NORME INTERNATIONALE

ISO 11357-1

Troisième édition
2016-09-15

Plastiques — Analyse calorimétrique différentielle (DSC) —

Partie 1: Principes généraux

Plastics — Differential scanning calorimetry (DSC) —

Part 1: General principles

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

© ISO 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 13
8.4 Étalonnage en chaleur 14
8.4.1 Généralités 14
8.4.2 Mode opératoire 14
8.4.3 Exactitude de l'étalonnage 14
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**

© ISO 2016 – Tous droits réservés

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**

 © ISO 2016 – Tous droits réservés

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*

© ISO 2016 – Tous droits réservés

Introduction

L'ISO 11357 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 l'ISO 11357 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.

© ISO 2016 – Tous droits réservés

Plastiques — Analyse calorimétrique différentielle (DSC) —

Partie 1: Principes généraux

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.

1 Domaine d'application

L'ISO 11357 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).

L'ISO 11357 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*

© ISO 2016 – Tous droits réservés

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* (3.4) 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 ($\mathrm{d}Q/\mathrm{d}t$)

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:

$$Q = \int \frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t}\,\mathrm{d}t$$

3.5
variation de chaleur
ΔQ

© ISO 2016 – Tous droits réservés

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

$$\Delta Q = \int_{t_1}^{t_2} \frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t}\,\mathrm{d}t$$

ou

$$\Delta Q = \frac{60}{\beta}\int_{T_1}^{T_2} \frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t}\,\mathrm{d}T$$

où

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

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

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:

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

ou

$$c_p = \frac{1}{m} \times \frac{60}{\beta} \times \left(\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t}\right)_p$$

où

$\mathrm{d}Q$ 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 $\mathrm{d}T$ kelvins à pression constante;

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

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

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

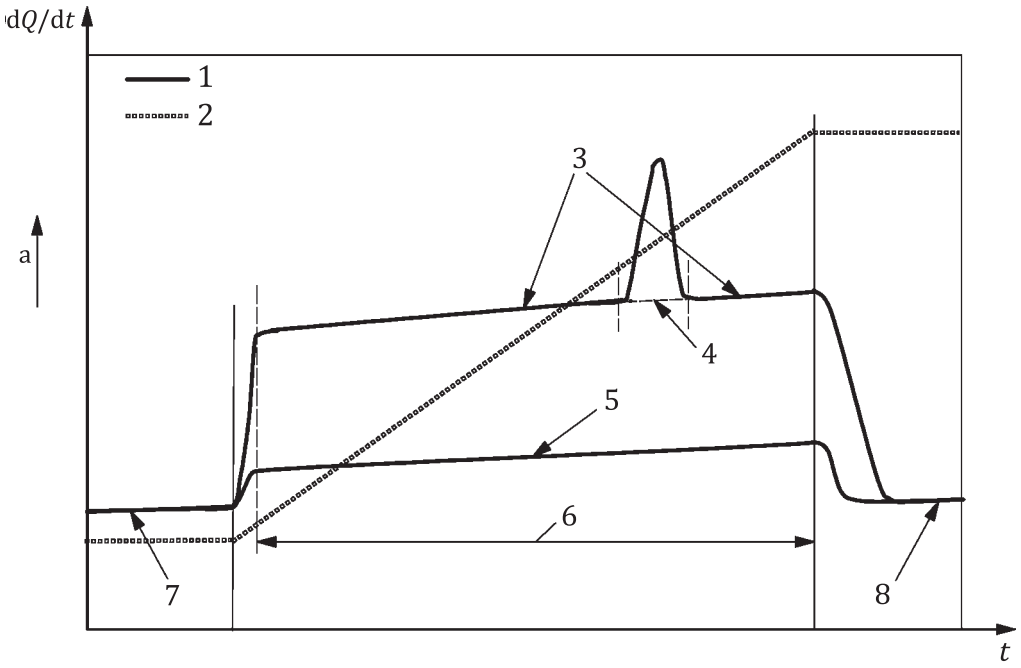
Note 2 à l'article: Lors de l'analyse des polymères, il faut veiller à ce que la capacité thermique massique mesurée ne comprenne pas également une variation de la chaleur qui serait due à une réaction chimique ou à une transition physique.

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.

© ISO 2016 – Tous droits réservés

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* (3.3) 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).

© ISO 2016 – Tous droits réservés

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 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

© ISO 2016 – Tous droits réservés

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

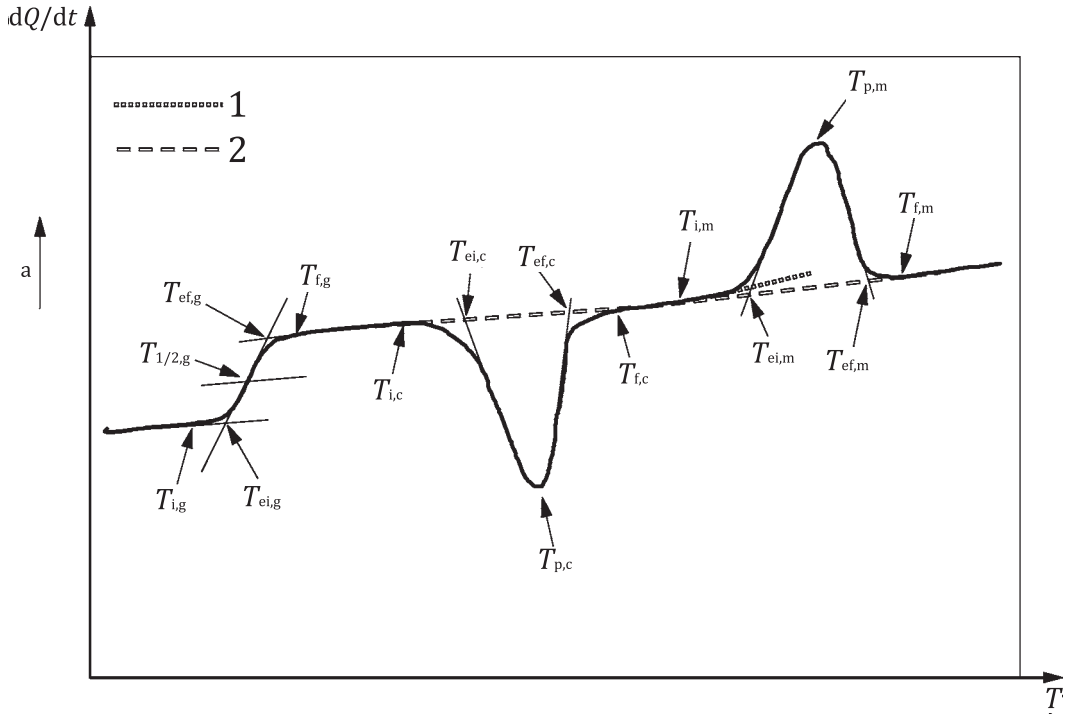
— la température à la position de l'échantillon.

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 (°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*.

© ISO 2016 – Tous droits réservés



Légende

dQ/dt	flux thermique	1	ligne de base extrapolée
T	température (ou t, temps)	2	ligne de base interpolée

Températures conventionnelles

Le premier indice, ou couple d'indices, indique la position sur la courbe DSC relative au palier ou au pic:

— température initiale	T_i	premier écart détectable de la courbe DSC par rapport à la ligne de base initiale extrapolée;
— température initiale interpolée ou extrapolée	T_{ei}	(dans le cas d'un pic) point d'intersection de la ligne de base virtuelle interpolée et de la tangente au niveau du point d'inflexion du début de pic ou (dans le cas d'un palier) point d'intersection de la ligne de base initiale extrapolée et de la tangente au niveau du point d'inflexion du palier;
— température médiane	$T_{1/2}$	demi-hauteur d'un palier;
— température pic	T_p	distance la plus importante entre la courbe et la ligne de base virtuelle au cours d'un pic;
— température finale interpolée ou extrapolée	T_{ef}	(dans le cas d'un pic) point d'intersection de la ligne de base virtuelle interpolée et de la tangente au niveau du point d'inflexion de la fin de pic ou (dans le cas d'un palier) point d'intersection de la ligne de base finale extrapolée et de la tangente au niveau du point d'inflexion du palier;
— température finale	T_f	dernier écart détectable de la courbe par rapport à la ligne de base finale extrapolée

Le second indice indique le type de transition:

g	transition vitreuse
c	cristallisation
m	fusion
a	Direction endothermique

Figure 2 — Courbe de DSC type (schématique)

© ISO 2016 – Tous droits réservés