
**Plastiques — Analyse calorimétrique
différentielle (DSC) —**

**Partie 1:
Principes généraux**

Plastics — Differential scanning calorimetry (DSC) —

Part 1: General principles
iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 11357-1:1997

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/d1b54c54-4388-45d2-b1e0-a5116601af1e/iso-11357-1-1997>



Avant-propos

L'ISO (Organisation internationale de normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (comités membres de l'ISO). L'élaboration des Normes internationales est en général confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique créé à cet effet. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO participent également aux travaux. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (CEI) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour vote. Leur publication comme Normes internationales requiert l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

La Norme internationale ISO 11357-1 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 61, *Plastiques*, sous-comité SC 5, *Propriétés physicochimiques*.

ISO 11357 comprend les parties suivantes, présentées sous le titre général *Plastiques — Analyse calorimétrique différentielle (DSC)*.

- *Partie 1: Principes généraux*
- *Partie 2: Détermination de la température de transition vitreuse*
- *Partie 3: Détermination de la température et de l'enthalpie de fusion et de cristallisation*
- *Partie 4: Détermination de la capacité thermique massique*
- *Partie 5: Détermination des températures et/ou temps de polymérisation de la cinétique de polymérisation*
- *Partie 6: Détermination du temps d'induction à l'oxydation*
- *Partie 7: Détermination de la cinétique de cristallisation*

Les annexes A, B et C de la présente partie de l'ISO 11357 sont données uniquement à titre d'information.

© ISO 1997

Droits de reproduction réservés. Sauf prescription différente, aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de l'éditeur.

Organisation internationale de normalisation
Case postale 56 • CH-1211 Genève 20 • Suisse
Internet central@iso.ch
X.400 c=ch; a=400net; p=iso; o=isocs; s=central

Imprimé en Suisse

Plastiques — Analyse calorimétrique différentielle (DSC) —

Partie 1:

Principes généraux

AVERTISSEMENT — L'application de la présente Norme internationale peut impliquer l'utilisation de matériaux et d'équipements dangereux et l'exécution d'opérations dangereuses. La présente norme n'a pas pour but d'aborder la totalité des problèmes de sécurité liés à son application. Il incombe à l'utilisateur de la norme d'établir des pratiques d'hygiène et de sécurité appropriées et de déterminer l'applicabilité des restrictions réglementaires avant l'utilisation.

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale prescrit une méthode pour l'analyse thermique des polymères tels que thermoplastiques et thermodurcissables, y compris les matériaux pour moulage et les composites, au moyen de l'analyse calorimétrique différentielle (DSC).

L'analyse calorimétrique différentielle permet de déterminer différentes propriétés des polymères. Ces diverses déterminations font l'objet des parties 2 à 7 de la présente norme (voir l'avant-propos).

2 Référence normative

La norme suivante contient des dispositions qui, par suite de la référence qui en est faite, constituent des dispositions valables pour la présente partie de l'ISO 11357. Au moment de la publication, l'édition indiquée était en vigueur. Toute norme est sujette à révision et les parties prenantes des accords fondés sur la présente partie de l'ISO 11357 sont invitées à rechercher la possibilité d'appliquer l'édition la plus récente de la norme indiquée ci-après. Les membres de la CEI et de l'ISO possèdent le registre des Normes internationales en vigueur à un moment donné.

ISO 291:—1), *Plastiques — Atmosphères normales de conditionnement et d'essai*.

3 Définitions

Pour les besoins de la présente Norme internationale, les définitions suivantes s'appliquent.

3.1 analyse calorimétrique différentielle (DSC): Technique selon laquelle la différence entre les flux thermiques (puissance) qui pénètrent dans une éprouvette pour essai et dans une éprouvette de référence est mesurée en fonction de la température et/ou du temps, ces deux éprouvettes étant soumises à un programme de température prédéfini.

1) À publier. (Révision de l'ISO 291:1977)

Il est d'usage d'enregistrer, pour chaque mesure, la courbe de la température ou du temps (sur l'axe des x) en fonction de la différence des flux thermiques (sur l'axe des y).

3.2 éprouvette de référence: Éprouvette connue, généralement inerte sur la plage des températures et des durées considérées.

NOTE — On utilise généralement comme éprouvette de référence une capsule vide identique à celle qui contient l'éprouvette pour essai.

3.3 matériau étalon de référence: Matériau dont une ou plusieurs propriétés thermiques ont des valeurs suffisamment homogènes et bien connues pour pouvoir être utilisé pour l'étalonnage de l'appareil de DSC, l'évaluation d'une méthode de mesure ou l'affectation des valeurs aux matériaux.

3.4 flux thermique; puissance thermique: Quantité de chaleur transmise par unité de temps (dQ/dt).

NOTE — La quantité totale de chaleur transmise Q correspond à l'intégrale du flux thermique dans le temps:

$$Q = \int \frac{dQ}{dt} dt$$

où Q est exprimé en joules ou en joules par unité de masse ($J \cdot kg^{-1}$ ou $J \cdot g^{-1}$).

3.5 variation d'enthalpie, ΔH : Quantité de chaleur absorbée (ΔH positif) ou dégagée (ΔH négatif) par une éprouvette soumise à une variation chimique ou physique, et/ou à un changement de température, à pression constante. ΔH est exprimé en joules ou en joules par unité de masse ($J \cdot kg^{-1}$ ou $J \cdot g^{-1}$):

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dH}{dT} dT$$

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

3.6 capacité thermique massique à pression constante, c_p : Quantité de chaleur nécessaire pour augmenter de $1^\circ C$ la température de l'unité de masse de matériau, à une pression et à tout autre paramètre intensif constant:

$$c_p = \frac{1}{m} \times \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p$$

où

∂Q est la quantité de chaleur, exprimée en joules, nécessaire pour augmenter de ∂T degrés Celsius la température d'un matériau de masse m , à pression constante;

c_p est exprimé en joules par kilogramme degré Celsius [$J/(kg \cdot ^\circ C)$] ou en joules par grammes degré Celsius [$J/(g \cdot ^\circ C)$].

Dans le cas des polymères, il faut veiller à ce que la capacité thermique massique mesurée ne comprenne pas également une variation de la chaleur qui serait due à une réaction chimique ou à une transition physique.

3.7 ligne de base: Partie de la courbe enregistrée située en dehors de la zone de réaction ou de transition tout en étant adjacente par rapport à elle. Dans cette partie de la courbe, la différence entre les flux thermiques est approximativement constante.

3.8 ligne de base virtuelle: Ligne imaginaire tracée à travers la zone de réaction et/ou de transition, en supposant que la chaleur due à la réaction et/ou transition est nulle. Elle est habituellement tracée en interpolant ou en extrapolant la ligne de base enregistrée. Il est pratique de la représenter sur la courbe DSC (voir figure 1).

3.9 pic: Partie de la courbe DSC qui quitte la ligne de base pour atteindre un maximum, puis qui la rejoint.

NOTE — Le démarrage du pic correspond au début de la réaction ou de la transition.

3.9.1 pic endothermique: Pic pour lequel l'énergie fournie à l'éprouvette est supérieure à celle qui correspond à la ligne de base virtuelle.

3.9.2 pic exothermique: Pic pour lequel l'énergie fournie à l'éprouvette est inférieure à celle qui correspond à la ligne de base virtuelle.

NOTE — Conformément aux lois de la thermodynamique, la variation d'enthalpie est négative lorsque la réaction ou transition est exothermique, et positive lorsque celles-ci sont endothermiques. La direction correspondant aux pics exothermique et endothermique est normalement indiquée sur le courbe DSC.

3.9.3 hauteur du pic: Distance entre la ligne de base virtuelle et le point de hauteur maximale d'un pic considéré. La hauteur est exprimée en milliwatts. La hauteur n'est pas proportionnelle à la masse de l'éprouvette.

3.10 températures conventionnelles: Les températures suivantes sont considérées comme étant conventionnelles sur une courbe DSC:

- température initiale T_i
- température initiale extrapolée T_{ei}
- température du pic T_p
- température finale extrapolée T_{ef}
- température finale T_f

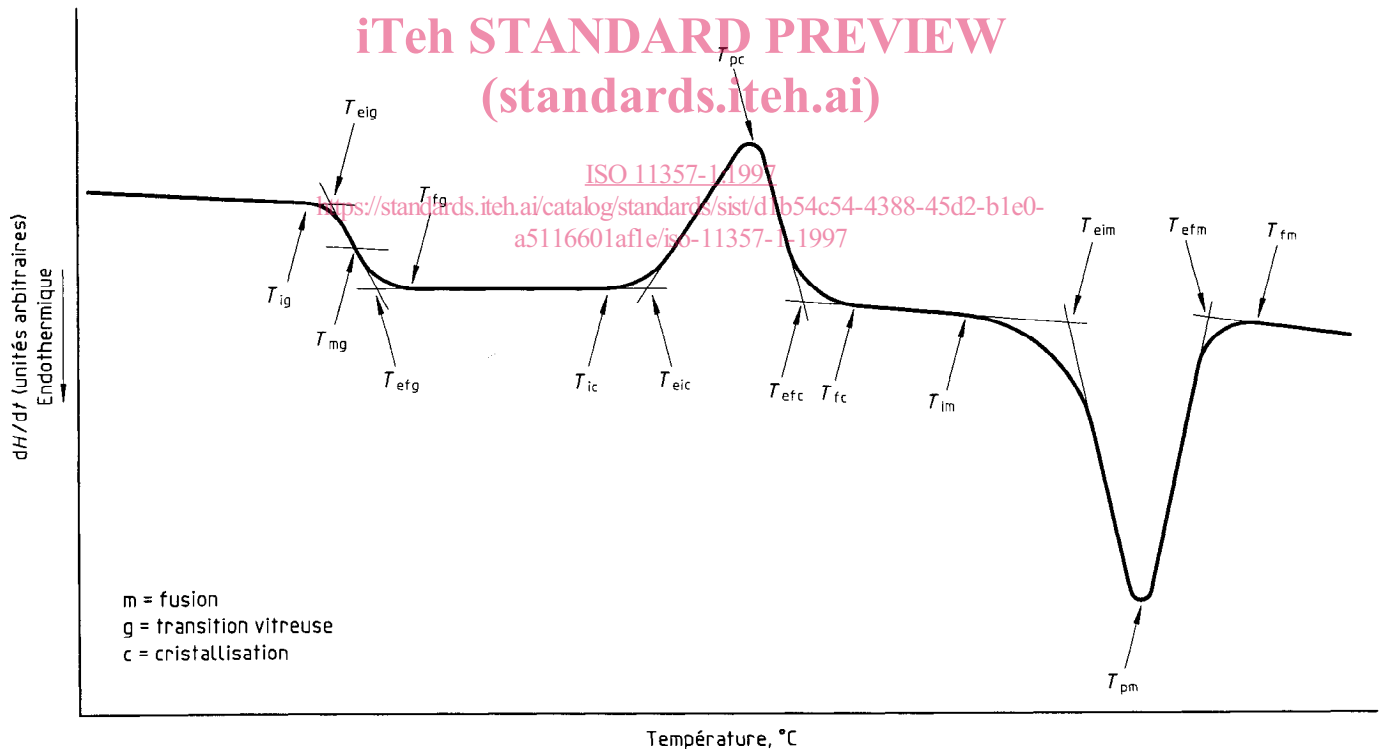


Figure 1 — Courbe DSC type

4 Principe

La différence entre les flux thermiques fournis à une éprouvette pour essai et à une éprouvette de référence est mesurée en fonction de la température et/ou du temps, lorsque les éprouvettes sont soumises à un programme contrôlé de températures, dans une atmosphère spécifiée.

NOTE — Deux types d'analyse calorimétrique différentielle, à savoir l'analyse calorimétrique différentielle à compensation de puissance (DSC à compensation de puissance) et l'analyse calorimétrique différentielle à flux thermique (DSC à flux thermique) peuvent être effectués. Ces deux types se distinguent par la conception de l'appareillage utilisé pour le mesurage comme indiqué ci-après:

- a) Analyse calorimétrique différentielle à compensation de puissance (DSC à compensation de puissance): La différence entre les flux thermiques fournis, d'une part, à l'éprouvette pour essai et, d'autre part, à l'éprouvette de référence, est mesurée en fonction de la température ou du temps, en visant à égaliser les températures des deux éprouvettes lorsqu'elles sont soumises à une variation de température conformément à un programme contrôlé.
- b) Analyse calorimétrique différentielle à flux thermique (DSC à flux thermique): La différence entre les flux thermiques, déduite à partir de la différence de température entre l'éprouvette pour essai et l'éprouvette de référence, est mesurée en fonction de la température ou du temps, lorsqu'elles sont soumises à une variation de température conformément à un programme contrôlé. Lors de ce type de mesurage, la différence de température entre l'éprouvette pour essai et l'éprouvette de référence est proportionnelle à la différence entre les flux thermiques.

5 Appareillage et matériaux

5.1 Calorimètre différentiel, dont les principales caractéristiques sont les suivantes:

- a) vitesse linéaire de chauffage et de refroidissement comprise entre 0,5 °C/min et 20 °C/min;
- b) possibilité de maintenir une température d'essai constante à $\pm 0,5$ °C pendant au moins 60 min;
- c) capacité de chauffage, par palier ou tout autre mode;
- d) débit gazeux compris entre 10 ml/min ± 10 % et 50 ml/min ± 10 %;
- e) possibilité de fournir les valeurs de la température avec une résolution de 0,1 °C avec un bruit inférieur à 0,5 °C;
- f) étalonnage et fonctionnement possibles avec un minimum d'éprouvettes pour essai ayant une masse minimale de 1 mg (ou des quantités plus réduites si cela est requis pour certaines applications);
- g) dispositif d'enregistrement pouvant enregistrer automatiquement la courbe DSC de façon à permettre l'intégration de la surface délimitée par la courbe et la ligne de base virtuelle, avec une erreur inférieure à 2 %;
- h) porte-échantillons comportant une ou plusieurs cellule(s) pour les capsules.

5.2 Capsules, destinées à contenir les éprouvettes pour essai et les éprouvettes de référence, toutes fabriquées à partir du même matériau et de masse identique. Dans les conditions de mesurage, les capsules doivent être chimiquement et physiquement inertes vis-à-vis des éprouvettes et de l'atmosphère utilisée.

Les capsules doivent, de préférence, être fabriquées dans les matériaux ayant une conductivité thermique élevée. Elles doivent pouvoir être dotées de couvercles et être fermées hermétiquement de façon à résister à la surpression susceptible de se produire lors des mesurages.

5.3 Balance, permettant de mesurer la masse de l'éprouvette avec une exactitude de $\pm 0,01$ mg.

5.4 Matériaux étalons de référence (voir annexe A).

5.5 Gaz, de qualité analytique.

6 Échantillons

Les échantillons peuvent se présenter à l'état liquide ou solide. À l'état solide, elles peuvent prendre la forme de poudre, granulés ou grains ou être découpées dans un échantillon. Elles doivent être représentatives des échantillons à examiner et doivent être préparées et manipulées avec précaution. Si elles ont été découpées dans un échantillon, il faut veiller à éviter tout échauffement, toute orientation ou tout autre phénomène susceptible d'en modifier les propriétés. Il faut éviter les opérations (par exemple de rectification) susceptibles de provoquer un échauffement ou une orientation, et qui pourraient, de ce fait, modifier les antécédents thermiques des échantillons.

En cas d'utilisation d'agrégats ou de poudres, au moins deux éprouvettes doivent être prélevées. La méthode d'échantillonnage et le mode de préparation des éprouvettes doivent être mentionnés dans le rapport d'essai.

NOTE — Une préparation inadéquate d'éprouvettes est susceptible de modifier les propriétés des polymères à examiner. Pour de plus amples informations, voir annexe B.

7 Conditions d'essai et conditionnement des éprouvettes

7.1 Conditions d'essai

Mettre l'appareillage sous tension pendant au moins 1 h avant l'essai afin de permettre aux composants électroniques d'atteindre l'équilibre thermique. Maintenir et faire fonctionner l'appareil dans une atmosphère telle que définie dans l'ISO 291.

NOTE — Il est conseillé de protéger l'appareil contre les courants d'air, le rayonnement solaire direct et/ou les fortes variations de température, de pression ou d'alimentation électrique pendant les mesurages.

7.2 Conditionnement des éprouvettes

Conditionner les éprouvettes avant le mesurage conformément aux normes appropriées relatives au matériau ou selon une méthode ayant fait l'objet d'un accord entre les parties intéressées.

NOTES

- 1 Sauf spécification contraire, il est recommandé de conditionner les éprouvettes conformément à l'ISO 291.
- 2 Les résultats obtenus par DSC peuvent être considérablement influencés par le conditionnement.

ITEH STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

8 Étalonnage

ISO 11357-1:1997
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/d1b54c54-4388-45d2-b1e0-a5116601a1fe/iso-11357-1-1997>

8.1 Généralités

Étalonner le calorimètre, aussi bien en énergie qu'en température, au moins conformément aux recommandations du fabricant de l'appareil.

NOTES

1 La fonction d'étalonnage $K(T)$ (voir 8.3) ne peut pas être exprimée par un simple facteur de proportionnalité étant donné qu'il varie avec la température. Il est donc essentiel d'effectuer l'étalonnage avec au moins deux matériaux étalons de référence par paramètre (température et énergie). La plupart des matériaux étalons de référence recommandés, donnés dans l'annexe A, peuvent être utilisés à la fois pour l'étalonnage de la température et pour celui de l'énergie.

2 L'étalonnage est influencé par

- le type de calorimètre utilisé;
- le gaz utilisé et son débit;
- le type de capsule utilisé, ses dimensions et sa position dans le porte-éprouvettes du calorimètre;
- la masse des éprouvettes;
- les vitesses de montée en température et de refroidissement;
- le type de système de refroidissement utilisé.

Il est donc conseillé de définir les conditions de la détermination proprement dite aussi précisément que possible et d'appliquer des conditions identiques lors de l'étalonnage. Certains systèmes informatiques associés au calorimètre peuvent corriger automatiquement certains paramètres.

3 Il est conseillé d'effectuer les étalonnages régulièrement. Le contrôle des valeurs de la température et de l'énergie en utilisant des matériaux étalons de référence ayant des points de fusion voisins du domaine de températures utilisé pour la matière à examiner, est considéré comme une bonne pratique.

8.2 Étalonnage en température

Effectuer l'étalonnage de la température comme suit:

- choisir au moins deux matériaux étalons de référence dont la température de transition se situe dans ou au voisinage du domaine de températures à examiner;
- déterminer les températures de transition pour les matériaux étalons de référence dans les mêmes conditions que celles employées avec l'éprouvette pour essai, les températures de transition des matériaux étalons de référence étant définies comme l'intersection des prolongements de la ligne de base et de la tangente à la première pente du pic de transition au point de pente maximale (c'est-à-dire la température initiale extrapolée);
- déterminer la fonction d'étalonnage en température, soit en comparant les valeurs nominales avec les valeurs enregistrées, soit en entrant les valeurs nominales et les valeurs enregistrées dans un système informatique associé au calorimètre; dans ce dernier cas, la fonction est obtenue automatiquement.

NOTE — Lorsqu'ils ont été correctement étalonnés, les appareils permettent d'obtenir des résultats cohérents dans la phase de montée en température, mais pas nécessairement dans la phase de refroidissement (étant donnée la surfusion).

Étant donné qu'on ne dispose pas de matériaux étalons de référence pour la phase de refroidissement, l'étalonnage de la température ne peut être réalisé que dans la phase de montée en température et doit avoir lieu à chaque fois que les conditions d'essai changent. Des contrôles plus fréquents peuvent être faits si nécessaire. La répétabilité de l'étalonnage en température doit être meilleure que 2 %.

8.3 Étalonnage en énergie et en puissance thermique

L'étalonnage de l'appareillage DSC en énergie (en joules) ou en puissance thermiques (en watts) permet de déterminer le fonction d'étalonnage $K(T)$, ou la sensibilité de l'appareil, en fonction de la température. La sensibilité, généralement exprimée en milliwatts par millivolt, rapporte le signal électrique $E(T)$ affiché par l'appareil à la puissance $P(T)$ qui a pénétré dans l'éprouvette à la température T , sous la forme suivante:

$$P(T) = K(T) \times E(T)$$

ou, exprimée sous le forme d'intégrales

$$\int_{t_1}^{t_2} P(T) dt = \int_{t_1}^{t_2} K(T) \times E(T) dt$$

Selon le type d'analyse calorimétrique différentielle effectué et suivant le domaine de températures à examiner, l'étalonnage peut être réalisé, soit par mesurage direct, soit en comparant les valeurs affichées avec l'enthalpie de fusion ou la capacité thermique des matériaux étalons de référence.

NOTE — Il est conseillé de se référer aux documents établis par le fabricant de l'appareil pour choisir la méthode d'étalonnage.

Effectuer l'étalonnage comme suit:

- choisir au moins deux matériaux étalons de référence ayant une capacité thermique appropriée et un point de fusion dans ou au voisinage du domaine de températures à examiner;
- examiner les matériaux étalons de référence dans les mêmes conditions que celles employées avec l'éprouvette pour essai;
- enregistrer la courbe des valeurs E correspondant à la chaleur de transition ou à la capacité thermique, en fonction de la température;
- déterminer la fonction d'étalonnage en énergie ou en puissance thermique, soit en comparant les valeurs nominales avec les valeurs enregistrées, soit en entrant les valeurs nominales et les valeurs enregistrées dans un système informatique associé au calorimètre; dans ce dernier cas, la fonction est obtenue automatiquement.

Les contrôles de l'étalonnage en énergie ou en puissance thermique doivent être faits régulièrement. La répétabilité de tels contrôles doit être meilleure que 2 %.

9 Mode opératoire

9.1 Mise en service de l'appareillage

9.1.1 Mettre l'appareillage sous tension pendant au moins 1 h avant l'essai afin de permettre aux composants électroniques d'atteindre l'équilibre thermique.

9.1.2 Placer les capsules vides, de même masse nominale, dans les cellules du porte-éprovettes. Ajuster les conditions sur celles utilisées pour la détermination proprement dite. La courbe DSC devrait être une droite située dans le domaine de températures requis.

Si l'on ne peut pas obtenir de droite, enregistrer la courbe DSC après avoir confirmé sa répétabilité.

9.2 Chargement des éprouvettes dans les capsules

9.2.1 Choisir des capsules de volume approprié, en s'assurant qu'elles sont propres.

9.2.2 Utiliser deux capsules identiques, l'une destinée à recevoir l'éprouvette pour essai et l'autre (vide ou non) servant d'éprouvette de référence.

9.2.3 Peser la capsule échantillon et son couvercle à 0,01 mg près.

9.2.4 Déposer l'éprouvette pour essai dans la capsule échantillon.

9.2.5 Si nécessaire, fermer hermétiquement les capsules au moyen de leur couvercle.

9.2.6 Peser à nouveau la capsule échantillon.

9.3 Mise en place des capsules dans l'appareillage

Mettre en place les capsules dans les cellules du calorimètre en utilisant des pinces ou tout autre outil approprié, en s'assurant que l'éprouvette pour essai et la capsule, et la capsule et la cellule sont bien en contact les unes avec les autres. Fermer le couvercle du porte-éprovettes.

9.4 Mesurage par balayage des températures

9.4.1 Programmer l'appareil pour effectuer le cycle thermique requis. Deux types de programme sont utilisables: programme continu ou par paliers.

9.4.2 Commencer la détermination. Les opérations de contrôle requises pendant la détermination dépendent du type de détermination effectué et de l'importance de l'assistance informatique associée à l'appareil. Se référer aux documents établis par le fabricant de l'appareil.

9.4.3 Ramener la température du porte-éprovettes à la température ambiante et sortir la capsule contenant l'éprouvette pour essai. Examiner la capsule pour voir si elle s'est déformée ou si elle a débordé. Si la cellule a été contaminée en raison du débordement de l'éprouvette, la nettoyer conformément aux instructions du fabricant.

9.4.4 Peser la capsule contenant l'éprouvette pour essai. Si l'on constate une perte de masse, il se peut qu'il se soit produit une variation supplémentaire de l'enthalpie.

9.4.5 Si l'on pense qu'il s'est produit une transformation chimique, ouvrir la capsule et examiner l'éprouvette pour essai. Les capsules endommagées ne doivent pas être réutilisées.

9.4.6 Traiter les données conformément aux instructions du fabricant de l'appareil.

Les mesurages d'analyse calorimétrique différentielle effectués sur les polymères sont considérablement influencés par les antécédents thermiques et la morphologie de l'échantillon et de l'éprouvette pour essai. Il est recommandé