
NORME INTERNATIONALE



304

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

Agents de surface — Détermination de la tension superficielle par étirement de films liquides

Surface active agents — Determination of surface tension by drawing up liquid films

Première édition — 1978-11-01

CDU 661.185 : 532.61.08

Réf. n° : ISO 304-1978 (F)

Descripteurs : agent de surface, essai, essai physique, tension superficielle.

Prix basé sur 7 pages

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 correspondant. 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.

La Norme internationale ISO 304 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 91, *Agents de surface*, et a été soumise aux comités membres en octobre 1977.

Les comités membres des pays suivants l'ont approuvée :

Afrique du Sud, Rép. d'	Espagne	Mexique
Allemagne, R.F.	France	Pays-Bas
Australie	Hongrie	Pologne
Autriche	Inde	Roumanie
Belgique	Iran	Suisse
Brésil	Irlande	Turquie
Bulgarie	Italie	U.R.S.S.
Corée, Rép. de	Japon	
Égypte, Rép. arabe d'	Kenya	

Aucun comité membre ne l'a désapprouvée.

Agents de surface – Détermination de la tension superficielle par étirement de films liquides

0 INTRODUCTION

La tension superficielle est une propriété fondamentale des liquides en général et des solutions aqueuses d'agents de surface en particulier.

La mesure de cette caractéristique ne permet cependant pas de prévoir, dans le cas des solutions d'agents de surface, leur activité détergente, mouillante, moussante, émulsifiante, etc. En effet, les propriétés applicatives des agents de surface peuvent ne pas être directement liées à la tension superficielle de leurs solutions.

1 OBJET ET DOMAINE D'APPLICATION

La présente Norme internationale spécifie une méthode d'essai par étirement de films liquides pour la détermination de la tension superficielle de solutions aqueuses ou organiques d'agents de surface ou de mélanges contenant un ou plusieurs agents de surface.

Elle est également applicable au mesurage de la tension superficielle des liquides purs ou des solutions autres que celles désignées précédemment.

NOTES – De nombreuses méthodes ont été mises au point pour déterminer la tension superficielle, telles que :

- a) méthodes d'étirement de films liquides par une lame, un étrier ou un anneau;
- b) méthodes de mesurage de la montée d'un liquide dans un tube capillaire;
- c) méthode du maximum de la pression de bulle;
- d) méthode du poids de goutte;
- e) méthode de la goutte ou de la bulle sessile;
- f) méthode de la goutte pendante;
- g) méthodes dynamiques basées sur les mesures des caractéristiques d'écoulement;
- h) méthodes qui étudient les ondes produites dans les jets capillaires.

Les méthodes d'étirement de films liquides présentent de remarquables avantages, par la simplicité de leur mode opératoire et par l'existence, dans le commerce, d'appareils très automatisés.

2 RÉFÉRENCES

ISO/R 862, *Agents de surface – Vocabulaire.*

ISO 2456, *Agents de surface – Eau employée comme solvant pour les essais.*¹⁾

3 DÉFINITIONS

3.1 énergie superficielle libre : Voir ISO/R 862.

3.2 tension superficielle : Voir ISO/R 862.

NOTE – L'unité SI de la tension superficielle est le newton par mètre (N/m). Dans la pratique, son sous-multiple utilisé est le millinewton par mètre (mN/m).*

4 PRINCIPE

Mesurage de la force maximale qu'il faut exercer verticalement sur un étrier, ou un anneau, au contact de la surface du liquide à examiner, placé dans un godet de mesure, pour le séparer de cette surface, ou sur une lame dont un côté est en contact avec la surface pour étirer le film liquide formé.

5 APPAREILLAGE

5.1 Tensiomètre, pouvant être équipé de lames, étriers et anneaux, et comprenant

- a) une **plate-forme horizontale**, pouvant être déplacée verticalement, dans les deux sens, à l'aide d'une vis micrométrique;
- b) un **dynamomètre** à mesure continue, servant à mesurer la force qui s'applique au corps de mesure, avec une précision d'au moins 0,1 mN/m;
- c) un **dispositif** de lecture ou d'enregistrement des valeurs mesurées par le dynamomètre.

1) Actuellement au stade de projet.

* 1 mN/m = 1 dyn/cm

5.2 Corps de mesure, comprenant au moins l'un des éléments a), b) et c), et également l'élément d).

a) Une **lame rectangulaire**, constituée par une plaque en platine, d'épaisseur 0,1 mm, de longueur 30 mm et de largeur 20 mm environ, dépolie par émerisage, de façon que les stries soient perpendiculaires au côté destiné à être immergé. La lame est fixée par soudure de préférence, ou par tout autre moyen, à une tige de suspension située dans l'axe de symétrie de la lame (voir figure 1).

b) Un **étrier**, en fil de platine iridié dont le diamètre ne dépasse pas 0,1 mm; la longueur des deux bras horizontaux est de 20 à 40 mm, et la longueur des deux branches verticales de 10 mm. Ces branches sont terminées à leurs extrémités par deux petites boules en platine servant de contrepoids (voir figure 2).

c) Un **anneau**, en fil de platine iridié de diamètre 0,3 mm. La circonférence de l'anneau est généralement comprise entre 40 et 60 mm. Il est fixé à une tige de suspension métallique par un étrier en fil de platine (voir figure 3).

d) Un **godet de mesure**, pour recevoir la prise d'essai du liquide à examiner, constitué par une petite cuve en verre pouvant contenir une quantité suffisante de liquide. Le verre de montre est à éviter.

Dans le cas de déterminations des tensions superficielles de solutions d'agents de surface, on peut utiliser des cuves cylindriques dont le diamètre soit au moins de 8 cm.

Pour les déterminations sur des liquides purs, le godet de mesure idéal est une petite cuve rectangulaire parallélépipédique dont les côtés ont au moins 8 cm de longueur; la forme parallélépipédique permet le nettoyage parfait de la surface d'un liquide par essuyage.

NOTE — Généralement dans le cas des solutions diluées d'agents de surface, on ne doit essuyer la surface que si la concentration de l'agent de surface est proche de la concentration critique pour la formation de micelles (c.m.c.).

6 MODE OPÉRATOIRE

6.1 Préparation des solutions d'agents de surface

6.1.1 Les solutions destinées aux déterminations doivent être préparées avec tout le soin nécessaire. L'eau utilisée pour les préparer doit être de l'eau bidistillée (voir paragraphe 5.2 de l'ISO 2456) contrôlée par mesurage de sa tension superficielle. L'emploi de bouchons en liège, et surtout en caoutchouc, est à proscrire formellement, aussi bien dans la construction de l'appareil à distiller que pour boucher les récipients dans lesquels l'eau est conservée.

6.1.2 La température des solutions doit être maintenue à 0,5 °C près.

NOTE — Les déterminations effectuées aux environs des températures de solubilité critique, tels que la température de Krafft, la température de trouble des condensats d'oxyde d'éthylène, etc., sont fortement entachées d'erreur. Il est préférable d'opérer à une température supérieure à celle des points singuliers, ou à une température inférieure à la température de trouble pour les condensats d'oxyde d'éthylène.

6.1.3 La tension superficielle des solutions variant au cours du temps, il est difficile de recommander un âge étalon pour la solution, car interviennent notamment dans ces variations : la nature et la pureté de l'agent de surface, sa concentration, son aptitude à l'adsorption. Il est, de ce fait, souhaitable d'effectuer plusieurs mesurages sur une période de temps, de façon à construire la courbe représentant les variations de la tension superficielle en fonction du temps, et de déterminer la position du palier, ce qui donne l'âge à partir duquel la solution a atteint son état d'équilibre. Un appareil automatique est très approprié pour effectuer ces mesurages, les valeurs étant enregistrées en fonction du temps.

6.1.4 La surface des solutions est extrêmement sensible aux contaminations par les poussières atmosphériques ou par les vapeurs de solvants manipulés à proximité. Il faut donc éviter toute manipulation de produits volatils dans la pièce où les déterminations sont effectuées, et protéger l'ensemble de l'appareil par une cloche du genre de celles qui sont utilisées pour les balances. Cette précaution permet également de réduire les variations de la température.

6.1.5 La méthode de prélèvement recommandée pour la prise d'essai du liquide à examiner est d'aspirer, avec une pipette, au centre de la masse du liquide, la surface pouvant éventuellement être souillée par des particules insolubles et des poussières.

6.2 Nettoyage de l'appareillage

6.2.1 Nettoyage du godet de mesure

En présence de salissures telles que les silicones, qui ne sont pas éliminées par le mélange sulfochromique, ni par l'acide phosphorique, ni par la solution de persulfate de potassium dans l'acide sulfonique, laver au préalable le godet de mesure avec des produits spéciaux (par exemple toluène, perchloréthylène ou solution méthanolique d'hydroxyde de potassium).

En l'absence de ces salissures ou après le nettoyage à l'aide de ces produits, laver soigneusement le godet de mesure à l'aide d'un mélange sulfochromique chaud, puis avec de l'acide phosphorique concentré [83 à 98 % (m/m)].

Finalement, rincer à l'eau bidistillée jusqu'à neutralité.

L'eau bidistillée doit être fraîchement préparée selon le paragraphe 5.2 de l'ISO 2456.

Avant la détermination, le godet de mesure doit être rincé plusieurs fois avec le liquide à examiner.

6.2.2 Nettoyage du corps de mesure

Si nécessaire, laver la lame, l'étrier ou l'anneau (5.2) avec les produits spéciaux comme cela est indiqué en 6.2.1. En l'absence de salissures exigeant un nettoyage avec ces produits spéciaux ou après le nettoyage avec l'un de ces produits, laver le corps de mesure en platine avec de l'acide sulfurique concentré chaud (ρ_{20} 1,839 g/ml), puis rincer à l'eau bidistillée jusqu'à neutralité.

Ne jamais sécher les lames par passage à la flamme. Éviter de toucher avec les doigts les corps de mesure, aussi bien que les surface intérieures des godets de mesure.

6.3 Étalonnage de l'appareil

6.3.1 Principe

L'appareil est étalonné en le réglant de manière à pouvoir convertir directement en millinewtons par mètre (mN/m) les indications du dispositif de lecture ou d'enregistrement [5.1 c)].

6.3.1.1 CAS DE LA LAME COMME CORPS DE MESURE

Lors de la détermination, la lame de platine dépoli, lorsqu'on la plonge au sein du liquide à examiner, s'entoure d'une couche de liquide qui la mouille parfaitement, et tout se passe comme si le liquide se raccordait tangentiellement à une lame fictive constituée de la lame entourée de sa gaine de mouillage.

Éviter que la lame sèche totalement après son nettoyage et avant sa plongée au sein du liquide à examiner.

Suivant le système par lequel la lame est reliée à l'appareil de mesure, on obtient facilement un essorage de la lame; grâce aux inévitables défauts de symétrie, la lame, lorsqu'on la retire du liquide, se détache par l'une des extrémités de sa base et bascule, gardant un angle immergé. Si l'on poursuit l'émersion très lentement, la lame sort dans les conditions voulues d'essorage, sans entraîner de gouttelettes.

Pour faire le zéro de l'appareil, il faut opérer avec la lame totalement sortie, cette dernière ayant été essorée comme cela est indiqué précédemment. La correction de mouillage est ainsi comprise dans l'étalonnage et n'intervient pas dans les déterminations.

6.3.1.2 CAS DE L'ÉTRIER COMME CORPS DE MESURE

Afin d'éviter la correction de l'erreur due à la poussée d'Archimède résultant du volume dû au fil immergé et aux deux boules en platine, faire d'abord le zéro de l'appareil avec l'étrier plongeant dans un liquide de même masse volumique que le liquide à examiner, jusqu'à ce que son bras horizontal soit au niveau de la surface libre de ce liquide.

6.3.1.3 CAS DE L'ANNEAU COMME CORPS DE MESURE

Dans le cas de l'anneau, il n'est pas nécessaire de faire de corrections dues à la poussée d'Archimède.

6.3.2 Étalonnage

L'étalonnage peut être réalisé selon deux méthodes :

- a) Méthode à l'aide de cavaliers de masse connue, placés sur la lame, l'étrier ou l'anneau. L'opération est longue, mais très précise.

La lecture de l'instrument, donnant la tension superficielle, γ , en millinewtons par mètre, est calculée par la formule

$$\frac{m \times g}{b}$$

où

m est la masse, en grammes, des cavaliers;

b est le périmètre, en mètres, de la lame, de l'étrier ou de l'anneau;

g est l'accélération due à la pesanteur, en mètres par seconde carrée.

- b) Méthode à l'aide de substances pures dont les tensions superficielles sont connues avec précision. Cette méthode est plus rapide.

Étalonner le tensiomètre, si c'est nécessaire, en suivant le mode opératoire décrit en 6.4, jusqu'à ce que la lecture observée soit en accord avec la valeur connue des liquides étalons.

NOTE — Pour les déterminations ne demandant pas une précision considérable, on peut faire un étalonnage du tensiomètre muni du corps de mesure (lame, étrier ou anneau) à l'aide de substances pures dont la tension superficielle est connue avec exactitude, et la masse volumique identique à celle du liquide à examiner. Dans ces conditions, la relation entre la tension superficielle et la force appliquée au dynamomètre peut être considérée comme linéaire.

Les valeurs de tension superficielle de quelques liquides organiques purs sont données dans l'annexe A.

6.4 Mode opératoire

6.4.1 Nivellement de l'appareil

Placer un niveau à eau sur la plate-forme et régler les vis fixées aux pieds de l'appareil, jusqu'à ce que la plate-forme soit horizontale.

6.4.2 Cas de la lame comme corps de mesure

La lame étant préalablement mouillée et l'appareil étalonné avec la gaine de mouillage, vérifier l'horizontalité des petits côtés de la lame.

Placer le godet de mesure contenant le liquide à examiner sur la plate-forme et l'amener sous la lame. Remonter la plate-forme jusqu'à ce que la lame soit brusquement happée par le liquide. Déplacer alors lentement la plate-forme, en maintenant l'équilibre du dynamomètre, jusqu'à ce que la base de la lame soit au niveau de la surface libre du liquide (voir figure 4). Ce procédé élimine toute erreur due à la poussée d'Archimède.

Comme le fait de plonger la lame dans le liquide perturbe l'organisation de la couche superficielle, attendre quelques minutes avant de déterminer la force appliquée au dynamomètre. Il est nécessaire de procéder à plusieurs déterminations successives dans les mêmes conditions.

Si l'appareil permet l'enregistrement de la courbe déplacement/force, tracer celle-ci en abaissant lentement la plate-forme, la lame étant à l'origine plongée sous 15 mm environ du liquide. On obtient ainsi une courbe ayant un palier rectiligne légèrement incliné, l'inclinaison correspondant à la poussée d'Archimède. Cette courbe peut apporter des informations importantes concernant de petites variations dans la tension superficielle.

6.4.3 Cas de l'étrier comme corps de mesure

L'appareil étant étalonné selon 6.3.1.2, vérifier l'horizontalité du bras de l'étrier. Placer le godet de mesure contenant le liquide à examiner sur la plate-forme et l'amener sous l'étrier. Remonter la plate-forme jusqu'à ce que le bras horizontal de l'étrier soit brusquement happé par le liquide.

Poursuivre la remontée de la plate-forme jusqu'à ce que l'équilibre du dynamomètre soit restitué.

Abaisser lentement la plate-forme jusqu'à ce que le dynamomètre soit écarté légèrement de sa position d'équilibre. Puis, en agissant sur la force appliquée au dynamomètre, autant que sur la position de la plate-forme, restituer l'équilibre du dynamomètre avec le bras horizontal de l'étrier situé au niveau de la surface libre du liquide. L'objet de cette opération est d'assurer le mouillage parfait du bras de l'étrier.

NOTE — On peut trouver, dans le commerce, certains appareils qui permettent de déplacer verticalement l'étrier en maintenant la position de la plate-forme, autant que la position d'équilibre de la balance.

Comme le fait du contact entre le platine de l'étrier et la surface du liquide perturbe l'organisation de la couche superficielle, attendre quelques minutes avant de commencer la détermination.

Abaisser la plate-forme au moyen de la vis micrométrique, en maintenant l'équilibre du dynamomètre, soit jusqu'à la rupture du «film» liant le bras horizontal de l'étrier et la surface du liquide, soit jusqu'à ce que le ménisque inférieur du «film» se sépare du bras horizontal de l'étrier. Noter avec soin la force appliquée au moment de la rupture.

6.4.4 Cas de l'anneau comme corps de mesure

Vérifier l'horizontalité de la circonférence de l'anneau. Utiliser la surface du liquide comme miroir, en observant l'image de l'anneau presque au contact avec la surface du liquide.

NOTE — Si la surface du liquide ne donne pas une image suffisamment nette, utiliser un miroir placé sur la plate-forme et dont l'horizontalité aura été réglée grâce à un niveau à liquide.

Suivre le même mode opératoire que celui décrit en 6.4.3 pour l'étrier.

7 EXPRESSION DES RÉSULTATS

7.1 Mode de calcul

7.1.1 Cas de la lame comme corps de mesure

La tension superficielle, γ , en millinewtons par mètre, est donnée par la formule

$$\frac{F}{b}$$

où

F est la force, en millinewtons, appliquée au dynamomètre au moment où la base de la lame est au niveau de la surface libre du liquide;

b est le périmètre, en mètres, de la lame.

7.1.2 Cas de l'étrier comme corps de mesure

La tension superficielle, γ , en millinewtons par mètre, est donnée par la formule

$$\frac{F'}{b'}$$

où

F' est la force, en millinewtons, appliquée au dynamomètre au moment de la rupture du «film» liant le bras horizontal de l'étrier et la surface du liquide, ou de la séparation du ménisque inférieur du «film»;

b' est le périmètre, en mètres, du bras horizontal de l'étrier.

7.1.3 Cas de l'anneau comme corps de mesure

La tension superficielle, γ , en millinewtons par mètre, est donnée par la formule

$$\frac{f \times F''}{4 \pi r}$$

où

F'' est la force, en millinewtons, appliquée au dynamomètre au moment de la rupture du «film» liant l'anneau et la surface du liquide, ou de la séparation du ménisque inférieur du «film»;

r est le rayon, en mètres, de l'anneau;

f est un facteur de correction tenant compte des directions dans lesquelles les forces superficielles agissent sur l'anneau au moment immédiatement antérieur à la rupture du «film», où à la séparation du ménisque inférieur du «film», la symétrie entre les ménisques des parties intérieure et extérieure de l'anneau n'étant pas parfaite (voir figure 5).

NOTE — La valeur de f dépend du rayon de l'anneau, de l'épaisseur du fil de platine le constituant, de la masse volumique du liquide examiné et du volume du liquide soulevé au-dessus de la surface libre au moment immédiatement antérieur à la rupture du «film», ou à la séparation du ménisque inférieur du «film». Des références bibliographiques sur ce sujet sont citées dans l'annexe B.

7.2 Fidélité

La précision des déterminations de tension superficielle est très variable selon la nature du liquide examiné et son pouvoir mouillant vis-à-vis du platine.

Dans le cas d'un liquide *physiquement pur* et mouillant parfaitement le platine, la fidélité est de 0,1 mN/m. Aux fins de la présente Norme internationale, par liquide *physiquement pur*, on entend un liquide pur dont la surface, tout spécialement, ne contient aucun élément étranger pouvant agir sur les propriétés superficielles.

8 PROCÈS-VERBAL D'ESSAI

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

a) tous les renseignements nécessaires à l'identification complète du produit examiné, ainsi qu'à son échantillonnage, et, dans le cas de solutions d'agents de surface, les températures de solubilité critique, telles que la température de Krafft, la température de trouble des condensats d'oxyde d'éthylène, etc.;

b) la référence de la méthode utilisée (référence de la présente Norme internationale), ainsi que le corps de mesure utilisé : lame, étrier ou anneau; et diamètre du godet de mesure;

c) la nature de l'eau employée, ou la nature du solvant employé, et les concentrations de ces solutions;

d) la température de la détermination;

e) l'âge de la solution au moment de la détermination, c'est-à-dire le temps écoulé entre la préparation de la solution et la détermination;

f) la variation de la tension superficielle avec le temps, jusqu'à l'établissement de l'équilibre;

g) les résultats, ainsi que la forme sous laquelle ils sont exprimés;

h) tous les détails opératoires non prévus dans la présente Norme internationale, ou facultatifs, ainsi que tous les incidents éventuels susceptibles d'avoir eu une influence sur les résultats.

Dimensions en millimètres

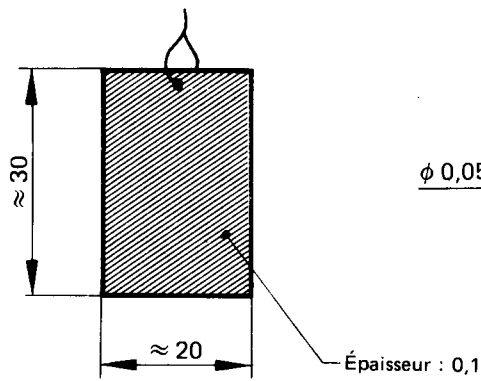


FIGURE 1 – lame [5.2 a)]

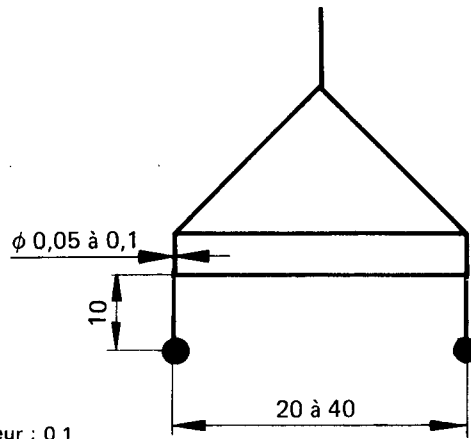


FIGURE 2 – Étrier [5.2 b)]

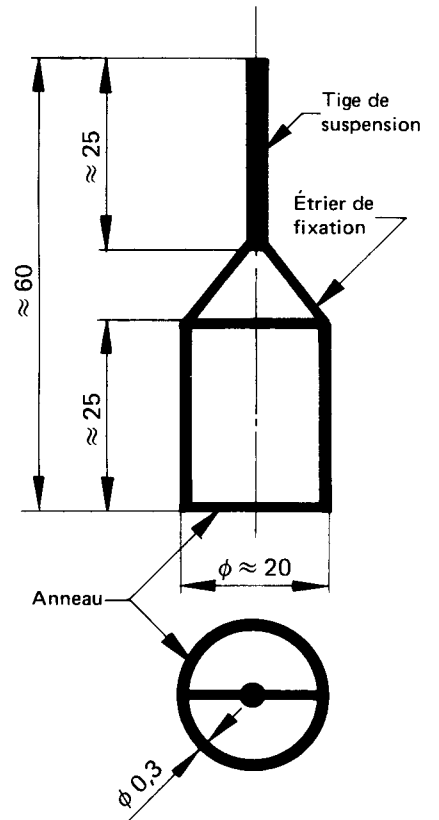


FIGURE 3 – Anneau [5.2 c)]

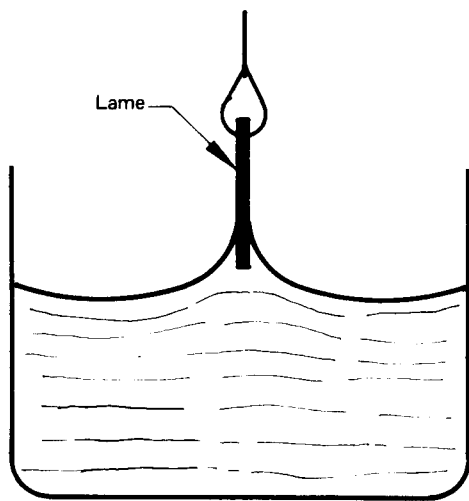


FIGURE 4 – lame comme corps de mesure

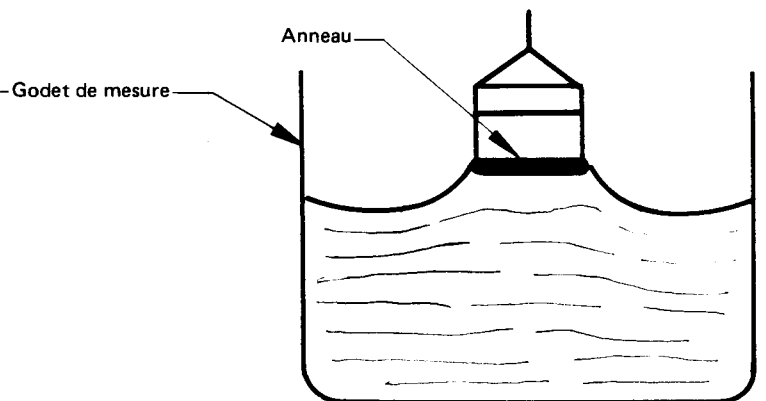


FIGURE 5 – Anneau comme corps de mesure

ANNEXE A

VALEURS DE LA TENSION SUPERFICIELLE, À 20 °C ET VIS-À-VIS DE L'AIR,
DE QUELQUES LIQUIDES ORGANIQUES PURS

Liquide	Tension superficielle	Masse volumique à 20 °C	Point d'ébullition
	mN/m	g/ml	°C
Glycérol	63,4	1,260	290
Diiodure de méthylène (diiodométhane)	50,76	3,325	180
Quinoléine	45,0	1,095	237
Benzaldéhyde	40,04	1,050	179
Bromobenzène	36,5	1,499	155
Acétoacétate d'éthyle	32,51	1,025	180
<i>o</i> -Xylène	30,10	0,880	144
Octanol-1 [Alcool <i>n</i> -octylique]	27,53	0,825	195
Butanol-1 [Alcool <i>n</i> -butylique]	24,6	0,810	117
Propanol-2	21,7	0,785	82,3

ANNEXE B

BIBLIOGRAPHIE

Pour information concernant le facteur de correction, f , dans la formule de calcul de la tension superficielle dans le cas d'utilisation d'un anneau (voir 7.1.3), on peut consulter

- [1] HARKINS, W. D., et JORDAN, H. F., «A method for the determination of surface and interfacial tension from the maximum pull on a ring», *J. Am. Chem. Soc.* **52** (1930), pp. 1751-1772.
- [2] FOX, H. W., et CHRISMAN, C. H., Jr., «The ring method of measuring surface tension for liquids of high density and low surface tension», *J. Phys. Chem.* **56** (1952), p. 284.

Appareillage utilisant une lame :

- [3] DOGNON, A., et ABRIBAT, M., *Compt. Rend. Acad. Sc. Paris* **208** (1939), p. 1881.
- [4] SCHWUGER, M. J., et ROSTEK, H. M., *Chemie-Ing. Techn.* **43** (1971), p. 1075.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 304:1978

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/72bbac5b-9f64-465a-abe3-7bda5b46625b/iso-304-1978>