

---

---

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

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

iTeh Standards  
(<https://standards.iteh.ai>)  
Document Preview

ISO 11236:2017

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/53d78f1b-30cf-46f6-8713-437ca03b6d6b/iso-11236-2017>



iTeh Standards  
(<https://standards.iteh.ai>)  
Document Preview

ISO 11236:2017

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/53d78fb-30cf-46f6-8713-437ca03b6d6b/iso-11236-2017>



**DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT**

© ISO 2017, 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](mailto:copyright@iso.org)  
[www.iso.org](http://www.iso.org)

# Sommaire

Page

<b>Avant-propos</b>	<b>iv</b>
<b>1 Domaine d'application</b>	<b>1</b>
<b>2 Références normatives</b>	<b>1</b>
<b>3 Termes et définitions</b>	<b>1</b>
<b>4 Termes abrégés</b>	<b>2</b>
<b>5 Utilisation et classification</b>	<b>2</b>
<b>6 Échantillonnage et déterminations répétitives</b>	<b>3</b>
<b>7 Détermination de la pureté par chromatographie en phase gazeuse (GC)</b>	<b>3</b>
7.1 Généralités	3
7.2 Interférence	3
7.3 Appareillage	4
7.4 Étalonnage et normalisation	5
7.5 Mode opératoire	5
7.5.1 Préparation de l'échantillon	5
7.5.2 Mode opératoire A	5
7.6 Calcul	10
7.7 Fidélité et biais	10
7.8 Rapport d'essai	10
<b>8 Détermination de la pureté par chromatographie liquide haute performance (HPLC)</b>	<b>11</b>
8.1 Généralité	11
8.2 Appareillage	11
8.3 Réactifs	11
8.4 Mode opératoire	12
8.5 Calculs	14
8.6 Fidélité et biais	14
8.7 Rapport d'essai	14
<b>9 Détermination de la teneur en cendres</b>	<b>15</b>
9.1 Généralités	15
9.2 Appareillage	15
9.3 Mode opératoire	15
9.4 Calcul	16
9.5 Fidélité et biais	16
9.6 Rapport d'essai	16
<b>10 Détermination de la teneur en matières volatiles</b>	<b>16</b>
10.1 Généralités	16
10.2 Appareillage	16
10.3 Préparation de l'échantillon	17
10.4 Mode opératoire	17
10.5 Calcul	17
10.6 Fidélité et biais	17
10.7 Rapport d'essai	17
<b>Annexe A (informative) Fidélité et biais</b>	<b>19</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>22</b>

## 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](http://www.iso.org/directives)).

L'attention est attirée 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](http://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 nature volontaire des normes, 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'Organisation mondiale du commerce (OMC) concernant les obstacles techniques au commerce (OTC), voir le lien suivant: [www.iso.org/avant-propos](http://www.iso.org/avant-propos).

Le présent document a été élaboré 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 deuxième édition annule et remplace la première édition (ISO 11236:2000), qui a fait l'objet d'une révision technique. Elle incorpore également le Rectificatif technique ISO 11236:2000/Cor.1:2006.

Les principales modifications comparées à l'édition précédente sont les suivantes:

- suppression du DTPD (*N,N'*-ditolyl-*p*-phénylènediamine) qui est largement reconnu comme dangereux pour la santé et l'environnement;
- transfert dans une [Annexe A](#) informative de la fidélité et du biais pour la détermination de la pureté par chromatographie en phase gazeuse par le mode opératoire A, pour la détermination du taux de cendre et pour la détermination de la teneur en matières volatiles;
- ajout d'une Bibliographie.

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

**AVERTISSEMENT** — Il convient que l'utilisateur du présent document connaisse bien les pratiques courantes de laboratoire. Le présent document 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

Le présent document s'applique à une variété d'agents protecteurs du type *p*-phénylènediamine (PPDs) 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.

Le présent document spécifie les méthodes d'essai les plus significatives pour évaluer la pureté des PPDs de production, et de ce fait leur aptitude à l'emploi dans le caoutchouc. Elles sont spécifiées comme suit dans le présent document:

- détermination de la pureté par chromatographie en phase gazeuse (GC);
- détermination de la pureté par chromatographie liquide haute performance (HPLC);
- détermination de la teneur en cendres;
- détermination de la teneur en matières volatiles.

## 2 Références normatives

Les documents suivants cités dans le texte constituent, pour tout ou partie de leur contenu, des exigences 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 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.

L'ISO et l'IEC tiennent à jour des bases de données terminologiques destinées à être utilisées en normalisation, consultables aux adresses suivantes:

- IEC Electropedia: disponible à l'adresse <http://www.electropedia.org/>
- ISO Online browsing platform: disponible à l'adresse <http://www.iso.org/obp>

### 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 1 à l'article: La prise d'essai doit être représentative de l'échantillon de lot.

## 4 Termes abrégés

PPDs agents protecteurs du type *p*-phénylènediamine substitués

Les abréviations suivantes, issues de l'ISO 6472, sont utilisées dans le texte.

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

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

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

## 5 Utilisation et classification

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

Bien que tous les PPDs présentent des caractéristiques similaires au niveau des performances, 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 PPDs sont classés selon les trois types suivants:

a) Type I: PPD *N,N'*-dialkyl (voir [Figure 1](#))

R et R' sont des groupes alkyl secondaires, généralement avec C<sub>6</sub>, ou plus. Ces produits sont généralement liquides aux conditions ambiantes et sont composés pour la plus grande part (>90 %) d'un seul constituant chimique.

b) 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).

c) 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 PPDs est généralement solide aux conditions ambiantes.

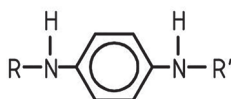
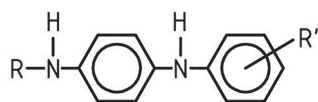
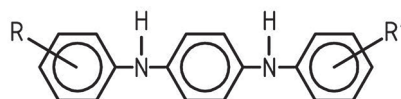


Figure 1 — Type I: *p*-phénylènediamines *N,N'*-dialkyl



**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.

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

### 7.1 Généralités

La méthode a pour objet d'évaluer la pureté relative des PPD de production en déterminant la pureté des PPDs 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 en [7.3.2](#).

### 7.3 Appareillage

#### 7.3.1 Chromatographe en phase gazeuse.

##### 7.3.1.1 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.

Bien qu'il soit 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. Cela 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.

##### 7.3.1.2 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 être supérieur à 3 µV.

#### 7.3.2 Colonnes de chromatographie en phase gazeuse.

##### 7.3.2.1 Mode opératoire A

Utiliser une colonne en verre des dimensions suivantes: 1,8 m', 4 mm de diamètre extérieur ' 4 mm de diamètre intérieur. La colonne en verre doit être remplie avec 10 % de méthylsilicone liquide (100 %) sur un support de diatomite lavé à l'acide et silanisé de 0,15/0,08 mm (maille 80/100).

Conditionner la colonne à un débit d'hélium d'environ 20 cm<sup>3</sup>/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 avec le détecteur débranché.

Lorsqu'une colonne à remplissage est utilisée, 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,  $N$ , est déterminé par la [Formule \(1\)](#).

$$N = 5,5 \left[ \frac{X(R)}{Y(0,5)} \right]^2 \quad (1)$$

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), en mm;

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

### 7.3.2.2 Mode opératoire B

Utiliser une des colonnes suivantes:

- 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 d'acquisition de données.

Utiliser un intégrateur/système d'acquisition de données 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**, capacité de 10 cm<sup>3</sup>, répondant 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 pertinent).

## 7.4 Étalonnage et normalisation

Les chromatogrammes obtenus à partir des antidégredants de type PPDs 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, broyer les échantillons de lot du PPDs avec un mortier et un pilon avant de peser la prise d'essai. Dans le cas de PPDs liquides, susceptibles de présenter un fractionnement dû à une cristallisation partielle, dissoudre l'échantillon de lot, en remuant de temps en temps, avant de peser la prise d'essai. Il convient de veiller à ce que l'échantillon ne se décompose pas pendant le processus. Par exemple, dans le cas du 6PPD, il est recommandé de dissoudre l'échantillon dans une étuve à une température comprise entre 50 °C et 60 °C.

### 7.5.2 Mode opératoire A

**7.5.2.1** Utiliser les conditions chromatographiques suivantes:

- Débit d'hélium 50 cm<sup>3</sup>/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 cm<sup>3</sup>, diluer jusqu'au volume avec du chlorure de méthylène et bien agiter pour dissoudre.

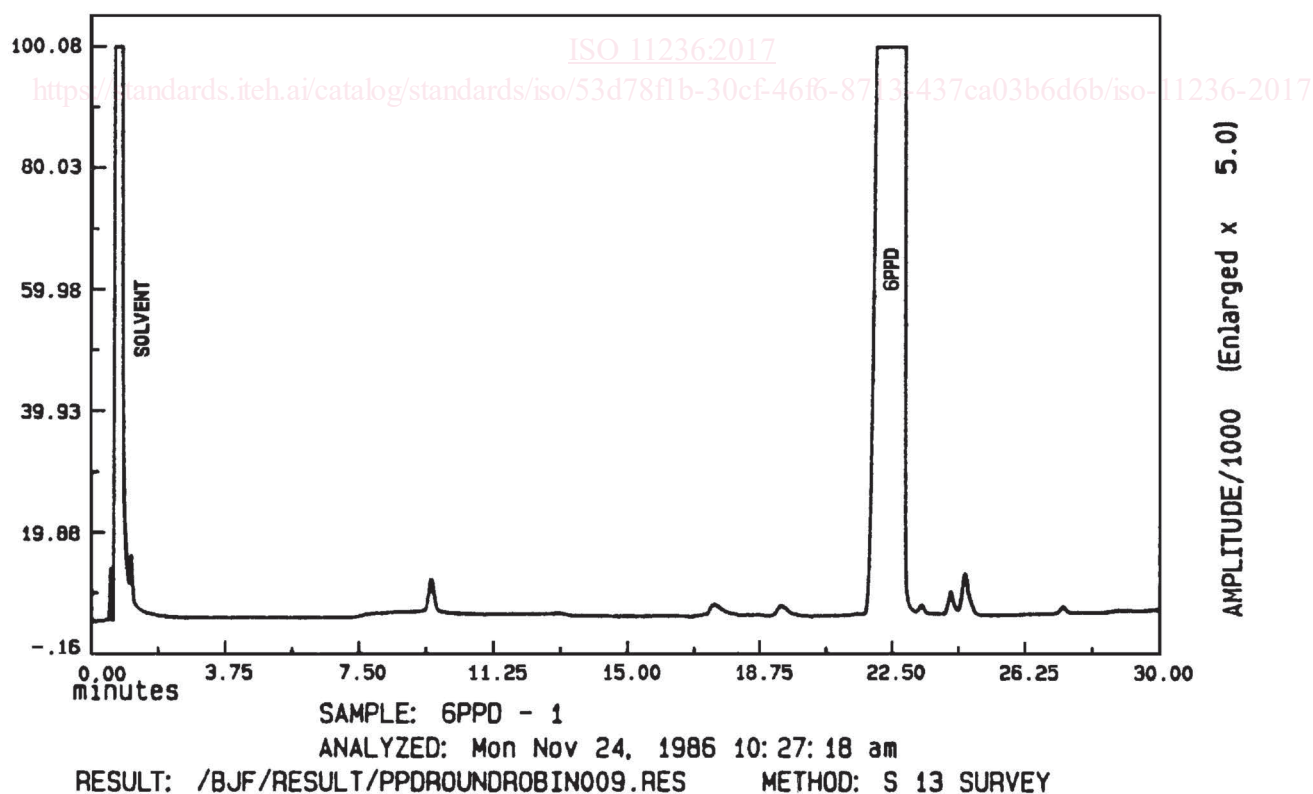
**7.5.2.3** Lorsque l'instrument s'est stabilisé aux conditions initiales décrites ci-dessus, injecter 5,0 mm<sup>3</sup> (μl) de la solution de l'échantillon (voir 7.5.2.2) et lancer le programme de montée en température et de collecte des données.

La taille de l'échantillon et les débits du gaz vecteur doivent être ajustés en fonction de la section de la colonne utilisée. Par exemple, si une colonne de diamètre nominal extérieur de 3,2 mm (diamètre intérieur de 1,87 mm) est utilisée 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  $(3,54/1,87)^2$ , qui est égal à 3,6. Alors, la taille de l'échantillon et le débit d'hélium doivent être réduits en fonction de ce facteur, c'est-à-dire une taille d'échantillon de 5/3,6 ou de 1,4 mm<sup>3</sup> (μl) et un débit de 50/3,6 ou de 14 cm<sup>3</sup>/min.

**7.5.2.4** Lorsque l'essai est fini, examiner l'aspect et l'identification du pic suivant le chromatogramme et les données de sortie (voir Figure 4).

**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 et 77PD sont représentés dans les Figures 4 a) à 4 c), respectivement.



a) 6PPD