
NORME INTERNATIONALE **ISO** 1431



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

Élastomères vulcanisés — Détermination de la résistance aux craquelures dues à l’ozone dans des conditions statiques

Première édition — 1972-03-15

CDU 678.01

Réf. N° : ISO 1431-1972 (F)

Descripteurs : craquelure, craquement, élastomère vulcanisé, ozone, résistance.

Prix basé sur 5 pages

AVANT-PROPOS

ISO (Organisation Internationale de Normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (Comités Membres ISO). L'élaboration de Normes Internationales est confiée aux Comités Techniques 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 1431 a été établie par le Comité Technique ISO/TC 45, *Elastomères et produits à base d'élastomères*.

Elle fut approuvée en janvier 1970 par les Comités Membres des pays suivants :

Allemagne	Grèce	Pologne
Australie	Hongrie	Royaume-Uni
Autriche	Inde	Suède
Brésil	Iran	Suisse
Canada	Israël	Tchécoslovaquie
Corée, Rép. de	Italie	Thaïlande
Egypte, Rép. arabe d'	Japon	Turquie
Espagne	Nouvelle-Zélande	U.R.S.S.
France	Pays-Bas	U.S.A.

Aucun Comité Membre n'a désapprouvé le document.

Élastomères vulcanisés — Détermination de la résistance aux craquelures dues à l'ozone dans des conditions statiques

1 OBJET ET DOMAINE D'APPLICATION

La présente Norme Internationale décrit une méthode d'évaluation de la résistance relative aux craquelures des élastomères vulcanisés, lorsqu'ils sont exposés, sous allongement statique, à de l'air contenant une concentration définie d'ozone et à une température définie en l'absence de la lumière solaire directe.

2 PRINCIPE

Exposition, dans une chambre fermée, d'éprouvettes maintenues sous allongement statique et à une température déterminée, à une atmosphère contenant une concentration définie d'ozone. Examen des éprouvettes à intervalles donnés pour déterminer le temps après lequel apparaissent les premières craquelures.

3 APPAREILLAGE (Voir Figure 1)

3.1 Chambre d'essai fermée, réglable thermostatiquement à $\pm 2^\circ \text{C}$ de la température de travail, construite avec, ou ayant un revêtement en une matière ne décomposant pas l'ozone d'une manière appréciable, et ayant une capacité d'au moins $0,1 \text{ m}^3$, de façon que le rapport de la surface exposée des éprouvettes (en cm^2), des supports et du cadre rotatif au volume total de la chambre (en cm^3) n'excède pas 1 : 10, et ayant de préférence un petit hublot permettant d'observer la surface des éprouvettes.

3.2 Source d'air ozonisé, qui peut être

- soit un tube à décharge,
- soit une lampe à ultra-violet.

L'air ozonisé doit être exempt d'oxyde d'azote, d'huile, de poussière et d'autres agents de contamination, et doit être amené à une humidité relative ne dépassant pas 65 % à la température d'essai. L'air ozonisé doit être conduit de cette source à la chambre par un échangeur de chaleur, afin de l'amener à la température requise pour l'essai.

3.3 Moyens de réglage de la concentration en ozone produite par l'ozoniseur.

Ce réglage peut être automatique sans que cela soit impératif. Lorsque l'on utilise une source de lumière ultra-violette, le réglage est obtenu en ajustant la tension appliquée au tube ou la position d'un écran sur le tube exposé au courant d'air. Avec un tube à décharge, la concentration en ozone est obtenue en ajustant la tension appliquée au générateur, les dimensions des électrodes, et le débit de l'air ou d'oxygène; une dilution en deux étapes de l'air ozonisé peut également être

utilisée. Le réglage doit être tel que l'on puisse maintenir la concentration à ± 5 parties pour cent millions lorsque la concentration de travail est de 50 parties par cent millions ou à ± 20 parties par cent millions lorsque la concentration de travail est de 200 parties par cent millions.

3.4 Moyens de prélever l'air ozonisé au voisinage des éprouvettes dans la chambre d'essai et **moyen de mesurer la concentration en ozone**.

La mesure de la concentration en ozone doit être effectuée de préférence selon la méthode décrite en Appendice. D'autres méthodes peuvent être utilisées, comme la méthode de Brewer et Milford¹⁾, sous réserves qu'elles donnent des résultats identiques à ceux obtenus par la méthode de référence dans les limites des tolérances spécifiées.

3.5 L'utilisation dans la chambre d'essai d'un plateau rotatif actionné mécaniquement, sur lequel sont disposés les supports maintenant les éprouvettes tendues est souhaitable, mais non obligatoire. Si la chambre comporte un plateau rotatif, ce dernier doit être perforé pour permettre la libre circulation de l'air ozonisé et doit tourner à la vitesse de 2 tr/min. En l'absence de système de plateau rotatif, il faut veiller à maintenir une concentration en ozone uniforme à travers la chambre. Des précautions doivent être prises afin d'éviter que les éprouvettes fixées ne se plissent ou se déchirent dans les mâchoires.

Les supports d'éprouvettes doivent être réalisés en une matière telle que l'absorption d'ozone à la surface soit aussi réduite que possible. Les mâchoires doivent permettre de fixer les éprouvettes de façon que leurs deux faces soient au contact de l'air ozonisé et leur longueur dans la direction de déplacement de celui-ci.

3.6 Dispositif pour régler la vitesse moyenne du courant d'air ozonisé dans la chambre d'essai à une valeur au moins égale à 8 mm/s, calculée en divisant le débit de gaz dans la chambre par la section réelle de la chambre perpendiculairement au courant gazeux.

4 ÉPROUVETTES

Chaque éprouvette doit consister en une bande droite de largeur minimale égale à 10 mm, d'épaisseur de $2,0 \pm 0,2$ mm et de longueur d'au moins 40 mm entre les mâchoires avant extension. La partie de l'éprouvette maintenue dans les mâchoires et les bords découpés, y-compris un retour de 1 mm sur les deux faces supérieure et inférieure, doit être soigneusement enduit, par trempage ou au pinceau, d'un vernis résistant à l'ozone (par exemple à base de polyéthylène chlorosulfoné). On ne doit pas utiliser de graisse de silicone.

¹⁾ Brewer, A.W. and Milford, J.R., (proc. Roy. Soc. A 1960, 256, No. 1287, 470).

ISO 1431-1972 (F)

La surface de l'éprouvette doit être brute de moulage et non obtenue par coupe ou par ponçage; elle doit être de préférence vulcanisée entre des feuilles d'aluminium ayant un très bon poli, qui doivent être maintenues sur l'éprouvette jusqu'au moment où elle est préparée pour l'essai. Lorsque les éprouvettes sont découpées dans des produits finis, la surface exposée lors de l'essai ne doit pas être altérée.

Pour chaque condition d'essai, au moins trois éprouvettes doivent être utilisées.

5 CONDITIONNEMENT DES ÉPROUVETTES

Une période de 16 h au minimum et de 4 semaines au maximum après vulcanisation doit s'écouler avant le conditionnement des éprouvettes précédant l'exposition. Avec des échantillons inconnus, seul le temps minimum peut être retenu. Lorsque les échantillons sont vulcanisés entre des feuilles minces d'aluminium poli, celles-ci doivent être maintenues en place jusqu'au moment où l'on prépare l'échantillon pour le conditionnement.

La période de conditionnement doit être comprise entre 48 et 96 h à l'allongement retenu (voir 6.3), dans une atmosphère essentiellement exempte d'ozone et maintenue à la température normale de laboratoire, protégée de la lumière directe du soleil, après quoi les éprouvettes doivent être placées dans la chambre.

5.1 Pour tous les essais, le délai minimal entre la vulcanisation et l'essai doit être de 16 h.

5.2 Pour des essais effectués sur des éprouvettes provenant de produits bruts, le délai maximal entre la vulcanisation et l'essai doit être de 4 semaines, et pour les mesures destinées à être comparées, les essais doivent, dans toute la mesure du possible, être effectués dans le même délai.

5.3 Pour des essais réalisés sur des articles manufacturés, le délai entre la vulcanisation et l'essai ne doit pas être, toutes les fois que cela est possible, supérieur à 3 mois. Pour les autres cas, les essais doivent être effectués dans un délai de 2 mois à partir de la date de réception du produit par le client.

6 CONDITIONS D'ESSAI

6.1 Concentration en ozone

Les essais doivent être effectués normalement à la concentration en ozone de 50 ± 5 parties par cent millions en volume. Dans des cas très particuliers, par exemple lorsque des polymères hautement résistants doivent être essayés, une concentration plus élevée, telle que 200 ± 20 parties par cent millions en volume, peut être utilisée.

6.2 Température

La température d'essai doit être de 30 ± 2 °C. Si cette température s'avère difficile à maintenir, d'autres températures peuvent être choisies, par exemple 40 ± 2 °C, mais les résultats obtenus différeront de ceux obtenus à 30 ± 2 °C.

6.3 Allongement

Les essais doivent normalement être effectués avec des éprouvettes tendues à l'un ou plusieurs des allongements suivants : 10, 20 et 40 %.

7 MODE OPÉRATOIRE

Ajuster la concentration en ozone à celle prescrite. Après chaque ouverture de la chambre d'essai pour insertion ou inspection des éprouvettes, la concentration en ozone doit revenir à la concentration de l'essai en moins de 30 min. En aucun cas la concentration initiale à l'entrée de la chambre ne devra être élevée. A aucun moment, la concentration en ozone ne doit dépasser la concentration prévue pour l'essai.

Les éprouvettes doivent être examinées, de préférence, en ce qui concerne le développement des craquelures, au moyen d'une loupe ayant environ un grossissement de 7 X, montée dans le hublot de la chambre. A cet effet, les éprouvettes doivent être éclairées au moment de l'observation par une lumière disposée d'une façon appropriée. Si la chambre n'a pas de hublot, les éprouvettes doivent être sorties de la chambre, avec leurs supports, et examinées sous tension à la loupe de grossissement 7 X. Les éprouvettes ne doivent être ni manipulées, ni heurtées pendant cet examen.

Les éprouvettes doivent être examinées, de préférence, après des durées de 2, 4, 8, 16, 24, 48, 72 et 96 h et, si nécessaire, après des temps convenables plus longs.

8 PROCÈS-VERBAL D'ESSAI

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

- la concentration en ozone et la méthode de mesurage de la concentration;
- la température d'essai;
- l'allongement des éprouvettes;
- le temps minimal moyen après lequel apparaissent les craquelures;
- les dimensions de l'éprouvette, en précisant si elle a été moulée ou découpée.

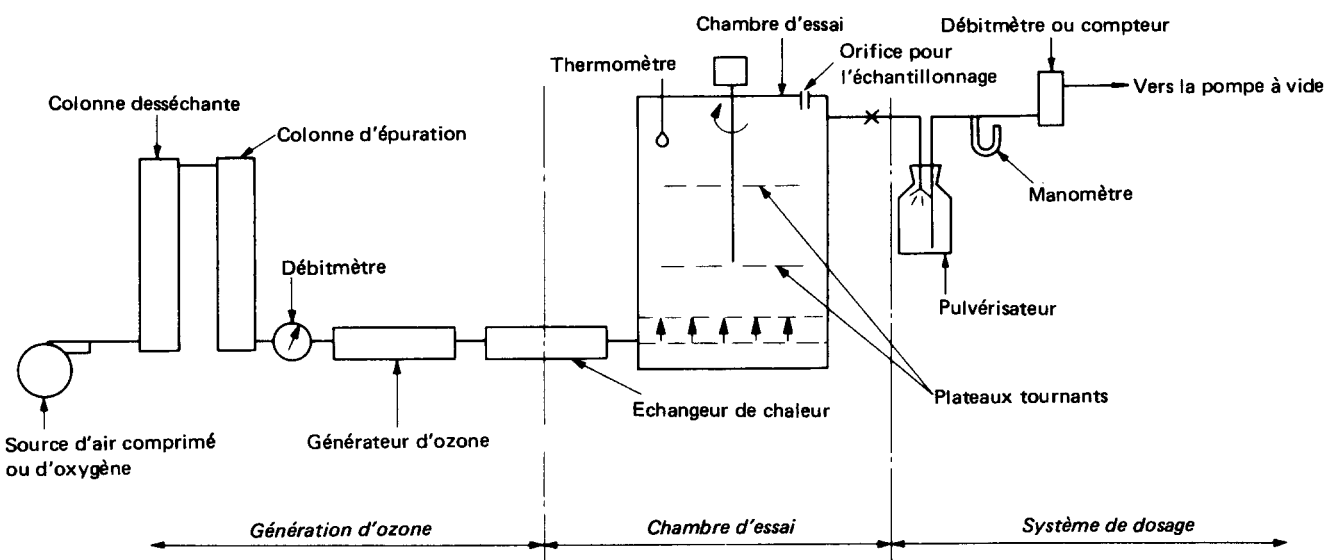


FIGURE 1 — Schéma de l'appareillage pour l'essai de résistance à l'ozone

APPENDICE

MÉTHODE DE MESURAGE DE LA CONCENTRATION EN OZONE

A.0 INTRODUCTION

Il est nécessaire de disposer d'un appareil permettant de mesurer la concentration en ozone de la chambre d'essai.

Une méthode d'analyse satisfaisante, mais dont l'emploi n'est pas obligatoire, consiste à absorber l'ozone dans une solution tamponnée d'iodure de potassium et à doser l'iode libéré avec une solution titrée de thiosulfate de sodium.

A.1 RÉACTIFS

Tous les essais doivent être effectués avec de l'eau distillée et des réactifs de qualité pour analyse.

A.1.1 Solution tampon

Préparer une solution de 0,025 M de phosphate anhydre disodique (Na_2HPO_4) et une solution de 0,025 M de phosphate de potassium anhydre (KH_2PO_4).

Pour préparer la solution tampon ayant un pH de 6,7 à 7,1, ajouter 1,5 volumes de la première solution à 1 volume de la seconde solution. Agiter vigoureusement. Si l'on juge nécessaire de prévenir la formation d'algues, ajouter 1 ml de toluène à la solution.

A.1.2 Iodure de potassium cristallisé (KI), fraîchement préparé.

A.1.3 Thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), solution 0,020 N.

Cette solution peut être étalonnée par une solution titrée 0,020 N de bromate de potassium (KBrO_3) destinée à oxyder l'excès d'iodure de potassium (KI) en solution acide. Doser immédiatement l'iode libéré avec la solution de thiosulfate de sodium.

L'équipement de dosage pour la méthode au microampèremètre (voir A.2.2.1) peut être utilisé pour déterminer le point équivalent (end-point). Conserver la solution 0,020 N de thiosulfate de sodium préparée dans une bouteille en verre brun et dans un endroit frais et sombre.

La détermination du titre de la solution doit être effectuée chaque semaine.

A.1.4 Thiosulfate de sodium, solution 0,002 N.

La préparer en versant, à l'aide d'une pipette, 10 ml de solution 0,020 N dans une fiole jaugée de 100 ml, et compléter au volume.

A.2 APPAREILLAGE

A.2.1 Pulvérisateur

A.2.1.1 Type 1

Dans l'appareil illustré par la Figure 2, le tube en verre A a un diamètre d'environ 10 mm et une longueur de 100 mm et se termine en B par un tube capillaire court de diamètre intérieur de 1 à 2 mm. Un petit tube en verre C est placé concentriquement à l'intérieur du tube A, comme indiqué sur la Figure 2 (a). L'extrémité du tube C est préalablement chauffée avec précaution dans la flamme d'un chalumeau pour réduire l'ouverture, afin de permettre juste le passage d'un fil de 0,75 mm de diamètre.

A cette extrémité épaissie, deux plats sont meulés à l'aide d'une feuille d'un papier abrasif aux grains d'alumine fins comme indiqué en D sur la Figure 2 (b). Quand elle est placée dans le tube A, l'extrémité D s'applique parfaitement sur l'ouverture du capillaire B. Un tube en caoutchouc E maintient les deux tubes en position. F est un piège d'environ 50 mm de diamètre et 100 mm de longueur, et G une boule d'environ 38 mm de diamètre dans le tube de sortie remplie de laine de verre pour retenir les gouttelettes qui s'échapperaient de F. F est relié à la tubulure latérale de A. H est un flacon de Woulff de 1 l à 3 tubulures ou un ballon à fond rond à grande résistance chimique dans lequel les tubulures A et F sont fixées à l'aide de rodage normalisé. A occupe la position centrale avec le tube B dépassant juste au-dessous du col et le tube J s'arrêtant à 12,5 mm du fond du flacon. La troisième tubulure permet d'introduire ou d'enlever le réactif. A est relié par de petits raccords à un tube de polychlorure de polyvinyle plastifié et un tube en verre à un rotamètre gradué pour un écoulement d'air de 0 à $1,0 \text{ m}^3/\text{h}$.

ISO 1431-1972 (F)

L'arrivée au rotamètre est reliée par un tube en verre au tube de prélèvement et la sortie de F est reliée à une installation de vide. Lorsque le réglage est correct, et le vide appliqué en F, la plus grande partie du réactif remplit F alimentant en réactif la partie B où l'air qui arrive provoque un fin brouillard qui remplit tout le flacon. Le flacon absorbeur doit être monté librement dans une boîte qui le protège contre la lumière pendant la durée de l'essai.

A.2.1.2 Type 2

Une modification de la méthode de pulvérisation est d'usage courant dans certains appareils à ozone commerciaux. L'ozone est absorbé dans une solution tamponnée d'iodure de potassium contenant une quantité mesurée de solution titrée de thiosulfate de sodium.

Par rapport à la méthode précédente, celle-ci présente l'avantage d'éviter les pertes d'iode volatilisé et, par conséquent, d'éviter d'introduire un facteur de correction empirique pour tenir compte de cette perte.

Pour utiliser cette méthode modifiée, il est nécessaire de modifier légèrement l'appareillage représenté à la Figure 2. Un ballon à fond rond avec robinet de vidange inférieure doit être utilisé avec quatre tubulures. Deux tubulures sont occupées, comme indiqué dans la Figure 2, par le pulvérisateur et le tube de retour du réservoir supérieur. Une autre tubulure permet le passage de deux électrodes de platine et la dernière une burette pour introduire la solution de thiosulfate de sodium. L'appareil modifié est représenté sur la Figure 3. Une quantité suffisante de solution tampon contenant 15 g de potassium est introduite de manière à recouvrir complètement les électrodes quand le courant d'air circule dans l'appareil. A mesure que l'iode est libéré, le courant augmente et l'indicateur de zéro ou le micro-ampèremètre (voir A.2.2) permettent de suivre cet accroissement. On choisit une valeur de référence sur l'échelle et on déclenche un chronomètre quand l'indicateur atteint cette valeur. Immédiatement après, on introduit à la burette un volume connu de solution de thiosulfate de sodium 0,002 N et l'on note le temps nécessaire pour que le courant atteigne à nouveau la valeur de référence choisie à l'origine. Pour de faibles concentrations en ozone, 1 à 2 ml de solution de thiosulfate de sodium sont suffisantes : pour des concentrations plus élevées, l'addition doit être proportionnellement plus élevée. Ce procédé constitue la méthode de référence.

L'échantillon d'air doit être prélevé directement dans la chambre à ozone. Il n'y a pas lieu de prendre des précautions spéciales pour prélever l'air dans les différents niveaux de la chambre puisqu'une circulation adéquate est maintenue. Seuls des tubes en verre doivent être utilisés pour véhiculer le courant d'air ozonisé vers le système d'absorption. N'utiliser les matières plastiques que sous forme de raccords très courts pour assembler des tubes de verre.

A.2.2 Appareil de dosage

A.2.2.1 Méthode par micro-ampèremètre

La solution et les eaux de lavage provenant de la méthode d'absorption du pulvérisateur type 1 peuvent être dosées dans un flacon à large col de 250 ml ou un bécher de même capacité.

Un agitateur à air ou magnétique doit être employé. L'équipement de dosage consiste en une microburette, un microampèremètre gradué de 0 à 20 μ A, une pile sèche de 1,5 V, une résistance de 1 000 Ω , une résistance de 30 000 Ω et deux électrodes de platine d'environ 2,5 mm de diamètre et 25 mm de longueur. Le circuit est fermé sur les pôles de la pile de 1,5 V avec les deux résistances en série et la différence de potentiel aux bornes de la résistance de 1 000 Ω est appliquée aux électrodes.

Dans ce circuit secondaire, le micro-ampèremètre est branché en série avec les électrodes en tenant compte de la polarité. Les électrodes de platine sont logées dans un tube de verre de façon habituelle.

A.2.2.2 Méthode par zéro

Un galvanomètre de zéro utilisant une amplification transistor à un étage permet de multiplier par 10 la sensibilité au point équivalent. Ce galvanomètre de zéro peut être utilisé quel que soit le système d'absorption de l'ozone. La lecture initiale est effectuée sur la solution d'iodure de potassium tamponné, une différence de potentiel de 100 mV étant appliquée aux électrodes. Cette différence de potentiel est automatiquement appliquée par le circuit au galvanomètre de zéro. Après absorption de l'ozone dans la solution tamponnée, l'iode libre est dosé avec la solution titrée de thiosulfate de sodium. Le point équivalent (end-point) est la valeur initiale lue au galvanomètre.

A.3 MODE OPÉRATOIRE (Avec le pulvérisateur type 1)

Dissoudre 15 g de iodure de potassium (A.1.2) dans 75 ml de la solution tampon (A.1.1) et l'introduire dans le flacon absorbeur. Ajuster le pulvérisateur de façon à produire un fin brouillard et faire le vide.

Régler le débit de 0,25 à 0,30 m^3/h . A la fin de la période d'absorption, doser la solution et les eaux de lavage avec une solution de thiosulfate de sodium 0,002 N (A.1.4). Ajouter la solution de thiosulfate de sodium à la solution tamponnée d'iode libéré jusqu'à ce que l'on observe un courant nul ou que l'on atteigne la valeur initiale du courant.

Ajouter la solution de thiosulfate de sodium, goutte à goutte, vers le point équivalent (end-point) et attendre entre chaque goutte pour être certain que la réaction soit complète.

A.4 EXPRESSION DES RÉSULTATS

A.4.1 Avec le pulvérisateur type 1

Calculer la concentration en ozone de la chambre, en parties par cent millions de parties d'air en volume, à l'aide de la formule

$$\text{Ozone, parties par cent millions} = \frac{3\,450 \times V \times N \times T}{F \times p \times t}$$

où

V est le volume, en millilitres, de solution de thiosulfate de potassium utilisée;

N est le titre de la solution de thiosulfate de sodium;

T est la température absolue en kelvin (degrés Celsius + 273) (mesurée à l'entrée du rotamètre);

p est la pression barométrique, en millimètres de mercure;

F est le débit, en mètres cubes par heure;

t est le temps de l'aspiration en heures;

A.4.2 Avec le pulvérisateur modifié, type 2

Calculer la concentration en ozone à l'aide de la formule

$$\text{Ozone, parties par cent millions} = \frac{3\,115 \times V \times N \times T}{F \times p \times t}$$

où les symboles ont la même signification qu'en A.4.1.

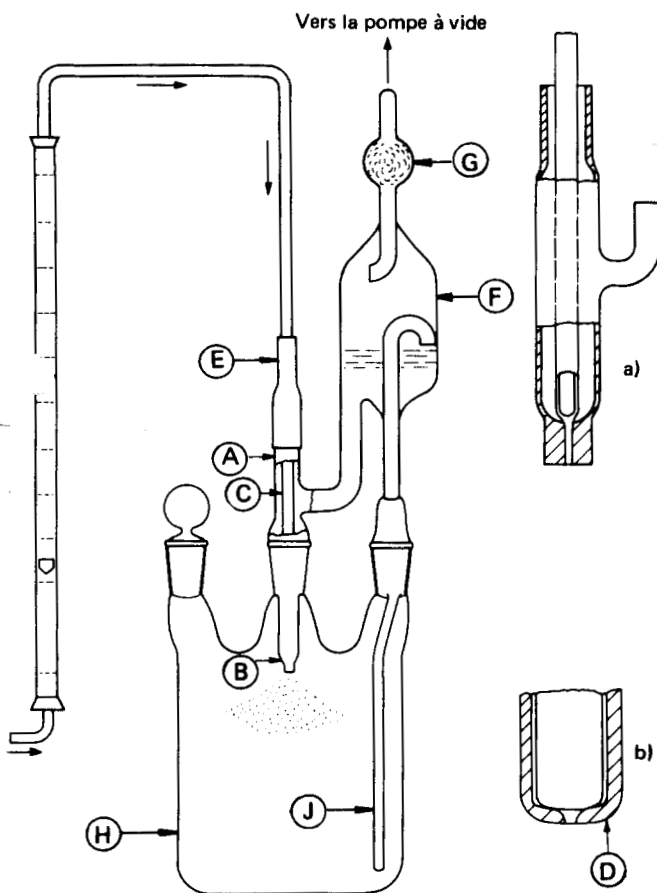


FIGURE 2 – Pulvérisateur (type 1)

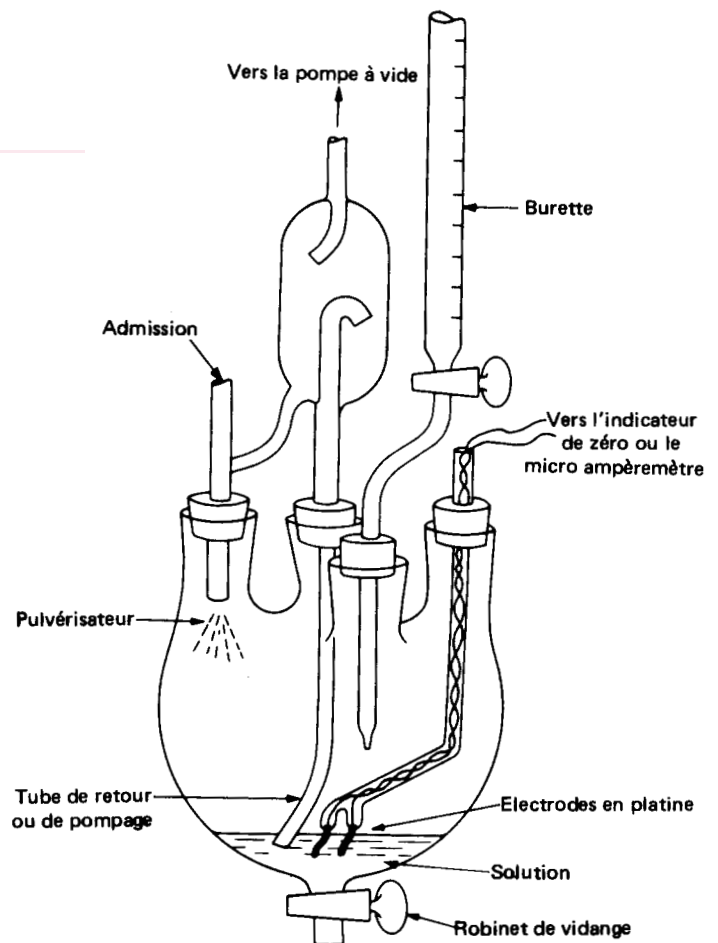


FIGURE 3 – Pulvérisateur (type 2)