



Evaluation de l'erreur due au transfert de chaleur lors des mesures cinétiques dans les polymères par calorimétrie différentielle à balayage en mode isotherme

Estimating heat transfer bias of kinetic measurement for polymers by differential scanning calorimetry with isothermal mode

Florin Danès, Bertrand Garnier*

Laboratoire de thermocinétique, UMR CNRS 6607, École polytechnique de l'Université de Nantes, rue C. Pauc, BP50609, 44306 Nantes cedex 3, France

Reçu le 8 février 2002; accepté le 20 septembre 2002

Abstract

The non-uniformity of temperatures in the DSC sample, and the subsequent difference between mean sample temperature and measured one (in the support of the crucible) are identified as the main source of bias for the isothermal mode determination of kinetic characteristics by differential scanning calorimetry. Chemical reactions under consideration are these with important heat effects into thermal insulators, as for example the reticulation of polymeric materials.

By introducing an analytical model of heat transfer in DSC reactive samples, we have performed an estimation for the upper limit of the maximal size of samples which corresponds to a given relative error of the reaction rate, as measured by isothermal DSC calorimetry. For example, with a 5% error and flat samples, we have found admissible sample thicknesses which decrease with temperature and are between 1.9 and 3.1 mm for the sulphur vulcanisation of a natural rubber and between 0.6 and 1.1 mm for the reticulation of a prepolymerized epoxy resin.

© 2003 Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Résumé

La non uniformité de température des échantillons et l'écart induit entre température moyenne du matériau et celle mesurée (dans le support du creuset) apparaissent être la principale source de biais lors de la mesure en mode isotherme de la cinétique de réaction par calorimétrie différentielle à balayage. Cette étude concerne notamment les matériaux peu conducteurs de chaleur en présence de réactions chimiques à effet thermique important comme par exemple la réticulation des polymères. Afin de maîtriser le biais dû aux écarts de température au sein des échantillons, on a déterminé la taille maximale des échantillons correspondant à une valeur donnée de l'erreur relative sur la vitesse de réaction lorsque celle-ci est mesurée en calorimétrie DSC isotherme. Par exemple, pour un seuil d'erreur de 5% et des échantillons plats, on a obtenu des épaisseurs maximales d'échantillon qui, diminuant avec la température, varient de 1,9 à 3,1 mm pour la vulcanisation d'un caoutchouc naturel et de 0,6 à 1,1 mm pour la réticulation d'une résine époxy.

© 2003 Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Keywords: Calorimetry; DSC; Heat transfer; Reaction kinetics; Polymer crosslinking; Measurement bias

Mots-clés: Calorimétrie; DSC; Transfert de chaleur; Cinétique de réaction; Réticulation des polymères; Erreur systématique

1. Introduction

L'analyse de la cinétique des transformations par le biais des effets thermiques associés est une méthode très répandue. Les dispositifs expérimentaux particulièrement appro-

* Auteur correspondant.

Adresses e-mail : florin.danes@polytech.univ-nantes.fr (F. Danès), bertrand.garnier@polytech.univ-nantes.fr (B. Garnier).

Nomenclature

| | | |
|---------------------|---|--|
| c_p | capacité thermique massique isobare | $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ |
| $k_{\varepsilon w}$ | coefficient dans l'expression de ε_w | |
| L | longueur caractéristique | m |
| L_p | distance entre les points à flux nul et à température contrôlée | m |
| T | température (locale) | K |
| E | énergie d'activation | $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
| R | constante des gaz parfaits | $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ |
| w | vitesse locale de réaction | s^{-1} |
| \bar{w} | vitesse moyenne de réaction | s^{-1} |
| x | distance par rapport à la face supérieure de l'échantillon | mm |
| ε_w | erreur relative de non-uniformité cinétique | |

| | | |
|--------------|--|--|
| λ | conductivité thermique | $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ |
| ρ | masse volumique | $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ |
| $\Delta^r h$ | enthalpie volumique de la réaction de réticulation | $\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}$ |
| γ | facteur cinétique préexponentiel d'Arrhénius | s^{-1} |

Indices (pour w et T)

| | |
|-----|---------------------|
| 0 | flux de chaleur nul |
| p | température imposée |

Abbreviations

| | |
|-----|---|
| DSC | (Differential Scanning Calorimetry)—calorimètre différentiel à balayage |
| MPT | montée programmée en température |

priés à ce type de mesure sont les calorimètres différentielles à balayage DSC qui permettent d'obtenir des mesures de flux de chaleur pour des évolutions de température prédéterminées. De manière générale les erreurs systématiques de mesure de flux de chaleur sont liées à la conception et au réglage de l'appareil ainsi qu'au matériau étudié.

La dérive temporelle du flux thermique qui affecte la ligne de base est inhérente au calorimètre DSC, qui ne filtre pas les perturbations lentes issues de son environnement. Elles peuvent être caractérisées en l'absence d'échantillon (i.e., four à vide) ou bien en présence de matériau inerte [1]. Les erreurs liées à l'étalonnage sont chiffrables à partir de matériaux de référence (en général des métaux très purs) à enthalpie de fusion bien connue ou bien grâce à des micro-chaufferettes dont on mesure par ailleurs la puissance électrique instantanée. En raison du caractère non intrusif du dispositif de contrôle de température et de mesure du flux de chaleur, il existe une résistance thermique entre ces capteurs et la périphérie des échantillons. La valeur de cette résistance est usuellement déterminée par la pente constante du flux thermique obtenu lors de la fusion d'un matériau de référence en négligeant la résistance de contact échantillon/coupelle ainsi que la résistance thermique du milieu réactionnel, c'est à dire de l'échantillon lui même [2].

Le matériau étudié intervient différemment dans les erreurs de mesure suivant le mode d'utilisation du calorimètre. Les sources d'erreurs spécifiques au régime non-isotherme pour les mesures cinétiques sont d'une part la variation de chaleur spécifique du matériau avec la température et l'avancement, et d'autre part la présence de multiples réactions secondaires dont les effets thermiques interfèrent avec ceux de la réaction principale qui fait l'objet de l'étude cinétique. Le premier type d'erreur peut être corrigé en première approximation par des modèles analytiques théoriques [3,4]. Il est possible d'améliorer la séparation des effets thermiques des différentes transformations en diminuant la vitesse de balayage en température.

Une des sources d'erreur due au matériau et commune aux modes isotherme et non-isotherme est la non-uniformité en température des échantillons. Les gradients de température entraînent des gradients de vitesse de réaction au sein de l'échantillon et la vitesse qui correspond à la température contrôlée en paroi est bien différente de la vitesse moyenne spatiale. Les modèles existants qui permettent de constater cet écart de vitesse sont basés sur la résolution de l'équation de la chaleur par différences finies [5,6] et leur mise en oeuvre plutôt complexe fait qu'ils sont peu utilisés en pratique.

A partir d'un modèle thermique à terme source d'origine cinétique, on cherche une relation analytique exprimant la différence de température entre l'échantillon et le fond du creuset en fonction de la taille de l'échantillon. Les calorimètres concernés par cette étude sont ceux pour lesquels les transferts de chaleur sont principalement unidirectionnels, c'est le cas des calorimètres DSC à échantillon plat et également des cellules calorimétriques de type Tian-Calvet à échantillon cylindrique. La longueur caractéristique, L , ou taille de l'échantillon est alors définie par le rapport entre le volume de l'échantillon et sa surface apparente de contact avec le dispositif de mesure. Pour des transferts de chaleur 1D cartésien et cylindrique, la longueur caractéristique correspond respectivement à l'épaisseur et au rayon de l'échantillon. Les calculs seront menés en configuration cartésienne et on présentera également les résultats dans le cas d'une géométrie cylindrique. Dans ce travail, l'étude de la non uniformité de température et de vitesse de réaction dans l'échantillon est effectuée en régime isotherme puisque ce mode est privilégié lors des mesures cinétiques, les erreurs systématiques y étant réduites.

Dans la plupart des traitements calorimétriques, l'échantillon est considéré homogène du point de vue thermique, pouvant donc être caractérisé par une seule valeur de température. En réalité, on a pu mettre en évidence des différences de température dans des manipulations calorimétriques stan-

dards. Ainsi à partir de la fusion d'échantillons métalliques en situation où les gradients de température sont censés être très faibles, Höhne et al. [7] ont constaté des écarts de température approchant 0,5°C dans le fond des coupelles. Des écarts de température menant à des écarts de cinétique risquent d'être encore plus grands dans des situations de réaction avec des matériaux moins conducteurs thermiquement tels que les polymères (élastomères, résines thermodurcissables. . .).

2. Condition de quasi uniformité thermique de l'échantillon

Les transferts de chaleur dans l'échantillon sont supposés monodimensionnels. Les conditions aux limites du système thermique considéré sont illustrées sur la Fig. 1. Lorsque le calorimètre fonctionne en mode régime isotherme, la température de la face de l'échantillon en contact avec la coupelle est supposée constante (en $x = L_p$ on a $T = T_p$). En pratique en DSC isotherme, cette condition est réalisée si la résistance de contact entre coupelle et échantillon est constante sur toute la face inférieure de l'échantillon.

Les coupelles ne doivent jamais être remplies complètement pour éviter leur détérioration suite aux dégagements de substances volatiles dans un espace trop réduit [8]. Une condition adiabatique est ainsi attribuée à la face supérieure de l'échantillon (face à $x = 0$ de la Fig. 1) :

$$x = 0, \quad dT/dx = 0, \quad T = T_0 \quad (1)$$

Le système thermique étudié est basé sur l'équation linéaire de la chaleur avec terme source :

$$d^2T/dx^2 = w \Delta^r h / \lambda \quad (2)$$

On considère un régime permanent puisque l'écart de température ($T_0 - T_p$) est maximal en régime stationnaire. Le terme source est le produit de deux grandeurs : $\Delta^r h$ —l'enthalpie de réaction rapportée à l'unité de volume et w —la vitesse relative de réaction (en s^{-1}). La vitesse relative

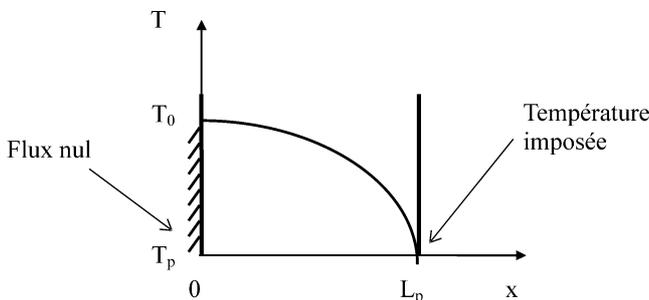


Fig. 1. Modèle thermique étudié : flux nul sur la face supérieure de l'échantillon (i.e., en $x = 0$), température imposée sur la face inférieure de l'échantillon (i.e., à $x = L_p$) en contact avec la coupelle ; x correspond à la direction verticale.

Fig. 1. Analysed thermal model: adiabatic condition on the upper side ($x = 0$) of the sample and controlled temperature at lower side ($x = L_p$) of the sample in contact with the pan; x corresponds to the vertical direction.

est la variation temporelle du degré de transformation α : $w = d\alpha/dt$. Le degré de transformation α , grandeur non dimensionnelle, varie entre 0—avant transformation et 1—à l'équilibre, et est défini concrètement par : $\alpha(t) = (P_t - P_0)/(P_\infty - P_0)$ où P_t est la valeur courante d'une propriété quelconque du matériau en cours de transformation tandis que P_0 et P_∞ désignent la valeur initiale et finale de la même propriété. Dans le cas de l'analyse DSC, cette propriété est la chaleur dégagée du début jusqu'au moment courant : $\alpha = q_t/q_\infty$

Pour l'enthalpie de réaction, $\Delta^r h = q_\infty$, les conventions de la thermodynamique ont été conservées ; ainsi $\Delta^r h$ est négatif pour une réaction exothermique. On néglige la variation de $\Delta^r h$ et de λ avec la température.

En pratique la vitesse de réaction varie au cours de la transformation. Afin d'obtenir des limites supérieures admissibles pour les écarts de température (et pour la vitesse de réaction au sein de l'échantillon, on considérera \bar{w} égale à la vitesse de réaction maximale—celle obtenue au pic de vitesse. Habituellement la dépendance $w(T)$ est une loi de type Arrhenius : $w(T) = \gamma e^{-E/(RT)}$

Compte tenu des faibles écarts de température au sein de l'échantillon, $w(T)$ est développée en série de Taylor—tronquée au 1er degré autour de la température T_0 ; il vient :

$$w(T) = w_0 + f_{T_0}(T - T_0) + \dots \quad (3)$$

où w_0 et f_{T_0} sont les valeurs de w et de dw/dT à $T = T_0$. L'équation (2) devient alors :

$$d^2T/dx^2 - f_{T_0}(\Delta^r h/\lambda)(T - T_0) = w_0 \Delta^r h/\lambda \quad (4)$$

L'équation caractéristique associée à l'équation différentielle (4) a des racines complexes et sa résolution en utilisant (1) mène à l'expression :

$$T - T_0 = [\cos(x\sqrt{-f_{T_0}\Delta^r h/\lambda}) - 1]w_0/f_{T_0} \quad (5)$$

En développant la fonction cosinus en série de Taylor au 2ème ordre et en considérant l'expression (5) en $x = L_p$, on obtient :

$$T_0 - T_p = -w_0 L_p^2 \Delta^r h / (2\lambda) \quad (6)$$

Pour que les écarts de température restent faibles dans l'échantillon, il suffit que $(T_0 - T_p)$ soit petit en valeur absolue. On aboutit alors à la condition suivante de quasi-isothermicité de l'échantillon :

$$L_p^2 \ll \lambda / (-w_0 \Delta^r h) \quad (7)$$

En géométrie 1D cylindrique, lorsque le calorimètre est tel que les transferts de chaleur sont principalement radiaux dans l'échantillon, la relation (6) devient :

$$T_0 - T_p = -w_0 L_p^2 \Delta^r h / (4\lambda) \quad (8)$$

où L_p est le rayon r de l'échantillon, d'où une condition de quasi-isothermicité de l'échantillon similaire à (7) :

$$L_p^2 \ll \lambda / (-w_0 \Delta^r h) \quad (9)$$

Le modèle 1D est applicable à la configuration cylindrique seulement si la cellule de mesure DSC est disposée verticalement dans le calorimètre. Sinon, la condition d'isothermicité de la face extérieure n'est plus respectée et la distribution de température est probablement encore moins uniforme.

3. Calcul de l'erreur relative de non uniformité cinétique due à la non-uniformité thermique

3.1. Echantillon plat

Afin que la mesure de cinétique soit physiquement significative, il faut que le système soit zéro-dimensionnel—i.e., que $w(T)$ varie peu dans l'échantillon. La mesure effectuée par le calorimètre correspond à la vitesse moyenne de réaction dans l'échantillon. L'écart entre cette vitesse moyenne et la vitesse locale dans l'échantillon est maximal à l'endroit où la température est contrôlée (i.e., en $x = L_p$ où $w = w_p$). L'erreur relative entre cette vitesse à la paroi et la vitesse moyenne dans l'échantillon est calculée comme suit :

- Avec $T = T(w)$ de (3), on obtient :

$$T = T_0 + (w - w_0)/f_{T_0} \quad \dots \quad (10)$$

- L'équation (2) dans laquelle on a substitué T par (10) devient :

$$d^2w/dx^2 = f_{T_0}(\Delta^r h/\lambda)w, \quad x \in [0, L_p] \quad (11)$$

et sa condition-frontière sur la face isolée :

$$x = 0, \quad dw/dx = 0, \quad w = w_0 \quad (12)$$

- De la même façon que pour (4) l'équation caractéristique de l'équation différentielle (11) a des racines complexes. La fonction cosinus qui apparaît en utilisant (12) est développée en série de Taylor au 2ème ordre d'où la solution de (11) et (12) :

$$w(x) = w_0[1 + x^2 \Delta^r h f_{T_0} / (2\lambda)], \quad x \in [0, L_p]$$

- On peut alors calculer la vitesse moyenne, définie par $\bar{w} = L_p^{-1} \int_{x=0}^{x=L_p} w(x) dx$:

$$\bar{w} = w_0[1 + \Delta^r h f_{T_0} L_p^2 / (6\lambda)]$$

tandis que la vitesse locale en paroi w_p (i.e., en $x = L_p$) est :

$$w_p = w_0[1 + \Delta^r h f_{T_0} L_p^2 / (2\lambda)]$$

Une mesure de l'erreur relative de non-uniformité cinétique peut être : $\varepsilon_w = \text{abs}[(\bar{w} - w_p)/w_p]$. On obtient alors l'expression :

$$\varepsilon_w = \text{abs}\left\{\left[\frac{1 + Y/6}{1 + Y/2}\right] - 1\right\}$$

où on a noté :

$$Y = \Delta^r h f_{T_0} L_p^2 / \lambda$$

- Pour $|Y| \ll 1$ (condition de quasi uniformité thermique du paragraphe précédent) cela se réduit à $\varepsilon_w \cong (1/2 - 1/6) \text{abs}(Y)$ d'où, en notant $k_{\varepsilon w} = 1/3$:

$$\varepsilon_w = k_{\varepsilon w} \text{abs}(\Delta^r h) f_{T_0} L_p^2 / \lambda$$

- Par dérivation de $w(T) = \gamma e^{-E/(RT)}$, on obtient :

$$dw/dT = [E/(RT^2)] \gamma e^{-E/(RT)} \quad \text{et}$$

$$f_{T_0} = E w_0 / (RT_0^2)$$

Il vient :

$$\varepsilon_w = k_{\varepsilon w} w_0 E L_p^2 \text{abs}(\Delta^r h) / (\lambda RT_0^2)$$

et en remplaçant w_0/T_0^2 par \bar{w}/T^2 puis L_p par L , on obtient la relation finale qui permet de calculer l'erreur relative de mesure de cinétique ε_w :

$$\varepsilon_w = k_{\varepsilon w} \bar{w} E L^2 \text{abs}(\Delta^r h) / (\lambda RT^2) \quad (13)$$

où le coefficient $k_{\varepsilon w}$ est égal à 1/3 pour des transferts de chaleur 1D cartésien (i.e., dans l'épaisseur de l'échantillon plat).

3.2. Echantillon cylindrique

- Les calculs ont été menés de la même manière dans le cas 1D cylindrique en partant de l'équation :

$$d^2w/dx^2 + (1/x) dw/dx = f_{T_0}(\Delta^r h/\lambda)w \quad x \in [0, L_p] \quad (14)$$

avec la condition frontière (12).

- La résolution de l'équation (14) se trouve dans les manuels standard de transfert de chaleur, tel que [9, §7.2.V].
- En utilisant le développement en série au 2ème ordre de la fonction de Bessel $J_0(x\sqrt{f_{T_0} \text{abs}(\Delta^r h)/\lambda})$, une expression pour le calcul de ε_w a été obtenue.
- L'expression de l'erreur est identique à (13), avec cependant un coefficient $k_{\varepsilon w}$ égal à 2/3, la longueur caractéristique L étant définie par $L = L_p/2 = r/2$ où r est le rayon de l'échantillon.

4. Application à l'analyse cinétique de la réticulation dans un caoutchouc naturel et dans une résine epoxy

On peut calculer par la relation (13) la valeur limite L_{\max} de longueur caractéristique dont le dépassement entraîne une erreur sur la mesure de cinétique dépassant le seuil défini par $(\varepsilon_w)_{\max}$:

$$L_{\max} = [(\varepsilon_w)_{\max} \lambda RT^2 / (k_{\varepsilon w} \bar{w} E \text{abs}(\Delta^r h))]^{0,5} \quad (15)$$

Afin d'illustrer ce résultat, le Tableau 1 présente les caractéristiques typiques :

- de la vulcanisation classique à soufre d'un caoutchouc naturel ; et

Tableau 1
Caractéristiques typiques d'un caoutchouc naturel vulcanisé et d'une résine époxy

| | Caoutchouc [8] | Résine époxy [10] |
|--|----------------|-------------------|
| Conductivité thermique λ , $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ | 0,2 | 0,4 |
| Enthalpie de la réaction de réticulation ($\Delta^r h$), $\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}$ | -13,7 | -412 |
| Masse volumique ρ , $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ | 1080 | 1470 |
| Energie d'activation E , $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | 100 | 60 |

Tableau 2
Dépendance du pic de vitesse de réaction avec la température de l'isotherme

| Température T , K | | 393 | 403 | 413 | 423 |
|--|-------------------|------|------|------|------|
| Vitesse de réaction | Caoutchouc [8] | 2,66 | 3,88 | 5,87 | 8,46 |
| \bar{w}_{pic} , $10^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ | Résine époxy [10] | 1,82 | 2,90 | 4,56 | 6,98 |

Tableau 3
Longueur caractéristique maximale des échantillons pour une erreur relative de vitesse de réaction inférieure à 5% (configuration cartésienne, $k_{\varepsilon w} = 1/3$, $(L_p)_{\text{max}} = L_{\text{max}}$)

| Température T , K | | 393 | 403 | 413 | 423 |
|---|--------------|------|------|------|------|
| Longueur caractéristique maximale L_{max} , mm | Caoutchouc | 3,10 | 2,63 | 2,19 | 1,87 |
| | Résine époxy | 1,08 | 0,88 | 0,72 | 0,59 |

Tableau 4
Longueur caractéristique maximale des échantillons pour une erreur relative de vitesse de réaction inférieure à 5% (configuration cylindrique, $k_{\varepsilon w} = 2/3$, $r = (L_p)_{\text{max}} = 2L_{\text{max}}$)

| Température T , K | | 393 | 403 | 413 | 423 |
|---|--------------|------|------|------|------|
| Longueur caractéristique maximale L_{max} , mm | Caoutchouc | 2,19 | 1,86 | 1,55 | 1,32 |
| | Résine époxy | 0,76 | 0,62 | 0,51 | 0,42 |

- de la formation d'une résine époxy par polycondensation. Les constituants de la résine époxy sont d'une part le prépolymère du diglycidyléther du bisphénol A (abrégié DGEBA) comme composante époxydique, et d'autre part comme composante diaminique, le 33'-diméthyl 44'-diaminohexyl méthane (abrégié 3DCM).

Pour ces deux processus, la dépendance des pics de vitesse de réaction avec la température, selon [8,10], est indiquée dans le Tableau 2. Le terme « pic de vitesse » désigne le maximum de vitesse sur la dépendance de la vitesse en fonction du temps.

Si l'erreur relative maximale tolérée sur la vitesse est de $(\varepsilon_w)_{\text{max}} = 5\%$, on peut calculer à partir de (15) la valeur limite de longueur caractéristique L_{max} pour une géométrie cartésienne (Tableau 3) et cylindrique (Tableau 4).

Pour un même seuil d'erreur, les longueurs caractéristiques obtenues pour la résine époxy sont bien inférieures

à celles du caoutchouc, notamment en raison d'effet thermique de la transformation qui est moins important pour les élastomères. Par ailleurs, en comparant les Tableaux 3 et 4, il semblerait que la configuration cylindrique soit plus intéressante que la configuration cartésienne en raison d'une plus grande distance $(L_p)_{\text{max}}$ obtenue pour un même seuil d'erreur. En pratique cet avantage est inopérant, car avec une géométrie cylindrique le contact entre la coupelle et la cellule fluxmétrique s'effectue suivant une génératrice de cylindre, la résistance thermique de contact étant alors bien plus importante que dans le cas d'un contact plan.

Dans ces calculs, on a considéré que la non-uniformité de vitesse de réaction est engendrée par les différences de température dans l'échantillon. Le Tableau 5 présente l'écart de température entre le point de flux nul ($x = 0$) et la paroi à température imposée ($x = L_p$) obtenu avec la longueur caractéristique correspondant au seuil d'erreur : $(\varepsilon_w)_{\text{max}} = 5\%$.

Tableau 5

Différences de température entre point de flux nul ($x = 0$) et la paroi où la température est imposée ($x = L_p$) pour les longueurs caractéristiques maximales obtenues dans les Tableaux 3 et 4

Table 5

Temperature differences between the point of null heat flux and the wall where the temperature is controlled for the maximal characteristic length obtained in Tables 3 and 4

| Température T , K | | 393 | 403 | 413 | 423 |
|--|--------------|------|------|------|------|
| Ecart de température ($T_0 - T_p$), K (configuration cartésienne) | Caoutchouc | 0,96 | 1,01 | 1,06 | 1,11 |
| | Résine époxy | 1,61 | 1,70 | 1,79 | 1,84 |
| Ecart de température ($T_0 - T_p$), K (configuration cylindrique) | Caoutchouc | 0,24 | 0,25 | 0,27 | 0,28 |
| | Résine époxy | 0,40 | 0,42 | 0,45 | 0,47 |

5. Discussion

La calorimétrie DSC est une des rares méthodes de mesures cinétiques *différentielles*, i.e., qui mesurent directement la vitesse de réaction, sans dérivation temporelle du suivi d'une propriété. Il convient donc d'utiliser le DSC chaque fois qu'il n'y a pas de contre-indication et en prenant compte des limitations discutées par la suite.

5.1. Limite inférieure de la taille de l'échantillon

Si l'analyse des transferts de chaleur mène à une limite *supérieure* pour la taille de l'échantillon, il y a d'autres facteurs qui vont imposer une limite *inférieure* de la taille de l'échantillon. Ainsi l'erreur de mesure cinétique devient inacceptablement grande pour des échantillons trop petits, en raison d'une part de l'inhomogénéité du mélange et d'autre part de la limite de sensibilité de mesures des flux différentiels de chaleur dans les calorimètres.

5.2. DSC isotherme et DSC-MPT

Le « concurrent » évident de la mesure cinétique par DSC en mode isotherme et la méthode de DSC en mode programmée de température (MPT),—le balayage de température proprement dit. Cette méthode, bien plus utilisée aujourd'hui que la méthode isotherme, présente l'avantage de la rapidité : l'énergie d'activation est obtenue au cours d'une seule expérience en montée programmée de température, tandis qu'en mode isotherme il faut réaliser des essais cinétiques séparés à plusieurs niveaux de température. La contrepartie est le biais supplémentaire dans le mode MPT, biais dû par exemple à l'inertie thermique de la partie du système situé entre capteur et échantillon [11]. Un deuxième inconvénient du suivi cinétique en mode MPT est la superposition des effets thermiques de plusieurs processus. Ainsi, on ne peut recommander le mode MPT que dans le cas où on ne désire que des *estimations* de la vitesse de réaction, surtout s'il y a une superposition de plusieurs réactions.

La mesure cinétique en MPT est par contre recommandable quand il s'agit de réactions simples, entre substances micromoléculaires—des réactions dont on connaît déjà la

forme de la loi cinétique, les mesures ne visant qu'à obtenir les valeurs des constantes cinétiques intervenant dans ces lois.

5.3. Cinétiques hétérogènes à étudier en DSC isotherme

Les réactions complexes forment donc le domaine privilégié pour l'étude cinétique par DSC isotherme. Ces réactions sont d'habitude hétérogènes, quoique les phases ne soient pas toujours très bien délimitées. Pourtant par défaut le modèle de réaction homogène est le seul applicable dans de tels systèmes, comme souligné dans la monographie de Höhne et al. [4, §6.2.2.5]. Pour que le modèle cinétique soit applicable, il faut que la surface interphasique soit distribuée de manière quasi-uniforme dans l'échantillon DSC, ce qui implique une granulométrie assez fine des ingrédients et un milieu solide—ou liquide très visqueux—pour éviter toute convection.

Dans un tel milieu, l'échappement des éventuels produits volatils de réaction fausse complètement les résultats, ces produits devant donc être maintenus dans une coupelle étanche. Par exemple pour étudier la vulcanisation de caoutchoucs, il s'avère que l'effet thermique mesuré est fortement biaisé si la coupelle ne résiste pas à 150 bar [8].

Une autre source de biais dans les mesures de flux thermiques par DSC réside dans les résistances thermiques de la zone comprise entre frontière de l'échantillon et capteur de température de l'appareil. A part la résistance thermique conductive dans cette zone, il peut y avoir d'importantes résistances thermiques interfaciales solide/solide. Ce type d'erreur mène à un biais supplémentaire aux mesures cinétiques, surtout en régime stationnaire.

5.4. Mesures des inhomogénéités thermiques

Le but de ce travail était de trouver des conditions optimales pour une détermination aussi juste que possible des vitesses de réaction et des caractéristiques cinétiques qui en découlent. Un problème distinct serait la vérification expérimentale des distributions de température préconisées ou des variations de vitesse de réaction qui s'ensuivent. On pourrait pour cela concevoir deux types d'expérience :

- (1) mesure comparative de la vitesse de réaction dans des échantillons d'épaisseurs très différentes, maintenus à la même température ;
- (2) microinstrumentation de l'échantillon et de la base de la coupelle pour des mesures directes de température dans la profondeur de l'échantillon et dans la région séparant l'échantillon du capteur de température externe normalement implanté dans la partie du four qui sert de support au creuset.

Les deux types d'expériences soulèvent des difficultés particulièrement importantes de réalisation, pour éviter les erreurs aléatoires supplémentaires dans le 1er procédé et les biais supplémentaires dans le 2ème. Par exemple l'insertion de capteurs supplémentaires tels que microthermocouples entraînent des fuites thermiques par les fils et par les passages étanches dans les coupelles résistants à 150 bar. On peut considérer pourtant la mesure expérimentale de 2ème type comme une des perspectives de ce travail, vu les progrès récents de la miniaturisation des thermocouples dans les microsystèmes [13].

6. Conclusion

Conformément aux attentes, il apparaît qu'une mesure de cinétique convenable nécessite un effort poussé de miniaturisation. Les calculs et les résultats présentés ici permettent de conclure que :

- (1) L'erreur sur la vitesse de réaction due à l'écart de température, $(T_0 - T_p)$, dans l'échantillon s'avère proportionnelle au carré de la longueur caractéristique de l'échantillon pour toute configuration possible. Ce point rejoint les travaux de Hoff [12] qui trouve comme limite à temps infini d'un chauffage effectué à vitesse constante, une loi d'évolution spatiale de la température dans l'échantillon inerte qui mène à un écart de température $(T_0 - T_p)$ proportionnel au carré de la longueur caractéristique.
- (2) Le facteur de proportionnalité dépend de la configuration géométrique des transferts thermiques : 1/3 avec l'échantillon plan et 2/3 avec l'échantillon cylindrique.
- (3) Comme la vitesse de réaction s'accroît avec la température, la longueur caractéristique maximale diminue avec l'augmentation de température. La conséquence du point de vue métrologique est que l'on peut prévoir soit la taille maximale à une température donnée, soit la température maximale à laquelle un suivi cinétique est encore possible pour une géométrie donnée de l'échantillon et une précision imposée. Cette taille, de l'ordre du millimètre, diminue évidemment avec l'augmentation de l'effet thermique, étant ainsi plus faible pour la réticulation de l'époxy que pour le processus similaire dans le caoutchouc.

Abridged English version

Differential scanning calorimetry (DSC) is a widely used method for the analysis of kinetics of chemical reactions. Heat flux measurement errors comes from the design of the calorimeter, from its calibration and also from the sample. The first and second sources of errors can be studied using reference materials. In addition, there are already several procedures to overcome the influence of the sample material due to the variation of its heat capacity with both temperature and state of cure (in non isothermal mode) and also due to thermal effects of secondary chemical reactions. Another bias affects the measurement of reaction kinetics: it comes from the heat released by the chemical reaction inside the sample, resulting in the non-uniformities of temperature and therefore of kinetic rate. The distributions of temperature and of reaction rate throughout the sample can be determined by solving simultaneously the kinetic and heat transfer equations with a source term. It turns out that numerical methods to do it are impractical. We have found analytical solutions for the maximal temperature difference across the sample, the sample average kinetic, the further away reaction kinetic (i.e., where the temperature is controlled). Isothermal mode for both DSC and Tian Calvet calorimeters are considered by using respectively cartesian and cylindrical configurations with 1D heat transfer equation. The source term in the heat transfer equation was defined as the product of the volumic reaction enthalpy by the maximal process rate during the transformation. The reaction rate varies during the transformation and, therefore by choosing the maximal rate in the source term, we could investigate the superior bound for the differences of temperature and of kinetic rate throughout the sample.

From the three analytical solutions, we have finally deduced the maximal value of the sample size necessary to obtain that the difference between the effective maximal kinetic rates remains less than a given level. For example, with a 5% error and flat samples we have found sample thicknesses which decrease with temperature and are between 1.9 and 3.1 mm for the vulcanisation of a natural rubber and between 0.6 and 1.1 mm for an epoxy reticulation. With these dimensions, computed maximal temperature differences through the sample were between 1 and 1.1 K for rubber and between 0.2 and 0.3 K for epoxy.

Références

- [1] B. Garnier, F. Danès, Critères de choix d'un appareil de type calorimètre différentiel à balayage (DSC) pour l'étude des cinétiques chimiques et du terme source dans l'équation de la chaleur, *J. Thermal Anal.* 41 (1994) 1619–1627.
- [2] J.L. Mc Naughton, C.T. Mortimer, La calorimétrie différentielle à balayage, Perkin Elmer Corp. Instrum. Div. Norwalk, CT, USA 06856, 1987.
- [3] H.M. Heuvel, K.C.J.B. Lind, Computerized analysis and correction of differential scanning calorimetric data for effects due to thermal lag and heat capacities changes, *Anal. Chem.* 42 (9) (1970) 1044–1048.

- [4] G. Höhne, W. Hemminger, H. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimeter: An Introduction for Practitioners*, Springer, Berlin, 1996.
- [5] J.Y. Armand, J. Vergnaud, Modelling of processes in calorimetry by taking into account heat transfer and reaction, *Thermochim. Acta* 121 (1987) 381–395.
- [6] J.P. Dumas, Y. Zeraouli, Étude des transferts thermiques dans les systèmes dispersés lors des cristallisations de gouttes surfondues, *Rev. Gén. Therm.* 374 (1993) 108–113.
- [7] G.W.H. Höhne, E. Glöggler, Some peculiarities of the DSC-2/-7 (Perkin Elmer) and their influence on accuracy and precision of the measurements, *Thermochim. Acta* 151 (1989) 295–304.
- [8] B. Garnier, Etude du couplage entre transferts thermiques et réactions chimiques—Application à la vulcanisation du caoutchouc, Thèse de doctorat, Université de Nantes, France, 1990.
- [9] H.S. Carslaw, J.C. Jaeger, *Conduction of Heats in Solids*, 2nd Edition, Oxford Univ. Press, New York, 1959.
- [10] J.L. Bailleul, Optimisation du cycle de cuisson de pièces épaisses en matériau composite—Application à un préimprégné résine époxyde/fibres de verre, Thèse de doctorat, Université de Nantes, France, 1997.
- [11] P. Claudy, J.C. Commerçon, J.M. Letoffé, Heat transfer in a disc type DSC apparatus, III. Theoretical and experimental correction of the calorimetric signal in scanning mode, *Thermochim. Acta* 68 (1983) 317–327.
- [12] H. Hoff, Treatment of a power compensated scanning calorimeter by the field equation of heat conduction, *Thermochim. Acta* 187 (1991) 293–307.
- [13] T. Dupuis, Effet de la constriction à l'interface matrice/inclusions sur la conduction thermique dans les polymères chargés—Application à la réalisation des thermoplastiques à conductivité thermique élevée, Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique de l'Université de Nantes, France, 2001.