

ISO

ORGANISATION INTERNATIONALE DE NORMALISATION

RECOMMANDATION ISO R 1628

MATIÈRES PLASTIQUES

DIRECTIVES POUR LA NORMALISATION DES MÉTHODES DE DÉTERMINATION
DE LA VISCOSITÉ DES SOLUTIONS DILUÉES DE POLYMÈRES

1^{ère} ÉDITION

Juin 1970

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 1628, *Matières plastiques – Directives pour la normalisation des méthodes de détermination de la viscosité des solutions diluées de polymères*, 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° 1628, qui fut soumis en, mai 1968, à l'enquête de tous les Comités Membres de l'ISO. Il fut approuvé, sous réserve de quelques modifications d'ordre rédactionnel, par les Comités Membres suivants :

Afrique du Sud, Rép. d'	Inde	R.A.U.
Allemagne	Iran	Roumanie
Autriche	Israël	Royaume-Uni
Belgique	Italie	Suède
Brésil	Japon	Suisse
Espagne	Pays-Bas	Tchécoslovaquie
France	Pologne	U.R.S.S.
Hongrie	Portugal	U.S.A.

Aucun Comité Membre ne 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 de l'accepter comme RECOMMANDATION ISO.

MATIÈRES PLASTIQUES

DIRECTIVES POUR LA NORMALISATION DES MÉTHODES DE DÉTERMINATION
DE LA VISCOSITÉ DES SOLUTIONS DILUÉES DE POLYMÈRES

INTRODUCTION

La présente Recommandation ISO comprend deux parties, à savoir :

Première partie : Recommandations pour la mise au point de « méthodes d'essais normalisées » pour la détermination de la viscosité de solutions diluées de polymères;

Deuxième partie : Signification et justifications de ces recommandations.

PREMIÈRE PARTIE

RECOMMANDATIONS

1. DÉFINITIONS ET UNITÉS

1.1 Définitions applicables à tous les liquides

1.1.1 *Viscosité* (ou *viscosité dynamique*) (symbole η) (Voir Recommandation ISO/R 31 – Troisième partie, *Grandeurs et unités de mécanique*).

La viscosité d'un fluide cisailé entre deux plans parallèles, dont l'un se déplace par rapport à l'autre d'un mouvement linéaire et uniforme dans son propre plan, est définie par l'équation de Newton :

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad \dots (1)$$

où

τ est la contrainte de cisaillement;

η est la viscosité;

$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dz}$ est le gradient de vitesse (v étant la vitesse d'un plan par rapport à l'autre, et z la coordonnée perpendiculaire aux deux plans).

NOTE. – Le terme viscosité est, en général, pris dans le sens de « viscosité newtonienne ». Dans ce cas, le rapport de la contrainte de cisaillement au gradient de vitesse est constant. Dans le cas d'un comportement non newtonien, ce qui est le cas habituel des solutions de hauts polymères, ce rapport varie avec la contrainte de cisaillement. De tels rapports sont souvent appelés « viscosités apparentes » aux contraintes de cisaillement correspondantes.

L'équation aux dimensions de la viscosité est

$$ML^{-1}T^{-1}$$

et les unités sont :

– *Système C.G.S.* : Poise (P) = $1 \text{ g.cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

– *Système international* : $\text{N.s.m}^{-2} = 10 \text{ P}$

1.1.2 Rapport viscosité/masse volumique* (ou viscosité cinématique) (symbole ν)

Ce rapport est défini par l'équation :

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad \dots (2)$$

où ρ est la masse volumique du fluide.

L'équation aux dimensions est

$$L^2 T^{-1}$$

et les unités sont :

– *Système C.G.S.* : Stokes (St) = $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

– *Système international* : $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} = 10^4 \text{ St}$

1.2 Définitions applicables aux solutions des polymères

1.2.1 *Rapport des viscosités* (appelé autrefois viscosité relative). Rapport de la viscosité d'une solution de polymère η (à concentration définie) à celle du solvant pur η_0 , à la même température

$$\frac{\eta}{\eta_0} \quad \dots (3)$$

Il s'agit d'un nombre sans dimension.

1.2.2 *Incrément relatif de viscosité* (appelé autrefois viscosité spécifique). Rapport des viscosités, diminué de un :

$$\left(\frac{\eta}{\eta_0} \right) - 1 = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \quad \dots (4)$$

Il s'agit d'un nombre sans dimension.

1.2.3 *Indice de viscosité* (appelé autrefois nombre de viscosité ou viscosité réduite). Rapport de l'incrément relatif de viscosité à la concentration c du polymère dans la solution :

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c} \quad \dots (5)$$

L'équation aux dimensions est

$$M^{-1} L^3$$

et les unités sont, dans le système C.G.S. : ml/g.

L'indice de viscosité est généralement déterminé à faible concentration (inférieure à 0,01 g/ml).

1.2.4 *Indice logarithmique de viscosité* (appelé autrefois viscosité inhérente). Rapport du logarithme népérien du rapport des viscosités à la concentration du polymère dans la solution

$$\frac{\ln \left(\frac{\eta}{\eta_0} \right)}{c} \quad \dots (6)$$

Les dimensions et unités sont les mêmes que celles indiquées au paragraphe 1.2.3.

L'indice logarithmique de viscosité est généralement déterminé à faible concentration (inférieure à 0,01 g/ml).

* Ce nom et plusieurs des noms suivants résultent des décisions de l'U.I.C.P.A.⁶⁾.

1.2.5 *Indice limite de viscosité* (appelé autrefois nombre limite de viscosité ou viscosité intrinsèque) (symbole $[\eta]$). Valeur limite de l'indice de viscosité ou de l'indice logarithmique de viscosité à dilution infinie :

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c} \right) \dots (7)$$

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \left(\frac{\eta}{\eta_0} \right)}{c}$$

Les dimensions et unités sont les mêmes que celles indiquées au paragraphe 1.2.3.

NOTE. - L'influence du taux de cisaillement sur les fonctions définies aux paragraphes 1.2.1 à 1.2.5 a été négligée, étant donné que cette influence est d'ordinaire négligeable pour les valeurs de ces fonctions inférieures à 500 ml/g. Pour être données avec rigueur, toutes ces fonctions devraient être définies à la valeur limite (de préférence, infiniment faible) du taux de cisaillement.

2. MESURAGES

Les éléments nécessaires au calcul des fonctions définies au paragraphe 1.2 sont obtenus au moyen d'un viscosimètre à tube capillaire. Les temps d'écoulement d'un volume donné de solvant (t_0) et de la solution (t) sont mesurés dans des conditions de température et de pression atmosphérique données.

Le temps d'écoulement d'un liquide est lié à la viscosité par l'équation de Poiseuille-Hagenbach-Couette :

$$\eta = kt - \left(\frac{A}{t} \right) \dots (8)$$

où

k est la constante du viscosimètre;

A est le paramètre de correction d'énergie cinétique.

Cette équation peut être réduite à

$$\eta = kt \dots (9)$$

si la correction d'énergie cinétique $\frac{A}{t}$ peut être négligée.

Dans la présente Recommandation ISO, le terme $\frac{A}{t}$ est considéré comme négligeable lorsqu'il est inférieur à 3 % de la viscosité du solvant (voir Deuxième partie). Si cette condition est acceptée (c'est-à-dire, sans avoir besoin d'admettre d'autres hypothèses), le « rapport des viscosités » $\frac{\eta}{\eta_0}$ est donné par le « rapport des temps d'écoulement » $\frac{t}{t_0}$.

3. APPAREILLAGE

Viscosimètre capillaire à niveau suspendu du type Ubbelohde (voir Figure, page 10).

Il est fortement recommandé de choisir les dimensions du viscosimètre parmi celles indiquées dans le Tableau 1. Le choix est déterminé par le rapport viscosité/masse volumique du solvant à la température à laquelle a lieu le mesurage, comme indiqué dans le Tableau 1.

TABLEAU 1 - Viscosimètres Ubbelohde recommandés pour la détermination de la viscosité de solutions diluées de polymères

Rapport viscosité/masse volumique du solvant à la température de mesurage	Modèle du viscosimètre	Diamètre du capillaire	Volume du réservoir
cSt		mm	ml
0,30 à 0,55	A	0,36 ± 0,02	1,5 à 2,0
0,56 à 0,85	B	0,46 ± 0,02	2,0 à 3,0
0,86 à 1,50	C	0,51 ± 0,02	3,0 à 4,0
1,51 à 3,0	D	0,78 ± 0,02	5,0 à 6,0

Pour tous les modèles, la longueur L du capillaire est de 90 ± 5 mm et la hauteur moyenne de chute h est de 130 ± 5 mm, (voir Figure, page 10).

Le viscosimètre de dimensions immédiatement inférieures peut également être utilisé. Le diamètre moyen du capillaire est déterminé par une méthode appropriée.

4. SOLUTIONS

4.1 Préparation des solutions

La dissolution de l'échantillon de polymère dans le solvant doit donner des solutions « vraies » sans présence de microgels ou de macromolécules associées. De plus, la dégradation du polymère doit être réduite au minimum. Pour ces raisons, le mode opératoire de dissolution doit être précisé très exactement, et il est recommandé de mentionner les points suivants :

- a) le solvant utilisé et son prétraitement, s'il y a lieu;
- b) l'appareillage et le mode d'agitation utilisés;
- c) l'intervalle de température dans lequel le système est maintenu pendant la préparation de la solution;
- d) le temps nécessaire pour dissoudre complètement le polymère; sans dégradation ou à dégradation constante;
- e) le stabilisant et/ou l'atmosphère protectrice utilisée;
- f) les conditions de filtration de la solution, si elle est effectuée.

4.2 Concentration

La concentration de la solution est telle que le rapport du temps d'écoulement t de la solution au temps d'écoulement t_0 du solvant soit au moins de 1,2 et inférieur à 2.

Plusieurs concentrations peuvent donc être employées pour un système résine-solvant donné, selon la masse moléculaire de la résine.

Dans ce cas, il convient de préciser clairement les limites du temps d'écoulement qui déterminent le choix de la concentration.

La concentration est exprimée, de préférence, en grammes de résine par millilitre de solution (g/ml).

5. TEMPÉRATURE DE MESURAGE

La température doit être choisie en respectant une solubilité suffisante et toutes autres exigences techniques, mais doit être la même pour un système résine-solvant donné et la tolérance de température doit être spécifiée. Toutes les fois qu'il est possible, il convient de choisir la température de $25 \pm 0,05$ °C.

6. EXPRESSION DES RÉSULTATS

Les résultats sont exprimés, de préférence, en *indice de viscosité* (I.V. en ml/g).

Toutefois, les résultats peuvent être exprimés en *indice limite de viscosité* (I.L.V. en ml/g) pour les polymères dont les différents types commerciaux exigent l'utilisation de concentrations différentes. (Voir paragraphe 4.2.)

L'indice limite de viscosité peut être calculé à partir de l'indice de viscosité, au moyen d'une formule approchée convenable, par exemple à l'aide de la formule

$$I.L.V. = \frac{(I.V.)}{1 + k (I.V.) c}$$

ou k est une constante expérimentale comprise entre 0,2 et 0,3.

Cette constante doit être déterminée expérimentalement pour chaque système résine-solvant, c'est-à-dire pour chaque Recommandation ISO particulière.

DEUXIÈME PARTIE

SIGNIFICATION ET JUSTIFICATIONS

Des recommandations sont données pour la détermination des propriétés viscosimétriques des solutions diluées de polymères telles qu'elles sont définies au paragraphe 1.2. Le mesurage de ces propriétés (rapport des viscosités, etc.) peut être effectué, habituellement, avec une précision supérieure à celle atteinte lors des mesurages de valeurs absolues de viscosité, puisque de nombreuses erreurs dues à l'appareillage sont approximativement les mêmes pour le solvant et pour la solution, et s'annulent effectivement.

7. PRINCIPE DES MESURES

Le rapport des viscosités et les autres fonctions définies au paragraphe 1.2 sont calculées à partir des temps d'écoulement de la solution et du solvant. Les liquides s'écoulent, sous l'action de la pesanteur, à travers le capillaire du viscosimètre Ubbelohde, à niveau suspendu. Les temps d'écoulement sont pris proportionnellement au rapport «viscosité/masse volumique» des fluides (voir chapitre 2). Ceci revient à poser que l'énergie cinétique et les autres erreurs sont négligeables et que la masse volumique du solvant diffère de façon négligeable de la masse volumique des solutions. L'importance de plusieurs erreurs possibles doit alors être discutée.

8. SOURCES D'ERREUR

Les plus importantes sources d'erreur dans les viscosimètres capillaires sont dues :

- a) à la tension de surface;
- b) à l'effet de bout du capillaire;
- c) aux effets de drainage;
- d) aux effets thermiques du frottement visqueux;
- e) à l'inclinaison du viscosimètre par rapport à la verticale;
- f) aux variations de la hauteur de chute;
- g) aux pertes par évaporation;
- h) aux erreurs concernant la concentration et le temps d'écoulement;
- i) à l'influence du cisaillement;
- j) aux erreurs concernant la stabilité de la température et le mesurage de celle-ci;
- k) à l'énergie cinétique.

Heureusement, la plupart de ces influences peuvent être considérées comme négligeables dans le mode opératoire proposé. Les erreurs dues à la tension de surface, à l'effet de bout et au drainage, sont très faibles, dans les essais avec solvants organiques dans un viscosimètre Ubbelohde, lorsque l'on fait des mesures relatives de viscosités¹⁾. Les effets thermiques de frottement visqueux sont négligeables lorsque le viscosimètre à capillaire opère par gravité. Les erreurs dues à l'inclinaison par rapport à la verticale et à la variation de la hauteur de chute sont habituellement très faibles lorsque l'on utilise des viscosimètres à niveau suspendu.

Les pertes de solvant par évaporation et les erreurs de concentration concernent le mode opératoire particulier de l'essai et doivent être prises en considération dans la méthode d'essai (voir chapitre 4).

Le temps d'écoulement du solvant doit être de l'ordre de 70 à 80 secondes au moins, de façon à pouvoir être mesuré avec une bonne reproductibilité. Il ne devrait pas, néanmoins, être supérieur à 200 secondes environ, afin que soient évités de longs temps d'écoulement des solutions.

L'influence du taux de cisaillement peut être importante, puisque les solutions de polymères sont souvent non-newtoniennes²⁾. Pour être rigoureux, il faudrait procéder aux mesurages à des taux de cisaillement très faibles, alors que, dans les modes opératoires habituels, le taux de cisaillement est de 1000 s^{-1} ou plus. Heureusement, il a pu être démontré³⁾ que les effets de cisaillement sont très faibles à moins que la masse moléculaire du polymère soit supérieure à 10^6 , ce qui arrive rarement dans les polymères commerciaux. De plus, il ne serait pas facile de tenir compte des effets du taux de cisaillement à des fins de normalisation internationale et la meilleure façon d'aborder le problème est de définir la tolérance sur les dimensions du viscosimètre de telle façon que le taux de cisaillement soit très reproductible dans les différents laboratoires effectuant des essais sur les mêmes polymères. On peut conclure que la plus importante source d'erreur dans les mesures faites à l'aide du viscosimètre Ubbelohde est le terme d'énergie cinétique. Sa valeur peut être considérable : par exemple, elle est approximativement de 15 % pour le chloroforme dans un viscosimètre Ubbelohde normalisé ayant un diamètre de capillaire de 0,56 mm. L'erreur résultante sur l'indice de viscosité peut être de l'ordre de 30 %.

9. CHOIX DES VISCOSIMÈTRES

Puisqu'il n'est pas facile d'introduire la correction d'énergie cinétique dans la normalisation internationale, il est nécessaire de choisir le viscosimètre de telle façon que

- a) le terme d'énergie cinétique soit négligeable;
- b) ou qu'il soit constant et bien reproductible dans différents laboratoires.

Il peut être démontré que la seconde condition ne peut être réalisée facilement. En fait, la fraction de pression hydrostatique moyenne X transformée en énergie cinétique est donnée approximativement par l'équation :

$$X = \frac{R^4 hg}{64L^2 \nu^2} \quad \dots (10)$$

où

- R est le rayon du capillaire;
- h est la hauteur de chute;
- g est l'accélération de la pesanteur;
- L est la longueur du capillaire;
- ν est le rapport viscosité/masse volumique.

Il est important de noter que dans l'équation (10), le temps d'écoulement et le volume du réservoir n'influencent pas le terme d'énergie cinétique.

Pour les capillaires en verre normalisés (diamètres compris entre 1,0 et 0,3 mm) les tolérances sont habituellement de $\pm 0,02 \text{ mm}^4$, ce qui correspond approximativement à $\pm 8 \%$ et à $\pm 30 \%$ dans la valeur de X , alors que la hauteur moyenne de chute est de $130 \pm 5 \text{ mm}$ et la longueur du capillaire L est de $90 \pm 5 \text{ mm}$, ce qui correspond approximativement à $\pm 15 \%$ dans la valeur de X . *La conclusion est que, à moins que les tolérances normales des capillaires normalisés soient sévèrement restreintes, le terme d'énergie cinétique ne peut être reproductible.* Il est donc nécessaire de choisir des viscosimètres qui le diminuent.

Dans la présente Recommandation ISO, il a été décidé de fixer la valeur maximale de X permise à 0,03 (approximativement de 4 à 6 % de l'indice de viscosité).

De l'équation (10) on peut déduire, pour des valeurs fixées de h et L , le paramètre critique qui définit la grandeur de X ; le rapport $\frac{R^2}{\nu}$.

En introduisant dans l'équation (10) les conditions suivantes :

$$\begin{aligned} h &= 13,0 \text{ cm} \\ L &= 9,0 \text{ cm} \\ X &\leq 0,03 \end{aligned}$$

on obtient la relation suivante entre le rayon maximum du capillaire à employer et la valeur de ν :

$$R^2 \leq 0,111 \nu \quad \dots (11)$$

ou, pour le diamètre :

$$D^2 \leq 0,444 \nu \quad \dots (12)$$

formules dans lesquelles R et D sont exprimés en millimètres et ν en centistokes (ou R et D en centimètres et ν en stokes).

L'équation (12) permet de calculer le diamètre maximum à employer pour un solvant dont la viscosité et la masse volumique sont connues à la température de la mesure.

Comme on peut le voir dans le Tableau 2, les valeurs de ν de la plupart des solvants organiques courants varient entre 0,3 et 2 centistokes⁵⁾, à 20 °C*.

* La plupart des solvants organiques ont, à 25 °C un rapport viscosité/masse volumique inférieur de 5 % seulement à celui à 20 °C.

TABLEAU 2 - Rapports viscosité/masse volumique et diamètres maxima du capillaire

Solvant	Rapport viscosité/masse volumique à 20 °C	Diamètre maximum selon la relation (12)
	cSt	mm
Sulfure de carbone	0,25	0,33
Ether diéthylique	0,34	0,38
Pentane	0,37	0,40
Chloroforme	0,38	0,41
Acétone	0,41	0,42
Hexane	0,50	0,46
Tétrachlorure de carbone	0,61	0,52
Méthanol	0,735	0,57
Benzène	0,74	0,57
Eau	1,004	0,66
Ethanol absolu	1,51	0,81
Cyclohexanone	2,20	0,97
Propanol	2,74	1,10
Orthochlorophénol	3,40	1,23
Métacrésol	16,30	2,7

La relation (12) a été employée pour calculer les valeurs du Tableau 1 de la Première partie de la présente Recommandation ISO.

Bien entendu, toute série convenable de viscosimètres pourrait être employée, à condition que D satisfasse à la relation (12).

Les quatre viscosimètres recommandés dans le Tableau 1 ont été choisis de telle sorte

- qu'il soit possible de fabriquer facilement des capillaires de précision (la tolérance de 0,02 mm ne peut pas être réduite);
 - qu'il soit possible de se procurer le viscosimètre dans le commerce.
- NOTE. - Les viscosimètres A, B, C et D correspondent respectivement aux viscosimètres numéros OC, OB, 1 et 1C de l'ASTM D 2515 - 66.
- que ces viscosimètres aient des temps d'écoulement convenables (ils seront approximativement de 90 à 200 secondes pour le viscosimètre A et de 70 à 150 secondes pour les viscosimètres, B, C et D dans l'intervalle de viscosité indiqué dans le Tableau 1).

10. DISSOLUTION DES POLYMÈRES

Il est nécessaire de préciser l'agitation employée, la température et le temps de dissolution, car le mode opératoire peut donner quelquefois des solutions qui ne sont pas «vraies» ou des solutions contenant des microgels. D'autre part, une température trop haute ou un temps trop long peuvent produire une dégradation du polymère. De plus, les solutions de polymères peuvent avoir une tendance à s'oxyder facilement.

11. CONCENTRATION DE LA SOLUTION

La valeur du «rapport des viscosités» $\frac{\eta}{\eta_0}$ est déterminée, pour un système donné, par la masse moléculaire et la concentration du polymère dans la solution. Il est nécessaire de fixer la limite inférieure du rapport des viscosités à 1,2 de façon à avoir une précision suffisante sur la différence des temps d'écoulement.

La limite supérieure de 2,0 pour $\frac{\eta}{\eta_0}$ est recommandée, étant donné que pour des masses moléculaires élevées, il pourrait y avoir, aux concentrations usuelles, des effets de cisaillement et de non-linéarité de la concentration en fonction de l'indice de viscosité.

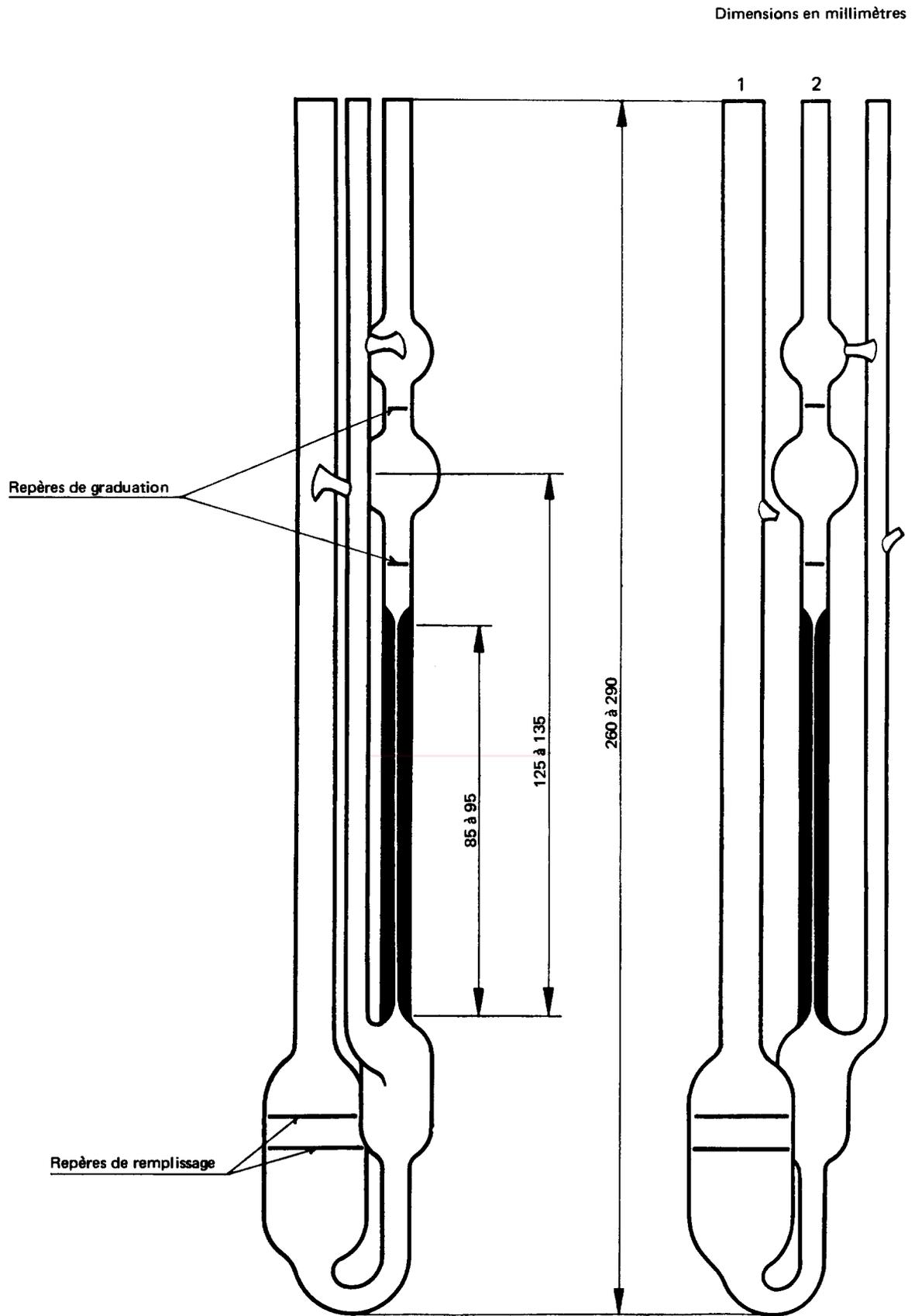


FIGURE - Viscosimètre Ubbelohde