
**Caoutchouc vulcanisé —
Détermination de la température de
transition vitreuse et de l'enthalpie
par analyse calorimétrique
différentielle**

iTeh STA *Rubber, vulcanized — Determination of the glass transition
temperature and enthalpy by differential scanning calorimetry*
(standards.iteh.ai)

ISO 24087:2023

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c70261f4-590b-4f7c-a616-f33ed1449244/iso-24087-2023>



iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 24087:2023

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c70261f4-590b-4f7c-a616-f33ed1449244/iso-24087-2023>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2023

Tous droits réservés. Sauf prescription différente ou nécessité dans le contexte de sa mise en œuvre, 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, ou la diffusion sur l'internet ou sur un intranet, sans autorisation écrite préalable. Une autorisation peut être demandée à l'ISO à l'adresse ci-après ou au comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office
Case postale 401 • Ch. de Blandonnet 8
CH-1214 Vernier, Genève
Tél.: +41 22 749 01 11
E-mail: copyright@iso.org
Web: www.iso.org

Publié en Suisse

Sommaire

Page

Avant-propos	iv
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Termes et définitions	1
4 Symboles	2
5 Principe	4
6 Appareillage et matériaux	4
7 Étalonnage	5
7.1 Généralités	5
7.2 Étalonnage en température	6
7.3 Étalonnage en énergie	6
8 Prise d'essai	6
9 Conditionnement	6
10 Mode opératoire	7
10.1 Généralités	7
10.1.1 Mise sous tension	7
10.1.2 Détermination de la ligne de base	7
10.1.3 Prise d'essai et capsule	7
10.1.4 Réalisation de mesurages	7
10.2 Détermination de la température de transition vitreuse, T_g	8
10.2.1 Réalisation de l'essai	8
10.2.2 Exploitation et expression des résultats	8
10.3 Détermination de la température de transition et l'enthalpie d'autres phénomènes thermiques	8
10.3.1 Généralités	8
10.3.2 Réalisation de l'essai	8
10.3.3 Exploitation et expression des résultats	9
11 Fidélité	9
12 Rapport d'essai	9
Annexe A (informative) Matériaux d'étalonnage recommandés	10
Annexe B (informative) Fidélité	12

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'ISO attire l'attention sur le fait que la mise en application du présent document peut entraîner l'utilisation d'un ou de plusieurs brevets. L'ISO ne prend pas position quant à la preuve, à la validité et à l'applicabilité de tout droit de brevet revendiqué à cet égard. À la date de publication du présent document, l'ISO n'avait pas reçu notification qu'un ou plusieurs brevets pouvaient être nécessaires à sa mise en application. Toutefois, il y a lieu d'avertir les responsables de la mise en application du présent document que des informations plus récentes sont susceptibles de figurer dans la base de données de brevets, disponible à l'adresse www.iso.org/brevets. L'ISO ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié tout ou partie de tels droits de propriété.

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 nature volontaire des normes, 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 www.iso.org/avant-propos.

Le présent document a été élaboré par le comité technique ISO/TC 45, *Élastomères et produits à base d'élastomères*, sous-comité SC 2, *Essais et analyses*.

Il convient que l'utilisateur adresse tout retour d'information ou toute question concernant le présent document à l'organisme national de normalisation de son pays. Une liste exhaustive desdits organismes se trouve à l'adresse www.iso.org/fr/members.html.

Caoutchouc vulcanisé — Détermination de la température de transition vitreuse et de l'enthalpie par analyse calorimétrique différentielle

AVERTISSEMENT — Il convient que l'utilisateur du présent document connaisse bien les pratiques courantes de laboratoire. 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.

1 Domaine d'application

Le présent document spécifie une méthode pour l'analyse thermique des caoutchoucs vulcanisés par analyse enthalpique différentielle (DSC). Cette méthode est destinée à l'observation et à la mesure de diverses propriétés et phénomènes associés, tels que les transitions physiques (transition vitreuse, fusion et cristallisation, transitions polymorphes, etc.).

2 Références normatives

Les documents suivants sont cités dans le texte de sorte qu'ils constituent, pour tout ou partie de leur contenu, des exigences du présent document. 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 11357-1, *Plastiques — Analyse calorimétrique différentielle (DSC) — Partie 1: Principes généraux*

ISO 23529, *Caoutchouc — Procédures générales pour la préparation et le conditionnement des éprouvettes pour les méthodes d'essais physiques*

3 Termes et définitions

Pour les besoins du présent document, les termes et les définitions données dans l'ISO 11357-1 ainsi que les suivants s'appliquent.

L'ISO et l'IEC tiennent à jour des bases de données terminologiques destinées à être utilisées en normalisation, consultables aux adresses suivantes:

— ISO Online browsing platform: disponible à l'adresse <https://www.iso.org/obp>

— IEC Electropedia: disponible à l'adresse <https://www.electropedia.org/>

3.1

température de transition vitreuse

T_g
température de passage de l'état vitreux ou rigide à l'état caoutchoutique ou viscoélastique

3.2

fusion

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

Note 1 à l'article: La transition, également appelée "fusion", se caractérise par un pic endothermique sur la courbe DSC (voir [Figure 1](#)).

3.3 cristallisation

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

Note 1 à l'article: La transition se caractérise par un pic exothermique sur la courbe DSC (voir [Figure 1](#)).

3.4 enthalpie de fusion

énergie requise pour faire fondre une matière à pression constante

Note 1 à l'article: Elle est exprimée en kilojoules par kilogramme (kJ/kg) ou en joules par gramme (J/g).

3.5 enthalpie de cristallisation

énergie dégagée par la *cristallisation* (3.3) d'une matière à pression constante

Note 1 à l'article: Elle est exprimée en kilojoules par kilogramme (kJ/kg) ou en joules par gramme (J/g).

3.6 capsule de référence

capsule utilisée sur le côté de référence du montage du porte-capsule symétrique

Note 1 à l'article: Normalement, la capsule de référence est vide.

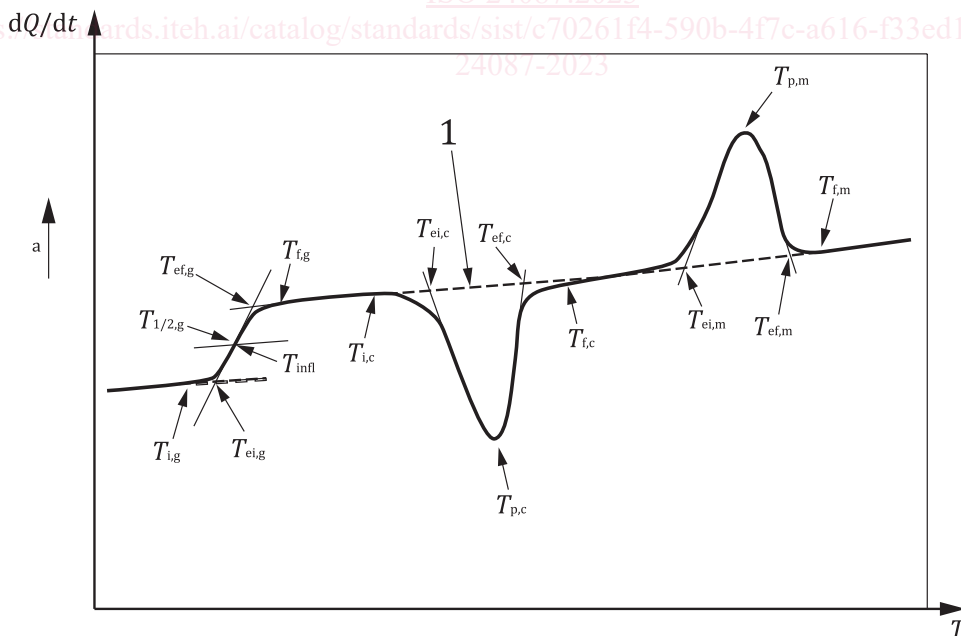
Note 2 à l'article: Ce matériau de référence doit être inerte thermiquement sur les plages de températures et de temps considérées.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

4 Symboles

Une courbe type DSC, avec des températures conventionnelles, est représentée à la [Figure 1](#) et explicité dans le [Tableau 1](#).

ISO 24087:2023
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c70261f4-590b-4f7c-a616-f33ed1449244/iso-24087-2023>



Légende

- dQ/dt flux thermique
- T température
- T_i température initiale
- T_{ei} température initiale extrapolée
- T_{1/2,g} température médiane

T_{infl}	température au point d'inflexion
T_{p}	température du pic
T_{ef}	température finale extrapolée
T_{f}	température finale
1	ligne de base virtuelle
a	Direction endothermique.

NOTE L'ensemble des phénomènes thermiques n'est pas obligatoirement présent pour tous les caoutchoucs.

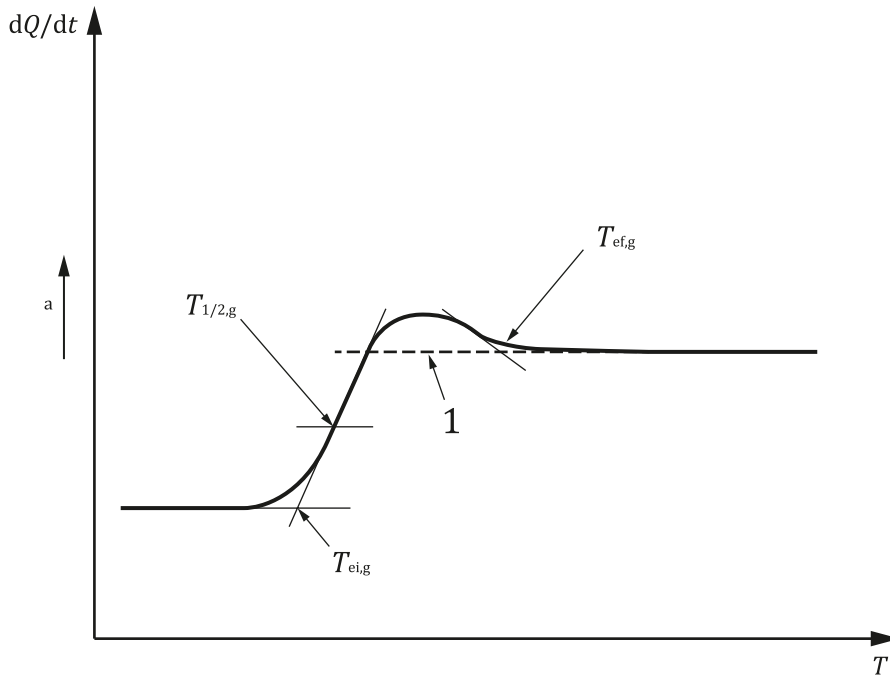
Figure 1 — Courbe DSC type

Tableau 1 — Symboles pour les températures conventionnelles

Températures conventionnelles	
Le premier indice, ou couples d'indices, indique la position sur la courbe DSC relative au palier ou au pic:	
T_i	premier écart détectable de la courbe DSC par rapport à la ligne de base initiale extrapolée;
T_{ei}	(pour un pic) intersection de la ligne de base virtuelle et de la tangente au niveau du point d'inflexion du début de pic ou (pour un palier) de la ligne de base initiale et de la tangente au niveau du point d'inflexion du palier (onset)
$T_{1/2,g}$	demi hauteur d'un palier
T_{infl}	point d'inflexion (extremum de la dérivée première) dans le domaine de transition NOTE 1 Dans le cadre du présent document, la température de transition vitreuse T_g correspond à la valeur de T_{infl}
T_{p}	différence la plus importante entre la courbe DSC et la ligne de base virtuelle au cours d'un pic
T_{ef}	(pour un pic) intersection de la ligne de base virtuelle et de la tangente au niveau du point d'inflexion de la fin du pic ou (pour un palier) de la ligne de base finale et de la tangente au niveau du point d'inflexion du palier (offset)
T_{f}	dernier écart détectable de la courbe DSC par rapport à la ligne de base virtuelle
Le second indice indique le type de transition:	
g	transition vitreuse
c	crystallisation
m	fusion

Si un pic de relaxation interne apparaît du côté haute température de la température de transition vitreuse, trouver la température de transition vitreuse finale ($T_{\text{ef,g}}$) à partir de l'intersection des deux droites conformément à la [Figure 2](#).

L'une est une ligne droite qui prolonge la ligne de base du côté haute température jusqu'au côté basse température. L'autre est la tangente tracée au point où la pente de la courbe du côté chaud du pic est maximale.



Légende

- dQ/dt flux thermique
- T température
- 1 ligne de base virtuelle
- a Direction endothermique.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

Figure 2 — Courbe de détermination de la température de transition vitreuse avec relaxation enthalpique

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c70261f4-590b-4f7c-a616-f33ed1449244/iso-24087-2023>

5 Principe

La différence entre les flux thermiques fournis à un échantillon et à une capsule de référence est mesurée en fonction de la température et/ou du temps, lorsque l'échantillon et la référence sont soumis au même programme contrôlé de températures, dans une atmosphère spécifiée.

Deux types de DSC peuvent être effectués: la DSC à compensation de puissance et la DSC à flux thermique.

- DSC à compensation de puissance: La différence de puissance électrique nécessaire pour maintenir la position de l'échantillon et la position de référence à la même température est enregistrée en fonction de la température ou du temps, alors que chaque position est soumise au même programme contrôlé de températures;
- DSC à flux thermique: Les positions de l'échantillon et de la référence sont soumises au même programme contrôlé de températures par un seul appareil de chauffage. Une différence de température, ΔT , se produit entre la position de l'échantillon et la position de référence en raison de la différence de capacité thermique entre de l'échantillon et la référence.

6 Appareillage et matériaux

6.1 Calorimètre différentiel, avec les caractéristiques suivantes:

- a) Montage symétrique de support de capsule comportant des supports pour l'échantillon et les capsules de référence.

- b) Capacité de générer des vitesses linéaires de chauffage et de refroidissement comprises entre 0,5 K/min et 50 K/min.
- b) Capacité d'effectuer un chauffage ou un refroidissement par paliers.
- d) Capacité de refroidir la température cible pour mesurer la T_g de l'échantillon.
- e) Capacité de maintenir un débit gazeux de purge constant réglable à 10 ml/min et 100 ml/min près.
- f) Capacité de mesurer les signaux de température avec une résolution de 0,1 °C avec une précision égale ou supérieure à $\pm 0,5$ °C.
- g) Étalonnage et fonctionnement possibles avec une prise d'essai de 1 mg minimum (ou des quantités plus réduites si cela est exigé pour certaines applications).

6.2 Système d'acquisition et de traitement des données.

6.3 Capsules, pour les positions de l'échantillon et de la référence.

Elles doivent être du même type, être réalisées à partir du même matériau et être de masses similaires ($\pm 0,5$ mg). Dans les conditions de mesurage, elles doivent être chimiquement et physiquement inertes vis-à-vis de l'échantillon, des matériaux d'étalonnage et le gaz de purge (voir [Tableau A.2](#)).

Il convient que les capsules soient, de préférence, fabriquées dans les matériaux ayant une conductivité thermique élevée, par exemple l'aluminium. Les capsules doivent être fermées par des couvercles ou être obturées hermétiquement selon les mesurages à effectuer.

6.4 Presse à sertir les capsules.

6.5 Balance, capable de mesurer la masse de la prise d'essai avec une résolution de 0,01 mg, de précision égale ou supérieure à $\pm 0,1$ mg.

6.6 Matériaux d'étalonnage (voir [Tableau A.2](#) pour des exemples).

6.7 Alimentation en gaz, de qualité analytique, en général de l'azote ou de l'hélium.

7 Étalonnage

7.1 Généralités

Étalonner le calorimètre, tant en énergie qu'en température, selon les instructions du fabricant.

L'étalonnage peut être affecté par ce qui suit:

- type de calorimètre utilisé et sa stabilité;
- type de gaz de purge utilisé et son débit;
- type de capsule utilisé, les dimensions de la capsule et les positions des capsules dans le support;
- masse et taille des particules de la prise d'essai;
- vitesses de montée en température et de refroidissement;
- type de système de refroidissement utilisé;
- contact thermique entre la capsule de l'échantillon et le porte-capsule.

Il convient de définir les conditions de la détermination proprement dite aussi précisément que possible et d'appliquer des conditions identiques lors de l'étalonnage. Les instruments DSC contrôlés par un système informatique peuvent corriger automatiquement les effets de certaines de ces sources d'erreur.

7.2 Étalonnage en température

Le mode opératoire suivant décrit les exigences minimales pour effectuer un étalonnage en température. L'étalonnage de la température doit être effectué comme suit:

- peser au moins deux matériaux d'étalonnage, l'indium et un autre matériau, couvrant la plage de températures requises;
- déterminer les températures de transition pour les matériaux d'étalonnage dans les mêmes conditions que celles employées avec la prise d'essai; les températures de transition des matériaux d'étalonnage étant définies à la température initiale extrapolée T_{ei} ;
- déterminer la fonction de l'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.

Ce mode opératoire d'étalonnage dépend de la vitesse de montée en température et doit être effectuée pour chaque vitesse de montée en température. Des contrôles plus fréquents peuvent être effectués si nécessaire. La répétabilité de l'étalonnage en température doit être de $\pm 0,5$ °C.

7.3 Étalonnage en énergie

NOTE Se référer aux recommandations du fabricant pour choisir la méthode d'étalonnage.

Le mode opératoire suivant décrit les exigences minimales pour effectuer un étalonnage en énergie.

- pour l'étalonnage en énergie, les mêmes mesures que celles effectuées pour l'étalonnage en température peuvent être effectuées;
- effectuer un cycle de chauffage avec un matériau, de préférence de l'indium;
- examiner le matériau d'étalonnage dans les mêmes conditions que celles employées avec la prise d'essai;
- enregistrer la courbe correspondant à la chaleur de transition du matériau d'étalonnage en fonction de la température;
- déterminer la fonction de calibrage en énergie, soit en comparant les valeurs nominales avec les valeurs enregistrées, soit en entrant la valeur nominale et les valeurs enregistrées dans un système informatique associé au calorimètre; dans ce dernier cas, la fonction est obtenue automatiquement.

Les contrôles d'étalonnage en énergie doivent être faits régulièrement. La répétabilité de l'étalonnage en énergie doit être de ± 2 %.

8 Prise d'essai

Les prises d'essai doivent être représentatives des échantillons à examiner et doivent être préparées et manipulées avec précaution. Si elles ont été découpées dans un échantillon, elles doivent avoir au moins une surface plane (pour assurer un bon contact thermique) et être si possible en un seul morceau.

9 Conditionnement

Conditionner l'échantillon à examiner et la prise d'essai conformément à l'ISO 23529.