
**Ingrédients de mélange du caoutchouc —
Antidégradants du type
p-phénylènediamine (PPD) — Méthodes
d'essai**

*Rubber compounding ingredients — *p*-Phenylenediamine (PPD)
antidegradants — Test methods*

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 11236:2000](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/85ae3fc0-c392-4b6d-963e-684c05973708/iso-11236-2000)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/85ae3fc0-c392-4b6d-963e-684c05973708/iso-11236-2000>



PDF – Exonération de responsabilité

Le présent fichier PDF peut contenir des polices de caractères intégrées. Conformément aux conditions de licence d'Adobe, ce fichier peut être imprimé ou visualisé, mais ne doit pas être modifié à moins que l'ordinateur employé à cet effet ne bénéficie d'une licence autorisant l'utilisation de ces polices et que celles-ci y soient installées. Lors du téléchargement de ce fichier, les parties concernées acceptent de fait la responsabilité de ne pas enfreindre les conditions de licence d'Adobe. Le Secrétariat central de l'ISO décline toute responsabilité en la matière.

Adobe est une marque déposée d'Adobe Systems Incorporated.

Les détails relatifs aux produits logiciels utilisés pour la création du présent fichier PDF sont disponibles dans la rubrique General Info du fichier; les paramètres de création PDF ont été optimisés pour l'impression. Toutes les mesures ont été prises pour garantir l'exploitation de ce fichier par les comités membres de l'ISO. Dans le cas peu probable où surviendrait un problème d'utilisation, veuillez en informer le Secrétariat central à l'adresse donnée ci-dessous.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 11236:2000

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/85ae3fc0-c392-4b6d-963e-684c05973708/iso-11236-2000>

© ISO 2000

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'ISO à l'adresse ci-après ou du comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office
Case postale 56 • CH-1211 Geneva 20
Tel. + 41 22 749 01 11
Fax. + 41 22 749 09 47
E-mail copyright@iso.org
Web www.iso.org

Version française parue en 2006

Publié en Suisse

Sommaire

Page

Avant-propos	iv
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Termes et définitions	1
4 Abréviations	2
5 Utilisation et classification	2
6 Échantillonnage et déterminations répétitives	3
7 Détermination de la pureté par chromatographie en phase gazeuse (GC)	3
8 Détermination de la pureté par chromatographie liquide haute performance (HPLC)	12
9 Détermination de la teneur en cendres	16
10 Détermination de la teneur en matières volatiles	18

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 11236:2000](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/85ae3fc0-c392-4b6d-963e-684c05973708/iso-11236-2000)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/85ae3fc0-c392-4b6d-963e-684c05973708/iso-11236-2000>

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 Normes internationales sont rédigées conformément aux règles données dans les Directives ISO/CEI, Partie 2.

La tâche principale des comités techniques est d'élaborer les Normes internationales. 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.

L'attention est appelée sur le fait que certains des éléments du présent document peuvent faire l'objet de droits de propriété intellectuelle ou de droits analogues. L'ISO ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de propriété et averti de leur existence.

L'ISO 11236 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*.

La présente version française inclut le rectificatif technique ISO 11236:2000/Cor.1 à la version anglaise.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/85ae3fc0-c392-4b6d-963e-684c05973708/iso-11236-2000>

Ingrédients de mélange du caoutchouc — Antidégradants du type *p*-phénylènediamine (PPD) — Méthodes d'essai

AVERTISSEMENT — Il convient que les utilisateurs de la présente Norme internationale soient familiers des pratiques de laboratoire. La présente Norme internationale n'a pas la prétention d'aborder tous les problèmes de sécurité concernés par son usage. Il est de la responsabilité de l'utilisateur d'établir des règles de sécurité et d'hygiène appropriées et de s'assurer de leur conformité à toutes restrictions réglementaires nationales.

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale s'applique à une variété d'agents protecteurs du type *p*-phénylènediamine (PPD) substitués utilisés dans l'industrie du caoutchouc. Les trois groupes généraux de PPD sont les dialkyles, les alkylaryles et les diaryles dont l'utilisation permet d'améliorer la résistance du caoutchouc à l'ozone. La présente Norme internationale spécifie les méthodes d'essai les plus significatives pour évaluer la pureté des PPD de production et de ce fait leur aptitude à l'emploi dans le caoutchouc.

iTeh STANDARD PREVIEW

2 Références normatives (standards.iteh.ai)

Les documents de référence suivants sont indispensables pour l'application du présent document. Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique (y compris les éventuels amendements).

ISO 1042, *Verrerie de laboratoire — Fioles jaugées à un trait*

ISO 1772, *Creusets de laboratoire en porcelaine et en silice*

ISO 6472, *Ingrédients de mélange du caoutchouc — Abréviations*

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

ISO 15528, *Peintures, vernis et matières premières pour peintures et vernis — Échantillonnage*

3 Termes et définitions

Pour les besoins du présent document, les termes et définitions suivants s'appliquent.

3.1

normalisation d'aire

méthode de calcul de la teneur en pourcentage exprimée par le rapport de l'aire du pic de chaque constituant observé sur un chromatogramme à l'aire totale des pics de tous les constituants observés

3.2

échantillon de lot

échantillon de production représentatif d'une unité de production normale

3.3

prise d'essai

matériau réel utilisé pour l'analyse

NOTE La prise d'essai doit bien entendu être représentative de l'échantillon de lot.

4 Abréviations

Les abréviations utilisées dans le texte et tirées de l'ISO 6472, sont les suivantes:

77PD *N,N'*-bis(1,4-diméthylpentyl)-*p*-phénylènediamine

DTPD *N,N'*-ditolyl-*p*-phénylènediamine

IPPD *N*-isopropyl-*N'*-phényl-*p*-phénylènediamine

PPD *p*-phénylènediamine

6PPD *N*-(1,3-diméthylbutyl)-*N'*-phényl-*p*-phénylènediamine

5 Utilisation et classification

Les PPD représentent le principal additif utilisé dans les pneus et autres produits mécaniques en caoutchouc pour assurer une protection contre l'ozone et améliorer la résistance à la fissuration par fatigue. Ils sont également utilisés comme antioxydants dans un certain nombre d'applications.

Bien que tous les PPD présentent des caractéristiques de performance similaires, des types particuliers sont fréquemment utilisés dans certaines conditions d'utilisation finale, par exemple le type et le degré de flexion auxquels est soumis le produit en caoutchouc.

Les PPD sont classés selon les trois types suivants:

Type I: PPD *N,N'*-dialkyl (voir Figure 1)

R et R' sont des groupes alkyl secondaires, généralement avec C₆ ou plus. Ces produits se présentent généralement sous forme de liquides dans des conditions ambiantes et sont composés pour la plus grande part (> 90 %) d'un seul constituant chimique.

Type II: PPD *N*-alkyl-*N'*-aryl (voir Figure 2)

R est un groupe alkyl secondaire et R' est un substituant aryl (en général phényl). Ces produits sont généralement composés d'un seul constituant ou d'un mélange contenant au moins deux constituants majeurs (principalement des isomères).

Type III : PPD *N,N'*-diaryl (voir Figure 3)

R et R' peuvent être des groupes aryl identiques ou différents (en général phényl ou *p*-tolyl) et peuvent être des constituants isolés ou des mélanges d'au moins trois isomères. Ce type de PPD se présente généralement sous forme solide dans des conditions ambiantes.

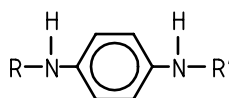


Figure 1 — Type I: *p*-phénylènediamines *N,N'*-dialkyl

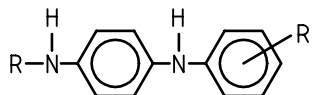


Figure 2 — Type II: *p*-phénylènediamines *N*-alkyl-*N'*-aryl

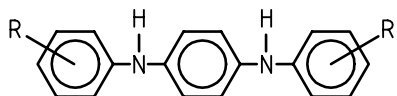


Figure 3 — Type III: *p*-phénylènediamines *N,N'*-diaryl

6 Échantillonnage et déterminations répétitives

Réaliser l'échantillonnage conformément à l'ISO 15528. Pour assurer une bonne homogénéisation de l'échantillon, mélanger soigneusement au moins 250 g de l'échantillon de lot avant de prélever les prises d'essai.

Si la différence entre les résultats de deux déterminations dépasse la valeur de répétabilité donnée pour la méthode concernée, répéter l'essai. Si aucune valeur de répétabilité n'est donnée pour une méthode particulière, reporter les résultats des deux déterminations.

iteh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

7 Détermination de la pureté par chromatographie en phase gazeuse (GC)

7.1 Généralités

ISO 11236:2000
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/85ae3fc0-c392-4b6d-963e-684c05973708/iso-11236-2000>

La méthode a pour objet d'évaluer la pureté relative des PPD de production en déterminant la pureté des PPD des types I, II et III par chromatographie en phase gazeuse à température programmée avec une colonne à remplissage (mode opératoire A) ou une colonne capillaire (mode opératoire B). La quantification est réalisée par normalisation d'aire au moyen d'un intégrateur de pic ou d'un système informatique d'analyse chromatographique.

Étant donné que les résultats sont obtenus par normalisation d'aire, la méthode suppose que l'élution de tous les constituants a été réalisée avec la colonne et que la réponse du détecteur est identique pour chaque constituant. Bien que ce principe ne soit pas strictement vrai, les erreurs qui en résultent sont peu nombreuses et sensiblement identiques pour tous les échantillons. Elles peuvent donc être ignorées dans la mesure où l'objet de la méthode est de déterminer la pureté relative.

Bien que les échantillons de production contiennent des quantités infimes (à l'état de trace) de produits à «bas point d'ébullition», elles sont masquées par le pic du solvant lorsqu'on utilise des colonnes à remplissage (mode opératoire A).

7.2 Interférence

Dans les conditions chromatographiques spécifiées, il n'y a aucun pic de co-élution significatif. Cependant, une altération de l'efficacité de la colonne pourrait poser des problèmes d'interférence. Il est de ce fait essentiel lorsqu'on utilise la colonne à remplissage que le système dans son ensemble puisse réaliser 5 000 plateaux théoriques. L'évaluation de l'efficacité du système est décrite dans la note de 7.3.2.

7.3 Appareillage

7.3.1 Chromatographe en phase gazeuse.

Mode opératoire A: Tout chromatographe en phase gazeuse à température programmée de haute qualité muni d'un détecteur à conductivité thermique et d'un intégrateur de pic ou d'un système informatique d'analyse chromatographique est suffisant pour cette analyse.

S'il est recommandé d'utiliser un détecteur à conductivité thermique, il est également possible d'utiliser un détecteur à ionisation de flamme (FID) s'il est nécessaire de procéder à un ajustement approprié du débit et de la taille de l'échantillon. Ceci impliquera vraisemblablement d'utiliser une colonne de diamètre plus petit, auquel cas l'ajustement du débit et du volume d'injection doit être proportionnel à la section de la colonne.

Mode opératoire B: Tout chromatographe en phase gazeuse à température programmée de haute qualité muni d'un détecteur à ionisation de flamme et de colonnes capillaires convient. L'utilisation de colonnes capillaires normales (0,25 mm) nécessite de disposer d'un système d'injection à débit divisé. Cependant, pour les colonnes capillaires de diamètre plus grand (0,53 mm), il est préférable d'utiliser un injecteur «froid sur colonne». La sensibilité du FID doit être suffisante pour fournir une réponse de hauteur de pic minimale de 30 µV pour 0,1 % en masse de 6PPD lorsqu'il fonctionne dans les conditions établies. Le bruit de fond dans ces conditions ne doit pas excéder 3 µV.

7.3.2 Colonnes de chromatographie en phase gazeuse.

Mode opératoire A: Utiliser une colonne en verre de 1,8 m × 6,4 mm de diamètre extérieur × 4 mm de diamètre intérieur, remplie avec 10 % de méthylsilicone liquide (100 %) sur un support de diatomite lavé à l'acide et silanisé de 0,15/0,08 mm (malle 80/100). Conditionner la colonne à un débit d'hélium d'environ 20 cm³/min avec programmation de montée en température de la température ambiante à 350 °C à la vitesse de 2 °C/min à 3 °C/min et maintenir à 350 °C toute une nuit, le détecteur étant débranché.

NOTE Si l'on utilise une colonne à remplissage, l'analyse nécessite de réaliser un nombre minimal de 5 000 plateaux théoriques mesurés à partir du pic du produit analysé dans les conditions chromatographiques spécifiées dans le Tableau 1. Le nombre de plateaux théoriques (TP) est déterminé par l'équation suivante:

$$TP = 5,5 [X(R)/Y(0,5)]^2$$

où

$X(R)$ est le temps de rétention mesuré depuis le point d'injection jusqu'au sommet du pic du 6PPD (régler l'atténuation pour conserver le pic à l'échelle), exprimé en mm:

$Y(0,5)$ est la largeur du pic du 6PPD à mi-hauteur, exprimée en mm.

Mode opératoire B: Utiliser une colonne capillaire en silice fondue de 30 m × 0,25 mm remplie par un film de 0,25 µm d'épaisseur (greffé) de méthylsilicone (colonne 1) ou une colonne capillaire en silice de fusion (megabore) de 15 m × 0,53 mm remplie par un film greffé de 3,0 µm d'épaisseur de phénylsilicone à 5 %, HP-5 ou équivalent (colonne 2).

7.3.3 Intégrateur/système informatique, capable de déterminer la teneur relative de chaque constituant par intégration des résultats du détecteur en fonction du temps. Lorsqu'on utilise des colonnes capillaires (mode opératoire B), l'appareil doit pouvoir réaliser l'intégration suffisamment rapidement pour mesurer avec précision les pics de bande étroite (largeur de pic de 1 s).

7.3.4 Fiole jaugée, de 10 cm³, conforme aux exigences de l'ISO 1042.

7.3.5 Mortier et pilon.

7.3.6 Balance de précision, exacte à ± 1 mg ou mieux.

7.3.7 Seringue, de taille appropriée (voir le mode opératoire correspondant).

7.4 Étalonnage et normalisation

Les chromatogrammes obtenus à partir des antidégradants de type PPD réalisés sur les colonnes à remplissage conformément au mode opératoire spécifié sont représentés aux Figures 4 et 5.

NOTE Dans les conditions décrites pour le mode opératoire A (colonne à remplissage), la réponse du détecteur pour les injections de 500 µg à 5 000 µg de 6PPD s'est révélée quelque peu non linéaire. Cependant, sur la gamme plus limitée de 750 µg à 2 500 µg, la réponse était quasiment linéaire. Il est important de préparer les échantillons de façon à pouvoir réaliser des injections de 1 250 µg à 1 500 µg.

7.5 Mode opératoire

7.5.1 Préparation de l'échantillon

Pour assurer une bonne homogénéisation de l'échantillon, broyer les échantillons de lot du 6PPD avec un mortier et un pilon avant de peser la prise d'essai. Dans le cas du 6PPD liquide, susceptible de présenter un fractionnement dû à une cristallisation partielle, faire fondre l'échantillon de lot dans une étuve à une température comprise entre 50 °C et 60 °C, en remuant de temps en temps, avant de peser la prise d'essai.

7.5.2 Mode opératoire A

7.5.2.1 Appliquer les conditions chromatographiques suivantes:

Débit d'hélium	50 cm ³ /min
Température à l'orifice d'injection	300 °C
Température initiale de la colonne	100 °C
Vitesse de montée en température	8 °C/min
Température finale	350 °C
Température du détecteur	350 °C
Atténuation du détecteur	8

7.5.2.2 Peser une prise d'essai de 2,5 g à 3,0 g (au milligramme près) dans une fiole jaugée de 10 cm³, diluer jusqu'au volume avec du chlorure de méthylène et bien agiter pour dissoudre.

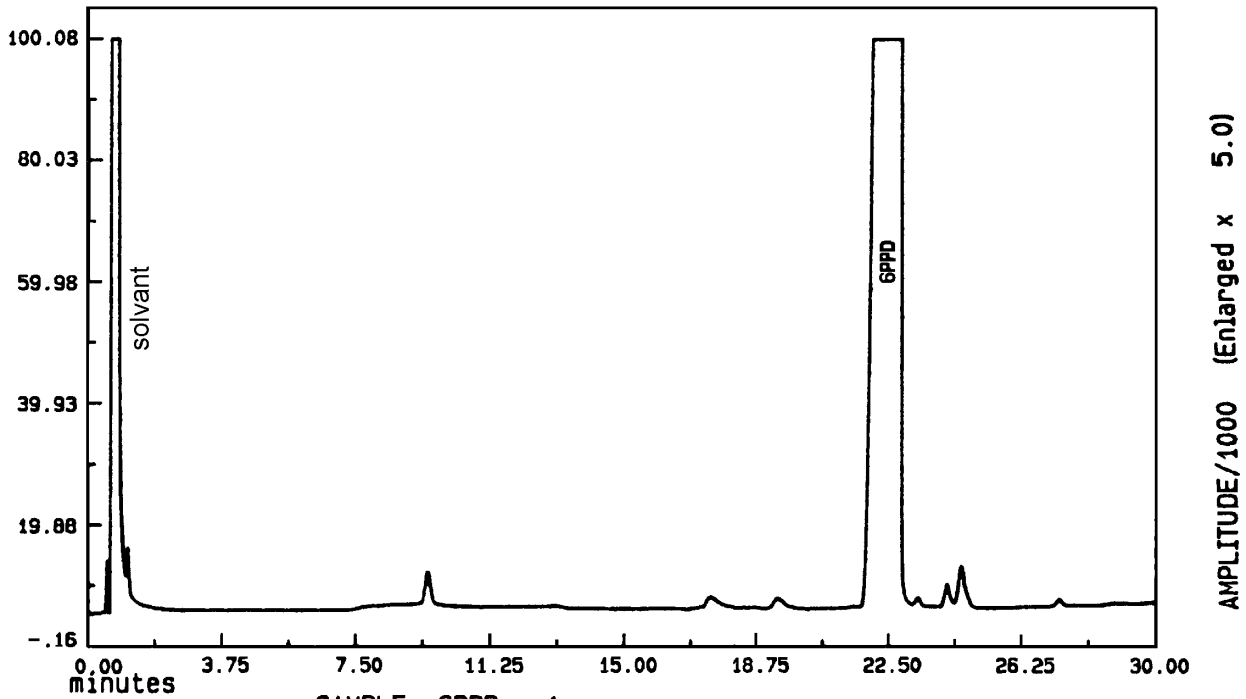
7.5.2.3 Lorsque l'instrument s'est stabilisé aux conditions initiales décrites ci-dessus, injecter 5,0 mm³ (µl) de la solution de l'échantillon (7.5.2.2) et lancer le programme de montée en température et de collecte des données.

La taille de l'échantillon et les débits du gaz porteur doivent être ajustés en fonction de la section de la colonne utilisée. Par exemple, si l'on utilise une colonne de diamètre nominal extérieur de 3,2 mm (diamètre intérieur de 1,87 mm) plutôt qu'une colonne de diamètre extérieur de 6,4 mm (diamètre intérieur de 3,54 mm), l'ajustement serait le suivant: le rapport des aires est de $(3,54/1,87)^2$ ce qui correspond à 3,6. Ainsi, la taille de l'échantillon et le débit d'hélium doivent être réduits en fonction de ce facteur, c'est-à-dire la taille de l'échantillon doit être ramenée à 5/3,6 ou 1,4 mm³ (µl) et le débit à 50/3,6 ou 14 cm³/min.

7.5.2.4 À l'issue de l'essai, examiner l'aspect et l'identification du pic suivant le chromatogramme et les données de sortie.

7.5.2.5 Répéter l'essai décrit en 7.5.2.3 sur le même échantillon.

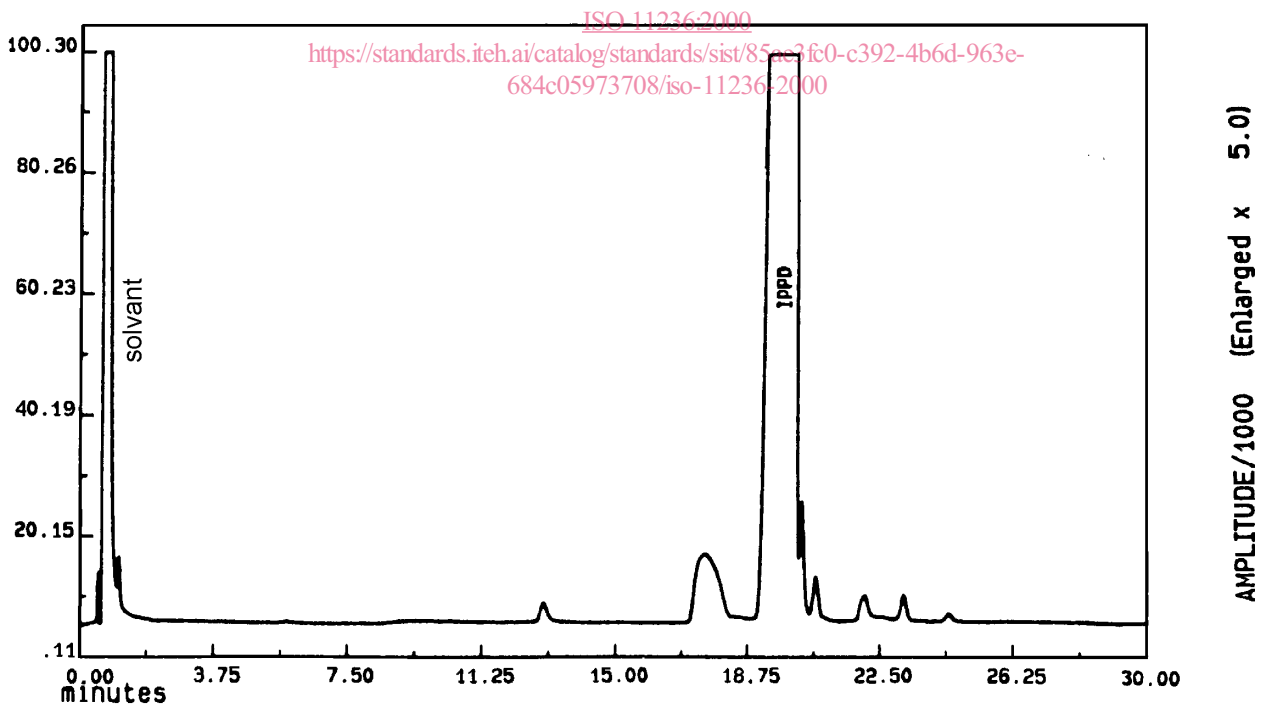
7.5.2.6 Les chromatogrammes types obtenus selon le mode opératoire A pour 6PPD, IPPD, 77PD et DTPD sont représentés aux Figures 4a) à 4d) respectivement.



SAMPLE: 6PPD - 1
ANALYZED: Mon Nov 24, 1986 10: 27: 18 am
RESULT: /BJF/RESULT/PPDROUNDROBIN09.RES METHOD: S 13 SURVEY

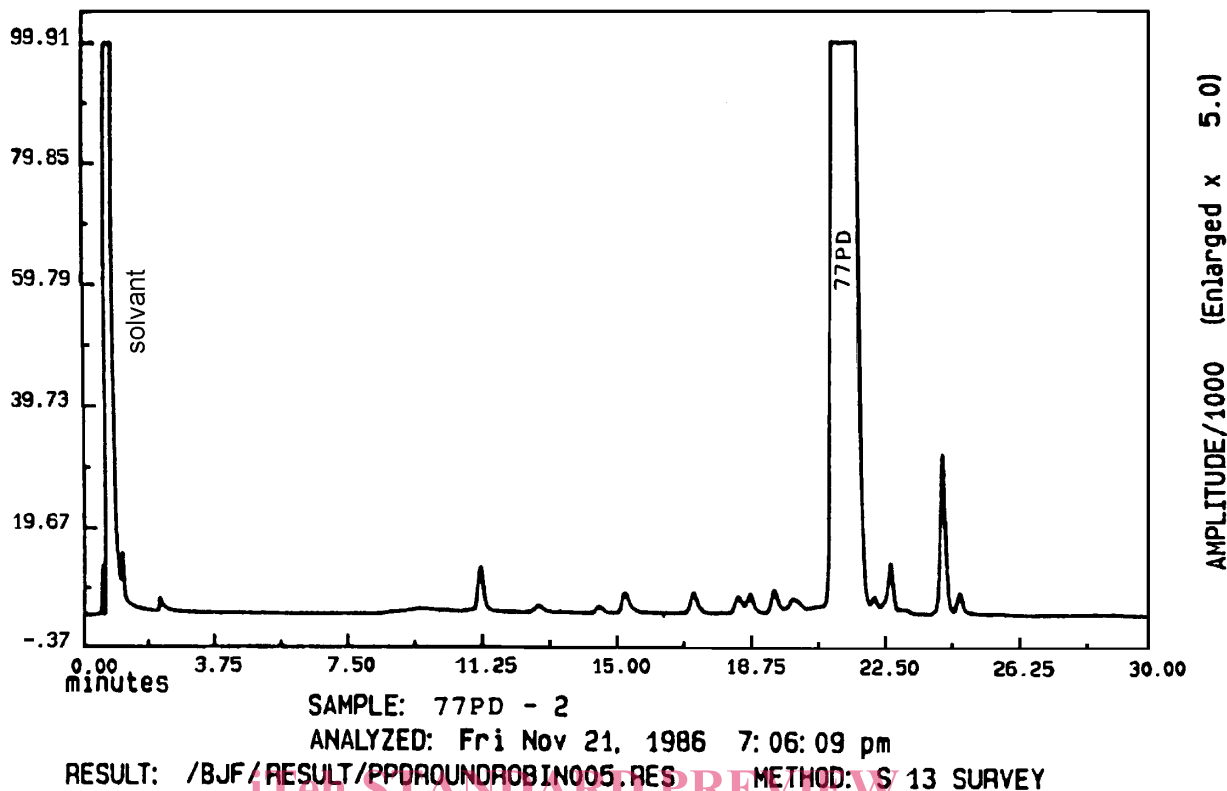
(standards.iteh.ai)

a) 6PPD

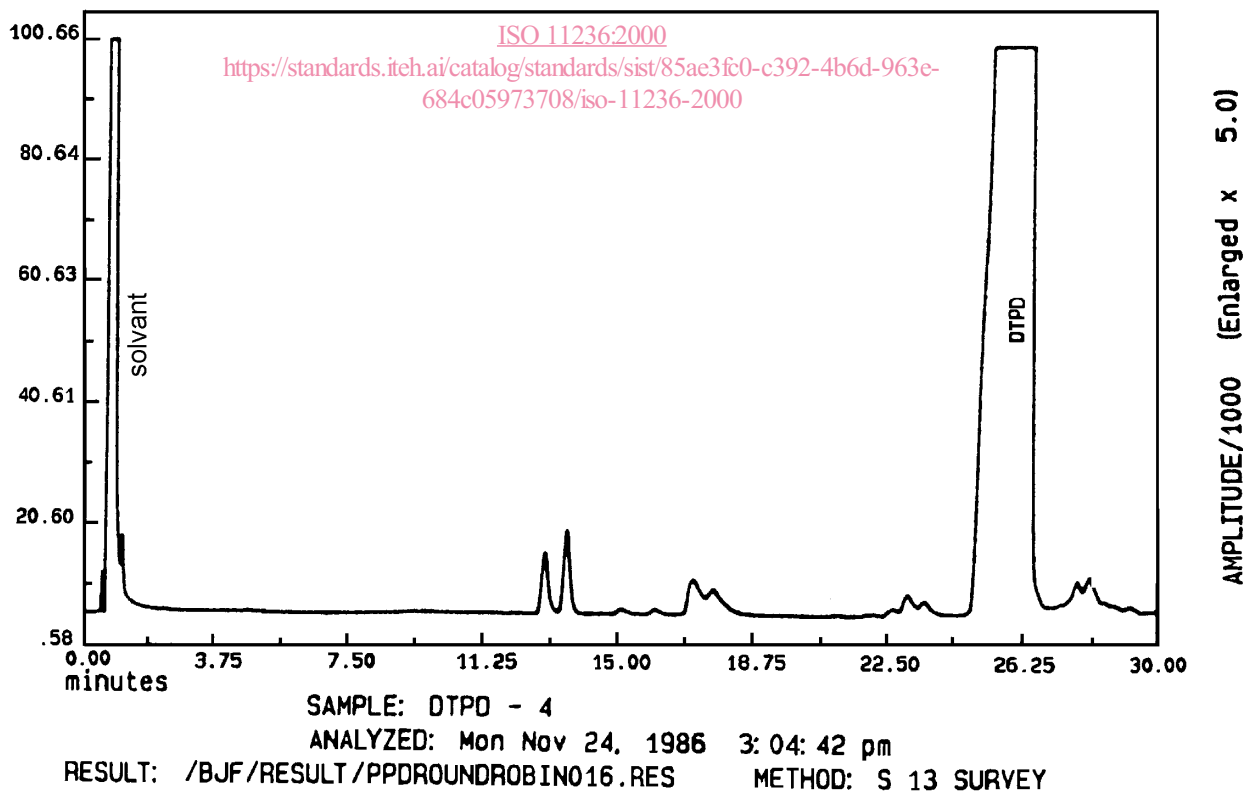


ISO 11236:2000
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/85ac3fc0-c392-4b6d-963e-684c05973708/iso-11236-2000>
SAMPLE: IPPD - 4
ANALYZED: Mon Nov 24, 1986 12: 26: 13 pm
RESULT: /BJF/RESULT/PPDROUNDROBIN012.RES METHOD: S 13 SURVEY

b) IPPD



c) 77PD
 (standards.iteh.ai)



d) DTPD

Figure 4 — Chromatogrammes résultant du mode opératoire A