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

Partie 3:

Détermination de la température et de
l'enthalpie de fusion et de cristallisation

Plastics — Differential scanning calorimetry (DSC) —

*Part 3: Determination of temperature and enthalpy of melting and
crystallization*

ISO 11357-3:1999

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/8d37d733-fafe-41e2-8029-220d6f593d9a/iso-11357-3-1999>



Sommaire

1	Domaine d'application.....	1
2	Références normatives	1
3	Définitions	1
4	Principes.....	2
5	Appareillage et matériaux.....	2
6	Éprouvettes	3
7	Conditions d'essai et conditionnement des éprouvettes.....	3
8	Étalonnage.....	3
9	Mode opératoire.....	3
10	Expression des résultats	4
11	Fidélité et biais.....	6
12	Rapport d'essai	6
	Bibliographie.....	7

ISO 11357-3:1999
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/8d37d733-fafe-41e2-8029-220d6f593d9a/iso-11357-3-1999>

© ISO 1999

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 iso@iso.ch

Imprimé en Suisse

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 11357-3 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 61, *Plastiques*, sous-comité SC 5, *Propriétés physicochimiques*.

L'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 de réaction, temps de réaction, chaleurs de réaction et degrés de transformation*
- *Partie 6: Détermination du temps d'induction à l'oxydation*
- *Partie 7: Détermination de la cinétique de cristallisation*
- *Partie 8: Détermination de la quantité d'eau absorbée par les polymères*

Plastiques — Analyse calorimétrique différentielle (DSC) —

Partie 3:

Détermination de la température et de l'enthalpie de fusion et de cristallisation

AVERTISSEMENT — La mise en œuvre de la présente partie de l'ISO 11357 peut impliquer l'utilisation de matières, la réalisation d'opérations ou l'emploi de matériels qui présentent des risques. La présente partie de l'ISO 11357 n'a pas pour objet de résoudre tous les problèmes de sécurité associés à cette mise en œuvre. Il incombe à l'utilisateur de mettre en place les mesures d'hygiène et de sécurité qui s'imposent et de définir, avant l'utilisation, les exigences réglementaires qui s'appliquent.

1 Domaine d'application

La présente partie de l'ISO 11357 prescrit une méthode permettant de déterminer la température et les enthalpies de fusion et de cristallisation des plastiques cristallins et semi-cristallins.

2 Références normatives (standards.iteh.ai)

Les normes suivantes contiennent 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, les éditions indiquées étaient 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 les éditions les plus récentes des normes indiquées ci-après. Les membres de la CEI et de l'ISO possèdent le registre des Normes internationales en vigueur à un moment donné.

ISO 291:1997, *Plastiques — Atmosphères normales de conditionnement et d'essai*.

ISO 472:—¹⁾, *Plastiques — Vocabulaire*.

ISO 11357-1:1997, *Plastiques — Analyse calorimétrique différentielle (DSC) — Partie 1: Principes généraux*.

3 Définitions

Pour les besoins de la présente partie de l'ISO 11357, les définitions suivantes s'appliquent.

3.1

fusion

transition entre l'état solide entièrement ou partiellement cristallin et un état liquide de viscosité variable

NOTE Cette transition se caractérise par un pic endothermique sur la courbe DSC.

3.2

cristallisation

transition entre l'état liquide amorphe et un état solide entièrement ou partiellement cristallin

¹⁾ À publier. (Révision de l'ISO 472:1988)

NOTE Cette transition se caractérise par un pic exothermique sur la courbe DSC. Les cristaux liquides font exception à cette définition et il convient dans ce cas de remplacer le terme «liquide amorphe» par le terme «liquide à structure ordonnée».

3.3 enthalpie de fusion

chaleur requise pour faire fondre la matière à pression constante, exprimée en kilojoules par kilogramme

3.4 enthalpie de cristallisation

chaleur dégagée par le processus de cristallisation de la matière à pression constante, exprimée en kilojoules par kilogramme

3.5 températures conventionnelles

les températures suivantes (voir Figure 1):

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

NOTE L'indice complémentaire m dénote les températures liées au phénomène de fusion, l'indice c, les températures liées au phénomène de cristallisation.

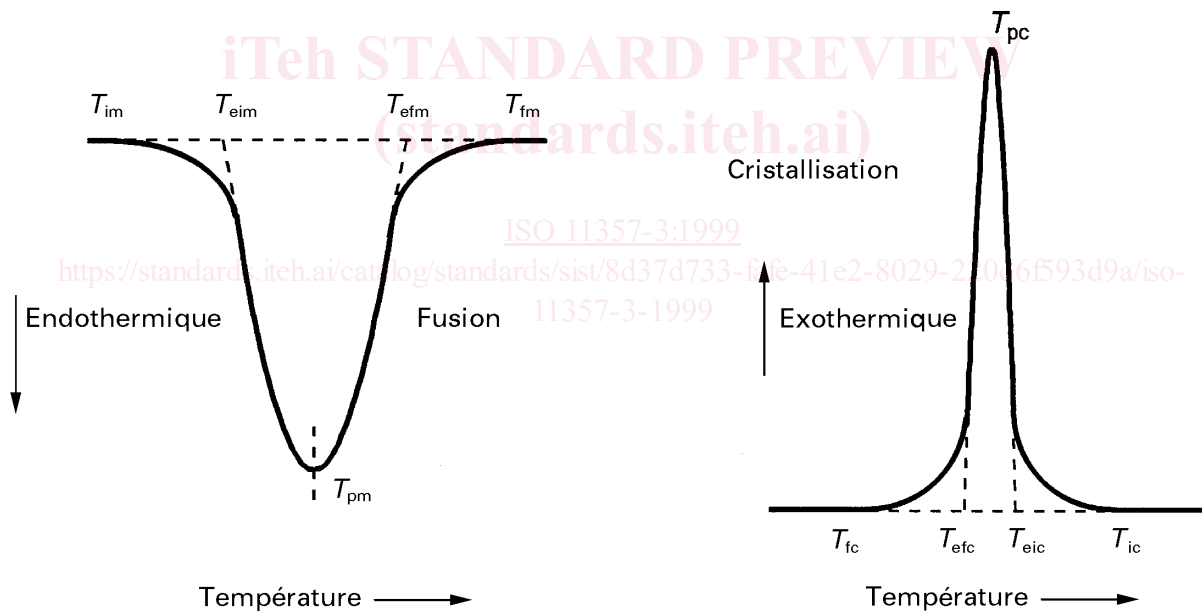


Figure 1 — Exemples de détermination des températures conventionnelles

4 Principe

Voir l'ISO 11357-1:1997, article 4.

5 Appareillage et matériaux

Voir l'ISO 11357-1:1997, article 5.

Le gaz utilisé doit être de l'azote de qualité analytique, ou tout autre gaz inerte.

Toutes les éprouvettes et les creusets doivent être manipulés avec des pinces propres.

6 Éprouvettes

Voir l'ISO 11357-1:1997, article 6.

7 Conditions d'essai et conditionnement des éprouvettes

Voir l'ISO 11357-1:1997, article 7.

8 Étalonnage

Voir l'ISO 11357-1:1997, article 8.

9 Mode opératoire

9.1 Mise en service de l'appareillage

Voir l'ISO 11357-1:1997, paragraphe 9.1.

Mettre l'appareillage sous tension et laisser l'équilibre s'établir pendant au moins 30 min.

Utiliser le même débit de gaz de purge que pour l'étalonnage de l'instrument. Toute modification du débit ou du gaz entraîne un ré-étalonnage. En général, on utilise de l'azote sous forme gazeuse (de qualité analytique) à un débit de 50 ml/min \pm 10 %. Tout autre gaz ou débit peut être utilisé conformément à l'accord conclu entre les parties intéressées.

9.2 Chargement de l'éprouvette dans le creuset

Voir l'ISO 11357-1:1997, paragraphe 9.2.

Sauf indication contraire dans la norme de matériau, prélever une masse de 5 mg à 10 mg pour les mesures. La précision de la pesée doit être de \pm 0,1 mg.

Vérifier que la méthode de sertissage n'a pas affecté la planéité du fond du creuset. Il est crucial pour l'exactitude des données que le creuset et le porte-creuset du DSC soit en contact étroit.

Ne pas manipuler les éprouvettes ou le creuset à mains nues; utiliser des pinces ou porter des gants.

9.3 Mise en place des creusets dans l'appareillage

Voir l'ISO 11357-1:1997, paragraphe 9.3.

9.4 Mesurage de la température par analyse calorimétrique différentielle

9.4.1 Laisser s'écouler 5 min pour une purge préalable à l'azote avant de démarrer le cycle de chauffage.

9.4.2 Procéder à un premier cycle thermique en portant le creuset, à une vitesse de 20 °C/min, à une température suffisamment élevée pour effacer tout antécédent thermique des matériaux soumis à l'essai; il est d'usage de porter le matériau à 30 °C au-dessus de la température finale de fusion (T_{efm}).

Les mesures par analyse calorimétrique différentielle sont largement fonction des antécédents thermiques et de la morphologie de l'échantillon et des éprouvettes. Il est important de réaliser un cycle thermique préliminaire et de ne faire les mesurages qu'au deuxième cycle (voir l'ISO 11357-1:1997, annexe B). Dans le cas où le matériau est réactif ou si l'on désire évaluer les propriétés d'un échantillon ayant subi un conditionnement préalable spécial, les données peuvent être relevées pendant le premier cycle thermique. Les écarts par rapport au mode opératoire normal doivent être consignés dans le rapport d'essai.

9.4.3 Maintenir à cette température pendant 5 min.

9.4.4 Procéder à un cycle de refroidissement, à une vitesse de 20 °C/min, à une température inférieure d'environ 50 °C à la température finale extrapolée de cristallisation (T_{efc}) et enregistrer les résultats.

NOTE 1 Il est possible d'utiliser d'autres vitesses de chauffage ou de refroidissement selon l'accord conclu entre les parties intéressées. En particulier, les vitesses de balayage élevées fournissent une meilleure sensibilité de la transition enregistrée, mais d'un autre côté, de faibles vitesses de balayage donnent une meilleure résolution et peuvent se révéler appropriées à la résolution de transitions se chevauchant.

NOTE 2 Du fait de la surfusion des polymères, la cristallisation ne se produit pas avant l'obtention d'un gradient de température suffisant, en général largement inférieur à la température de fusion.

9.4.5 Maintenir à cette température pendant 5 min.

9.4.6 Procéder à un deuxième cycle thermique, à une vitesse de 20 °C/min (voir note 1 en 9.4.4), à une température supérieure d'environ 30 °C à la température finale extrapolée de fusion (T_{efm}) et enregistrer les résultats.

9.4.7 Refroidir l'appareillage à température ambiante et enlever le creuset pour vérifier s'il a subi une déformation ou si l'éprouvette a débordé.

9.4.8 Peser de nouveau le creuset et l'éprouvette à 0,1 mg près.

9.4.9 S'il y a eu perte de masse, on suspecte une modification chimique. Ouvrir le creuset et examiner l'éprouvette. Si cette dernière s'est détériorée, rejeter les résultats d'essai et réeffectuer l'essai en choisissant une température maximale inférieure.

Ne pas réutiliser les creusets présentant des signes de détérioration pour un autre mesurage.

Si l'éprouvette déborde du creuset pendant le mesurage, nettoyer le porte-éprouvettes en suivant les instructions du fabricant et vérifier que l'étalonnage est toujours valable sur au moins un étalon de référence de température et d'enthalpie.

9.4.10 Traiter les données conformément aux instructions du fabricant d'instruments.

9.4.11 Le nombre de fois où l'essai doit être répété est à fixer par l'utilisateur.

10 Expression des résultats

10.1 Détermination des températures de transition

Déterminer l'échelle de manière que le pic corresponde à au moins 25 % de la valeur à pleine échelle de la courbe. Construire la ligne de base du pic en reliant les deux points au niveau desquels le pic (pic endothermique pour la fusion, pic exothermique pour la cristallisation) «décolle» de la ligne de base quasi rectiligne représentée à la Figure 1. En cas de pics multiples, tracer une ligne de base pour chacun et consigner les données mesurées.

Pour la courbe de transition vers la fusion, mesurer

- la température initiale extrapolée de la fusion T_{eim}
- la température du pic de la fusion T_{pm}
- la température finale extrapolée de la fusion T_{efm}

Pour la courbe de transition vers la cristallisation, mesurer

- la température initiale extrapolée de la cristallisation T_{eic}
- la température du pic de la cristallisation T_{pc}
- la température finale extrapolée de la cristallisation T_{efc}

NOTE La température initiale extrapolée (T_{ei}) correspond au point d'intersection entre la ligne de base extrapolée et la tangente au point d'inflexion correspondant au début de la transition.

La température finale extrapolée (T_{ef}) correspond au point d'intersection entre la ligne de base extrapolée et la tangente au point d'inflexion correspondant à la fin de la transition.

La température du pic (T_p) est la température correspondant au maximum (ou au minimum) du pic.

10.2 Détermination des enthalpies (voir Figure 2)

Mesurer l'aire de la zone comprise entre le sommet du pic et la ligne de base construite comme décrit en 10.1.

Calculer l'enthalpie de fusion ΔH_f ou l'enthalpie de cristallisation ΔH_c , exprimée en kilojoules par kilogramme, à l'aide de l'équation

$$\Delta H = \frac{ABT}{W} \times \frac{DH_S W_S}{A_S B_S T_S}$$

où

ΔH est l'enthalpie de fusion ou de cristallisation de l'éprouvette, en kilojoules par kilogramme;

ΔH_S est l'enthalpie de fusion de l'étalon, en kilojoules par kilogramme;

A est l'aire du pic de l'éprouvette, en millimètres carrés;

A_S est l'aire du pic de l'étalon, en millimètres carrés;

W est la masse de l'éprouvette, en milligrammes;

W_S est la masse de l'étalon, en milligrammes;

T est la sensibilité sur l'axe des Y de l'éprouvette, en milliwatts par millimètre;

T_S est la sensibilité sur l'axe des Y de l'étalon, en milliwatts par millimètre;

B est la sensibilité sur l'axe des X (base de temps) de l'éprouvette, en milliwatts par millimètre;

B_S est la sensibilité sur l'axe des X (base de temps) de l'étalon, en milliwatts par millimètre.

NOTE 1 Ce calcul sera fait par les équipements modernes.

NOTE 2 Dans le cas où il y aurait des différences significatives de chaleur spécifique entre les états solide et liquide du polymère, l'utilisation de lignes de base de type particulier, telles que des lignes de base sigmoïdes, peut améliorer les résultats.

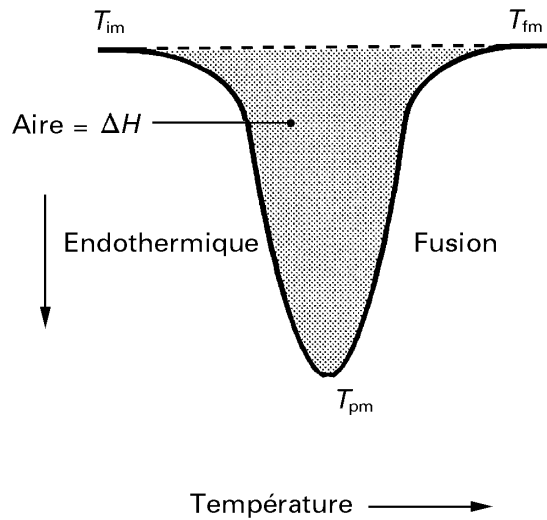


Figure 2 — Détermination de l'enthalpie de transition

11 Fidélité

La fidélité de la présente méthode d'essai n'est pas connue faute de données interlaboratoires. Dès que les essais correspondants auront été réalisés, leurs résultats seront intégrés dans une prochaine révision de la présente partie de l'ISO 11357.

(standards.iteh.ai)

12 Rapport d'essai

Voir l'ISO 11357-1:1997, article 10.

Consigner comme résultats d'essais [point I)]

- les températures conventionnelles de transition correspondant à chaque pic (T_{ei} , T_{ef} et T_p), exprimées en degrés Celsius et arrondies au nombre entier le plus proche;
- l'enthalpie correspondant à chaque pic ΔH , exprimée en kilojoules par kilogramme avec une décimale.