

# ISO

ORGANISATION INTERNATIONALE DE NORMALISATION

## RECOMMANDATION ISO

### R 182

MATIÈRES PLASTIQUES

DÉTERMINATION DE LA STABILITÉ THERMIQUE  
PAR DÉGAGEMENT DE CHLORURE D'HYDROGÈNE DU POLYCHLORURE DE VINYLE  
DES COPOLYMÈRES APPARENTÉS ET DES COMPOSITIONS DONT ILS SONT LA BASE

2<sup>ème</sup> ÉDITION

Juin 1970

Cette deuxième édition annule et remplace la première édition

#### 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 182, *Détermination de la stabilité thermique du polychlorure de vinyle, des copolymères apparentés et de leurs composés par la méthode au rouge Congo*, a été élaborée par le Comité Technique ISO/TC 61, *Matières plastiques*, dont le Secrétariat est assuré par l'American National Standards Institute (ANSI).

Les travaux relatifs à cette question aboutirent à l'adoption du Projet de Recommandation ISO N° 216, qui fut soumis, en mai 1959, à tous les Comités Membres de l'ISO. Il fut approuvé par 22 Comités Membres. Un Comité Membre (France) se déclara opposé à l'approbation du Projet.

Ce Projet de Recommandation ISO fut alors soumis par correspondance au Conseil de l'ISO qui décida, en février 1961, de l'accepter comme RECOMMANDATION ISO.

## HISTORIQUE RELATIF A LA 2<sup>ème</sup> EDITION

En 1964, le Secrétariat ISO/TC 61 décida de préparer un projet de méthode réunissant la méthode au rouge Congo et la méthode au pH, et un Projet de Recommandation ISO (N° 1301) fut adopté en vue de la révision de la Recommandation ISO/R 182-1961.

En juillet 1967, ce Projet de Recommandation fut soumis à l'enquête de tous les Comités Membres et fut approuvé, sous réserve de quelques modifications d'ordre rédactionnel, par les Comités Membres suivants :

Afrique du Sud, Rép. d'	Espagne	Pologne
Allemagne	France	R.A.U.
Argentine	Hongrie	Roumanie
Australie	Inde	Royaume-Uni
Autriche	Iran	Suède
Belgique	Israël	Suisse
Bulgarie	Italie	Tchécoslovaquie
Canada	Japon	Turquie
Chili	Nouvelle-Zélande	U.R.S.S.
Colombie	Pays-Bas	U.S.A.

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

Ce Projet de Recommandation fut alors soumis par correspondance au Conseil de l'ISO qui décida de l'accepter comme deuxième édition de la Recommandation ISO/R 182-1961, dont le titre est modifié comme suit : *Matières plastiques – Détermination de la stabilité thermique par dégagement de chlorure d'hydrogène du polychlorure de vinyle, des copolymères apparentés et des compositions dont ils sont la base.*

La présente édition (2<sup>ème</sup> édition) annule et remplace la première édition de la Recommandation ISO/R 182-1961.

## MATIÈRES PLASTIQUES

## DÉTERMINATION DE LA STABILITÉ THERMIQUE

PAR DÉGAGEMENT DE CHLORURE D'HYDROGÈNE DU POLYCHLORURE DE VINYLE  
DES COPOLYMÈRES APPARENTÉS ET DES COMPOSITIONS DONT ILS SONT LA BASE

## 1. OBJET

La présente Recommandation ISO décrit deux méthodes de détermination de la stabilité thermique du polychlorure de vinyle et des copolymères apparentés ainsi que de leurs composés :

- A : la méthode au rouge Congo;
- B : la méthode au pH.

Chacune de ces deux méthodes permet de déterminer la stabilité thermique par la mesure du dégagement de chlorure d'hydrogène du polychlorure de vinyle et des polymères et copolymères chlorés, ainsi que des compositions dont ils sont la base en général, lorsqu'ils sont portés à une température élevée, pour extrusion, moulage, calandrage et autres opérations.

Le choix de la méthode à utiliser doit faire l'objet d'un accord préalable entre l'acheteur et le vendeur. La méthode au rouge Congo est simple et rapide, mais donne seulement une valeur, et nécessite en outre la présence constante de l'opérateur. La méthode au pH permet l'utilisation d'appareils enregistreurs et fournit plus d'informations.

Dans certaines circonstances, d'autres essais peuvent également être envisagés, par exemple le malaxage sur cylindres.

## 2. DÉFINITION

Par *stabilité thermique* ou *vie thermique* d'une composition à base de polymères ou copolymères du chlorure de vinyle, on entend le temps, en minutes, depuis l'instant auquel le produit est exposé à une température donnée dans un milieu donné, jusqu'au premier signe de décomposition qui puisse être observé. Le signe de décomposition choisi est basé sur le dégagement de chlorure d'hydrogène.

## 3. PRINCIPE

## 3.1 Méthode au rouge Congo

Chauffage de la prise d'essai à l'air libre, à la température recommandée pour la matière soumise à l'essai.

Mesurage de l'intervalle de temps nécessaire pour que le dégagement de chlorure d'hydrogène entraîne le changement de couleur du rouge au bleu d'un papier au rouge Congo placé au-dessus de la prise d'essai.

## 3.2 Méthode au pH

Chauffage de la prise d'essai dans un courant gazeux, à la température recommandée pour la matière soumise à l'essai. Le chlorure d'hydrogène qui se dégage est recueilli dans une cellule de mesure du pH.

Mesurage du temps nécessaire pour que le dégagement de chlorure d'hydrogène entraîne une diminution du pH, jusqu'à une valeur correspondant au changement de couleur du rouge au bleu du papier au rouge Congo.

## NOTES

1. L'air est un milieu gazeux convenable si des effets d'oxydation sont impliqués dans la transformation, par exemple, dans le malaxage sur rouleaux et dans le calandrage. D'autre part, si les effets d'oxydation sont à peu près exclus du processus, comme par exemple dans le moulage par extrusion et injection, un gaz inerte tel que l'azote peut alors être employé.
2. La différence essentielle entre les deux méthodes réside dans le fait que la mesure est faite à l'air libre dans la méthode du rouge Congo, et dans un courant gazeux, qui n'est pas nécessairement de l'air, dans la méthode au pH.

#### 4. SIGNIFICATION DE L'ESSAI

- 4.1 La décomposition thermique du polychlorure de vinyle est une réaction très complexe qui, dans les compositions vinyliques, est grandement affectée par le type et la quantité de stabilisants, les autres adjuvants et le milieu gazeux. La décomposition, qui se traduit par le dégagement de chlorure d'hydrogène et par le changement de couleur et d'aspect, peut aboutir à la carbonisation partielle ou complète du produit.

Le dégagement de chlorure d'hydrogène est l'un des signes de décomposition du polychlorure de vinyle les plus importants, même s'il ne se produit pas simultanément avec la décoloration et d'autres phénomènes de dégradation.

- 4.2 Alors que la méthode au rouge Congo donne seulement une valeur, la méthode au pH fournit des informations sur la période d'induction de la décomposition thermique conduisant au dégagement de chlorure d'hydrogène sous l'influence de l'air ou d'un autre milieu gazeux. Elle donne aussi des informations sur une partie du processus ultérieur de décomposition.

#### 5. PRISES D'ESSAIS

##### 5.1 A : Méthode au rouge Congo

Une quantité suffisante de produit doit être placée dans chaque tube à essai, afin que celui-ci soit rempli sur une hauteur de 50 mm.

##### B : Méthode au pH

1,0 g de produit broyé doit être placé dans chaque tube à essai.

- 5.2 Si une composition à mouler ou extruder, sous forme de granules ou de mélange sec, ou un polymère sous forme de poudre pure doit être essayé, le produit ne nécessite aucune opération. Le plastisol doit être préparé sous forme de feuilles selon accord entre acheteur et vendeur, et traité comme indiqué au paragraphe 5.3.
- 5.3 Si la matière à étudier se présente sous forme de feuilles ou de films, elle doit être découpée en morceaux carrés de 5 à 6 mm<sup>2</sup>.

#### 6. APPAREILLAGE ET PRODUITS

L'appareillage et les produits suivants sont nécessaires (voir Fig. 1, 2 et 3) :

- 6.1 *Appareil de mesure du temps*, gradué en minutes.
- 6.2 *Bac à huile*, équipé d'un agitateur et d'un thermostat, capable de maintenir la température, à  $\pm 1$  °C près, entre 120 et 210 °C. Le bac doit être recouvert d'un écran thermique et muni de pinces susceptibles de maintenir un nombre de tubes à essais immergés à une profondeur de 50 mm pour la méthode au rouge Congo et la méthode au pH.

NOTE. — Des bacs contenant du glycol triéthylène comme liquide de chauffage sont également convenables. Un bloc de métal et d'autres appareils de chauffage peuvent également être employés, à condition qu'ils satisfassent aux exigences du paragraphe 6.2.

- 6.3 *Tubes à essais à fond aplati* ayant les dimensions suivantes :

diamètre extérieur, environ	17 mm
épaisseur de paroi	0,4 mm
longueur minimale	150 mm

Des bouchons, prévus pour les tubes de verre et cellules décrits aux paragraphes 6.4 et 6.6 sont nécessaires.

- 6.4 *Tubes en verre*, comme suit :

A : méthode au rouge Congo — *Petit tube en verre* de 2 à 3 mm de diamètre intérieur et d'environ 100 mm de longueur (voir Fig. 1).

B : méthode au pH — *Tubes en verre coudés* pour l'entrée du gaz, raccordés au tube à essai, et pour la sortie du gaz, raccordés à la cellule de mesure décrite au paragraphe 6.6 (voir Fig. 2).

### 6.5 Méthode au rouge Congo uniquement

*Bande de papier au rouge Congo* d'une largeur de 10 mm. Ce papier indicateur se prépare par immersion de bandes de papier filtre dans une solution de rouge Congo à 0,15 % dans du méthanol, suivie d'un séchage.

### 6.6 Méthode au pH uniquement

6.6.1 *Deux cellules de mesure du pH*, de 50 mm de diamètre, avec électrodes en verre et au calomel, remplies avec 60 ml de solution de chlorure de potassium 0,1 N de pH 6. Il est préférable que cette solution soit maintenue à une température constante, par exemple à  $20 \pm 1$  °C (voir Fig. 3).

6.6.2 *Appareillage* débitant un courant gazeux sec et exempt de CO<sub>2</sub>, à la vitesse de 6,0 litres par heure exactement; si désiré, le gaz peut être préalablement chauffé à la température d'essai, par exemple à 20 °C.

6.6.3 *Appareil de mesure du pH*, si possible enregistreur.

6.6.4 *Balance*, précise à  $\pm 10$  mg.

## 7. MODE OPÉRATOIRE A – MÉTHODE AU ROUGE CONGO

7.1 Placer le produit à essayer dans le tube à essai et l'agiter doucement. Veiller à ce que les particules ne forment pas une masse compacte.

7.2 Fermer le tube à essai avec un bouchon portant en son centre le petit tube en verre, avec une bande de papier rouge Congo de 30 mm de longueur et de 10 mm de largeur. La bande de papier rouge Congo doit être pliée ou enroulée à l'une de ses extrémités. L'extrémité pliée est insérée dans le tube de verre. Placer le tube de façon que le bord inférieur du papier se trouve à 25 mm au-dessus de l'échantillon.

7.3 Immerger le tube à essai ainsi préparé dans le bain d'huile porté préalablement à la température spécifiée, jusqu'au niveau de la surface supérieure de l'échantillon.

7.4 Pour chaque échantillon, effectuer au moins deux déterminations, chacune dans un tube particulier; les deux tubes doivent être immergés ensemble dans le bain d'huile.

7.5 La température recommandée est de  $180 \pm 1$  °C. D'autres températures peuvent être utilisées à condition que la durée de l'essai soit supérieure à 20 minutes et inférieure à 5 heures.

NOTE. – Une température de 200 °C est recommandée pour les produits particulièrement stables et une température de 170 °C pour les matières moins stables. La température d'essai doit être choisie en fonction des conditions de mise en oeuvre utilisées pour le produit. Ainsi, le PVC rigide, qui sera transformé par moulage par injection ou extrusion, doit subir l'essai à 200 °C dans un gaz inerte. D'un autre côté, un produit doit être soumis à l'essai à 170 °C dans l'air s'il doit être travaillé sur un broyeur à rouleaux ou une calandre. Il est préférable d'observer les températures d'essais recommandées, afin de simplifier les opérations de l'expérience et fournir une base satisfaisante en vue d'une comparaison des résultats. Les températures d'essai recommandées ne peuvent être utilisées dans tous les cas. Ainsi, des températures beaucoup plus basses sont nécessaires pour un certain nombre de copolymères, afin de simuler les conditions utilisées dans la transformation du produit.

7.6 Le temps enregistré en minutes est mesuré, pour les deux essais, depuis l'immersion du tube dans le bain d'huile chaude, jusqu'au moment où le papier indicateur montre des signes évidents du changement de couleur du rouge au bleu. Lorsque deux valeurs diffèrent de la moyenne de plus de  $\pm 10$  %, l'essai doit être répété.

7.7 Avec certains stabilisants, le changement de couleur est quelquefois lent et difficile à distinguer; dans de tels cas, deux intervalles de temps différents doivent être enregistrés, l'un correspondant au premier signe du changement de couleur du rouge au violet, et l'autre au changement permanent du violet au bleu.

## 8. MODE OPÉRATOIRE B – MÉTHODE AU pH

8.1 Placer le produit à essayer dans le tube à essai et l'agiter doucement. Veiller à ce que les particules ne forment pas une masse compacte.

8.2 Fermer le tube à essai avec un bouchon (voir Fig. 2).

- 8.3 Raccorder à l'arrivée du gaz, faire circuler le gaz pendant une minute au moins, puis raccorder à la cellule de mesure.
- 8.4 Immerger le tube à essai ainsi préparé à une profondeur de 50 mm dans le bain d'huile, porté préalablement à la température donnée.
- 8.5 Pour chaque échantillon, effectuer au moins deux déterminations, les deux tubes étant immergés de préférence ensemble dans le bain d'huile.
- 8.6 La température recommandée est de  $180 \pm 1$  °C. D'autres températures peuvent être utilisées, à condition que la durée de l'essai soit supérieure à 20 minutes et inférieure à 5 heures. L'intervalle de temps séparant les mesures du pH doit être choisi en fonction de la décomposition de l'éprouvette. Tracer une courbe donnant les valeurs du pH obtenues en fonction du temps.
- 8.7 Mesurer le temps, en minutes, depuis l'immersion du tube dans le bain, jusqu'à ce qu'un pH de  $3,9 \pm 0,1$  soit atteint. Si les deux valeurs diffèrent de la moyenne de plus de  $\pm 10$  %, répéter l'essai. Une autre valeur du pH peut être spécifiée si la spécification relative au matériau en question l'exige, ou après accord entre les deux parties.

## 9. EXPRESSION DES RÉSULTATS

La stabilité thermique est exprimée par le temps écoulé en minutes, depuis l'immersion du tube contenant la prise d'essai dans le bac à huile, jusqu'au changement de coloration du papier indicateur (méthode A) ou jusqu'à ce qu'un pH de  $3,9 \pm 0,1$ , ou un autre pH spécifié (méthode B) soit atteint.

## 10 PROCÈS-VERBAL D'ESSAI

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

- a) la méthode utilisée;
- b) l'identification complète du produit essayé et, si requis, sa composition et le traitement thermique appliqué pendant la préparation des éprouvettes;
- c) la température d'essai;
- d) méthode au pH uniquement : la nature du milieu gazeux et la température de la solution dans la cellule de mesure;
- e) les résultats obtenus; dans le cas d'un changement de couleur lent, pour la méthode au rouge Congo, les deux intervalles de temps obtenus comme indiqué au paragraphe 7.7 doivent être enregistrés.
- f) la date de l'essai.

