
Norme internationale



3146

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION • МЕЖДУНАРОДНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ • ORGANISATION INTERNATIONALE DE NORMALISATION

● **Plastiques — Détermination du comportement à la fusion (température de fusion ou plage de température de fusion) des polymères semi-cristallins**

Plastics — Determination of melting behaviour (melting temperature or melting range) of semi-crystalline polymers

Deuxième édition — 1985-12-15
iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 3146:1985

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/62b18e52-1b4a-4537-83ac-ead6cac9e2ac/iso-3146-1985>

CDU 678.7 : 620.1 : 536.421.1

Réf. n° : ISO 3146-1985 (F)

Descripteurs : plastique, polymère, essai, détermination, point de fusion, matériel d'essai.

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 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.

Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour approbation, avant leur acceptation comme Normes internationales par le Conseil de l'ISO. Les Normes internationales sont approuvées conformément aux procédures de l'ISO qui requièrent l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

La Norme internationale ISO 3146 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 61, *Plastiques*.

Cette deuxième édition annule et remplace la première édition (ISO 3146-1974), dont elle constitue une révision technique.

L'attention des utilisateurs est attirée sur le fait que toutes les Normes internationales sont de temps en temps soumises à révision et que toute référence faite à une autre Norme internationale dans le présent document implique qu'il s'agit, sauf indication contraire, de la dernière édition.

Plastiques — Détermination du comportement à la fusion (température de fusion ou plage de température de fusion) des polymères semi-cristallins

0 Introduction

Le comportement à la fusion d'un polymère cristallin ou partiellement cristallin est une propriété sensible à sa structure.

Les polymères ne présentent pas normalement de point de fusion précis comme les substances de faible masse moléculaire, mais une plage de température de fusion observée lorsqu'ils sont chauffés, entre les premières modifications de forme des particules solides et la transformation en un liquide extrêmement visqueux ou viscoélastique, accompagnée d'une disparition simultanée de la phase cristalline, si elle existe. La plage de la température de fusion dépend d'un certain nombre de paramètres tels que la masse moléculaire, la distribution de la masse moléculaire, le pourcentage de cristallinité et les valeurs thermodynamiques.

Elle peut dépendre également de l'histoire thermique antérieure des éprouvettes. La limite inférieure ou supérieure de la plage de température de fusion, ou sa valeur moyenne, est quelquefois référée conventionnellement comme représentant la « température de fusion ».

1 Objet et domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie trois méthodes d'évaluation du comportement à la fusion des polymères semi-cristallins.

La **section un** spécifie une méthode au tube capillaire (méthode A), fondée sur des changements de forme du polymère. Cette méthode est applicable à tous les polymères ainsi qu'à leurs compositions, même dans le cas où ils ne comportent aucune phase cristalline.

La **section deux** spécifie une méthode au microscope polariseur (méthode B), fondée sur une modification optique du polymère.

Cette méthode est applicable aux polymères comportant une phase cristalline biréfringente; elle peut ne pas convenir pour les compositions de matières plastiques contenant des pigments et/ou d'autres additifs qui pourraient interférer avec la biréfringence de la zone cristalline polymérique.

La **section trois** spécifie une méthode fondée sur l'analyse thermique (méthode C), comportant deux variantes :

- la méthode C1, qui utilise l'analyse thermique différentielle (ATD), et
- la méthode C2, qui utilise l'analyse calorimétrique différentielle (DSC).

Ces deux méthodes sont applicables à tous les polymères comportant une phase cristalline, ainsi qu'à leurs compositions.

Les températures de fusion déterminées suivant les différentes méthodes présentent habituellement une différence de quelques kelvins, pour les raisons exposées dans l'Introduction.

Entre les méthodes données ci-dessus, des essais expérimentaux ont indiqué que la DSC (analyse calorimétrique différentielle) est la méthode de choix, ayant la meilleure reproductibilité des résultats.

2 Définitions

2.1 polymères semi-cristallins : Polymères comportant une phase cristalline entourée de matière amorphe.

2.2 plage de température de fusion : Plage de température dans laquelle les polymères cristallins perdent leur cristallinité lorsqu'ils sont chauffés.

NOTE — Les températures conventionnelles de fusion déterminées par les méthodes A et B sont définies dans les chapitres 3 et 8.

Section un : Méthode A – Tube capillaire

3 Principe

Chauffage d'une éprouvette à un taux contrôlé et observation de son changement de forme.

Mesurage de la température de l'éprouvette correspondant à la première déformation visible, cette température étant rapportée comme la température de fusion.

NOTE — Cette méthode peut également être employée pour des matériaux non cristallins, conformément aux spécifications y relatives ou par accord entre les parties intéressées.

4 Appareillage (voir figure 1)

4.1 Appareil de fusion, constitué par les éléments suivants:

- a) bloc métallique cylindrique évidé à sa partie supérieure, de façon à constituer une chambre;
- b) bouchon métallique percé d'au moins deux trous, permettant l'introduction d'un thermomètre et d'au moins un tube capillaire, monté sur le bloc métallique a);
- c) système de chauffage du bloc métallique a), réalisé, par exemple, à l'aide d'une résistance électrique noyée dans la masse du bloc;
- d) rhéostat pour le réglage de la puissance de chauffe dans le cas de chauffage électrique;
- e) quatre fenêtres, en verre résistant à la chaleur, disposées suivant deux axes diamétraux perpendiculaires sur les parois latérales de l'enceinte. Devant l'une de ces fenêtres est fixé un oculaire destiné à l'observation du tube capillaire. Les trois autres fenêtres sont destinées à l'éclairage intérieur de l'enceinte au moyen de lampes.

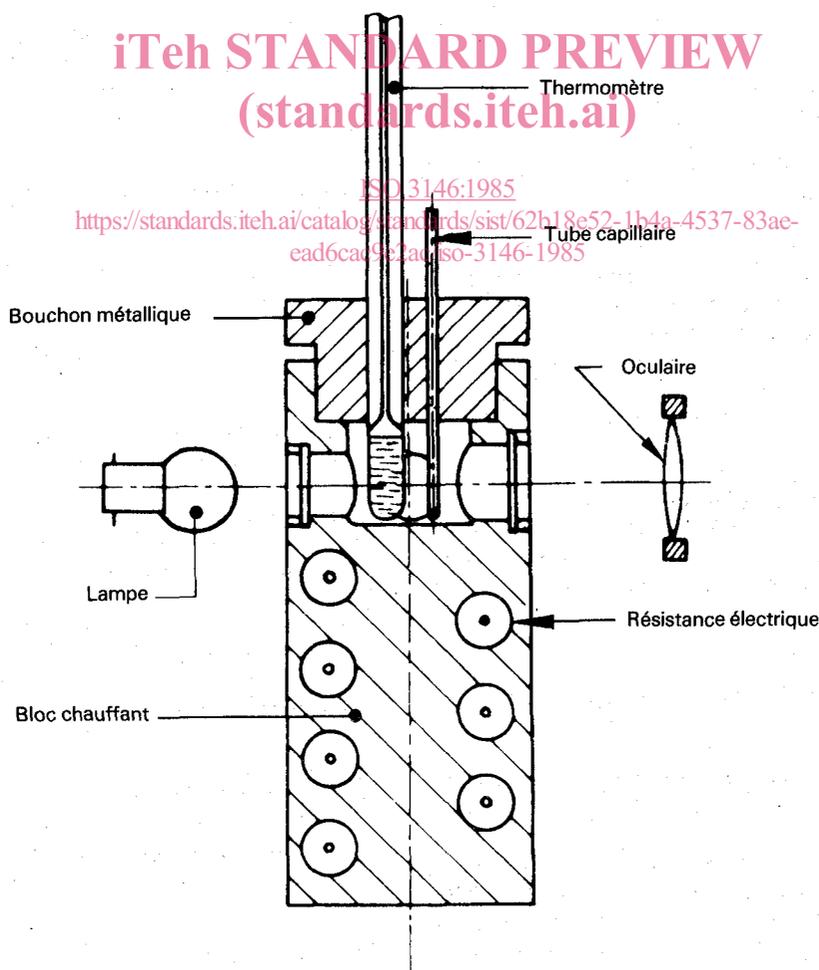


Figure 1 — Appareillage pour la méthode A

NOTE — D'autres appareils de fusion peuvent être employés, pourvu qu'ils donnent les mêmes résultats.

4.2 Tube capillaire, en verre résistant à la chaleur, fermé à l'une des extrémités.

NOTE — Le diamètre extérieur maximal du tube devrait de préférence être de 1,5 mm.

4.3 Thermomètre étalonné, gradué à intervalle de 1 K. Le thermomètre sonde doit être positionné de manière que la dispersion de la chaleur dans l'appareil ne soit pas altérée.

NOTE — D'autres appareils adaptés au mesurage de la température peuvent être employés.

5 Éprouvettes

Les éprouvettes utilisées doivent être représentatives de l'échantillon du matériau à essayer.

5.1 Caractéristiques

Il est préférable d'utiliser de la poudre de dimension de particule inférieure ou égale à 100 µm, ou bien des morceaux de films d'épaisseur de 10 à 20 µm. Les essais de comparaison doivent être menés sur des éprouvettes de dimension de particule identique ou similaire ou d'épaisseur similaire, dans le cas des couches ou de films.

5.2 Conditionnement

Sauf spécification contraire ou accord entre les parties intéressées, l'échantillon doit être conditionné à 23 ± 2 °C et 50 ± 5 % durant 3 h avant qu'il soit procédé au mesurage.

6 Mode opératoire

6.1 Étalonnage

Étalonner les systèmes de mesurage de la température de l'appareillage périodiquement avec des produits chimiques de qualité «réactif» ou certifiés, dans la plage de température requise pour l'essai.

Les réactifs chimiques recommandés pour l'étalonnage sont indiqués dans le tableau 1.

6.2 Détermination

6.2.1 Introduire le thermomètre (4.3) et le tube capillaire (4.2) contenant l'éprouvette dans la chambre chauffée (4.1a)]. Mettre en marche le chauffage électrique. Quand la température de l'éprouvette est d'environ 20 K inférieure à la température de fusion présumée, régler le taux de montée en température à $2 \pm 0,5$ K/min. Enregistrer la température à laquelle la forme de l'éprouvette commence à se modifier.

Tableau 1 — Produits étalons

Réactif chimique	Température de fusion ¹⁾ (°C)
L-Menthol	42,5
Azobenzène	69,0
Hydroxy-8 quinoléine	75,5
Naphtalène	80,2
Benzyle	96,0
Acétanilide	113,5
Acide benzoïque	121,7
Phénacétine [<i>N</i> -(éthoxy-4 phényl) acétamide]	136,0
Acide adipique	151,5
Indium	156,4
Sulfanilamide	165,7
Hydroquinone	170,3
Acide succinique	189,5
Chloro-2 anthraquinone	208,0
Anthracène	217,0
Saccharine	229,4
Étain	231,9
Chlorure d'étain(II)	247,0
Phéno-phthaléine	261,5

1) La température indiquée correspond à des produits chimiques théoriquement purs; les valeurs du point réel de fusion pour les produits étalons devraient être certifiées par le fournisseur.

6.2.2 Répéter les opérations décrites en 6.2.1 en utilisant une deuxième éprouvette. Si les deux résultats obtenus par le même opérateur sur le même échantillon diffèrent de plus de 3 K, recommencer la détermination sur deux nouvelles éprouvettes.

Les données disponibles ne sont pas suffisantes pour établir la reproductibilité.

7 Procès-verbal d'essai

Le procès-verbal d'essai doit contenir les indications suivantes :

- référence à la présente Norme internationale;
- référence à la méthode utilisée (méthode A);
- identification et description complète du matériau soumis à l'essai;
- forme et dimension (ou masse) des éprouvettes;
- histoire thermique antérieure des éprouvettes;
- conditionnement;
- taux de chauffage;
- températures, en degrés Celsius ou en kelvins, de deux mesures successives, et leur moyenne arithmétique;
- compte rendu de toutes opérations non prévues dans la présente Norme internationale, ou facultatives, ainsi que de tous les incidents éventuels susceptibles d'avoir eu une influence sur les résultats.

Section deux : Méthode B — Microscope polariseur

8 Principe

Chauffage, à un taux contrôlé, d'une éprouvette positionnée entre un polariseur et un analyseur à l'intérieur d'un microscope.

Mesurage de la température à laquelle le polymère cristallin perd son anisotropie optique, déterminée par la disparition de la biréfringence, cette température étant rapportée comme la température de fusion.

9 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

9.1 Microscope, comportant un analyseur et un polariseur, ou microscope polarisant muni d'un analyseur avec grossissement de X 50 à X 100.

9.2 Platine chauffante, constituée d'un bloc en métal isolé pouvant être monté un peu au-dessus de la platine du microscope. Ce bloc doit être

- muni d'un orifice permettant le passage de rayons lumineux;
- chauffé électriquement, avec possibilité d'ajuster les vitesses de chauffage et de refroidissement;
- équipé d'une chambre à paroi chauffante, munie d'un couvercle en verre, pour le mesurage en atmosphère inerte;
- percé d'un trou placé près du passage de la lumière, et destiné à recevoir un appareil de mesurage de la température.

9.3 Thermomètres, étalonnés pour différentes plages de mesurage, ou **appareils de mesurage de la température** équivalents.

10 Éprouvettes

10.1 Échantillons en poudre

Placer une quantité de 2 ou 3 mg de poudre (de granulométrie inférieure ou égale à 100 μm) sur une lame propre et couvrir avec un couvercle en verre.

Chauffer l'échantillon, la lame et le couvercle, sur une plaque chauffante et les amener à une température légèrement supérieure à la température de fusion du polymère. Exercer une légère pression sur le couvercle en verre, de manière à obtenir un film mince d'une épaisseur de 0,01 à 0,04 mm et laisser refroidir lentement en coupant la source de chaleur de la plaque chauffante.

10.2 Échantillons moulés ou en pastilles

Prélever sur l'échantillon, à l'aide d'un microtome, un film d'une épaisseur d'environ 0,02 mm, le placer sur une lame propre et couvrir avec un couvercle en verre. Chauffer et fondre comme spécifié en 10.1.

10.3 Échantillons de films ou de feuilles

Prélever une quantité de 2 ou 3 mg du film ou de la feuille, la placer sur une lame propre, couvrir avec un couvercle en verre et procéder comme spécifié en 10.1.

NOTE — La fusion préliminaire des éprouvettes entre une lame et un couvercle présente l'avantage de faire disparaître toute biréfringence pouvant être due à l'orientation ou à des contraintes internes, et de réduire également les possibilités d'oxydation au cours de l'essai. La nécessité d'un balayage à l'aide d'un flux de gaz inerte, comme décrit en 11.2, est ainsi limitée à des cas très particuliers. La reproductibilité des mesures est également plus grande. Toutefois, par accord entre les parties intéressées, on peut procéder à la détermination directement sur la poudre ou sur une particule de film sans fusion préliminaire. Ceci devrait être mentionné dans le procès-verbal d'essai.

10.4 Conditionnement

Voir 5.2.

11 Mode opératoire

11.1 Étalonnage

Voir 6.1.

11.2 Détermination

Placer la lame de microscope, munie de l'éprouvette, sur la platine chauffante (9.2). Régler l'intensité de la source lumineuse à son maximum et mettre au point le microscope (9.1).

Pour les éprouvettes instables à l'air, ajuster l'arrivée de gaz dans la platine, de manière à balayer celle-ci par un léger flux gazeux. La faible surpression ainsi créée à l'intérieur empêche l'air de pénétrer. Tourner l'analyseur jusqu'à l'extinction complète; les parties cristallines apparaîtront en clair sur fond sombre. Régler le chauffage de la platine de manière à atteindre graduellement (taux de chauffage inférieur ou égal à 10 K/min) une température, inférieure au point de fusion, θ_m , déterminée dans un essai préliminaire et choisie de la manière suivante :

10 K pour $\theta_m < 150\text{ }^\circ\text{C}$

15 K pour $150\text{ }^\circ\text{C} < \theta_m \leq 200\text{ }^\circ\text{C}$

20 K pour $\theta_m > 200\text{ }^\circ\text{C}$

Ajuster le chauffage pour que le taux de montée en température soit compris entre 1 et 2 K/min.

Noter la température à laquelle la biréfringence disparaît pour laisser place à un champ sombre. Enregistrer cette température comme la température de fusion du polymère.

Arrêter le chauffage et retirer le couvercle en verre, la paroi chauffante et la lame porte-éprouvette.

Renouveler l'essai avec une autre éprouvette. Si les deux résultats obtenus par le même opérateur sur le même échantillon diffèrent de plus de 1 K, recommencer la détermination sur deux nouvelles éprouvettes.

Selon les résultats d'essais interlaboratoires, la répétabilité a été de 2 K. Les données disponibles ne sont pas suffisantes pour établir la reproductibilité.

12 Procès-verbal d'essai

Le procès-verbal d'essai doit contenir les indications suivantes :

- a) référence à la présente Norme internationale;
- b) référence à la méthode utilisée (méthode B);

- c) identification et description complète du matériau soumis à l'essai;
- d) forme et dimension (ou masse) des éprouvettes;
- e) histoire thermique antérieure des éprouvettes;
- f) conditionnement;
- g) indications relatives au chauffage préalable sur la lame, le cas échéant;
- h) présence et type de gaz inerte, au cas où on en utilise;
- i) taux de chauffage;
- j) températures, en degrés Celsius ou en kelvins, de deux mesures successives, et leur moyenne arithmétique;
- k) compte rendu de toutes opérations non prévues dans la présente Norme internationale, ou facultatives, ainsi que de tous les incidents éventuels susceptibles d'avoir eu une influence sur les résultats.

iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

ISO 3146:1985

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/62b18e52-1b4a-4537-83ac-ead6cac9e2ac/iso-3146-1985>

Section trois : Méthode C — Analyse thermique (ATD ou DSC)

13 Définitions supplémentaires

13.1 analyse thermique différentielle (ATD):¹⁾ Technique selon laquelle la différence de température entre un échantillon et un milieu de référence est mesurée en fonction de la température, l'échantillon et le milieu de référence étant soumis à un programme de température déterminé.

NOTE — L'enregistrement est la courbe d'analyse thermique différentielle ou courbe ATD; la différence de température (ΔT) devrait être portée en ordonnées, les effets endothermiques étant dirigés vers le bas, et la température (T) ou le temps (t) en abscisses par valeurs croissantes vers la droite.

13.2 analyse calorimétrique différentielle (DSC):¹⁾ Technique selon laquelle la différence entre les additions d'énergie dans un échantillon et dans un milieu de référence est mesurée en fonction de la température, l'échantillon et le milieu de référence étant soumis à un programme de température déterminé.

NOTE — Deux modes, analyse calorimétrique différentielle à compensation de puissance et analyse calorimétrique différentielle à flux de chaleur, peuvent être distingués selon la méthode de mesurage utilisée.

13.3 ligne de base :²⁾ La portion ou les portions de courbes ATD ou DSC pour lesquelles ΔT ou le flux de chaleur est approximativement constant (approximativement nul dans ATD).

Voir, par exemple, AB et DE sur la figure 2.

13.4 pic :²⁾ Partie d'une courbe ATD ou DSC qui s'éloigne de/et subséquemment retourne à la ligne de base.

Voir, par exemple, BCD sur la figure 2.

NOTE — Un pic correspond à l'apparition d'un processus élémentaire. Il est caractérisé normalement par une déviation de la ligne de base, une inflexion maximale et un retour à la ligne de base, celle-ci n'étant pas nécessairement identique à celle précédant le pic.

13.5 pic endothermique; endotherme :²⁾

(1) En ATD, pic pour lequel la température de l'échantillon est inférieure à celle du matériau de référence; ΔT est alors négatif. (Le phénomène de fusion correspond à une variation endothermique.)

(2) En DSC, pic pour lequel l'alimentation en énergie donnée à l'échantillon est plus grande que celle qui est donnée au matériau de référence.

13.6 hauteur de pic :²⁾ La distance, verticale par rapport à l'axe de la température, entre la ligne de base interpolée et le pic en bout.

Voir, par exemple, CF sur la figure 2.

NOTE — Il y a plusieurs méthodes pour interpoler la ligne de base; celle représentée sur la figure 2 est seulement un exemple. Les places des points B et D dépendent de la méthode d'interpolation de la ligne de base. D'autres exemples d'interpolation de la ligne de base sont représentées sur la figure 3.

13.7 surface du pic :²⁾ Surface comprise entre le pic et la ligne de base interpolée. (Voir la note en 13.6.)

Voir, par exemple, BCDB sur la figure 2.

13.8 température initiale extrapolée :²⁾ Température déterminée par l'intersection de la tangente au point de plus grande pente du côté initial du pic (par exemple, tangente t sur la figure 2) avec l'extrapolation de la ligne de base, avant le pic (par exemple, BG sur la figure 2).

Voir, par exemple, G sur la figure 2, et figure 3.

NOTE — Pour les polymères de large plage de fusion, la température initiale extrapolée repère le début de la montée en flèche de la courbe de fusion, mais non nécessairement de la fusion initiale elle-même.

13.9 température du pic :²⁾ Température relevée sur le pic au moment où la différence de température ou le flux de chaleur est maximal.

Voir, par exemple, C sur la figure 2.

13.10 échantillon :²⁾ Le matériau à essayer, soit dilué avec un matériau inerte, soit non dilué.

13.11 éprouvettes :²⁾ Portions de l'échantillon à essayer et du matériau de référence.

13.12 matériau de référence :²⁾ Substance connue comme étant thermiquement stable dans tout l'intervalle de température considéré au cours de l'essai, par exemple, l'oxyde d'aluminium- α (α -Al₂O₃).

13.13 porte-échantillon :²⁾ Le récipient ou le support pour la prise d'essai de l'échantillon.

13.14 porte-référence :²⁾ Le récipient ou le support pour le matériau de référence.

1) Définition extraite de : Nomenclature Committee of the International Confederation for Thermal Analysis (ICTA). Nomenclature in thermal analysis : Part IV. *J. Thermal Anal.* 13 1978 : 387-392.

2) Définition extraite de : Nomenclature Committee of the International Confederation for Thermal Analysis (ICTA). Nomenclature in thermal analysis : Part II. *Talanta* 19 1972 : 1079-1081.

13.15 porte-éprouvette :¹⁾ Ensemble de l'appareillage dans lequel les éprouvettes sont logées. Quand la source de chaleur ou de froid est située dans les récipients ou les supports de l'échantillon ou du matériau de référence, celle-ci est considérée comme une partie de l'appareillage du porte-éprouvette.

13.16 bloc :¹⁾ Type de porte-éprouvette dans lequel une masse relativement importante de matériau est en contact intime avec les éprouvettes ou les supports d'éprouvettes.

13.17 thermocouple différentiel; thermocouple ΔT :¹⁾ Système de thermocouple utilisé pour mesurer les différences de température ou de flux de chaleur.

14 Principe

Chauffage d'un échantillon et d'un matériau de référence approprié, à un taux contrôlé, dans un appareil adéquat, ATD (méthode C1) ou DSC (méthode C2).

Enregistrement d'une courbe ATD ou DSC, à partir de laquelle on détermine un ou plusieurs points caractéristiques, qui sont liés au comportement à la fusion.

15 Appareillage

15.1 Calorimètre différentiel ou analyseur thermique différentiel.

La majorité des appareils du commerce et de construction artisanale peuvent être utilisés.

Les principales caractéristiques de forme de ces appareils consistent en

- un bloc de chauffe comportant deux supports pour les éprouvettes positionnées de la même façon et garantissant les mêmes conditions de transfert de chaleur;
- un capteur interne pour l'enregistrement de la température;
- un chauffage électrique au sein du bloc, ou un four comportant les moyens de contrôle adéquats pour régler linéairement le taux de chauffage à $\pm 0,5$ K/min.

Des enregistrements synchronisés de la courbe ATD et de la différence de température ΔT doivent permettre d'obtenir l'enregistrement de la température avec une sensibilité non inférieure à 2 K par millimètre sur l'échelle de l'enregistreur.

L'appareil DSC est réalisé de façon similaire à celui pour l'ATD, mais avec des dispositifs séparés de compensation pour les deux porte-éprouvettes, et un équipement électronique maintenant les températures des éprouvettes de l'échantillon et du matériau de référence à un niveau identique par variation de la puissance requise.

La surface du pic ne doit pas être inférieure à 2 cm²; la hauteur du pic doit être d'au moins 10 fois la hauteur du niveau de bruit de fond.

15.2 Thermocouples, fixés de façon rigide dans les compartiments des éprouvettes, comportant des caractéristiques identiques dans les limites de précision de la graduation.

15.3 Équipement pour le remplissage des récipients des éprouvettes avec un gaz inerte, ou pour le passage d'un flux constant mesuré de gaz inerte à travers les récipients.

16 Éprouvettes

16.1 Caractéristiques

Les éprouvettes recommandées sont décrites dans le tableau 2.

Puisqu'on utilise des quantités d'échantillons de l'ordre des milligrammes, il est essentiel de s'assurer que les éprouvettes soient homogènes et représentatives.

Tableau 2 — Caractéristiques des éprouvettes

Forme de l'échantillon	Dimension de particule	Masse de la prise d'essai
Poudre	diamètre: jusqu'à 0,5 mm	jusqu'à 50 mg
Film coupé	épaisseur: 0,05 à 0,50 mm surface: 0,25 à 4,00 mm ²	
Fibre	diamètre: jusqu'à 0,50 mm longueur: jusqu'à 2,00 mm	

NOTE — Puisque les résultats sont influencés par la masse de l'éprouvette et par la forme et les dimensions des particules, les échantillons à comparer doivent avoir à peu près les mêmes formes et dimensions de particules et la même masse.

16.2 Conditionnement

Voir 5.2.

17 Mode opératoire

17.1 Étalonnage

Étalonner les systèmes de mesurage de la température périodiquement, dans la plage de température requise pour l'essai.

Des matériaux de référence certifiés sont disponibles et sont indiqués dans le tableau 3.

¹⁾ Définition extraite de : Nomenclature Committee of the International Confederation for Thermal Analysis (ICTA). Nomenclature in thermal analysis : Part II. *Talanta* 19 1972 : 1079-1081.