

NORME INTERNATIONALE

ISO
7270

Première édition
1987-11-15



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

Caoutchouc — Identification des polymères (un seul polymère ou mélanges de polymères) — Méthode par pyrolyse et chromatographie en phase gazeuse

Rubber — Identification of polymers (single polymers and blends) — Pyrolytic gas chromatographic method

ITeH STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 7270:1987

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c0d03bd5-2967-4f33-b46a-f5b93fb4df71/iso-7270-1987>

Numéro de référence
ISO 7270:1987 (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 normalement 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.

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. Les Normes internationales sont approuvées conformément aux procédures de l'ISO qui requièrent l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

La Norme internationale ISO 7270 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 45, *Elastomères et produits à base d'élastomères*.

ISO 7270:1987

L'attention des utilisateurs est attirée sur le fait que toutes les Normes internationales sont de temps en temps soumises à révision et que toute référence faite à une autre Norme internationale dans le présent document implique qu'il s'agit, sauf indication contraire, de la dernière édition.

Caoutchouc — Identification des polymères (un seul polymère ou mélanges de polymères) — Méthode par pyrolyse et chromatographie en phase gazeuse

1 Objet

La présente Norme internationale décrit des méthodes d'identification des polymères ou des mélanges de polymères dans les caoutchoucs bruts et les mélanges vulcanisés ou non par l'étude des pyrogrammes des produits de pyrolyse.

Trois méthodes sont décrites qui sont les suivantes :

- a) méthode A qui peut être utilisée pour tous les élastomères pour déterminer la nature du polymère ou des polymères présents; cette méthode sera de préférence appliquée dans le cas d'un seul polymère;
- b) méthode B qui est particulièrement intéressante pour déterminer la nature des polymères présents dans des mélanges et il est recommandé de l'utiliser lorsque la méthode A ne donne pas satisfaction;
- c) méthode C qui est utilisée uniquement si la méthode A indique la présence de copolymères styrène-butadiène ou si la méthode B indique la présence de pics de styrène et de vinyl-2 cyclohexène et s'il est nécessaire de déterminer également s'il y a présence de polybutadiène aussi bien que celle de copolymères styrène-butadiène.

L'utilisation des méthodes décrites dans la présente Norme internationale suppose une connaissance suffisante des principes et des techniques de chromatographie en phase gazeuse pour pouvoir effectuer les opérations décrites et pour interpréter correctement les résultats.

2 Domaine d'application

2.1 Les méthodes A et B permettent d'identifier les types de polymères suivants :

- a) polyisoprène, d'origine naturelle ou synthétique;
- b) copolymères styrène-butadiène;
- c) polybutadiène;
- d) polychloroprène;
- e) copolymères acrylonitrile-butadiène;
- f) copolymères éthylène-propylène et terpolymères dérivés;
- g) copolymères isobutylène (isobutène)-isoprène.

Ces méthodes peuvent également être applicables à d'autres types de polymères, mais cela doit être vérifié par l'analyste dans chaque cas particulier.

À l'exception des mélanges contenant simultanément des copolymères styrène-butadiène et polybutadiène, les méthodes A et B permettent également l'identification des mélanges de polymères suivants :

- a) polyisoprène d'origine naturelle ou synthétique;
- b) polybutadiène;
- c) copolymères isobutylène-isoprène ou isobutylène-isoprène halogénés;
- d) copolymères styrène-butadiène.

2.2 La méthode C doit seulement être utilisée lorsque la présence de copolymères styrène-butadiène est indiquée par la présence simultanée des pics de styrène et de vinyl-2 cyclohexène sur le pyrogramme et il est nécessaire également de déterminer si le polybutadiène est également présent. Cette méthode ne convient pas si d'autres polymères ou copolymères de styrène, ou de styrène non extractible contenant des résines, ou des copolymères styrène-butadiène blocs sont présents.

La méthode n'est également pas applicable si la microstructure des copolymères styrène-butadiène n'est pas connue.

2.3 Les méthodes A et B ne permettent pas de différencier les polymères ou mélanges de polymères suivants :

- a) mélange de polyisoprène d'origine naturelle du polyisoprène d'origine synthétique;
- b) copolymères styrène-butadiène obtenus par polymérisation en solution de ceux obtenus par polymérisation en émulsion ou des copolymères styrène-butadiène ayant des teneurs différentes en monomère ou des microstructures différentes; il est parfois possible de distinguer les copolymères styrène-butadiène contenant différentes quantités de styrène ainsi que les polymères statistiques des polymères blocs;
- c) polybutadiène avec différentes microstructures;
- d) différents types de polychloroprène;

- e) copolymères acrylonitrile-butadiène ayant différents rapports de monomères excepté lorsque le rapport de monomères est extrêmement différent;
- f) copolymères éthylène-propylène ayant différents rapports de monomères ou les copolymères des terpolymères dérivés;
- g) copolymères isobutylène-isoprène des élastomères butyle halogénés;
- h) polyisoprène contenant des quantités différentes d'isomères *cis-trans*.

2.4 Les méthodes A, B et C ne permettent pas d'identifier l'ébonite (caoutchouc dur).

3 Référence

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

4 Principe

4.1 Généralités

Pyrolyse d'une petite prise d'essai à une température élevée dans un récipient clos et analyse des produits de pyrolyse par chromatographie en phase gazeuse.

NOTES

- 1 La composition qualitative du produit de pyrolyse dépend du type de caoutchouc étudié.
- 2 La composition quantitative des produits de pyrolyse peut être affectée par les conditions de vulcanisation, la formulation utilisée, etc., mais les facteurs les plus importants sont les conditions de pyrolyse.
- 3 Afin d'obtenir des résultats satisfaisants avec les méthodes A, B ou C, il est essentiel d'examiner le caoutchouc inconnu dans des conditions de pyrolyse et de chromatographie semblables à celles qui ont servi à préparer les pyrogrammes de référence ou les tables d'étalonnage. La constance de la température de pyrolyse est particulièrement importante pour la méthode C.

4.2 Méthode A

Comparaison du pyrogramme obtenu avec celui d'un caoutchouc connu.

NOTE — Les résultats donnés par la méthode seront d'autant plus cohérents que les caoutchoucs connus et inconnus examinés auront des formulations et des états de vulcanisation voisins et auront été examinés dans des conditions expérimentales identiques.

4.3 Méthode B

Identification des hydrocarbures spécifiques du caoutchouc inconnu par comparaison des temps de rétention d'un mélange connu de caoutchouc dans les mêmes conditions d'examen chromatographique. Ces temps de rétention sont obtenus à partir des pyrogrammes d'un caoutchouc connu ou par injection directe de l'hydrocarbure pur dans le chromatographe.

4.4 Méthode C

Calcul des tailles relatives des pics correspondant au styrène et au vinyl-2 cyclohexène, identifiés dans la méthode A.

Un excès appréciable de vinyl-2 cyclohexène supérieur à celui attendu des copolymères styrène-butadiène indique la présence additionnelle de polybutadiène. On obtient une indication approchée de la quantité relative de chacun des deux polymères.

5 Appareillage et matériaux

5.1 Appareils à pyrolyser

Les types suivants d'appareils à pyrolyser conviennent.

5.1.1 Pyrolyseur à tubes de silice

Ceux-ci sont chauffés électriquement à une température fixée préalablement. Les produits volatils, entraînés par le gaz vecteur, entrent dans le chromatographe à travers un tube chauffé.

5.1.2 Pyrolyseur à filaments de platine chauffés électriquement

La pyrolyse est effectuée dans le tube d'arrivée du chromatographe et les produits volatils sont immédiatement entraînés dans la colonne par le gaz vecteur.

5.1.3 Appareil à point de Curie

Cet appareil comprend des petits porte-échantillons en matière ferromagnétique chauffés au point de Curie. Il est recommandé spécialement lorsque la méthode C doit être utilisée.

5.2 Appareils de chromatographie en phase gazeuse

Des appareils de chromatographie en phase gazeuse employant des détecteurs soit à ionisation de flamme, soit à conductivité thermique peuvent être utilisés. Voir cependant la dernière phrase de 5.4. Un appareil à deux colonnes et un système de programmation de la température ne sont pas essentiels mais sont vivement recommandés, tout particulièrement lorsque la méthode C doit être utilisée.

5.3 Colonnes de chromatographie

Il a été démontré que les méthodes décrites dans la présente Norme internationale pouvaient être réalisées sur des colonnes de longueurs, diamètres, phases stationnaires et liquides très différents. L'exigence principale est qu'il doit être possible de séparer convenablement les produits tels que isobutylène, butadiène, isoprène, vinyl-2 cyclohexène, styrène et dipentène. De plus, la phase liquide ne doit pas présenter une trop grande volatilité à la température d'utilisation de la colonne.

NOTE — Pour sélectionner les colonnes, on devra se reporter aux recommandations dans *Journal of Chromatographic Science*, **13**, (mars 1975), p. 115.

5.4 Gaz vecteur

Soit l'hélium, soit l'azote peuvent être utilisés comme gaz vecteur. Les deux donnent satisfaction mais doivent être absolument exempts d'oxygène afin d'éviter une combustion.

L'azote est le gaz vecteur le mieux adapté lorsqu'on utilise l'appareil à point de Curie (5.1.3). On ne doit pas utiliser un détecteur à conductivité thermique lorsqu'on utilise l'azote comme gaz vecteur.

5.5 Intégrateur

La détermination de l'aire des pics au moyen d'un dispositif d'intégration adéquat ou d'un ordinateur n'est pas essentielle mais est vivement recommandée.

6 Mode opératoire

6.1 Extraction de l'échantillon pour essai

Bien qu'elle ne soit pas essentielle, on peut obtenir certains avantages en effectuant une extraction selon l'ISO 1407. Si l'échantillon pour essai a été extrait par solvant avant d'être pyrolysé, tout caoutchouc connu (servant de référence) doit également être extrait.

6.2 Prise d'essai

Prélever une prise d'essai de masse appropriée à l'appareillage utilisé.

NOTE — Une reproductibilité des résultats supérieure sera souvent obtenue en utilisant des prises d'essai de masse plus faible, dans le cas courant inférieure à 1 mg.

6.3 Pyrolyse

6.3.1 Pyrolyse en utilisant des tubes de silice (5.1.1)

Placer la prise d'essai (6.1) dans une petite nacelle de silice ou de porcelaine dans la partie froide du tube de silice (5.1.1). Boucher le tube et balayer rapidement avec le gaz vecteur (5.4). Transférer la nacelle dans la partie chaude du tube maintenu à une température comprise entre 500 et 800 °C, de préférence comprise entre 550 et 650 °C. Le temps de pyrolyse dépend de l'appareillage utilisé; cependant, le temps et la température doivent être tenus constants une fois établis. Entraîner les produits volatils de pyrolyse dans le chromatographe (5.2) à travers le tube chauffé à une température fixe et connue qui doit être supérieure à celle du tube d'admission du chromatographe afin d'éviter les condensations. Enregistrer le pyrogramme.

6.3.2 Pyrolyse en utilisant des filaments de platine chauffés électriquement (5.1.2)

Placer la prise d'essai (6.1) dans la sonde à pyrolyse. L'introduire dans le tube d'injection du chromatographe (5.2) et laisser se stabiliser la ligne de base du pyrogramme. Chauffer la sonde à pyrolyse en utilisant la méthode recommandée par le fabricant

de l'appareil pour atteindre une température comprise entre 800 et 1 200 °C. Si la méthode est utilisée pour des buts comparatifs, il est essentiel qu'une fois établie, la température reste constante. Enregistrer le pyrogramme.

6.3.3 Pyrolyse en utilisant l'appareil à point de Curie (5.1.3)

Placer la prise d'essai (6.1) dans l'enroulement du fil ferromagnétique ou enrouler solidement le fil autour de la prise d'essai et pyrolyser selon le mode opératoire recommandé par le fabricant de l'appareil. Chauffer pour obtenir une température comprise entre 550 et 650 °C (cette température étant fonction de l'alliage constituant le fil), puis faire passer les produits volatils à travers le chromatographe (5.2). Si la méthode est utilisée pour des buts comparatifs, il est essentiel qu'une fois établie, la température reste constante. Enregistrer le pyrogramme.

6.4 Séparation des constituants volatils de pyrolyse

6.4.1 Généralités

Le mode opératoire à utiliser dépendra des colonnes utilisées. À titre d'exemple, la séparation des constituants volatils de pyrolyse de polyisoprène est décrite (6.4.2 et 6.4.3). Des matériels équivalents peuvent être utilisés.

6.4.2 Phase liquide polaire

Colonne: tube en acier inoxydable de 4 à 6 m de longueur, d'au moins 1 mm de diamètre intérieur, chargé avec des silices de diatomées de dimensions des particules comprises entre 150 et 180 µm, contenant 10 à 20 % de di(éthyl-2 hexyl) sébacate.

Débit du gaz vecteur: 0,2 à 0,3 cm³/s.

Température du tube d'admission: 170 °C.

Maintenir la température du four à 50 °C jusqu'à ce que l'isoprène soit complètement élué, puis augmenter la température jusqu'à 150 °C à une vitesse de 20 à 40 °C/min, et maintenir à cette température jusqu'à ce que le dipentène soit élué.

6.4.3 Phase liquide non polaire

Colonne: tube en acier inoxydable de 3 m de longueur, d'au moins 1 mm de diamètre intérieur, chargé avec des silices de diatomées de dimensions des particules comprises entre 150 et 180 µm, contenant 10 % d'une graisse type pompe à vide.

Débit du gaz vecteur: 0,1 à 0,8 cm³/s.

Température du tube d'admission: 170 à 200 °C.

Maintenir la température du four à 50 °C jusqu'à ce que l'isoprène soit complètement élué, puis augmenter la température à une vitesse de 4 à 6 °C/min jusqu'à 130 à 150 °C, et maintenir à cette température jusqu'à ce que le dipentène soit élué.

7 Identification des polymères (interprétation du pyrogramme)

7.1 Généralités

Chaque type de polymère donne lieu à un pyrogramme particulier dans des conditions de pyrolyse et de chromatographie identiques.

7.2 Méthode A

Comparer le pyrogramme de la prise d'essai avec le pyrogramme d'un caoutchouc ou d'un mélange connu obtenu dans des conditions opératoires exactement identiques.

NOTES

1 Outre la consultation d'une collection de pyrogrammes, il est recommandé que l'analyste obtienne un pyrogramme du produit connu le plus proche possible de celui du produit inconnu, au moment de l'analyse du produit inconnu. Ainsi, les légères variations de paramètres opératoires pouvant influencer le pyrogramme pourront être évitées.

2 Certains caoutchoucs produisent des hydrocarbures très caractéristiques, et leur identification est aisée. Des exemples de ce type sont les suivants:

- caoutchoucs polyisoprène qui produisent principalement de l'isoprène et du dipentène;
- copolymères styrène-butadiène qui produisent principalement du butadiène, du vinyl-2 cyclohexène et du styrène;
- caoutchoucs polybutadiène qui produisent principalement du butadiène et du vinyl-2 cyclohexène;
- copolymères isobutylène-isoprène qui produisent principalement de l'isobutylène.

3 Certains caoutchoucs ne produisent pas d'hydrocarbures très caractéristiques, il est alors recommandé d'examiner très soigneusement le pyrogramme. Des essais supplémentaires, tels que ceux utilisés pour les halogènes et l'azote, peuvent être une aide pour mieux définir l'identification.

7.3 Méthode B

Comparer les temps de rétention des hydrocarbures émanant de la prise d'essai avec ceux du styrène, du butadiène, du vinyl-2 cyclohexène, de l'isoprène, du dipentène et de l'isobutylène.

Déterminer les temps de rétention des hydrocarbures soit par injection de chaque hydrocarbure dans le chromatographe, soit par pyrolyse des caoutchoucs qui produisent ces hydrocarbures. Cette information doit être obtenue en utilisant le même appareillage et les mêmes modes opératoires que ceux utilisés pour l'analyse du caoutchouc inconnu. Faire une table des résultats pour chaque référence.

Pyrolyser la prise d'essai selon 6.3 et mesurer les temps de rétention des hydrocarbures caractéristiques.

Comparer les temps de rétention obtenus avec les temps de rétention des hydrocarbures connus et identifier les constituants du mélange.

Voir aussi note 2 de 7.2.

7.4 Méthode C

Si la méthode A indique la présence de copolymères styrène-butadiène ou si la méthode B indique la présence de pics de vinyl-2 cyclohexène et de styrène dans le pyrogramme et s'il est nécessaire de déterminer la présence de polybutadiène ou de copolymère styrène-butadiène, procéder comme suit.

7.4.1 Enregistrer le pyrogramme d'un vulcanisat de référence préparé à partir d'un copolymère styrène-butadiène adéquat ayant la même microstructure et la même teneur en styrène que la prise d'essai. Enregistrer également au moins trois pyrogrammes des vulcanisats préparés à partir de mélanges connus du même copolymère styrène-butadiène et de polybutadiène. Le rapport des teneurs en copolymère styrène-butadiène et en polybutadiène doit être compris entre 80 %/20 % et 20 %/80 %.

7.4.2 Mesurer les aires des pics correspondant au vinyl-2 cyclohexène et au styrène.

7.4.3 Calculer le rapport R du styrène au vinyl-2 cyclohexène à l'aide de la formule

$$R = \frac{A_s}{A_s + 3 A_v}$$

où

A_s est l'aire du pic de styrène;

A_v est l'aire du pic de vinyl-2 cyclohexène;

3 est un facteur empirique.

7.4.4 Tracer la courbe d'étalonnage, en portant, par exemple, sur l'axe des abscisses, la composition du mélange connu, et, sur l'axe des ordonnées, le rapport R .

7.4.5 Pyrolyser la prise d'essai selon 6.3 et mesurer les temps de rétention du vinyl-2 cyclohexène et du styrène. Mesurer les aires relatives des pics obtenus au moyen d'intégrateurs électroniques ou d'ordinateurs de préférence, ou par toute autre méthode appropriée. Calculer le rapport R défini en 7.4.3.

Déterminer le rapport du copolymère styrène-butadiène au polybutadiène à partir de la courbe d'étalonnage (7.4.4).

Le rapport déterminé de cette manière sera seulement approximatif.

7.4.6 Si, sur la courbe d'étalonnage (7.4.4), la teneur en polybutadiène est inférieure à 20 %, on peut supposer la présence de polybutadiène. Si, sur la courbe d'étalonnage, la teneur en polybutadiène est supérieure à 20 %, il y a sûrement du polybutadiène. Des teneurs en styrène-butadiène inférieures à 20 % sont facilement décelables si l'on constate la présence du pic de styrène dans le pyrogramme.

7.4.7 Le rapport du copolymère styrène-butadiène au polybutadiène obtenu en 7.4.5 peut être considéré comme donnant approximativement les quantités relatives de ces deux polymères dans le mélange et doit être arrondi aux 2 % les plus proches.

8 Procès-verbal d'essai

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

- a) référence à la présente Norme internationale;
- b) tous détails nécessaires à l'identification complète de l'échantillon;
- c) méthode utilisée (A, B ou C);
- d) identification du (ou des) polymère(s) dans l'échantillon;
- e) date de l'essai.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 7270:1987](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c0d03bd5-2967-4f33-b46a-f5b93fb4df71/iso-7270-1987)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c0d03bd5-2967-4f33-b46a-f5b93fb4df71/iso-7270-1987>

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 7270:1987](#)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c0d03bd5-2967-4f33-b46a-f5b93fb4df71/iso-7270-1987>

CDU 678.4 : 543.544

Descripteurs : caoutchouc, détermination, polymère, méthode chromatographique.

Prix basé sur 4 pages
