
**Plastiques — Thermogravimétrie (TG)
des polymères — Principes généraux**

Plastics — Thermogravimetry (TG) of polymers — General principles

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 11358:1997

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/6d15d47f-aa1a-4b1f-ba4a-e2f054919af5/iso-11358-1997>



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 11358 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 61, *Plastiques*, sous-comité SC 5, *Propriétés physicochimiques*.

L'annexe A de la présente Norme internationale est donnée uniquement à titre d'information.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/6d15d47f-aa1a-4b1f-ba4a-e2f054919af5/iso-11358-1997>

© 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 — Thermogravimétrie (TG) des polymères — Principes généraux

1 Domaine d'application

1.1 La présente Norme internationale prescrit les conditions générales d'analyse des polymères au moyen des techniques de thermogravimétrie.

1.2 Elle est applicable aux corps liquides et aux solides, ces derniers se présentant sous forme de granulés, de grains ou de poudre. Cette méthode d'analyse est également applicable aux objets façonnés sur lesquels on prélève une éprouvette de dimensions appropriées.

1.3 La thermogravimétrie peut être utilisée pour déterminer la température initiale et la vitesse de décomposition des polymères et pour mesurer simultanément les quantités de substances volatiles, d'additifs et/ou de charges qu'ils contiennent.

1.4 Les mesurages thermogravimétriques peuvent être réalisés selon un mode dynamique (variation de masse en fonction de la température ou du temps, dans des conditions prédéfinies) ou un mode isotherme (variation de masse en fonction du temps, à température constante).

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 Norme internationale. 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 Norme internationale 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 thermogravimétrie (TG): Technique selon laquelle la masse d'une éprouvette est mesurée en fonction de la température ou du temps, l'éprouvette étant soumise à un programme de température déterminé.

3.2 détermination dynamique de la variation de masse: Technique permettant d'enregistrer les variations de la masse d'une éprouvette en fonction de la température T en faisant varier cette dernière à une vitesse préétablie.

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

3.3 détermination de la variation de masse en régime isotherme: Technique permettant d'enregistrer la variation de la masse d'une éprouvette en fonction du temps t , à température constante T .

3.4 courbe TG: Courbe thermogravimétrique obtenue en portant en ordonnée (axes des y) la masse de l'éprouvette et en abscisse (axe des x) la température T ou le temps t .

3.5 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.

3.6 analyse thermique différentielle (ATD): Technique selon laquelle la différence de température entre une éprouvette pour essai et 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.

3.7 température de Curie: Température à laquelle une substance passe de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique ou réciproquement.

3.8 échantillon: Petite partie ou portion d'un matériau en vrac ou d'un lot de produits, destinée à représenter l'ensemble.

3.9 éprouvette: Produit complet ou fragment unique, prélevé sur un échantillon et utilisé pour effectuer un essai. Dans le cas de matériaux en vrac tels que granulés, poudre et grains: portion prélevée sur un échantillon et utilisée pour effectuer un essai.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

4 Principe

4.1 On chauffe une éprouvette à vitesse constante suivant un programme de température contrôlé et on mesure la variation de masse en fonction de la température. De même, il est également possible de conserver l'éprouvette à une température constante donnée et de mesurer la variation de masse en fonction du temps, pendant une durée déterminée.

En général, les réactions qui provoquent une variation de masse de l'éprouvette sont, soit des réactions de décomposition ou d'oxydation, soit des réactions impliquant la volatilisation d'un constituant. La variation de masse est enregistrée sous la forme d'une courbe TG.

4.2 La variation de masse d'un matériau en fonction de la température et l'ampleur de cette variation constituent des indicateurs de la stabilité thermique du matériau considéré. Les données thermogravimétriques peuvent donc être utilisées pour évaluer la stabilité thermique relative des polymères d'une même famille générique, ou des zones d'interaction polymère-polymère ou polymère-additif, au moyen de mesurages effectués dans des conditions d'essai identiques.

4.3 Les données thermogravimétriques peuvent être utilisées pour la mise au point et le contrôle des processus et pour l'évaluation des matériaux. La stabilité thermique à long terme est fonction de l'utilisation et des conditions d'environnement. Les données thermogravimétriques prises isolément ne permettent pas de décrire la stabilité thermique du polymère à long terme.

5 Appareillage

Plusieurs instruments appropriés aux mesurages thermogravimétriques sont disponibles dans le commerce. Les équipements de base nécessaires sont décrits ci-après.

5.1 Thermobalance, à fléau ou à compensation à zéro. Lorsque la masse de l'éprouvette est inférieure à 50 mg, la thermobalance doit pouvoir mesurer la masse avec une exactitude de $\pm 0,020$ mg et être conçue de manière que le flux de gaz enveloppe l'éprouvette afin de permettre un transfert thermique à vitesse constante.

5.2 Four, dont le bâti doit avoir une faible capacité thermique pour permettre une montée en température et un refroidissement rapides ou lents (généralement au moins 50 °C/min) sur un domaine de températures allant de la température ambiante jusqu'à environ $1\ 000$ °C.

5.3 Sonde de température, permettant de mesurer la température de l'éprouvette. Elle doit être située aussi près que possible de l'éprouvette

5.4 Programmeur de température, permettant d'obtenir une vitesse linéaire de balayage sur un domaine de températures prédéterminé.

5.5 Dispositif d'enregistrement, permettant d'enregistrer automatiquement la masse de l'éprouvette et la température et/ou la durée et illustrer la relation existant entre la perte de masse et la température ou la durée. L'utilisation d'un enregistreur X-Y s'avère appropriée.

5.6 Porte-éprouvettes, de forme et de dimensions suffisantes pour contenir une masse d'au moins 5 mg, fabriqué en un matériau pouvant résister à la température maximale devant être utilisée.

5.7 Gaz de purge: oxygène ou air sec (conditions oxydantes) ou gaz inerte approprié (conditions non oxydantes), ayant une teneur en oxygène inférieure ou égale à $0,001$ % (V/V). Dans les deux cas, la teneur en eau doit être inférieure à $0,001$ % (m/m).

5.8 Débitmètre, permettant de mesurer des débits gazeux de 50 ml/min à 150 ml/min.

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

ISO 11358:1997

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/6d15d47f-aa1a-4b1f-ba4a-e2f054919af5/iso-11358-1997>

6 Préparation des éprouvettes

Les éprouvettes peuvent se présenter sous forme de liquides ou de solides. Ces derniers peuvent prendre la forme de poudre, granulés, grains ou découpes. Pour les produits finis, l'éprouvette doit avoir la forme rencontrée normalement dans les conditions d'utilisation.

6.1 Éprouvettes prélevées sur des produits finis

Découper l'éprouvette suivant les dimensions appropriées au porte-éprouvettes. Pour ce faire, il est possible d'utiliser un microtome ou des lames de rasoir.

NOTE — La forme et les dimensions de l'éprouvette sont généralement fixées en fonction du porte-éprouvettes. D'autre part, la superficie de l'éprouvette influe sur les résultats globaux. Par exemple, si l'on compare une éprouvette ayant une superficie importante avec une éprouvette ayant une plus petite superficie, les deux éprouvettes ayant la même masse, l'éprouvette qui a la plus petite superficie se modifie plus lentement.

6.2 Conditionnement des éprouvettes

Excepté lorsqu'un autre mode de conditionnement est prescrit, conditionner les éprouvettes avant le mesurage à 23 °C ± 2 °C avec une humidité relative de (50 ± 5) %, conformément à l'ISO 291 ou selon toute autre méthode ayant fait l'objet d'un accord entre les parties intéressées.

6.3 Masse des éprouvettes

La masse de l'éprouvette doit être supérieure à 10 mg, à moins que l'on ne dispose que de plus petites quantités de matériau.

7 Étalonnage

7.1 Étalonnage de la masse

Étalonner la thermobalance comme indiqué ci-après au moyen de poids calibrés de 10 mg à 100 mg, sans faire passer de gaz dans la thermobalance (afin d'éviter qu'une poussée et/ou un effet de convection n'influent sur le mesurage).

Ajuster le point zéro de la balance. Mettre en place le poids calibré sur la thermobalance et mesurer la variation de masse correspondante. Ajuster, si nécessaire, de façon que la masse mesurée soit égale à la masse du poids calibré.

7.2 Étalonnage en température

Placer la sonde de température, généralement un thermocouple, de façon à lire, avec la plus grande exactitude, la température de l'éprouvette. La position de la sonde peut varier en fonction de chaque instrument.

Effectuer l'étalonnage de la température avec la même atmosphère, le même débit de gaz et la même vitesse de montée en température que ceux utilisés lors de la détermination proprement dite (voir article 8).

Si la thermobalance est utilisée seule, utiliser la technique suivante:

- Choisir au moins deux matériaux étalons de référence parmi les cinq étalons GM761 figurant dans le tableau A.1 dont la température de Curie se trouve à proximité du domaine de température à examiner. Si possible, choisir les matériaux étalons de référence de sorte que le domaine de températures à examiner se situe entre les températures de Curie de deux d'entre eux.
- Démarrer le chauffage à la même vitesse que celle utilisée lors de la détermination proprement dite et procéder à l'étalonnage sur la base de la température de départ T_A , de la température à mi-domaine T_C et de la température finale T_B pour la transition à la température de Curie.

NOTE — L'ICTA (International Confederation for Thermal Analysis) et le NIST (National Institute of Standards and Technology) prescrivent l'utilisation du GM761 comme domaine de températures normales de Curie (transition magnétique — voir annexe A).

L'étalonnage peut également être effectué en utilisant du nickel d'une pureté supérieure ou égale à 99,99 %.

Si la thermobalance est combinée avec un détecteur DSC ou ATD, il est recommandé d'étalonner la température de la thermobalance au moyen du détecteur en utilisant les matériaux étalons de référence (NIST ou ICTA) pour l'étalonnage DSC ou ATD. Se reporter à l'annexe A qui donne une liste d'un certain nombre de matériaux d'étalonnage.

NOTES

- Le point de fusion d'un matériau étalon de référence est défini comme l'intersection des prolongements de la ligne de base et de la tangente au point d'inflexion de la courbe endothermique (c'est-à-dire la température initiale).
- L'étalonnage est l'étape la plus critique si l'on souhaite obtenir des données thermogravimétriques fiables; le rapport existant entre le capteur de température, la géométrie de l'éprouvette, l'atmosphère et le débit de gaz, influe sur l'étalonnage de la chaîne de mesure.
- La vitesse à laquelle la perte de masse intervient dépend de la vitesse d'oxydation de l'éprouvette et, par conséquent, en partie de l'atmosphère et du débit de gaz auxquels elle est exposée. Il est donc important d'employer la même atmosphère et le même débit de gaz lors de l'étalonnage que ceux utilisés lors de la détermination proprement dite.

8 Mode opératoire

Le mode opératoire d'essai doit être adapté à l'appareil utilisé et aux conditions d'essai. Deux modes sont utilisables: le balayage en température (voir 8.1) et la méthode isotherme (voir 8.2).

NOTE — La thermobalance est soumise à une variation de la poussée et à un effet de convection en débit gazeux. Même s'il ne se produit aucune variation de masse, on observe une variation apparente de la masse ainsi qu'une réduction de l'exactitude de la mesure de la masse. Il est recommandé d'effectuer un essai préliminaire sans l'éprouvette, à la même vitesse de montée en température et avec le même débit gazeux que lors de l'essai proprement dit, afin de constater la variation apparente de la masse. L'exactitude de la mesure de la masse ne peut pas être meilleure que celle obtenue lors de cet essai préliminaire.

8.1 Méthode par balayage en température

8.1.1 Peser l'éprouvette.

8.1.2 Ajuster le point zéro de la thermobalance.

8.1.3 Placer le porte-éprouvettes chargé sur la thermobalance. Choisir le débit de gaz, démarrer l'écoulement du gaz et enregistrer la masse initiale, à moins que l'alinéa suivant ne s'applique:

Pour les essais conduits dans une atmosphère totalement inerte, soit dégazer la thermobalance par pompage sous vide et la remplir ensuite avec un gaz inerte, soit y faire passer un courant de gaz inerte à un débit élevé durant une longue période avant d'enregistrer la masse.

8.1.4 Établir le programme de température à réaliser, qui doit être tel que spécifié par la norme pertinente, le cas échéant.

Le programme doit comporter les températures initiale et finale, les durées de paliers à ces températures, ainsi que les vitesses de montée en température entre les températures programmées.

8.1.5 Lancer le programme de température et enregistrer la courbe thermogravimétrique.

NOTE — Il est possible de changer de gaz pendant la détermination. Dans ce cas, il sera nécessaire d'utiliser le même débit. En outre, il est recommandé d'utiliser des gaz de masses volumiques semblables afin d'obtenir un effet de poussée similaire. Si l'on ne peut pas utiliser des gaz de masses volumiques similaires, il peut être nécessaire de faire une correction de poussée.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/6d15d47f-aa1a-4b1f-ba4a-e2f054919af5/iso-11358-1997>

8.2 Méthode isotherme

Effectuer les opérations spécifiées en 8.1.1, 8.1.2 et 8.1.3. Faire ensuite fonctionner l'appareil à sa vitesse maximale de montée en température (par exemple au moins 100 °C/min) pour pouvoir atteindre aussi rapidement que possible la température spécifiée.

NOTE — Il est possible de changer de gaz pendant la détermination. Dans ce cas, il sera nécessaire d'utiliser le même débit. En outre, il est recommandé d'utiliser des gaz de masses volumiques semblables afin d'obtenir un effet de poussée similaire. Si l'on ne peut pas utiliser des gaz de masses volumiques similaires, il peut être nécessaire de faire une correction de poussée.

9 Expression des résultats

9.1 Présentation graphique

Présenter les données thermogravimétriques obtenues sous forme d'une courbe de la variation de masse ou du pourcentage de variation de masse en fonction du temps ou de la température. Déterminer les masses et températures spécifiques d'après la courbe TG, en utilisant les modes opératoires suivants.

9.2 Détermination d'une augmentation de masse

Déterminer la valeur masse maximale m_{\max} sur la courbe TG (une courbe type est représentée à la figure 1).

Calculer le gain de masse M_G , exprimé en pourcentage, à l'aide de l'équation

$$M_G = \frac{m_{\max} - m_s}{m_s} \times 100$$

où

m_{\max} est la masse maximale, en milligrammes;

m_s est la masse, en milligrammes, avant chauffage.

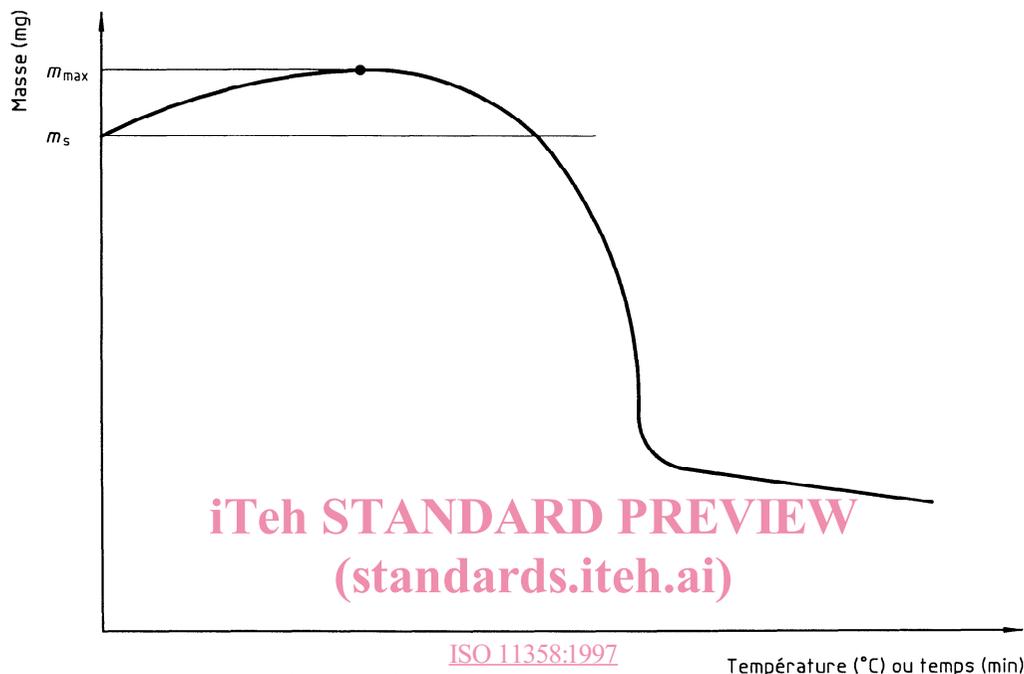


Figure 1 — Exemple de courbe TG montrant une augmentation de masse

9.3 Détermination d'une perte de masse en une seule étape (voir figure 2)

Déterminer les points A, B et C sur la courbe TG

où

- A est le point de départ — le point d'intersection de la ligne de masse au départ et de la tangente à la courbe TG au point de pente maximale;
- B est le point final — le point d'intersection de la ligne de masse finale et de la tangente à la courbe TG au point de pente maximale;
- C est le point médian — le point d'intersection de la courbe TG et de la droite tracée parallèlement à l'axe des x et passant par le milieu du segment AB.

Déterminer les masses m_s et m_f , ainsi que les températures T_A , T_B et T_C correspondant aux points A, B et C.

Calculer la perte de masse M_L , exprimée en pourcentage, à l'aide de l'équation

$$M_L = \frac{m_s - m_f}{m_s} \times 100$$

où

m_f est la masse, en milligrammes, à la température finale;

m_s est la masse, en milligrammes, avant chauffage.

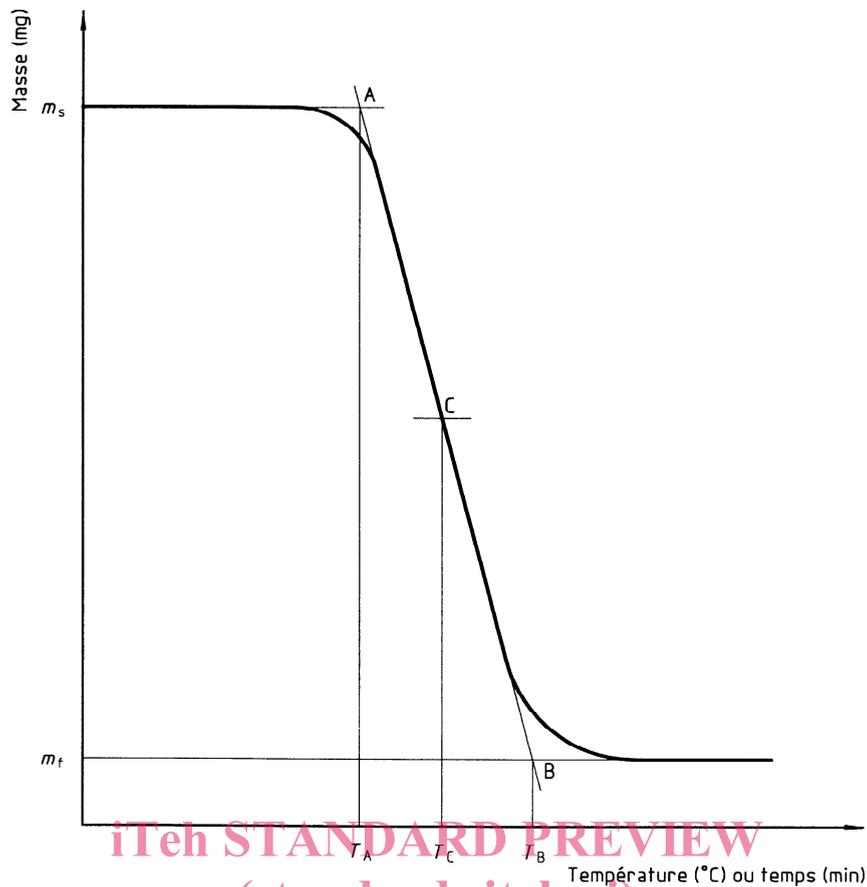


Figure 2 — Exemple de courbe TG montrant une perte de masse en une seule étape

ISO 11358:1997

9.4 Détermination d'une perte de masse en plusieurs étapes (voir figure 3)

Déterminer les points A₁, B₁, C₁, A₂, B₂, C₂, etc. (s'il y a plus de deux étapes) comme décrit en 9.3.

Déterminer les masses m_s, m_i, m_f ainsi que les températures T_{A1}, T_{B1}, T_{C1}, T_{A2}, T_{B2}, T_{C2}, etc. correspondant à ces points.

Si la courbe TG n'indique pas une masse constante dans la partie de la courbe située entre la première et la deuxième étape (voir figure 4), le point d'intersection de la tangente à cette partie de la courbe au point de pente minimale et de la tangente à la partie de la courbe de la première étape au point de la pente maximale doit être considéré comme point final B₁; le point d'intersection de cette tangente de pente minimale et de la tangente de pente maximale à la partie de la courbe de la deuxième étape doit être considéré comme le point de départ A₂. La masse m_i doit être considérée comme le point médian entre m_{B1} et m_{A2}.

Calculer la première perte de masse M_{L1}, exprimée en pourcentage, à l'aide de l'équation

$$M_{L1} = \frac{m_s - m_i}{m_s} \times 100$$

où

m_i est la masse, en milligrammes, à la première température finale;

m_s est la masse, en milligrammes, avant chauffage.