

NORME
INTERNATIONALE

ISO
182-4

Première édition
1993-04-01

**Plastiques — Détermination de la
tendance des compositions à base
d'homopolymères et copolymères du
chlorure de vinyle à dégager du chlorure
d'hydrogène et éventuellement d'autres
produits acides à températures élevées —**

Partie 4:
Méthode potentiométrique

*Plastics — Determination of the tendency of compounds and products
based on vinyl chloride homopolymers and copolymers to evolve hydrogen
chloride and any other acidic products at elevated temperatures —*

Part 4: Potentiometric method

ISO 182-4

ISO



Numéro de référence
ISO 182-4:1993(F)

Avant-propos

L'ISO (Organisation internationale de normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (comités membres de l'ISO). L'élaboration des Normes internationales est en général confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique créé à cet effet. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO participent également aux travaux. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (CEI) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour vote. Leur publication comme Normes internationales requiert l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

La Norme internationale ISO 182-4 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 61, *Plastiques*, sous-comité SC 6, *Vieillessement et résistance aux agents chimiques et environnants*.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/20a22e82-9890-4464-8fc4-95c1993a2244/iso-182-4:1993>

Conjointement avec les trois autres parties de l'ISO 182, elle annule et remplace la Recommandation ISO/R 182:1970, dont les quatre parties de l'ISO 182 constituent une révision technique.

L'ISO 182 comprend les parties suivantes, présentées sous le titre général *Plastiques — Détermination de la tendance des compositions à base d'homopolymères et copolymères du chlorure de vinyle à dégager du chlorure d'hydrogène et éventuellement d'autres produits acides à températures élevées*:

- *Partie 1: Méthode au rouge Congo*
- *Partie 2: Méthode au pH*
- *Partie 3: Méthode conductimétrique*
- *Partie 4: Méthode potentiométrique*

Les annexes A et B de la présente partie de l'ISO 182 sont données uniquement à titre d'information.

© ISO 1993

Droits de reproduction réservés. 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.

Organisation internationale de normalisation
Case Postale 56 • CH-1211 Genève 20 • Suisse

Imprimé en Suisse

Plastiques — Détermination de la tendance des compositions à base d'homopolymères et copolymères du chlorure de vinyle à dégager du chlorure d'hydrogène et éventuellement d'autres produits acides à températures élevées —

Partie 4: Méthode potentiométrique

iTeh STANDARD PREVIEW

AVERTISSEMENT — La présente partie de l'ISO 182 peut comporter des matériaux, des opérations et un équipement à risques. Elle n'a pas pour but de répondre à tous les problèmes de sécurité associés à son utilisation. Il est de la responsabilité de l'utilisateur, qui applique la présente partie de l'ISO 182, de consulter et d'établir les mesures appropriées de sécurité et de santé et de déterminer l'applicabilité de leurs limites avant sa mise en œuvre.

1 Domaine d'application

1.1 La présente partie de l'ISO 182 prescrit une méthode pour la détermination de la stabilité thermique à températures élevées des produits et compositions à base d'homopolymères et copolymères du chlorure de vinyle (dans le texte suivant PVC), qui sont sujets à une déhydrochloruration (dégagement de chlorure d'hydrogène).

1.2 La méthode peut être utilisée comme un essai de contrôle de la qualité dans la production et la transformation des compositions de PVC. Elle peut aussi être utilisée pour la caractérisation des compositions et produits de PVC, spécialement à l'égard de l'efficacité des systèmes de stabilisation à la chaleur.

Elle est également applicable aux produits de PVC colorés, lorsqu'un essai de changement de couleur sous l'action de la chaleur n'est pas satisfaisant.

1.3 La méthode est recommandée seulement pour matériaux sous forme de compositions (compounds) ou de produits; elle peut être appliquée toutefois — le cas échéant — pour des polymères sous forme de

poudres dans des conditions appropriées, agréées entre les parties intéressées. Elle n'est pas recommandée pour les compositions sous forme de mélanges secs (dry blends), ces matériaux pouvant ne pas être suffisamment homogénéisés.

1.4 Les compositions et produits de PVC peuvent dégager, à haute température, des produits de décomposition outre le chlorure d'hydrogène. Un certain nombre de ces produits, provenant de la décomposition de quelques comonomères (tels que les esters vinyliques d'acides organiques) ou de quelques plastifiants, stabilisateurs ou autres additifs, peuvent affecter le pH ou la conductivité d'une solution aqueuse, lorsqu'il y sont absorbés. En conséquence, les résultats obtenus pour les différents produits par les méthodes ISO 182-2 et ISO 182-3, peuvent être difficilement comparables.

1.5 La présente partie de l'ISO 182 prescrit une méthode potentiométrique pour la détermination de la concentration des ions chlorures (Cl^-) dans une solution absorbante, indépendamment de la présence d'autres ions. La valeur pCl est définie comme $-\lg c_{\text{Cl}}$, où c_{Cl} est la concentration en quantité de matière des ions chlorures. La méthode est, pour cela,

recommandée en particulier pour les compositions plastifiées et les copolymères.

1.6 Cette méthode peut être appliquée aussi à d'autres matériaux qui sont sujets à un dégagement de chlorure d'hydrogène lorsqu'ils sont chauffés dans des conditions particulières prescrites dans les spécifications appropriées ou agréées entre les parties intéressées.

2 Références normatives

Les normes suivantes contiennent des dispositions qui, par suite de la référence qui en est faite, constituent des dispositions valables pour la présente partie de l'ISO 182. Au moment de la publication, les éditions indiquées étaient en vigueur. Toute norme est sujette à révision et les parties prenantes des accords fondés sur la présente partie de l'ISO 182 sont invitées à rechercher la possibilité d'appliquer les éditions les plus récentes des normes indiquées ci-après. Les membres de la CEI et de l'ISO possèdent le registre des Normes internationales en vigueur à un moment donné.

ISO 182-2:1990, *Plastiques — Détermination de la tendance des compositions à base d'homopolymères et copolymères du chlorure de vinyle à dégager du chlorure d'hydrogène et éventuellement d'autres produits acides à températures élevées — Partie 2: Méthode au pH.*

ISO 182-3:1993, *Plastiques — Détermination de la tendance des compositions à base d'homopolymères et copolymères du chlorure de vinyle à dégager du chlorure d'hydrogène et éventuellement d'autres produits acides à températures élevées — Partie 3: Méthode conductimétrique.*

ISO 565:1990, *Tamis de contrôle — Tissus métalliques, tôles métalliques perforées et feuilles électroformées — Dimensions nominales des ouvertures.*

ISO 4793:1980, *Filtres frittés de laboratoire — Échelle de porosité — Classification et désignation.*

ISO 5725:1986, *Fidélité des méthodes d'essai — Détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode d'essai normalisée par essais interlaboratoires.*

ISO 6353-2:1983, *Réactifs pour analyse chimique — Partie 2: Spécifications — Première série.*

3 Définition

Pour les besoins de la présente partie de l'ISO 182, la définition suivante s'applique.

3.1 temps de stabilité, t_s : Avec référence à une variation prédéterminée du pCl d'une solution absorbante, le temps de stabilité t_s est défini par le temps nécessaire au dégagement d'une certaine quantité de chlorure d'hydrogène, lorsqu'une masse prescrite d'une composition ou produit de PVC est maintenue à une température élevée dans les conditions données dans la présente partie de l'ISO 182.

4 Principe

Une prise d'essai de la composition ou produit de PVC est maintenue à une température donnée, dans un courant d'azote gazeux, et le chlorure d'hydrogène dégagé est absorbé par un volume donné d'une solution appropriée. La quantité de chlorure d'hydrogène dégagée est mesurée par enregistrement de la variation du pCl de la solution absorbante.

5 Réactifs et produits

Au cours de l'essai, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue selon l'ISO 6353-2.

5.1 Azote pur, contenant moins de 6 ppm O₂ et 0,1 % CO₂ en volume, et de pureté telle que, après 1 h de barbotage de l'azote dans la solution absorbante, avec un débit de 7,2 dm³/h ± 0,1 dm³/h, le pCl de l'eau reste inchangé. Avant l'entrée dans la cellule de déhydrochloruration, le gaz doit être desséché d'une façon appropriée et son débit, réglé par un robinet à aiguille, mesuré par un débitmètre approprié.

5.2 Acide chlorhydrique, solution, $c(\text{HCl}) = 0,01 \text{ mol/l}$.

5.3 Eau distillée ou déminéralisée.

5.4 Nitrate de potassium (KNO₃), sulfate de potassium (K₂SO₄) ou autres sels, pour la préparation de la solution absorbante (voir 10.4).

6 Appareillage

L'appareil général est illustré à la figure 1, qui comporte la cellule de déhydrochloruration A, réutilisable. Cette cellule peut être remplacée par la cellule B, consommable.

6.1 Cellules de déhydrochloruration.

6.1.1 Cellule A (réutilisable), ayant la forme et les dimensions décrites à la figure 2.

Un mode opératoire recommandé pour le nettoyage de cette cellule est décrit dans l'annexe A.

6.1.2 Cellule B (consommable), ayant la forme et les dimensions décrites à la figure 3.

NOTE 1 D'autres types de cellules peuvent être employés à condition de démontrer que les résultats obtenus

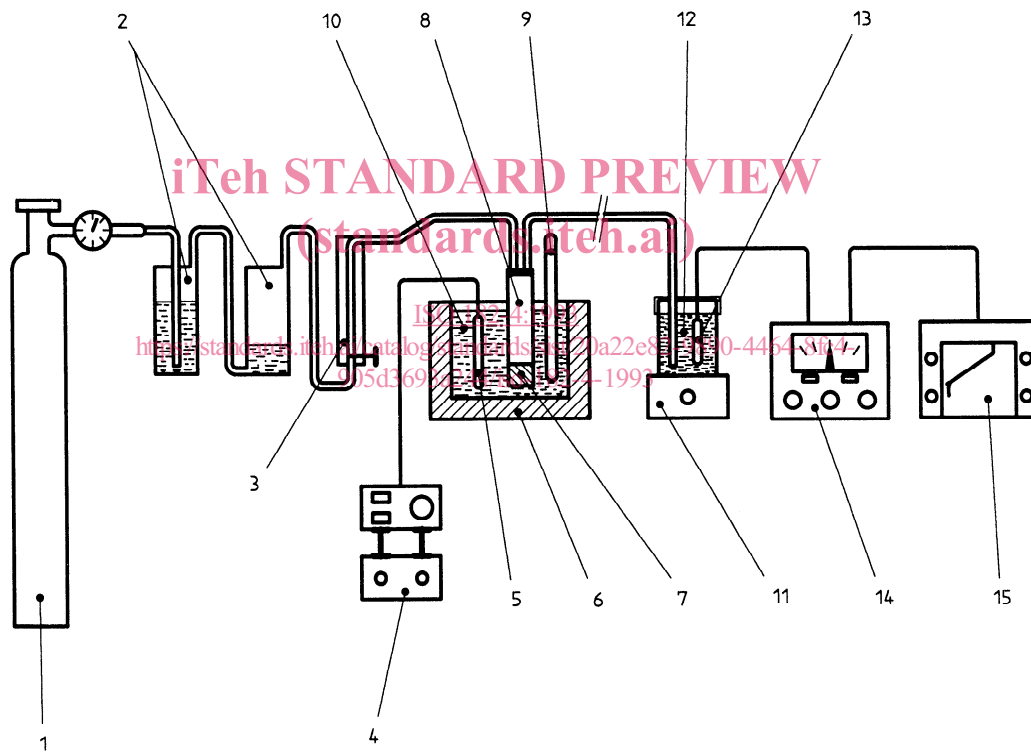
sont équivalents à ceux obtenus par l'une des cellules décrites en 6.1.1 et 6.1.2.

6.2 Support de la prise d'essai pour la cellule A.

La prise d'essai est posée sur une pastille en verre fritté poreuse (série de porosité P 100, voir ISO 4793) de 10 mm de diamètre.

Pour éviter l'encrassement des pastilles, il est conseillé de placer un tampon de laine de verre entre la prise d'essai et la pastille.

Un mode opératoire recommandé pour le nettoyage de ce support est décrit dans l'annexe A.



- | | |
|--------------------------------------|--------------------------------------|
| 1 Bouteille d'azote | 9 Thermomètre de contrôle (à 0,1 °C) |
| 2 Banc de purification | 10 Huile de silicone |
| 3 Débitmètre à bille | 11 Agitateur magnétique |
| 4 Régulation électronique (à 0,1 °C) | 12 Solution de mesure |
| 5 Sonde de régulation | 13 Électrode(s) de mesure |
| 6 Enceinte thermostatée | 14 Potentiomètre |
| 7 Échantillon de PVC | 15 Enregistreur |
| 8 Cellule de déhydrochloruration | |

Figure 1 — Disposition générale de l'appareillage

Dimensions en millimètres

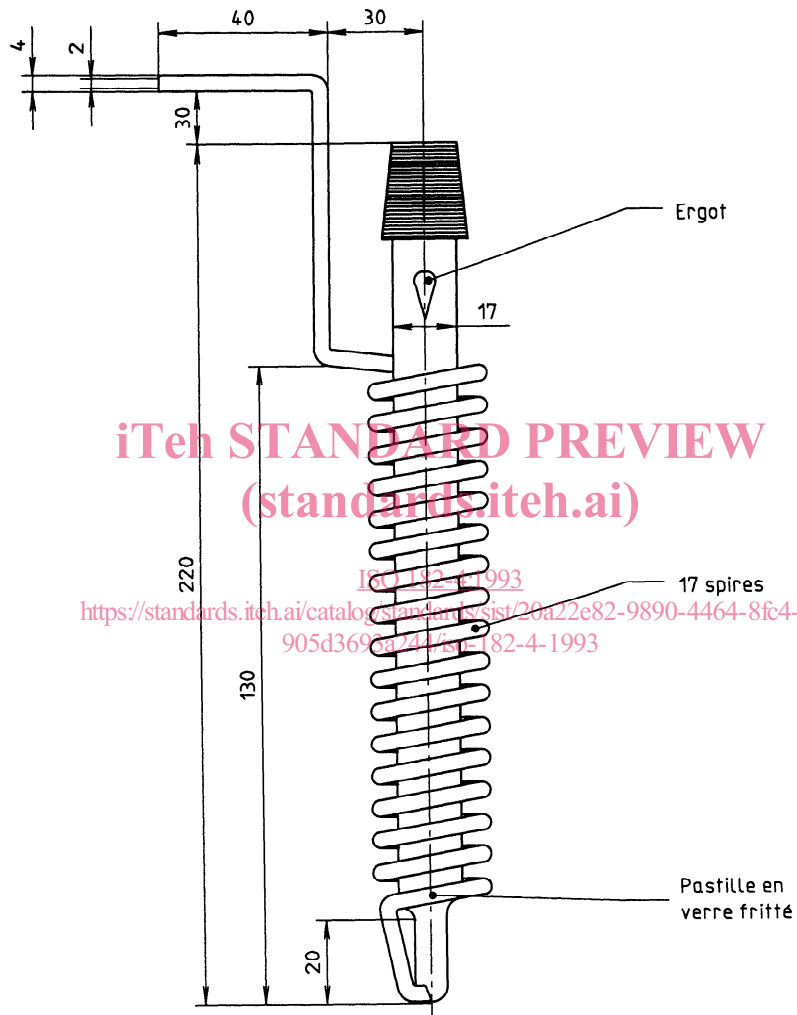


Figure 2 — Cellule A (réutilisable) pour la déhydrochloruration de l'échantillon de PVC

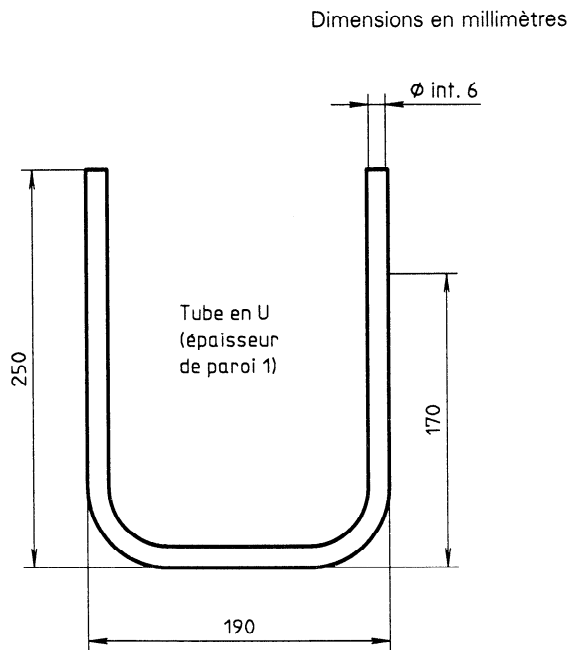


Figure 3 — Cellule B (consommable) pour la décomposition de l'échantillon de PVC

6.3 Tube de raccordement pour la cellule A, ayant la forme et les dimensions décrites à la figure 4 a). Il est lié à la cellule A par deux ressorts fixés aux ergots sur le joint en verre rodé. Le tube est pourvu d'une chemise isolante.

6.4 Pièces d'expansion et de raccordement pour la cellule B.

La cellule B est raccordée à l'appareil au moyen de tubes flexibles en PTFE et en élastomère silicone. Des joints spéciaux, tels que décrits à la figure 5, sont prévus pour permettre la dilatation thermique.

6.5 Bain d'huile, ayant une capacité d'au moins 10 litres. Le bain doit pouvoir être maintenu à la température d'essai, dans l'intervalle 170 °C à 210 °C, à $\pm 0,1$ °C près.

Le bain doit aussi assurer une distribution homogène de la température et avoir une capacité thermique suffisante pour éviter une variation de température lors de l'immersion de la cellule.

6.6 Thermomètre, pourvu d'une échelle appropriée pour la lecture de la température du bain (6.5) dans l'intervalle 170 °C à 210 °C, avec une graduation tous les 0,1 °C.

6.7 Balance, précise à 1 mg.

6.8 Cellule de mesure.

Une cellule de mesure appropriée est décrite à la figure 6. Si les diamètres des électrodes et du tube d'entrée pour les gaz de décomposition de la prise d'essai sont suffisamment petits, un matras d'Erlenmeyer d'une capacité de 400 ml peut convenir.

Un mode opératoire recommandé pour le nettoyage de cette cellule est décrit dans l'annexe A.

6.9 Agitateur magnétique, permettant une agitation simple dans la cellule de mesure.

6.10 Potentiomètre, pour le mesurage du pCl.

6.10.1 Électrode spécifique pour les ions Cl⁻, ayant une précision d'au moins 0,01 pCl. L'élément sensible est constitué par un cristal de chlorure d'argent (voir annexe B).

6.10.2 Électrode de référence au calomel (Hg/Hg₂Cl₂/KCl saturé) ou au sulfate de mercure(I) (Hg/Hg₂SO₄/K₂SO₄ saturé) ou autre, selon les spécifications du constructeur de l'électrode spécifique.

6.10.3 Allonge de protection, pour l'électrode de référence. Pour le mesurage des ions Cl⁻, l'allonge est absolument nécessaire pour l'électrode au calomel.

NOTE 2 Des électrodes « combinées », qui comprennent l'électrode spécifique et l'électrode de référence, sont aussi disponibles sur le marché (voir annexe B).

6.10.4 Millivoltmètre électronique.

L'appareil devrait, de préférence, être pourvu d'un dispositif pour la compensation de la température automatique et d'une prise de sortie pour un enregistreur.

6.11 Chronomètre, ou autre appareil de mesure du temps, s'il n'est pas incorporé dans l'enregistreur.

6.12 Débitmètre, par exemple rotamètre, ou autre dispositif approprié pour la mesure du débit du gaz dans le domaine de 120 cm³/min \pm 4 cm³/min.

7 Préparation des prises d'essai

Les temps de stabilité mesurés dépendent, dans une certaine mesure, de la surface spécifique des prises d'essai, et aussi de leurs antécédents thermiques.

L'émincement des échantillons, par coupage ou broyage pour produire les prises d'essai, doit être effectué d'une façon uniforme en évitant tout chauffage du matériau.

NOTE 3 Un broyage cryogénique est recommandé.

Dimensions en millimètres

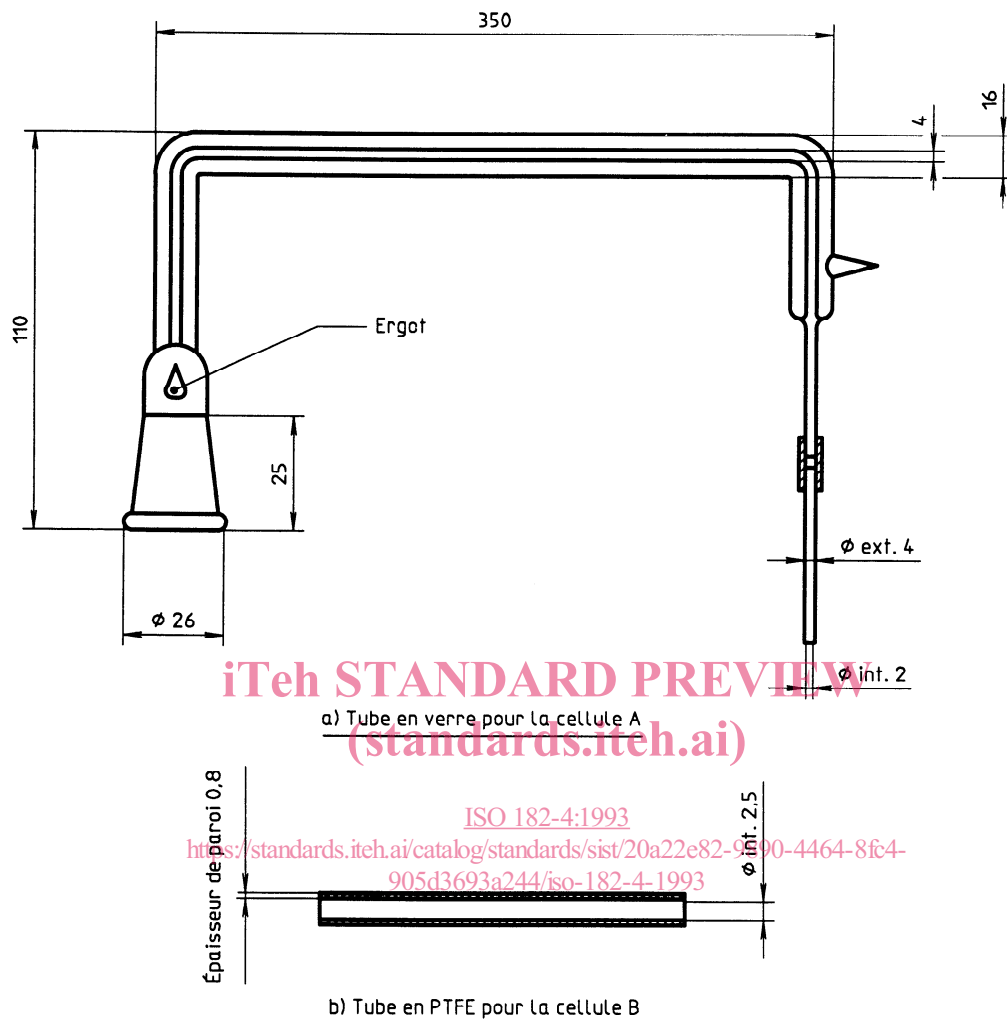


Figure 4 — Tubes de raccordement pour les cellules de déhydrochloruration et de mesure

Dimensions en millimètres

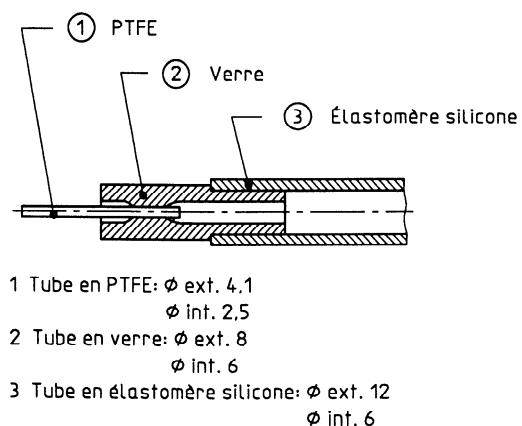


Figure 5 — Joint de dilatation pour le raccordement à chaque extrémité de la cellule B

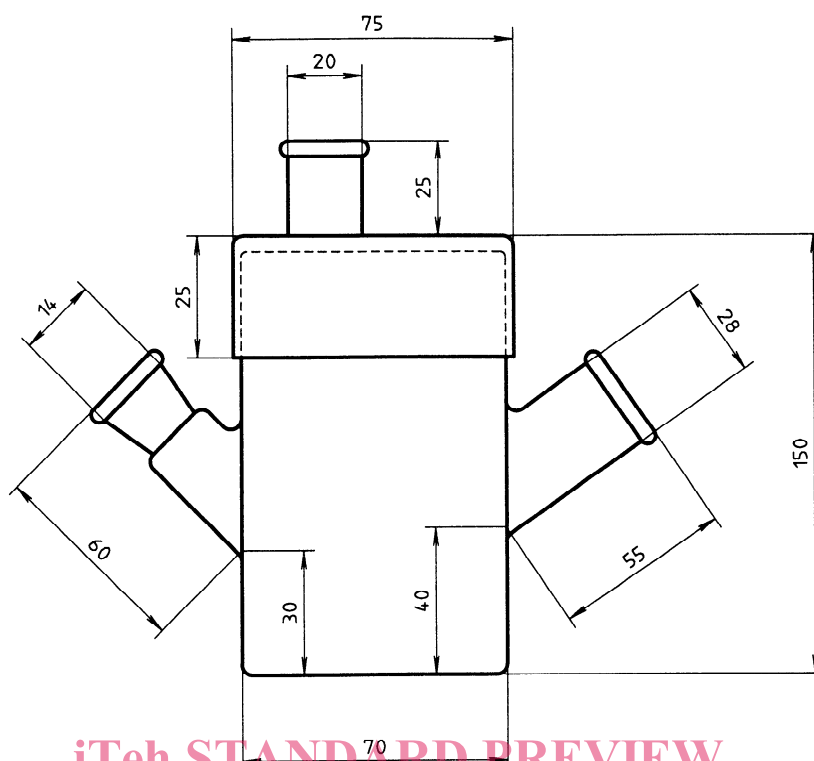


Figure 6 — Exemple d'une cellule de mesure convenable

7.1 Plastisols

Enduire ces matériaux sur des plaques en verre et gélifier dans une étuve à une température agréée pour former une feuille de 0,5 mm d'épaisseur. Couper cette feuille en carreaux d'environ 2 mm de côté.

7.2 Granulés de PVC, pièces moulées ou extrudées, plaques épaisses, etc.

Découper ou broyer ces matériaux de telle façon que plus de 80 % des grains passent au travers d'un tamis à mailles carrées de 2 mm (ISO 565, série R 20/3) et qu'une proportion adéquate soit retenue par un tamis de 1,4 mm, pour la préparation des prises d'essai.

7.3 Film et feuille

Découper ces matériaux en morceaux carrés ou cubes de 2 mm ou moins de côté.

7.4 Revêtements

Séparer ces matériaux du support et les traiter comme décrit en 7.2 ou 7.3.

ISO 182-4:1993

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sis/25a21e02-0001-404-804-905d3693a244/iso-182-4-1993>

7.5 Isolation et revêtements de câbles

Couper des éclats minces ayant les dimensions indiquées en 7.2.

8 Nombre des déterminations

Les déterminations doivent être effectuées sur au moins deux prises d'essai de chaque échantillon.

9 Températures pour la déhydrochloruration

Ces températures sont de préférence

200 °C pour compositions et produits non plastifiés;

200 °C pour compositions et produits pour l'isolation et les revêtements des câbles électriques et à fibres optiques;

180 °C à 200 °C pour compositions et produits plastifiés, selon leur stabilisation.

10 Mode opératoire

10.1 Mise en place de la prise d'essai

Peser, à 1 mg près, 2 g de l'échantillon de PVC, préparé comme décrit dans le paragraphe approprié de l'article 7.

Introduire la prise d'essai dans la cellule de déhydrochloruration (6.1) choisie et relier la cellule aux tubes de raccordement (6.3 ou 6.4) de l'appareil, avec un soin particulier pour assurer que tous les joints soient hermétiquement fermés et — le cas échéant — que tous les rodages soient rendus étanches au moyen d'une graisse spéciale.

10.2 Opérations préliminaires

Chauffer le bain d'huile (6.5) pour atteindre la température d'essai. Laisser circuler l'azote (5.1) dans le circuit complet pendant 5 min (débit de $120 \text{ cm}^3/\text{min} \pm 4 \text{ cm}^3/\text{min}$) pour éliminer l'air. Pendant ce temps, la cellule de déhydrochloruration ne doit pas être chauffée. L'azote circulant dans la cellule doit sortir à l'atmosphère sans passer dans le liquide absorbant contenu dans la cellule de mesure (6.8).

10.3 Précautions spéciales lors de l'utilisation de la cellule A

Si l'on utilise la cellule A (6.1.1), en position finale, toutes les spires du tube de préchauffage doivent être complètement immergées dans le bain d'huile. L'extrémité du tube de sortie du gaz doit être positionnée à environ 5 mm du fond de la cellule de mesure.

10.4 Préparation de la cellule de mesure

Préparer une solution aqueuse (électrolyte support) ayant la force ionique et le pH prescrits par le constructeur de l'électrode spécifique (6.10.1) en rapport avec l'intervalle de concentration d'ions Cl^- à mesurer.

Introduire 180 ml de l'électrolyte support dans la cellule de mesure et mettre en rotation l'agitateur magnétique (6.9). Laisser la cellule atteindre la température d'équilibre qui doit être de $23 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ si un domaine plus étroit n'est pas prescrit par le constructeur de l'électrode, et la maintenir à cette température. Introduire l'électrode spécifique et l'électrode de référence (6.10.2) avec son allonge (6.10.3) (remplie avec l'électrolyte support) et les relier au millivoltmètre enregistreur (6.10.4).

NOTES

4 Certaines électrodes spécifiques étant sensibles à la température et à la lumière, il est recommandé de travailler sous un éclairage constant.

5 Pour maintenir une température constante, il peut être convenable d'immerger la cellule dans un bain d'eau thermostaté.

10.5 Étalonnage du potentiomètre

Il est d'abord nécessaire de procéder à un étalonnage de l'électrode en mesurant le potentiel (en millivolts) pour différentes concentrations de l'ion chlorure (Cl^-). Les solutions étalons doivent présenter la force ionique de l'électrolyte support.

Préparer au moins quatre solutions étalons ayant différentes concentrations de l'ion Cl^- dans l'intervalle de pCl dans lequel on effectue le mesurage, par exemple 10^{-3} mol/l , 10^{-4} mol/l , 10^{-5} mol/l , 10^{-7} mol/l .

Effectuer le mesurage du potentiel pour les quatre solutions étalons et tracer la courbe

$$E = f(\lg c_{\text{Cl}})$$

où

E est le potentiel en millivolts;

c_{Cl} est la concentration en quantité de matière de l'ion Cl^- , en moles de Cl^- par litre, dans l'électrolyte support.

ISO 182-4:1993

NOTES

6 La concentration en quantité de matière de l'ion Cl^- correspondant à un pCl de 3,8, selon l'équation

$$\text{pCl} = \lg c_{\text{Cl}}$$

est $1,585 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$.

7 En réalité, le potentiel est fonction de l'activité des ions et non pas simplement de leur concentration, mais si l'étalonnage et le mesurage sont effectués avec des solutions diluées de même force ionique, ce phénomène est annulé.

10.6 Décomposition de la prise d'essai et mesure du pCl

Immerger rapidement la cellule de déhydrochloruration dans le bain d'huile et plonger immédiatement le bout du tube de raccordement dans l'électrolyte support contenu dans la cellule de mesure.

À cet instant, déclencher le chronomètre (6.11) et/ou débiter l'enregistrement; poursuivre l'essai jusqu'à ce que le potentiel corresponde à un pCl de 3,8.

NOTE 8 Il est très important de suivre exactement les notices d'utilisation des électrodes spécifiques et des appareils auxiliaires employés.

11 Expression des résultats

Le temps, en minutes, au bout duquel le pCl a atteint la valeur 3,8 doit être rapporté comme le temps de stabilité t_s .

12 Exactitude et fidélité

En 1990, des essais interlaboratoires ont été effectués pour évaluer la fidélité de la méthode prescrite dans la présente partie de l'ISO 182, en comparaison avec la méthode au pH-mètre (ISO 182-2).

Trois compositions de PVC différentes ont été soumises aux essais:

- 1 PVC-U composition pour tubes N° 1;
- 2 PVC-U composition pour tubes N° 2;
- 3 VC/VAC composition pour disques.

Les essais ont été effectués par trois laboratoires:

- A Italie;
- B France;
- C Belgique.

Tous les essais ont été effectués avec la cellule A.

Les mesures ont été effectuées avec deux types d'électrodes spécifiques à Cl^- et comparées à la méthode au pH-mètre. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau 1.

12.1 Répétabilité

Par application de la méthode statistique selon l'ISO 5725 aux résultats obtenus pour les échantillons

1 et 2, la valeur suivante de la répétabilité a été obtenue:

$$r = 2,4$$

Le calcul n'a pas été fait pour les échantillons 3, en considération du nombre insuffisant de données disponibles (à cause de quelques inconvénients dus à la fusion du matériau). Toutefois, à 200 °C, les écarts-types ont été petits.

12.2 Reproductibilité

D'après le tableau 1, par le calcul approprié, appliqué aux résultats de deux laboratoires sur l'échantillon 1, les valeurs suivantes ont été obtenues pour la reproductibilité et la moyenne générale:

$$R = r = 2,4$$

$$m = 77,87 \text{ min}$$

12.3 Comparaison avec la méthode au pH-mètre (ISO 182-2)

D'après les données indiquées dans les colonnes de droite du tableau 1, les résultats du calcul statistique sont

$$m = 78,51 \text{ min}$$

$$r = 4,2$$

$$R = r = 4,2$$

c'est-à-dire comparables à ceux obtenus avec la méthode au pCl.

Tableau 1 — Résultats obtenus par trois laboratoires sur trois échantillons avec la méthode au pCl et la méthode au pH-mètre

Échantillon	Laboratoire	Méthode au pCl (ISO 182-4)					Méthode au pH-mètre (ISO 182-2)		
		Nombre d'essais	Température °C	Moyenne min	Écart-type min	Électrode	Nombre d'essais	Moyenne min	Écart-type min
1-PVC-U	A	2	200	75,60	1,5	Orion	2	79,5	1,5
1-PVC-U	B	5	200	78,72	0,6	Tacussel	5	78,18	1,5
2-PVC-U	C	5	200	87,00	1,55	Orion	5	88,0	1,5
3-VC/VAC	A	2	200	18,5	0,1	Orion	—	—	—
3-VC/VAC	B	5	200	21,3	1,2	Tacussel	5	18,44	
3-VC/VAC	C	5	180	60,0	3,0	Orion	5	57	2,73