
Norme internationale



5945

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

Caoutchouc — Détermination de la teneur en polyisoprène

Rubber — Determination of polyisoprene content

Première édition — 1982-04-01

CDU 678.4 : 543.8 : 678.762.3

Réf. n° : ISO 5945-1982 (F)

Descripteurs : caoutchouc, matière première, analyse chimique, dosage, polyisoprène.

Prix basé sur 6 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 5945 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 avril 1980.

Les comités membres des pays suivants l'ont approuvée :

Afrique du Sud, Rép. d'	Égypte, Rép. arabe d'	Roumanie
Allemagne, R. F.	Espagne	Royaume-Uni
Australie	France	Suède
Autriche	Hongrie	Suisse
Belgique	Inde	Tchécoslovaquie
Brésil	Irlande	Thaïlande
Bulgarie	Italie	Turquie
Canada	Malaisie	URSS
Chine	Mexique	USA
Corée, Rép. de	Pays-Bas	
Danemark	Pologne	

Aucun comité membre ne l'a désapprouvée.

Caoutchouc — Détermination de la teneur en polyisoprène

1 Objet et domaine d'application

1.1 La présente Norme internationale spécifie une méthode de détermination du polyisoprène présent sous forme de caoutchouc isoprène naturel (NR)¹⁾, caoutchouc isoprène synthétique (IR), balata et gutta percha, dans les matières solides totales des latex de NR ou IR, dans les caoutchoucs bruts ou dans les mélanges vulcanisés ou non vulcanisés.

La méthode est applicable à ces caoutchoucs d'isoprène pris séparément ou en coupages. Elle ne peut être utilisée pour l'ébonite sans modification.

1.2 Les ingrédients de mélange, tels que noir de carbone, huile minérale et soufre, contenus dans les caoutchoucs souples n'interfèrent pas (voir tableau 1, mais voir aussi 8.2). En présence de polymères d'acétate de vinyle, la méthode ne doit pas être utilisée.

1.3 La méthode est applicable aux coupages des caoutchoucs mentionnés en 1.1 avec des SBR, BR et NBR.

Si l'on est en présence de caoutchoucs halogénés, on devrait utiliser un mode opératoire légèrement modifié, décrit en 7.7.3. Quelque interférence peut se produire, du fait que ces caoutchoucs réagissent à l'acide chromique d'une manière semblable au polyisoprène. Si ces caoutchoucs gênants constituent la majeure partie du coupage, ils peuvent gêner la réaction du polyisoprène avec l'acide chromique. Il est alors nécessaire de vérifier que l'attaque est totale sur des mélanges connus de ces caoutchoucs gênants.

Il est recommandé de broyer la prise d'essai aussi finement que possible.

1.4 La méthode peut être utilisée pour déterminer le polyisoprène dans les caoutchoucs régénérés, mais l'on a trouvé que, dans ce cas, elle donne une teneur en polyisoprène nettement inférieure aux estimations précédemment admises.

1.5 Si l'on est en présence de caoutchoucs autres que ceux mentionnés en 1.3 (CSM, EPDM, IIR, CIIR et BIIR), on doit modifier le temps d'attaque. On doit corriger les estimations en fonction de résultats obtenus avec des coupages de caoutchoucs similaires. Si ces caoutchoucs gênants sont présents dans le coupage, ils peuvent gêner la réaction du polyisoprène avec l'acide chromique et la méthode n'est pas applicable. On trouve des écarts plus grands lorsque le coupage contient des caoutchoucs polysulfurés (voir tableau 2).

2 Références

ISO 123, *Latex d'élastomère — Échantillonnage.*

ISO 124, *Latex d'élastomère — Détermination des matières solides totales.*

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

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

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

3 Principe

Oxydation quantitative du polyisoprène présent dans une prise d'essai, par une attaque à chaud avec un mélange d'acides sulfurique et chromique; distillation de l'acide acétique formé, aération du distillat pour en chasser le dioxyde de carbone et titrage de l'acide acétique avec une solution d'hydroxyde de sodium.

Le calcul est basé sur le fait que l'oxydation de l'unité isoprène dans les conditions d'essai spécifiées donne toujours un rendement de 75 % d'acide acétique.

1) Pour la signification des abréviations, voir l'ISO 1629, *Caoutchouc et latex de caoutchouc — Nomenclature.*

4 Réactifs

Prendre toutes les précautions d'hygiène et de sécurité reconnues en effectuant les opérations de cette méthode d'analyse.

N'utiliser que des réactifs de qualité analytique reconnue et de l'eau distillée ou de l'eau de pureté équivalente.

4.1 Phénolphtaléine, solution indicatrice alcoolique à 2 g/dm³.

Dissoudre 0,2 g de phénolphtaléine dans 50 cm³ d'éthanol à 95 % (V/V). Diluer à 100 cm³ à l'aide du même éthanol.

4.2 Mélange d'attaque à l'acide chromique.

Dissoudre 200 g de trioxyde de chrome (CrO₃) dans 500 cm³ d'eau. Ajouter prudemment, tout en agitant, 150 cm³ d'acide sulfurique (H₂SO₄), $\rho_{20} = 1,84 \text{ Mg/m}^3$.

4.3 Hydroxyde de sodium, solution titrée de concentration $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ * ou $0,05 \text{ mol/dm}^3$ **.

Le choix de la concentration dépend de l'importance de la prise d'essai, de la teneur en polyisoprène et du montage d'essai utilisé.

4.4 Solvants d'extraction : acétone, chloroforme (utilisé dans un appareil d'extraction fermé) ou dichlorométhane.

4.5 Iodure de potassium, solution.

Dissoudre 84 g de iodure de potassium (KI) dans de l'eau et diluer à 1 000 cm³.

4.6 Thiosulfate de sodium, solution.

Dissoudre 79 g de thiosulfate de sodium (Na₂S₂O₃) dans de l'eau et diluer à 1 000 cm³.

5 Appareillage

5.1 Balance, précise à 0,000 1 g.

5.2 Appareil d'extraction, tel que décrit dans l'ISO 1407.

5.3 Montage pour l'attaque et la distillation.

Un montage convenable est représenté à la figure 1. Le chauffage est produit par des manchons chauffants. Tout dispositif capable de réaliser les mêmes fonctions dans le même ordre peut être utilisé en remplacement.

5.4 Dispositif d'aération (voir figure 2), comportant un tube capillaire qui, lorsqu'il est relié à un vide partiel, maintient dans le flacon collecteur un débit d'air d'environ 33 cm³/s. Si la pression absolue est inférieure à 4 kPa (30 mmHg), un tube capillaire d'environ 100 mm de longueur et 1 mm de diamètre maintiendra le débit d'air voulu.

Comme il est essentiel que l'aération soit maintenue dans la limite de 20 % de 33 cm³/s, tous les tubes capillaires doivent être essayés avant emploi. On peut utiliser la méthode suivante.

Renverser un récipient gradué sur un béccher rempli d'eau et chasser l'air dans le capillaire à l'aide d'un tube allant jusque dans le récipient gradué. La vitesse à laquelle passe l'air sera la même que la vitesse à laquelle l'eau remplit le récipient gradué.

5.5 Dispositif absorbant, pour empêcher le dioxyde de carbone d'entrer dans le dispositif d'aération.

6 Échantillonnage

Échantillonner un échantillon de caoutchouc brut conformément à l'ISO 1795, ou utiliser toute autre méthode permettant d'obtenir un échantillon représentatif du produit à analyser s'il s'agit d'un mélange vulcanisé ou non vulcanisé.

Échantillonner le latex en conformité avec l'ISO 123.

7 Mode opératoire

7.1 Préparation de l'échantillon pour essai

Passer l'échantillon au mélangeur pour obtenir une feuille aussi mince que possible, ne dépassant pas 0,5 mm.

S'il s'agit d'un produit fini, qu'il n'est pas possible d'amener à une épaisseur de 0,5 mm ou moins, couper l'échantillon en morceaux aussi petits que possible.

La limite d'épaisseur de 0,5 mm ne doit pas être dépassée; sinon il se peut que des échantillons de certains caoutchoucs NR ou IR non vulcanisés, ou certains coupages de mélanges CSM, EPDM, IIR, BIIR ou CIIR, vulcanisés ou non vulcanisés, ne soient pas assez minces pour pouvoir être correctement oxydés par l'acide chromique.

Pour le latex, préparer une pellicule en conformité avec l'ISO 124.

7.2 Prise d'essai

Peser, à 0,000 1 g près, une masse de prise d'essai conforme à l'appareil utilisé et à la teneur en polyisoprène attendue de l'échantillon.

* Jusqu'à présent exprimé comme «solution titrée 0,1 N ou 0,1 M».

** Jusqu'à présent exprimé comme «solution titrée 0,05 N ou 0,05 M».

Avec l'appareil illustré à la figure 1, une prise d'essai de 0,15 à 0,25 g est normalement satisfaisante; si la teneur en polyisoprène attendue est particulièrement faible, une plus grande prise d'essai sera nécessaire.

7.3 Extraction

Si la prise d'essai mise en feuille est sous une forme compacte, la placer dans la cartouche à extraction (voir ISO 1407). Si elle n'est pas maniable, ou si elle est collante, l'envelopper dans du papier filtre avant de la mettre dans la cartouche.

Extraire la prise d'essai pendant 16 h, ou toute une nuit, par l'acétone (4.4). En variante, placer la prise d'essai, non enveloppée, dans le solvant voulu et la porter au reflux directement pendant 4 h, comme pour l'extraction à reflux rapide en conformité avec l'ISO 1407.

Si l'on suspecte la présence de produit bitumeux ou de factice, poursuivre l'extraction pendant encore 4 h par le chloroforme, dans un appareil d'extraction fermé, ou le dichlorométhane (4.4).

AVERTISSEMENT — Ne pas mélanger l'acétone avec le chloroforme. En présence de bases, ils peuvent former des mélanges explosifs.

Les caoutchoucs bruts qui ne sont pas étendus à l'huile peuvent être attaqués sans extraction préalable.

Toutes les prises d'essai doivent être soigneusement séchées avant de procéder à l'attaque (7.4).

7.4 Attaque

Si nécessaire, sortir la prise d'essai du papier; il n'est pas indispensable de retirer complètement les morceaux de papier qui pourraient y adhérer; de petites quantités de cellulose n'interfèrent pas sur la détermination.

Introduire la prise d'essai dans le ballon d'attaque (voir 5.3) et ajouter un volume approprié du mélange d'attaque (4.2). Pour l'appareil illustré à la figure 1, utiliser 25 cm³. Des volumes plus importants peuvent être utilisés selon le type d'appareil.

Placer le flacon collecteur, contenant 100 cm³ d'eau, sous le réfrigérant et l'adaptateur du montage de distillation.

Porter le mélange d'attaque à 100 ± 5 °C, pendant un temps suffisant pour que le polyisoprène soit totalement attaqué. Faire le réglage correct du manchon chauffant en chauffant le mélange d'attaque, sans échantillon, et en mesurant la température de ce mélange avec un thermomètre. Avec l'appareil illustré à la figure 1, un temps d'attaque de 30 min suffit. D'autres types d'appareils peuvent nécessiter des temps d'attaque plus longs, jusqu'à 1 h, par exemple.

Si la prise d'essai est un mélange de NR et/ou de IR avec les caoutchoucs spécifiés en 1.5, ces caoutchoucs ne peuvent pas être totalement attaqués, mais le polyisoprène le sera. Bien que tous les appareils puissent nécessiter un temps d'attaque différent, ce temps doit être maintenu constant pour chaque type d'appareil.

7.5 Distillation

7.5.1 Pendant l'attaque, le ballon générateur de vapeur doit être chauffé bouchon enlevé, pour que l'on dispose de vapeur à la fin de la période d'attaque. Si le laboratoire est équipé d'une ligne de vapeur, ce processus n'est pas nécessaire.

7.5.2 Au bout de 30 min, remettre le bouchon et le tube dans l'embouchure du ballon générateur de vapeur et laisser la vapeur entrer dans le ballon d'attaque. Continuer à chauffer ce dernier ballon pour maintenir un volume total d'environ 75 cm³. La distillation et la vitesse de refroidissement doivent être réglées pour que la température du condensat ne dépasse pas 30 °C.

7.5.3 Recueillir 150 cm³ de distillat pour l'appareil illustré à la figure 1, et des volumes plus importants avec des appareils plus grands.

7.5.4 Lorsque la distillation est terminée (normalement au bout de 20 min avec l'appareil de la figure 1), retirer le tube du ballon collecteur, laver soigneusement ce tube à l'eau distillée à recueillir dans le ballon collecteur et le placer sur le dispositif d'aération.

7.5.5 Enlever le tube de dégagement de vapeur du ballon d'attaque dès que le ballon collecteur est retiré de l'appareil. Cette opération a pour but d'éviter le retour du mélange d'acide chromique dans le générateur de vapeur lorsque ce dernier n'est plus chauffé.

7.6 Aération

Ajuster la température du distillat à la température ambiante et aérer pendant 30 min pour tous les types d'appareils pour l'attaque et la distillation.

NOTE — Les taux de perte de dioxyde de carbone et d'acide acétique pendant l'aération ont été étudiés pour la gamme de températures, le type d'appareil d'aération et le débit d'air recommandé. Une variation de l'un quelconque de ces facteurs peut conduire à des résultats d'analyse erronés.

7.7 Titrage

7.7.1 Séparer le ballon collecteur du dispositif d'aération, laver le tube de dégorgeement à l'eau distillée et recueillir l'eau de lavage dans le ballon collecteur. Ajouter 5 gouttes de la solution de phénolphthaléine (4.1). Titrer avec la solution d'hydroxyde de sodium (4.3) de 0,05 mol/dm³, pour des prises d'essai de 0,15 à 0,25 g, et avec la solution d'hydroxyde de sodium (4.3) de 0,1 mol/dm³, pour des prises d'essai plus importantes.

7.7.2 Effectuer un essai à blanc des réactifs aussi souvent qu'il est nécessaire, ou lorsqu'est faite une nouvelle préparation de mélange d'attaque à l'acide chromique.

7.7.3 Si l'on suspecte la présence de caoutchoucs halogénés, ajouter la solution d'iodure de potassium (4.5) au distillat après

aération, et éliminer toute trace d'iode libéré (indiquée par la coloration jaune de la solution) par la solution de thiosulfate de sodium (4.6). Faire le titrage comme spécifié en 7.7.1.

8 Expression des résultats

8.1 Calculer la teneur en polyisoprène, en pourcentage en masse, lorsqu'il n'y a pas de soufre combiné ou lorsque la teneur en soufre combiné n'est pas connue, à l'aide de la formule

$$\frac{0,0908 \times (V_1 - V_0) \times c}{m} \times 100$$

où

V_1 est le volume, en centimètres cubes, de la solution d'hydroxyde de sodium (4.3) utilisé pour titrer la solution d'essai;

V_0 est le volume, en centimètres cubes, de la solution d'hydroxyde de sodium (4.3) utilisé pour titrer la solution de l'essai à blanc des réactifs (voir 7.7.2);

c est la concentration exacte, en moles par décimètre cube, de la solution d'hydroxyde de sodium utilisée;

m est la masse, en grammes, de la prise d'essai;

0,0908 est une constante stœchiométrique basée sur le fait que l'oxydation de l'unité isoprène dans les conditions d'essai spécifiées se fait toujours avec un rendement de 75 %.

8.2 Calculer la teneur en polyisoprène, en pourcentage en masse, si la teneur en soufre combiné est connue, à l'aide de la formule

$$A (1 + 0,015 S)$$

où

A est la teneur apparente en polyisoprène, calculée conformément à 8.1;

S est la teneur en soufre combiné, exprimée en pourcentage de la teneur apparente en polyisoprène (A).

9 Procès-verbal d'essai

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

- a) la référence de la présente Norme internationale;
- b) l'identification complète de l'échantillon;
- c) les résultats obtenus et le mode de calcul utilisé (8.1 ou 8.2);
- d) tous détails particuliers éventuels qui peuvent avoir affecté les résultats;
- e) la date de l'essai.

Tableau 1 — Degré d'interférence des ingrédients de mélange du caoutchouc

Ingrédient de mélange	Interférence
Soufre combiné	Voir 8.2.
Noir de carbone	Nulle, comme indiqué par les essais sur mélanges par bandes de roulement.
Cellulose	Négligeable, 2 % ou moins de sa masse réagissent comme s'il s'agissait d'hydrocarbure caoutchouc.
Hydrocarbure asphaltique	Éliminée par extraction à l'acétone et au chloroforme. S'il n'est pas extrait par le chloroforme, des résultats inexacts seront obtenus.
Factice, brun	Négligeable, après extraction à l'acétone et au chloroforme.
Polyisobutylène	Pratiquement non attaqué.
Acétate de polyvinyle ou copolymères d'acétate de polyvinyle	Interfère en produisant de l'acide acétique. Méthode non valable si l'on est en présence de ces ingrédients.

Tableau 2 — Comportement des produits de type caoutchouc dans la méthode d'oxydation par l'acide chromique

Produit	Comportement
Ébonites de NR ou IR	Voir 8.2.
NR (balata)	À peu près équivalent au polyisoprène.
Caoutchoucs polysulfurés	Environ 18 % de leur masse réagissent comme s'il s'agissait de polyisoprène.
NBR	Environ 1,5 à 2 % de sa masse réagissent comme s'il s'agissait de polyisoprène.
SBR	Environ 3 % de sa masse réagissent comme s'il s'agissait de polyisoprène.
CR	Environ 3 % de sa masse réagissent comme s'il s'agissait de polyisoprène, si l'on modifie le mode opératoire pour éviter l'interférence du chlore (7.7.3).
IR	Pratiquement non attaqué, mais peut interférer en empêchant la réaction complète avec NR ou IR.

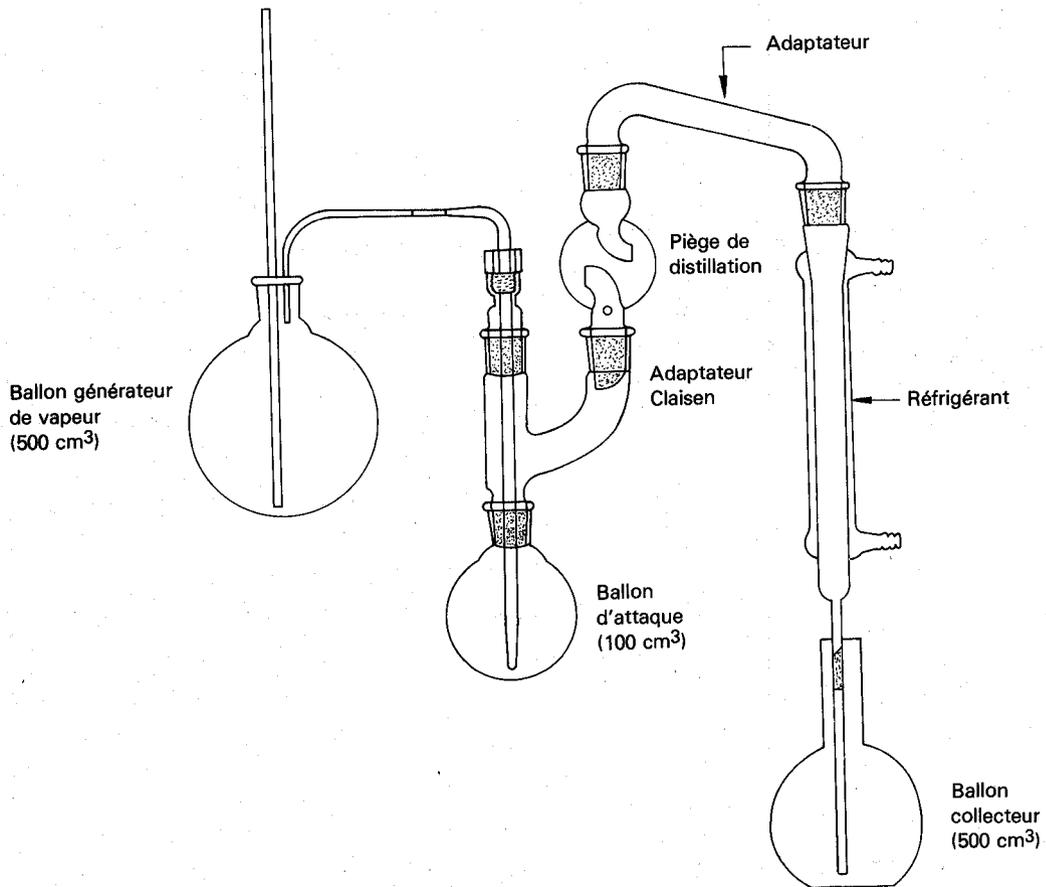


Figure 1 — Montage pour l'attaque et la distillation

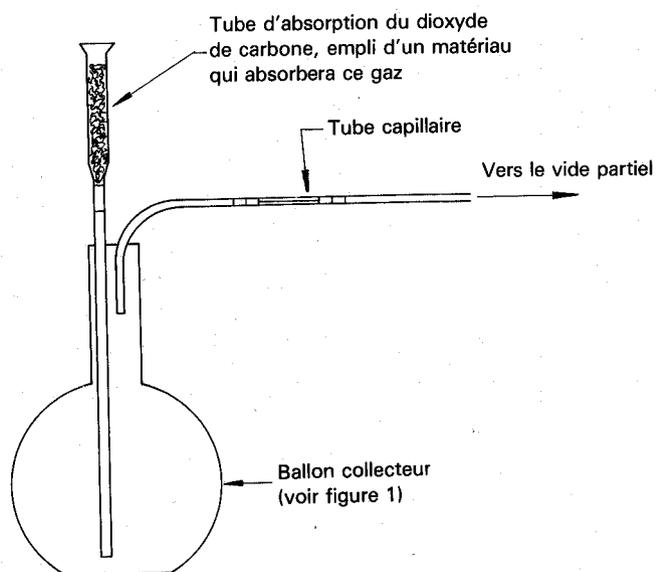


Figure 2 — Dispositif d'aération

Bibliographie

- [1] KUHN and L'ORSA, Analysis of organic compounds by chromic acid, *Z. angew. Chem.*, **44**, 847 (1931).
- [2] BURGER, V. L., DONALDSON, E. W., and BATY, J. A., ASTM Bulletin, No. 120, pp. 23-26, January 1943. Réimpression dans *Rubber Chemistry and Technology*, **16**, pp. 660-667 (1943).
- [3] *Identification and estimation of natural and synthetic rubbers*, United Kingdom Ministry of Supply, Admiralty and Ministry of Aircraft Production Users, Memorandum No. U 9/44, pp. 22-25.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 5945:1982

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/2b0ce4b9-950d-4075-9d02-03f9daa212fb/iso-5945-1982>