

NORME
INTERNATIONALE

ISO
7269

Deuxième édition
1995-10-15

Caoutchouc — Dosage du soufre libre

Rubber — Determination of free sulfur
iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 7269:1995

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5c69cfa2-e2bf-4145-8a33-bb383db18545/iso-7269-1995>



Numéro de référence
ISO 7269:1995(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 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 7269 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 45, *Élastomères et produits à base d'élastomères*.

Cette deuxième édition annule et remplace la première édition (ISO 7269:1987), dont elle constitue une révision mineure.

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

PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 7269:1995

https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/1a2-e2bf-4145-8a33-545/iso-7269-1995

Introduction

La teneur en soufre libre (c'est-à-dire le soufre non combiné dans un mélange à base de caoutchouc ou dans un vulcanisat) d'un mélange à base de caoutchouc non vulcanisé doit représenter la totalité du soufre élémentaire ajouté. Au cours du processus de vulcanisation et à mesure que le soufre se combine progressivement au caoutchouc, la teneur en soufre libre décroît, de sorte que cette teneur, dans un produit particulier, est liée en partie au degré de vulcanisation de ce produit, à la condition que la formulation soit connue et que la proportion correcte de soufre élémentaire (et d'autres ingrédients) ait été incorporée.

Les vulcanisats contenant des quantités de soufre libre supérieures à celles que le caoutchouc est capable de dissoudre sont susceptibles de présenter des efflorescences de soufre, c'est pourquoi certaines spécifications de produit proscrivent un taux maximal de soufre libre.

iTeh STANDARDS PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 7269:1995](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5c69cfa2-e2bf-4145-8a33-bb383db18545/iso-7269-1995)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5c69cfa2-e2bf-4145-8a33-bb383db18545/iso-7269-1995>

Page blanche

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 7269:1995

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5c69cfa2-e2bf-4145-8a33-bb383db18545/iso-7269-1995>

Caoutchouc — Dosage du soufre libre

AVERTISSEMENT — Les utilisateurs de la présente Norme internationale doivent être familiarisés avec les pratiques d'usage en 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 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

ISO 383:1976, *Verrerie de laboratoire — Assemblages coniques rodés interchangeables.*

1.1 La présente Norme internationale prescrit trois méthodes pour le dosage du soufre libre dans le caoutchouc vulcanisé: deux versions d'une méthode à la spirale de cuivre et une méthode au sulfite de sodium.

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

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5c69cfa2-e2bf-4145-8a33-bb383db18545/iso-7269:1995>

1.2 Les méthodes à la spirale de cuivre sont également applicables, sous réserve des restrictions-limitations indiquées dans l'article 4 aux mélanges non vulcanisés.

1.3 L'annexe A indique, dans un tableau, l'interférence à ces méthodes de dosage des apports de soufre, en pourcentage en masse, provenant de divers accélérateurs du commerce.

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.

3 Principe

3.1 Méthodes A et B à la spirale de cuivre

3.1.1 Méthode A

Le soufre libre présent dans une prise d'essai est extrait par l'acétone comme dans la détermination de l'extrait par les solvants, décrite dans l'ISO 1407, sauf que dans ce cas une spirale de grille en cuivre propre est placée dans le ballon contenant l'acétone. Le cuivre réagit avec le soufre extrait, formant du sulfure de cuivre. Lorsque l'extraction est terminée, la solution d'acétone est filtrée et jetée. Le cuivre insoluble dans l'acétone et le sulfure de cuivre restant dans le ballon sont traités par l'acide chlorhydrique. L'hydrogène sulfuré est recueilli par barbotage dans une solution d'acétate de cadmium et le sulfure de cadmium formé est dosé par iodométrie.

3.1.2 Méthode B

La méthode B rapide à la spirale de cuivre est la même que la méthode A à la spirale de cuivre, à la différence que le temps d'extraction est réduit par l'utilisation d'une nacelle d'extraction Soxhlet placée dans la jaquette des vapeurs de solvant (6 cm³) permettant d'augmenter la température d'extraction.

3.2 Méthode au sulfite de sodium

Le soufre libre présent dans une prise d'essai réagit avec une solution aqueuse de sulfite de sodium et le thiosulfate de sodium formé est dosé par iodométrie.

4 Restrictions-limitations

4.1 Les méthodes à la spirale de cuivre ne permettent, en général, de déterminer que le soufre élémentaire, bien que certains agents de vulcanisation «donneurs» de soufre, tels que le disulfure de thiurame et les diaminosulfures peuvent donner des résultats sensiblement plus élevés. De plus, les méthodes à la spirale de cuivre ne conviennent pas pour les composés non vulcanisés, si le soufre élémentaire ajouté est du type insoluble dans l'acétone, c'est-à-dire un soufre dit «insoluble» ou amorphe. La masse totale de soufre libre dans la prise d'essai doit être comprise entre 0,2 mg et 10 mg.

4.2 La méthode au sulfite de sodium est extrêmement sensible à la présence des agents de vulcanisation donnant du soufre et aux antioxydants, et elle ne doit pas être utilisée pour les mélanges non vulcanisés.

4.3 En l'absence d'agents de vulcanisation donneurs de soufre, les méthodes sont comparables en ce qui concerne l'exactitude et la fidélité.

NOTE 1 Dans la pratique, en plus du dosage du soufre élémentaire libre, certains sulfures réactifs liés par coordination, tels que ceux du disulfure de thiurame et des polysulfures, peuvent aussi donner des réponses positives.

5 Méthode A à la spirale de cuivre

5.1 Réactifs et matériaux

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

5.1.1 Acétone.

5.1.2 Acétate de cadmium, solution tamponnée.

Dissoudre 25 g d'acétate de cadmium dihydraté $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cd}\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ et 25 g d'acétate de sodium trihydraté $(\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O})$ dans de l'eau, ajouter 100 cm^3 d'acide acétique cristallisable et compléter à 1 dm^3 avec de l'eau.

5.1.3 Grille de cuivre, 250 μm à 420 μm (maille 40 à maille 60).

5.1.4 Papier filtre ou **tissu de polyamide**, pour envelopper la prise d'essai de caoutchouc.

5.1.5 Acide chlorhydrique, dilué 1 + 1.

Ajouter 1 volume d'acide chlorhydrique concentré à 36 % (m/m), $c(\text{HCl}) = 10\text{ mol/dm}^3$ ($\rho_{20} = 1,18\text{ Mg/m}^3$), à 1 volume d'eau.

5.1.6 Acide nitrique, $c(\text{HNO}_3) = 10\text{ mol/dm}^3$.

Ajouter 10 volumes d'acide nitrique concentré à 70 % (m/m), $c(\text{HNO}_3) = 16\text{ mol/dm}^3$ ($\rho_{20} = 1,42\text{ Mg/m}^3$), à 6 volumes d'eau.

5.1.7 Iode, solution, $c(\text{I}_2) \approx 0,025\text{ mol/dm}^3$.

5.1.8 Thiosulfate de sodium, solution titrée avec précision, $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,05\text{ mol/dm}^3$.

5.1.9 Amidon, solution à 1 g/100 cm^3 .

5.1.10 Azote gazeux pur.

5.1.11 Glycérol, de qualité courante pour laboratoire.

5.2 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et éléments d'appareillage prescrits en 5.2.1 à 5.2.10 pour réaliser les montages représentés aux figures 1 et 2. D'autres matériels peuvent être utilisés à condition qu'ils remplissent les mêmes fonctions que les appareils indiqués. Tous les joints coniques rodés en verre doivent être conformes aux prescriptions de l'ISO 383 et doivent être lubrifiés par du glycérol (5.1.11) avant montage.

5.2.1 Ballon d'extraction (A), de 150 cm^3 de capacité, avec joint conique rodé 34/35.

5.2.2 Extracteur de Soxhlet (Y), avec joint conique rodé femelle 34/35 et joint conique rodé mâle 34/35. Capacité de la cartouche d'extraction (P): 20 cm^3 à 30 cm^3 .

5.2.3 Réfrigérant de Graham (Z), avec joint conique rodé mâle 34/35 et bec d'écoulement.

5.2.4 Adaptateur de réduction (D), avec joint conique rodé femelle 14/23, joint conique rodé mâle 34/35 et tube d'entrée de gaz cintré à 90° devant parvenir à 3 mm du fond du ballon d'extraction (5.2.1) lorsqu'il est assemblé.

5.2.5 Fiole conique (J), de 250 cm³ de capacité, avec joint conique rodé 24/29.

5.2.6 Flacons laveurs pour gaz (K et L).

5.2.7 Allonge pour décantation (E), avec joint conique rodé femelle 10/19, joint conique rodé mâle 24/29 et tube plongeur intérieur.

5.2.8 Réfrigérant, type Liebig (F), d'environ 22 cm de longueur efficace, avec tube à joint conique rodé mâle 14/23 et bec d'écoulement et joint conique rodé femelle 14/23, et à la partie haute, tubulure latérale d'angle avec joint conique rodé mâle 10/19.

5.2.9 Ampoule à brome (G), de 100 cm³ de capacité, avec joint conique rodé mâle 14/23, tige modifiée et bouchon 14/23.

5.2.10 Filtre à micro-immersion (modèle Emich) (H), avec tige d'environ 75 mm de longueur et disque de 10 mm de diamètre, porosité n° 3.

5.2.11 Broyeur de laboratoire

5.3 Mode opératoire

5.3.1 Préparation de la spirale de cuivre

5.3.1.1 Couper environ 5 g de grille de cuivre (5.1.3) de manière à former une bande de 10 mm de largeur et l'enrouler sans serrer pour obtenir une spirale d'environ 20 mm de diamètre, les spires étant maintenues en place par un nœud de fil de cuivre.

5.3.1.2 Nettoyer la spirale immédiatement avant usage, en la plongeant dans de l'acide nitrique dilué (5.1.6) froid durant quelques secondes, ce qui suffit pour que le cuivre soit propre et brillant. Enlever toute trace d'acide en lavant à l'eau à fond plusieurs fois. Laver à l'acétone (5.1.1) et sécher.

5.3.2 Extraction du soufre libre

5.3.2.1 Préparer le caoutchouc en le coupant menu de manière qu'il passe au travers d'un tamis à mailles de 1,70 mm ou en le broyant jusqu'à ce que la grosseur du grain ne dépasse pas 0,5 mm. Peser une prise d'essai d'environ 1 g à 0,1 mg près (masse *m*). En cas d'apparition d'efflorescence de soufre, peser une prise d'essai de 0,5 g avec la même tolérance.

Si le caoutchouc n'est pas vulcanisé, peser une prise d'essai qui ne devra pas contenir plus de 10 mg de soufre libre.

5.3.2.2 Placer la spirale de cuivre préparée comme prescrit en 5.3.1 dans le ballon d'extraction de 150 cm³ (A) (5.2.1) et procéder à l'extraction de la prise d'essai durant au moins 4 h, conformément au mode opératoire prescrit en 5.3.2.3.

5.3.2.3 Envelopper la prise d'essai pesée dans du papier filtre ou du tissu polyamide (5.1.4) (préalement extrait à l'acétone) de manière à former un rouleau lâche dont le caoutchouc ne puisse sortir et en évitant la formation d'agglomérats de caoutchouc. Placer le rouleau dans l'extracteur de Soxhlet (Y) (5.2.2) et verser 75 cm³ d'acétone dans le ballon d'extraction (A). Monter l'appareil et régler le chauffage de manière que la quantité d'acétone distillée remplisse l'extracteur 10 ou 20 fois par heure.

5.3.2.4 Si, à la fin de la période d'extraction, la spirale est très noircie, ajouter une deuxième spirale préparée comme prescrit en 5.3.1 et poursuivre l'extraction durant encore 2 h. S'il n'y a pas noircissement, ajouter un morceau carré de grille de cuivre d'environ 10 mm de côté et poursuivre l'extraction durant 1 h.

5.3.2.5 Démontez le ballon d'extraction, retirez l'adaptateur de réduction (D) (5.2.4) et enlever l'acétone en la filtrant sur le filtre à micro-immersion (H) (5.2.10). Laver trois fois la spirale avec environ 20 cm³ d'acétone chaude. Faire passer les liquides de lavage sur le filtre à micro-immersion.

5.3.3 Détermination du soufre libre extrait

5.3.3.1 Monter le ballon d'extraction (A) qui contient la spirale de cuivre, ainsi que le filtre à micro-immersion (H) et l'adaptateur de réduction (D), sur l'appareil représenté à la figure 2. Introduire 100 cm³ de la solution d'acétate de cadmium (5.1.2) dans la fiole réceptrice (J) (5.2.5) et remplir les flacons laveurs (K et L) (5.2.6) jusqu'à une hauteur de 10 mm avec la même solution. Faire passer un courant d'azote (5.1.10) au travers de l'appareil de manière à chasser l'air et ensuite régler le flux à la fréquence d'une bulle par seconde environ dans la fiole J.

5.3.3.2 Introduire 50 cm³ de l'acide chlorhydrique dilué (5.1.5) en le faisant passer lentement de l'ampoule à brome (G) (5.2.9) dans le ballon A, chauffer lentement jusqu'à ébullition et faire bouillir doucement durant 20 min à 30 min. Vers la fin de cette période, augmenter le courant d'azote afin de chasser toutes traces de sulfure d'hydrogène. La solution qui se trouve dans le flacon laveur (K) devrait être claire et incolore; si tel n'est pas le cas, cela montre que le courant de gaz a été trop rapide et il faut procéder de nouveau à la détermination en utilisant une prise

d'essai plus petite ou bien une vitesse plus faible du flux du gaz. Déconnecter l'allonge pour décantation (E) (5.2.7) de la dérivation latérale du réfrigérant, et, tandis qu'on soulève la partie coudée, ajouter à l'aide d'une pipette un volume mesuré (V) de la solution d'iode (5.1.7) (habituellement, 20 cm³ représentent une quantité appropriée) dans la fiole J de manière à avoir un excès d'iode.

5.3.3.3 Laisser l'iode réagir avec tout le précipité adhérent à l'entrée du tube et, lorsque le précipité est dissous, enlever le tube et le rincer. Refroidir la solution à environ 15 °C. Titrer l'excès d'iode avec la solution de thiosulfate de sodium (5.1.8) (volume V_1), en utilisant la solution d'amidon (5.1.9) comme indicateur.

5.3.3.4 Réaliser un essai à blanc en utilisant tous les réactifs y compris un volume V (voir 5.3.3.2) de la solution d'iode (5.1.7) et 100 cm³ de la solution d'acétate de cadmium (5.1.2), mais en omettant la prise d'essai. Le volume de la solution de thiosulfate de sodium dont on a besoin est égal à V_2 .

5.3.3.5 La différence entre le volume de thiosulfate de sodium utilisé pour l'essai à blanc et le volume utilisé pour la détermination correspond à l'iode qui a réagi avec le sulfure de cadmium.

5.4 Expression des résultats

Calculer la teneur en soufre libre, exprimée en pourcentage en masse, à l'aide de la formule

$$\frac{1,6(V_2 - V_1)c}{m}$$

où

- V_1 est le volume, en centimètres cubes, de la solution de thiosulfate de sodium (5.1.8) qui a réagi avec l'excès d'iode au cours de la détermination (voir 5.3.3.3);
- V_2 est le volume, en centimètres cubes, de la solution de thiosulfate de sodium (5.1.8) correspondant à V cm³ de la solution d'iode (5.1.7) utilisé pour l'essai à blanc (voir 5.3.3.4);
- c est la concentration réelle, exprimée en moles par décimètre cube, de la solution de thiosulfate de sodium (5.1.8) utilisée;
- m est la masse, en grammes, de la prise d'essai (voir 5.3.2.1).

6 Méthode B à la spirale de cuivre

6.1 Réactifs et matériaux

Voir 5.1.

6.2 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et éléments d'appareillage prescrits en 6.2.1 à 6.2.4 pour réaliser le montage représenté à la figure 3. D'autres matériels peuvent être utilisés à condition qu'ils remplissent les mêmes fonctions que les appareils indiqués. Tous les joints coniques rodés en verre doivent être conformes aux prescriptions de l'ISO 383 et doivent être lubrifiés par du glycérol (5.1.11) avant montage.

6.2.1 Ballon d'extraction (A), de 150 cm³ de capacité, avec joint conique rodé 34/35.

6.2.2 Extracteur de Soxhlet (B), avec joint conique rodé femelle 19/23 et joint conique rodé mâle 14/19. Capacité de la nacelle d'extraction: environ 6 cm³.

À la place d'un Soxhlet, on peut utiliser le type de Soxhlet représenté à la figure 2 de l'ISO 1407:1992.

6.2.3 Réfrigérant de Graham (C), avec joint conique rodé mâle 19/26 et bec d'écoulement.

6.2.4 Adaptateur de réduction (X), avec joint conique rodé femelle 14/19 et joint conique rodé mâle 34/35.

6.3 Mode opératoire

Le mode opératoire est le même que celui décrit en 5.3, sauf pour 5.3.2.2 qui devient

«Placer la spirale de cuivre préparée comme prescrit en 5.3.1 dans le ballon d'extraction de 150 cm³ (A) (6.2.1) et procéder à l'extraction de la prise d'essai durant au moins 1 h, conformément au mode opératoire prescrit en 5.3.2.3.»

pour 5.3.2.4 qui devient

«Si, à la fin de la période d'extraction, la spirale est très noircie, ajouter une deuxième spirale préparée comme prescrit en 5.3.1 et poursuivre l'extraction durant encore 10 min. S'il n'y a pas noircissement, ajouter un morceau carré de grille de cuivre d'environ 10 mm de côté et poursuivre l'extraction durant 10 min.»

et pour 5.3.2.5 qui devient

«Démonter le ballon d'extraction, retirer l'adaptateur de réduction (X) (6.2.4) et enlever l'acétone en la filtrant sur le filtre à micro-immersion (H) (5.2.10). Laver trois fois la spirale avec environ 20 cm³ d'acétone chaude. Faire passer les liquides de lavage sur le filtre à micro-immersion.»

6.4 Expression des résultats

Voir 5.4.

7 Méthode au sulfite de sodium

7.1 Réactifs et matériaux

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

7.1.1 Sulfite de sodium, solution.

Dissoudre 50 g de sulfite de sodium anhydre (Na₂SO₃) ou 100 g de sulfite de sodium heptahydraté (Na₂SO₃·7H₂O) dans 1 dm³ d'eau.

Renouveler cette solution une fois par semaine.

7.1.2 Huile de paraffine.

7.1.3 Charbon de bois, pour absorption de gaz, en grains, activé par chauffage à une température de 250 °C à 300 °C durant 45 min.

7.1.4 Formaldéhyde, solution à 300 g/dm³-400 g/dm³.

7.1.5 Acide acétique, cristallisable.

7.1.6 Iode, solution, $c(I_2) \approx 0,025 \text{ mol/dm}^3$.

7.1.7 Thiosulfate de sodium, solution titrée avec précision, $c(Na_2S_2O_3) = 0,05 \text{ mol/dm}^3$.

7.1.8 Amidon, solution à 1 g/100 cm³.

7.1.9 Diatomite¹⁾, comme adjuvant de filtration.

7.2 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

7.2.1 Fiole conique en verre borosilicaté, de 500 cm³ de capacité.

7.2.2 Entonnoir de Büchner, de 60 mm.

7.2.3 Fiole de Büchner.

7.2.4 Plaque chauffante.

7.2.5 Broyeur de laboratoire.

7.3 Mode opératoire

7.3.1 Préparer le caoutchouc en le coupant menu de manière qu'il passe au travers d'un tamis à mailles de 1,70 mm ou en le broyant jusqu'à ce que la grosseur du grain ne dépasse pas 0,5 mm. Peser une prise d'essai d'environ 2 g à 0,1 mg près (masse *m*). La placer dans la fiole conique en verre borosilicaté (7.2.1) et ajouter 100 cm³ de la solution de sulfite de sodium (7.1.1), et afin d'éviter la formation de mousse, 3 cm³ à 5 cm³ d'huile de paraffine (7.1.2). Couvrir l'ouverture de la fiole avec un verre de montre et faire bouillir doucement sur la plaque chauffante (7.2.4) durant 4 h.

7.3.2 Refroidir, ajouter 5 g de charbon de bois activé (7.1.3) et laisser reposer 30 min, temps durant lequel les résidus de l'accélérateur sont adsorbés sur le charbon de bois.

7.3.3 Enlever toutes les matières insolubles par filtrage sous vide, au travers de l'entonnoir de Büchner (7.2.2) contenant une couche filtrante de diatomite (7.1.9), d'une épaisseur d'environ 5 mm, placée sur un papier filtre de qualité pour analyse. Laver la fiole conique en faisant passer successivement trois fois un volume de 25 cm³ d'eau chaude et en recueillant les liquides de lavage dans la fiole de Büchner (7.2.3). Laver le résidu restant sur le filtre avec 25 cm³ d'eau chaude.

7.3.4 Ajouter 10 cm³ de la solution de formaldéhyde (7.1.4) au filtrat qui se trouve dans la fiole de Büchner, laisser reposer 5 min et ajouter 5 cm³ d'acide acétique cristallisable (7.1.5). Mélanger en faisant tourner le liquide par rotation de la fiole, refroidir jusqu'à environ 15 °C et ajouter un volume mesuré avec précision de la solution d'iode (7.1.6) de manière à avoir un excès d'iode. Bien mélanger, ajouter quelques gouttes de la solution d'amidon (7.1.8) et titrer l'excès d'iode avec la solution de thiosulfate de sodium (7.1.7) (volume *V*₃).

1) Une diatomite acceptable, diffusée sur le marché, est la Célite 545. Cette information est donnée à l'intention des utilisateurs de la présente Norme internationale et ne signifie nullement que l'ISO approuve ou recommande l'emploi exclusif du produit ainsi désigné. Des produits équivalents peuvent être utilisés s'il est démontré qu'ils conduisent aux mêmes résultats.