
**Caoutchouc — Détermination de
l'aromaticité des huiles dans les
mélanges vulcanisés**

*Rubber — Determination of the aromaticity of oil in vulcanized
rubber compounds*

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 21461:2012](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/378148f5-b57b-4284-aacb-9118eadceb78/iso-21461-2012)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/378148f5-b57b-4284-aacb-9118eadceb78/iso-21461-2012>



iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

ISO 21461:2012

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/378148f5-b57b-4284-aacb-9118eadceb78/iso-21461-2012>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2012

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	1
3 Termes et définitions	1
4 Réactifs et matériaux	1
4.1 Extraction	1
4.2 Réactifs pour la préparation de l'échantillon	1
5 Appareillage	2
6 Mode opératoire	3
6.1 Extraction de l'échantillon	3
6.2 Purification de l'extrait	3
6.3 Analyse RMN	4
7 Calcul	6
8 Rapport d'essai	7
Annexe A (informative) Spectres RMN ¹H d'extraits de mélanges contenant une huile aromatique (Figures A.1 et A.3) et une huile MES (Figures A.2 et A.4)	8
Annexe B (informative) Préparation d'échantillons propres de mélanges à base de caoutchouc provenant de pneumatiques	10
Annexe C (informative) Déclaration relative à la fidélité	18
Bibliographie	19

ISO 21461:2012

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/378148f5-b57b-4284-aacb-9118eadceb78/iso-21461-2012>

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 21461 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*.

Cette troisième édition annule et remplace la deuxième édition (ISO 21461:2009), qui a fait l'objet d'une révision technique.

- Dans les réactifs, le *n*-hexane a été remplacé par le *n*-heptane et le chlorure de méthylène n'est plus utilisé.
- Les données de fidélité ont été améliorées et transférées dans une annexe informative (Annexe C).

[ISO 21461:2012](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/378148f5-b57b-4284-aacb-9118eadceb78/iso-21461-2012)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/378148f5-b57b-4284-aacb-9118eadceb78/iso-21461-2012>

Caoutchouc — Détermination de l'aromaticité des huiles dans les mélanges vulcanisés

AVERTISSEMENT — Il convient que l'utilisateur de la présente Norme internationale connaisse bien les pratiques courantes de laboratoire. La présente Norme internationale 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.

IMPORTANT — Le fichier électronique du présent document contient des couleurs qui sont jugées utiles pour la bonne compréhension du document. Il convient donc aux utilisateurs de considérer l'emploi d'une imprimante couleur pour l'impression du présent document.

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale fournit une méthode pour la détermination sélective de la polyaromaticité des huiles dans les mélanges de caoutchoucs vulcanisés. La méthode est basée sur la spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (RMN).

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).

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/378148f5-b57b-4284-aacb-](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/378148f5-b57b-4284-aacb-iso-1407)
ISO 1407, *Caoutchouc — Détermination de l'extrait par les solvants*

3 Termes et définitions

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

3.1

HAP

hydrocarbure aromatique polycyclique

composé organique constitué d'au moins deux cycles aromatiques où certains atomes de carbone sont communs à deux ou trois cycles

4 Réactifs et matériaux

Sauf spécification contraire, tous les réactifs doivent être de qualité analytique reconnue.

4.1 Extraction

4.1.1 Acétone.

4.2 Réactifs pour la préparation de l'échantillon

4.2.1 *n*-Heptane, qualité pour analyse (pa).

4.2.2 Azote, pureté requise > 99,9 %, pour protéger l'extrait contre l'oxydation pendant l'étape de séchage.

4.2.3 Hexaméthylidisiloxane (HMDS), 99,5 %, qualité RMN, ou **tétraméthylsilane (TMS)**, 99,5 %, qualité RMN.

4.2.4 Chloroforme deutéré (CDCl₃), degré de deutération > 99,95 %, qualité RMN, contenant 0,05 % de TMS ou 0,03 % de HMDS (4.2.3). Le pic de résonance du TMS ou du HMDS est utilisé pour l'étalonnage de l'échelle horizontale du spectre.

4.2.5 Acétaldéhyde, pureté ≥ 99,5 %, peut éventuellement être ajouté à une concentration de 0,6 % au chloroforme deutéré contenant le TMS ou le HMDS (4.2.4). L'acétaldéhyde ajouté donne un pic de résonance à environ 9,8 ppm qui est utile pour un bon phasage du spectre. La solution doit être préparée au dernier moment afin d'éviter toute interférence des produits de décomposition de l'acétaldéhyde qui se forment durant le vieillissement.

5 Appareillage

5.1 Balance analytique, précise à 0,1 mg.

5.2 Appareil d'extraction, tel que spécifié dans l'ISO 1407.

5.3 Bain de vapeur.

5.4 Appareillage de purification d'extrait, constitué des éléments spécifiés en 5.4.1 à 5.4.4.

5.4.1 Pour la purification d'un seul échantillon à la fois (filtration manuelle):

a) **seringues de 2 cm³, 5 cm³, 10 cm³ et 25 cm³ ou 30 cm³** avec une extrémité de raccordement conique compatible avec les colonnes d'extraction sur phase solide (SPE) pour purification manuelle;

b) **cartouche SPE contenant 500 mg ou 1 000 mg de gel de silice¹⁾**

5.4.2 Pour la purification simultanée de plusieurs échantillons (facultative):

a) **seringues de 2 cm³, 5 cm³, 10 cm³ et 25 cm³ ou 30 cm³** avec une extrémité de raccordement conique compatible avec les colonnes SPE pour purification manuelle;

b) **cartouche SPE contenant 500 mg ou 1 000 mg de gel de silice²⁾**;

c) **équipement de filtration de la phase solide, raccordé à une pompe à vide**, pour purification simultanée de plusieurs échantillons³⁾;

d) **tubes à essai en verre**, compatibles avec le dispositif de filtration⁴⁾, pour recueillir le filtrat.

5.4.3 Verrerie de laboratoire.

5.4.4 Aiguille à usage unique.

1) Varian Bond Elut JR-SI, 1 000 mg, numéro de référence: 12166008B ou équivalent. Il s'agit d'un exemple de produit approprié. Cette information est donnée à l'intention des utilisateurs du présent document et ne signifie nullement que l'ISO approuve ou recommande l'emploi exclusif du produit ainsi désigné.

2) Varian Bond Elut Mega BE-SI, 1 000 mg, numéro de référence: 12256008 ou équivalent. Il s'agit d'un exemple de produit approprié. Cette information est donnée à l'intention des utilisateurs du présent document et ne signifie nullement que l'ISO approuve ou recommande l'emploi exclusif du produit ainsi désigné.

3) Collecteur Varian Vac Elut 20 avec cuvette haute en verre, numéro de référence: 12234104 ou équivalent. Il s'agit d'un exemple de produit approprié. Cette information est donnée à l'intention des utilisateurs du présent document et ne signifie nullement que l'ISO approuve ou recommande l'emploi exclusif du produit ainsi désigné.

4) Pour Varian Vac Elut 20, tubes à essai de 16 mm de diamètre × 150 mm de longueur.

5.5 Spectromètre RMN, au moins 200 MHz, de préférence avec les paramètres d'acquisition suivants:

- sonde: ^1H ;
- phase d'impulsion: 30° ;
- largeur de bande spectrale: -2 ppm à $+12$ ppm;
- nombre de balayages: 256;
- délai de relaxation: 2 s.

6 Mode opératoire

6.1 Extraction de l'échantillon

6.1.1 L'échantillon de mélange doit être de taille suffisante pour fournir au moins 350 mg d'huile extraite. Dans le cas de pneumatiques, se reporter à l'Annexe B pour la préparation de l'échantillon.

6.1.2 Passer l'échantillon entre les rouleaux d'un mélangeur de laboratoire pour réduire son épaisseur à moins de 0,7 mm ou, en variante, découper l'échantillon en morceaux plus petits que $1\text{ mm} \times 1\text{ mm} \times 2\text{ mm}$.

6.1.3 Envelopper l'échantillon dans un petit papier-filtre et l'insérer dans l'appareil d'extraction (5.2), ou remplir l'appareil d'extraction de petits morceaux découpés. Remplir la fiole de l'appareil d'extraction avec de l'acétone (4.1.1) et extraire pendant 8 h.

6.1.4 Évaporer l'extrait à sec sous un courant d'azote (4.2.2) pour empêcher l'oxydation.

[ISO 21461:2012](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/378148f5-b57b-4284-aacb-9118eadceb78/iso-21461-2012)

6.2 Purification de l'extrait

6.2.1 Peser l'extrait sec à 0,1 mg près. Ajouter la quantité de *n*-heptane (4.2.1) nécessaire pour obtenir une concentration de 100 mg/cm^3 . Il peut y avoir quelques matières insolubles. Préparer trois fioles contenant chacune 1 cm^3 de la solution de *n*-heptane.

6.2.2 Conditionner la cartouche SPE (voir 5.4.1 ou 5.4.2) en éluant 5 cm^3 ou 10 cm^3 de *n*-heptane (4.2.1) à l'aide de la seringue de 5 cm^3 ou 10 cm^3 (voir 5.4.1 ou 5.4.2).

6.2.3 Lorsque le *n*-heptane est presque totalement élué, transférer quantitativement la solution de *n*-heptane d'une fiole (6.2.1) sur la cartouche SPE et commencer à recueillir l'éluat dans un bécher ou un tube à essai en verre. Utiliser une portion supplémentaire de $0,5\text{ cm}^3$ de *n*-heptane pour rincer la fiole et assurer un transfert complet du résidu d'évaporation.

6.2.4 Lorsque la solution de *n*-heptane est presque totalement absorbée par la cartouche SPE, éluer la fraction non polaire avec 25 cm^3 de *n*-heptane. Pendant l'éluion, maintenir un écoulement constant du solvant en ne dépassant pas un débit de $5\text{ cm}^3/\text{min}$.

6.2.5 Finir de recueillir la fraction épurée lorsque la totalité des 25 cm^3 de *n*-heptane a été ajoutée à la cartouche SPE.

6.2.6 Évaporer le résidu élué à sec sous un courant d'azote (4.2.2) pour empêcher l'oxydation. Pour accélérer l'étape de séchage final, l'échantillon peut être placé dans une étuve à vide à 50°C pendant 2 h à 3 h.

6.2.7 Peser le résidu sec à 0,1 mg près et calculer le pourcentage résiduel.

6.2.8 Répéter le mode opératoire de purification d'extrait deux fois de plus, en utilisant les deux autres fioles préparées à l'avance à l'étape 6.2.1.

6.2.9 Calculer la valeur moyenne des trois pourcentages résiduels (obtenus en 6.2.7). Si les valeurs individuelles obtenues sont comprises dans un intervalle de $\pm 5\%$ de la moyenne, procéder à 6.3. Sinon, répéter la préparation de l'échantillon jusqu'à obtention de trois valeurs comprises dans un intervalle de $\pm 5\%$ du résidu moyen.

6.3 Analyse RMN

6.3.1 Principe

Le caractère aromatique de l'huile présente dans les résidus secs obtenus en 6.2.7 et 6.2.8 est déterminé au moyen d'une spectroscopie RMN ^1H .

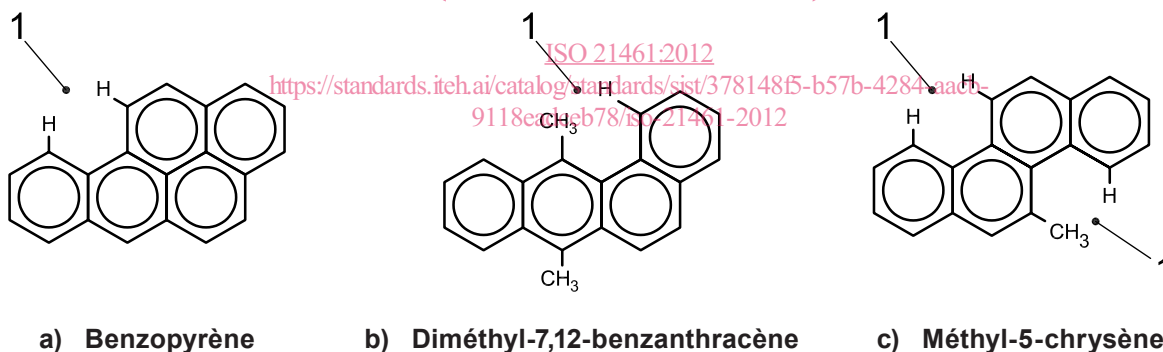
La structure moléculaire des HAP non linéaires avec au moins trois cycles fusionnés contient une zone concave à trois côtés caractéristique, située à la périphérie de la molécule d'hydrocarbure aromatique. Les atomes d'hydrogène spécifiques dans cette zone sont appelés hydrogène de la région baie (voir Figure 1).

La spectroscopie RMN ^1H peut identifier et quantifier de façon sélective les atomes d'hydrogène de la région baie, qui sont caractéristiques des huiles aromatiques.

La présente méthode décrit un mode opératoire pour déterminer le pourcentage d'hydrogène de la région baie (% H_{Baie}) dans une solution échantillon par RMN ^1H , donnant ainsi une indication du caractère aromatique de l'huile.

Plus la quantité d'hydrogène de la région baie est élevée, plus l'aromaticité est élevée.

iTeH STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)



Légende

1 région baie

Figure 1

6.3.2 Mesurages RMN

6.3.2.1 Dissoudre l'un des résidus secs obtenus en 6.2.7 et 6.2.8 dans une fiole en verre [par exemple environ 1 cm³ de CDCl₃ (4.2.4) pour un tube de 5 mm]. Si nécessaire, améliorer la dissolution en utilisant un petit agitateur magnétique ou un agitateur mécanique; si ce n'est pas suffisant, ajouter plus de CDCl₃.

6.3.2.2 Acquérir le signal de précession libre (FID) et appliquer une transformée de Fourier, en multipliant par une fonction exponentielle (LB = 0,3 Hz) pour obtenir le spectre (voir les exemples à l'Annexe A). Régler la résonance du pic de référence respectivement à 0,00 ppm pour le TMS ou à 0,06 ppm pour le HMDS.

6.3.2.3 Corriger la ligne de base du spectre.

6.3.2.4 Corriger la ligne de base en appliquant une correction de fonction spline de degré 3 et des points de réglage pour la correction à 11,5 ppm, 10,5 ppm, 6,0 ppm, -0,5 ppm et -1,5 ppm. Un exemple de spectre après la correction de phase et après la correction de la ligne de base est illustré à la Figure 2.

6.3.2.5 Intégrer le spectre et enregistrer les zones suivantes:

- I_0 l'aire correspondant aux protons aromatiques, de 6,0 ppm à 9,5 ppm, incluant le signal CHCl_3 (impureté contenue dans CDCl_3);
- I_{00} l'aire correspondant aux protons aliphatiques et éthyléniques de 0,2 ppm à 5,8 ppm, incluant le signal de l'eau (eau de CDCl_3) à environ 1,5 ppm;
- I_2 l'aire correspondant aux protons de la région baie de 8,3 ppm à 9,5 ppm.

6.3.2.6 Comme blanc de solvant, mesurer le spectre RMN ^1H du chloroforme deutéré contenant du TMS ou du HMDS (4.2.4). À l'aide de ce blanc, l'aire aromatique I_0 et l'aire aliphatique et éthylénique I_{00} sont corrigées pour l'impureté du solvant (CHCl_3) et la teneur en eau du solvant.

Les corrections ci-dessus sont effectuées à l'aide des équations suivantes:

$$I_1 = I_0 - \text{CH}_{\text{blanc}} \times \left(\frac{\text{TMS}}{\text{TMS}_{\text{blanc}}} \right) \quad (1a)$$

ou

$$I_1 = I_0 - \text{CH}_{\text{blanc}} \times \left(\frac{\text{HMDS}}{\text{HMDS}_{\text{blanc}}} \right) \quad (1b)$$

$$I_3 = I_{00} - \text{Eau}_{\text{blanc}} \times \left(\frac{\text{TMS}}{\text{TMS}_{\text{blanc}}} \right) \quad (2a)$$

ou

$$I_3 = I_{00} - \text{Eau}_{\text{blanc}} \times \left(\frac{\text{HMDS}}{\text{HMDS}_{\text{blanc}}} \right) \quad (2b)$$

où

- CH_{blanc} est l'aire intégrée de 6,0 ppm à 9,5 ppm dans du chloroforme deutéré contenant du TMS ou du HMDS (4.2.4);
- $\text{Eau}_{\text{blanc}}$ est l'aire intégrée de 1,0 ppm à 1,8 ppm dans du chloroforme deutéré contenant du TMS ou du HMDS (4.2.4) — l'intensité de ce signal intégré représente la teneur en eau dans le solvant;
- $\text{TMS}_{\text{blanc}}$ ou $\text{HMDS}_{\text{blanc}}$ est l'intensité du signal intégré de TMS (ou HMDS) dans du chloroforme deutéré contenant du TMS ou du HMDS (4.2.4);
- TMS ou HMDS est l'intensité du signal intégré du TMS ou du HMDS dans la solution échantillon (4.2.4).

6.3.2.7 Mode opératoire optionnel utilisant de l'acétaldéhyde:

En cas de difficulté à obtenir un bon phasage du spectre, il est permis d'ajouter 0,6 % d'acétaldéhyde à la solution de chloroforme (voir 4.2.5) pour faciliter le phasage du spectre: la correction de phase est effectuée en

utilisant les pics à environ 9,8 ppm (acétaldéhyde) et à 0,0 ppm (TMS) ou à 0,06 ppm (HMDS). Le traitement est effectué de la même manière que pour les échantillons sans acétaldéhyde, avec les modifications suivantes.

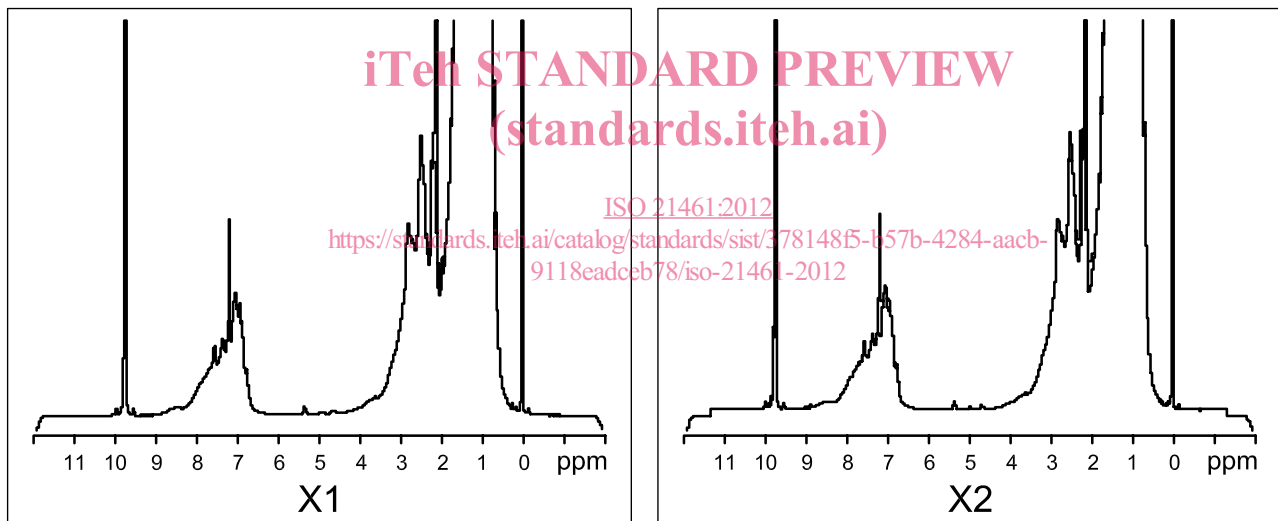
- L'aire intégrée I_{00} contient également le signal des protons aliphatiques de l'acétaldéhyde à environ 2,2 ppm.
- La correction pour les protons aliphatiques de l'acétaldéhyde est effectuée en utilisant l'intensité du signal intégré (AA) du proton aldéhydique (CHO à environ 9,8 ppm) dans l'échantillon, car la concentration d'acétaldéhyde est susceptible de varier en raison du point d'ébullition très bas (21 °C).
- La correction supplémentaire devant être appliquée à l'aire intégrée I_3 pour tenir compte de la présence d'acétaldéhyde est:

$$I_3 = I_{00} - \text{Eau}_{\text{blanc}} \times \left(\frac{\text{TMS}}{\text{TMS}_{\text{blanc}}} \right) - 3 \times AA \tag{2c}$$

ou

$$I_3 = I_{00} - \text{Eau}_{\text{blanc}} \times \left(\frac{\text{HMDS}}{\text{HMDS}_{\text{blanc}}} \right) - 3 \times AA \tag{2d}$$

6.3.2.8 Réaliser les mesurages RMN sur chacun des trois extraits purifiés obtenus en 6.2.7 et 6.2.8.



a) Après la correction de phase

b) Après la correction de la ligne de base

Figure 2

7 Calcul

Pour chacun des trois extraits purifiés, calculer le pourcentage d'hydrogène de la région baie (% H_{Baie}) à deux décimales près en utilisant l'équation suivante:

$$\% H_{\text{Baie}} = \frac{I_2}{I_1 + I_3} \times 100$$

où les symboles sont tels que définis en 6.3.2.6 (ou 6.3.2.7).

8 Rapport d'essai

Le rapport d'essai doit inclure les informations suivantes:

- a) une référence à la présente Norme internationale (ISO 21461);
- b) tous les détails nécessaires à l'identification du ou des échantillons de caoutchouc;
- c) les détails relatifs au gel de silice utilisé pour l'extraction sur phase solide (SPE) (en 5.4.1 ou 5.4.2);
- d) chaque valeur des trois pourcentages résiduels (en 6.2.7 et 6.2.8) et la valeur moyenne (en 6.2.9);
- e) les valeurs moyennes de I_1 , I_2 , I_3 et le pourcentage de H_{Baie} ;
- f) tout événement inhabituel observé pendant la détermination;
- g) toute opération non incluse dans la présente Norme internationale ou toute opération considérée comme facultative, telles que les paramètres RMN (en 5.5) s'ils diffèrent de ceux spécifiés;
- h) la date de l'essai.

iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

[ISO 21461:2012](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/378148f5-b57b-4284-aacb-9118eadceb78/iso-21461-2012)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/378148f5-b57b-4284-aacb-9118eadceb78/iso-21461-2012>