
**Caoutchouc — Identification
des accélérateurs dans les mélanges
vulcanisés ou non**

Rubber — Identification of accelerators in cured and uncured compounds

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 10398:1998](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/490477bc-2d24-4d84-bdd6-cb7f5e74900/iso-10398-1998)

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/490477bc-2d24-4d84-
bdd6-cb7f5e74900/iso-10398-1998](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/490477bc-2d24-4d84-bdd6-cb7f5e74900/iso-10398-1998)



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 10398 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 45, *Élastomères et produits à base d'élastomères*.

iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

ISO 10398:1998

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/490477bc-2d24-4d84-bdd6-cb7f5e74900/iso-10398-1998>

© ISO 1998

Droits de reproduction réservés. Sauf prescription différente, 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

Internet central@iso.ch

X.400 c=ch; a=400net; p=iso; o=isocs; s=central

Imprimé en Suisse

Caoutchouc — Identification des accélérateurs dans les mélanges vulcanisés ou non

1 Domaine d'application

1.1 La présente Norme internationale prescrit des méthodes utilisant la chromatographie en phase gazeuse (CG) et la chromatographie sur couche mince (CCM) pour la séparation et l'identification des classes suivantes d'accélérateurs dans les mélanges vulcanisés ou non:

- thiazoles
- sulfénamides
- thiurames and dithiocarbamates
- guanidines
- dithiodimorpholine

ITCA STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 10398:1998

1.2 En cas d'identification de 2-mercaptobenzothiazole (MBT) et en l'absence de sulfénamides, il n'est pas possible de déterminer si l'accélérateur d'origine était du MBT et/ou ses sels ou du disulfure de 2,2'-dibenzothiazole (MBTS) car chacun de ces accélérateurs peut être produit à partir des autres au cours de la vulcanisation.

1.3 En cas d'identification de sulfénamides, il n'est pas possible de déterminer si le MBT et/ou ses sels et le MBTS sont présents, car ces accélérateurs peuvent être produits à partir de sulfénamides de 2-mercaptobenzothiazole au cours de la vulcanisation.

1.4 Les méthodes ne distinguent pas les thiurames et les dithiocarbamates dérivés des mêmes amines.

1.5 À partir de l'identification de la morpholine, il n'est pas possible de déterminer si l'accélérateur initial est du 2-morpholinothiobenzothiazole (MBS) ou de la dithiomorpholine car la morpholine peut se former à partir de MBS et de dithiodimorpholine au cours de la vulcanisation.

1.6 La séparation de mélanges d'accélérateurs à partir de mélanges non vulcanisés est relativement simple tandis qu'elle est difficile à partir de mélanges vulcanisés du fait de la moindre aptitude des solvants à pénétrer dans la matrice vulcanisée.

1.7 Certains ingrédients du mélange peuvent interférer avec la méthode B. Dans de tels cas, les méthodes A ou B doivent être utilisées.

2 Principe

2.1 Méthode A — Identification des amines par CG et des thiazoles par CCM

2.1.1 Une partie du mélange échantillon est refluée à l'acide chlorhydrique (HCl) pour hydrolyser les sulfénamides, thiurames et dithiocarbamates. Les hydrochlorures d'amine qui en résultent sont séparés et décantés. Après

décantation, les amines sont séparés par CG en leurs dérivés trifluoroacétamides. L'identification peut également être effectuée par comparaison des temps de rétention en CG de l'échantillon et de trifluoroacétamides étalons, préparés et analysés dans les mêmes conditions d'analyse.

2.1.2 Les matières solubles et insolubles de dissolution dans le HCl restant après séparation des amines par distillation sont combinées et refluées à l'hydroxyde de sodium (NaOH). Les sels de sodium résultant des thiazoles formés à partir des thiazoles libres et du MBT produit au cours de la dissolution dans le HCl des sulfénamides et autres dérivés de MBT sont séparés par extraction et décantés. Après décantation, les thiazoles sont séparés par chromatographie sur couche mince et détectés qualitativement par comparaison des valeurs R_f et des colorations des taches de chromatographie sur couche mince de l'échantillon avec les valeurs R_f et les colorations des taches de thiazoles étalons, préparées et analysées dans les mêmes conditions d'analyse.

2.2 Méthode B — Identification des amines, guanidines, thiazoles et dithiocarbamates par CCM

2.2.1 Les accélérateurs sont extraits de l'échantillon à l'aide de solvants appropriés.

2.2.2 Une partie de l'extrait est hydrolysée par le HCl et les amines résultant sont séparées et détectées qualitativement par chromatographie sur couche mince par comparaison des valeurs R_f et des colorations des taches de chromatographie sur couche mince de l'échantillon avec les taches de chromatographie sur couche mince étalons, préparées et analysées dans les mêmes conditions d'analyse.

2.2.3 Une seconde partie de l'extrait est hydrolysée par l'ammoniaque (NH_4OH) et les sels d'ammonium des thiazoles, dithiocarbamates et sulfénamides sont séparés et détectés qualitativement par chromatographie sur couche mince par comparaison des valeurs R_f et des colorations des taches de l'échantillon avec les taches de chromatographie sur couche mince étalons, préparées et analysées dans les mêmes conditions d'analyse.

2.3 Méthode C — Identification des thiurames, thiazoles, sulfénamides et guanidines par CCM

2.3.1 Les accélérateurs sont extraits de l'échantillon à l'aide de solvants appropriés.

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/490477bc-2d24-4d84-](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/490477bc-2d24-4d84-8218-800000000000/iso-10398-1998)

2.3.2 Les accélérateurs extraits sont séparés et détectés qualitativement par chromatographie sur couche mince par comparaison des valeurs R_f et des colorations des taches de chromatographie sur couche mince de l'échantillon avec les taches de chromatographie sur couche mince étalons, préparées et analysées dans les mêmes conditions d'analyse.

3 Méthode A — Identification des amines par CG et des thiazoles par CCM

3.1 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

3.1.1 Les **types de colonne CG** et les **conditions de fonctionnement** peuvent être variés sous réserve que ceux choisis assurent une bonne séparation des trifluoroacétamides des autres éluats. La figure 1 présente un exemple de séparation des trifluoroacétamides ainsi qu'un type de colonne et des conditions de fonctionnement de CG.

3.1.2 **Plaques pour CCM**, enduites d'une couche de gel de silice.

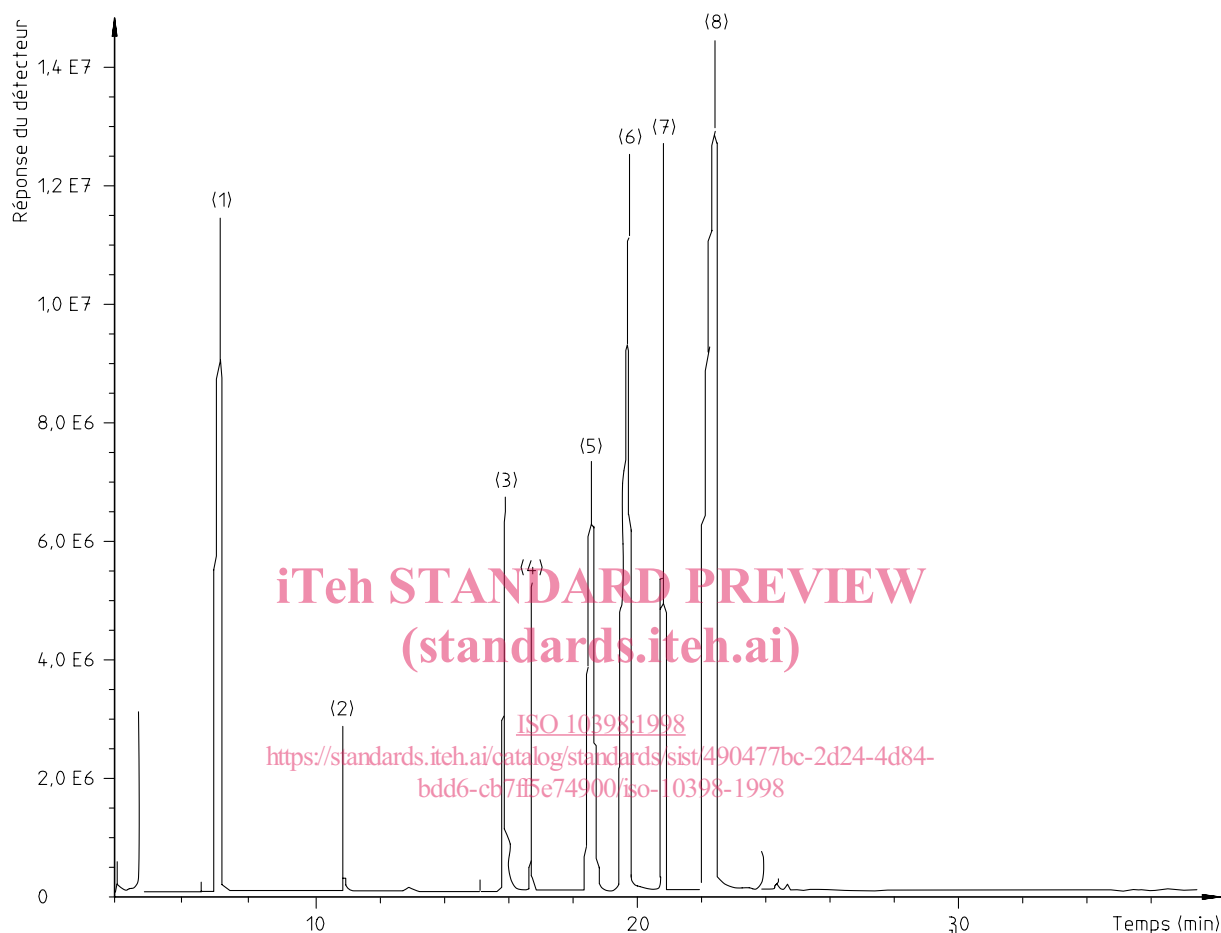
NOTE — Les plaques de chromatographie sur couche mince HPTLC Kieselgel 60, de 10 cm x 10 cm, fournies par Merck, ont été jugées appropriées. Il est possible d'utiliser d'autres plaques présentant des qualités similaires.

3.1.3 **Dessiccateur**, pour le stockage des plaques activées.

3.1.4 **Cuves de développement pour CCM.**

3.1.5 **Pulvérisateurs**, pour les réactifs de pulvérisation.

3.1.6 Microseringue pour CG, d'une capacité de 10 mm³ (μl).



Trifluoroacétamides de:

- (1) diméthylamine
- (2) diéthylamine
- (3) morpholine
- (4) pipéridine
- (5) cyclohexylamine
- (6) aniline
- (7) dibutylamine
- (8) éthylphénylamine

Colonne:

capillaire, IIP-5 (phénylsilicone
réticulée à 5 %), 25 m x 0,2 mm
(film de 0,33 μm)

Gaz vecteur:

hélium, 10 kPa

Injection:

1 mm³ (μl), sur colonne

Détecteur:

sélectif en masse

Programme du four:

isotherme 1: 35 °C, 4 min
 rampe 1: 6 °C/min
 isotherme 2: 200 °C, 0,5 min
 rampe 2: 15 °C/min
 isotherme 3: 300 °C, 15 min

Figure 1 — Séparation des trifluoroacétamides

3.1.7 Microinjecteur ou micropipettes pour CCM, d'une capacité de 0,01 cm³.

3.1.8 Papier filtre, à écoulement rapide.

3.2 Réactifs

3.2.1 Mélange d'isopropanol, d'acide chlorhydrique et d'eau, 50:25:25 (V/V/V).

3.2.2 Alcool isopropylique.

3.2.3 Hydroxyde de sodium, en pastilles.

3.2.4 Solution d'acide chlorhydrique, préparée en diluant 1 volume d'acide chlorhydrique concentré avec 1 volume d'eau.

3.2.5 Anhydride trifluoroacétique.

3.2.6 Chlorure de méthylène.

3.2.7 Sulfate de sodium, anhydre.

3.2.8 Solution d'hydroxyde de sodium, à 40 g/dm³.

3.2.9 *n*-Heptane.

3.2.10 Éluant A: mélange de **iTeh STANDARD PREVIEW**

<i>n</i> -hexane	55 parties en volume
chlorure de méthylène	35 parties en volume
éther éthylique	35 parties en volume
méthanol	15 parties en volume
acide acétique	15 parties en volume

3.2.11 Réactif de pulvérisation B: solution à 1 % de 2,6-dichloroquinone-4-chloro-imide dans de l'éthanol.

3.2.12 Toluène.

3.2.13 *n*-Butanol.

3.2.14 Réactif de pulvérisation F: solution à 5 % de nitrate de bismuth dans une solution d'acide nitrique à 0,5 mol/dm³.

3.3 Mode opératoire

3.3.1 Identification des amines

3.3.1.1 Découper 2 g à 10 g d'un échantillon représentatif en petits morceaux ou passer environ 10 g d'un échantillon représentatif dans une calandre de laboratoire afin d'obtenir une épaisseur se situant approximativement entre 0,25 mm et 0,5 mm. Maintenir l'échantillon à la température la plus basse possible pendant le broyage afin d'éviter une dégradation thermique des accélérateurs.

3.3.1.2 Dissoudre à reflux la prise d'essai finement coupée ou mise en feuille pendant 2 h avec 100 cm³ du mélange d'isopropanol, d'acide chlorhydrique et d'eau (3.2.1).

3.3.1.3 Filtrer la solution en ébullition à travers un papier filtre à écoulement rapide (3.1.8) dans une fiole conique. Laver la cuve du réacteur et la partie insoluble restant dans le filtre avec 20 cm³ d'alcool isopropylique (3.2.2) en ébullition dans la même fiole conique.

3.3.1.4 Mettre de côté la partie insoluble lavée se trouvant dans le filtre.

3.3.1.5 Ajuster le volume de la solution à environ 10 cm³ et refroidir à température ambiante.

3.3.1.6 Rendre la solution fortement alcaline en ajoutant des pastilles d'hydroxyde de sodium (3.2.3).

3.3.1.7 tiller la solution sous un lent flux d'azote et recouvrir de distillat en y faisant passer par bullage quelques centimètres cubes de solution d'acide chlorhydrique (3.2.4) dans une fiole conique.

3.3.1.8 Arrêter la distillation lorsque 2 cm³ à 3 cm³ de solution restent dans le ballon à distiller.

3.3.1.9 Ajouter la partie insoluble lavée (3.3.1.4) au résidu de la distillation et mettre le mélange de côté.

3.3.1.10 Concentrer la solution distillée à un volume de 2 cm³ à 3 cm³.

3.3.1.11 Transvaser la solution concentrée dans une cuve à distiller de 10 cm³ et chauffer au bain de sable jusqu'à ne laisser que quelques gouttes de solution dans la cuve, puis évaporer la solution jusqu'à siccité en la chauffant pendant toute la nuit dans une étuve à 80 °C.

3.3.1.12 Refroidir le résidu sec à température ambiante, verser 2 cm³ d'anhydride trifluoroacétique (3.2.5) dans la cuve et la connecter immédiatement à un réfrigérant à reflux.

Afin d'empêcher l'humidité de pénétrer dans la cuve, connecter la partie supérieure du réfrigérant à reflux à un tube rempli de chlorure de calcium.

3.3.1.13 Dissoudre à reflux pendant 1 h dans un bain d'huile entre 80 °C à 90 °C, déconnecter le réfrigérant à reflux, concentrer la solution à un volume d'environ 0,5 cm³ et refroidir à température ambiante.

3.3.1.14 Ajouter goutte à goutte 10 cm³ d'eau et transvaser la solution dans une ampoule à décanter.

3.3.1.15 Ajouter 5 cm³ de chlorure de méthylène (3.2.6), agiter, laisser les deux couches se séparer et récupérer la couche de chlorure de méthylène. Répéter deux fois la réaction avec du chlorure de méthylène. Jeter la couche aqueuse.

3.3.1.16 Laver l'extrait de chlorure de méthylène avec de l'eau à pH 7 pour s'assurer que tout l'acide trifluoroacétique a été retiré.

3.3.1.17 Ajouter environ 0,1 g de sulfate de sodium anhydre (3.2.7) à l'extrait de chlorure de méthylène et remuer pour éliminer toute trace d'eau, filtre sur un papier filtre et concentrer la solution à un volume d'environ 0,5 cm³.

3.3.1.18 Injecter un volume approprié de solution dans la partie injection du chromatographe en phase gazeuse (3.1.1) et enregistrer le chromatogramme.

3.3.1.19 Comparer les temps de rétention des pics obtenus à partir de la solution échantillon avec les temps de rétention des pics obtenus à partir de solutions contenant des amides connus dans les mêmes conditions de fonctionnement de la chromatographie en phase gazeuse.

NOTE — Si les trifluoroacétamides des amines à identifier ne sont pas disponibles, il est possible de les préparer en effectuant les opérations décrites et en utilisant les accélérateurs purs afin de produire les amines à identifier. Ces solutions étalons peuvent être conservées à 5 °C pendant au moins 1 an.

3.3.2 Préparation des plaques pour CCM

3.3.2.1 Activer les plaques pour CCM (3.1.2) en les chauffant dans une étuve à 105 °C pendant 2 h ou à 80 °C toute une nuit.

3.3.2.2 Mettre à refroidir les plaques activées dans le dessiccateur (3.1.3).

NOTE — Les plaques activées peuvent être conservées 10 jours dans le dessiccateur sans autre activation.

3.3.2.3 Juste avant d'utiliser la plaque activée, tracer une ligne de départ située entre 15 mm et 20 mm du bord de la plaque.

3.3.2.4 Différentes solutions peuvent être appliquées sur la même plaque, le long de la ligne de départ. La distance entre les deux taches doit être d'au moins 25 mm.

3.3.3 Procédure

3.3.3.1 Verser 50 cm³ d'alcool isopropylique (3.2.2) et 50 cm³ de solution d'hydroxyde de sodium (3.2.8) dans la cuve contenant le mélange 3.3.1.9 et dissoudre à reflux pendant 2 h.

3.3.3.2 Filtrer la solution en ébullition sur un papier filtre et laver la cuve de réaction ainsi que le filtre avec quelques centimètres cubes d'alcool isopropylique en ébullition. Transvaser quantitativement la solution filtrée et les liquides de lavage dans une ampoule à décanter.

3.3.3.3 Extraire cette solution deux fois avec chaque fois 2 volumes de 25 cm³ de chlorure de méthylène (3.2.6), en jetant les extraits de chlorure de méthylène.

3.3.3.4 Rendre la solution fortement acide en ajoutant la solution d'acide chlorhydrique (3.2.4).

3.3.3.5 Ajouter 25 cm³ de chlorure de méthylène, agiter, laisser les couches se séparer et récupérer l'extrait de chlorure de méthylène. Répéter l'extraction avec encore 25 cm³ de chlorure de méthylène et combiner les extraits de chlorure de méthylène. Jeter la couche aqueuse.

3.3.3.6 Concentrer l'extrait de chlorure de méthylène à un volume de 2 cm³ à 3 cm³.

3.3.4 Identification des thiazoles

ISO 10398:1998

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/490477bc-2d24-4d84->

Marquer une ligne d'extrémité à 1 cm du bord de la plaque à l'opposé de la ligne de départ.

3.3.4.1 Déposer un volume approprié d'extrait de chlorure de méthylène de la prise d'essai (3.3.3.6) à la ligne de départ. Déposer également à cette ligne les solutions étalons des thiazoles à identifier.

3.3.4.2 Placer la plaque dans une cuve de développement chromatographique (3.1.4) contenant du *n*-heptane (3.2.9) et laisser l'éluant migrer jusqu'au bord opposé de la plaque.

3.3.4.3 Retirer la plaque de la cuve de développement et laisser le solvant s'évaporer à température ambiante.

3.3.4.4 Placer la plaque dans une cuve de développement chromatographique contenant l'éluant A (3.2.10) et laisser l'éluant migrer jusqu'à 0,5 cm du bord opposé de la plaque.

3.3.4.5 Retirer la plaque de la cuve de développement et laisser le solvant s'évaporer à température ambiante.

3.3.4.6 Pulvériser le réactif B (3.2.11) sur la plaque. Identifier les thiazoles en comparant les valeurs R_f et les colorations des taches obtenues à partir de la solution de l'échantillon avec les valeurs R_f et les colorations des taches obtenues à partir des solutions étalons.

3.3.4.7 Si l'identification n'est pas totalement satisfaisante, la technique bidimensionnelle suivante peut être employée pour confirmer les résultats.

3.3.4.8 Évaporer un volume approprié d'extrait de chlorure de méthylène en un point initial, près d'un angle de la plaque pour CCM et préparer une autre plaque pour CCM de la manière habituelle, en évaporant, au point initial, une seconde solution contenant un mélange des thiazoles à identifier.

3.3.4.9 Placer les deux plaques dans une cuve de développement chromatographique contenant du *n*-heptane (3.2.9) et laisser l'éluant migrer jusqu'au bord opposé des plaques.

3.3.4.10 Retirer les plaques de la cuve de développement et laisser le solvant s'évaporer à température ambiante.

3.3.4.11 Placer les plaques dans une cuve de développement chromatographique contenant du toluène (3.2.12) et laisser le solvant migrer sur 7 cm.

3.3.4.12 Retirer les plaques de la cuve de développement et laisser évaporer à température ambiante.

3.3.4.13 Placer les plaques dans une cuve de développement chromatographique contenant du *n*-butanol (3.2.13) en veillant à ce que le sens d'éluion soit perpendiculaire à celui du toluène (3.3.4.11). Laisser l'éluant migrer sur 7 cm.

3.3.4.14 Retirer les plaques de la cuve de développement et laisser évaporer à température ambiante.

3.3.4.15 Pulvériser le réactif F (3.2.14) sur les plaques.

Identifier les thiazoles en comparant les valeurs R_f et les colorations des taches formées sur la plaque correspondant à l'extrait de chlorure de méthylène avec les valeurs R_f et les colorations des taches formées sur la plaque correspondant à la solution des thiazoles connus.

4 Méthode B — Identification des amines, guanidines, thiazoles et dithiocarbamates par CCM

4.1 Appareillage

Appareillage identique à celui pour la méthode A, à l'exception de 3.1.1 et 3.1.6.

4.2 Réactifs

4.2.1 Mélange de chlorure de méthylène et d'éthanol, 1:2 (V/V).

4.2.2 Solution d'acide chlorhydrique, à 2 mol/dm³.

4.2.3 Chlorure de méthylène.

4.2.4 Solution d'hydroxyde d'ammonium, à 4 mol/dm³.

4.2.5 Éluant 1: mélange de toluène et d'acétate d'éthyle, 9:1 (V/V).

4.2.6 Éluant 2: mélange d'hexane, de toluène et d'éthanol, 30:58:12 (V/V).

4.2.7 Éluant 5: mélange d'éthanol, d'acétone et d'hydroxyde d'ammonium, 15:15:70 (V/V).

4.2.8 Éluant 6: mélange de toluène, d'éthanol et d'acide acétique, 6:3:1 (V/V).

4.2.9 Éluant 7: mélange d'acétone et de solution d'hydroxyde d'ammonium, 99,5:0,5 (V/V).

4.2.10 Éluant 9: mélange de *n*-butanol, d'acide acétique et d'eau, 4:1:5 (V/V).

4.2.11 Éluant 10: mélange de *n*-butanol, d'acide formique et d'eau, 75:15:10 (V/V).

4.2.12 Éluant 11: mélange d'hexane et de toluène, 1:1 (V/V).

4.2.13 Réactif de pulvérisation A: solution à 5 % de sulfate de cuivre.

4.2.14 Réactif de pulvérisation B: solution à 1 % de 2,6-dichloroquinone-4-chloro-imide dans de l'éthanol.