

TC45

# NORME INTERNATIONALE 5475

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

## Caoutchouc — Identification des polymères — Méthode par pyrolyse et chromatographie en phase gazeuse — Caoutchouc à base d'un seul polymère

*Rubber — Identification of polymers — Pyrolytic/gas chromatographic method —  
Single polymers*

Première édition — 1978-11-15

CDU 678.4 : 543.544

Réf. n° : ISO 5475-1978 (F)

**Descripteurs** : caoutchouc, caoutchouc brut, caoutchouc vulcanisé, analyse chimique, détermination, polymère, méthode par chromatographie en phase gazeuse.

Prix basé sur 3 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 5475 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 45, *Élastomères et produits à base d'élastomères*, et a été soumise aux comités membres en juin 1977.

Les comités membres des pays suivants l'ont approuvée :

Afrique du Sud, Rép. d'	Espagne	<del>Pologne</del>
Allemagne, R.F.	France	Roumanie
Australie	Grèce	Royaume-Uni
Autriche	Hongrie	Suède
Belgique	Inde	Suisse
Brésil	Irlande	Tchécoslovaquie
Bulgarie	Italie	Turquie
Canada	Malaisie	U.R.S.S.
Corée, Rép. de	Mexique	U.S.A.
Égypte, Rép. arabe d'	Pays-Bas	Yougoslavie

Aucun comité membre ne l'a désapprouvée.

# Caoutchouc – Identification des polymères – Méthode par pyrolyse et chromatographie en phase gazeuse – Caoutchouc à base d'un seul polymère

## 1 OBJET ET DOMAINE D'APPLICATION

La présente Norme internationale est destinée à servir de guide pour l'identification du polymère dans les caoutchoucs bruts ou dans les mélanges vulcanisés à base d'un seul caoutchouc, par l'enregistrement chromatographique en phase gazeuse de leurs produits de pyrolyse (chromatogrammes). L'utilisation de la présente Norme internationale suppose une connaissance pratique des principes et techniques de la chromatographie en phase gazeuse, suffisante pour la mise en application de ces pratiques recommandées et l'interprétation correcte des résultats. Le plan adopté tient compte de l'ISO 2718, *Plan normalisé de méthode d'analyse chimique par chromatographie en phase gazeuse*.

Une Norme internationale plus complète, qui traitera également de l'identification des mélanges de polymères, est en cours d'élaboration.

1.1 La méthode permet d'identifier les types de polymères suivants :

1.1.1 Polyisoprène, d'origine naturelle ou synthétique.

1.1.2 Copolymères butadiène-styrène.

1.1.3 Polybutadiène.

1.1.4 Polychloroprène.

1.1.5 Copolymères butadiène-acrylonitrile.

1.1.6 Copolymères éthylène-propylène et les terpolymères dérivés.

1.1.7 Copolymères isobutène-isoprène.

1.2 La méthode peut également être applicable à d'autres types de polymères, mais cela est à vérifier par l'analyste pour chaque cas particulier.

1.3 La méthode ne permet pas de différencier les polymères suivants :

1.3.1 Polyisoprène naturel du polyisoprène synthétique.

1.3.2 Copolymères butadiène-styrène obtenus par polymérisation en solution de ceux qui sont obtenus par polymérisation en émulsion. Il est parfois possible de distinguer les copolymères butadiène-styrène contenant différentes quantités de styrène, ainsi que les polymères à répartition statistique, des polymères blocs.

1.3.3 Polybutadiènes avec différentes microstructures.

1.3.4 Différents types de polychloroprènes.

1.3.5 Copolymères butadiène-acrylonitrile avec des rapports différents de monomères.

1.3.6 Copolymères éthylène-propylène avec des rapports différents de monomères, ou polymères de leurs terpolymères dérivés.

1.3.7 Copolymères isobutène-isoprène (caoutchoucs butyle) des caoutchoucs butyle halogénés.

1.3.8 Polyisoprène contenant des quantités différentes d'isomères *cis* et *trans*.

1.4 La méthode ne permet pas d'identifier l'ébonite, ni les caoutchoucs durcis.

## 2 RÉFÉRENCE

ISO 1407, *Caoutchouc – Détermination de l'extrait par les solvants*.

## 3 PRINCIPE

3.1 La méthode est basée sur la comparaison des enregistrements chromatographiques en phase gazeuse des produits de pyrolyse d'un caoutchouc connu à ceux des produits de pyrolyse d'un caoutchouc inconnu. Les résultats de cette séparation sont étudiés d'après les chromatogrammes.

3.2 Le chromatogramme du caoutchouc connu est enregistré pour servir de référence future. Le chromatogramme du caoutchouc inconnu est comparé à celui-ci pour l'identification.

3.3 La réussite de la méthode dépend de l'examen de caoutchoucs connu et inconnu, de formule d'essai sensiblement équivalente et dans le même état de vulcanisation, dans des conditions expérimentales exactement les mêmes.

3.4 La composition qualitative des produits de pyrolyse dépend du type de caoutchouc examiné.

3.5 La composition quantitative des produits de pyrolyse peut être affectée par le degré de vulcanisation, la formule d'essai utilisée, etc., mais les facteurs les plus importants sont les conditions de pyrolyse.

## 4 APPAREILLAGE

### 4.1 Dispositifs à pyrolyse

La possibilité d'application de la présente Norme internationale a été vérifiée avec les types suivants :

4.1.1  **Tubes en silice**, chauffés électriquement à une température déterminée.

Les produits volatils sont entraînés par le gaz vecteur dans le chromatographe à travers une canalisation chauffée.

4.1.2  **Filaments de platine**, chauffés électriquement.

La pyrolyse est effectuée à l'entrée du chromatographe et les produits volatils sont immédiatement entraînés dans la colonne par le gaz vecteur.

4.1.3  **Petits porte-échantillons**, en matériau ferromagnétique, chauffé à la température du point de Curie.

Les produits volatils sont entraînés par le gaz vecteur dans le chromatographe à travers une canalisation chauffée.

### 4.2 Chromatographe

L'application de la présente Norme internationale a été vérifiée avec une grande variété de chromatographes, utilisant à la fois des détecteurs d'ionisation de flamme et à conductivité thermique. Tout instrument commercialisé, susceptible de répondre aux conditions spécifiées en 4.3, est satisfaisant. L'opération par double colonne et programmation de température est fortement recommandée, mais non indispensable.

### 4.3 Colonnes de chromatographe

La possibilité d'application de la présente Norme internationale a été vérifiée avec une grande variété de longueurs et diamètres de colonnes, ainsi que de supports et phases stationnaires. Le seul impératif est qu'il y ait séparation nette entre les produits caractéristiques suivants : isobutène, butadiène, isoprène, vinylcyclohexène, styrène et dipentène.

### 4.4 Gaz vecteur

La possibilité d'application de la présente Norme interna-

tionale a été vérifiée à la fois avec l'hélium et l'azote comme gaz vecteurs. Tous deux sont satisfaisants.

## 5 MODE OPÉRATOIRE

### 5.1 Prise d'essai

Une prise d'essai de masse allant jusqu'à 0,003 g est généralement exigée. La quantité nécessaire dépend de l'appareillage utilisé.

### 5.2 Extraction

Quoique non obligatoire, il y a quelquefois avantage à pratiquer l'extraction selon l'ISO 1407. Si la prise d'essai a été préalablement extraite pour obtenir le chromatogramme, le caoutchouc connu doit, lui aussi, être extrait.

### 5.3 Pyrolyse

Les conditions suivantes s'appliquent aux trois types de dispositifs à pyrolyse indiqués en 4.1.

#### 5.3.1 Tubes en silice (4.1.1)

Placer 0,001 à 0,005 g de caoutchouc dans une petite nacelle en silice ou en porcelaine dans la partie froide du tube à pyrolyse. Fermer le tube et faire circuler le gaz vecteur (4.4). Pousser la nacelle dans la partie chaude du tube, maintenir à une température comprise entre 500 et 800 °C et de préférence entre 550 et 650 °C. La durée dépend du dispositif à pyrolyse; cependant, le temps et la température doivent être gardés constants. Conduire les produits volatils de pyrolyse jusqu'au chromatographe (4.2) à travers une canalisation chauffée à une température connue et fixée, mais qui doit être plus élevée que celle de l'orifice d'entrée du chromatographe de façon à réduire la condensation. Enregistrer le chromatogramme.

#### 5.3.2 Filaments de platine, chauffés électriquement (4.1.2)

Placer la prise d'essai (5.1) dans la sonde à pyrolyse. L'introduire dans l'orifice d'injection du chromatographe (4.2) et attendre la stabilisation de la ligne de base. Chauffer la sonde électriquement, selon la méthode recommandée par le fabricant de l'appareil, de façon à atteindre des températures de 800 à 1 200 °C. Enregistrer le chromatogramme.

#### 5.3.3 Appareillage à température du point de Curie (4.1.3)

Placer la prise d'essai (5.1) dans la spirale ferromagnétique, ou enrouler le câble très soigneusement autour de la prise d'essai nécessaire, et effectuer la pyrolyse selon les prescriptions du constructeur pour l'usage du dispositif. Alimenter l'appareil en énergie électrique de façon à atteindre des températures de 550 à 650 °C (dépendant de la composition de l'alliage utilisé pour le câble), et conduire les produits de pyrolyse jusqu'au chromatographe (4.2). Enregistrer le chromatogramme.

## 5.4 Séparation des composants volatils de pyrolyse

### 5.4.1 Colonnes

Comme indiqué en 4.3, une grande variété de colonnes peut être utilisée. À titre d'exemple, on décrit, en 5.4.2 et 5.4.3, la séparation des composants volatils de pyrolyse du polyisoprène. Des produits équivalents peuvent être employés.

### 5.4.2 Phase stationnaire polaire

Tube en acier inoxydable, de longueur 4 à 6 mm et de diamètre extérieur inférieur à 4 mm, rempli avec 10 à 20 % de di(éthyl-2 hexyl)sébaçate sur un support de silice de diatomées de 150 à 180 µm.

Flux du gaz vecteur : 0,2 à 0,3 cm<sup>3</sup>/s.

Température du vaporisateur : 170 °C.

Maintenir la température de l'étuve à 50 °C jusqu'à élution complète de l'isoprène, puis augmenter la température jusqu'à 150 °C, à une vitesse de 20 à 40 °C/min, et maintenir à cette température jusqu'à élution du dipentène.

### 5.4.3 Phase stationnaire non polaire

Tube en acier inoxydable, de longueur 3 mm et de diamètre extérieur 3,2 mm, rempli avec 10 % de graisse hydrocarbonée pour vide poussé sur un support de silice de diatomées de 150 à 180 µm.

Flux du gaz vecteur : 0,1 à 0,8 cm<sup>3</sup>/s.

Température du vaporisateur : 170 à 200 °C.

Maintenir la température de l'étuve à 50 °C durant 3 min, pendant lesquelles l'isoprène est élué, puis augmenter la température jusqu'à 130 à 150 °C, à une vitesse de 4 à 6 °C/min, et maintenir à cette température jusqu'à élution du dipentène.

## 6 IDENTIFICATION DU POLYMÈRE (INTERPRÉTATION DU CHROMATOGRAMME)

6.1 Chaque type de polymère présente un chromatogramme distinctif dans les mêmes conditions de pyrolyse et de chromatographie.

6.2 L'identification est obtenue en comparant le chromatogramme du caoutchouc inconnu au chromatogramme d'un caoutchouc connu, réalisé exactement dans les mêmes conditions opératoires.

6.3 Il est recommandé qu'en plus de la collection de chromatogrammes, l'analyste devrait comparer, au moment même de l'analyse, le caoutchouc inconnu à un caoutchouc connu qui paraît ressembler le plus à cet inconnu. De cette manière, les légères variations de paramètres opératoires qui peuvent influencer sur le chromatogramme peuvent être évitées.

6.4 Quelques caoutchoucs produisent des hydrocarbures très caractéristiques, et leur identification est relativement facile. Des exemples de ce type sont les suivants :

6.4.1 Caoutchoucs polyisoprène qui produisent principalement de l'isoprène et du dipentène.

6.4.2 Copolymères butadiène-styrène qui produisent principalement du butadiène, du cyclohexène et du styrène.

6.4.3 Caoutchoucs polybutadiène qui produisent principalement du butadiène et du vinylcyclohexène.

6.4.4 Copolymères isobutène-isoprène qui produisent principalement de l'isobutène.

6.5 Quelques caoutchoucs ne produisent pas d'hydrocarbures très caractéristiques; ils nécessitent un examen très soigneux du chromatogramme. Des essais supplémentaires, tels que ceux pour détecter l'azote et les halogènes, peuvent être une aide pour mieux définir l'identification.

## 7 PROCÈS-VERBAL D'ESSAI

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

- référence de la présente Norme internationale;
- tous les détails nécessaires à l'identification complète de l'échantillon;
- identification du (ou des) caoutchouc(s) dans l'échantillon;
- date de l'essai.

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
**(standards.iteh.ai)**

ISO 5475:1978

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/b7b3d3ab-66da-4c9c-985a-ef1f5c73363d/iso-5475-1978>

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
**(standards.iteh.ai)**

ISO 5475:1978

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/b7b3d3ab-66da-4c9c-985a-ef1f5c73363d/iso-5475-1978>