
**Caoutchouc et produits en caoutchouc —
Détermination de la composition des
vulcanisats et des mélanges non vulcanisés
par thermogravimétrie —**

Partie 1:

Caoutchoucs butadiène, copolymères et
terpolymères éthylène-propylène,
isobutène-isoprène et butadiène-styrène

*Rubber and rubber products — Determination of the composition of
vulcanizates and uncured compounds by thermogravimetry —*

*Part 1: Butadiene, ethylene-propylene copolymer and terpolymer,
isobutene-isoprene, isoprene and styrene-butadiene rubbers*



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 9924-1 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 45, *Élastomères et produits à base d'élastomères*.⁹⁹³

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3bf70e56-c797-4cf6-afd6-619166181869/iso-9924-1-1993>

L'ISO 9924 comprend les parties suivantes, présentées sous le titre général *Caoutchouc et produits en caoutchouc — Détermination de la composition des vulcanisats et des mélanges non vulcanisés par thermogravimétrie*:

- *Partie 1: Caoutchoucs butadiène, copolymères et terpolymères éthylène-propylène, isobutène-isoprène et butadiène-styrène*
- *Partie 2: Caoutchoucs acrylonitrile-butadiène, butyl halogéné, polyuréthane, silicone et sulfure*

© ISO 1993

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 et produits en caoutchouc — Détermination de la composition des vulcanisats et des mélanges non vulcanisés par thermogravimétrie —

Partie 1:

Caoutchoucs butadiène, copolymères et terpolymères
éthylène-propylène, isobutène-isoprène et
butadiène-styrène

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

1 Domaine d'application

connus ayant des compositions semblables. D'autres mélanges caoutchouc seront traités dans l'ISO 9924-2.

ISO 9924-1:1993

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3bf70e56-c797-4cfe-afd6-3691b7100665/iso-9924-1-1993>

1.1 La présente partie de l'ISO 9924 prescrit une méthode pour la détermination par thermogravimétrie de la totalité des composants organiques, du noir de carbone et des cendres, présents dans des vulcanisats et des mélanges non vulcanisés. La perte de masse à une température de 300 °C donne une indication approximative du niveau des composants volatils présents dans le mélange.

1.3 La méthode n'est pas applicable aux caoutchoucs renfermant des polymères qui forment un résidu charbonneux au cours de la pyrolyse, tels que de nombreux caoutchoucs renfermant du chlore ou de l'azote.

1.2 La méthode est applicable à des mélanges caoutchouc ou des vulcanisats renfermant les caoutchoucs suivants, seuls ou associés:

1.4 La méthode n'est pas non plus applicable aux matériaux renfermant des additifs qui provoquent la formation de résidus charbonneux au cours de la pyrolyse, tels que les sels de cobalt, les sels de plomb ou les résines phénoliques.

- polyisoprène d'origine naturelle ou synthétique;
- polybutadiène;
- copolymères styrène-butadiène;
- copolymères isobutylène-isoprène;
- copolymères éthylène-propylène et terpolymères apparentés.

1.5 La méthode n'est pas applicable aux mélanges renfermant des charges minérales telles que des carbonates ou des oxydes d'aluminium hydratés qui se décomposent aux températures comprises entre 25 °C et 650 °C ou 850 °C. Dès lors que cette dernière température doit être utilisée, des corrections appropriées doivent être faites, basées sur une connaissance préalable du comportement de ces charges à températures élevées.

NOTE 1 Le domaine d'application de la présente méthode pourra être étendu à l'analyse des mélanges renfermant d'autres types de caoutchouc que ceux indiqués dans ce paragraphe, sous réserve de contrôler au préalable la validité de la méthode à l'aide de mélanges ou vulcanisats

1.6 La méthode n'est pas applicable à la détermination du polymère total pour des mélanges ou des vulcanisats dont les composants organiques autres que le caoutchouc ne peuvent pas être entièrement extraits par des solvants conformément à l'ISO 1407.

2 Référence normative

La norme suivante contient des dispositions qui, par suite de la référence qui en est faite, constituent des dispositions valables pour la présente partie de l'ISO 9924. Au moment de la publication, l'édition indiquée était en vigueur. Toute norme est sujette à révision et les parties prenantes des accords fondés sur la présente partie de l'ISO 9924 sont invitées à rechercher la possibilité d'appliquer l'édition la plus récente de la norme indiquée ci-après. Les membres de la CEI et de l'ISO possèdent le registre des Normes internationales en vigueur à un moment donné.

ISO 1407:1992, *Caoutchouc — Détermination de l'extrait par les solvants.*

3 Principe

3.1 Une prise d'essai préalablement pesée est chauffée de 70 °C à 300 °C dans un courant d'azote suivant un programme préétabli, et maintenue à 300 °C durant 10 min. La perte de masse indique la quantité totale approximative des composants organiques non caoutchouc qui sont volatils à 300 °C. En règle générale, cette valeur n'est pas égale à la valeur de l'extrait par les solvants.

3.2 La température du four est ensuite portée à 550 °C sous un courant d'azote et maintenue à 550 °C durant 15 min. Le composant organique non distillé à 300 °C ainsi que le polymère sont chassés par distillation et la perte de masse entre 70 °C et 550 °C correspond à la quantité totale des composants organiques.

NOTE 2 La quantité totale de caoutchouc est calculée en soustrayant la valeur de l'extrait par les solvants, déterminée conformément à l'ISO 1407, de la quantité totale des composants organiques à condition qu'il soit possible d'extraire tous les composants non caoutchouc.

3.3 La température du four est portée de 550 °C à 650 °C (ou 850 °C — voir note 3) sous un courant d'azote, qui est ensuite remplacée par de l'air, de l'oxygène, ou un mélange d'azote et d'air ou d'oxygène. La température est maintenue à 650 °C durant 15 min ou jusqu'à ce qu'on observe plus aucune perte de masse. La combustion du noir de carbone et la perte de masse dans l'atmosphère oxydante à 650 °C (ou 850 °C) correspondent à la quantité de noir de carbone. Il faut veiller à maintenir l'équilibre du courant de gaz pendant le remplacement d'un gaz par un autre, pour éviter les effets de poussée d'Archimède.

NOTE 3 S'il y a présence de noir graphite, la température est portée à 850 °C afin de brûler entièrement le noir.

3.4 La masse résiduelle à 650 °C (ou à 850 °C s'il y a présence de noir graphite) correspond aux cendres.

4 Réactifs

AVERTISSEMENT — Prendre toutes les précautions d'hygiène et de sécurité reconnues en effectuant les opérations prescrites dans la présente partie de l'ISO 9924, notamment lors de l'utilisation de gaz comprimés.

4.1 Azote sec, à teneur en oxygène inférieure à 10 mg/kg (ppm).

4.2 Air sec ou **oxygène**.

5 Appareillage

5.1 Analyseur thermogravimétrique.

Il existe de nombreux types d'analyseurs disponibles dans le commerce. Ils devraient tous convenir à une utilisation conforme à la présente partie de l'ISO 9924, mais leur aptitude doit être contrôlée à l'aide du mode opératoire prescrit dans l'article 6. Les analyseurs thermogravimétriques doivent en général être étalonnés et utilisés conformément aux instructions du fabricant.

Les éléments principaux d'un tel analyseur sont les suivants:

5.1.1 Balance thermogravimétrique.

5.1.2 Four à chauffage électrique, à régulation de température.

5.1.3 Programmeur de température du four.

5.1.4 Dispositif, permettant le passage d'un gaz de balayage constitué soit d'azote, soit alternativement d'air ou d'oxygène à travers l'appareil à un débit préétabli et constant.

5.1.5 Enregistreur x/y , pour enregistrer le tracé température/masse. En option, des tracés température/soi; temps et masse/temps peuvent être enregistrés simultanément à l'aide d'un enregistreur y/t à deux traceurs.

5.1.6 Éléments auxiliaires, permettant de tracer les courbes dérivées, etc. utiles mais non obligatoires.

5.2 Balance analytique, précise à 0,1 mg.

6 Contrôles effectués à l'aide de l'analyseur thermogravimétrique

6.1 Mesurage du temps de purge (t_p)

6.1.1 Placer, dans la cellule porte-échantillon de la balance thermogravimétrique (5.1.1), l'échantillon de noir de carbone ou de caoutchouc chargé de noir dont la masse est conforme aux instructions du fabricant. Chauffer dans le four (5.1.2) thermorégulé à 650 °C sous courant d'azote (4.1).

6.1.2 Maintenir la température à 650 °C, introduire de l'air (4.2) ou de l'oxygène (4.2) et laisser l'échantillon brûler entièrement.

6.1.3 Dès lors qu'il ne se produit plus de perte de masse, éteindre le chauffage du four, laisser refroidir l'appareil à la température ambiante tout en maintenant le flux gazeux d'air ou d'oxygène.

6.1.4 Une fois la température du four retombée à 25 °C ± 5 °C, introduire, dans la cellule porte-échantillon de la balance de l'analyseur thermogravimétrique préconditionné, un échantillon de noir de carbone de masse conforme aux instructions du fabricant. Fermer l'appareil.

6.1.5 Enregistrer le temps (t_1), régler l'interrupteur sur un flux d'azote (4.1) et régler la température du four de façon qu'elle monte jusqu'à 650 °C aussi rapidement que possible. Maintenir cette température constante.

6.1.6 Observer la courbe représentant l'évolution de la masse sur l'analyseur thermogravimétrique. Noter le temps (t_2) à partir duquel il n'y a plus aucune perte de masse.

Vérifier visuellement la cellule porte-échantillon pour s'assurer qu'elle contient toujours du noir de carbone. Avec certains analyseurs en effet, la perte de masse peut être constante même si tout le noir de carbone a été brûlé au cours de la période de chauffe.

6.1.7 Le temps de purge (t_p), à savoir le temps nécessaire pour purger tout l'oxygène du système, est donné par l'équation

$$t_p = t_2 - t_1$$

6.2 Différenciation entre le noir et le carbonate de calcium

6.2.1 À condition

d'utiliser de l'azote ayant une concentration suffisamment faible en oxygène,

d'effectuer la purge pendant une durée plus longue que le temps de purge déterminé en 6.1,

de disposer d'un appareil étanche,

de s'assurer que la conception du four et le débit du gaz permettent de balayer tout le gaz carbonique de la chambre renfermant l'échantillon,

il ne devrait pas y avoir de difficultés à différencier le noir du carbonate de calcium ni à les mesurer séparément. Afin de contrôler le fonctionnement de l'analyseur thermogravimétrique, effectuer la vérification suivante.

6.2.2 Broyer ensemble des masses égales (à 1 % près) de carbonate de calcium de qualité analytique et de noir de carbone de la qualité disponible la plus pure.

6.2.3 Purger l'appareil avec de l'azote pendant une durée supérieure à la durée de purge (t_p) (voir 6.1).

6.2.4 Mettre en marche l'enregistreur (5.1.5) et régler la température du four à 25 °C ± 5 °C.

6.2.5 Introduire, dans la cellule porte-échantillon de la balance de l'analyseur thermogravimétrique, une masse du mélange noir/carbonate de calcium qui est conforme aux instructions du fabricant.

6.2.6 Fermer l'appareil et purger avec un courant d'azote à débit constant et préétabli conformément aux instructions du fabricant. Poursuivre la purge avec de l'azote pendant une durée supérieure au temps de purge (t_p) (voir 6.1).

6.2.7 Porter la température du four à 800 °C à une vitesse de 10 °C/min.

6.2.8 Maintenir la température du four à 800 °C jusqu'à ce que la masse sur le tracé température/masse (ou masse/temps) soit constante, puis laisser la température du four retomber à 300 °C.

6.2.9 Remplacer le courant d'azote par un courant d'air ou d'oxygène ou bien remplacer en partie l'azote par de l'air ou de l'oxygène. Ajuster le débit du gaz de balayage passant dans l'appareil afin qu'il n'y ait pas de modification perceptible de la masse apparente de l'échantillon. Cette opération compense les modifications de la poussée de la cellule porte-échantillon de la balance et de l'échantillon dans des gaz de masses volumiques différentes, due aux effets de la poussée d'Archimède.

6.2.10 Faire remonter la température du four à 800 °C et la maintenir à cette valeur durant 15 min ou jusqu'à ce que la masse sur le tracé température/masse (ou masse/temps) soit constante.

6.2.11 Éteindre le chauffage du four et remplacer le courant de gaz par un courant d'azote (4.1). Éteindre l'enregistreur et vider les cendres résiduelles de la cellule porte-échantillon. L'appareil est alors prêt à recevoir l'échantillon suivant.

6.2.12 Déterminer le rapport (R) en utilisant l'expression

$$R = \frac{\Delta m_1}{\Delta m_2}$$

où

Δm_1 est la perte de masse (ou variation sur la courbe), en milligrammes, dans une atmosphère d'azote;

Δm_2 est la perte de masse (ou variation sur la courbe), en milligrammes, dans une atmosphère d'air ou d'oxygène.

6.2.13 La valeur du rapport (R) doit en général être de $0,44 \pm 0,022$. Si cette condition est remplie, l'appareil est considéré comme fonctionnant de manière satisfaisante.

7 Mode opératoire

NOTE 4 Certains caoutchoucs ou vulcanisats ayant des comportements légèrement différents pendant le chauffage et la réduction en cendres, il faut donner à l'opérateur faisant l'analyse des informations préalables sur la composition de l'échantillon à analyser. Ces informations peuvent découler de deux ou trois analyses préliminaires sur l'analyseur thermogravimétrique, avec examen du résidu dans la cellule porte-échantillon de la balance aux divers stades du chauffage. Dans certains cas, un examen des spectres infrarouges fournira les informations nécessaires à l'opérateur pour poursuivre le mode opératoire ou procéder aux modifications appropriées.

7.1 Opérations préliminaires

7.1.1 Mettre en marche la balance (5.1.1) et l'enregistreur (5.1.5) et régler la température du four (5.1.2) sur 70 °C.

7.1.2 Peser, à 0,1 mg près dans la balance thermogravimétrique, une prise d'essai de l'échantillon d'essai tiré en feuille mince. La masse de la prise devra être conforme aux instructions du fabricant mais sera en règle générale comprise entre 4 mg et 10 mg.

NOTE 5 Pour certains types d'appareils, l'enregistreur pourra être calibré à 100 % après l'introduction de l'échantillon. Dans ce cas, la valeur de m_0 en 8.1 est égal à 100, et il n'est pas nécessaire de faire préalablement une pesée précise.

7.1.3 Fermer l'appareil et purger par un courant d'azote (4.1) à un débit du flux gazeux constant et préétabli, conformément aux instructions du fabricant. Poursuivre la purge à l'azote pendant une durée supérieure au temps de purge (t_p) (voir 6.1).

NOTE 6 La présence de traces d'air ou d'oxygène dans l'appareil en cours de chauffe sous azote donne des résultats erronés et il n'est pas possible d'obtenir une masse constante des échantillons chargés de noir en cours de chauffe à une température de 650 °C. Afin de réduire au minimum le temps de purge, il est conseillé de maintenir un flux d'azote dans l'appareil même lorsque celui-ci n'est pas utilisé. Il est également recommandé de maintenir le flux d'azote dans l'appareil même lors de la chauffe dans l'air (4.2) ou l'oxygène (4.2). Il y a lieu d'introduire l'oxygène ou l'air supplémentaire dans l'appareil le plus près possible de la chambre de combustion.

7.2 Mode opératoire normal

7.2.1 Porter la température du four à 300 °C à une vitesse de 10 °C/min.

7.2.2 Maintenir la température du four à 300 °C durant 10 min.

7.2.3 Porter la température du four à 550 °C à une vitesse de 20 °C/min.

7.2.4 Maintenir la température du four à 550 °C durant 15 min.

7.2.5 Porter la température du four à 650 °C aussi rapidement que possible et la maintenir à cette valeur durant 15 min ou jusqu'à ce que la masse sur le tracé température/masse (ou masse/temps) soit constante.

7.2.6 Laisser la température du four retomber à 300 °C et remplacer le courant d'azote par un courant d'air ou d'oxygène ou bien remplacer en partie l'azote par de l'air ou de l'oxygène. Ajuster le débit du gaz de balayage passant dans l'appareil afin qu'il n'y ait pas de modification perceptible de la masse apparente de l'échantillon, de manière à compenser les modifications dues à la poussée d'Archimède.

7.2.7 Faire remonter aussi rapidement que possible la température du four à 650 °C et la maintenir à cette valeur durant 15 min ou jusqu'à ce que la masse sur le tracé température/masse (ou masse/temps) soit constante. En général, 15 min est une durée suffisante.

7.2.8 Éteindre le chauffage du four et remplacer le courant de gaz par un courant d'azote (4.1). Éteindre l'enregistreur et vider les cendres résiduelles de la cellule porte-échantillon.

7.2.9 Contrôler la couleur du résidu dans la cellule porte-échantillon. S'il est toujours noir, cela signifie que le noir graphite, qui a du mal à brûler, était présent à l'origine. Une nouvelle prise d'essai est donc à utiliser et traiter conformément à 7.3. Si la couleur n'est ni noire ni grise, passer à l'article 8.

7.3 Mode opératoire en cas de présence de noir graphite

7.3.1 Procéder conformément à 7.2.1 jusqu'à 7.2.4.

7.3.2 Porter la température du four à 850 °C à une vitesse de 20 °C/min et la maintenir jusqu'à ce que la masse sur le tracé température/masse (ou masse/temps) soit constante.

7.3.3 Laisser la température du four retomber à 300 °C et remplacer le courant d'azote par un courant d'air ou d'oxygène ou bien remplacer en partie l'azote par de l'air ou de l'oxygène. Ajuster le débit du gaz de balayage passant dans l'appareil afin qu'il n'y ait pas de modification perceptible de la masse apparente de l'échantillon, de manière à compenser les modifications dues à la poussée d'Archimède.

7.3.4 Faire remonter aussi rapidement que possible la température du four à 850 °C et la maintenir à cette valeur durant 15 min ou jusqu'à ce que la masse sur le tracé température/masse (ou masse/temps) soit constante.

7.3.5 Éteindre le chauffage du four et remplacer le courant de gaz par un courant d'azote (4.1). Éteindre l'enregistreur et vider les cendres résiduelles de la cellule porte-échantillon. L'appareil est alors prêt à recevoir l'échantillon suivant.

8 Expression des résultats

8.1 Pour des instruments dont la lecture de masse est en milligrammes

8.1.1 Le pourcentage de composants volatils à 300 °C est donné par l'équation

$$\% \text{ composants volatils à } 300 \text{ °C} = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100$$

où

m_0 est la masse, en milligrammes, de la prise d'essai (voir note 5);

m_1 est la masse, en milligrammes, lue à la fin de la période de chauffage isotherme à 300 °C (voir 7.2.2).

8.1.2 Le pourcentage de composants organiques totaux est donné par l'équation

$$\% \text{ composants organiques totaux} = \frac{m_0 - m_2}{m_0} \times 100$$

où

m_0 est la masse, en milligrammes, de la prise d'essai (voir note 5);

m_2 est la masse, en milligrammes, lue à la fin de la période de chauffage isotherme sous azote à 550 °C (voir 7.2.4).

8.1.3 Le pourcentage de noir de carbone ou de noir graphite est donné par l'équation

% noir de carbone ou % noir graphite

$$= \frac{m_2 - m_3}{m_0} \times 100$$

où

m_0 est la masse, en milligrammes, de la prise d'essai (voir note 5);

m_2 est la masse, en milligrammes, lue à la fin de la période de chauffage isotherme à 550 °C (voir 7.2.4) ou 850 °C (voir 7.3.2);

m_3 est la masse, en milligrammes, lue à la fin du chauffage isotherme à 650 °C pour le noir de carbone ou à 850 °C pour le noir graphite, sous air ou oxygène ou un mélange d'azote avec de l'air ou de l'oxygène.

8.1.4 Le pourcentage de cendres est donné par l'équation

$$\% \text{ cendres} = \frac{m_3}{m_0} \times 100$$

où

m_0 est la masse, en milligrammes, de la prise d'essai (voir note 5);

m_3 est la masse, en milligrammes, lue à la fin du chauffage isotherme à 650 °C pour le noir de carbone ou à 850 °C pour le noir graphite, sous air ou oxygène ou un mélange d'azote avec de l'air ou de l'oxygène.

8.2 Pour des instruments pour lesquels la masse de l'échantillon est calibrée à 100 %

8.2.1 Le pourcentage de composants volatils à 300 °C est la modification du pourcentage de masse jusqu'à la fin de la période de chauffage isotherme à 300 °C.

8.2.2 Le pourcentage de composants organiques totaux est la modification du pourcentage de masse jusqu'à la fin de la période de chauffage isotherme à 550 °C.

8.2.3 Le pourcentage de noir de carbone ou de noir graphite est la modification du pourcentage de masse entre 550 °C et respectivement 650 °C ou 850 °C sous air ou oxygène ou un mélange d'azote avec de l'air ou de l'oxygène.

8.2.4 Le pourcentage de cendres est la masse résiduelle en pourcentage à la fin du chauffage isotherme à 650 °C pour le noir de carbone ou à 850 °C pour le noir graphite, sous air ou oxygène ou un mélange d'azote avec de l'air ou de l'oxygène (voir 8.1.4). Ce pourcentage pourra être lu directement sur le tracé masse/température ou masse/temps.

8.3 Pourcentage approché de polymère total

Le pourcentage de polymère total est donné approximativement par l'équation

$$\% \text{ approché de polymère total} = \% \text{ composants organiques totaux moins } \% \text{ extraits}$$

où

% composants organiques totaux est calculé en 8.1.2;

% extraits est le pourcentage d'extraits par les solvants déterminé conformément à l'ISO 1407.

9 Rapport d'essai

Le rapport d'essai doit contenir les indications suivantes:

- a) référence à la présente partie de l'ISO 9924;
- b) tous renseignements nécessaires à l'identification de l'échantillon;
- c) type d'appareillage utilisé;
- d) température finale atteinte;
- e) résultats obtenus;
- f) compte rendu de tous détails particuliers éventuels relevés au cours de l'essai;
- g) compte rendu de toutes opérations non prévues dans la présente partie de l'ISO 9924 ou dans la Norme internationale à laquelle il est fait référence, susceptibles d'avoir eu une répercussion sur les résultats.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 9924-1:1993

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3bf70e56-c797-4cfe-afd6-3091b74c0ea6/iso-9924-1-1993>

Page blanche

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 9924-1:1993

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3bf70e56-c797-4cfe-afd6-3091b74c0ea6/iso-9924-1-1993>