

ISO

ORGANISATION INTERNATIONALE DE NORMALISATION

RECOMMANDATION ISO R 960

MATIÈRES PLASTIQUES

DÉTERMINATION DE LA TENEUR EN EAU DES POLYAMIDES

1^{ère} ÉDITION

Février 1969

REPRODUCTION INTERDITE

Le droit de reproduction des Recommandations ISO et des Normes ISO est la propriété des Comités Membres de l'ISO. En conséquence, dans chaque pays, la reproduction de ces documents ne peut être autorisée que par l'organisation nationale de normalisation de ce pays, membre de l'ISO.

Seules les normes nationales sont valables dans leurs pays respectifs.

Imprimé en Suisse

Ce document est également édité en anglais et en russe. Il peut être obtenu auprès des organisations nationales de normalisation.

HISTORIQUE

La Recommandation ISO/R 960, *Matières plastiques – Détermination de la teneur en eau des polyamides*, a été élaborée par le Comité Technique ISO/TC 61, *Matières plastiques*, dont le Secretariat est assuré par l'American National Standards Institute (ANSI).

Les travaux relatifs à cette question aboutirent à l'adoption d'un Projet de Recommandation ISO.

En mars 1967, ce Projet de Recommandation ISO (N° 1004) fut soumis à l'enquête de tous les Comités Membres de l'ISO. Il fut approuvé, sous réserve de quelques modifications d'ordre rédactionnel, par les Comités Membres suivants :

Afrique du Sud, Rép. d'	France	Pologne
Allemagne	Grèce	R.A.U.
Australie	Hongrie	Roumanie
Belgique	Inde	Royaume-Uni
Brésil	Iran	Suède
Bulgarie	Irlande	Suisse
Canada	Israël	Tchécoslovaquie
Chili	Italie	Turquie
Corée, Rép. Dem. P. de	Japon	U.R.S.S.
Espagne	Nouvelle-Zélande	U.S.A.
Finlande	Pays-Bas	

Aucun Comité Membre ne se déclara opposé à l'approbation du Projet.

Le Projet de Recommandation ISO fut alors soumis par correspondance au Conseil de l'ISO qui décida, en février 1969, de l'accepter comme RECOMMANDATION ISO.

MATIÈRES PLASTIQUES

DÉTERMINATION DE LA TENEUR EN EAU DES POLYAMIDES

1. OBJET

- 1.1 La présente Recommandation ISO décrit trois méthodes différentes pour la détermination de la teneur en eau des polyamides et copolymères de polyamides.
- 1.2 La teneur en eau est une caractéristique importante pour évaluer les résultats trouvés par les méthodes d'essais suivantes :
- détermination de l'indice de viscosité des résines polyamides en solution diluée (voir Recommandation ISO/R 307);
 - détermination du pourcentage de substances extractibles dans les polyamides (voir Recommandation ISO/R 599);
 - détermination du rapport des viscosités des polyamides en solution concentrée (voir Recommandation ISO/R 600).
- La connaissance de cette teneur en eau est également importante pour les contrôles de fabrication et pour la transformation des polyamides.
- 1.3 Les trois méthodes A, B, C diffèrent par le procédé utilisé pour séparer l'eau, qui est dosée dans tous les cas par la méthode de Karl Fischer.

2. DOMAINES D'APPLICATION DES TROIS MÉTHODES

- 2.1 **La méthode A** est une méthode par extraction au moyen de méthanol anhydre.
Elle s'applique aux granulés de dimensions maximales 4 mm × 4 mm × 3 mm et peut être utilisée pour tous les polyamides et copolymères de polyamides insolubles dans le méthanol.
- 2.2 **La méthode B** est une méthode par fusion sous vide.
Elle s'applique aux granulés ou aux morceaux provenant d'objets moulés, mais n'est pas applicable aux poudres fines (de granulométrie inférieure à 400 µm).
Pour les faibles teneurs en eau (inférieures à 0,1 %) et pour les déterminations précises, il est nécessaire de faire une correction correspondant à l'eau de polycondensation*.
Cette méthode n'est pas recommandée si, au cours du dosage, en raison d'une variation de masse moléculaire, de l'eau additionnelle est formée ou de l'eau pré-existante se trouve liée, à moins qu'un facteur de correction approprié puisse être appliqué.
- 2.3 **La méthode C** est une méthode par dissolution dans le métacrésol.
Elle donne des résultats voisins de ceux obtenus par la méthode A; elle a l'avantage de n'être pas liée à la granulométrie du polyamide.

* Voir KLINE. Analytical chemistry of polymers. Intersc. Pub., 1958, p. 282.

3. MÉTHODE A – EXTRACTION AU MOYEN DU MÉTHANOL ANHYDRE

3.1 Principe

Extraction des granulés par le méthanol anhydre et dosage de l'eau extraite par la méthode de Karl Fischer.

3.2 Réactifs

3.2.1 *Méthanol anhydre* de pureté analytique, contenant moins de 0,1 % d'eau.

3.2.2 *Réactif de Karl Fischer* (voir chapitre 6).

3.3 Appareillage

3.3.1 *Flacons en verre* de 250 ml avec bouchon émeri ou bouchon de caoutchouc.

3.3.2 *Fioles coniques de titrage* de 150 ml avec rodage émeri normalisé, munies de bouchon.

3.3.3 *Réfrigérant à reflux*, avec rodage émeri, pouvant s'adapter aux fioles (3.3.2) et aux tubes (3.3.4).

3.3.4 *Tubes à chlorure de calcium* ou autres moyens de séchage valable, droits, avec rodage émeri.

3.3.5 *Moyen de chauffage des fioles* (3.3.2), électrique ou par air chaud.

3.3.6 *Pipettes à remplissage automatique* de 50 ml (voir Fig. 1).

3.3.7 *Flacons tubulés de Woolf* à deux tubulures.

3.3.8 *Tubes à chlorure de calcium* courbés ou en U.

3.3.9 *Poire en caoutchouc*.

3.3.10 *Pipette* de 10 ml.

3.3.11 *Dessiccateur à chlorure de calcium*.

3.3.12 *Balance*, précise à 0,0001 g.

3.3.13 *Appareillage pour le dosage de l'eau par la méthode de Karl Fischer* (voir chapitre 6).

3.4 Préparation de l'échantillon

Placer un échantillon représentatif d'environ 100 g dans un flacon en verre de 250 ml (3.3.1), parfaitement sec. Boucher immédiatement le flacon soit avec un bouchon émeri, soit avec un bouchon de caoutchouc.

3.5 Nombre d'essais et prises d'essais

Effectuer deux déterminations par échantillon.

Opérer sur des prises d'essais de 10 ou 15 g, selon la teneur présumée en eau.

3.6 Mode opératoire

L'appareillage utilisé pour la détermination doit être séché soigneusement.

Faire bouillir, pendant 1 heure, 50 ml de réactif de Karl Fischer; vider le réactif et laisser refroidir l'appareillage à la température ambiante.

Ne jamais utiliser un bain-marie pour le chauffage, afin d'éviter l'entrée d'air humide.

Peser la prise d'essai, à 0,001 g près, dans une fiole conique de titrage, de 150 ml (3.3.2), que l'on ferme avec le bouchon émeri. Soit M la masse, en grammes, de cette prise d'essai. Mesurer 50 ml de méthanol anhydre (3.2.1) au moyen d'une pipette à remplissage automatique (3.3.6) et les introduire dans la fiole conique de 150 ml contenant la prise d'essai. En même temps, introduire 50 ml de méthanol anhydre (3.2.1) dans une autre fiole conique pour l'essai à blanc. Boucher les fioles.

Maintenir les fioles bouchées dans le dessiccateur (3.3.11), en attendant la suite de l'essai. Déboucher les fioles et les raccorder rapidement aux réfrigérants à reflux (3.3.3) munis, à leur sommet, de leur tube à chlorure de calcium (3.3.4).

Faire bouillir à reflux, pendant 3 heures, le contenu des fioles coniques et les laisser refroidir ensuite, pendant 45 minutes, jusqu'à la température ambiante.

Séparer les fioles des réfrigérants et les boucher rapidement. Les placer dans le dessiccateur. Titrer le contenu de chaque fiole avec le réactif de Karl Fischer, comme indiqué au chapitre 6.

4. MÉTHODE B – FUSION SOUS VIDE

4.1 Principe

Fusion sous vide des polyamides à une température de 30 °C environ au-dessus de leur point de fusion et dosage de l'eau recueillie par la méthode de Karl Fischer.

4.2 Réactifs

4.2.1 Méthanol contenant moins de 0,1 % d'eau.

4.2.2 Réactif de Karl Fischer (voir chapitre 6).

4.3 Appareillage

4.3.1 *Unité de fusion sous vide* (capable de maintenir une pression inférieure ou égale à 4 mmHg absolu).

Une unité à quatre directions, donnée à titre d'exemple, est constituée par les éléments suivants (voir Fig. 2; les lettres repères correspondent à celles de la figure) :

- a) *Bloc chauffant*, constitué par un cylindre en aluminium, calorifugé, muni d'un collier chauffant électrique, d'une puissance d'environ 800 W et de 160 mm de haut. La température du cylindre est réglée à environ 30 °C au-dessus du point de fusion de l'échantillon, déterminé selon la méthode décrite dans la Recommandation ISO/R . . .*, *Matières plastiques – Détermination du point de fusion des polyamides*, et cette température est maintenue à ± 5 °C près. Ce cylindre, de 200 mm de hauteur et 160 mm de diamètre, comporte un trou central pour la mise en place d'un thermomètre et quatre logements de 170 mm de longueur et 25 mm de diamètre, régulièrement disposés par rapport à son axe vertical.
- b) *Quatre pièges (P)* réalisés à partir de tubes de verre en U de 6 mm \times 8 mm conformément à la Figure 2. Ces pièces sont plongées dans un vase de Dewar d'une capacité de 1 litre, qui contient un mélange de méthanol ou d'acétone et de neige carbonique (permettant d'atteindre une température d'environ -78 °C).
- c) *Tuyau à vide en caoutchouc*.
- d) *Deux robinets en verre (R₁ et R₂)* par direction.
- e) *Quatre tubes (A)* en verre résistant à la chaleur, à rodage femelle 24/40 de 22 mm de diamètre et 220 mm de longueur totale (tube plus rodage), pouvant contenir les tubes à essais ci-après et disposés dans les quatre logements prévus dans le cylindre.
- f) *Quatre raccords (B)* en verre résistant à la chaleur, à rodage mâle 24/40.

* Actuellement, Projet de Recommandation ISO N° 1218.

4.3.2 *Quatre tubes à essai*, en verre, de 16 mm de diamètre et 160 mm de longueur, qui contiennent les prises d'essais.

4.3.3 *Appareil* permettant d'obtenir, dans les pièges, une pression inférieure à 4 mmHg.

4.3.4 *Manomètre* permettant de mesurer cette pression.

4.3.5 *Flacon en verre* de 250 ml avec bouchon émeri ou bouchon de caoutchouc.

4.3.6 *Fioles coniques de titrage* de 150 ml, à rodage normalisé.

4.3.7 *Burette automatique*.

4.3.8 *Étuve à air* permettant d'atteindre une température au moins égale à 100 °C.

4.3.9 *Dessiccateurs* pouvant contenir toute la verrerie nécessaire au dosage.

4.3.10 *Balance*, précise à 0,0001 g.

4.3.11 *Appareillage pour le dosage de l'eau par la méthode de Karl Fischer* (voir chapitre 6).

4.4 Préparation de l'échantillon

Placer un échantillon représentatif d'environ 100 g dans un flacon en verre de 250 ml (4.3.5), parfaitement sec. Boucher immédiatement le flacon, soit avec un bouchon émeri, soit avec un bouchon de caoutchouc.

4.5 Nombre d'essais et prises d'essais

Effectuer deux déterminations.

Opérer sur des prises d'essais de

- 10 g, si la teneur présumée en eau est inférieure à 0,5 %,
- 2 g, si la teneur présumée en eau est supérieure à 0,5 %.

4.6 Mode opératoire

4.6.1 Suivant l'unité de fusion sous vide (4.3.1) dont on dispose, on peut réaliser une ou, simultanément, plusieurs déterminations différentes.

Dans le cas de l'appareil décrit à titre d'exemple au paragraphe 4.3, le mode opératoire à suivre est indiqué ci-après. Pour un autre appareillage, le suivre au mieux en prenant les mêmes précautions générales.

4.6.2 Sortir de l'étuve (4.3.8), où ils sont placés en permanence de façon à les maintenir à l'abri de l'humidité, les accessoires en verre nécessaires au dosage et les mettre dans des dessiccateurs (4.3.9) jusqu'à complet refroidissement.

Peser la prise d'essai, à 0,001 g près, dans un tube à essai (4.3.2) taré. Soit M la masse, en grammes, de cette prise d'essai.

Fermer le tube à essai avec un bouchon en caoutchouc parfaitement sec et le remettre dans un dessiccateur.

Placer un piège P dans le circuit et l'introduire dans le vase de Dewar. Par branchement de l'appareil à vide (4.3.3) et ouverture du robinet R_2 , le robinet R_1 étant fermé, mettre le piège sous vide.

Attendre 5 minutes, de façon que le piège soit bien à la température de -78 °C.

Placer le tube à essai, après avoir enlevé son bouchon, dans un tube rodé A.

Fermer le tube A rodé avec un raccord de verre B et le raccorder au piège par l'intermédiaire de caoutchouc à vide et du robinet R_1 .

Ouvrir le robinet R_1 et s'assurer que le vide est correct, par lecture du manomètre (4.3.4).

Placer le tube rodé 30 minutes dans le bloc chauffant préalablement porté à la température nécessaire (approximativement 30 °C au-dessus du point de fusion, déterminé selon la méthode décrite dans la Recommandation ISO/R . . . * *Matières plastiques – Détermination du point de fusion des polyamides*), l'appareil à vide fonctionnant toujours.

Fermer les robinets R₂ et R₁, arrêter l'appareil à vide.

Sortir le tube rodé du bloc chauffant et le débrancher.

Retirer le piège du vase Dewar et le laisser reprendre la température ambiante en gardant les deux robinets R₁ et R₂ fermés.

Essuyer soigneusement l'extérieur du piège et le déconnecter des tuyaux à vide.

Mettre dans un dessiccateur l'une des fioles de titrage de l'appareillage pour le dosage de l'eau selon la méthode de Karl Fischer.

L'une des extrémités du piège plongeant dans la fiole de titrage, introduire, par l'autre extrémité, 10 ml de méthanol anhydre (4.2.1) au moyen de la burette automatique (4.3.7). L'évacuation, par rinçage, de l'eau contenue dans le piège doit s'effectuer rapidement, en prenant soin de balayer avec le méthanol toutes les parois du tube.

Séparer le tube en U du vase à réaction et procéder, sans attendre, au dosage comme indiqué au chapitre 6.

Effectuer un essai à blanc sur 10 autres millilitres du méthanol (4.2.1) dont on s'est servi pour laver le piège.

5. MÉTHODE C – DISSOLUTION DANS LE MÉTACRÉSOL

5.1 Principe

Dissolution du polyamide dans le métracrésol bouillant et dosage de l'eau de la solution par la méthode de Karl Fischer; une addition de toluène évite l'oxydation et abaisse la température d'ébullition.

5.2 Réactifs

5.2.1 *Métracrésol anhydre* d'une teneur en eau inférieure à 0,015 %.

5.2.2 *Toluène anhydre* d'une teneur en eau inférieure à 0,005 %.

5.2.3 *Méthanol anhydre*.

5.2.4 *Réactif de Karl Fischer* (voir chapitre 6).

5.3 Appareillage

5.3.1 *Flacon en verre* de 250 ml avec bouchon émeri ou bouchon de caoutchouc.

5.3.2 *Fiole conique de titrage* de 250 ml, à rodage normalisé.

5.3.3 *Réfrigérant à reflux*, à rodage émeri, pouvant s'adapter à la fiole (5.3.2) et au tube (5.3.4).

5.3.4 *Tube à gel de silice*, chlorure de calcium anhydre, ou autre moyen de séchage valable.

5.3.5 *Moyen de chauffage* électrique ou par air chaud.

5.3.6 *Burette graduée* de 100 ml.

5.3.7 *Pipette* de 10 ml.

5.3.8 *Balance précise* à 0,0001 g.

5.3.9 *Ponce en morceaux*.

5.3.10 *Appareillage pour le dosage de l'eau par la méthode de Karl Fischer* (voir chapitre 6).

* Actuellement, Projet de Recommandation ISO N° 1218.

5.4 Préparation de l'échantillon

Placer un échantillon représentatif d'environ 100 g dans un flacon en verre de 250 ml (5.3.1), parfaitement sec. Boucher immédiatement le flacon, soit avec un bouchon émeri, soit avec un bouchon de caoutchouc.

5.5 Nombre d'essais et prises d'essais

Faire deux déterminations.

Utiliser des prises d'essais de 2 à 10 g, selon la teneur présumée en eau.

5.6 Mode opératoire

L'appareillage doit être soigneusement séché.

Peser la prise d'essais, à 0,001 g près, dans une fiole conique de titrage (5.3.2). Soit M la masse, en grammes, de cette prise d'essai.

Introduire rapidement dans la fiole

- 90 ml de métacrésol anhydre (5.2.1) et
- 60 ml de toluène anhydre (5.2.2).

Relier la fiole au réfrigérant à reflux (5.3.3), préalablement rincé avec le méthanol anhydre (5.2.3) et protégé à l'extrémité supérieure contre l'air humide au moyen d'un tube à chlorure de calcium, par exemple.

Chauffer la fiole conique de titrage jusqu'à ébullition du solvant et jusqu'à dissolution complète de la prise d'essai, ce qui demande de 30 minutes à 2 heures.

Laisser refroidir l'appareil jusqu'à quelques degrés au-dessus de la température ambiante et rincer le réfrigérant, par le sommet, avec 10 ml de méthanol anhydre (5.2.3), mesurés au moyen de la pipette (5.3.7).

Débrancher la fiole de titrage et la fermer immédiatement.

Titrer comme indiqué au chapitre 6.

Effectuer un essai à blanc sur des volumes de métacrésol, de toluène et de méthanol, égaux aux volumes utilisés.

6. DÉTERMINATION DE LA TENEUR EN EAU

6.1 Appareillage (voir Fig. 3)

6.1.1 *Fiole conique en verre*, à rodage normalisé, de 150 ou 250 ml selon la méthode, munie d'un bouchon à trois trous.

6.1.2 *Appareil pour le dosage de l'eau selon la méthode de Karl Fischer* avec dispositif de détermination électrométrique du point final.

6.1.3 *Microburette* de 20 ml.

6.1.4 *Tube raccord en verre*.

6.1.5 *Robinet à trois voies*.

6.1.6 *Flacon de réserve du réactif*, muni d'un tube à chlorure de calcium.