

Zeitschrift: Bulletin de l'Association suisse des électriciens
Herausgeber: Association suisse des électriciens
Band: 45 (1954)
Heft: 22

Artikel: Mesure de l'échange d'air dans des étuves en relation avec le vieillissement de matières synthétiques
Autor: Zürcher, M. / Lüder, J.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-1058840>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 29.01.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

BULLETIN

DE L'ASSOCIATION SUISSE DES ELECTRICIENS

ORGANE COMMUN

DE L'ASSOCIATION SUISSE DES ELECTRICIENS (ASE) ET
DE L'UNION DES CENTRALES SUISSES D'ELECTRICITE (UCS)

Mesure de l'échange d'air dans des étuves en relation avec le vieillissement de matières synthétiques

Par M. Zürcher et J. Lüder, Zurich

542.47 : 620.193.918.2 : 679.5

Pour la mesure de l'échange d'air dans des étuves à circulation d'air naturelle ou à ventilation forcée, les auteurs indiquent une méthode basée sur l'introduction dans l'étuve d'un gaz dont l'analyse est facile, par exemple de l'anhydride carbonique. En déterminant la diminution de concentration en fonction du temps, diminution qui caractérise une étuve, on obtient une constante de temps, la durée de mi-concentration, c'est-à-dire le temps nécessaire pour que la concentration du gaz étranger diminue de moitié. Les auteurs montrent ensuite l'importance de cette durée de mi-concentration pour les phénomènes d'évaporation, notamment dans le cas du vieillissement artificiel de matières synthétiques, au cours duquel se produit une perte de plastifiant.

Zur Messung des Luftaustausches in Wärmeschränken mit natürlicher oder künstlicher Ventilation wird eine Methode beschrieben, die darauf beruht, in einen Wärmeschrank ein analytisch leicht zu bestimmendes Fremdgas, z. B. Kohlendioxyd, einzuführen. Aus der Bestimmung des für einen Schrank charakteristischen Konzentrationsabfalles in Abhängigkeit von der Zeit ergibt sich eine Zeitkonstante, die als Halbwertszeit bezeichnet wird, und unter der diejenige Zeit verstanden wird, in welcher die Fremdgaskonzentration auf die Hälfte absinkt. Die Bedeutung dieser Halbwertszeit für Verdampfungsvorgänge, insbesondere bei der künstlichen Alterung von Kunststoffen, bei denen Weichmacherverlust eintritt, wird diskutiert.

1. Introduction

Lorsque des éprouvettes, renfermant des composants volatils, sont traitées dans une étuve, il se produit une évaporation de ces composants (par exemple d'un plastifiant), selon la température et les conditions de circulation de l'air dans l'étuve. En admettant que la température soit constante, l'évaporation varie en fonction des grandeurs suivantes, qui dépendent de la construction de l'étuve :

- 1° Vitesse de l'air à la surface de l'éprouvette.
- 2° Concentration de la substance évaporée à l'intérieur de l'étuve.

L'effet d'évaporation pratiquement mesurable provient d'une combinaison de ces deux grandeurs agissant simultanément. La vitesse de l'air à la surface de l'éprouvette est déterminée par la forme de celle-ci et par les conditions de circulation dans l'étuve; elle ne peut pas être directement mesurée par des essais. Quant à la concentration de la substance évaporée dans l'étuve, la pression de vapeur qu'elle exerce freine l'évaporation. Cette concentration amène un état d'équilibre, qui dépend de la vitesse d'évaporation à la surface de l'éprouvette et de l'intensité de l'échange d'air, qui se produit dans chaque étuve, par l'arrivée d'air frais due à une ventilation naturelle ou forcée et l'échappement d'une même quantité d'air de l'étuve. L'intensité du renouvellement de l'air, qui peut avoir lieu par des ouvertures d'aération avec tirage naturel, par des ventilateurs de circulation avec un faible appoint d'air frais par des ouvertures ou une inétanchéité de l'étuve, ou par ventilation forcée, est une grandeur caractéristique de l'étuve. Bien qu'elle ne soit

pas la seule grandeur déterminante pour l'allure de processus de vieillissement, par exemple, qui sont dus à une évaporation de plastifiant, il est désirable qu'elle soit exactement déterminée, afin de caractériser une étuve. Les méthodes usuelles de mesure mécanique d'écoulement de gaz n'étant pas applicables dans ce cas, nous décrivons ci-après un essai sur modèle qui donne une indication numérique de l'échange d'air entre l'intérieur de l'étuve et l'extérieur de celle-ci, ainsi que de l'allure du renouvellement de l'air dans l'étuve.

2. Principe de la mesure

La mesure est basée sur le fait que, dans une étuve où règne un équilibre thermique, il se produit un échange d'air constant, dû à des inétanchéités inévitables, à des ouvertures de ventilation ou à une circulation forcée avec apport d'air frais. Nous pouvons donc admettre que, du fait de la ventilation, une partie déterminée et constante du gaz est diffusée en un temps donné et remplacée par une même quantité d'air frais. En outre, nous admettons également que la puissance de chauffage est suffisamment grande pour que l'air frais soit réchauffé à la température de l'étuve sans troubler notablement l'équilibre thermique et que la circulation dans l'étuve est suffisamment intense pour que la composition du gaz soit partout pratiquement la même. Dans ces conditions, nous avons affaire à un phénomène caractérisé par le fait que, par unité de temps, une proportion constante d'une substance de concentration c disparaît, comme cela est par exemple le cas pour la décomposition de corps radioactifs.

Les phénomènes de ce genre s'expriment en général par l'équation :

$$c_t = c_0 e^{-kt}$$

où

c_t est la concentration d'un composant de l'atmosphère de l'étuve au temps t ;

c_0 la concentration d'un composant de l'atmosphère de l'étuve au temps zéro;

t le temps et

k une constante.

Pour plus de clarté, nous remplacerons la constante k par la durée de mi-concentration, c'est-à-dire le temps t_H au moment duquel la concentration a diminué de moitié. A la durée de mi-concentration, on a donc $c_t = \frac{1}{2} c_0$ et par conséquent :

$$\begin{aligned} \frac{c_0}{2} &= c_0 e^{-kt_H} \\ \frac{1}{2} &= e^{-kt_H} \\ t_H &= \frac{\ln 2}{k} \end{aligned} \quad (2)$$

La détermination de la constante k ou de la durée de mi-concentration t_H , qui caractérisent le comportement de l'air d'une étuve, peut avoir lieu selon le principe suivant : Une quantité quelconque d'un gaz dont l'analyse est facile est introduite dans l'étuve comme gaz indicateur et on détermine la diminution de sa concentration en fonction du temps, ce qui donne, selon l'équation (1) ou (2), la constante ou la durée de mi-concentration.

3. Modalités de la mesure

Nous décrirons à titre d'exemple la mesure d'une étuve avec de l'anhydride carbonique servant de gaz indicateur. Les dimensions intérieures de l'étuve sont de $40 \times 50 \times 55$ cm, ce qui correspond à un volume de 110 litres. Sa température est réglée à 70°C . La ventilation a lieu par tirage naturel au moyen d'ouvertures d'aération. Par une ouverture circulaire pratiquée dans la paroi et obturée par un bouchon de liège, un tube de verre capillaire d'environ 1 mm de diamètre intérieur est conduit jusqu'au centre de l'étuve et sert à prélever des échantillons de gaz.

3.1. Introduction du gaz indicateur dans l'étuve. Il n'est pas possible d'insuffler directement l'anhydride carbonique dans l'étuve, car l'arrivée du gaz froid et son courant troubleraient l'équilibre thermique. On procède par conséquent de préférence comme suit : Un ballon de caoutchouc est rempli de 8 à 10 litres d'anhydride carbonique prélevé d'une bouteille de gaz comprimé et rapidement introduit dans l'étuve. Après une dizaine de minutes, lorsque ce ballon s'est réchauffé à la température de l'étuve et que le refroidissement provoqué par l'ouverture a été compensé, on fait éclater le ballon en le perçant avec un fil de fer incandescent, introduit rapidement à la place du tube capillaire.

L'enlèvement du bouchon portant le tube capillaire exige tout au plus 2 secondes, de sorte que l'équilibre thermique de l'étuve n'est guère troublé. D'ailleurs, si l'on veut également éliminer cette source d'erreur, le ballon peut être détruit par un fil logé dans l'étuve et rendu incandescent. On obtient de la sorte une atmosphère gazeuse renfermant environ 7% en volume d'anhydride carbonique. Après 2 minutes, la circulation dans l'étuve a repris l'état d'équilibre et l'on peut alors prélever des échantillons de gaz à des moments quelconques et en déterminer la teneur en anhydride carbonique par titrage avec de l'hydroxyde de baryum.

3.2. Détermination de l'anhydride carbonique. Dans un récipient à absorption évacué, dont on connaît le volume, un échantillon de gaz est aspiré. Dans ce récipient se trouve de l'hydroxyde de baryum dont le volume a été exactement mesuré et dont l'excédent est titré en retour, après absorption, avec de l'acide chlorhydrique et de la phénolphthaléine servant d'indicateur.

3.3. Préparation de la solution d'hydroxyde de baryum. 30 à 40 g de $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et 30 à 40 g de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sont dissous dans environ 500 cm³ d'eau. La solution est versée dans un flacon muni d'un bouchon de caoutchouc percé de deux trous. A l'un d'eux est adapté un tube à chaux sodée, tandis que l'autre est obturé par une tige de verre. Après avoir laissé reposer la solution, le carbonate de baryum se dépose au fond du flacon et on peut alors enlever la tige de verre et la remplacer rapidement par une pipette normale, de manière à soutirer chaque fois 5 cm³ de solution claire d'hydroxyde de baryum, sans avoir à craindre une modification notable du titre par l'acide carbonique de l'air. Cette quantité de 5 cm³ doit nécessiter environ 20 cm³ de 0,1 n HCl lors du titrage avec de la phénolphthaléine servant d'indicateur.

3.4. Ballon pour la prise d'échantillon, l'absorption et le titrage. La prise d'un échantillon du gaz de l'étuve, l'absorption de l'anhydride carbonique par de l'hydroxyde de baryum en excès et le titrage en retour de l'hydroxyde de baryum non utilisé se font dans le même récipient. Celui-ci est un ballon en pyrex d'une contenance d'environ 250 cm³, avec col d'environ 4 cm de diamètre, fermé par un bouchon de caoutchouc percé de deux trous, dans l'un desquels on introduit un robinet à tube de verre capillaire, dont l'extrémité est à fleur de la face interne du bouchon, et qui sert à évacuer le ballon. L'autre trou est obturé par une tige de verre et sert à introduire la quantité mesurée de solution d'hydroxyde de baryum contenue dans la pipette. Dans le ballon se trouve en outre une petite tige de fer de 1,5 cm de longueur, complètement enfermée dans du verre, et qui sert à brasser le liquide, en combinaison avec un agitateur magnétique, durant le titrage.

3.5. Prise d'échantillon et titrage de l'anhydride carbonique. On introduit 4 gouttes de solution de phénolphthaléine (0,1 g de phénolphthaléine + 60 cm³ d'alcool + 40 cm³ d'eau) dans le ballon bien séché et muni d'une tige de brassage. On met en place le bouchon de caoutchouc, puis on introduit par le trou 5 cm³ d'hydroxyde de baryum avec une

pipette normale. Le ballon est ensuite raccordé à la trompe à eau par le robinet de verre et évacué à environ 13 mm Hg. L'introduction de la solution d'hydroxyde de baryum doit se faire rapidement et en fermant immédiatement le flacon de réserve et le ballon, afin d'éviter une erreur provoquée par l'acide carbonique de l'air. Le ballon évacué est alors raccordé au tube de verre conduisant à l'étuve. En ouvrant un bref instant le robinet, on aspire dans le ballon environ 250 cm³ d'atmosphère de l'étuve. Le robinet ne doit être ouvert que pendant la durée nécessaire pour établir l'équilibre de pression, c'est-à-dire durant 2 secondes environ, afin d'éviter toute absorption d'anhydride carbonique par l'hydroxyde de baryum en excès durant la prise d'échantillon. Aussitôt après, le tube capillaire est refermé par un tuyau avec tige de verre. Après légère agitation du ballon, l'absorption de l'anhydride carbonique est terminée. Pour le titrage de l'hydroxyde de baryum en excès, la tige de verre est remplacée par le bec d'une burette, introduit d'une façon étanche dans le ballon, et l'hydroxyde de baryum est titré avec du 0,1 n HCl, en utilisant l'agitateur magnétique.

Plusieurs déterminations étant nécessaires pour un essai, on prépare de la même manière plusieurs ballons. Remplis et soigneusement bouchés, ceux-ci peuvent être conservés un certain temps, de sorte qu'à la fin de l'essai tous les titrages peuvent se faire directement les uns à la suite des autres. Lors de chaque série d'essais, un ballon est réservé à la détermination simultanée du titre de la solution d'hydroxyde de baryum.

Si l'on utilise des ballons de la même livraison avec des bouchons de même, leurs volumes ne varient généralement que de quelques cm³, de sorte que l'on peut normalement renoncer à une correction tenant compte des différences de volume.

Lorsqu'il s'agit de calculer la teneur de l'atmosphère de l'étuve en % de volume d'anhydride carbonique, ce qui n'est toutefois pas absolument nécessaire pour la détermination de la durée de mi-concentration, il faut tenir compte du fait que 1 cm³ de 0,1 n HCl indique 0,05 millimol de CO₂ à 0 °C et 760 mm Hg de pression atmosphérique, c'est-à-dire 1,12 cm³ de CO₂. En se basant sur le volume du ballon, déterminé par pesage de l'eau de remplissage, et en tenant compte des corrections pour la température et la pression, on obtiendrait la teneur en anhydride carbonique en % en volume.

3.6. Interprétation des résultats de l'essai. En principe, il suffit de deux déterminations de concentration pour calculer la constante ou la durée de mi-concentration selon l'équation (1) ou (2). Les erreurs inhérentes à l'expérimentation et les irrégularités de circulation pouvant toutefois introduire une assez grande erreur dans la durée de mi-concentration, il y a lieu de prendre la moyenne de plusieurs mesures, ce qui se fait le plus simplement par une méthode graphique. De l'équation (1), on tire:

$$\ln c_t = \ln c_0 - k t$$

ou

$$\log c_t = \log c_0 - k' t$$

c_0 , k et k' étant constants. Si l'on reporte donc le

logarithme de la concentration en fonction du temps, on obtiendra une droite, dont l'inclinaison est déterminante pour la constante et pour la durée de mi-concentration. En outre, il y a lieu de constater qu'il n'est pas absolument nécessaire de calculer les % en volume complètement et numériquement par réduction à des conditions normales et à la mesure précise des ballons, car lorsque les conditions de travail sont constantes, ces corrections ne donneraient qu'un facteur de proportionnalité, c'est-à-dire simplement un déplacement parallèle des droites dans la représentation semi-logarithmique, mais non une modification de l'inclinaison. Pour déterminer la durée de mi-concentration, le plus simple est donc de reporter logarithmiquement en fonction du temps la concentration ou une grandeur qui lui est directement proportionnelle, par exemple le nombre de cm³ de 0,1 n HCl nécessités par le titrage. On tire alors par ces points une droite moyenne, en négligeant les erreurs de mesure manifestes. La différence des abscisses se rapportant à une différence des ordonnées correspondant à $\log 2$ de cette droite représente la durée de mi-concentration.

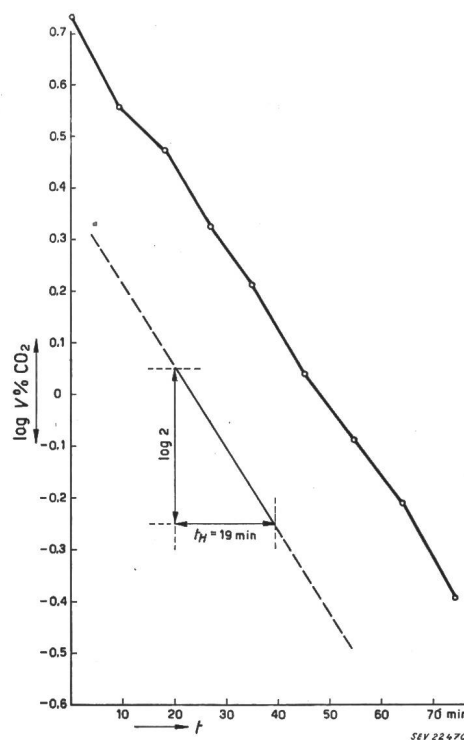


Fig. 1

Détermination graphique de la durée de mi-concentration
t Temps; t_H Durée de mi-concentration; V Volume

3.7. Exemple (fig. 1). Contenance du ballon 255 cm³, c'est-à-dire 250 cm³ après soustraction des 5 cm³ d'hydroxyde de baryum. En admettant pour plus de simplicité qu'à 20 °C et environ 730 mm Hg de pression atmosphérique 1 cm³ de 0,1 n HCl correspond à 12,5 cm³ de CO₂, il s'ensuit que dans ces conditions une consommation de V cm³ de 0,1 n HCl indique $\frac{V}{2}$ % en volume de CO₂.

D'après l'inclinaison moyenne des droites, la durée de mi-concentration est de 19 minutes.

Valeurs numériques d'une détermination de la durée de mi-concentration

Tableau I

Temps min	Consomma- tion lors du titrage cm ³ 0,1 n HCl	Correspondant à la teneur en CO ₂ :		CO ₂	CO ₂
		cm ³ 0,1 n HCl		% vol.	log % vol.
0	9,50	20,40 - 9,50 = 10,90		5,45	0,7364
9	13,10	20,40 - 13,10 = 7,30		3,65	0,5623
18	14,40	20,40 - 14,40 = 6,00		3,00	0,4771
27	16,10	20,40 - 16,10 = 4,30		2,15	0,3324
35	17,10	20,40 - 17,10 = 3,30		1,65	0,2175
45	18,20	20,40 - 18,20 = 2,20		1,10	0,0414
54	18,75	20,40 - 18,75 = 1,65		0,82	1,9138 -0,0862
64	19,15	20,40 - 19,15 = 1,25		0,62	1,7924 -0,2076
74	19,60	20,40 - 19,60 = 0,80		0,40	1,6021 -0,3979

20,40: titre du Ba(OH)₂

Lors de plusieurs déterminations parallèles avec la même étuve, pour une durée de mi-concentration de 5 min, celle-ci a été obtenue avec une précision de $\pm 0,2$ minute.

La détermination titrimétrique de l'anhydride carbonique de l'ordre de 5 à 7% en volume a été contrôlée par absorption volumétrique gazeuse et a donné une concordance satisfaisante.

4. Données concernant l'échange d'air

Des descriptions et des prescriptions relatives à des étuves indiquent souvent qu'un échange d'air doit avoir lieu d'une seule fois, à un moment déterminé. C'est ainsi que le CT 45 de l'ISO (Caoutchouc) recommande, pour les étuves de Geer utilisées dans l'industrie du caoutchouc, qu'un échange d'air «complet» doit se faire en 1 heure au moins et en 3 heures au plus. Une telle indication n'a de sens que lorsqu'il s'agit d'une étuve dans laquelle le courant d'air est purement laminaire, par exemple dans des étuves tubulaires pour lesquelles la durée d'un renouvellement d'air peut être calculée en se basant sur la vitesse de l'air uniformément répartie en direction et en grandeur. Mais, quand il s'agit d'un écoulement turbulent, comme c'est le cas dans la plupart des étuves, la notion de renouvellement d'air complet exige d'être précisée, car un tel renouvellement ne pourrait être atteint qu'au bout d'une durée infinie, selon l'équation (1). Il y a donc lieu de convenir pour quel pourcentage d'échange d'air celui-ci peut être considéré comme complet. C'est ainsi, par exemple, qu'une étuve présentant une durée de mi-concentration de 18,06 minutes renouvelée en 1 heure le 90% de son volume de gaz et en 3 heures le 99,9%. Pour démontrer la relation entre une telle valeur et la durée de mi-concentration, nous indiquons au tableau II quelques-unes de ces durées correspondant à un certain pourcentage d'échange d'air, calculées en appliquant la formule:

$$t_H = \frac{\ln 2}{\ln \frac{c_0}{c_v}} t_v = \frac{0,6931 \cdot t_v}{2,3026 \cdot \log \frac{c_0}{c_v}} = 0,3010 \frac{t_v}{\log \frac{c_0}{c_v}}$$

tirée des équations (1) et (2), où t_v est le temps nécessaire pour atteindre la dilution considérée.

Pourcentage d'échange d'air et durée de mi-concentration

Tableau II

Renouvellement d'air	Echange	Durée de mi-concentration
	%	t_H min
1 renouvellement en 1 heure ($t_v = 60$)	90	18,06
1 renouvellement en 1 heure ($t_v = 60$)	99	9,03
1 renouvellement en 1 heure ($t_v = 60$)	99,9	6,02
1 renouvellement en 3 heures ($t_v = 180$)	90	54,18
1 renouvellement en 3 heures ($t_v = 180$)	99	27,09
1 renouvellement en 3 heures ($t_v = 180$)	99,9	18,06

5. Phénomènes se produisant lors du vieillissement accéléré de matières synthétiques

Le vieillissement artificiel de matières synthétiques dans une étuve consiste à accélérer certains phénomènes, qui doivent correspondre autant que possible à ceux du vieillissement naturel. Il s'agit généralement de l'évaporation de plastifiants, comme cela se produit naturellement, ce qui modifie les propriétés de la matière synthétique. Pratiquement, on a affaire non pas à l'évaporation d'une seule substance, mais à celui d'un complexe qui peut également comporter des stabilisateurs, des lubrifiants, etc., se vaporisant selon les mêmes lois.

5.1. Pour plus de simplicité, nous ne considérons dans ce qui suit que l'évaporation d'une seule substance (plastifiant) sans réactions secondaires.

En outre, nous admettons tout d'abord que la concentration du plastifiant à la surface de l'éprouvette demeure constante pendant toute la durée considérée, c'est-à-dire que la vitesse de diffusion du plastifiant à l'intérieur de l'éprouvette est si grande (infiniment grande dans le cas limite), que les pertes de plastifiant sont immédiatement remplacées. Cette condition est idéalement remplie par une éprouvette composée uniquement de la substance volatile, naphthaline par exemple.

La quantité de plastifiant évaporé, et par conséquent l'allure du vieillissement, dépend de différents facteurs, que nous examinerons ci-après individuellement, puis en combinaison.

5.2.1. *Le volume* de l'étuve par rapport au volume de l'éprouvette exerce une influence surtout lorsque des éprouvettes sont soumises au vieillissement dans des étuves relativement petites. Un cas limite est celui d'une éprouvette enfermée dans un tube de verre.

5.2.2. *La vitesse* avec laquelle l'air de l'étuve passe sur l'éprouvette. Cette vitesse est déterminante pour l'épaisseur de la couche de diffusion à la surface de l'éprouvette et par conséquent pour l'allure du vieillissement. Elle dépend des conditions d'écoulement dans l'étuve, de la forme de l'éprouvette et, cas échéant, des ventilateurs.

5.2.3. La vitesse du renouvellement de l'air de l'étuve est mesurée par la durée de mi-concentration. Elle dépend des inétanchéités, des ouvertures d'aération et, cas échéant, d'une admission d'air frais.

5.3. La combinaison des différents facteurs permet de distinguer entre les cas suivants, qui sont groupés systématiquement au tableau III.

Cas 1. Quand il s'agit d'une étuve de faible volume, sans circulation, ni échange d'air, le plastifiant s'évaporera tout d'abord selon la température, la pression de vapeur et la

Schéma de la variation de concentration de plastifiant dans l'étuve

Tableau III

Cas	Volume de l'étuve	Vitesse du gaz à la surface de l'éprouvette	Echange d'air	Durée de mi-concentration	
1	2	3	4	5	6
1	petit	0	0	∞	
2	petit	grande	0	∞	
3a	petit	0	faible	longue	
3b	petit	0	fort	courte	
4a	petit	grande	faible	longue	
4b	petit	grande	fort	courte	
5	grand	0	0	∞	
6	grand	grande	0	∞	
7a	grand	0	faible	longue	
7b	grand	0	fort	courte	
8a	grand	grande	faible	longue	
8b	grand	grande	fort	courte	

chaleur de vaporisation. Il se formera directement sur la surface une couche de diffusion dont la concentration diminue vers l'extérieur. La substance évaporée dans l'atmosphère de l'étuve provoque, par sa pression de vapeur, un ralentissement de l'évaporation, qui devient de plus en plus marqué au fur et à mesure que la concentration c augmente dans l'atmosphère de l'étuve. L'évaporation finit par cesser, lorsque la pression de vapeur dans l'étuve est devenue égale à la pression de vapeur de l'éprouvette. Représentée en fonction du temps t , la concentration c dans l'étuve est une courbe exponentielle, analogue à celle qui découle de l'équation (1), dont l'asymptote représente la concentration d'équilibre ou de saturation. La grandeur de cette concentration peut être indiquée symboliquement par l'indice 10. A partir du moment où l'état d'équilibre est atteint, la concentration c est une indication de la perte de poids de l'éprouvette, par unité de temps, lorsqu'il se produit simultanément un échange d'air dans l'étuve (cas 3, 4, 7 et 8), ce qui intéresse le plus lors de vieillissements pratiques.

Cas 2. Dans une étuve de faible volume, sans échange d'air, la vitesse du gaz est considérable à la surface de l'éprouvette, de sorte que l'épaisseur de la couche de diffusion diminue rapidement et que l'évaporation est de ce fait accélérée. Il se produit le même phénomène que dans le cas 1, mais la concentration finale c_{10} est atteinte plus rapidement, de sorte que la courbe est plus raide.

Cas 3a. Dans une étuve de faible volume, avec atmosphère immobile, l'échange d'air est faible, c'est-à-dire que la durée de mi-concentration est longue. Au début, l'évaporation se fait comme dans le cas 1, mais la concentration finale, par exemple c_8 , est un peu plus faible, car une partie du plastifiant évaporé s'échappe constamment de l'étuve.

Cas 3b. Lorsque l'échange d'air est rendu plus intense, c'est-à-dire que la durée de mi-concentration est plus brève, le phénomène est analogue, mais on n'atteint qu'une très faible concentration d'équilibre, par exemple c_1 .

Cas 4a et b. Par suite d'une intense circulation à la surface de l'éprouvette, le phénomène du cas 3 est accéléré, de sorte que la courbe est plus raide. Simultanément, la grande quantité de plastifiant évaporé donne lieu à une plus forte concentration finale que dans le cas 3, par exemple c_9 et c_2 .

Cas 5. Quand il s'agit d'une étuve de grand volume, sans circulation, ni échange d'air, il se produit le même phénomène que dans le cas 1. Le temps qui s'écoule jusqu'à l'état d'équilibre est toutefois plus long, car il faut un plus grand volume de plastifiant évaporé. La courbe est donc plus plate, mais la concentration atteint néanmoins finalement c_{10} .

Cas 6. Si l'atmosphère de l'étuve de grand volume est en outre fortement agitée, sans échange avec l'extérieur, le phénomène est celui du cas 5, mais accéléré, et la courbe est plus raide, pour une même concentration finale c_{10} .

Cas 7a et b. Dans ce cas, où il se produit un échange d'air sans circulation, analogue au cas 3a et b, la courbe est plus plate et s'allonge dans l'axe des temps, ce qui est dû au grand volume de l'étuve.

Cas 8a et b. Lors d'une vitesse accrue de l'air à la surface de l'éprouvette, l'évaporation est plus rapide, comme dans le cas 4a et b, de sorte que la concentration finale est plus forte que dans le cas 7 et est atteinte plus rapidement.

Les cas décrits ci-dessus sont des cas-limites et ne se présentent en pratique jamais seuls, car les différentes possibilités interviennent ensemble.

5.4. D'autre part, lors du vieillissement de matières synthétiques, la condition indiquée en 5.1 n'est que très rarement satisfaite en pratique. En effet, lorsque du plastifiant s'évapore par la surface de l'éprouvette, sa concentration et par conséquent la pression de vapeur diminuent, de sorte que l'évaporation est ralentie. A l'intérieur de l'éprouvette, il se produit alors une diffusion du plastifiant vers l'extérieur, due à la diminution de concentration en direction de la surface de l'objet, ce qui a pour effet que le plastifiant évaporé est partiellement remplacé. Toutefois, du fait que la vitesse de diffusion à l'intérieur de l'éprouvette est en général relativement faible par rapport à l'évaporation, la diffusion interne ne suffit pas pour remplacer tout le plastifiant évaporé, de sorte qu'il se produit à la surface une pénurie de plastifiant. L'allure de cette diminution, qui résulte de la différence entre l'évaporation et le remplacement par diffusion interne, affecte les courbes idéales représentées au tableau III, pour lesquelles on a admis une concentration constante à la surface.

6. Le vieillissement d'une matière synthétique dans une étuve

Quand il s'agit de phénomènes d'évaporation, le vieillissement est le résultat des phénomènes partiels suivants:

6.1 Par suite de la diffusion du plastifiant à l'intérieur de l'éprouvette, il se produit une diminution de concentration en direction de la surface. Son allure dépend des constantes des matières plastifiantes, par exemple de la solubilité, de la viscosité, en relation avec des coefficients de température, et de la forme de l'éprouvette, notamment de son épaisseur. Ces facteurs doivent être considérés comme des données et ne peuvent pas être influencés. Ce sont eux qui constituent principalement l'inconnue, pour laquelle l'essai de vieillissement doit fournir une indication.

6.2 L'évaporation du plastifiant qui se trouve à la surface est déterminée par la pression de vapeur et la chaleur de vaporisation, qui sont des constantes de la matière, ainsi que par la composition et l'épaisseur de la couche de diffusion à la surface de l'éprouvette, lors de l'évaporation du plastifiant. La structure de cette couche dépend des facteurs que nous avons examinés sous 5.3: dimensions de l'étuve, vitesse de l'air à la surface et échange d'air.

6.3. Ces données permettent de déterminer quantitativement l'échange d'air (colonnes 3 et 4 du tableau III), en appliquant la méthode de l'anhydride carbonique décrit sous 3 à 5, et de l'indiquer en nombres absolus par la durée de mi-concentration. Celle-ci n'est une grandeur caractéristique que pour l'étuve vide. Elle influence l'allure du vieillissement, mais ne la caractérise pas complètement.

6.4. La vitesse de l'air à la surface de l'éprouvette ne peut pas être mesurée directement, ni indiquée en nombres absolus, car elle dépend de la forme de l'éprouvette. On obtient une valeur comparative en déterminant la perte par évaporation dans le cas d'une éprouvette choisie conventionnellement et répondant à l'exigence indiquée sous 5.1. Cette façon de procéder a déjà été décrite par l'exemple d'une éprouvette de naphthaline¹⁾. Il en résulte un indice de naphthaline, qui est une indication concernant la couche de diffusion à la surface d'une éprouvette choisie conventionnellement et, par conséquent, la vitesse de vaporisation. Son influence est mise en évidence à la colonne 3 du tableau III.

7. Valeurs numériques

Afin de donner une idée de l'ordre de grandeur de différentes valeurs, nous indiquons ci-après quelques valeurs numériques déterminées par des expériences et par des calculs.

7.1. *Durée de mi-concentration d'étuves.* Cette durée a été déterminée par la méthode de l'anhydride carbonique. Les résultats ont été, par exemple:

Étuve de $40 \times 50 \times 55$ cm de dimensions intérieures, avec ouverture de ventilation tout d'abord naturelle (voir fig. 1 et tableau I). Durée de mi-concentration = 19 minutes.

Si l'on place sur cette étuve une cheminée constituée par un tube d'environ 4 cm de diamètre intérieur et de 1 m de hauteur, la durée de mi-concentration peut être modifiée par la pose de diaphragmes d'ouvertures différentes. Ainsi, pour des ouvertures de 27, 17 et 10 mm, les durées de mi-

concentration sont respectivement de 3,5, 5 et 14 minutes. Pour la durée de mi-concentration d'une étuve de Geer de $65 \times 45 \times 58$ cm, nous avons trouvé 4,8 minutes.

7.2. *Épaisseur moyenne de la couche de diffusion d'une éprouvette de naphthaline dans une étuve de Geer.* Les calculs, qu'il serait trop long d'indiquer ici, ont été faits en se basant sur la mesure des pertes par évaporation et sur la première loi de diffusion de Fick, en admettant diverses simplifications. L'épaisseur de la couche est de l'ordre de 1,2 mm.

7.3. En partant des mêmes bases, nous avons constaté que la *pression partielle stationnaire* de la naphthaline dans une étuve de Geer, à 70 °C, était de $7,47 \cdot 10^{-4}$ atm, ce qui correspond à 14 % de la pression de vapeur saturante de la naphthaline.

7.4. *Teneur en plastifiant, constante de diffusion et pression partielle du plastifiant.* Nous avons calculé ces valeurs en nous basant sur l'allure de la diminution de poids lors du vieillissement d'un conducteur isolé au chlorure de polyvinyle, en appliquant l'équation différentielle partielle de Fick pour la diffusion. Nous avons obtenu: Teneur en plastifiant = 40 %; constante de diffusion $D = 1,9 \cdot 10^{-6}$ cm²/d²); pression partielle $1,3 \cdot 10^{-3}$ mm Hg, à 70 °C. La constante de diffusion correspond à une vitesse du plastifiant dans l'éprouvette d'environ 0,02 mm par jour.

Les valeurs numériques déterminées par M. H. M. Quackenbos Jr., en appliquant une méthode différente, sont du même ordre de grandeur³⁾.

8. Conclusions

Le vieillissement de matières synthétiques dans une étuve doit être déterminé par des essais sur modèles, exécutés dans des conditions choisies conventionnellement. Pour une température donnée, le vieillissement dépend à la fois de la diffusion interne, de la vitesse de l'air à la surface et de l'échange d'air dans l'étuve. La diffusion interne doit être considérée comme une constante de la matière, qui dépend en partie de la température lors de l'essai et exerce une influence prépondérante sur l'allure du vieillissement. La diffusion extérieure dépend de la vitesse de l'air à la surface, qui dépend elle-même dans une large mesure de la forme géométrique de l'éprouvette et de la relation de celle-ci avec les dimensions de l'étuve. Son effet peut être caractérisé, sous forme de nombre de comparaison, par l'essai à la naphthaline. L'échange d'air est une propriété spécifique de la construction de l'étuve et est défini par la durée de mi-concentration. L'influence de différentes températures de vieillissement n'est généralement pas comparable, car elle dépend des coefficients de température des constantes des matières, notamment de la vitesse de diffusion.

Adresses des auteurs:

Max Zürcher, Dr ès sc. techn., ingénieur-chimiste diplômé EPF, Station d'essai des matériaux de l'ASE, 301, Seefeldstrasse, Zurich 8.

Jean Lüder, ingénieur-chimiste diplômé EPF, Station d'essai des matériaux de l'ASE, 301, Seefeldstrasse, Zurich 8.

²⁾ 1 d = 1 jour.

³⁾ Quackenbos, H. M. Jr.: Plasticisers in Vinylchlorid Resins. Ind. Engng. Chem. t. 46 (1954), n° 6, p. 1335...1344.

¹⁾ Zürcher, M. et J. Lüder: La mesure de la circulation d'air dans les étuves. Bull. ASE t. 42 (1951), n° 14, p. 501...503.