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

Partie 3:

**Caoutchoucs hydrocarbonés,
caoutchoucs halogénés et caoutchoucs
polysiloxanes après extraction**

ISO 9924-3:2009

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/4a0313f1-8a01-4b93-a2db-6db7b3309c79/iso-9924-3-2009>

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

*Part 3: Hydrocarbon rubbers, halogenated rubbers and polysiloxane
rubbers after extraction*



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 9924-3:2009](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/4a0313f1-8a01-4b93-a2db-6db2b5309c79/iso-9924-3-2009)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/4a0313f1-8a01-4b93-a2db-6db2b5309c79/iso-9924-3-2009>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2009

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

Publié en Suisse

Sommaire

Page

Avant-propos.....	iv
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	2
3 Principe	2
4 Réactif	2
5 Appareillage	2
6 Préparation des échantillons	3
6.1 Conditionnement des échantillons	3
6.2 Extraction des échantillons	3
6.3 Prise d'essai	3
7 Mode opératoire	3
7.1 Généralités	3
7.2 Description des différents modes opératoires	3
7.3 Modes opératoires d'essai	4
8 Expression des résultats	4
8.1 Enregistrements	4
8.2 Calcul de la variation de masse à partir des courbes	5
8.3 Interprétation	5
8.4 Expression des résultats	7
9 Rapport d'essai	7
10 Fidélité	8
Annexe A (informative) Mode opératoire recommandé	9
Annexe B (informative) Exemples de thermogrammes	10
Annexe C (informative) Fidélité	15
Bibliographie	17

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 9924-3 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 45, *Elastomères et produits à base d'élastomères*, sous-comité SC 2, *Essais et analyses*.

L'ISO 9924 comprend les parties suivantes, présentées sous le titre général *Caoutchouc et produits à base de 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, isoprène et butadiène-styrène*
- *Partie 2: Caoutchoucs acrylonitrile-butadiène et butyl halogéné*
- *Partie 3: Caoutchoucs hydrocarbonés, caoutchoucs halogénés et caoutchoucs polysiloxanes après extraction*

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

Partie 3:

Caoutchoucs hydrocarbonés, caoutchoucs halogénés et caoutchoucs polysiloxanes après extraction

AVERTISSEMENT — Il convient que l'utilisateur de la présente partie de l'ISO 9924 connaisse bien les pratiques courantes de laboratoire. La présente partie de l'ISO 9924 n'a pas pour but de traiter tous les problèmes de sécurité qui sont, le cas échéant, liés à son utilisation. Il incombe à l'utilisateur d'établir des pratiques appropriées en matière d'hygiène et de sécurité, et de s'assurer de la conformité à la réglementation nationale en vigueur.

ATTENTION — Certains modes opératoires spécifiés dans la présente partie de l'ISO 9924 peuvent impliquer l'utilisation ou la génération de substances ou bien la production de déchets pouvant constituer un risque pour l'environnement local. Il convient de faire référence à une documentation appropriée relative à la manipulation en toute sécurité et à la mise au rebut après l'emploi.

1 Domaine d'application

ISO 9924-3:2009

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/4a0313f1-8a01-4b93-a2db-](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/4a0313f1-8a01-4b93-a2db-6db2b5309c79/iso-9924-3-2009)

La présente partie de l'ISO 9924 spécifie une méthode thermogravimétrique permettant de déterminer les principaux constituants des mélanges de caoutchouc tels qu'élastomère(s), noir de carbone et charges minérales.

Elle permet d'établir la «fiche d'identité» du matériau soumis à essai. Cependant, le résultat obtenu ne correspond pas toujours exactement à la formule théorique du caoutchouc.

Cette méthode est applicable aux caoutchoucs à l'état brut ou sous forme de mélanges, vulcanisés et non vulcanisés, après extraction préalable.

Cette méthode s'applique aux caoutchoucs à chaîne hydrocarbonée (NR, BR, SBR, IIR, EPDM, ACM, AEM, etc.) utilisés seuls ou en combinaison dans des formulations. Dans ce dernier cas, la teneur en polymères correspond au caoutchouc total et, la plupart du temps, il n'est pas possible de déterminer lesdits polymères de manière individuelle.

Cette méthode s'applique aux caoutchoucs à chaîne hydrocarbonée halogénée (CR, CSM, FKM, CM, CO, ECO, etc.) ou azotée (NBR, HNBR, NBR/PVC, etc.), ainsi qu'à leurs associations. Toutefois, ces caoutchoucs forment fréquemment des résidus carbonés qui interfèrent avec l'analyse. L'utilisation d'un mode opératoire approprié permet de minimiser ces interférences.

Cette méthode s'applique également aux caoutchoucs à chaîne polysiloxane (VMQ, etc.) et aux caoutchoucs non cités ci-dessus.

2 Références normatives

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 1407, *Caoutchouc — Détermination de l'extrait par les solvants*

ISO 23529, *Caoutchouc — Procédures générales pour la préparation et le conditionnement des éprouvettes pour les méthodes d'essais physiques*

3 Principe

Une prise d'essai pesée est chauffée suivant un programme préétabli, dans une atmosphère connue.

Une pyrolyse initiale sous atmosphère inerte (azote) est suivie d'une combustion sous atmosphère oxydante.

En général, les réactions qui engendrent des variations de masse sont des réactions de décomposition, d'oxydation ou des réactions entraînant la volatilisation d'un constituant.

La perte en masse en fonction de la température indique un thermogramme exploitable quantitativement qui est caractéristique du matériau.

4 Réactif

iTeh STANDARD PREVIEW

4.1 Azote, de pureté minimale 99,995 % en fraction massique, avec une teneur en oxygène inférieure à 10 mg/kg (ppm) et une teneur en hydrocarbures inférieure à 1,5 mg/kg (ppm).

4.2 Air sec, sans aucune trace détectable d'huile. <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/4a0313f1-8a01-4b93-a2db-4c2e0017d003-iso-9924-3-2009>

L'air utilisé peut être reconstitué à partir d'azote et d'oxygène de pureté minimale 99,5 %, en fraction massique. Dans certains cas, il est possible d'utiliser de l'oxygène pur.

5 Appareillage

5.1 Analyseur thermogravimétrique.

5.1.1 Généralités. Plusieurs types d'analyseurs sont disponibles dans le commerce. Les composants de base d'un analyseur sont listés de 5.1.2 à 5.1.8.

5.1.2 Balance thermogravimétrique, constituée d'une microbalance munie d'une nacelle fabriquée en un matériau inoxydable, pouvant peser jusqu'à 50 mg à 1 µg près, et équipée d'un four pouvant être maintenu à des températures depuis la température ambiante jusqu'à environ 1 000 °C.

5.1.3 Enceinte appropriée permettant de maintenir l'échantillon dans une atmosphère spécifiée.

5.1.4 Nacelle ou creuset de taille adaptée à l'échantillon et suffisamment petite pour limiter l'action de la poussée d'Archimède.

5.1.5 Programmeur de température, permettant d'obtenir des vitesses de chauffe comprises entre 10 °C/min et 50 °C/min.

5.1.6 Distributeur de gaz permettant d'introduire successivement le gaz inerte, puis le gaz oxydant tout en régulant le débit.

5.1.7 Équipement de mesure pour des débits gazeux dans une gamme de 10 cm³/min à 250 cm³/min.

5.1.8 Système d'acquisition et de traitement des données.

6 Préparation des échantillons

6.1 Conditionnement des échantillons

Il convient de conditionner les échantillons pour essai dans des conditions normalisées de laboratoire en température et humidité conformément à l'ISO 23529. Ces conditions sont préférées mais ne sont pas obligatoires.

6.2 Extraction des échantillons

Une extraction préalable des plastifiants et des additifs doit être réalisée conformément à l'ISO 1407 avec le solvant approprié. Conventionnellement, la quantité d'extrait est appelée w_1 .

6.3 Prise d'essai

Après extraction (6.2), préparer une prise d'essai de $8 \text{ mg} \pm 3 \text{ mg}$, découpée en un seul morceau.

NOTE La préparation de la prise d'essai peut influencer la cinétique des phénomènes.

7 Mode opératoire

7.1 Généralités

Compte tenu de la variété des modes de décomposition liés à la nature des polymères, deux modes opératoires sont définis:

- a) mode opératoire A pour les caoutchoucs à chaîne carbonée;
- b) mode opératoire B pour les caoutchoucs à chaîne polysiloxane et fluorocarbonée.

Si le mode opératoire A ne permet pas d'obtenir un thermogramme présentant une masse constante à 600 °C, le mode opératoire B doit être appliqué.

Le Tableau A.1 donne une liste non exhaustive relative au mode opératoire recommandé pour les différentes familles de caoutchouc.

7.2 Description des différents modes opératoires

Le Tableau 1 donne les étapes détaillées des modes opératoires A et B.

Tableau 1 — Étapes opératoires

Étape	Unités	Mode opératoire A	Mode opératoire B
Température initiale	°C	35 ± 10	35 ± 10
Vitesse de chauffage sous azote	°C/min	20	20
Température finale sous azote	°C	600	800
Durée de maintien à la température finale sous azote	min	0	5
Refroidissement sous azote	°C	600 à 400	800 à 400
Température au changement d'atmosphère	°C	400	400
Durée de maintien à la température au changement d'atmosphère sous air	min	2	2
Vitesse de chauffage sous air	°C/min	20	20
Température finale sous air en fonction de l'équipement ^a	°C	800 à 850	800 à 850
Durée de maintien à la température finale sous air	min	10 à 20	10 à 20

^a Si les modes opératoires ne permettent pas d'obtenir un thermogramme présentant une masse constante à la température finale sous air, maintenir la température finale jusqu'à obtention de la masse constante.

7.3 Modes opératoires d'essai

7.3.1 Brancher l'appareillage et régler (5.1.6) le flux de gaz à un débit compris entre 20 cm³/min et 250 cm³/min (5.1.7). Régler les paramètres en fonction du procédé choisi.

Le débit recommandé est de 100 cm³/min.

7.3.2 S'assurer, avant l'essai, que la nacelle ou le creuset (5.1.4) est propre et vide.

7.3.3 Fermer le four de la balance thermogravimétrique (5.1.2), purger avec un courant d'azote (4.1) au débit pré-réglé. Attendre la stabilisation. Régler le zéro pour compenser la masse de la nacelle ou du creuset.

7.3.4 Placer la prise d'essai préparée conformément à 6.3, dans la nacelle ou le creuset, et la peser dans les conditions spécifiées en 7.3.3. Noter la masse, m_0 .

7.3.5 Conduire l'essai en suivant les étapes opératoires spécifiées dans le Tableau 1.

7.3.6 À la fin de l'essai, laisser refroidir le four à température ambiante, l'ouvrir et nettoyer la nacelle ou le creuset.

8 Expression des résultats

8.1 Enregistrements

Effectuer deux types différents d'enregistrement afin de pouvoir procéder aux calculs nécessaires:

- a) un graphique représentant le pourcentage de variation en fraction massique, w , en fonction de la température ou du temps;
- b) une courbe dérivée, dw/dT .

Ces enregistrements sont utilisés pour dériver les proportions des divers ingrédients du mélange.

8.2 Calcul de la variation de masse à partir des courbes

La Figure B.1 donne un exemple de thermogramme.

La courbe dérivée doit être utilisée pour définir des points particuliers sur la courbe de variation de masse comme suit.

Identifier, sur la courbe dérivée, les minima A'_0 , A'_1 , A'_2 et A'_3 correspondant aux points les plus proches du retour à zéro de la fonction dérivée. Reporter ces points sur la courbe principale de variation de masse. Noter A_0 , A_1 , A_2 et A_3 sur l'axe des ordonnées et lire les masses correspondantes m_0 , m_1 , m_2 et m_3 où

m_0 est la masse initiale de la prise d'essai;

m_1 est la masse de la prise d'essai restante après pyrolyse;

m_2 est la masse de la prise d'essai restante après pyrolyse et après combustion du noir de carbone;

m_3 est la masse du résidu obtenu.

La perte de fraction massique en pourcentage, w_2 , due à la pyrolyse est donnée par:

$$w_2 = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

La perte de fraction massique en pourcentage, w_5 , due à la combustion du noir de carbone est donnée par:

$$w_5 = \frac{m_1 - m_2}{m_0} \times 100 \quad (2)$$

La perte de fraction massique en pourcentage, w_7 , due à la décomposition partielle ou totale des composants minéraux est donnée par:

$$w_7 = \frac{m_2 - m_3}{m_0} \times 100 \quad (3)$$

La perte de fraction massique en pourcentage, w_8 , correspondant au résidu obtenu est donnée par:

$$w_8 = \frac{m_3}{m_0} \times 100 \quad (4)$$

La somme des fractions massiques en pourcentage, $w_2 + w_5 + w_7 + w_8$, doit correspondre à 100 % (erreurs analytiques non comprises).

NOTE Ces opérations peuvent être calculées par ordinateur.

8.3 Interprétation

8.3.1 Généralités

Une interprétation simple du thermogramme doit donner les composés pyrolysables, la perte en fraction massique des composés non pyrolysables et le résidu.

8.3.2 Caoutchoucs à chaîne hydrocarbonée (Figures B.2 et B.3)

a) Sous azote

La première perte de fraction massique, w_2 , correspond à la pyrolyse d'un ou de plusieurs polymères. On considère arbitrairement que la fin de la décomposition du polymère a lieu à la fin de l'étape de chauffage sous azote.

b) Sous atmosphère oxydante

- 1) w_5 est la perte de fraction massique due à la combustion du noir de carbone (si le mélange en contient);
- 2) w_7 est la perte de fraction massique due à la décomposition partielle ou totale des composés minéraux (par exemple CaCO_3), (voir Figure B.3);
- 3) w_8 est le résidu obtenu à 800 °C;
- 4) w_6 est la teneur en minéraux, égale à $w_7 + w_8$.

8.3.3 Caoutchoucs à chaîne hydrocarbonée azotée (Figure B.4)

Pour les caoutchoucs hydrocarbonés contenant de l'azote, le thermogramme obtenu sous balayage d'azote, est similaire à celui décrit en 8.3.2. Toutefois, il se peut que la pyrolyse produise des résidus carbonés. Ces résidus s'oxydent généralement à des températures inférieures à celle où le noir de carbone s'oxyde. Si la résolution de la courbe dérivée le permet, la perte de fraction massique correspondante, w_3 , doit être ajoutée au pyrolysats, w_2 .

ITeH STANDARDS PLATFORM
(standards.iteh.ai)

8.3.4 Caoutchoucs à chaîne hydrocarbonée halogénée (Figure B.5)

ISO 9924-3:2009

Pour les caoutchoucs à chaîne hydrocarbonée halogénée, la décomposition pyrolytique du polymère se déroule en plusieurs étapes, avec notamment

<https://standards.iteh.ai/standards/iso/44312018/8/iso-9924-3/1/162b2b5309c79/iso-9924-3-2009>

- a) l'apparition de fragments halogénés volatils;
- b) la formation de résidus carbonés.

La perte de fraction massique en pourcentage de composés halogénés volatils, w_4 , doit être prise en compte pour le calcul de la teneur en polymère qui est alors égale à $w_4 + w_2$.

Comme il est difficile de faire la distinction entre les résidus carbonés et le noir de carbone, la teneur globale en noir de carbone doit être considérée comme égale à $w_3 + w_5$.

8.3.5 Caoutchoucs à chaîne hydrocarbonée, azotée et oxygénée

Le thermogramme a une allure similaire à celui de certains caoutchoucs à chaîne hydrocarbonée (voir 8.3.2).

8.3.6 Caoutchoucs à chaîne hydrocarbonée et soufrée

Le thermogramme a une allure similaire à celui de certains caoutchoucs à chaîne hydrocarbonée (voir 8.3.2).

8.3.7 Caoutchoucs à chaîne polysiloxane

Le thermogramme a une allure similaire à celui de certains caoutchoucs à chaîne hydrocarbonée (voir 8.3.2).

8.4 Expression des résultats

8.4.1 Résultat obtenu à partir de la courbe d'analyse thermogravimétrique (TGA)

Indiquer, selon le cas, les valeurs conventionnelles suivantes:

- a) w_2 perte de fraction massique due à la partie pyrolysable de polymère(s);
- b) w_3 perte de fraction massique due à la combustion des résidus carbonés;
- c) w_4 perte de fraction massique due au départ de fragments halogénés volatils;
- d) w_5 perte de fraction massique due à la combustion du noir de carbone;
- e) w_6 teneur en charges minérales et sels métalliques;
- f) w_7 perte de fraction massique due à la décomposition de charges minérales;
- g) w_8 résidu minéral obtenu à 800 °C ou à 850 °C sous air.

8.4.2 Correction pour l'extrait en pourcentages calculés de fractions massiques de matériau

Il est nécessaire de tenir compte de la quantité d'extrait dans le calcul des pourcentages. Calculer les fractions massiques de l'extrait corrigées, w'_n , à l'aide de l'équation

$$w'_n = \frac{w_n (100 - w_1)}{100} \quad (5)$$

où

[ISO 9924-3:2009](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/4a0313f1-8a01-4b93-a2db-)

n est pris entre 2 et 8 (pour les définitions des paramètres individuels, voir 8.4.1);

w_1 est la teneur en matière extractible, en fraction massique exprimée en pourcentage, déterminée par extraction au solvant.

9 Rapport d'essai

Le rapport d'essai doit comprendre au moins les informations suivantes:

- a) détails relatifs à l'échantillon:
 - 1) une description complète de l'échantillon et sa provenance,
 - 2) les conditions de préparation de l'échantillon,
 - 3) le solvant d'extraction avec la méthode utilisée.
- b) méthode d'essai:
 - 1) une référence complète à la méthode d'essai utilisée, c'est-à-dire la référence de la présente partie de l'ISO 9924;
 - 2) la méthode utilisée (A ou B);