

ISO/TC 61/SC 5

Secrétariat: DIN

Début de vote:
2016-05-12

Vote clos le:
2016-08-04

Plastiques — Analyse calorimétrique différentielle (DSC) —

Partie 1: Principes généraux

Plastics — Differential scanning calorimetry (DSC) —

Part 1: General principles

ITeH STANDARD REVIEW
(standards.iteh.ai)
Full standard:
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sis/39861f7ec-3988-4ab9-9095-d9d5c05cf32c/iso-11357-1-2016>

LES DESTINATAIRES DU PRÉSENT PROJET SONT INVITÉS À PRÉSENTER, AVEC LEURS OBSERVATIONS, NOTIFICATION DES DROITS DE PROPRIÉTÉ DONT ILS AURAIENT ÉVENTUELLEMENT CONNAISSANCE ET À FOURNIR UNE DOCUMENTATION EXPLICATIVE.

OUTRE LE FAIT D'ÊTRE EXAMINÉS POUR ÉTABLIR S'ILS SONT ACCEPTABLES À DES FINS INDUSTRIELLES, TECHNOLOGIQUES ET COMMERCIALES, AINSI QUE DU POINT DE VUE DES UTILISATEURS, LES PROJETS DE NORMES INTERNATIONALES DOIVENT PARFOIS ÊTRE CONSIDÉRÉS DU POINT DE VUE DE LEUR POSSIBILITÉ DE DEVENIR DES NORMES POUVANT SERVIR DE RÉFÉRENCE DANS LA RÉGLEMENTATION NATIONALE.

Veillez consulter les notes administratives en page iii



Numéro de référence
ISO/FDIS 11357-1:2016(F)

TRAITEMENT PARALLÈLE ISO/CEN

Le présent projet final a été élaboré dans le cadre de l'Organisation internationale de normalisation (ISO) et soumis selon le mode de collaboration **sous la direction de l'ISO**, tel que défini dans l'Accord de Vienne. Le projet final a été établi sur la base des observations reçues lors de l'enquête parallèle sur le projet.

Le projet final est par conséquent soumis aux comités membres de l'ISO et aux comités membres du CEN en parallèle à un vote d'approbation de deux mois au sein de l'ISO et à un vote formel au sein du CEN.

Les votes positifs ne doivent pas être accompagnés d'observations.

Les votes négatifs doivent être accompagnés des arguments techniques pertinents.

ITeH STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

Full standard:
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/861f17ec-3988-4ab9-9095-d9d5c05cf32c/iso-11357-1-2016>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2016, Publié en Suisse

Droits de reproduction réservés. Sauf indication contraire, 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, l'affichage sur l'internet ou sur un Intranet, sans autorisation écrite préalable. Les demandes d'autorisation peuvent être adressées à l'ISO à l'adresse ci-après ou au comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office
Ch. de Blandonnet 8 • CP 401
CH-1214 Vernier, Geneva, Switzerland
Tel. +41 22 749 01 11
Fax +41 22 749 09 47
copyright@iso.org
www.iso.org

Sommaire

Page

Avant-propos	v
Introduction	vi
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Termes et définitions	2
4 Principes de base	8
4.1 Généralités.....	8
4.2 DSC à flux thermique.....	8
4.3 DSC à compensation de puissance.....	8
5 Appareillage et matériaux	9
6 Éprouvettes	10
7 Conditions d'essai et conditionnement des éprouvettes	11
7.1 Conditions d'essai.....	11
7.2 Conditionnement des éprouvettes.....	11
8 Étalonnage	11
8.1 Généralités.....	11
8.2 Matériaux d'étalonnage.....	12
8.3 Étalonnage en température.....	12
8.3.1 Généralités.....	12
8.3.2 Mode opératoire.....	13
8.3.3 Exactitude de l'étalonnage.....	14
8.4 Étalonnage en chaleur.....	14
8.4.1 Généralités.....	14
8.4.2 Mode opératoire.....	14
8.4.3 Exactitude de l'étalonnage.....	15
8.5 Étalonnage en flux thermique.....	15
8.5.1 Généralités.....	15
8.5.2 Mode opératoire.....	15
9 Mode opératoire	17
9.1 Mise en service de l'appareillage.....	17
9.1.1 Mise sous tension.....	17
9.1.2 Gaz de purge.....	17
9.1.3 Conditions expérimentales.....	17
9.1.4 Détermination de la ligne de base.....	17
9.2 Chargement de l'éprouvette dans le creuset.....	17
9.2.1 Généralités.....	17
9.2.2 Sélection des creusets.....	18
9.2.3 Pesée du creuset de l'éprouvette.....	18
9.2.4 Chargement de l'éprouvette.....	18
9.2.5 Détermination de la masse de l'éprouvette.....	18
9.3 Mise en place des creusets dans l'appareil.....	18
9.4 Réalisation des mesurages.....	18
9.4.1 Généralités.....	18
9.4.2 Phase de balayage.....	19
9.4.3 Mode isotherme.....	19
9.5 Vérification après mesurages.....	20
9.5.1 Contrôle de la perte de masse.....	20
9.5.2 Inspection des éprouvettes.....	20
9.5.3 Contrôle des creusets et du porte-creuset.....	20
10 Rapport d'essai	21

Annexe A (normative) Étalonnage en température de haute précision, étendu ^[12]	22
Annexe B (normative) Étalonnage en chaleur de haute précision, étendu	24
Annexe C (informative) Matériaux étalons recommandés	26
Annexe D (informative) Interaction entre les matériaux d'étalons et les différents matériaux des creusets	29
Annexe E (informative) Recommandations générales	31
Bibliographie	33

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

Full standard:
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/861ff17ec-3988-4ab9-9095-d9d5c05cf32c/iso-11357-1-2016>

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 (IEC) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les procédures utilisées pour élaborer le présent document et celles destinées à sa mise à jour sont décrites dans les Directives ISO/IEC, Partie 1. Il convient, en particulier de prendre note des différents critères d'approbation requis pour les différents types de documents ISO. Le présent document a été rédigé conformément aux règles de rédaction données dans les Directives ISO/IEC, Partie 2 (voir www.iso.org/directives).

L'attention est appelée sur le fait que certains des éléments du présent document peuvent faire l'objet de droits de propriété intellectuelle ou de droits analogues. L'ISO ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de propriété et averti de leur existence. Les détails concernant les références aux droits de propriété intellectuelle ou autres droits analogues identifiés lors de l'élaboration du document sont indiqués dans l'Introduction et/ou dans la liste des déclarations de brevets reçues par l'ISO (voir www.iso.org/brevets).

Les appellations commerciales éventuellement mentionnées dans le présent document sont données pour information, par souci de commodité à l'intention des utilisateurs et ne sauraient constituer un engagement.

Pour une explication de la signification des termes et expressions spécifiques de l'ISO liés à l'évaluation de la conformité, ou pour toute information au sujet de l'adhésion de l'ISO aux principes de l'Organisation mondiale du commerce (OMC) concernant les obstacles techniques au commerce (OTC) voir le lien suivant: [Avant-propos - Information supplémentaire](#).

Le comité chargé de l'élaboration du présent document est l'ISO/TC 61, *Plastiques, sous-comité SC 5, Propriétés physico-chimiques*.

Cette troisième édition annule et remplace la deuxième édition (ISO 11357-1:2009), dont le [paragraphe 3.7.2](#) a fait l'objet d'une révision technique.

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 et de la hauteur de palier 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 temps caractéristiques de la courbe de réaction, de l'enthalpie de réaction et du degré de transformation*
- *Partie 6: Détermination du temps d'induction à l'oxydation (OIT isotherme) et de la température d'induction à l'oxydation (OIT dynamique)*
- *Partie 7: Détermination de la cinétique de cristallisation*

Introduction

La présente Norme internationale décrit des méthodes d'essai thermoanalytiques DSC pouvant être utilisées à des fins d'assurance qualité, pour des contrôles de routine de matières premières et de produits finis ou pour la détermination de données comparables nécessaires pour des fiches techniques ou des bases de données. Les modes opératoires mentionnés dans la présente Norme internationale s'appliquent dans la mesure où des normes relatives à des produits ou des normes décrivant des atmosphères spéciales pour le conditionnement d'éprouvettes n'exigent pas d'autres stipulations.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

Full standard:
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/861f17ec-3988-4ab9-9095-d9d5c05cf32c/iso-11357-1-2016>

Plastiques — Analyse calorimétrique différentielle (DSC) —

Partie 1: Principes généraux

1 Domaine d'application

PRÉCAUTIONS DE SÉCURITÉ — Il convient que l'utilisateur du présent document connaisse bien les pratiques courantes de laboratoire, lorsqu'elles s'appliquent. Le présent document n'a pas pour but de traiter tous les problèmes de sécurité qui sont, le cas échéant, liés à son utilisation. Il incombe à l'utilisateur d'établir des pratiques appropriées en matière d'hygiène et de sécurité, et de s'assurer de la conformité à toute exigence réglementaire.

La présente Norme internationale spécifie plusieurs méthodes d'analyse calorimétrique différentielle (DSC) pour l'analyse thermique des polymères et des mélanges de polymères tels que

- thermoplastiques (polymères, composants pour moulage et autres produits pour moulage avec ou sans charge(s), fibres ou additifs de renforcement),
- thermodurcissables (matériaux non durcis ou durcis, avec ou sans charge(s), fibres ou additifs de renforcement), et
- élastomères (avec ou sans charge(s), fibres ou additifs de renforcement).

La présente Norme internationale s'applique pour l'observation et le mesurage de différentes propriétés ou phénomènes associés des matériaux susmentionnés tels que

- les transitions physiques (transition vitreuse, transitions de phases telles que la fusion et la cristallisation, les transitions polymorphes, etc.),
- les réactions chimiques (polymérisation, réticulation et durcissement des élastomères et des thermodurcissables, etc.),
- la stabilité à l'oxydation, et
- la capacité thermique.

La présente partie de l'ISO 11357 établit un nombre d'aspects généraux de l'analyse calorimétrique différentielle tels que le principe et l'appareillage, l'échantillonnage, l'étalonnage et les aspects généraux du mode opératoire et du rapport d'essai communs à toutes les parties suivantes.

Les détails relatifs à la réalisation des méthodes spécifiques sont donnés dans les autres parties de l'ISO 11357 (voir l'Avant-propos).

2 Références normatives

Les documents suivants, en tout ou partie, sont référencés de façon normative dans le présent document et sont indispensables à son application. Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique (y compris les éventuels amendements).

ISO 472, *Plastiques — Vocabulaire*

ISO 80000-5, *Grandeurs et unités — Partie 5: Thermodynamique*

3 Termes et définitions

Pour les besoins du présent document, les termes et définitions donnés dans l'ISO 472 et l'ISO 80000-5 ainsi que les suivants s'appliquent.

3.1 analyse calorimétrique différentielle DSC

technique selon laquelle la différence entre les flux thermiques qui pénètrent dans le creuset de l'éprouvette contenant l'éprouvette et dans le creuset de référence (3.3) est déduite en fonction de la température et/ou du temps, l'éprouvette et la référence étant soumises au même programme contrôlé de températures dans une atmosphère spécifiée en utilisant un système de mesurage symétrique

Note 1 à l'article: à l'Article Il est d'usage d'enregistrer, pour chaque mesurage, une courbe avec la température ou le temps indiqué en abscisse et la différence de flux thermique (3.4) indiquée en ordonnée. La direction correspondant aux pics endothermiques et/ou exothermiques est indiquée sur la courbe DSC.

Note 2 à l'article: à l'Article Conformément aux principes de la thermodynamique, l'énergie absorbée par un système est considérée comme étant positive tandis que l'énergie dégagée est négative. Cette approche implique que la direction endothermique est dirigée vers le haut suivant l'axe des ordonnées et que la direction exothermique est dirigée vers le bas (voir les Figures 1 et 2). Cela présente également l'avantage que la direction des effets thermiques et les valeurs de flux thermique et de capacité thermique massique sont cohérentes.

3.2 matériau d'étalonnage

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 ou pour l'évaluation d'une méthode de mesurage

3.3 creuset de référence

creuset utilisé sur le côté de référence du montage du porte-creuset symétrique

Note 1 à l'article: à l'Article Normalement le creuset de référence est vide.

Note 2 à l'article: à l'Article Dans des cas spéciaux tels que le mesurage de polymères fortement chargés ou renforcés ou d'éprouvettes ayant une capacité thermique comparable à celle du creuset, un matériau approprié peut être utilisé à l'intérieur du creuset de référence. Il convient que ce matériau de référence soit inerte thermiquement sur les plages de température et de temps considérées et il convient également que sa capacité thermique soit similaire à celle de l'éprouvette. Dans le cas de produits chargés ou renforcés, la charge ou le renforcement seul(e) peut par exemple être utilisé(e).

3.4 flux thermique

quantité de chaleur transmise par unité de temps (dQ/dt)

Note 1 à l'article: Il est exprimée en watts (W) ou en milliwatts (mW)

Note 2 à l'article: La quantité totale de chaleur transmise, Q , correspond à l'intégrale du flux thermique dans le temps:

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

3.5 variation de chaleur ΔQ

quantité de chaleur absorbée (endothermique, ΔQ positif) ou dégagée (exothermique, ΔQ négatif) dans une plage de temps, t , ou de température, T , spécifiée par une éprouvette soumise à une variation chimique ou physique et/ou à une variation de température

$$\Delta Q = \int_{t_1}^{t_2} \frac{dQ}{dt} dt$$

ou

$$\Delta Q = \frac{60}{\beta} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{dt} dT$$

où

ΔQ est exprimée en joules (J) ou comme une quantité spécifique, Δq exprimée en joules par quantité de matière en grammes ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$) ou joules par quantité de matière en moles ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$);

β est la vitesse de montée en température ou de refroidissement constante, dT/dt , exprimée en kelvins par minute ($\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$).

Note 1 à l'article: Si les mesurages sont réalisés à pression constante, ΔQ correspond à la variation d'enthalpie ΔH .

3.6

capacité thermique massique à pression constante

c_p

quantité de chaleur nécessaire pour augmenter de 1 K la température d'une unité de masse de matériau à une pression constante:

$$c_p = \frac{1}{m} \times \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p$$

ou

$$c_p = \frac{1}{m} \times \frac{60}{\beta} \times \left(\frac{dQ}{dt} \right)_p$$

où

dQ est la quantité de chaleur, exprimée en joules (J), nécessaire pour augmenter la température d'une quantité de matière de masse m , exprimée en grammes (g), par dT kelvins à pression constante;

β est la vitesse de montée en température, exprimée en kelvins par minute ($\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$);

c_p est exprimée en joules par gramme par kelvin ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

Note 1 à l'article: c_p peut également être exprimée en joules par mole par kelvin ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) lorsque la quantité de matériau m est exprimée en moles.

Note 2 à l'article: Lors de l'analyse 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.

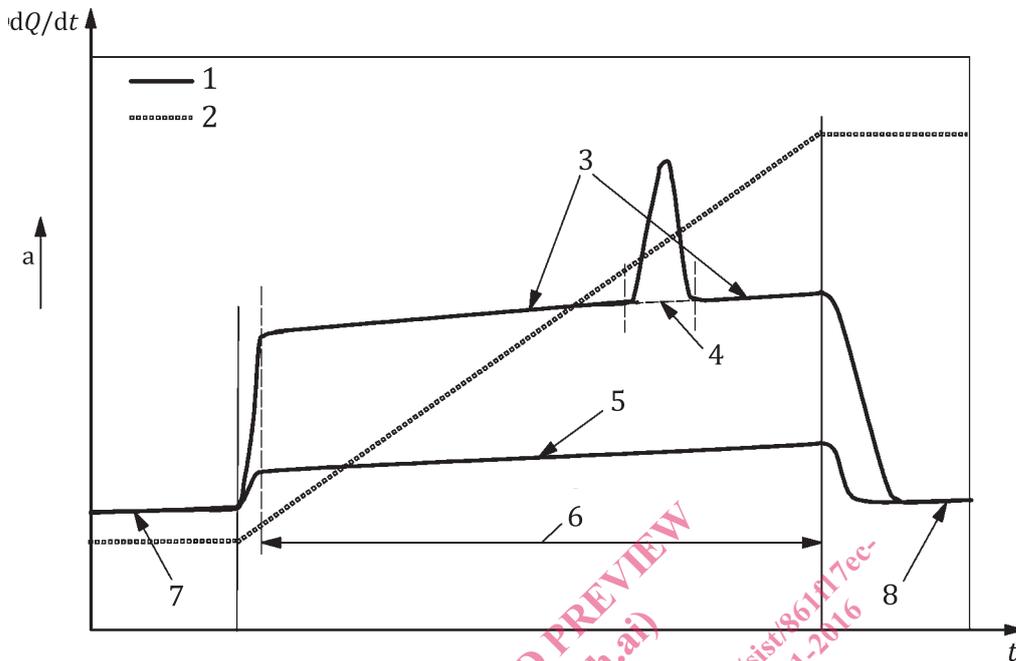
3.7

ligne de base

partie de la courbe enregistrée sans aucune réaction ni transition

Note 1 à l'article: Il peut s'agir d'une ligne de base isotherme lorsque la température est maintenue constante ou d'une ligne de base dynamique lorsque la température évolue conformément à un programme contrôlé de températures.

Note 2 à l'article: Les lignes de base décrites de 3.7.1 à 3.7.3 se réfèrent à la plage quasi-stationnaire uniquement, c'est-à-dire lorsque l'appareil fonctionne dans des conditions stables peu après le début et peu avant la fin du cycle DSC (voir la Figure 1).



Légende

- | | | | |
|---------|-------------------------------------|---|----------------------------------|
| dQ/dt | flux thermique | 4 | ligne de base virtuelle |
| T | température | 5 | ligne de base de l'appareil |
| t | temps | 6 | plage quasi-stationnaire |
| 1 | dQ/dt par rapport à t (ou T) | 7 | ligne de base initiale isotherme |
| 2 | T par rapport à t | 8 | ligne de base finale isotherme |
| 3 | lignes de base de l'éprouvette | a | direction endothermique |

Figure 1 — Dessin schématique des lignes de base

3.7.1

ligne de base de l'appareil

courbe obtenue en utilisant uniquement des creusets vides, de masse et de matériau identiques, dans les positions de l'échantillon et de la référence de la cellule de DSC

Note 1 à l'article: La ligne de base de l'appareil est nécessaire pour les mesurages de la capacité thermique.

3.7.2

ligne de base de l'éprouvette

courbe DSC obtenue en dehors de toute(s) zone(s) de réaction ou de transition alors que l'appareil est chargé d'une éprouvette dans le creuset éprouvette et d'une référence dans le creuset de référence (3.3)

Note 1 à l'article: Dans cette partie de la courbe enregistrée, la différence de flux thermique (3.4) entre le creuset éprouvette et le creuset de référence dépend exclusivement de la capacité thermique de l'éprouvette et de la ligne de base de l'appareil (3.7.1).

Note 2 à l'article: La ligne de base de l'éprouvette reflète la dépendance de la capacité thermique de l'éprouvette vis-à-vis de la température.

Note 3 à l'article: Pour les déterminations de la capacité thermique, la courbe DSC dynamique est nécessaire, ainsi que la ligne de base de l'instrument (3.7.1) et les lignes de base isothermes initiale et finale (voir la Figure 1).

3.7.3**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

Note 1 à l'article: En supposant que la variation de la capacité thermique avec la température est linéaire, la ligne de base virtuelle est tracée en interpolant ou en extrapolant la ligne de base de l'éprouvette au moyen d'une ligne droite. Elle est normalement indiquée sur la courbe DSC pour des raisons de commodité (voir les [Figures 1](#) et [2](#)).

Note 2 à l'article: La ligne de base virtuelle tracée du début du pic T_i à la fin du pic T_f (ligne de base du pic) permet de déterminer la surface du pic à partir de laquelle la chaleur de transition peut être obtenue. En l'absence de variation significative de la capacité thermique pendant la transition ou la réaction, la ligne de base peut être tracée simplement en reliant le début du pic à la fin du pic de façon linéaire. En cas de variations significatives de la capacité thermique, une ligne de base sigmoïdale peut être utilisée.

Note 3 à l'article: Les lignes de base virtuelles extrapolées et interpolées peuvent dévier l'une de l'autre (voir la [Figure 2](#)).

3.8**palier**

variation abrupte positive ou négative de la hauteur d'une courbe DSC, maintenue dans une plage de température limitée

Note 1 à l'article: Un palier dans la courbe DSC peut être provoqué, par exemple, par une transition vitreuse (voir la [Figure 2](#)).

3.8.1**hauteur de palier**

différence entre les hauteurs des lignes de bases extrapolées avant et après un palier, mesurée au temps ou à la température qui correspond au point sur la courbe DSC qui est équidistant des deux lignes de base

3.9**pic**

partie de la courbe DSC qui s'écarte de la ligne de base de l'éprouvette ([3.7.2](#)) pour atteindre un maximum ou un minimum, puis qui retourne à la ligne de base de l'éprouvette

Note 1 à l'article: Un pic dans la courbe DSC peut indiquer une réaction chimique ou une transition du premier ordre. L'écart initial du pic par rapport à la ligne de base virtuelle ([3.7.3](#)) correspond au début de la réaction ou de la transition.

3.9.1**pic endothermique**

pic pour lequel le flux thermique fourni dans le creuset de l'éprouvette est supérieur à celui du creuset de la référence ([3.3](#))

Note 1 à l'article: Cela correspond à une transition qui absorbe la chaleur.

3.9.2**pic exothermique**

pic pour lequel le flux thermique fourni dans le creuset de l'éprouvette est inférieur à celui du creuset de la référence ([3.3](#))

Note 1 à l'article: Cela correspond à une transition qui dégage de la chaleur.

3.9.3**surface du pic**

surface délimitée par le pic et la ligne de base virtuelle ([3.7.3](#)) interpolée

3.9.4

hauteur du pic

distance la plus importante dans la direction des ordonnées entre la ligne de base virtuelle (3.7.3) interpolée et la courbe DSC pendant un pic

Note 1 à l'article: La hauteur du pic, qui est exprimée en watts (W) ou en watts par gramme (W/g), n'est pas nécessairement proportionnelle à la masse de l'éprouvette.

3.9.5

largeur du pic

distance entre les températures ou les temps initial(e) et final(e) d'un pic

3.10

températures conventionnelles, T , ou temps conventionnels, t

valeurs de température et de temps obtenues à partir de la courbe DSC

Note 1 à l'article: Voir le [Figure 2](#).

Note 2 à l'article: Pour tous les types d'appareils de DSC, il faut distinguer deux catégories différentes de températures:

- la température à la position de la référence
- la température à la position de l'échantillon.

La température à la position de la référence est celle privilégiée pour tracer des thermogrammes. Si la température de la position de l'échantillon est utilisée, alors cela doit être consigné dans le rapport d'essai.

Note 3 à l'article: Les températures conventionnelles sont exprimées en degrés Celsius ($^{\circ}\text{C}$), les températures relatives et les différences de température en Kelvin (K) et les temps conventionnels en secondes (s) ou minutes (min) (voir la [Figure 2](#)).

Note 4 à l'article: La courbe DSC peut également être tracée en utilisant le temps, t , en abscisses au lieu de la température, T .