

## L'analyse thermique et la naissance de la micro analyse thermique

G. Lachenal

Laboratoire des Matériaux Plastiques & Biomatériaux, Université Claude Bernard-Lyon 1, 43 boulevard du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex, France

**Une seule véritable nouveauté a été présentée, c'est un micro analyseur thermique appelé le mTA 2990, construit par TA Instrument. Il a reçu à juste titre le Pittcon Editors' Award 98.**

La France était bien représentée dans le domaine de l'analyse thermique et calorimétrique. À l'occasion de l'exposition Pittcon 98 à La Nouvelle Orléans, Sétaram a introduit sa nouvelle gamme d'analyseurs thermiques SETSYS couvrant une gamme de températures de -150 °C à 2 400 °C en ATD, DSC, TG, TMA et les techniques couplées TG-ATD et TG-DSC. La nouvelle ligne se caractérise par une nouvelle présentation et de nombreuses améliorations (électronique, circuits gaz, marquage CE, ...). Sur son stand, Sétaram présentait aussi sa gamme Labsys, très compacte et d'un coût modéré. Était aussi présenté le récent MicroDSCVII, calorimètre de très haute sensibilité destiné à la caractérisation des produits alimentaires, pharmaceutiques, biologiques. Le calorimètre C80 était aussi en bonne place, car comme me le faisait remarquer M. Le Parlouer, ce calorimètre connaît un très grand succès aux USA en particulier pour les études de sécurité. La société Sétaram est présente sur le marché américain depuis une vingtaine d'années et a ouvert un bureau aux États-Unis. Netzsch, voisin d'outre Rhin, présentait un beau couplage

ATG, FTIR, masse et le nouveau DSC 404 haute température. Notons que son DSC 204 avec une constante de temps très courte (0,6 s seulement) remplace le DSC 200. Globalement, tous les autres constructeurs apportent des améliorations à leurs matériels. Mais la grande nouveauté était chez TA Instruments.

Ajoutons, avant de passer à TA, une intéressante communication de W. Sichina (Haake Inc.) qui incorpore une analyse par transformée de Fourier à l'analyse thermomécanique dynamique (DMA) réalisée sur un appareil Seiko. Avec cette approche, l'échantillon est soumis simultanément à plusieurs fréquences au lieu du balayage classique fréquence par fréquence. Même si la conclusion indiquant des possibilités de chauffage dynamique à 5°/minute semble illusoire pour un travail sérieux (problèmes d'équilibre thermique et de mesure de temps de relaxation aux temps longs, ...), néanmoins le gain de temps obtenu par cette approche est loin d'être négligeable, c'est donc une technique à suivre.

### Du nouveau chez TA avec un gold award à la clé

Un petit coup d'oeil sur le stand TA (Ex-DuPont) où je demande sans grande conviction s'il y a un produit nouveau, miracle, un jeune représentant américain de TA arrive muni d'une loupe digne de Sherlock Holmes et fait admirer le minuscule capteur de la tête de mesure. Il décrit avec

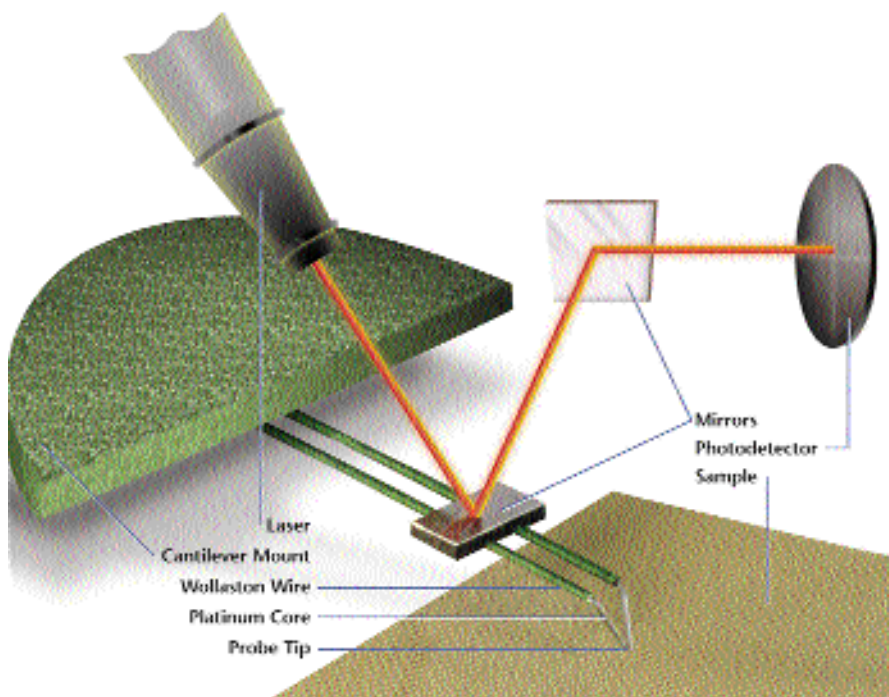


Schéma 1. Tête AFM du micro analyseur thermique  $\mu$ TA 2990 (TA Instruments).

enthousiasme (et débit de parole impressionnant) son micro analyseur. Les quelques bribes de phrases que j'avais réussi à comprendre, plus l'invitation sympathique : « le président de TA sera content de rencontrer un français » (assez diplomates les gens de TA) m'ont incité à aller à la conférence de presse. Bonne idée, TA avait bien fait les choses en invitant les personnalités marquantes de l'analyse thermique. Ce qui m'a permis d'être à la table du Professeur Bernhard Wunderlich mais surtout d'une merveilleuse petite dame aux cheveux blancs, en tailleur bleu : le Professeur Edith Turi, sans oublier le Professeur James Seferis de l'Université de Washington, mais lui, on a l'habitude de le rencontrer en France. Conférence de presse sobre et scientifique (oui scientifique ce qui change des certaines présentations américaines où on ne parle que de chiffres, acquisitions, joint-venture, ... mais TA avait un appareil nouveau à présenter ce qui est assez rare actuellement en instrumentation). L.C. Thomas président de TA et Jez Leckenby, directeur général de TopoMetrix UK, arborant un badge au nom de JAZZ Leckenby (New Orléans oblige), semblaient ravis, le secret de cette présentation avait été bien gardé, même de nombreux collaborateurs TA n'avaient pas été prévenus.

Ce micro analyseur thermique TA combine les possibilités d'un microscope AFM et d'un analyseur thermique et thermomécanique. Il est issu d'un mariage à trois, entre les sociétés TopoMetrix pour l'AFM, TA Instruments pour l'analyse thermique et Linkam Scientifique pour la platine motorisée. Ce nouveau né, 880 g seulement pour la tête de mesure, n'est sûrement pas un prématuré au vu de ses aptitudes analytiques. La tête AFM est équipée avec un filament de Wollaston à la place de la sonde classique AFM (voir Schéma). Cette sonde de température ultra miniature forme une partie d'un pont de Wheatstone. Cette sonde peut agir comme un capteur thermique ou comme une source de chaleur localisée. La température est contrôlée de la même manière que dans la DSC modulée mais avec des fréquences plus élevées. Si on a perdu en résolution par rapport à un

AFM classique, la résolution donnée par TA étant de  $1 \mu\text{m}$ , on peut faire en plus de la micro-thermoanalyse. Une caméra CCD avec un objectif 100x permet d'aligner la sonde sur la partie à analyser. En une seule mesure on obtient simultanément trois images, la topographie de l'échantillon, la conductivité et diffusivité thermique. Par suite on peut sélectionner un point précis de l'échantillon et faire de l'analyse thermomécanique, ATM, en suivant le déplacement (expansion ou pénétration de la sonde en fonction de la température) et aussi de la microanalyse thermique ; de plus, en faisant varier la fréquence de la modulation de température on va pouvoir pénétrer plus ou moins dans l'échantillon donc faire des profils de profondeur. Un autre avantage, l'ATD et l'ATM sont faites simultanément. La gamme de températures proposée est de l'ambiante à  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  en standard, ou de  $-70$  à  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  avec platine réfrigérée.

Les applications dans le domaine des polymères sont nombreuses : études d'interphases (variation locale de température de transition vitreuse, température de fusion, ...), mélange de polymères multiphasés et démixtion, mais parfois la taille des domaines est inférieure au micron. Déjà avant que l'appareil soit sorti on voudrait plus de résolution, le client n'est jamais content ! Parmi les applications (actuelles ou futures) suggérées par TA, citons : évolutions de la morphologie en fonction de la température, caractérisations de micro-circuits, analyses de comprimés pour la pharmacie, mécanismes de désactivation de catalyseurs, identification de traces de substances organiques (police scientifique), contrôle de prothèses médicales, ...

Donc un bel engin que l'on a envie d'essayer, le prix annoncé de 120 000 dollars aux USA semble correct. Les courbes (ATD, ATM) qui nous ont été présentées étaient belles, mais quelle est la reproductibilité de ces mesures ?

Cet appareil a reçu la médaille d'or (gold award) de la Pittcon. Ce prix est décerné par un groupe informel d'éditeurs et de représentants de la presse spécialisée en chimie

analytique et en équipement de laboratoire au « *best new product* ». Une vingtaine d'appareils avaient été pressentis et la lutte a été rude entre le  $\mu$ TA et un appareil de chromatographie ionique de Dionex qui a reçu la médaille d'argent. Ce classement semble parfaitement justifié et on ne peut que féliciter la firme TA pour son nouveau bébé auquel on souhaite une longue vie et une croissance rapide, on

attend en effet avec impatience la micro DMA (le comportement viscoélastique de l'interphase, question oh combien passionnante dans les laboratoires ou les séminaires, et si on peut y répondre on va perdre un bon sujet de discussion !). Le  $\mu$  A devrait être en démonstration en France pour la sortie de ce numéro d'*Analysis* et commercialisé à la fin de l'année.

---