

NORME
INTERNATIONALE

ISO
5478

Deuxième édition
1990-11-15

**Caoutchouc — Détermination de la teneur en
styrène — Méthode par nitration**

Rubber — Determination of styrene content — Nitration method

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 5478:1990

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/e318f046-d84c-4715-a6b3-b05afe3c7a2b/iso-5478-1990>



Numéro de référence
ISO 5478 : 1990 (F)

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 en général confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique créé à cet effet. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO participent également aux travaux. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (CEI) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour vote. Leur publication comme Normes internationales requiert l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

La Norme internationale ISO 5478 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 45, *Élastomères et produits à base d'élastomères*.

Cette deuxième édition annule et remplace la première édition (ISO 5478 : 1980) dont elle constitue une révision technique.

[ISO 5478:1990](http://standards.iso.org/standards/catalog/standards/sist/c5781040-d84c-4715-a6b3-b05af3c7a2b/iso-5478-1990)

<http://standards.iso.org/standards/catalog/standards/sist/c5781040-d84c-4715-a6b3-b05af3c7a2b/iso-5478-1990>

© ISO 1990

Droits de reproduction réservés. Aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de l'éditeur.

Organisation internationale de normalisation
Case postale 56 • CH-1211 Genève 20 • Suisse

Imprimé en Suisse

Caoutchouc — Détermination de la teneur en styrène — Méthode par nitration

1 Domaine d'application

1.1 La présente Norme internationale prescrit une méthode pour la détermination de la teneur en styrène de tous les types de caoutchouc styrène-butadiène (SBR), y compris les types étendus aux huiles.

1.2 La méthode est applicable aux caoutchoucs styrène-butadiène, renforcés avec des homopolymères de styrène, pour donner la teneur en styrène total.

1.3 La méthode s'applique également pour déterminer le styrène dans les copolymères blocs contenant jusqu'à 50 % (*m/m*) de styrène.

1.4 Elle est applicable aux vulcanisats de mélanges de SBR avec d'autres polymères (NR, BR, IR et CR) et est considérée comme une méthode permettant d'évaluer la teneur en SBR des mélanges, si la teneur en styrène du SBR est connue et à la condition qu'aucun autre produit contenant du styrène ne soit présent.

1.5 Aucun autre produit aromatique non extractible, absorbant dans la région spectrale prescrite, n'interférera avec cette méthode.

1.6 La méthode peut donner des résultats faibles lorsque la teneur en charges minérales, insolubles dans l'acide nitrique, est supérieure à 5 % (*m/m*).

2 Références normatives

Les normes suivantes contiennent des dispositions qui, par suite de la référence qui en est faite, constituent des dispositions valables pour la présente Norme internationale. Au moment de la publication, les éditions indiquées étaient en vigueur. Toute norme est sujette à révision et les parties prenantes des accords fondés sur la présente Norme internationale sont invitées à rechercher la possibilité d'appliquer les éditions les plus récentes des normes indiquées ci-après. Les membres de la CEI et de l'ISO possèdent le registre des Normes internationales en vigueur à un moment donné.

ISO 383 : 1976, *Verrerie de laboratoire — Assemblages coniques rodés interchangeables*.

ISO 1407 : 1976, *Caoutchouc — Détermination de l'extrait par les solvants*.

ISO 1795 : 1974, *Caoutchouc brut en balles — Échantillonnage*.

ISO 1796 : 1982, *Caoutchoucs bruts — Préparation des échantillons*.

ISO 4655 : 1985, *Caoutchouc — Latex de styrène-butadiène renforcé — Détermination de la teneur totale en styrène lié*.

ISO 4661-2 : 1987, *Caoutchouc vulcanisé — Préparation des échantillons et éprouvettes — Partie 2: Essais chimiques*.

3 Principe

3.1 Une prise d'essai est extraite par l'acétone, puis chauffée au reflux avec de l'acide nitrique pour oxyder le styrène en acide *p*-nitrobenzoïque.

3.2 L'acide *p*-nitrobenzoïque est extrait par l'oxyde diéthylique.

3.3 L'acide *p*-nitrobenzoïque est extrait par une solution d'hydroxyde de sodium et mesuré spectrométriquement dans la région ultraviolette du spectre.

4 Réactifs et produits

Au cours de l'analyse, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue, et de l'eau distillée ou de l'eau de pureté équivalente.

AVERTISSEMENT — En raison de dangers possibles pour la santé et la sécurité inhérents à l'utilisation de cette méthode, observer les précautions particulières à l'emploi de l'oxyde diéthylique et des acides. Effectuer les extractions sous une hotte convenablement ventilée et sans oublier de mettre des lunettes de sécurité.

4.1 Acide nitrique, ρ 1,43 g/cm³.

L'acide nitrique doit être frais. Des lots anciens peuvent entraîner une nitration inférieure.

4.2 Hydroxyde de sodium, solution, $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/dm}^3$.

Dissoudre 200 g d'hydroxyde de sodium dans l'eau et diluer à 1 000 cm³.

4.3 Hydroxyde de sodium, solution,
 $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/dm}^3$.

Dissoudre 4 g d'hydroxyde de sodium dans l'eau et diluer à $1\,000 \text{ cm}^3$.

4.4 Oxyde diéthylique, exempt de peroxydes.

4.5 Chlorure de sodium, solution saturée.

4.6 Sulfate de sodium, anhydre.

4.7 SBR à teneur en styrène connue, de préférence au voisinage de 23,5 % (*m/m*), pour l'étalonnage du spectromètre.

4.8 Grains de carborundum, comme régularisateur d'ébullition.

4.9 Acétone.

4.10 Dichlorométhane.

5 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

5.1 Fioles coniques, de 100 cm^3 ou 125 cm^3 de capacité, à tubulure en verre rodé 24/29 (voir ISO 383) pouvant s'adapter au réfrigérant de Graham (5.2).

5.2 Réfrigérant de Graham, refroidi à l'eau, avec joint intérieur, rodé conique normalisé pouvant s'adapter aux fioles (5.1).

5.3 Ampoules à décanter, de 500 cm^3 de capacité.

5.4 Spectromètre, équipé de cuves en silice de 10 mm d'épaisseur, permettant de mesurer avec précision les absorbances dans le domaine de longueur d'onde compris entre 260 nm et 290 nm.

5.5 Plaque chauffante, à chauffage variable, permettant de maintenir un bain d'acide nitrique concentré en ébullition intense. (La surface de la plaque chauffante devra atteindre une température d'environ $350 \text{ }^\circ\text{C}$.)

5.6 Appareil d'extraction de Soxhlet, comme décrit dans l'ISO 1407.

6 Choix de l'échantillon et préparation de la prise d'essai

6.1 Choix de l'échantillon

Pour les caoutchoucs bruts, choisir un échantillon conformément à l'ISO 1795 et le préparer conformément au paragraphe approprié de l'ISO 1796. Pour les caoutchoucs vulcanisés, choisir un échantillon conformément à l'ISO 4661-2.

6.2 Préparation de la prise d'essai

6.2.1 Passer le caoutchouc brut ou le produit au mélangeur pour produire une feuille (ou des morceaux) de moins de 0,5 mm d'épaisseur et en peser, à 0,1 mg près, une prise d'essai telle que sa masse, en grammes, multipliée par la teneur en styrène estimée, exprimée en pourcentage en masse, soit égale à 4,5. (Le but est d'obtenir une valeur d'absorbance finale comprise entre 0,3 et 0,8.)

6.2.2 Si la teneur en styrène est totalement inconnue, utiliser une prise d'essai de 0,5 g.

6.3 Extraction de la prise d'essai

6.3.1 Extraire la prise d'essai (6.2) toute une nuit dans l'acétone (4.9), dans l'appareil d'extraction (5.6).

NOTES

1 L'objectif de cette extraction préliminaire est d'éliminer les additifs non caoutchouc et l'huile. Il n'est pas prévu d'éliminer les homopolymères de styrène ni les résines styréniques si l'on désire déterminer la teneur en styrène total.

2 L'acétone ne dissoudra pas les homopolymères de styrène et c'est un bon solvant pour les caoutchoucs bruts, les mélanges et les vulcanisats de caoutchouc brut, qui peuvent tous être extraits avec ce solvant.

6.3.2 Si l'on est en présence de matériaux bitumineux dans un vulcanisat (voir 1.4), effectuer une extraction complémentaire avec le dichlorométhane (4.10). Cela n'est pas applicable aux matériaux non vulcanisés qui devront être vulcanisés de façon appropriée pour pouvoir être analysés. La vulcanisation doit être réalisée à $110 \text{ }^\circ\text{C}$ durant 45 min.

6.3.3 Sécher le caoutchouc jusqu'à élimination totale des solvants (1 h à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ est généralement suffisante pour éliminer l'acétone).

7 Mode opératoire

7.1 Mettre le caoutchouc extrait sec (6.3) dans une fiole (5.1) ainsi que 20 cm^3 de l'acide nitrique (4.1). Ajouter quelques grains de carborundum (4.8) pour régulariser l'ébullition.

7.2 Mettre la fiole sur la plaque chauffante (5.5) froide et l'adapter au réfrigérant de Graham (5.2). Chauffer avec précaution jusqu'à disparition de la réaction intense initiale. Ceci réduit le risque d'oxydation rapide qui pourrait provoquer une inflammation explosive du caoutchouc. S'il y a des flammes, recommencer tout à fait au début.

7.3 Faire bouillir de façon intense durant au moins 16 h, en poursuivant l'ébullition jusqu'à obtention d'une solution claire de couleur paille.

7.4 Arrêter de chauffer, laisser refroidir à température ambiante, ajouter 10 cm^3 à 20 cm^3 d'eau au sommet du réfrigérant et la faire couler dans la fiole à mesure qu'elle se refroidit.

7.5 Enlever la fiole du réfrigérant en rinçant le joint en verre. Effectuer les opérations de transvasement et d'extraction suivantes avec soin, car il y va de la précision de l'analyse.

7.6 Transvaser le mélange de réaction dans un bécher de 400 cm³, en rinçant avec de petites quantités d'eau distillée. Refroidir à température ambiante et ajouter avec soin 50 cm³ de la solution d'hydroxyde de sodium (4.2), en remuant le bécher en tournant. À l'aide d'un pH-mètre ou d'un papier indicateur de pH, vérifier que la solution est encore fortement acide. Si ce n'est pas le cas, ajouter de l'acide nitrique (4.1), goutte à goutte, jusqu'à ce que la solution devienne fortement acide.

7.7 Refroidir à température ambiante et transvaser la solution dans une ampoule à décanter (5.3).

7.8 Secouer la solution dans l'ampoule à décanter avec 50 cm³ de l'oxyde diéthylique (4.4) et laisser les couches se séparer. Faire couler la couche aqueuse inférieure dans le bécher de 400 cm³ précédent (voir 7.6).

7.9 Ajouter 25 cm³ de la solution de chlorure de sodium (4.5) dans l'ampoule. Faire couler quelques centimètres cubes dans le bécher pour laver la tige, secouer énergiquement et laisser les couches se séparer.

7.10 Faire couler la couche aqueuse inférieure dans le bécher de 400 cm³ (voir 7.8) et la couche organique dans un bécher de 250 cm³ contenant 5 g du sulfate de sodium (4.6).

7.11 Mélanger l'oxyde diéthylique avec le sulfate de sodium en tournant et le laisser se déposer. Transférer l'extrait organique séché dans une ampoule à décanter sèche.

7.12 Effectuer un total de trois extractions, en répétant les opérations prescrites en 7.8 à 7.11, et faire sécher chacun des extraits organiques sur les mêmes 5 g de sulfate de sodium.

7.13 Recueillir les extraits en transvasant chacun d'eux, après séchage, dans la même ampoule à décanter de 500 cm³, sèche, et, après que les trois extraits auront été recueillis, ajouter 50 cm³ de la solution d'hydroxyde de sodium (4.3). Secouer et laisser les couches se séparer. Laisser quelques centimètres cubes de chaque portion fraîche de la solution d'hydroxyde de sodium s'écouler par la tige de l'ampoule à décanter afin d'éliminer l'hydroxyde de lavage précédent, avant de secouer avec de l'hydroxyde de sodium supplémentaire.

Opérer avec soin lorsqu'on secoue l'oxyde diéthylique, en raison de la pression engendrée. Boucher l'ampoule et la secouer à l'envers, le robinet d'arrêt étant alternativement fermé pendant l'agitation et ouvert après l'agitation, pour relâcher la pression. Toute perte de liquide est ainsi évitée.

7.14 Répéter trois fois les extractions de 7.13 pour un total de quatre extractions, en recueillant tous les extraits aqueux alcalins dans une seule fiole jaugée de 250 cm³. Tout oxyde diéthylique venant au sommet de la fiole jaugée doit être éliminé à la pipette. L'oxyde diéthylique soluble doit être négligé.

ATTENTION — Ne pas distiller pour chasser l'oxyde diéthylique en raison du risque d'explosion.

7.15 Diluer l'ensemble des extraits recueillis en 7.14 avec la solution d'hydroxyde de sodium (4.3), en agitant, jusqu'au trait repère de la fiole jaugée. Secouer et transvaser une portion de 25 cm³ dans une fiole jaugée de 250 cm³, propre et sèche. Amener au trait repère avec la solution d'hydroxyde de sodium (4.3) et mélanger énergiquement. (C'est la solution d'essai.)

7.16 À l'aide du spectromètre (5.4), mesurer l'absorbance de la solution d'essai (7.15) dans une cuve en silice de 10 mm à 265 nm, 274 nm et 285 nm, en utilisant la solution d'hydroxyde de sodium (4.3) comme référence (témoin).

7.17 Si l'absorbance est supérieure à 0,8, refaire l'analyse en utilisant une prise d'essai plus petite, ou prendre une portion plus petite pour préparer la solution d'essai de 7.15.

7.18 Calculer la teneur en styrène conformément à 9.1 si l'on dispose d'un SBR de référence, ou conformément à 9.2 si l'on ne dispose pas de SBR de référence.

8 Détermination des constantes d'étalonnage (K_1 , K_2 et K_3)

8.1 Pour que l'analyse soit la plus précise possible, il est souhaitable d'étalonner le spectromètre à l'aide d'un échantillon de référence de copolymère contenant du styrène, ayant une teneur en styrène à peu près identique à celle de l'échantillon inconnu. La teneur en styrène d'un échantillon de référence non mélangé et non chargé peut être déterminée, par exemple, par la méthode prescrite dans l'ISO 4655.

8.2 Avec des mélanges contenant d'autres caoutchoucs, pour avoir la précision maximale, il est nécessaire d'étalonner avec un SBR connu et avec la même proportion de tout autre caoutchouc présent dans l'échantillon pour essai, ceci afin d'obtenir une correction pour l'éventuelle absorbance de produits nitrés par ces autres caoutchoucs.

8.3 Pour obtenir les résultats les plus précis possibles, lorsqu'on est en présence de plus de 5 % de charges minérales insolubles dans l'acide nitrique, il est nécessaire de faire l'étalonnage avec un SBR connu mélangé à une même proportion de la charge appropriée.

8.4 Lorsqu'une extrême précision est demandée, refaire une analyse une fois obtenues les constantes d'étalonnage.

8.5 Préparer l'échantillon pour étalonnage comme prescrit en 7.1 à 7.17 et déterminer les constantes (absorptivités) K_1 , K_2 et K_3 conformément à 8.6.

8.6 Calculer les absorptivités moyennes (K_1 , K_2 , K_3) du styrène nitré aux longueurs d'onde 265 nm, 274 nm et 285 nm, respectivement, à l'aide de l'équation

$$K = \frac{\left[A \times \frac{V}{m} \right] - K' (1 - X)}{X}$$

où

K est l'absorptivité du styrène nitré à la longueur d'onde appropriée;

A est l'absorbance (densité optique) à la longueur d'onde appropriée, lue sur le spectromètre;

V est égal à 2,5 dm³, si l'on a utilisé la dilution de 7.15;

m est la masse, en grammes, de SBR de référence dans le volume V ;

K' est l'absorptivité du produit nitré provenant du polybutadiène, c'est-à-dire :

0,373 à 265 nm,

0,310 à 274 nm,

0,265 à 285 nm;

X est la fraction de styrène dans le SBR de référence.

C est la concentration, en grammes par décimètre cube, de l'échantillon pour essai dans la solution d'essai (7.15);

K_1 , K_2 , K_3 sont les absorptivités du styrène nitré telles que définies et calculées en 8.6.

9.2 Dans les cas où l'on ne dispose pas d'un SBR de référence à teneur en styrène connue, la teneur totale en styrène, exprimée en pourcentage en masse, est donnée par la formule

$$\frac{(S_1 + S_2 + S_3)}{3}$$

où

$$S_1 = \frac{A_{265} \times 3,83}{C} - 0,57$$

$$S_2 = \frac{A_{274} \times 3,61}{C} - 0,45$$

$$S_3 = \frac{A_{285} \times 4,01}{C} - 0,43$$

iTeh STANDARD PREVIEW
et
(standards.iteh.ai)

9 Expression des résultats

9.1 La teneur totale en styrène, exprimée en pourcentage en masse, est donnée par la formule

$$\frac{(S_1 + S_2 + S_3)}{3}$$

où

$$S_1 = (100 A_1/C - 37,3)/(K_1 - 0,373)$$

$$S_2 = (100 A_2/C - 31,0)/(K_2 - 0,310)$$

$$S_3 = (100 A_3/C - 26,5)/(K_3 - 0,265)$$

et

A_1 , A_2 , A_3 sont les absorbances de la solution aux longueurs d'onde 265 nm, 274 nm et 285 nm, respectivement;

A est l'absorbance à la longueur d'onde prescrite;

C est la concentration de caoutchouc, en grammes par 2,5 dm³, dans la solution d'essai (7.15) si l'on a utilisé la dilution de 7.15.

10 Rapport d'essai

Le rapport d'essai doit contenir les indications suivantes:

- a) référence à la présente Norme internationale;
- b) identification complète de l'échantillon;
- c) résultats, mode de calcul (qu'il s'agisse de 9.1 ou 9.2) et forme sous laquelle ils sont exprimés;
- d) tout détail particulier éventuel relevé au cours de la détermination;
- e) toute opération non prévue dans la présente Norme internationale ou dans les Normes internationales auxquelles il est fait référence, ou toute opération facultative, susceptible d'avoir eu une influence sur les résultats.

Page blanche

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 5478:1990

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/e318f046-d84c-4715-a6b3-b05afe3c7a2b/iso-5478-1990>

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 5478:1990

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/e318f046-d84c-4715-a6b3-b05afe3c7a2b/iso-5478-1990>

CDU 678.762.2 - 134.622 : 678.746.22 : 543.42

Descripteurs: caoutchouc, caoutchouc butadiène-styrène, analyse chimique, dosage, styrène.

Prix basé sur 4 pages
