
**Ingrédients de mélange du caoutchouc —
Accélérateurs de type sulfénamide —
Méthodes d'essai**

*Rubber compounding ingredients — Sulfenamide accelerators —
Test methods*

**iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)**

ISO 11235:1999

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/2b2e38c0-20b7-41d4-92a5-2de61a5fea39/iso-11235-1999>



Sommaire	Page
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Détermination des propriétés physiques et chimiques	2
4 Méthodes d'essai pour la pureté	3
5 Méthode d'essai pour les matières insolubles	11
6 Méthodes d'essai pour l'intervalle de fusion	13
7 Méthode d'essai pour les matières volatiles	16
8 Méthode d'essai pour la granulométrie au tamis humide	17
9 Méthode d'essai pour le taux de cendre	19
10 Rapport d'essai	20
Annexe A (normative) Classification et propriétés clés des accélérateurs de vulcanisation de type sulfénamide (classe 1)	22

ISO 11235:1999
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/2b2e38c0-20b7-41d4-92a5-2de61a5fea39/iso-11235-1999>

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 11235 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 45, *Élastomères et produits à base d'élastomères*, sous-comité SC 3, *Matières premières (y compris le latex) à l'usage de l'industrie des élastomères*.

L'annexe A fait partie intégrante de la présente Norme internationale.

iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

[ISO 11235:1999](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/2b2e38c0-20b7-41d4-92a5-2de61a5fea39/iso-11235-1999)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/2b2e38c0-20b7-41d4-92a5-2de61a5fea39/iso-11235-1999>

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 11235:1999

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/2b2e38c0-20b7-41d4-92a5-2de61a5fea39/iso-11235-1999>

Ingrédients de mélange du caoutchouc — Accélérateurs de type sulfénamide — Méthodes d'essai

AVERTISSEMENT — Les utilisateurs de la présente Norme internationale doivent être familiarisés avec les pratiques d'usage en laboratoire. La présente Norme internationale n'est pas censée aborder tous les problèmes de sécurité concernés par son usage. Il est de la responsabilité de l'utilisateur de consulter et d'établir des règles de sécurité et d'hygiène appropriées et de déterminer l'applicabilité des restrictions réglementaires avant utilisation.

1 Domaine d'application

1.1 La présente Norme internationale spécifie les méthodes d'essai à utiliser dans l'industrie du caoutchouc pour l'évaluation des accélérateurs de type sulfénamide.

1.2 Les méthodes analytiques sont applicables pour la plupart des accélérateurs de type sulfénamide du commerce:

- Sulfénamides d'amines primaires (type I)
- Sulfénamides d'amines secondaires à action non retardée (type II)
- Sulfénamides d'amines secondaires à action retardée (type III)

1.2.1 MBTS: Disulfure de mercaptobenzothiazyle

NOTE Bien que le MBTS ne soit pas un sulfénamide, c'est le produit de décomposition primaire de ces accélérateurs et il est dosé par la méthode spécifiée en 4.2.

1.2.2 CBS: *N*-cyclohexylbenzothiazole-2-sulfénamide

1.2.3 TBBS: *N*-*tert*-butylbenzothiazole-2-sulfénamide

1.2.4 DIBS: *N*-*N*-diisopropylbenzothiazole-2-sulfénamide

1.2.5 DCBS: *N*-*N*-dicyclohexylbenzothiazole-2-sulfénamide

1.2.6 MBS: *N*-oxydiéthylènebenzothiazole-2-sulfénamide

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 385-1:1984, *Verrerie de laboratoire — Burettes — Partie 1: Spécifications générales.*

ISO 648:1977, *Verrerie de laboratoire — Pipettes à un trait.*

ISO 1772:1975, *Creusets de laboratoire en porcelaine et en silice.*

ISO 3819:1985, *Verrerie de laboratoire — Béchers.*

ISO 4788:1980, *Verrerie de laboratoire — Éprouvettes graduées cylindriques.*

ISO 4793:1980, *Filtres frittés de laboratoire — Échelle de porosité — Classification et désignation.*

ISO 6556:1981, *Verrerie de laboratoire — Fioles à filtrer.*

ISO/TR 9272:1986, *Caoutchouc et produits en caoutchouc — Détermination de la fidélité de méthodes d'essai normalisées.*

ISO 15528:—¹⁾, *Peintures et vernis — Échantillonnage.*

3 Détermination des propriétés physiques et chimiques

3.1 Échantillonnage

L'échantillonnage du produit doit être réalisé conformément à l'ISO 15528.

Pour garantir l'homogénéité, il faut mélanger intimement au moins 250 g de l'échantillon de lot avant de prélever la prise d'essai.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

3.2 Méthodes d'essai

Propriété	ISO 11235:1999 https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/2b2e38c0-20b7-41d4-92a5-2de61a5fea39/iso-11235-1999	Article ou paragraphe
Pureté		4
— par réduction au MBT et titrage		4.1
— par chromatographie liquide haute performance (HPLC)		4.2
Matières insolubles		5
Intervalle de fusion		6
— par tube capillaire		6.1
— par analyse thermique différentielle (DSC)		6.2
Matières volatiles		7
Granulométrie au tamis humide		8
Taux de cendre		9

¹⁾ À publier. (Révision de l'ISO 842:1984 et de l'ISO 1512:1991)

3.3 Limite d'acceptation

La différence entre les résultats de déterminations en double ne doit pas dépasser la répétabilité de l'essai, si elle a été établie; sinon, il faut répéter l'essai. Si la répétabilité n'a pas été établie, les résultats individuels de chacune des déterminations doit être consignée dans le rapport d'essai.

4 Méthodes d'essai pour la pureté

4.1 Méthode pour déterminer la pureté par réduction au MBT et titrage

4.1.1 Domaine d'application

La présente méthode permet de déterminer la pureté et l'amine libre dans les sulfénamides couramment utilisés dans l'industrie du caoutchouc et elle est applicable aux CBS, DCBS, MBS et TBBS.

4.1.2 Principe

Après neutralisation de l'amine libre, le sulfénamide est réduit au moyen d'une solution de mercaptobenzothiazole (MBT). De l'acide chlorhydrique en excès est ajouté et l'acide chlorhydrique n'ayant pas réagi est alors titré à l'hydroxyde de sodium, à l'aide de l'une des deux méthodes suivantes:

— méthode A: potentiométrie;

— méthode B: titrage en présence d'indicateur.

4.1.3 Réactifs

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

4.1.3.1 Réactifs essentiels pour les méthodes A et B

4.1.3.1.1 **Mercaptobenzothiazole (MBT)**, d'au moins 99,0 % de teneur en matière active.

4.1.3.1.2 **Éthanol** absolu.

4.1.3.1.3 **Toluène**.

4.1.3.1.4 **Acide chlorhydrique**, solution titrée, $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/dm}^3$.

4.1.3.1.5 **Acide chlorhydrique**, solution titrée, $c(\text{HCl}) = 0,5 \text{ mol/dm}^3$.

4.1.3.1.6 **Hydroxyde de sodium**, solution titrée, $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/dm}^3$, exempte de carbonate.

4.1.3.1.7 **Hydroxyde de sodium**, solution titrée, $c(\text{NaOH}) = 0,5 \text{ mol/dm}^3$, exempte de carbonate.

4.1.3.1.8 **Bleu de bromophénol**, solution à 10 g/dm^3 .

Dissoudre 1 g de bleu de bromophénol avec un petit volume d'éthanol (4.1.3.1.2). Transvaser dans une fiole jaugée de 100 cm^3 et neutraliser avec la solution d'hydroxyde de sodium (4.1.3.1.6) jusqu'à virage au vert. Diluer jusqu'au trait avec de l'éthanol (4.1.3.1.2).

4.1.3.2 Réactif préparé pour la méthode A

4.1.3.2.1 Mercaptobenzothiazole, solution à 40 g/dm³ récemment préparée.

Peser une quantité correcte de MBT (4.1.3.1.1) à 0,1 g près et dissoudre dans de l'éthanol absolu (4.1.3.1.2). Si le MBT ne se dissout pas complètement, chauffer la solution à une température de 55 °C ± 2 °C maximum (la température ne doit pas dépasser 57 °C). Refroidir à température ambiante et diluer jusqu'au trait d'une fiole jaugée avec l'éthanol absolu.

4.1.3.3 Réactifs préparés pour la méthode B

4.1.3.3.1 Éthanol (4.1.3.1.2)/toluène (4.1.3.1.3), mélange 5:3 (V:V).

4.1.3.3.2 Mercaptobenzothiazole, solution à 40 g/dm³ récemment préparée.

Peser une quantité correcte de MBT (4.1.3.1.1) à 0,1 g près et dissoudre dans du mélange (4.1.3.3.1). Si le MBT ne se dissout pas complètement, chauffer la solution à une température de 55 °C ± 2 °C maximum (la température ne doit pas dépasser 57 °C). Refroidir à température ambiante et diluer jusqu'au trait d'une fiole jaugée avec le mélange (4.1.3.3.1).

4.1.4 Appareillage

4.1.4.1 Appareil de broyage, ou mortier et pilon.

4.1.4.2 Pipette, de 25 cm³ de capacité, conforme aux spécifications de l'ISO 648.

4.1.4.3 Burette, de 25 cm³ de capacité, graduée en 0,05 cm³, conforme aux spécifications générales de l'ISO 385-1.

4.1.4.4 Bécher, de 250 cm³ de capacité, conforme aux spécifications de l'ISO 3819.

4.1.4.5 Bain thermostaté, réglé à 55 °C ± 2 °C.

4.1.4.6 Chronomètre.

4.1.4.7 Agitateur magnétique.

4.1.4.8 pH-mètre, ayant une résolution de 0,1 unité ou moins.

4.1.4.9 Balance analytique, précise à 0,1 mg.

4.1.5 Mode opératoire

4.1.5.1 Méthode A

4.1.5.1.1 Broyer l'échantillon et peser une prise d'essai d'environ 2 g de poudre à 0,1 mg près. Pour du TBBS, peser environ 1,6 g d'échantillon. Verser dans le bécher (4.1.4.4).

4.1.5.1.2 Ajouter 50 cm³ d'éthanol (4.1.3.1.2) et agiter jusqu'à dissolution. Si nécessaire, chauffer la solution à 55 °C maximum. Un léger trouble peut subsister.

4.1.5.1.3 Refroidir à température ambiante. Ajouter 3 gouttes d'indicateur au bleu de bromophénol (4.1.3.1.8) et titrer l'amine libre avec de l'acide chlorhydrique à 0,1 mol/dm³ (4.1.3.1.4) jusqu'à virage au bleu-vert (V₁).

4.1.5.1.4 Ajouter 50 cm³ de solution de MBT (4.1.3.2.1) puis immédiatement 25 cm³ d'acide chlorhydrique à 0,5 mol/dm³ (4.1.3.1.5) exactement mesuré.

4.1.5.1.5 Agiter la solution dans un bain thermostaté (4.1.4.5) réglé à 55 °C ± 2 °C pendant exactement 5 min, mesurées au chronomètre (4.1.4.6).

4.1.5.1.6 Effectuer le titrage potentiométrique de l'acide chlorhydrique en excès avec la solution d'hydroxyde de sodium à 0,5 mol/dm³ (4.1.3.1.7). Tout en agitant continuellement, ajouter 1 cm³ à chaque fois et noter le potentiel d'équilibre résultant, en millivolts (mV), après chaque ajout. À l'approche du point d'équivalence, faire des ajouts de 0,1 cm³, et noter le potentiel (mV) 20 s après chaque ajout jusqu'au dépassement du point d'équivalence.

Le point d'équivalence du titrage est le point d'inflexion de la courbe de titrage, tracée manuellement ou automatiquement, du potentiel (mV) par rapport au volume, en centimètres cubes, de solution d'hydroxyde de sodium utilisé. À ce point, la dérivée première atteint un maximum et la dérivée seconde est nulle (passant d'une valeur positive à une valeur négative). Le point d'équivalence doit être calculé pour la dérivée seconde sur l'hypothèse que le passage d'une valeur positive à une valeur négative est en relation linéaire avec l'ajout de solution d'hydroxyde de sodium pendant l'intervalle de 0,1 cm³ impliqué (V_3).

4.1.5.2 Méthode B

4.1.5.2.1 Broyer l'échantillon et peser une prise d'essai d'environ 2 g de poudre à 0,1 mg près. Pour du TBBS, peser environ 1,6 g d'échantillon. Verser dans le bécher (4.1.4.4).

4.1.5.2.2 Ajouter 50 cm³ de mélange éthanol/toluène (4.1.3.3.1) et agiter jusqu'à dissolution. Si nécessaire, chauffer la solution à 55 °C maximum. Un léger trouble peut subsister.

4.1.5.2.3 Refroidir à température ambiante. Ajouter 3 gouttes d'indicateur au bleu de bromophénol (4.1.3.1.8) et titrer l'amine libre avec l'acide chlorhydrique à 0,1 mol/dm³ (4.1.3.1.4) jusqu'à virage au bleu-vert (V_1).

4.1.5.2.4 Ajouter 50 cm³ de solution de MBT (4.1.3.3.2) puis immédiatement 25 cm³ d'acide chlorhydrique à 0,5 mol/dm³ (4.1.3.1.5) exactement mesuré.

4.1.5.2.5 Agiter la solution dans un bain thermostaté (4.1.4.5) réglé à 55 °C ± 2 °C pendant exactement 5 min, mesurées au chronomètre (4.1.4.6).

4.1.5.2.6 Ajouter 3 gouttes de l'indicateur au bleu de bromophénol (4.1.3.1.8) et titrer l'acide chlorhydrique en excès avec la solution d'hydroxyde de sodium à 0,5 mol/dm³ (4.1.3.1.7) jusqu'au virage au bleu-vert. Puis continuer l'ajout, goutte à goutte, jusqu'à virage au bleu (V_3).

4.1.6 Expression des résultats (méthodes A et B)

4.1.6.1 Amine libre

Calculer la teneur en amine libre, exprimée en pourcentage en masse à 0,1 % (*m/m*) près, à l'aide de l'équation suivante:

$$\text{Amine libre, \%} = \frac{V_1 \times c_1}{10 \times m} \times M_1 \quad (1)$$

où

V_1 est le volume, en centimètres cubes, d'acide chlorhydrique (4.1.3.1.4) utilisé pour le titrage;

c_1 est la concentration, en moles par décimètre cube, de l'acide chlorhydrique (4.1.3.1.4);

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

M_1 est la masse moléculaire de l'amine correspondante (voir tableau 1).

Tableau 1

Sulfénamide	Masse moléculaire de l'amine correspondante
CBS	99,18
DCBS	181,32
MBS	87,12
TBBS	73,14

4.1.6.2 Pureté

Calculer la pureté, exprimée en pourcentage en masse à 0,1 % (*m/m*) près, du sulfénamide à l'aide de l'équation suivante:

$$\text{Pureté, \%} = \frac{(25 \times c_2) - (V_3 \times c_3)}{10 \times m} \times M_2 \quad (2)$$

où

c_2 est la concentration, en moles par décimètre cube, de l'acide chlorhydrique (4.1.3.1.5);

c_3 est la concentration, en moles par décimètre cube, de la solution d'hydroxyde de sodium (4.1.3.1.7);

V_3 est le volume, en centimètres cubes, de la solution d'hydroxyde de sodium (4.1.3.1.7);

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

M_2 est la masse moléculaire du sulfénamide en essai (voir tableau 2).

Tableau 2

Sulfénamide	Masse moléculaire
CBS	264,41
DCBS	346,58
MBS	252,30
TBBS	238,37

4.2 Méthode pour déterminer la pureté par chromatographie liquide haute performance (HPLC)

4.2.1 Domaine d'application

4.2.1.1 La présente méthode d'essai permet de déterminer la pureté des accélérateurs de type benzothiazyl-sulfénamide disponibles actuellement dans le commerce, quand celle-ci se situe entre 80 % et 100 %. Elle s'effectue par chromatographie liquide haute performance par détection aux ultraviolets, la quantification étant effectuée par étalonnage externe. Elle est applicable aux MBTS, MBS, CBS, TBBS, DIBS et DCBS.

4.2.1.2 Pour bien appliquer cette méthode d'essai, il est nécessaire d'avoir l'expérience de la chromatographie liquide haute performance.

4.2.2 Définitions

4.2.2.1

calcul par étalon externe

méthode consistant à mesurer l'aire du pic du produit; celle-ci est multipliée par un facteur de réponse et divisée par la concentration de l'échantillon

NOTE On considère que tous les composants sont élués.

4.2.2.2

échantillon de lot

échantillon de production représentatif d'une unité de production courante, normalement appelé «échantillon»

4.2.2.3

prise d'essai

matériau réel, représentatif de l'échantillon de lot, utilisé dans l'analyse

4.2.3 Principe

Une prise d'essai est dissoute dans de l'acétonitrile et un volume injecté par boucle rhéodyne est analysé par chromatographie liquide haute performance isocratique à l'aide d'une colonne thermostatée à phase inversée C18 et d'un détecteur UV. Les aires de pic sont déterminées à l'aide d'un intégrateur chromatographique ou d'un système de données de laboratoire. La quantification est effectuée par étalonnage externe.

4.2.4 Signification et utilisation

4.2.4.1 La présente méthode d'essai est destinée à déterminer la pureté des benzothiazyl-sulfénamides de production.

4.2.4.2 Comme les résultats de la présente méthode d'essai sont basés sur une aire de pic intégrée, il est supposé que tous les produits concernés sont débarrassés de pics intermédiaires.

4.2.5 Interférences

Les composants en co-élution avec le produit analysé provoqueront des résultats erronés; il est donc nécessaire que les colonnes utilisés aient au minimum 10 000 plateaux théoriques.

4.2.6 Réactifs et produits

4.2.6.1 **Acide acétique** cristallisable.

4.2.6.2 **Acétonitrile**, qualité HPLC.

4.2.6.3 **Méthanol**, qualité HPLC.

4.2.6.4 **Eau**, qualité HPLC.

4.2.7 Appareillage

4.2.7.1 **Chromatographe liquide**, se composant des éléments suivants:

4.2.7.1.1 **Pompe chromatographique de précision.**

4.2.7.1.2 **Détecteur UV**, à longueur d'onde variable.

4.2.7.1.3 **Moyen pour thermostatier la colonne** à $35\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$, par exemple, colonne à air chaud, ou double enveloppe à circulation d'eau.

4.2.7.1.4 **Injecteur à boucle rhéodyne**, avec un volume nominal de 10 mm^3 ($10\text{ }\mu\text{l}$) ou moins.

4.2.7.2 Colonne HPLC, consistant en une colonne à phase inversée C18 (ODS) remplie de particules sphériques, monomoléculaires parfaitement poreuses de 5 µm pouvant donner 40 000 plateaux théoriques au mètre (il faut un minimum de 10 000 plateaux pour cette analyse).

4.2.7.3 Système de données avec intégrateur, capable de déterminer les quantités absolues de produit à analyser par intégration à la sortie du détecteur en fonction du temps.

4.2.7.4 Balance analytique, précise à 0,1 mg.

4.2.8 Étalonnage et normalisation

Un étalon primaire de pureté connue est utilisé pour déterminer le facteur de réponse pour chaque produit à analyser.

4.2.9 Mode opératoire

4.2.9.1 Conditions chromatographiques

4.2.9.1.1 Déterminer la composition de la phase mobile et le débit en ajustant les paramètres de chromatographie pour la colonne particulière choisie. La phase mobile comprend le mélange approximatif d'acétonitrile (4.2.6.2) et d'eau (4.2.6.4) ou équivalent, contenant tous les deux 0,001 mol d'acide acétique cristallisable (4.2.6.1) par décimètre cube, ou moins en fonction de la colonne particulière choisie. [Du méthanol (4.2.6.3) peut être ajouté au mélange éluant acétonitrile-eau afin d'obtenir la séparation nécessaire pour DIBS et MBTS.]

4.2.9.1.2 Pour l'analyse des sulfénamides, ajuster le débit et la composition de la phase mobile pour avoir un facteur de capacité, k' , entre 4 et 6 pour le produit à analyser et une résolution minimale, R_s , de 2 entre l'impureté du MBTS et le produit à analyser.

Des colonnes de chromatographie liquide différentes peuvent montrer des caractéristiques d'éluion différentes. Les paramètres de départ suggérés pour l'analyse sont indiqués dans le tableau 3.

Tableau 3

Sulfénamide	Eau ^a %	Acétonitrile ^a %	Méthanol ^a %	Débit cm ³ /min
DCBS	5	95	0	2,5
CBS	20	80	0	2,0
TBBS	30	70	0	1,7
MBS	45	55	0	1,4
DIBS	15	0	85	1,0

^a Contenant 0,001 mol d'acide acétique cristallisable (4.2.6.1) par décimètre cube.

4.2.9.1.3 Le facteur de capacité, k' , est défini comme la différence entre le temps de rétention de l'échantillon t_A et le temps de rétention d'un soluté non retenu (pic de solvant) t_0 , divisée par t_0 :

$$k' = \frac{t_A - t_0}{t_0} \quad (3)$$