

ISO/TC 45/SC 3

Secrétariat: AFNOR

Début de vote:
2015-08-27

Vote clos le:
2015-10-27

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

*Rubber compounding ingredients — Sulfenamide accelerators — Test
methods*

PREVIEW
iTeh STANDARD
(standards.itih.ai)
Full standard:
<https://standards.itih.ai/catalog/standards/sist/bcc23b02-1668-4087-bd82-454f94af6610/iso-11235-2016>

LES DESTINATAIRES DU PRÉSENT PROJET SONT INVITÉS À PRÉSENTER, AVEC LEURS OBSERVATIONS, NOTIFICATION DES DROITS DE PROPRIÉTÉ DONT ILS AURAIENT ÉVENTUELLEMENT CONNAISSANCE ET À FOURNIR UNE DOCUMENTATION EXPLICATIVE.

OUTRE LE FAIT D'ÊTRE EXAMINÉS POUR ÉTABLIR S'ILS SONT ACCEPTABLES À DES FINS INDUSTRIELLES, TECHNOLOGIQUES ET COMMERCIALES, AINSI QUE DU POINT DE VUE DES UTILISATEURS, LES PROJETS DE NORMES INTERNATIONALES DOIVENT PARFOIS ÊTRE CONSIDÉRÉS DU POINT DE VUE DE LEUR POSSIBILITÉ DE DEVENIR DES NORMES POUVANT SERVIR DE RÉFÉRENCE DANS LA RÉGLEMENTATION NATIONALE.



Numéro de référence
ISO/FDIS 11235:2015(F)

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)
Full standard:
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/bcc23b03-1668-4087-bd82-454f94af6610/iso-11235-2016>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2015, Publié en Suisse

Droits de reproduction réservés. Sauf indication contraire, 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, l'affichage sur l'internet ou sur un Intranet, sans autorisation écrite préalable. Les demandes d'autorisation peuvent être adressées à l'ISO à l'adresse ci-après ou au comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office
Ch. de Blandonnet 8 • CP 401
CH-1214 Vernier, Geneva, Switzerland
Tel. +41 22 749 01 11
Fax +41 22 749 09 47
copyright@iso.org
www.iso.org

Sommaire

Page

Avant-propos	v
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Termes et définitions	2
4 Détermination des propriétés physiques et chimiques	2
4.1 Echantillonnage	2
4.2 Méthodes d'essai	2
4.3 Limite d'acceptation	3
5 Méthodes d'essai pour la pureté	3
5.1 Méthode pour déterminer la pureté par réduction au MBT et titrage	3
5.1.1 Domaine d'application	3
5.1.2 Principe	3
5.1.3 Réactifs	3
5.1.4 Appareillage	4
5.1.5 Mode opératoire	4
5.1.6 Expression des résultats (méthodes A et B)	6
5.2 Méthode pour déterminer la pureté par chromatographie liquide haute performance (HPLC)	7
5.2.1 Domaine d'application	7
5.2.2 Principe	7
5.2.3 Signification et utilisation	7
5.2.4 Interférences	7
5.2.5 Réactifs et produits	7
5.2.6 Appareillage	8
5.2.7 Étalonnage et normalisation	8
5.2.8 Mode opératoire	8
5.2.9 Analyse de l'échantillon	10
5.2.10 Expression des résultats	10
5.3 Fidélité	10
6 Méthode d'essai pour les matières insolubles	11
6.1 Domaine d'application	11
6.2 Principe	11
6.3 Signification et utilisation	11
6.4 Réactifs	11
6.5 Appareillage	11
6.6 Mode opératoire	12
6.7 Expression des résultats	13
7 Méthodes d'essai pour l'intervalle de fusion	13
7.1 Intervalle de fusion par tube capillaire	13
7.1.1 Domaine d'application	13
7.1.2 Signification et utilisation	13
7.1.3 Limites	13
7.1.4 Appareillage	13
7.1.5 Préparation des échantillons	14
7.1.6 Mode opératoire	14
7.2 Intervalle de fusion par analyse thermique différentielle (DSC)	14
7.2.1 Domaine d'application	14
7.2.2 Signification et utilisation	15
7.2.3 Limites	15
7.2.4 Appareillage	15
7.2.5 Préparation de l'échantillon	15
7.2.6 Mode opératoire	15

8	Méthode d'essai pour les matières volatiles	16
8.1	Domaine d'application	16
8.2	Principe	16
8.3	Appareillage	16
8.4	Mode opératoire	16
8.5	Expression des résultats	17
9	Méthode d'essai pour l'analyse au tamis humide	17
9.1	Domaine d'application	17
9.2	Signification et utilisation	17
9.3	Matières	17
9.4	Appareillage	17
9.5	Mode opératoire	18
9.6	Expression des résultats	18
10	Méthode d'essai pour la détermination du taux de cendres	19
10.1	Domaine d'application	19
10.2	Principe	19
10.3	Signification et utilisation	19
10.4	Appareillage	19
10.5	Mode opératoire	19
10.6	Expression des résultats	20
11	Rapport d'essai	20
Annexe A (normative) Classification et propriétés clés des accélérateurs de vulcanisation de type sulfénamide (classe 1)		22
Annexe B (informative) Fidélité		25
Bibliographie		27

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 (IEC) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les procédures utilisées pour élaborer le présent document et celles destinées à sa mise à jour sont décrites dans les Directives ISO/IEC, Partie 1. Il convient, en particulier de prendre note des différents critères d'approbation requis pour les différents types de documents ISO. Le présent document a été rédigé conformément aux règles de rédaction données dans les Directives ISO/IEC, Partie 2 (voir www.iso.org/directives).

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. Les détails concernant les références aux droits de propriété intellectuelle ou autres droits analogues identifiés lors de l'élaboration du document sont indiqués dans l'Introduction et/ou dans la liste des déclarations de brevets reçues par l'ISO (voir www.iso.org/brevets).

Les appellations commerciales éventuellement mentionnées dans le présent document sont données pour information, par souci de commodité, à l'intention des utilisateurs et ne sauraient constituer un engagement.

Pour une explication de la signification des termes et expressions spécifiques de l'ISO liés à l'évaluation de la conformité, ou pour toute information au sujet de l'adhésion de l'ISO aux principes de l'OMC concernant les obstacles techniques au commerce (OTC), voir le lien suivant: [Avant-propos — Informations supplémentaires](#).

Le comité chargé de l'élaboration du présent document est l'ISO/TC 45, *Elastomères et produits à base d'élastomère*, sous-comité SC 3, *Matières premières (y compris le latex) à l'usage de l'industrie des élastomères*.

Cette deuxième édition annule et remplace la première édition (ISO 11235:1999), qui a fait l'objet d'une révision technique:

- la méthode pour déterminer la pureté par chromatographie liquide haute performance (HPLC) est indiquée comme la méthode préférentielle dans le domaine d'application et dans le nouveau [5.2.1.3](#);
- les références normatives dans l'[Article 2](#) et dans le texte ont été mises à jour;
- les données de fidélité du 4.2.12 ont été déplacées dans une [Annexe B](#) informative et une Bibliographie a été ajoutée.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

Full standard:
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/bcc23b03-1668-4087-bd82-454f94af6610/iso-11235-2016>

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

AVERTISSEMENT — Il convient que les utilisateurs de la présente Norme internationale connaissent 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.

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie les méthodes à utiliser pour l'évaluation des accélérateurs de type sulfénamide:

- MBTS: disulfure de mercaptobenzothiazyle;
- CBS: *N*-cyclohexylbenzothiazole-2-sulfénamide;
- TBBS: *N*-*tert*-butylbenzothiazole-2-sulfénamide;
- DIBS: *N,N'*-diisopropylbenzothiazole-2-sulfénamide;
- DCBS: *N,N'*-dicyclohexylbenzothiazole-2-sulfénamide;
- MBS: *N*-oxydiéthylènebenzothiazole-2-sulfénamide.

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

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).

La méthode (5.2) pour déterminer la pureté par chromatographie liquide haute performance (HPLC) est la méthode préférentielle.

2 Références normatives

Les documents suivants, en tout ou partie, sont référencés de façon normative dans le présent document et sont indispensables à son application. 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 385, *Verrerie de laboratoire — Burettes*

ISO 648, *Verrerie de laboratoire — Pipettes à un volume*

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

ISO 3819, *Verrerie de laboratoire — Bêchers*

ISO 4788, *Verrerie de laboratoire — Éprouvettes graduées cylindriques*

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

ISO 6556, *Verrerie de laboratoire — Fioles à filtrer*

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
calcul par étalon externe
<chromatographie liquide haute performance> méthode de calcul de la teneur de la substance à analyser par mesure de l'aire du pic de l'analyte, multipliée par un facteur de réponse, et divisée par la concentration de l'échantillon

Note 1 à l'article: Tous les composants sont supposés être élués à partir des composants concernés.

3.2
échantillon de lot
échantillon de production représentatif d'une unité de production courante, normalement appelé "l'échantillon"

3.3
prise d'essai
matériau réel, représentatif de l'échantillon de lot, utilisé pour une détermination particulière

4 Détermination des propriétés physiques et chimiques

4.1 Echantillonnage

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.

4.2 Méthodes d'essai

Tableau 1 — Liste des méthodes d'essai

Propriété	Article ou paragraphe de la présente Norme internationale
Pureté par réduction au MBT et titrage	5.1
Pureté par chromatographie liquide haute performance (HPLC)	5.2
Matières insolubles	6
Intervalle de fusion par tube capillaire	7.1
Intervalle de fusion par analyse thermique différentielle (DSC)	7.2
Matières volatiles	8
Granulométrie au tamis humide	9
Taux de cendre	10

4.3 Limite d'acceptation

La différence entre les résultats de déterminations en double ne doit pas dépasser la répétabilité de l'essai, si elle est définie. Sinon, il est nécessaire de répéter l'essai. Lorsque la répétabilité n'est pas définie, les résultats de chacune des déterminations doivent être consignés.

5 Méthodes d'essai pour la pureté

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

5.1.1 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.

5.1.2 Principe

Après neutralisation de l'amine libre, le sulfénamide est réduit à l'aide 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: titrage potentiométrique;
- méthode B: titrage à l'aide d'un indicateur.

5.1.3 Réactifs

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

5.1.3.1 Réactifs basiques pour les méthodes A et B

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

5.1.3.1.2 Ethanol absolu.

5.1.3.1.3 Toluène.

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

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

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

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

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

Dissoudre 1 g de bleu de bromophénol avec un petit volume d'éthanol (5.1.3.1.2). Transvaser dans une fiole jaugée de 100 cm^3 et neutraliser avec la solution d'hydroxyde de sodium (5.1.3.1.6) jusqu'à virage au vert. Diluer jusqu'au trait avec de l'éthanol (5.1.3.1.2).

5.1.3.2 Réactif préparé pour la méthode A

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

Peser une quantité appropriée de MBT (5.1.3.1.1) à 0,1 g près et dissoudre dans de l'éthanol absolu (5.1.3.1.2). Si le MBT ne se dissout pas complètement, chauffer la solution à une température inférieure à (55 ± 2) °C (ne dépassant pas 57 °C) afin d'assurer une dissolution complète. Refroidir à température ambiante et diluer jusqu'au trait d'une fiole jaugée appropriée avec l'éthanol absolu.

4.1.3.3 Réactif préparé pour la méthode B

4.1.3.3.1 Ethanol (5.1.3.1.2)/toluène (5.1.3.1.3), mélange 5:3 (V:V)

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

Peser une quantité appropriée de MBT (5.1.3.1.1) à 0,1 g près et dissoudre dans la solution éthanol/toluène (5.1.3.3.1). Si le MBT ne se dissout pas complètement, chauffer la solution à une température inférieure à (55 ± 2) °C (ne dépassant pas 57 °C) afin d'assurer une dissolution complète. Refroidir à température ambiante et diluer jusqu'au trait d'une fiole jaugée appropriée la solution éthanol/toluène (5.1.3.3.1).

5.1.4 Appareillage

5.1.4.1 Mortier et pilon ou autre appareil de broyage approprié.

5.1.4.2 Pipette, de 25 cm³ de capacité, conformément avec les spécifications données dans l'ISO 648.

5.1.4.3 Burette, de 25 cm³ de capacité, graduée en 0,05 cm³, conformément avec les spécifications générales données dans l'ISO 385.

5.1.4.4 Bécher, de 250 cm³ de capacité, conformément avec les spécifications données dans l'ISO 3819.

5.1.4.5 Bain thermostaté, pouvant être maintenu à (55 ± 2) °C.

5.1.4.6 Chronomètre.

5.1.4.7 Agitateur magnétique.

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

5.1.4.9 Balance analytique, précise à ± 0,1 mg.

5.1.5 Mode opératoire

5.1.5.1 Méthode A

5.1.5.1.1 Broyer un 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. Le transférer dans le bécher (5.1.4.4).

5.1.5.1.2 Ajouter 50 cm³ d'éthanol (5.1.3.1.2) et agiter jusqu'à dissolution. Si nécessaire, chauffer la solution à une température inférieure à 55 °C. Une légère turbidité peut subsister.

5.1.5.1.3 Refroidir à température ambiante. Ajouter 3 gouttes d'indicateur (5.1.3.1.8) et titrer l'amine libre avec de l'acide chlorhydrique à 0,1 mol/dm³ (5.1.3.1.4) jusqu'à virage au bleu-vert (V₁).

5.1.5.1.4 Ajouter 50 cm³ de solution de MBT (5.1.3.2.1) et immédiatement une pipette de 25 cm³ d'acide chlorhydrique à 0,5 mol/dm³ (5.1.3.1.5), exactement mesurée.

5.1.5.1.5 Agiter la solution dans un bain thermostaté (5.1.4.5) maintenu à (55 ± 2) °C pendant exactement 5 min, mesurées au chronomètre (5.1.4.6).

5.1.5.1.6 Effectuer le titrage potentiométrique de l'acide chlorhydrique en excès avec la solution d'hydroxyde de sodium à (5.1.3.1.7). Tout en agitant continuellement, ajouter l'hydroxyde de sodium par incréments de 1 cm³, et enregistrer le potentiel d'équilibre résultant (mV) après chaque ajout. À l'approche du point d'équivalence, ajouter la solution titrée par incréments de 0,1 cm³, enregistrer 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 automatiquement ou manuellement, du potentiel mesuré (mV) fonction du volume, en centimètres cubes, de la solution d'hydroxyde de sodium. À ce point, la dérivée première atteint un maximum alors que la dérivée seconde est nulle (passant d'une valeur positive à une valeur négative). Le point d'équivalence doit être calculé à partir de la dérivée seconde sur l'hypothèse que le passage d'une valeur positive à une valeur négative est en relation linéaire avec l'ajout d'hydroxyde de sodium dans l'intervalle de 0,1 cm³ (V₃) passant par le point d'inflexion.

5.1.5.2 Méthode B

5.1.5.2.1 Broyer un échantillon et peser environ 2 g de poudre à 0,1 mg près. Pour du TBBS, peser environ 1,6 g d'échantillon. Le transférer dans le bûcher (5.1.4.4).

5.1.5.2.2 Ajouter 50 cm³ de la solution éthanol/toluène (5.1.3.3.1) et agiter jusqu'à dissolution. Si nécessaire, chauffer la solution à une température ne dépassant pas 55 °C. Une légère turbidité peut subsister.

5.1.5.2.3 Refroidir à température ambiante. Ajouter 3 gouttes d'indicateur (5.1.3.1.8) et titrer l'amine libre avec l'acide chlorhydrique à 0,1 mol/dm³ (5.1.3.1.4) jusqu'à virage au bleu-vert (V₁).

5.1.5.2.4 Ajouter 50 cm³ de solution de (5.1.3.3.2) et immédiatement une pipette de 25 cm³ d'acide chlorhydrique à 0,5 mol/dm³ (5.1.3.1.5), exactement mesuré.

5.1.5.2.5 Agiter la solution dans un bain thermostaté (5.1.4.5) maintenu à (55 ± 2) °C pendant exactement 5 min, mesurées au chronomètre (5.1.4.6).

5.1.5.2.6 Ajouter 3 gouttes de l'indicateur au bleu de bromophénol (5.1.3.1.8) et titrer l'acide chlorhydrique en excès avec la solution d'hydroxyde de sodium à 0,5 mol/dm³ (5.1.3.1.7) jusqu'au virage au bleu-vert. Puis continuer, goutte à goutte, jusqu'à virage au bleu (V₃).