

**NORME
INTERNATIONALE
INTERNATIONAL
STANDARD**

**CEI
IEC
1074**

Première édition
First edition
1991-09

**Détermination des chaleurs et températures
de fusion et de cristallisation
des matériaux isolants électriques
par exploration calorimétrique comparative**

**Determination of heats and temperatures
of melting and crystallization
of electrical insulating materials
by differential scanning calorimetry**



Numéro de référence
Reference number
CEI/IEC 1074: 1991

Numéros des publications

Depuis le 1^{er} janvier 1997, les publications de la CEI sont numérotées à partir de 60000.

Publications consolidées

Les versions consolidées de certaines publications de la CEI incorporant les amendements sont disponibles. Par exemple, les numéros d'édition 1.0, 1.1 et 1.2 indiquent respectivement la publication de base, la publication de base incorporant l'amendement 1, et la publication de base incorporant les amendements 1 et 2.

Validité de la présente publication

Le contenu technique des publications de la CEI est constamment revu par la CEI afin qu'il reflète l'état actuel de la technique.

Des renseignements relatifs à la date de reconfirmation de la publication sont disponibles dans le Catalogue de la CEI.

Les renseignements relatifs à des questions à l'étude et des travaux en cours entrepris par le comité technique qui a établi cette publication, ainsi que la liste des publications établies, se trouvent dans les documents ci-dessous:

- «Site web» de la CEI*
- **Catalogue des publications de la CEI**
Publié annuellement et mis à jour régulièrement
(Catalogue en ligne)*
- **Bulletin de la CEI**
Disponible à la fois au «site web» de la CEI* et comme périodique imprimé

Terminologie, symboles graphiques et littéraux

En ce qui concerne la terminologie générale, le lecteur se reportera à la CEI 60050: *Vocabulaire Electrotechnique International* (VEI).

Pour les symboles graphiques, les symboles littéraux et les signes d'usage général approuvés par la CEI, le lecteur consultera la CEI 60027: *Symboles littéraux à utiliser en électrotechnique*, la CEI 60417: *Symboles graphiques utilisables sur le matériel. Index, relevé et compilation des feuilles individuelles*, et la CEI 60617: *Symboles graphiques pour schémas*.

* Voir adresse «site web» sur la page de titre.

Numbering

As from 1 January 1997 all IEC publications are issued with a designation in the 60000 series.

Consolidated publications

Consolidated versions of some IEC publications including amendments are available. For example, edition numbers 1.0, 1.1 and 1.2 refer, respectively, to the base publication, the base publication incorporating amendment 1 and the base publication incorporating amendments 1 and 2.

Validity of this publication

The technical content of IEC publications is kept under constant review by the IEC, thus ensuring that the content reflects current technology.

Information relating to the date of the reconfirmation of the publication is available in the IEC catalogue.

Information on the subjects under consideration and work in progress undertaken by the technical committee which has prepared this publication, as well as the list of publications issued, is to be found at the following IEC sources:

- **IEC web site***
- **Catalogue of IEC publications**
Published yearly with regular updates
(On-line catalogue)*
- **IEC Bulletin**
Available both at the IEC web site* and as a printed periodical

Terminology, graphical and letter symbols

For general terminology, readers are referred to IEC 60050: *International Electrotechnical Vocabulary* (IEV).

For graphical symbols, and letter symbols and signs approved by the IEC for general use, readers are referred to publications IEC 60027: *Letter symbols to be used in electrical technology*, IEC 60417: *Graphical symbols for use on equipment. Index, survey and compilation of the single sheets* and IEC 60617: *Graphical symbols for diagrams*.

* See web site address on title page.

**NORME
INTERNATIONALE
INTERNATIONAL
STANDARD**

**CEI
IEC
1074**

**Première édition
First edition
1991-09**

**Détermination des chaleurs et températures
de fusion et de cristallisation
des matériaux isolants électriques
par exploration calorimétrique comparative**

**Determination of heats and temperatures
of melting and crystallization
of electrical insulating materials
by differential scanning calorimetry**

© CEI 1991 Droits de reproduction réservés — Copyright — all rights reserved

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 et les microfilms, sans l'accord écrit de l'éditeur.

No part of this publication may be reproduced or utilized in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying and microfilm, without permission in writing from the publisher

Bureau central de la Commission Electrotechnique Internationale 3, rue de Varembé Genève Suisse
Téléfax: +41 22 919 0300 e-mail: inmail@iec.ch IEC web site <http://www.iec.ch>



Commission Electrotechnique Internationale
International Electrotechnical Commission
Международная Электротехническая Комиссия

CODE PRIX
PRICE CODE

L

Pour prix, voir catalogue en vigueur
For price, see current catalogue

SOMMAIRE

	Pages
AVANT-PROPOS	4
Articles	
1 Domaine d'application	6
2 Définitions	6
3 Intérêt de la méthode	6
4 Méthode d'essai	6
5 Paramètres d'influence	8
6 Précautions	8
7 Appareillage	8
8 Échantillonnage	10
9 Étalonnage	10
10 Mode opératoire	12
11 Calculs	14
12 Procès-verbal d'essai	18
Figures	22

CONTENTS

	Page
FOREWORD	5
Clause	
1 Scope	7
2 Definitions	7
3 Significance	7
4 Test method	7
5 Interference	9
6 Precautions	9
7 Apparatus	9
8 Sampling	11
9 Calibration	11
10 Procedure	13
11 Calculations	15
12 Report	19
Figures	22

COMMISSION ÉLECTROTECHNIQUE INTERNATIONALE

DÉTERMINATION DES CHALEURS ET TEMPÉRATURES DE FUSION ET DE CRISTALLISATION DES MATÉRIAUX ISOLANTS ÉLECTRIQUES PAR EXPLORATION CALORIMÉTRIQUE COMPARATIVE

AVANT-PROPOS

- 1) Les décisions ou accords officiels de la CEI en ce qui concerne les questions techniques, préparés par des Comités d'Etudes où sont représentés tous les Comités nationaux s'intéressant à ces questions, expriment dans la plus grande mesure possible un accord international sur les sujets examinés.
- 2) Ces décisions constituent des recommandations internationales et sont agréées comme telles par les Comités nationaux.
- 3) Dans le but d'encourager l'unification internationale, la CEI exprime le vœu que tous les Comités nationaux adoptent dans leurs règles nationales le texte de la recommandation de la CEI, dans la mesure où les conditions nationales le permettent. Toute divergence entre la recommandation de la CEI et la règle nationale correspondante doit, dans la mesure du possible, être indiquée en termes clairs dans cette dernière.

La présente Norme internationale a été établie par le Sous-Comité 15A: Essais de courte durée, du Comité d'Etudes n° 15 de la CEI: Matériaux isolants.

Le texte de cette norme est issu des documents suivants:

DJS	Rapport de vote
15A(BC)59	15A(BC)62

Le rapport de vote indiqué dans le tableau ci-dessus donne toute information sur le vote ayant abouti à l'approbation de cette norme.

INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION

**DETERMINATION OF HEATS AND TEMPERATURES
OF MELTING AND CRYSTALLIZATION
OF ELECTRICAL INSULATING MATERIALS
BY DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY**

FOREWORD

- 1) The formal decisions or agreements of the IEC on technical matters, prepared by Technical Committees on which all the National Committees having a special interest therein are represented, express, as nearly as possible, an international consensus of opinion on the subjects dealt with.
- 2) They have the form of recommendations for international use and they are accepted by the National Committees in that sense.
- 3) In order to promote international unification, the IEC expresses the wish that all National Committees should adopt the text of the IEC recommendation for their national rules in so far as national conditions will permit. Any divergence between the IEC recommendation and the corresponding national rules should, as far as possible, be clearly indicated in the latter.

This International Standard has been prepared by Sub-Committee 15A: Short-time tests, of IEC Technical Committee No. 15: Insulating materials.

The text of this standard is based on the following documents:

DIS	Report on Voting
15A(CO)59	15A(CO)62

Full information on the voting for the approval of this standard can be found in the Voting Report indicated in the above table.

DÉTERMINATION DES CHALEURS ET TEMPÉRATURES DE FUSION ET DE CRISTALLISATION DES MATÉRIAUX ISOLANTS ÉLECTRIQUES PAR EXPLORATION CALORIMÉTRIQUE COMPARATIVE

1 Domaine d'application

1.1 La présente méthode traite de la détermination des chaleurs et températures de fusion et de cristallisation des matériaux isolants électriques par exploration calorimétrique comparative.

1.2 La plage caractéristique des températures d'essai s'étend de $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $+500\text{ }^{\circ}\text{C}$. La plage de température peut être élargie en fonction de l'appareillage utilisé.

1.3 La méthode d'essai s'applique généralement aux matériaux thermiquement stables dont le comportement endothermique et exothermique est parfaitement défini.

2 Définitions

Exploration calorimétrique comparative (ECC): On appelle ainsi la technique qui consiste à mesurer la différence des apports d'énergie à un matériau-échantillon, appelé "échantillon" dans la suite du texte, et à un matériau de référence en fonction de la température, alors qu'ils sont soumis à des essais thermiques programmés en température.

NOTE - Dans cette norme les termes de "chaleur", de "chaleur de fusion" et de "chaleur de cristallisation" utilisés tout au long du texte, sont respectivement considérés comme équivalents aux expressions "enthalpie", "enthalpie de fusion", et "enthalpie de cristallisation".

3 Intérêt de la méthode

3.1 L'exploration calorimétrique comparative constitue une méthode rapide de détermination des modifications d'enthalpie, qui accompagnent les changements d'état de premier ordre des matériaux.

3.2 Cet essai est utile pour le contrôle de qualité, pour l'approbation de spécifications et la recherche.

4 Méthode d'essai

La méthode utilisée consiste à chauffer (ou refroidir) l'échantillon en la soumettant à des variations de température et à une atmosphère ambiante programmées, jusqu'à obtention de la fusion ou de la cristallisation. La différence des débits de chaleur constatée entre l'échantillon et le matériau de référence, due aux échanges d'énergie au sein des matériaux, est contrôlée en permanence et enregistrée comme une fonction de la température.

DETERMINATION OF HEATS AND TEMPERATURES OF MELTING AND CRYSTALLIZATION OF ELECTRICAL INSULATING MATERIALS BY DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY

1 Scope

1.1 This method covers the determination of heats and temperatures of melting and crystallization of electrical insulating materials by differential scanning calorimetry.

1.2 The typical operating temperature range extends from $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $+500\text{ }^{\circ}\text{C}$. The temperature range can be extended depending upon the instrumentation used.

1.3 The method is generally applicable to thermally stable materials with well-defined exothermic and endothermic behaviour.

2 Definitions

Differential scanning calorimetry (DSC): A technique in which the difference in energy inputs into a test material, referred to as "test specimen" throughout the text, and a reference material is measured as a function of temperature while the test specimen and the reference material are subjected to a controlled temperature programme.

NOTE - In this standard the terms "heat", "heat of fusion" and "heat of crystallization" used throughout the text are taken to be equivalent to the phrases "enthalpy", "enthalpy of fusion" and "enthalpy of crystallization", respectively.

3 Significance

3.1 Differential scanning calorimetry provides a rapid method for the determination of enthalpic changes accompanying first order transitions of materials.

3.2 This test is useful for quality assurance, specification acceptance, and research.

4 Test method

The method consists of heating (or cooling) the test specimen at a controlled rate in a controlled atmosphere through the region of melting (or crystallization). The difference in heat flow between the test specimen and the reference material due to energy changes in the material is continuously monitored and recorded as a function of temperature. A transition is marked by the absorption (or release) of energy by the test specimen

L'absorption ou le dégagement d'énergie par l'éprouvette signale le changement d'état du matériau, et se traduit par un pic endothermique ou exothermique sur la courbe représentative en fonction de la température. L'intégration de la partie de courbe au niveau du pic enregistrée comme fonction du temps permet de calculer l'énergie de changement d'état. Le repérage en abscisse du changement d'état fournit la température recherchée.

5 Paramètres d'influence

La masse des éprouvettes qui dégagent des matières volatiles quand on les chauffe est modifiée; il en résulte que l'essai peut ne plus avoir de sens.

6 Précautions

6.1 La mise en application de la présente norme peut comporter des dangers dus à la nature des matériaux, au processus opératoire et à l'appareillage utilisé. Il est de la responsabilité de celui qui utilise cette norme de prendre les mesures de sécurité qui s'imposent et de déterminer la possibilité de mettre en pratique une réglementation restrictive avant utilisation.

6.2 Des dégagements d'effluents toxiques ou (et) corrosifs peuvent se produire quand les matériaux sont chauffés. Ils peuvent être dangereux tant pour le personnel que pour l'appareillage.

7 Appareillage

7.1 Un calorimètre d'exploration comparative. Les caractéristiques demandées sont:

- a) une capacité de chauffage ou de refroidissement permettant des variations de température allant jusqu'à 20 K/min;
- b) l'enregistrement automatique des différences de débits de chaleur, constatées entre le matériau de référence et l'éprouvette;
- c) une sensibilité en mesure des débits de chaleur de l'ordre de ± 1 %;
- d) une précision de ± 1 % sur toute la plage de base de temps du graphique (0,1 à 2,0 min/cm ou 10,0 à 0,5 cm/min);
- e) une sensibilité en température suffisante, pour fournir une lecture de température d'éprouvette à $\pm 0,1$ K;
- f) une plage préférentielle de température de fonctionnement allant de -100 °C à $+500$ °C.

7.2 Un planimètre, ou un appareillage de mesure d'aire équivalent, de précision égale à $\pm 0,1$ %.

7.3 Des récipients pour éprouvettes, de comportement chimiquement neutre vis-à-vis du matériau essayé dans la plage de température prescrite, soit en aluminium, soit en tout autre matériau de haute conductivité thermique.

resulting in a corresponding endothermic (or exothermic) peak in the heating (or cooling) curve. Integration of the recorded peak area as a function of time results in a measurement of the energy of the transition. Observation of the position of the transition on the temperature axis provides the necessary temperature information.

5 Interference

Test specimens that release volatiles on heating will change mass and this may invalidate the test.

6 Precautions

6.1 This standard may involve the use of hazardous materials, operations and equipment. It is the responsibility of whoever uses this standard to establish appropriate safety practices and to determine the applicability of regulatory limitations prior to use.

6.2 Toxic or corrosive effluents, or both, may be released when heating the materials and could be harmful to the personnel or apparatus.

7 Apparatus

7.1 Differential scanning calorimeter having the following performance:

- a) heating or cooling rate up to 20 K/min;
- b) automatic recording of differential heat flow between the test specimen and the reference material;
- c) heat flow sensitivity to provide an accuracy of ± 1 %;
- d) time base precision of ± 1 % over the time base range from 0,1 to 2,0 min/cm (10,0 to 0,5 cm/min) of chart;
- e) temperature sensitivity sufficient to provide a specimen temperature accurate to at least $\pm 0,1$ K;
- f) preferred operating range of -100 °C to $+500$ °C.

7.2 Planimeter, or other means of area measurement with an accuracy and precision of $\pm 0,1$ %.

7.3 Specimen holders, inert to the material being tested over the prescribed temperature range, composed of aluminium or other material of high thermal conductivity.

7.4 De l'azote (de pureté au moins égale à 99,9 %), ou tout autre gaz inerte, pour les opérations de purge. Le point de rosée du gaz sélectionné doit être inférieur à la température de fonctionnement la plus basse.

7.5 Une balance de précision, de capacité supérieure à 15 mg, permettant des pesées à 0,01 mg près.

8 Échantillonnage

8.1 Les éprouvettes doivent être représentatives du matériau dès lors qu'on n'en utilise que de petites quantités.

8.2 Les éprouvettes de matériau en granulés ou en poudre doivent provenir de différentes parties d'un lot. Elles doivent être intimement mélangées pour garantir la représentativité de l'éprouvette destinée aux mesures. Les matériaux à forte granularité doivent être broyés afin de réduire la dimension des grains et d'obtenir un mélange plus homogène.

Les éprouvettes moulées ou en boulettes doivent être coupées avec un microtome, une lame de rasoir, un poinçon hypodermique, un emporte-pièce à papier ou un perce-bouchon à une dimension appropriée, une épaisseur, un diamètre ou une longueur qui corresponde le mieux au support de l'éprouvette et se rapproche du poids désiré pour la suite de l'essai.

Pour les éprouvettes sous forme de films ou de feuilles plus minces que 0,04 mm, couper des bandes s'adaptant aux tubes à essais ou étamper des rondelles si on utilise des capsules circulaires.

NOTE - Le fait de mouler des matériaux granulés durs pour réduire leur taille peut réduire leur cristallinité, ce qui influera sur la transition de fusion.

8.3 Sauf spécification contraire, les éprouvettes sont soumises aux essais à l'état de livraison. Si un traitement thermique quelconque a été appliqué à l'éprouvette avant analyse, il convient de noter ce traitement dans le procès-verbal d'essai. En outre, enregistrer la perte de masse résultant de ce traitement. Les mesures ne sont valables que si le conditionnement a été mené avec précision et que les détails ont été notés.

9 Étalonnage

9.1 L'étalonnage du débit de chaleur, de la base de temps et de l'échelle des températures sur le calorimètre se fait en respectant les méthodes préconisées par le fabricant de celui-ci, et avec les taux de variation en température, le gaz de purge et un débit de ce gaz, identiques à ceux qui seront utilisés pour les éprouvettes. Cet étalonnage se fera avec une ou plusieurs des substances suivantes dont la pureté sera d'au moins 99,9 % dans la plage de température considérée. Pour les plages de températures qui se rapportent à de nombreuses applications, les matériaux de référence suivants peuvent être utilisés.

7.4 Dry nitrogen (at least 99,9 % pure) or other inert gas supply for purging purposes. The dew point of the selected gas shall be below the lowest operating temperature.

7.5 Analytical balance, with a capacity greater than 15 mg, accurate to the nearest 0,01 mg.

8 Sampling

8.1 Since small quantities of materials are used, it is essential that test specimens be representative of the material.

8.2 Test specimens of powdered or granular materials shall be prepared by removing portions from various parts of the batch. These shall be mixed thoroughly to ensure a representative test specimen for the determination. Coarse granular materials shall be ground to reduce their size and achieve a more uniform mixture.

Moulded or pelleted test specimens shall be cut with a microtome, razor blade, hypodermic punch, paper punch or cork borer to appropriate size, in a thickness or diameter and length that will best fit the specimen holder and will approximate the desired weight in the subsequent procedure.

For film or sheet specimens thinner than 0,04 mm, slivers shall be cut to fit the test tubes or punch disks, if circular sample pans are used.

NOTE - Grinding coarse granular materials to reduce their size can reduce crystallinity, which will affect the melt transition.

8.3 Unless otherwise specified, test specimens are measured as received. If some heat treatment is applied to the sample prior to analysis, this treatment should be noted in the report. If some heat treatment is applied, record any mass loss as a result of that treatment. The measurements are only valid if the conditioning is precisely undertaken and the details recorded.

9 Calibration

9.1 Using the same heating rate, purge gas, and purge gas flow rate to be used for specimens, calibrate the heat flow, time base, and temperature axis of the instrument using the instrument manufacturer's procedures with one or more of the following substances having at least 99,9 % purity. For a temperature range covering many applications, the following reference materials may be used.

Matériaux de référence	Température de fusion (°C)	Chaleur de fusion (J/g)
Acide benzoïque ¹⁾	122,4	147,3
Indium ^{2) 3)}	156,6	28,42 ± 0,36
Etain ^{2) 3)}	232,0	59,2 ± 1,8
Plomb ^{2) 3)}	327,5	23,16 ± 0,30
Zinc ^{2) 3)}	419,6	112,0 ± 1,6

La température de début de fusion T_0 est prise comme température de fusion (voir figure 3).

9.2 La décomposition de certains matériaux utilisés pour l'étalonnage, comme l'acide benzoïque, peut se produire à des températures supérieures à la température de fusion. Ne recourir qu'à des éprouvettes n'ayant pas encore servi pour chaque analyse de ces matériaux.

NOTE - La pression de sublimation de l'acide benzoïque est telle que l'encapsulation de l'éprouvette dans son scellé est nécessaire.

10 Mode opératoire

10.1 Peser une éprouvette de 10 mg ± 2 mg à 0,01 mg près dans un récipient-éprouvette propre.

NOTE - Pour des matériaux pleins ou renforcés il peut être suffisant d'augmenter le poids de l'éprouvette, en particulier lorsque la matrice polymère semicristalline a une chaleur de fusion basse.

10.2 Sceller le couvercle du récipient-éprouvette dans les conditions ambiantes, en veillant à réduire le plus possible l'espace libre entre l'éprouvette et le couvercle.

NOTE - Pour les essais de matériaux réagissant à l'oxygène, il est primordial de sceller le récipient-éprouvette sous azote ou tout autre gaz inerte. De l'oxygène ou de l'air piégé dans le récipient-éprouvette peut donner lieu à des résultats différents de ceux obtenus pour des matériaux réagissant fortement à l'oxygène.

10.3 Placer l'éprouvette dans la chambre de l'appareil. Purger la chambre avec de l'azote sec (ou tout autre gaz inerte prévu à cet effet), en respectant le débit préconisé par le fabricant de l'appareil. Des débits de 10 ml/min à 50 ml/min sont habituels.

10.4 Choisir une plage de mesure de débit de chaleur sur l'enregistreur, qui permette des amplitudes d'enregistrement comprises entre 25 % et 95 % de l'étendue de cette plage.

NOTE - Un essai préliminaire sur une éprouvette similaire peut fournir ce renseignement.

1) Stull, D.R. et al., *The Chemical Thermodynamic of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, Inc., New York, N.Y., 1969.

2) Rossini, F.O., *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 22, 1970, page 557.

3) Hultgren, R.R. et al., *Selected Values of Thermodynamic Properties of the Elements*, John Wiley & Sons, Inc., New York, N.Y., 1973.

Reference material	Melting temperature (°C)	Heat of fusion (J/g)
Benzoic acid ¹⁾	122,4	147,3
Indium ^{2) 3)}	156,6	28,42 ± 0,36
Tin ^{2) 3)}	232,0	59,2 ± 1,8
Lead ^{2) 3)}	327,5	23,16 ± 0,30
Zinc ^{2) 3)}	419,6	112,0 ± 1,6

The extrapolated onset T_g (see figure 3) is taken as the melting temperature.

9.2 The decomposition of some calibration materials, such as benzoic acid, may occur above the melting temperature. For such materials, a fresh test specimen shall be used for each analysis.

NOTE - The sublimation pressure of benzoic acid requires that it be encapsulated in a sealed specimen holder.

10 Procedure

10.1 Into a clean specimen holder, weigh 10 mg ± 2 mg of a test specimen to an accuracy of 0,01 mg.

NOTE - For filled or reinforced materials it can be adequate to increase the weight of the test specimen, especially when the semicrystalline polymer matrix has a low heat of fusion.

10.2 Seal the specimen holder with a lid under ambient conditions, minimizing the free space between the test specimen and the lid as much as possible.

NOTE - When oxygen sensitive materials are to be tested, it is essential to seal the specimen holder under nitrogen or any other inert gas. Entrapped oxygen or air in the sample holder can induce different results from those materials that are very sensitive to oxygen.

10.3 Load the test specimen into the instrument chamber. Purge the chamber with dry nitrogen (or other inert purge gas) at a rate recommended by the manufacturer of the instrument. Typical rates are in the range of 10 ml/min to 50 ml/min.

10.4 Select appropriate heat flow axis sensitivity on the recorder to yield a 25 % to 95 % deflection of the recorder.

NOTE - Pre-analysis on a similar test specimen may be run to provide this information.

1) Stull, D.R. et al., *The Chemical Thermodynamic of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, Inc., New York, N.Y., 1969.

2) Rossini, F.O., *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 22, 1970, page 557.

3) Hultgren, R.R. et al., *Selected Values of Thermodynamic Properties of the Elements*, John Wiley & Sons, Inc., New York, N.Y., 1973.

10.5 Choisir des plages de mesure du temps et de la température sur l'enregistreur, de telle façon que la représentation graphique des fonctions endothermique ou exothermique (selon qu'il y a fusion ou cristallisation) enveloppe une surface de 30 cm² à 60 cm².

NOTE - Les mesures relatives aux débits de chaleur s'obtiennent toujours à partir de l'intégration de la zone du pic de ces fonctions, considérées comme fonction du temps. Cependant les mesures de température de changement d'état sont déterminées comme une fonction de la température, en abscisse. De nombreux appareils d'analyse thermique modernes disposent d'une programmation qui permet des mesures simultanées.

Quand les mesures simultanées ne sont pas possibles, deux essais doivent être effectués pour obtenir à la fois la température de changement d'état et les données relatives à la chaleur.

10.6 L'éprouvette peut être portée rapidement, puis maintenue pour des raisons de stabilisation à une température inférieure d'environ 50 K à la température de fusion. Ensuite on adapte au taux d'élévation de température prescrit.

NOTE - Si l'on commence l'exploration à 50 K au-dessous du point de fusion, le pourcentage de la cristallinité ainsi que la taille des cristaux risquent d'être modifiés. Cela aura une incidence sur la transition de fusion.

10.7 Chauffer l'éprouvette en respectant une croissance en température de 10 K/min $\pm$ 1 K/min jusqu'à ce que la représentation graphique retrouve son tracé original rectiligne après changement d'état. Une croissance différente de la température peut être utilisée, mais elle doit être mentionnée dans le procès-verbal d'essai. Enregistrer la courbe calorifique qui se rapporte à l'essai.

10.8 Maintenir l'éprouvette à cette température pendant 2 min, ou pendant une durée différente qui devra être mentionnée dans le procès-verbal d'essai.

10.9 Refroidir l'éprouvette en respectant une décroissance de température de 10 K/min $\pm$ 1 K/min jusqu'à ce que la représentation graphique retrouve son tracé original rectiligne après la phase de cristallisation. Un rythme différent de refroidissement est possible mais il doit être mentionné dans le procès-verbal d'essai.

10.10 Quand l'exploration calorimétrique est achevée, procéder à une nouvelle pesée de l'éprouvette et à son examen visuel pour déceler éventuellement des traces de réaction chimique avec le récipient. Puis éliminer l'éprouvette. Si les pertes en masse dépassent 1 % de la masse initiale, ou s'il apparaît qu'il y a eu une réaction avec le récipient-éprouvette, les résultats ne seront pas acceptés.

10.11 Il convient de procéder à des essais en double, sur des éprouvettes différentes et de retenir la moyenne des résultats pour les températures et chaleurs de fusion ou de cristallisation.

11 Calculs

11.1 Calcul de la chaleur de fusion et (ou) de la chaleur de cristallisation

11.1.1 Sur la représentation graphique établie en fonction du temps, rétablir en traçant une droite, la continuité des tracés quasi rectilignes de la courbe endothermique de fusion ou exothermique de cristallisation entre les points où la représentation graphique s'écarte de ce tracé (voir figures 1 et 2).

10.5 Select the appropriate scales for the time and temperature on the recorder to yield an area of 30 cm² to 60 cm² under the fusion endotherm (or crystallization exotherm).

NOTE - Heat flow measurements are always made by integrating the peak area as a function of time. Transition temperatures, however, are measured as a function of temperature on the X axis. Many modern thermal analysis instruments contain computer data analysis which permits these measurements to be made simultaneously.

If a simultaneous measurement is not possible, two experiments shall be performed to obtain both transition temperature and heat information.

10.6 The test specimen may be heated rapidly to approximately 50 K below the melting temperature and allowed to equilibrate. Then adjust to the prescribed rate of temperature rise.

NOTE - Starting the scan 50 K below the melting-point can cause changes in the per cent crystallinity and in the crystallite size. This will affect the melting transition.

10.7 Heat the test specimen at 10 K/min $\pm$ 1 K/min through the endotherm until a baseline is re-established above the melting endotherm. Other heating rates may be used but shall be noted in the report. Record the accompanying thermal curve.

10.8 Hold the test specimen at this temperature for 2 min. Other periods may be used, but must be noted in the report.

10.9 Cool the test specimen at 10 K/min $\pm$ 1 K/min until a baseline is re-established below the crystallization exotherm. Other cooling rates may be used, but shall be noted in the report.

10.10 Re-weigh the test specimen after completion of the scanning and open to examine visually the test specimen for evidence of any reaction, then discard. Do not accept the data if mass losses exceed 1 % of the original mass or if there is evidence of reaction with the specimen holder.

10.11 Duplicate determinations should be made on different test specimens and the mean value for temperatures and heats of fusion (and/or crystallization) reported.

11 Calculations

11.1 *Calculation of heat of fusion and/or crystallization*

11.1.1 On the time-based curve, construct a baseline by connecting the two points of the curve at which the melting endotherm (or crystallization exotherm) deviates from the relatively straight baseline (see figures 1 and 2).

NOTE - Par suite des différences de capacités thermiques spécifiques entre les phases amorphe et cristallisée du matériau et des différences de la fonction de température de ces capacités, les deux parties linéaires de la droite de base peuvent ne pas se raccorder. Il convient, dans ce cas, de recourir à une courbe de raccordement continue pour relier les parties linéaires constituant une interpolation de la droite de base, ce qui se fait automatiquement avec les appareils à plage d'intégration incorporée.

11.1.2 Mesurer la surface de l'aire comprise entre cette droite de continuité et la courbe de pic. Retenir la valeur moyenne de trois mesures successives pour les calculs.

NOTE - Une seule mesure est nécessaire pour cette aire, si le calcul d'intégration de l'aire est réalisé par ordinateur.

11.1.3 Calculer la chaleur de fusion (ou de cristallisation) selon la formule suivante:

$$H = (ABT/W) (H_s W_s / A_s T_s B_s)$$

où:

H est la chaleur de fusion (ou de cristallisation) de l'éprouvette, J/g

H_s est la chaleur de fusion (ou de cristallisation) du matériau de référence, J/g

A est l'aire de la zone du pic de changement d'état sous-tendue par la courbe exothermique (ou endothermique) de l'éprouvette, cm²

A_s est l'aire de la zone du pic de changement d'état sous-tendue par la courbe exothermique (ou endothermique) du matériau de référence, cm²

B est l'échelle de temps utilisée pour l'essai sur l'éprouvette, min/cm

B_s est l'échelle de temps utilisée pour l'essai sur le matériau de référence, min/cm

W est la masse de l'éprouvette, mg

W_s est la masse du matériau de référence, mg

T est la sensibilité d'enregistrement en débit de chaleur retenue pour l'éprouvette, mW/cm

T_s est la sensibilité d'enregistrement en débit de chaleur retenue pour le matériau de référence, mW/cm

11.2 Calcul du degré de cristallinité

Si la valeur de la chaleur de fusion est connue pour un matériau cristallin à 100 %, la valeur du pourcentage de cristallinité peut être déterminée comme suit:

$$DC = \frac{H}{H_{100}} \times 100$$

NOTE - Due to differences in the specific heat capacity of the crystalline and the amorphous phase of the material, and differences in the temperature dependence of these capacities, the two linear parts of the baseline may not fall in extension of each other. In such cases a smooth curve connecting the linear parts shall be used as the interpolated part of the baseline. In some instruments with built-in area integration this is done automatically.

11.1.2 Measure the area under the fusion endotherm (or crystallization exotherm). Measure the area three times and use the average for calculation.

NOTE - If electronic or computer means of area integration are used, the area need be determined only once.

11.1.3 Calculate the heat of fusion (or crystallization) as follows:

$$H = (ABT/W) (H_s W_s / A_s T_s B_s)$$

where:

H is the heat of fusion (or crystallization) of the test specimen, J/g

H_s is the heat of fusion (or crystallization) of the reference material, J/g

A is the area defined by the melting endothermic peak (or crystallization exothermic peak) of the time base curve and the extrapolated base line for the test specimen, cm²

A_s is the area defined by the melting endothermic peak (or crystallization exothermic peak) of the time base curve and the extrapolated base line for the reference material, cm²

B is the time scale used for the test specimen, min/cm

B_s is the time scale used for the reference material, min/cm

W is the mass of the test specimen, mg

W_s is the mass of the reference material, mg

T is the heat flow axis sensitivity used for the test specimen, mW/cm

T_s is the heat flow axis sensitivity used for the reference material, mW/cm.

11.2 Calculation of degree of crystallinity

If the value for the heat of fusion of 100 % crystalline material is known, then a value for per cent crystallinity may be calculated as follows:

$$DC = \frac{H}{H_{100}} \times 100$$

où:

DC est le degré de cristallinité, %

H est la température de fusion de l'éprouvette, J/g

H_{100} est la température de fusion d'un matériau cristallin à 100 %, J/g

11.3 Calcul des températures de changement d'état

A partir de la courbe établie en fonction de la température, calculer les températures de changement d'état, T_g , T_p , T_n et T_c (voir les figures 3 et 4). Dans le cas où elles sont observées, reporter deux valeurs de T_p ou T_c

où:

T_g est la température de début de fusion obtenue par extrapolation, °C

T_p est la température correspondant au pic de fusion, °C

T_n est la température de début de cristallisation obtenue par extrapolation (apparition de germes cristallins), °C

T_c est la température de cristallisation, °C

NOTES

- 1 La température réelle affichée sur l'axe des températures diffère selon l'appareil utilisé. Par exemple, la température d'éprouvette, la température de programmation et la moyenne des deux. Se reporter aux instructions du fabricant de l'appareillage particulier utilisé pour mesurer la température requise à l'endroit considéré.
- 2 Certaines éprouvettes pouvant cristalliser à des niveaux de surfusion variables, il convient de déterminer l'allure et la température de cristallisation en faisant un essai préalable. En général, les températures de cristallisation sont très utiles dans le cas des polymères qui présentent suffisamment de zones de formation de germes cristallins pour des mesures répétitives de température de cristallisation; toutefois, il est essentiel de contrôler de près les conditions de fusion (température et temps).

11.4 Les résultats doivent être rapportés sous la forme de valeurs moyennes obtenues à partir d'une détermination en double sur une éprouvette différente.

12 Procès-verbal d'essai

Le procès-verbal d'essai doit comprendre:

12.1 La désignation et la description complètes du matériau soumis aux essais, y compris sa provenance et la référence du fabricant.

12.2 La description de l'appareillage utilisé pour l'essai.

12.3 La forme de l'éprouvette, sa méthode de préparation et tout prétraitement auquel elle a été soumise.