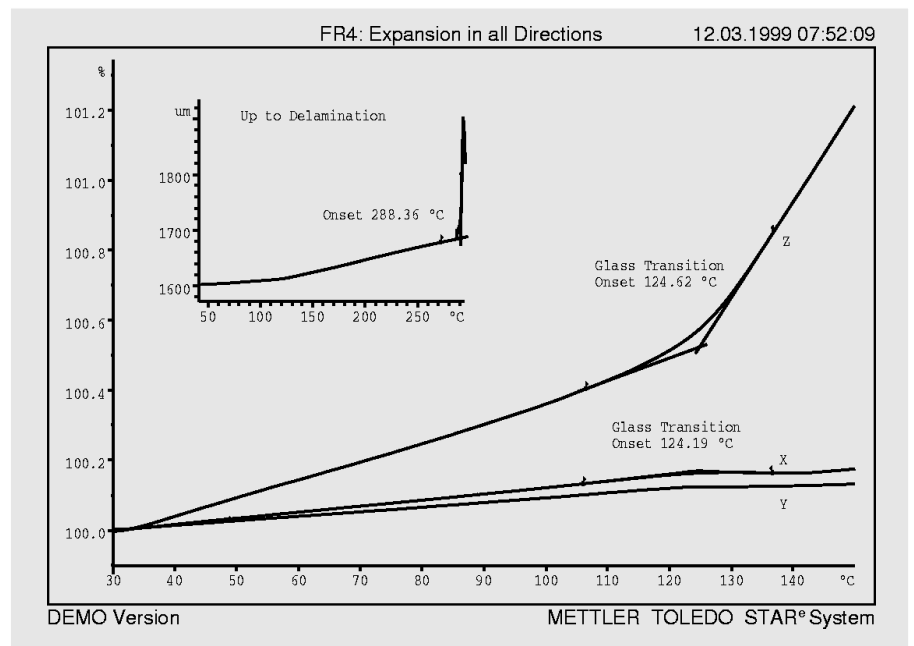


Figure 3: Le graphique principal montre l'évolution relative de la longueur dans les trois directions. L'échantillon, avec côtés parallèles, a été réalisé à l'aide d'une scie au diamant. La dilatation parallèle aux fibres de verre de la matrice est retenue, c'est pourquoi elle est déviée dans la direction z. La température de transition vitreuse est normalement déterminée à partir de la courbe de mesure dans la direction z. L'exploitation est également possible dans l'autre direction mais est imprécise en raison de l'évolution de la tangente.

La mesure représentée jusqu'à 300 °C montre la décohésion du composite (délaminage) à 288 °C.

Mesures thermomécaniques (TMA)

La TMA permet de mesurer l'évolution dimensionnelle de l'échantillon sous une charge négligeable (dilatométrie) ou les déformations de l'échantillon sous contrainte (TMA proprement dite). La résolution d'un appareil moderne de TMA est de 0.01 µm. Les modifications dans le domaine submicroscopique peuvent être ainsi saisies. Les ordonnées par exemple, représentées dans la figure 2, sont grossies 3000 fois environ!

La figure 2 montre les première et deuxième mesures dans la direction z. L'échantillon est tout d'abord maintenu pendant 10 min à une température constante de 30 °C (équilibre des températures). On voit souvent sur la première courbe de mesure des artefacts typiques. Il peut s'agir d'effets de mémoire de prétraitements thermomécaniques, tels que des contraintes résiduelles de la pression appliquée lors de la fabrication, donc de variations de longueur dues à la relaxation des contraintes. D'autres causes possibles sont la relaxation volumique ou l'insertion d'inégalités de surfaces lors du ramollissement. Dans tous les cas, la première courbe de mesure diffère de toutes les autres. L'exploitation quantitative est normalement effectuée à partir de la deuxième courbe.

Si l'on dérive les longueurs relatives montrées sur la figure 3 en fonction de la température, on obtient les coefficients de dilatation linéaire dans les trois directions: (voir figure 4)

$$\alpha = \frac{dL}{dT} \frac{1}{L_0}$$

Les coefficients de dilatation sont indiqués en ppm (parties par million) par degré Celsius (= 10⁻⁶ °C⁻¹).

Le coefficient de dilatation volumétrique correspond à la somme des trois coefficients mesurés perpendiculairement les uns par rapport aux autres.

Comparaison des transitions vitreuses

Le logiciel STAR^e permet de rassembler les propriétés physiques mesurées (figure 5).

Le fait que la mesure DSC donne une température de transition vitreuse légèrement plus élevée que celle de la TMA ne provient pas d'un ajustage erroné, il est dû à la méthode et aux vitesses de chauffe

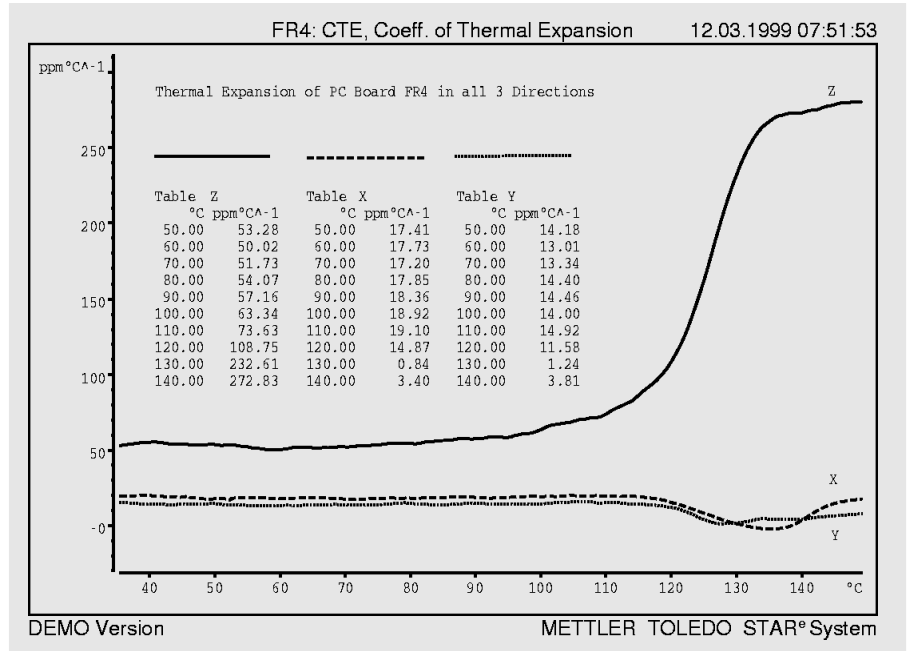


Figure 4: Coefficient de dilatation linéaire dans les 3 directions, sous forme de courbe et de tableau. La dilatation correspond jusqu'à 120 °C environ à celle du matériau employé comme conducteur (cuivre) (17 ppm/K). Des valeurs négatives peuvent exister dans le cas de matériaux isotropes (direction x à 135 °C).

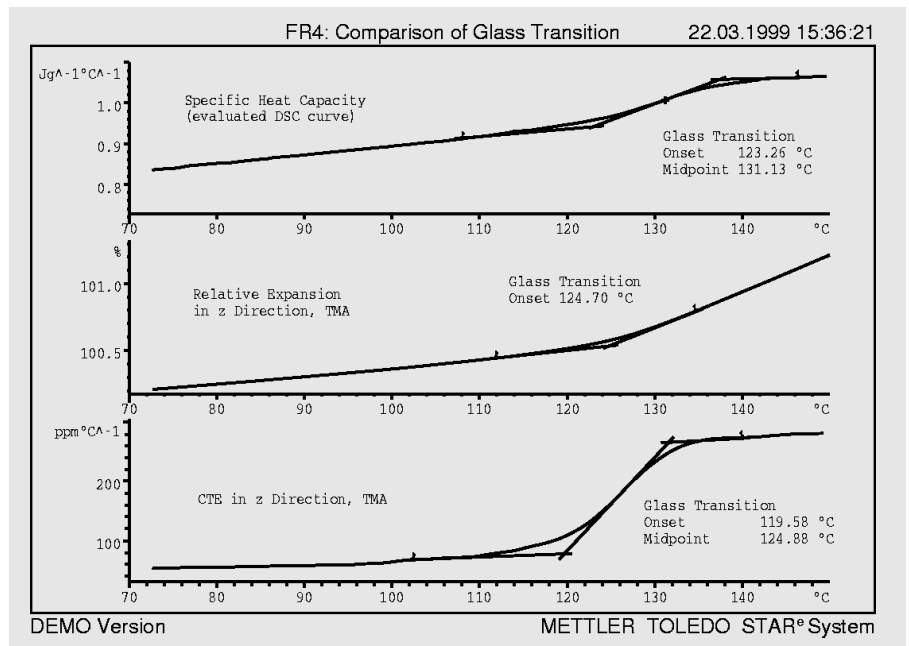


Figure 5: Transition vitreuse à partir des données DSC et TMA. Les trois méthodes d'exploitation fournissent des résultats légèrement différents. Les valeurs TMA, mesurées à 10 K/min, sont plus élevées.

différentes. Les différences proviennent également des méthodes d'exploitation décrites de manière plus ou moins précise par les normes [1].

Mesures thermogravimétriques

La thermobalance permet de saisir les variations de masse. La thermogravimétrie (TGA) permet la mesure de la décomposition totale de substances

organiques. Ils sont formés par les produits de décomposition volatiles et en fonction de l'échantillon et des conditions atmosphériques choisies, il en reste le noir de carbone ou des cendres. Des mesures simulant des conditions de la pratique, pour lesquelles le début de la décomposition est intéressant, sont généralement effectuées dans l'air (figure 6). La première dérivée de la courbe

TGA en fonction du temps ou de la température est appelée DTG (Thermo-gravimétrie en dérivée). La DTG est proportionnelle à la vitesse de décomposition. La saisie simultanée de la courbe SDTA - qui montre les flux de chaleur exothermiques et endothermiques - est également intéressante. Les réactions qui se produisent vers 300 °C environ proviennent de l'ignifugation et doivent être ensuite étudiées plus en détail à l'aide de l'EGA. Le produit de décomposition formé brûle dans l'air entre 450 et 550 °C et seul le tissu de fibres de verre reste.

La figure 7 représente les 20 premiers pourcents de la perte de poids, c'est-à-dire le début de la décomposition. Les trois vitesses de chauffe différentes entraînent trois débuts d'effets différents. Il n'existe donc pas de „température de décomposition“ proprement dite. Les réactions chimiques sont caractérisées par les données de cinétique de réaction. Il n'existait auparavant que l'exploitation cinétique du n^{ème} ordre, qui ne pouvait décrire que les réactions idéales. Grâce à la „cinétique sans modèle“ [2], il est à présent possible de faire des prévisions nettement plus précises, par ex. en ce qui concerne la stabilité à une température donnée. Il n'est toutefois malheureusement toujours pas possible de déduire le comportement à long terme à la température ambiante à partir de courtes mesures dans la plage des 300 °C. Les extrapolations nettement au-dessus de 100 °C sont néanmoins réellement fiables (figure 8).

Analyse des produits de décomposition à l'aide du couplage SM (spectroscopie de masse)

Le spectromètre de masse permet l'analyse quantitative et qualitative des composés volatiles sur la base des fragments formés lors de l'ionisation. Les éléments chimiques avec une pression de vapeur suffisante sont également saisis, donc également les gaz mono ou biatomiques, à la différence de la méthode l'infrarouge (IR). Les isotopes sont en outre séparés.

Le couplage est réalisé par un capillaire en verre quartzé, chauffé, dont l'orifice se trouve près de l'échantillon en décomposition. Le gaz de balayage en surplus est évacué par l'intermédiaire d'une pièce en Y.

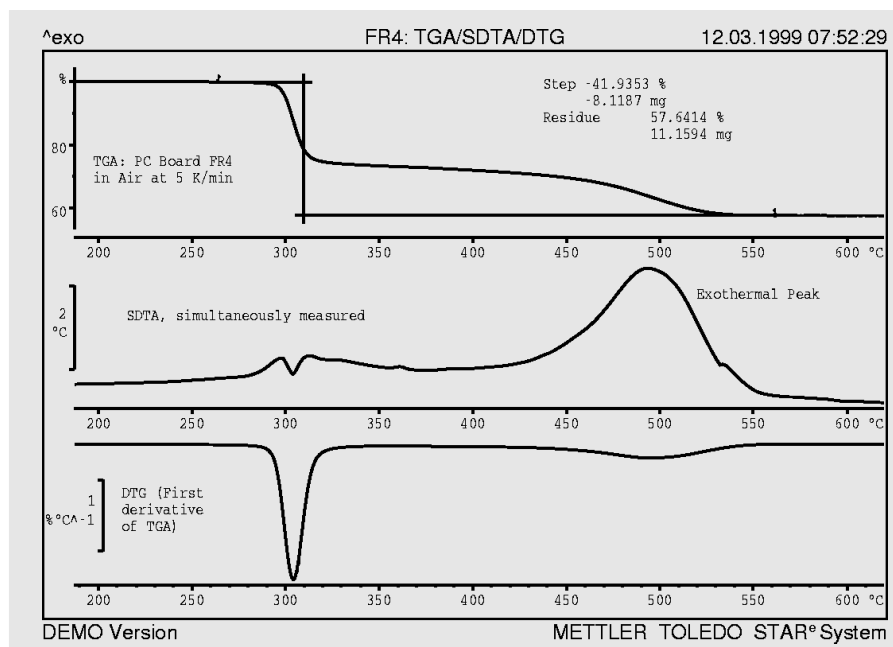


Figure 6: Comportement thermogravimétrique de la plaque à circuits imprimés. En haut: TGA, décomposition de la résine dans l'air, à 5 K/min, en 2 paliers. La perte totale de poids de 41.9 %, correspond à la teneur en résine. Les fibres de verre restent (57.6 %). La courbe TGA n'indique pas ce qui se produit exactement lors de cette décomposition en 2 paliers. La DTG montre que la vitesse de décomposition est maximale vers 300 °C. La réaction exothermique la plus forte se produit à 500 °C (courbe SDTA). A 300 °C, une réaction endothermique marquée est superposée à la réaction exothermique.

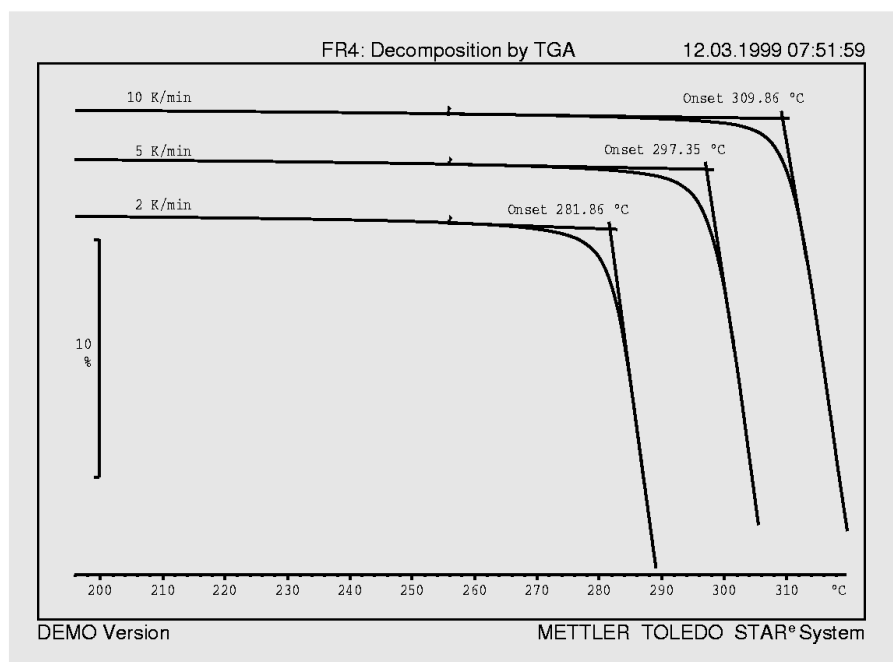


Figure 7: Il n'y a pas dans les réactions chimiques de „température de démarrage“. La température du début de décomposition (onset) augmente avec la vitesse de chauffe.

Les spectres peuvent être enregistrés très rapprochés les uns des autres pendant la mesure TGA, dans une plage sélectionnée. Ces spectres sont étudiés après la mesure dans une représentation tridimensionnelle, afin de trouver les points marquants. Des fragments ayant des nombres de masse de 79, 81, 94 et 96 sont formés. Ceux-ci peuvent être

facilement affectés aux deux isotopes du brome, le brome 79 (50.5 %) et le brome 81 (49.5 %), ainsi qu'au bromure de méthyle (Figure 9). Si l'on connaît le nombre de masse intéressant à partir de préessais ou de la littérature, celui-ci peut être mesuré en continu et saisi dans la courbe TGA par le logiciel STAR^e.

Analyse des produits de décomposition à l'aide du couplage FTIR

La cellule IR à atmosphère gazeuse est couplée à la TGA à l'aide d'un tuyau

chauffé. Contrairement à la SM, le gaz de balayage est amené avec les produits de décomposition dans la cellule IR. L'IR permet l'analyse qualitative et quantitative

des groupes fonctionnels. Les bandes d'absorption dans l'état gazeux ne correspondent néanmoins pas à celles dans l'état solide ou liquide.

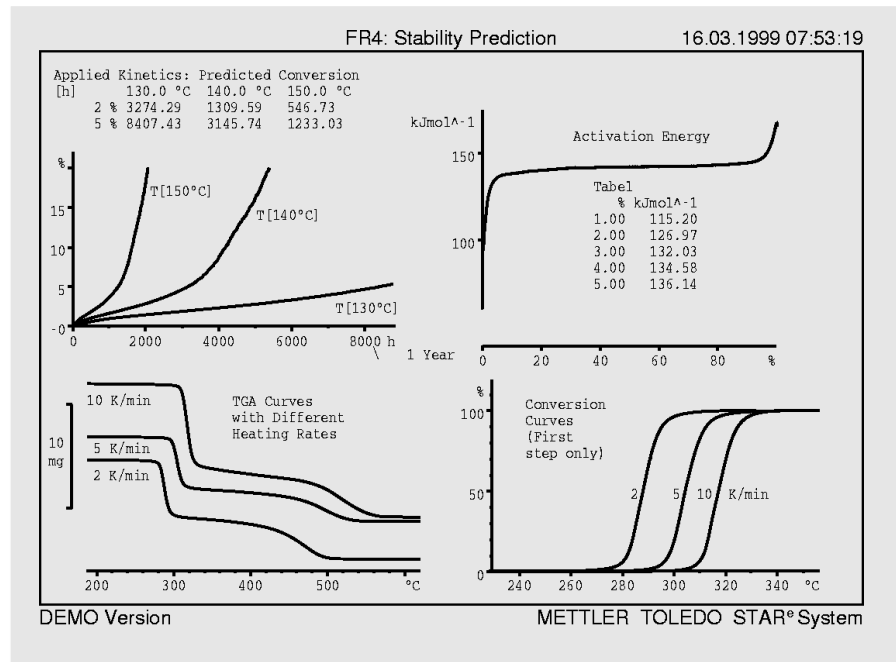


Figure 8: En bas, à gauche: les trois courbes exploitées dans la plage de 250 à 350 °C (premier palier). En bas, à droite: les taux de conversion calculés. En haut, à droite: l'énergie d'activation calculée à l'aide de la cinétique sans modèle en fonction du taux de conversion. En haut, à gauche: les prévisions de stabilité à 130, 140 ou 150 °C. Si l'on admet par exemple 5 % de cette étape de réaction, le matériau serait stable pendant respectivement 8400, 3100 ou 1200 heures, soit 11.7; 4.4 ou 1.7 mois aux températures correspondantes. Le taux de conversion calculé à partir de l'analyse cinétique est représenté sur le graphique pour les trois températures.

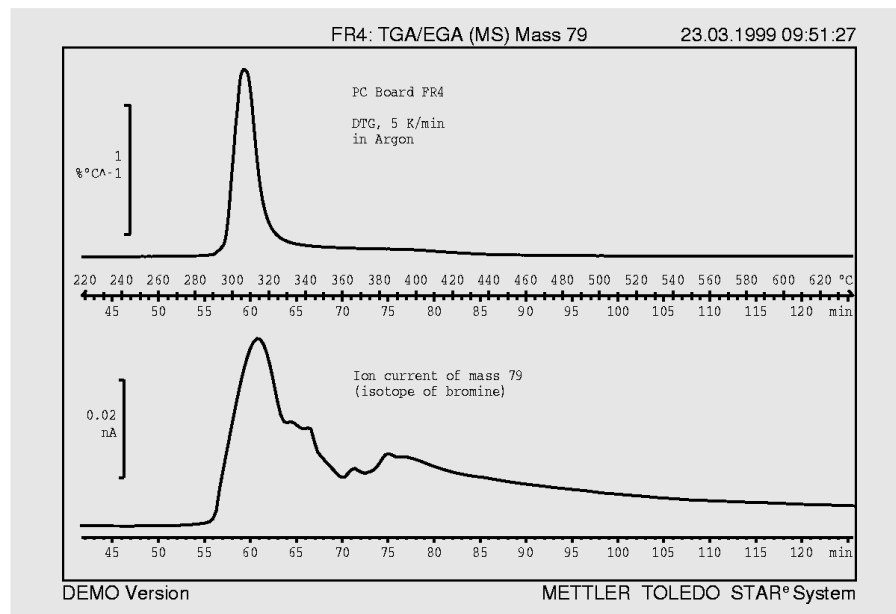


Figure 9: Dans le système de coordonnées ci-dessus, la courbe DTG est représentée inversée. L'évolution du flux des ions (en bas) de la masse 79 montre que le développement des produits de décomposition contenant du brome (bromure d'hydrogène, bromure de méthyle et autres) est parallèle au premier palier de décomposition.

Conclusion

Cette étude montre que l'analyse thermique couvre un large domaine de questions thermochimiques.

Il suffit souvent pour l'assurance qualité „quotidienne“ d'une seule technique de mesure d'analyse thermique.

Une image complète de l'échantillon étudié peut être obtenue à l'aide d'une combinaison judicieuse des méthodes.

En recherche et développement, l'analyse de risque et l'étude des produits concurrents nécessitent souvent des analyses complètes.

Les programmes d'exploitation modernes permettent une représentation claire des comportements complexes et contribuent ainsi à l'extension de l'utilisation des mesures combinées.

Bibliographie:

- [1] DIN 51 007; NF T 51-507-1; IEC 1006, ASTM D 3418
- [2] S. Vyazovkin, J. Thermal Analysis, 49, 1493-1499, 1997

DSC des graisses du beurre et de la margarine

Daniel Dalemans, F&E SA N. Corman, Goé, Belgien

Introduction

Le beurre est réalisé par la purification mécanique des gouttelettes de graisse du lait de vache. Le beurre de consommation est une émulsion d'eau dans l'huile avec environ 15 % d'eau. La graisse du beurre exempte d'eau est utilisée pour faire revenir les aliments mais aussi pour la fabrication de produits alimentaires. Sa composition qui varie en fonction des saisons influence, outre le goût caractéristique du beurre, les propriétés rhéologiques, la texture et l'aspect des produits alimentaires.

Contrairement à de nombreuses graisses végétales, qui sont principalement constituées de trois ou quatre acides gras (le beurre de cacao par exemple en a principalement 3: Soja, tournesol, palme), la matière grasse du lait comprend environ 10 acides gras importants, avec 4 à 24 atomes de carbone. Les teneurs en acides gras, qui varient avec les nourritures proposées au cours des différentes saisons, influencent la cristallisation du beurre et ainsi ses propriétés physiques. Le beurre d'été est par exemple nettement plus mou que le beurre d'hiver (à la même température). C'est pourquoi, en hiver, on peut à peine tartiner le beurre directement sorti du réfrigérateur. L'industrie des produits alimentaires en particulier s'intéresse aux graisses de beurre normalisées, pouvant être obtenues par cristallisation fractionnée. Le beurre fondu, sans eau, est lentement refroidi sous légère agitation jusqu'au début de la cristallisation. Les cristaux générés (point de fusion élevé) sont filtrés, puis le beurre fondu restant est de nouveau refroidi. De la même manière, une autre fraction de cristallisation est séparée. Finalement le beurre est séparé en plusieurs fractions, ces fractions de nouveau mélangées pour former des produits standards en fonction

des besoins du marché. Il faut ainsi des produits spéciaux pour la fabrication de glaces, de pralines ou de pâtes feuilletées pour ne citer que quelques applications. La margarine est obtenue par émulsion de graisses végétales (auparavant également dans des graisses animales) dans l'eau.

La composition cristalline du beurre ou de la margarine peut être étudiée à l'aide de différents procédés analytiques:

- RMN isotherme, à différentes températures*)
 - Diffractométrie aux rayons X isotherme, à différentes températures*)
 - Analyse Calorimétrique Différentielle *) normalement par pas de 5 °C, de 0 à 40 °C
- Parmi ces méthodes, la DSC joue un rôle essentiel car presque tous les programmes de température (chauffage, refroidissement, maintien à une température constante) peuvent être

exécutés automatiquement et de façon reproductible. La cristallisation est mise en évidence par un pic exothermique et la fusion par un pic endothermique

Polymorphie

Il se forme souvent au début de la cristallisation de graisses fondues, des cristaux α métastables, ayant un point de fusion faible; ces cristaux se transforment plus ou moins rapidement en forme cristalline β' , plus stable. Il en résulte enfin au cours du temps des cristaux β stables, avec un point de fusion élevé (figure 1). La chaleur de fusion augmente également avec la stabilité.

La polymorphie est une raison essentielle pour laquelle la courbe DSC du beurre préfondu diffère de celle du beurre non traité (forme cristalline stable) (figure 2).

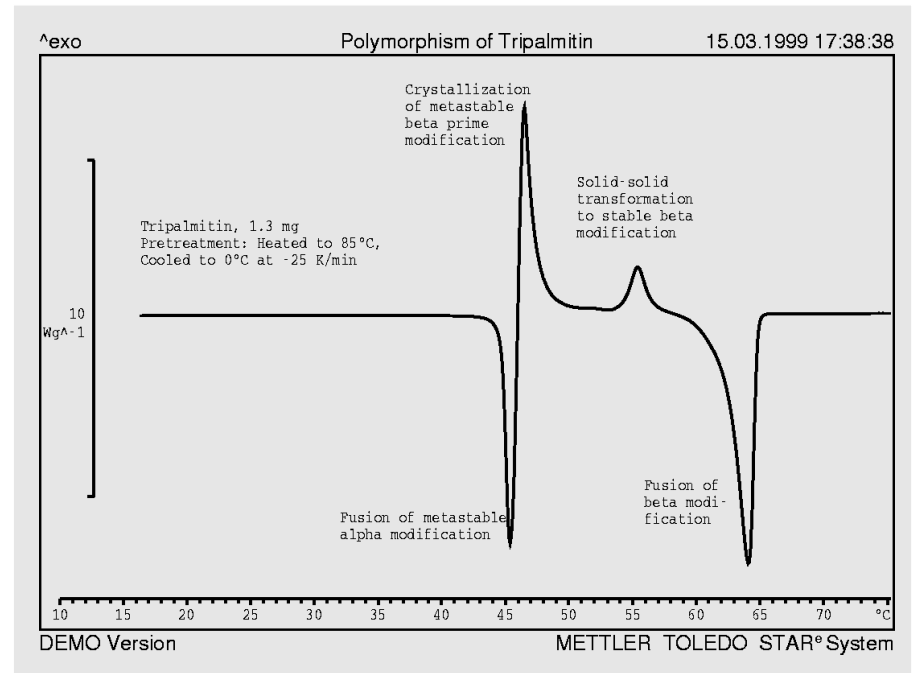


Figure 1: La courbe DSC de la tripalmitine préfondue et refroidie à 40 K/min. La phase métastable α fond à 45 °C. La forme cristalline β' , plus stable, cristallise à partir de ce fondu, puis se transforme à 55 °C en phase β stable par une transition solide-solide.

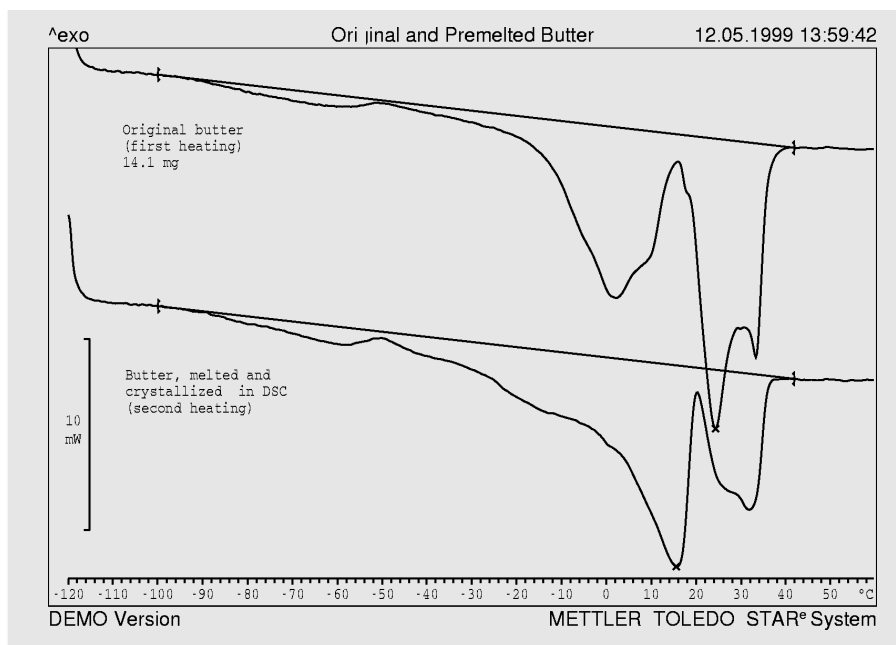


Figure 2: La première mesure d'une graisse de beurre (beurre concentrée) entreposé à 15 °C (1st run) diffère par une «vallée» bien marquée de la courbe DSC de l'échantillon fondu et refroidi à 40 K/min .

Diagramme de phase

Les différents glycérides des acides gras sont solubles l'un dans l'autre aussi bien à l'état liquide qu'à l'état solide. Deux glycérides choisis au hasard, mais ayant des points de fusion très différents, forment le diagramme de phase typique à 2 composants, représenté sur la partie gauche de la figure 3. Lors d'un

refroidissement rapide du mélange fondu de concentration $x_{B,0}$, des cristaux mixtes se forment avec une point de fusion moyen. Si au contraire, le mélange est conditionné à une température T_{temp} , des cristaux mixtes concentrés en B se forment (= cristallisation fractionnée, voir ci-dessus). Il reste alors un fondu riche en A, qui cristallise à son tour

lors du refroidissement qui suit. La courbe DSC de montée en température de ces cristaux montrent donc deux pics de fusion. L'espace entre les deux pics dans la zone de la température de conditionnement ou d'entreposage est appelé „intervalle de fusion“ Il est présent dans pratiquement toutes les courbes DSC du beurre.

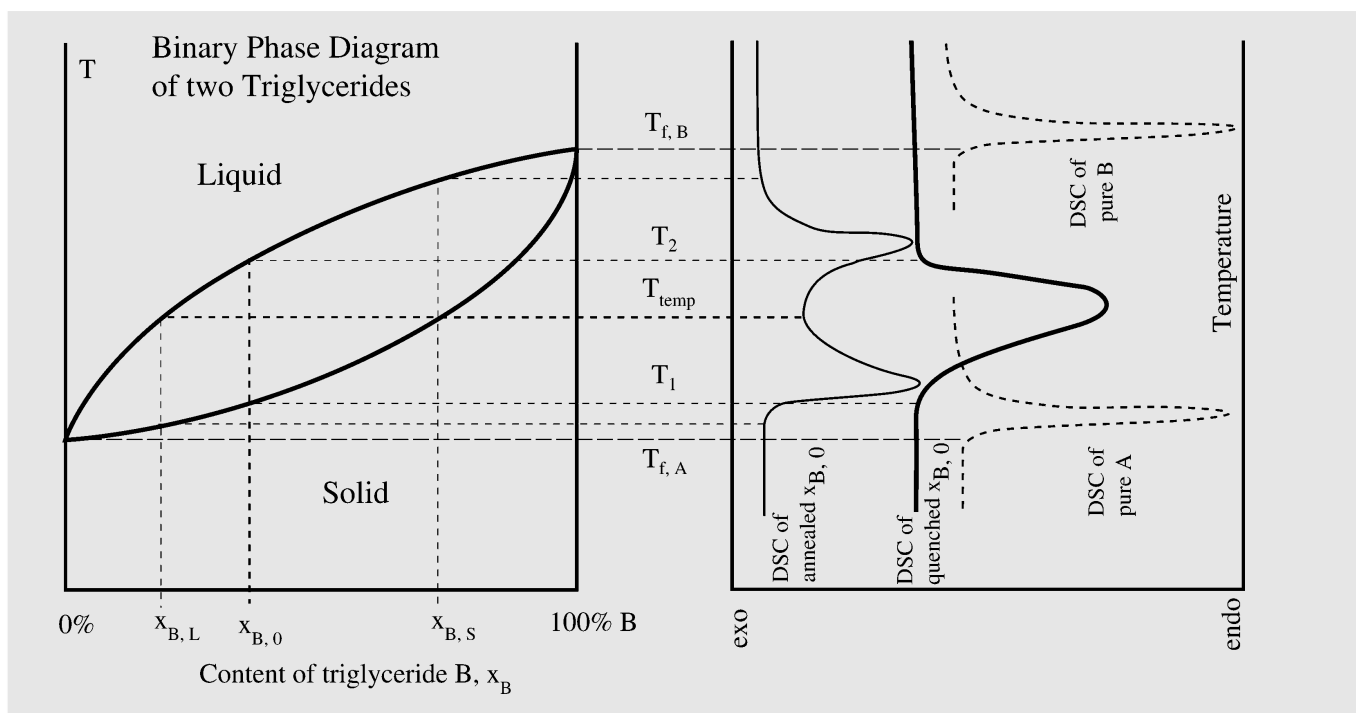
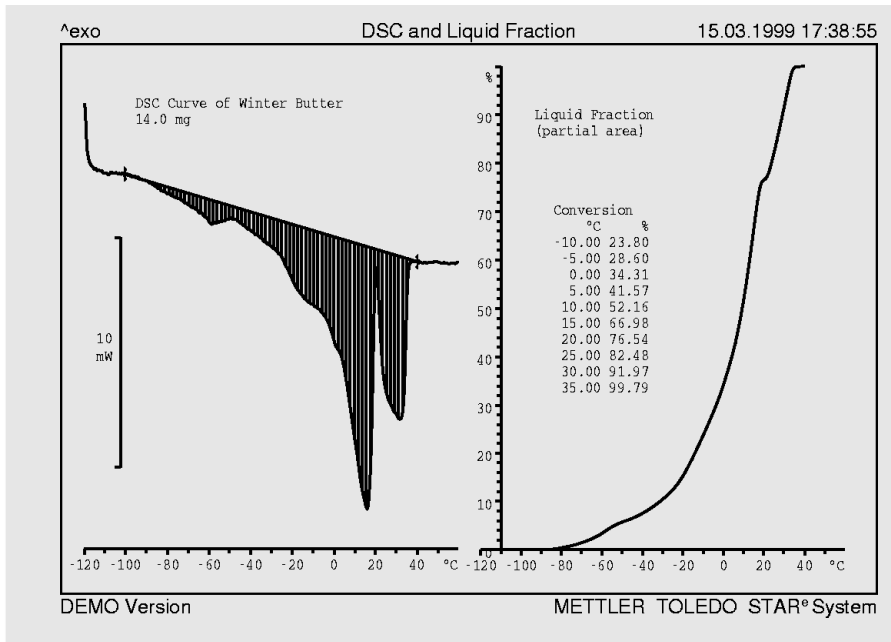


Figure 3, à gauche: Diagramme de phase de deux substances d'un triglycéride A à faible température de fusion et d'un triglycéride B à température de fusion plus élevée. L'axe des abscisses indique la concentration en B de 0 à 100 %. Nous partons d'un mélange $x_{B,0}$, qui forme lors du conditionnement la phase solide avec une teneur $x_{B,S}$. Tout est solide sous la ligne Solide et tout est liquide au-dessus de la ligne Liquide. Il coexiste entre les deux lignes une phase liquide et une phase solide. A droite, sont représentées les courbes DSC du mélange conditionné (annealed) et du mélange «trempe» (quenched) de même que celles des substances pures.



Fraction liquide/solide

Si l'on suppose constante la chaleur spécifique de fusion des différentes fractions de graisse, la surface sous la courbe de fusion est proportionnelle à la quantité de cristaux fondus. La fraction liquide (aussi appelée taux de fusion ou fraction fondue) correspond, à une température donnée, à l'intégrale de la courbe jusqu'à cette température, divisée par la surface totale du pic. La fraction solide est égale à 100 % moins la fraction liquide (Figure 4).

De telles courbes conviennent particulièrement bien à la comparaison quantitative des différentes graisses ou de leurs fractions (Figure 5).

Conclusion

Le beurre et la margarine sont des mélanges de différents triglycérides, dont le comportement à la fusion est compliqué par la polymorphie. L'analyse calorimétrique différentielle permet, à l'aide des programmes d'exploitation correspondants pour la détermination des fractions liquide et solide, une caractérisation facile de tels échantillons.

Figure 4: La fraction de la phase solide est déterminée pour chaque température par intégration partielle. La figure 5 montre les fractions ainsi déterminées de différents beurres et margarines.

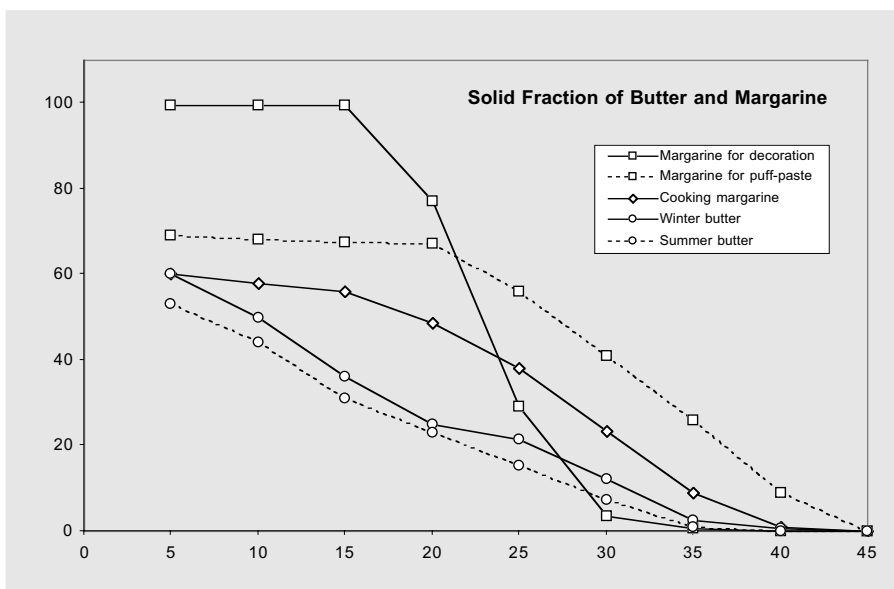


Figure 5: Fraction de la phase solide de différents beurres et margarines en fonction de la température (Margarine pour décoration, pour pâte feuilletée et pour la cuisine; beurre d'hiver et beurre d'été)

DSC à l'aide du module TGA/SDTA851^e, avec prise en compte de la perte de poids

Introduction

Les mesures de flux de chaleur dans une cellule de mesure thermogravimétrique doivent entre autres permettre de tenir également compte des variations de masse dans le résultat de calorimétrie. On détermine pour cela un facteur d'ajustage dépendant de la température et permettant de convertir le signal SDTA en une courbe de flux de chaleur (courbe DSC). Le signal SDTA est la différence entre la température mesurée directement sous l'échantillon et la température du programme, servant de référence [1, 2]. De manière analogue à la DSC; il indique si la décomposition est endothermique ou exothermique et où les transitions de phase ou les réactions se produisent sans changement de masse. Une autre possibilité d'établir les chaleurs de transition consiste en la détermination de la chaleur spécifique (c_p) des échantillons [3]. Il est pour cela intéressant d'effectuer la mesure de c_p selon la méthode Saphir [4,5] avec des paliers isothermes intermédiaires, ce qui entraîne toutefois une interruption dans le chauffage continu.

Par contre, la courbe d'ajustage permet la mesure directe du flux de chaleur à l'aide du signal SDTA sans devoir effectuer en continu, sur toute la plage de température et à différentes vitesses de chauffe, de multiples mesures et sans comparaison avec le saphir. Les chaleurs de réaction et de transition de phase peuvent être également directement déterminées en fonction des variations de masse par les mesures TGA/SDTA.

Conditions expérimentales

Les mesures ont été effectuées avec le système METTLER TOLEDO STAR^e (Version 6.00 sous Windows NT[®]) et le module de mesure TGA/SDTA851^e (petit four jusqu'à 1100 °C). Autres paramètres expérimentaux: creuset en platine de 70 μ l, vitesse de chauffe de 10 K/min, gaz de balayage: azote à 40 ml/min. Afin que les échantillons métalliques ne forment pas un alliage avec le platine aux températures élevées, 15 mg de poudre d'oxyde

d'aluminium ont été d'abord régulièrement répartis sur le fond du creuset puis les métaux posés. D'éventuelles différences par rapport à ces conditions sont mentionnées dans les paragraphes correspondants. Remarque: La courbe d'ajustage peut être également déterminée jusqu'à 1600 °C; il faut toutefois employer pour les métaux fondus les nouveaux creusets en saphir. Les creusets en platine doivent être posés avec un disque de saphir sur le porte-creuset.

la chaleur de fusion théorique (ΔH_{Lit}) de l'échantillon permet de déterminer la sensibilité calorimétrique du signal SDTA. Le facteur d'ajustage K correspondant est calculé de la manière suivante :
 $K [mW/^\circ C] = (m_0 \cdot \Delta H_{Lit}) / (F_{peak})$
 m_0 : poids initial avec lequel la surface F_{peak} a été mesurée.

Exemple de calcul pour l'aluminium (voir également le tableau 1):

$$K_{Al} = 3.792 \text{ mg} \cdot 397 \text{ J/g} / 97.8 \text{ s}^\circ C = 15.4 \text{ mW/}^\circ C$$

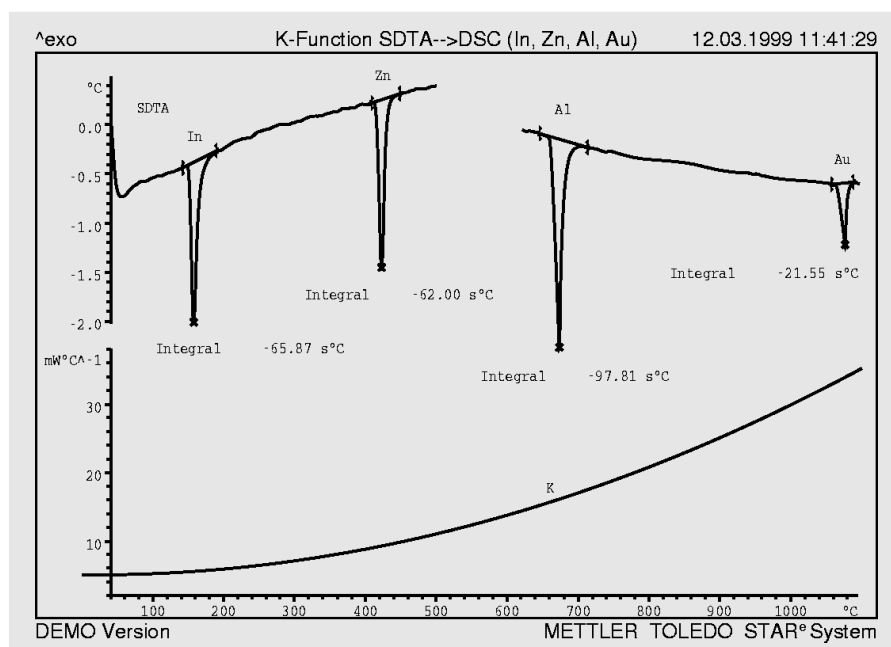


Figure 1: Courbes de fusion SDTA de l'indium, du zinc, de l'aluminium et de l'or (deux métaux dans le même creuset, séparés par de la poudre d'oxyde d'aluminium). Poids initial: voir le tableau 1. Chaque pic de fusion a été intégré en fonction du temps. La courbe du bas montre le facteur d'ajustage K en résultant, calculé à partir de mesures supplémentaires, en fonction de la température.

Détermination de la courbe d'ajustage

Des substances de référence de point de fusion ont été utilisées pour l'ajustage des températures. Etant donné que les températures et les chaleurs de fusion de ces substances sont connues (tableau 1), les mêmes mesures peuvent être utilisées pour les ajustages de la température et du flux de chaleur. La figure 1 montre à titre d'exemple les courbes de fusion SDTA de quatre métaux purs. La comparaison de la surface du pic mesurée SDTA (F_{peak}) avec

Plusieurs mesures de ce type permettent ainsi de déterminer les facteurs d'ajustage aux différentes températures. Comme pour l'ajustage précis de la température, il est recommandé ici aussi d'effectuer plusieurs mesures pour une même substance. Toute la plage de température peut être couverte avec les quatre métaux employés. Si seule une plage étroite est intéressante, deux chaleurs de fusion mesurées de façon reproductible sont alors suffisantes, par exemple celles de l'indium et du zinc. Une bonne approximation de l'évolution de K

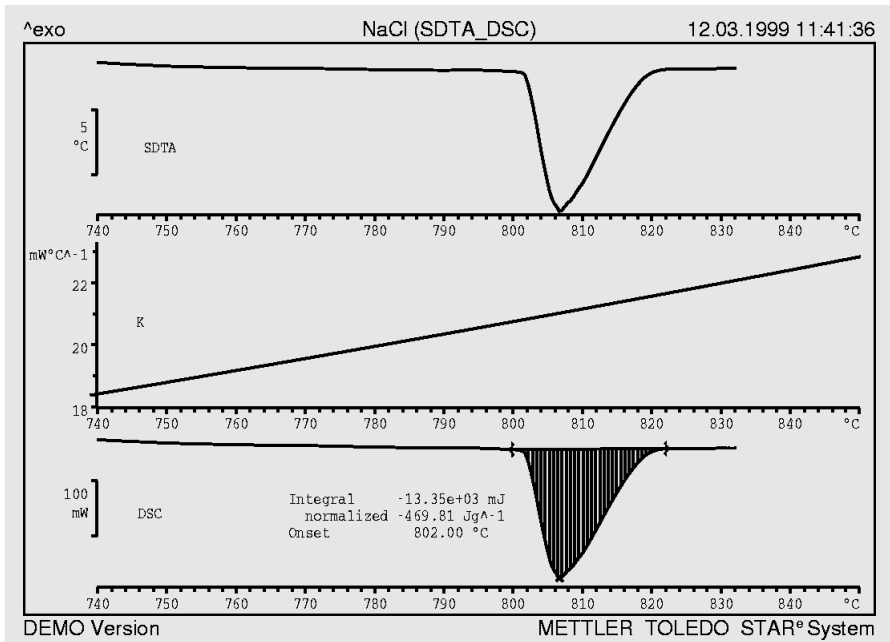


Figure 2: Détermination de la chaleur de fusion du sel de cuisine (NaCl) par une mesure TGA/SDTA. Courbe du haut: courbe SDTA; courbe du milieu: évolution du facteur d'ajustage K entre 740 et 840 °C (voir également figure 1); courbe du bas: courbe DSC déterminée à partir de la multiplication de la courbe SDTA par K. Chaleur de fusion théorique: 480 J/g [Base de données dans <http://www.nlci.com/users/gundlach/>]; poids initial: 28.412 mg; creuset en platine avec couvercle pour réduire l'évaporation débutant à cette température.

en fonction de la température est obtenue à partir d'un polynôme quadratique. Le logiciel d'exploitation comprend cette fonction de calcul dans l'option mathématique. La régression polynomiale donne une courbe qui peut être directement enregistrée, avec les bonnes unités, comme courbe d'ajustage. Ceci permet la conversion directe et simple des courbes SDTA en courbe de flux de chaleur (courbe DSC). L'option Mathématique est ici aussi employée car la courbe SDTA est multipliée par la courbe d'ajustage, compte tenu des unités. Un exemple est montré sur la figure 2: la fusion du sel de cuisine engendre un pic endothermique dans la courbe SDTA. La multiplication par la courbe d'ajustage dans cette plage de température permet d'obtenir directement la courbe DSC, qui fournit, comme normalement, par intégration en fonction du temps, la chaleur de fusion de la substance. Le module TGA/SDTA permet ainsi des mesures DSC.

Influences sur le facteur K

L'augmentation de K avec la température est relativement importante, c.-à-d. la sensibilité calorimétrique est à 1000 °C six fois inférieure à celle de la température ambiante (voir figure 1). D'autres facteurs

n'ont par contre qu'une influence négligeable. L'influence du poids initial, étudiée à l'aide d'échantillons d'Indium de 1 à 30 mg, est comprise dans la plage d'incertitude de l'exploitation des données (position de la ligne de base lors de l'intégration) [6].

Aucune influence de la vitesse de chauffe n'a été constatée de 5 à 20 K/min ; de petites variations dans le débit du gaz de balayage, entre 10 et 30 ml/min d'azote, n'ont également pas d'influence sur la valeur de K. Le remplacement de l'air ou de l'azote par de l'hélium entraîne toutefois, en raison de la meilleure conductibilité, une nette dégradation, d'un facteur 3, de la sensibilité calorimétrique (mesurée à 156 °C). Le type de creuset n'a par contre pratiquement pas d'influence sur la courbe d'ajustage K. La même courbe peut donc être employée pour différents creusets (par ex.: creusets en platine et en oxyde d'aluminium). En règle générale, les effets thermiques peuvent être déterminés quantitativement (avec une erreur inférieure à 10 %) par l'analyse SDTA.

Influence de la masse DSC (SDTA)

Les résultats en DSC, la chaleur de fusion ou la chaleur de réaction par exemple, sont généralement rapportés à la masse. S'il se produit par contre des variations de masse mesurées avec la TGA, on obtient des résultats normés erronés. La combinaison des courbes TGA et DSC permet à présent de normer les flux de chaleur sur la masse correcte. Le module de mesure TGA/SDTA851^e fournit directement toutes les valeurs nécessaires, comme il est montré

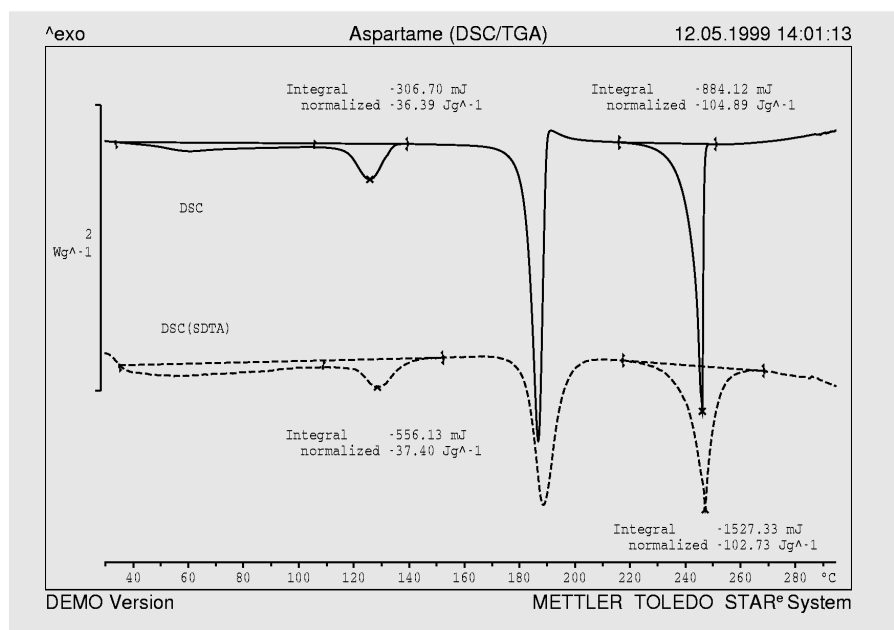


Figure 3: Mesure thermogravimétrie et mesure DSC de l'aspartam jusqu'à 300 °C, chauffé à 5 K/min. TGA/SDTA: 14.868 mg dans un creuset d'oxyde d'aluminium 70 µl. La courbe SDTA a été convertie, comme indiqué dans le texte, en courbe DSC (ici avec la courbe K du creuset en oxyde d'aluminium). DSC821^e: 8.429 mg dans un creuset en aluminium de 40 µl avec couvercle percé. Les deux courbes DSC sont rapportées aux poids initial.

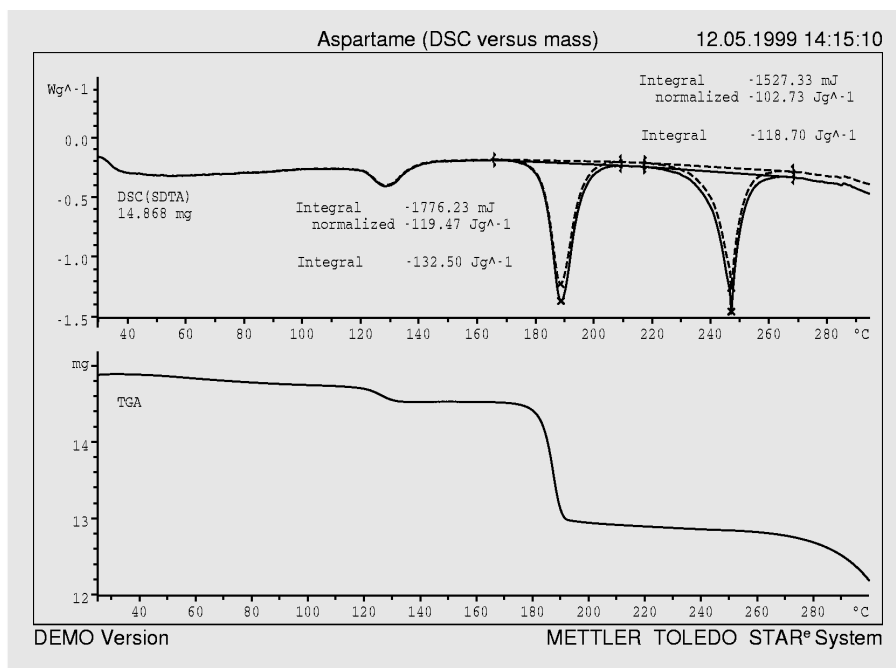


Figure 4: Courbe DSC de l'aspartam (mesure SDTA comme décrit dans la figure 3), rapportée au poids initial (poids de référence constant): courbe du haut (comme dans la figure 3). La courbe du bas montre le signal DSC rapporté au poids variable de l'échantillon (courbe TGA).

dans l'exemple de aspartam (figures 3 et 4) [voir également 7]. Si l'édulcorant est chauffé à partir de la température ambiante, l'humidité (environ 1 %) s'évapore jusqu'à 100 °C, l'eau d'hydratation est séparée à 125 °C, et une première décomposition suit à 185 °C avec séparation de méthanol. Le produit résultant fond ensuite. Comme le montre la figure 3, l'aspartam a été mesuré avec le module TGA/SDTA et avec le module DSC821^e. La comparaison des deux courbes DSC obtenues montre une bonne concordance des chaleurs de fusion et de décomposition résultantes. On remarque toutefois que le signal SDTA a une

constante de temps nettement supérieure à celui de la DSC standard. Les chaleurs de transition correctes, c.-à-d. rapportées à la masse actuelle de l'échantillon, ont été calculées uniquement dans le cas de la prise en compte des variations de masse. La figure 4 montre cette influence. La chaleur de fusion du produit de décomposition augmente donc de 15,5 %, à 118,7 J/g. L'option Mathématique dans l'exploitation permet la division de ces courbes de mesure. Sans cette possibilité, la quantité d'échantillon devrait être saisie avant chaque effet, ce qui signifie pratiquement des mesures multiples avec des pesées différentielles.

Conclusion

Le module TGA/SDTA851^e permet d'effectuer des mesures DSC, qui peuvent non seulement être rapportées au poids initial mais aussi au poids variable de l'échantillon. La courbe d'ajustage nécessaire à cela peut être déterminée avec une bonne précision pour toute la plage de température et enregistrée. L'option Mathématique du logiciel d'exploitation comprend les fonctions nécessaires pour la multiplication ou la division des courbes de même que pour l'approximation polynomiale permettant la détermination de la courbe d'ajustage.

Bibliographie

- [1] R. Truttman, R. Riesen, G. Widmann, J Thermal Analysis, 47 (1996) 259
- [2] M. Kelsey, R. Truttman, American Laboratory, January 1997, 17
- [3] USER COM 2 (12/95) p. 4
- [4] DIN 51007
- [5] ASTM E 1269
- [6] Raphaël Capone, Diplomarbeit, Haute Ecole Provinciale du Hainaut Occidental, B-7801 Irchonwelz, Belgium
- [7] PHARMAZEUTIKA, Applikationssammlung Thermische Analyse, METTLER TOLEDO, Schwerzenbach (1998) S. 56

Substance	Point de fusion [°C]	Chaleur de fusion [J/g]	Poids initial [mg]	F _{peak} [s°C]	Facteur K [mW/°C]
Indium (In)	156.6	28.4	12.544	65.9	5.42
Zinc (Zn)	419.5	107.5	55.347	62.0	9.16
Aluminium (Al)	660.3	397.0	3.792	97.8	15.4
Or (Au)	1064.2	63.7	11.133	21.6	32.9

Tableau 1: Valeurs de référence et données de mesure des substances utilisées (Données prélevées dans la base de données de STAR^e)

DSC appliquée au Stratum corneum

C. Römgen, Dr. C.S. Leopold und Prof. Dr. B.C. Lippold

Institut für Pharmazeutische Technologie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Universitätsstr. 1, D-40225 Düsseldorf

Pénétration des médicaments et accélération de la pénétration

La pénétration des médicaments à travers la barrière cutanée, le Stratum corneum humain (SC), ayant pour but une thérapie locale, topique ou systémique n'est souvent pas assez rapide. Cette couche supérieure de l'épiderme (épaisseur de 10-15 μm) est constituée de cellules mortes, kératinisées, aplaties, dans une substance lipidique. La pénétration du principe actif peut être accélérée par l'augmentation de sa solubilité dans la barrière cutanée. L'accélération peut être favorisée par un véhicule de type pommade ou par l'adjonction d'un accélérateur d'une part ou par l'augmentation du coefficient de diffusion du médicament d'autre part. Il résulte des interactions du véhicule ou de l'accélérateur avec les lipides du SC une fluidisation, celle-ci entraînant une désorganisation des doubles couches lipidiques, donc un passage en raison de l'augmentation de la mobilité des chaînes lipidiques [1].

Etudes DSC du Stratum corneum humain isolé

Mesure des effets d'accélérateurs de pénétration sur le SC à l'aide de la DSC
Des interactions spécifiques entre les véhicules ou les accélérateurs et les constituants du SC, modifiant la structure de la couche cornée et influençant la pénétration, ont pu être mises en évidence à l'aide de la DSC [2, 3, 4]. L'étude du SC isolé a permis d'identifier sur la courbe DSC quatre pics endothermiques caractéristiques (tab. 1, figure 1). Les interactions mentionnées entraînent une modification des transitions de phase, révélée par la position, la surface et la largeur du pic (tab. 2, figure 2 - 4).

Interprétation de la courbe DSC

Les transitions des phases lipidiques sont caractérisées par les positions des maxima des pics, considérées comme les températures de transition de phase. Les

Pic 1: ~ 40 °C	généralement considéré comme transformation (fusion) des lipides sébacés; ce pic n'est pas toujours visible (2 ^{ème} passage: Ta)
Pic 2: 70-75 °C	transition de phase réversible des lipides de la couche cornée, de l'état lamellaire du gel en un état de cristal liquide par la fusion de chaînes hydrocarbonées des lipides libres à l'intérieur des doubles couches
Pic 3: 80-85 °C	T3 correspond à la rupture irréversible des associations entre les lipides et les protéines de la membrane cornéocytaire. Le pic 3 s'est déplacé lors du 2 ^{ème} passage vers une température plus basse et se chevauche avec le pic 2 (Tb). La surface, c.-à-d. l'enthalpie, de Tb est augmentée de la quantité correspondante. Les lipides auparavant associés se comportent alors comme des lipides libres.
Pic 4: ~ 105 °C	Dénaturation par changement irréversible de la conformation des protéines (transformation de la kératine α en kératine β dans le cornéocyte); généralement détectée uniquement à partir d'une teneur en eau de 15 % environ, n'est plus visible au 2 ^{ème} passage.

Tab. 1: Transitions de phase dans le Stratum corneum [2 - 3]

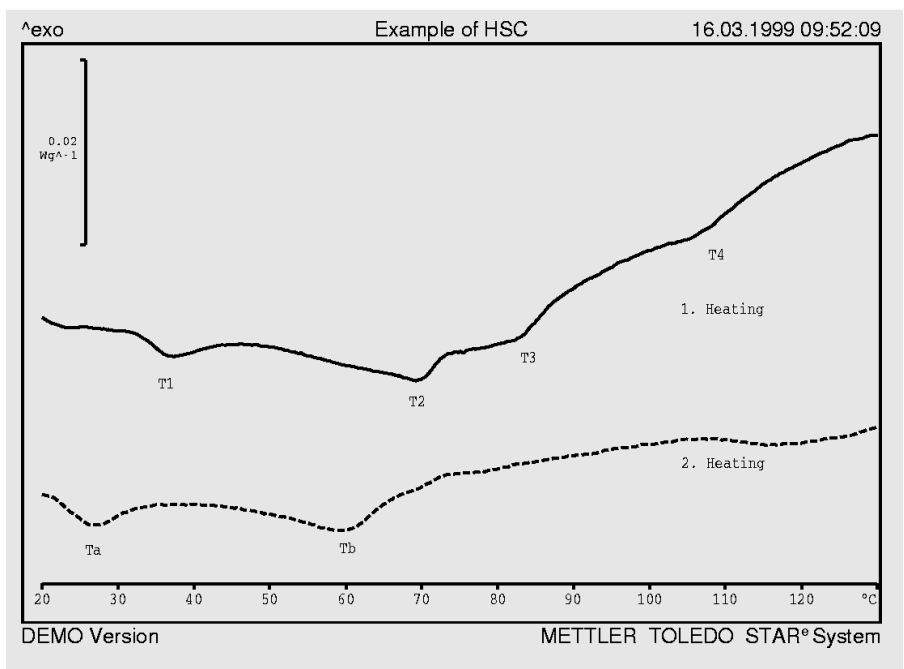


Figure 1: Courbes DSC typiques du SC, 1^{er} et 2^{ème} montées en température

surfaces des pics, c.-à-d. les enthalpies des transitions de phase, présentent une plus grande dispersion que celle des températures des pics. Dans le cas d'un double pic, les surfaces des pics, ou les

surfaces, les unités de masses sont données. L'ensemble des données ainsi obtenues sont comparées aux valeurs obtenues pour la couche cornée non traitée de chaque biopsie de peau, les différences

sont indiquées en °C (maximum du pic) ou en % (enthalpie). Des limites significatives empiriques (tab. 3) ont été appliquées pour l'interprétation des modifications des températures et des enthalpies des transitions de phase. Elles résultent de enthalpies des transition de phase, sont déterminées en faisant la somme des deux plusieurs mesures d'échantillon de couche cornée de la même excision et de la détermination de la largeur de la variation de la grandeur déterminée.

Echantillons

Le SC a été isolé selon la méthode de Kligman et Christophers [14].

Les échantillons de couche cornée ont été entreposés à la température ambiante, posés sur une grille métallique au-dessus du gel bleu, dans un dessiccateur, jusqu'à la mesure. Cette entreposage assure une longue stabilité des échantillons [7].

Les couches cornées de mammifères, porcs, souris ou bovins par exemple, conviennent aussi pour les études DSC [12].

Préparation des échantillons

- échantillons non traités: Conditionnement de 4 jours au moins au dessus de gel bleu à la température ambiante (~ 10 % d'humidité relative) → ~ 4 % H₂O dans l'échantillon
- humidité relative élevée (rapprochement des conditions in-vivo): Conditionnement de 3 jours dans un hygrostat, au dessus d'une solution de NaCl à 32 °C (~ 75 % d'humidité relative) → ~ 15 % H₂O dans l'échantillon
- incubation avec véhicule ou accélérateur de pénétration:
 - Mouiller l'échantillon, le conserver 12 h à une humidité relative de 75 %, 32 °C
 - Comprimer l'é dans du papier cellulosique
 - Conditionner l'échantillon au taux d'humidité élevé, comme indiqué ci-dessus.

Paramètres expérimentaux

Appareil: DSC821^e
 Creuset: pression moyenne, 120 µl
 Plage de mesure: -20 – 140 °C
 Vitesse de chauffe: 2 K / min
 Gaz de balayage: azote, 80 ml/min
 Poids initial: 15 – 20 mg

Les échantillons sont pliés plusieurs fois et comprimés dans le creuset, car le contact

contre le fond est essentiel pour la transmission de chaleur.

Exemples d'études

Modifications	Causes probables
A T_{Peak} constante, diminution de ΔH	Lixiviation des lipides de la couche par le véhicule ou l'accélérateur de pénétration
B T_{Peak} réduite, diminution de ΔH	Désorganisation de la structure lamellaire du gel lipidique de la couche cornée, éventuellement avec une lixiviation supplémentaire des lipides de la couche cornée
	Lixiviation sélective du cholestérol favorisant la structure des doubles couches
C disparition des transitions de phase	Complète fluidisation ou lixiviation des lipides

Tab. 2: Modifications dans la courbe DSC et causes possibles

Position des maxima des pics ou températures des transitions de phase

$\Delta T_{Peak} \geq 2,4 \text{ } ^\circ\text{C}$	++ / --	très nette augmentation / diminution
$\Delta T_{Peak} \geq 1,2 \text{ } ^\circ\text{C} \wedge < 2,4 \text{ } ^\circ\text{C}$	+ / -	nette augmentation / diminution
$\Delta T_{Peak} < 1,2 \text{ } ^\circ\text{C}$	0	Effets non significatifs

Variation des enthalpies (surfaces des pics) des transitions de phase

$\Delta H \geq 20 \%$	++ / --	très nette augmentation / diminution
$\Delta H \geq 10 \% \wedge < 20 \%$	+ / -	nette augmentation / diminution
$\Delta H < 10 \%$	0	Effets non significatifs

Tab. 3: Interprétation empirique des modifications des caractéristiques DSC

Influence du véhicule

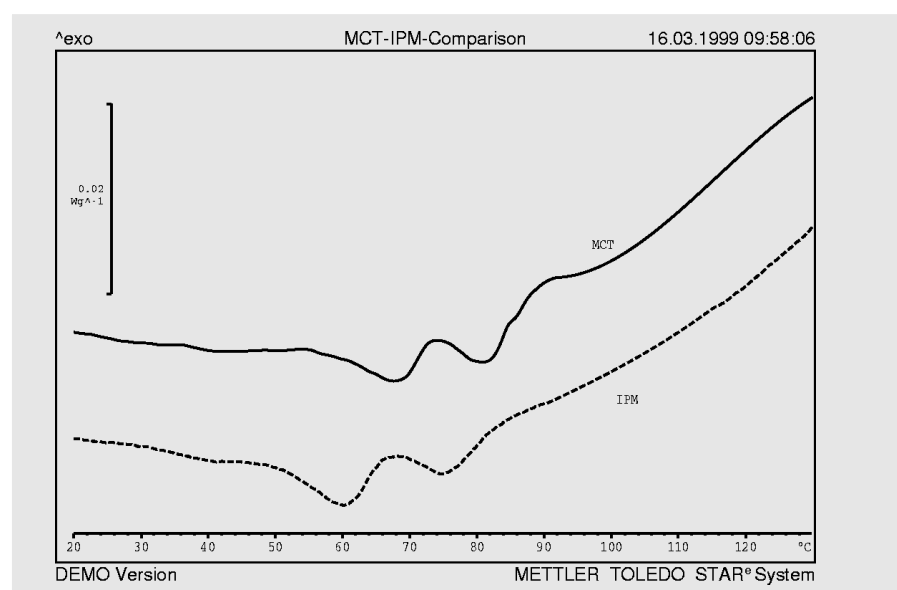


Figure 2: Comparaison des courbes DSC de la couche cornée après prétraitement avec de l'huile neutre (MCT) ou du myristate d'isopropyle (IPM), premier passage. Diminution de T_1 , T_2 et ΔH par le traitement IPM (voir tab. 2, B).

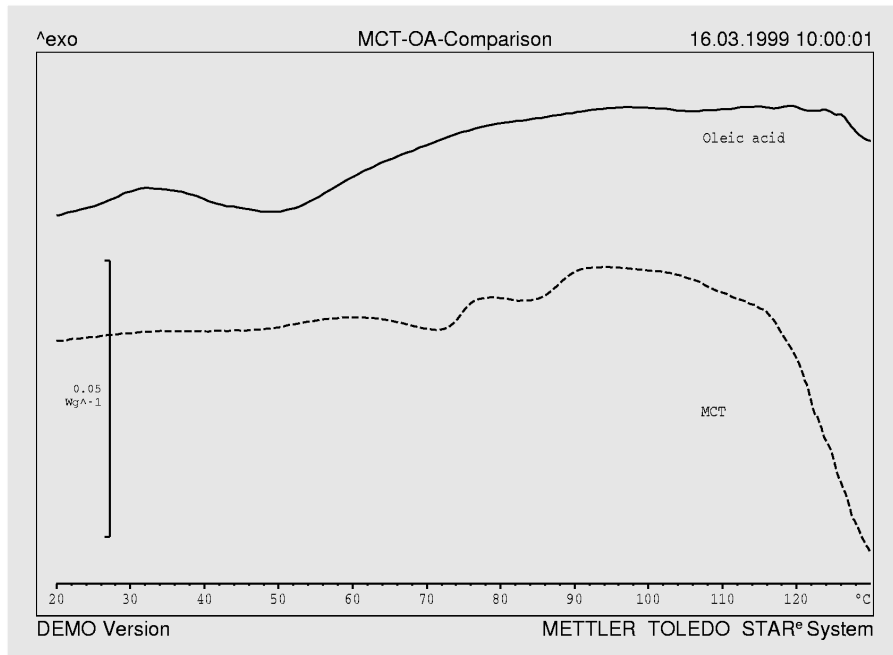


Figure 3: Comparaison des courbes DSC de la couche cornée après prétraitement avec de l'huile neutre (MCT) ou de l'acide oléique, premier passage. Les transitions de phase ont pratiquement disparues avec le prétraitement à l'acide oléique (voir tab. 2, B ou C).

Propylèneglycol

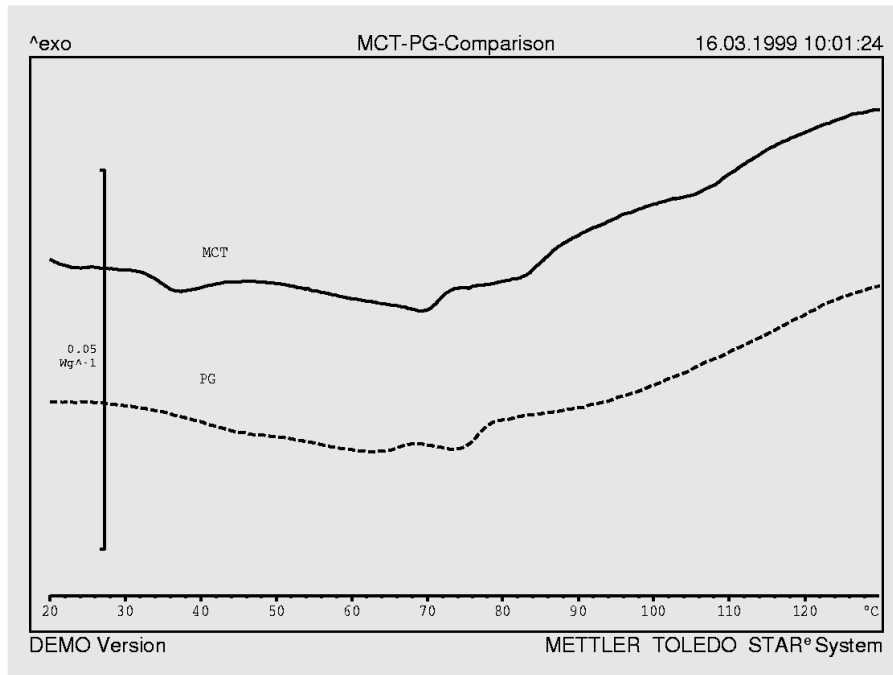


Figure 4: Comparaison des courbes DSC de la couche cornée après prétraitement avec de l'huile neutre (MCT) ou du propylèneglycol (PG), premier passage. Diminution de T1, T2 et ΔH par le traitement PG (voir tab. 2, B).

Conclusion

La DSC appliquée à la couche cornée humaine est une méthode efficace pour la saisie des interactions spécifiques entre les véhicules ou les accélérateurs de pénétration additionnels et les constituants de la couche cornée ainsi que pour la détermination des mécanismes entrant en jeu. Une comparaison des pouvoirs accélérateurs de différentes substances est également possible [4].

Bibliographie

- [1] M.Bach, Dissertation, Düsseldorf (1995)
- [2] B.W. Barry, J. Controlled Release 15 (1991) 237-248
- [3] J.A. Bouwstra, et al., J. Controlled Release 15 (1991) 209-215
- [4] A.J. Winfield, et al., in Prediction of percutaneous penetration. (R.C. Scott, R.H. Guy and J. Hadgraft, eds.) IBC Technical Services, London (1990)
- [5] C.S. Leopold, et al., J. Pharm. Pharmacol. 47 (1995) 276-281
- [6] B.W. Barry, J. Controlled Release 6 (1987) 85-97
- [7] C.S. Leopold, Dissertation, Düsseldorf (1992)
- [8] H. Tanojo, et al., Pharm. Res. 14 (1997) 42-49
- [9] H. Tanojo, et al., Pharm. Res. 11 (1994) 1610-1616
- [10] R. Kadir, et al., Int. J. Pharm. 70 (1991) 87-94
- [11] R.O. Potts, et al., J. Controlled Release 15 (1991) 249-260
- [12] R.O. Potts, in Transdermal drug delivery. (J. Hadgraft and R.H. Guy, eds.) Marcel Dekker, New York (1989)
- [13] P.W. Wertz, et al., in Transdermal drug delivery. (J. Hadgraft and R.H. Guy, eds.) Marcel Dekker, New York (1989)
- [14] A.M. Kligman, et al., Arch. Dermatol. 88 (1963) 702-705

Conseils

Influence du creuset sur les résultats d'une analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (TGA) permet d'étudier la dégradation thermique d'un échantillon dans une atmosphère inerte ou la réaction chimique en présence d'un gaz réactif. Alors que le gaz inerte n'a qu'une influence indirecte sur la réaction de dégradation, l'emploi d'un gaz réactif entraîne la réaction directement par contact entre l'échantillon et le gaz. Ce contact peut être influencé par la position de l'échantillon dans le four TGA, par la surface et la taille de l'échantillon de même que par le type de creuset.

Volume en μl	S. du fond en mm^2	Hauteur en mm	N° commande
900	113	10.0	51119960
150	50	4.5	24124
70	28	4.5	24123
30	28	2.5	51140843

Tableau 1: Creusets employés en oxyde d'aluminium

thermogravimétrique d'un mélange de caoutchouc à l'aide d'un module de mesure TGA/STDA851^e. Les échantillons, d'une masse de 4.0 ± 0.2 mg ont été placés au centre du creuset et chauffés jusqu'à 900°C , à 30 K/min sous un débit de gaz de balayage de 50 ml/min . A 600°C , le gaz de balayage a été changé, de l'azote à l'air. Les courbes caractéristiques sont représentées sur la figure 1. La décomposition thermique de

suffisamment assurée. Il en est tout autrement si une atmosphère réactive a été choisie. Dans ce cas, un bon échange de gaz à la surface de l'échantillon doit être garanti. Cet échange de gaz dépend de la géométrie du creuset. Dans le cas d'un échange réduit de gaz, la courbe de mesure est plus large (étalée). La figure montre que la réaction de dégradation la plus lente se produit dans le creuset de $70\ \mu\text{l}$. Dans ce cas, l'échantillon se trouve dans un creuset avec des parois relativement hautes et une petite surface du fond. Un étalement réduit de la courbe est obtenu pour un fond plus grand, comme c'est le cas pour les creusets de $150\ \mu\text{l}$ et de $900\ \mu\text{l}$. Des résultats optimaux peuvent être obtenus si l'on fait attention à ce que l'échange de gaz ne soit pratiquement pas empêché. Ce qui est le cas pour le creuset de $30\ \mu\text{l}$.

Conclusion

La géométrie du creuset employé a une influence sur les courbes de mesure TGA. L'influence, particulièrement nette lorsque des gaz réactifs sont employés, peut être diminuée par l'emploi de creuset plat (creuset de $30\ \mu\text{l}$). L'emploi de ce creuset permet de minimiser l'étalement de la courbe et d'atteindre ainsi une meilleure résolution de la température ou du temps dans la courbe TGA.

Ceci a également une grande importance si une exploitation cinétique est effectuée sur la base des courbes de mesure.

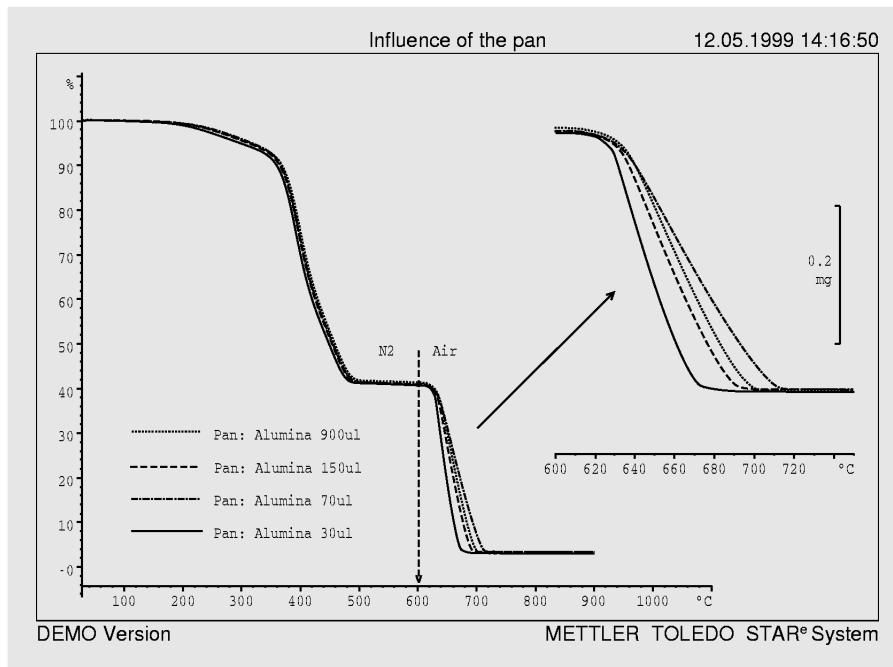


Figure 1: Courbes TGA de la décomposition d'un élastomère dans différents creusets (vitesse de chauffe: 30 K/min , débit de gaz: 50 ml/min ; passage de l'azote à l'air à 600°C).

Ainsi par exemple, l'échange de gaz dans un creuset plat devrait être meilleur que dans un creuset haut.

Afin de répondre à un maximum de demandes en analyse thermique, un large éventail de creusets est proposé [1]. Les creusets en oxyde d'aluminium sont souvent employés pour les mesures TGA (voir tableau 1). L'utilisateur peut choisir dans cette gamme le creuset optimal pour son application.

L'influence du creuset sur la courbe de mesure a été étudiée à partir de l'analyse

l'échantillon se produit en trois paliers entre 200 et 500°C . A la fin de la décomposition, la masse de l'échantillon est réduite à 43% environ. Les composants résiduels sont principalement du noir de carbone et de parties solides [2]. Le passage du gaz à l'air peut oxyder le carbone. Les courbes de mesure montrent que la décomposition thermique en atmosphère inerte ne dépend pour l'essentiel pas du creuset choisi. L'évacuation des produits gazeux dégagés de la surface de l'échantillon est dans tous les cas

Bibliographie

- [1] UserCom 5
- [2] Moderne thermogravimetrische Elastomeranalyse, KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe 49. Jahrgang, Nr. 6/96

Exhibitions, Conferences and Seminars - Veranstaltungen, Konferenzen und Seminare

Thermophysical Properties	September 5-9, 1999	Würzburg (Germany)
GEFTA-Jahrestagung	September 15-17, 1999	Weinheim (Germany)
NATAS	September 20-22, 1999	Savannah, Georgia (USA)
Thermophysical Properties	November 16-18, 1999	Singapore
ICTAC 2000	August 14-18, 2000	Copenhagen (Denmark)

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

Helga Judex, Mettler-Toledo GmbH, Schwerzenbach,

Tel.: ++41-1 806 72 65, Fax: ++41-1 806 72 40, e-mail: helga.judex@mt.com

TMA (Deutsch)	21. September 1999	Greifensee		
TGA (Deutsch)	22. September 1999	Greifensee	Thermoplast- und ADSC-Seminar	8. November 1999 Greifensee
DSC Basic (Deutsch)	23. September 1999	Greifensee	Workshop zum Thema TA-	9. November 1999 Greifensee
DSC Advanced (Deutsch)	24. September 1999	Greifensee	Kurveninterpretation (DSC, TGA und TMA)	
TMA (English)	September 27, 1999	Greifensee	Elastomer- und EGA-Seminar	11. November 1999 Greifensee
TGA (English)	September 28, 1999	Greifensee	Duroplaste- und Kinetik-Seminar	10. November 1999 Greifensee
DSC Basic (English)	September 29, 1999	Greifensee		
DSC Advanced (English)	September 30, 1999	Greifensee		
STAR^e SW Workshop (English)	October 1, 1999	Greifensee		

Cours et séminaires d'Analyse Thermique en France et en Belgique

France: Renseignements et inscriptions par Christine Fauvarque, Mettler-Toledo S.A., Viroflay,

Tél.: ++33-1 30 97 16 89, Fax: ++33-1 30 97 16 60.

Belgique: Renseignements et inscriptions par Pat Hoogeras, N.V. Mettler-Toledo S.A., Lot,

Tél.: ++32-2 334 02 09, Fax: ++32 2 334 02 10.

STAR^e User Forum	6 Octobre 1999	Bruxelles (Belgique)
TMA (français)	18 Octobre 1999	Viroflay (France)
TGA (français)	19 Octobre 1999	Viroflay (France)
DSC Basic (français)	20 Octobre 1999	Viroflay (France)
DSC Advanced (français)	21 Octobre 1999	Viroflay (France)
Jour d'information	22 Octobre 1999	Viroflay (France)

TA-Kundenkurse und Seminare (Region Central)

Für nähere Informationen wenden Sie sich bitte an Mettler-Toledo GmbH, Giessen:

Frau Bianca Bochem, Tel.: ++49-641 507 431 oder Frau Ina Wolf, Tel.: ++49-641 507 404.

STAR^e -Software-Workshop	23.09.1999	Giessen/D
STAR^e -Software-Workshop	24.09.1999	Giessen/D
TG-Workshop	28./29.09.1999	Giessen/D
DDK-Workshop	30.09./01.10.1999	Giessen/D

Thermische Analyse in der Pharmazie - Methoden und Anwendungen:

	08.06.1999	Wetzlar/D
	10.06.1999	Greifensee/CH

TA-Customer Courses and Seminars in the Netherlands

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

Basic Training and calibration July 1, 1999 Tiel

Corsi e Seminari di Analisi Terminca per Clienti in Italia

Per ulteriori informazioni prego contattare:

Simona Ferrari

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

Corsi per Clienti: 08-09 Giugno 1999 Novate Milanese
 21-22 Settembre 1999 Novate Milanese

TA customer Courses and Seminars in USA and Canada

Basic Thermal Analysis Training based upon the **STAR^e** System version 6 is being offered October 12-13 at our Columbus, Ohio Headquarters.

Training will include lectures and hands-on workshops.

For information contact Jon Foreman at 1-800-638-8537 extension 4687 or by e-mail jon.foreman@mt.com

TA customer Courses and Seminars in UK

For details of training courses and seminars please contact:

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

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

TMA	October 18, 1999	Kuala Lumpur
TGA	October 19, 1999	Kuala Lumpur
DSC Basic	October 20, 1999	Kuala Lumpur
DSC Advanced	October 21, 1999	Kuala Lumpur

For information on dates please contact:

Malaysia:	Jackie Tan/Ann Owe	at ++ 603-7032773, fax: 603-7038773
Singapore:	Lim Li/Clive Choo	at ++ 65-778666779, fax: 65-7786639
Thailand:	Warangkana/Ajjima Sartra	at ++ 662-7196480, fax: 662-7196479
Or SEA regional office:	Soosay P.	at ++ 603-7041773, fax: 603-7031772

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

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

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

Redaktion

Mettler-Toledo GmbH, Analytical
Sonnenbergstrasse 74
CH-8603 Schwerzenbach, Schweiz

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

e-mail: urs.joerimann@mt.com

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

Layout und Produktion

Promotion & Dokumentation Schwerzenbach G. Unterwegner
ME-51709967

METTLER TOLEDO

