

ISO/TC 45/SC 3

~~Date: 2017-08~~

ISO 11236:2017(F)

ISO/TC 45/SC 3/GT

Secrétariat: AFNOR

Deleted: Date: 2017-04-27
ISO/FDIS 11236:2017(F)

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

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

Deleted: Ingrédients de mélange du caoutchouc — Antidéggradants du type p-phénylènediamine (PPDs) — Méthodes d'essai
Rubber compounding ingredients — P-Phenylenediamine antidegradants (PPDs) — Test methods

iteh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 11236:2017

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

Type du document: Norme internationale
Sous-type du document:
Stade du document: (50) Approbation
Langue du document: F

D:\temp\macroserver\DOC2PDFRGB\DOC2PDFRGB.lacroix@CLACROIX_7\C070404f_trackchanges.doc STD Version 2.5a

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 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).

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.

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.

Deleted:

Deleted:

Deleted:

Field Code Changed

Deleted: appelée

Deleted: www.iso.org/brevets

Deleted: www.iso.org/iso/fr/avant-propos.html

Deleted: avec les modifications suivantes:

Deleted: Elle incorpore également le Corrigendum technique ISO 11236:2000/Cor 1: 2006.¶
.....Section Break (Next Page).....
Ingrédients de mélange du caoutchouc — Antidéggradants du type *p*-phénylènediamine (PPDs) — Méthodes d'essai¶

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 11236:2017(F)

— 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 C₆, 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.

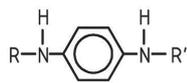


Figure 1 — Type I: *p*-phénylènediamines *N,N'*-dialkyl

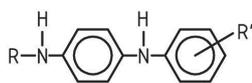


Figure 2 — Type II: *p*-phénylènediamines *N*-alkyl-*N'*-aryl

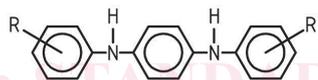


Figure 3 — Type III: *p*-phénylènediamines *N,N'*-diaryl

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.

ISO 11236:2017(F)

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.

Deleted: dans le

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 μ V 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 μ V.

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 cm³/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).

Deleted: (TP)

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

Deleted: $TP = 5,5 \left[\frac{X(R)}{Y(0,5)} \right]^2$

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 cm³, 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 antidégradants 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 cm³/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 cm³, diluer jusqu'au volume avec du chlorure de méthylène et bien agiter pour dissoudre.

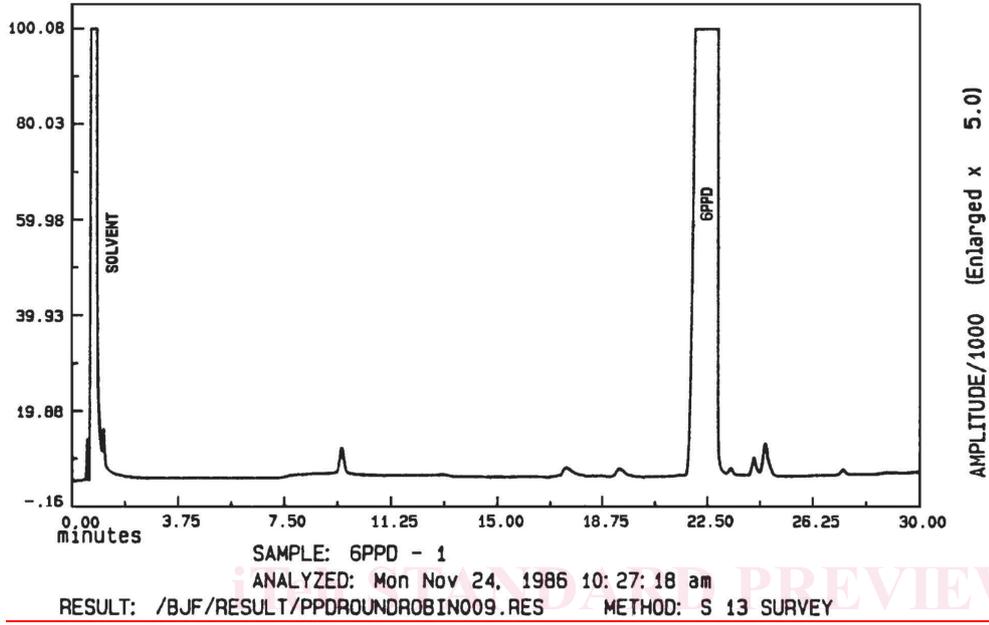
7.5.2.3 Lorsque l'instrument s'est stabilisé aux conditions initiales décrites ci-dessus, injecter 5,0 mm³ (μl) de la solution de l'échantillon (voir 7.5.2.2) et lancer le programme de montée en température et de collecte des données.

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 mm³ (μl) et un débit de 50/3,6 ou de 14 cm³/min.

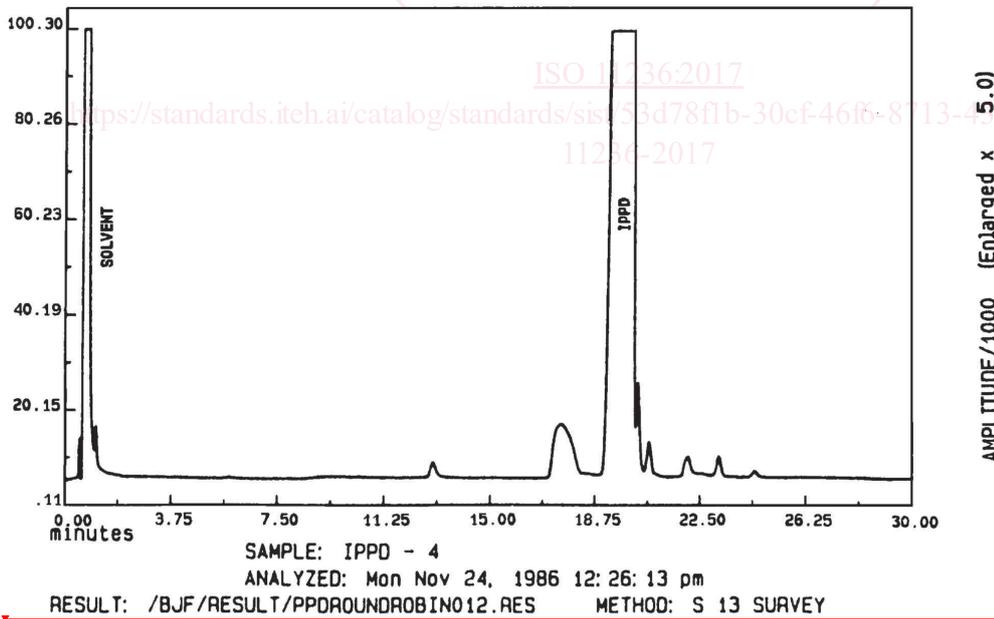
7.5.2.4 Lorsque l'essai est fini, examiner l'aspect et l'identification du pic suivant le chromatogramme et les données de sortie (voir Figure 4).

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.

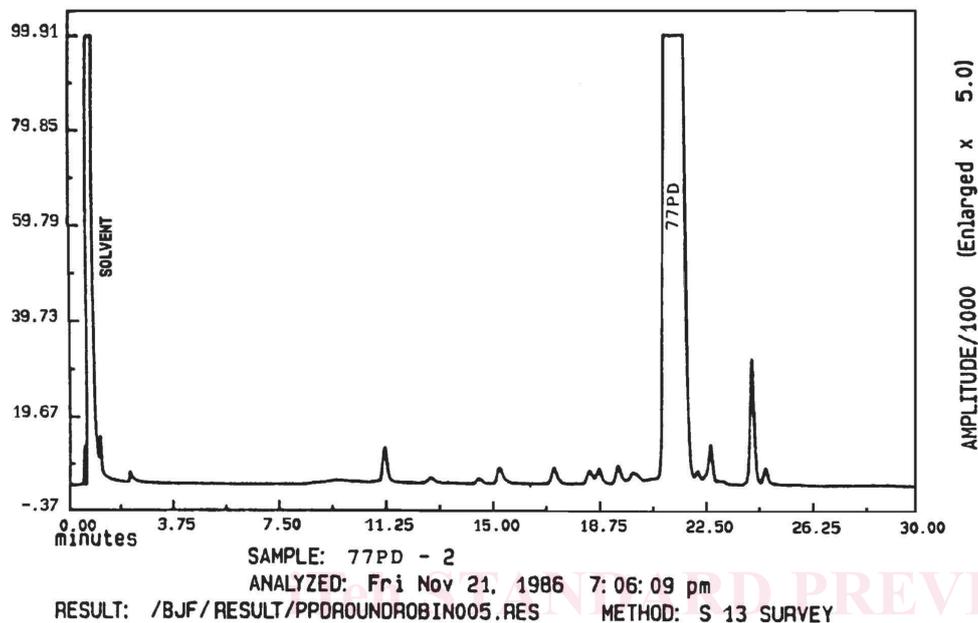


a) 6PPD



b) IPPD

Deleted: ¶



c) 77PD

Figure 4 — Chromatogrammes obtenus en utilisant le mode opératoire A

7.5.3 Mode opératoire B

7.5.3.1 Les conditions de fonctionnement suggérées pour l'analyse réalisée en utilisant une colonne capillaire sont données dans le Tableau 1. La colonne 1 est une colonne capillaire normale et la colonne 2 est une colonne de grand diamètre (megabore).

Tableau 1 — Conditions chromatographiques pour le mode opératoire B

	Colonne 1	Colonne 2
Taille de la colonne	30 m × 0,25 mm	15 m × 0,53 mm
Phase stationnaire	Méthylsilicone greffé	Phénylsilicone à 5 % greffé
Épaisseur du film	0,25 µm	3,0 µm
Gaz vecteur	Hélium	Hélium
Vitesse linéaire à 100 °C	0,34 m/s	NA
Débit	1,0 cm ³ /min	30 cm ³ /min
Pression en tête, manomètre	60 kPa	NA
Détecteur	FID	FID
Température du détecteur	300 °C	300 °C
Température à l'orifice d'injection	300 °C	Contrôlée par l'étuve
Débit d'hydrogène ^a	30 cm ³ /min	30 cm ³ /min

Deleted:

Deleted:

Débit d'air ^a	300 cm ³ /min	300 cm ³ /min	
Gaz d'appoint	Azote ou hélium	Azote ou hélium	
Débit du gaz d'appoint ^a	29 cm ³ /min	10 cm ³ /min	
Rapport de division	180:1	Sans division	
Programme de montée en température de la colonne		Rampe A	Rampe B
Température initiale	42 °C	35 °C	240 °C
Vitesse du programme	9 °C/min	15 °C/min	8 °C/min
Température finale	300 °C	240 °C	290 °C
Temps à la température finale	22 min	3 min	17 min
Volume d'injection	0,4 mm ³ (μl)	1 mm ³ (μl)	
Solvant	Chlorure de méthylène	Chlorure de méthylène	
Concentration de la prise d'essai	10 mg/cm ³	3 mg/cm ³	
^a Consulter le manuel du fabricant pour connaître les débits optimaux des différents instruments.			

7.5.3.2 Préparer la prise d'essai conformément au Tableau 1.

7.5.3.3 Lorsque l'instrument s'est stabilisé aux conditions initiales données dans le Tableau 1, injecter la quantité indiquée de la prise d'essai diluée et démarrer immédiatement l'enregistreur, l'intégrateur et la séquence de programmation de montée en température de la colonne.

7.5.3.4 À l'issue de l'analyse, examiner l'aspect et l'identification du pic suivant le chromatogramme et les données de sortie.

7.5.3.5 Répéter l'essai décrit en 7.5.3.3 sur le même échantillon.

7.5.3.6 Les chromatogrammes types obtenus selon le mode opératoire B réalisé avec une colonne capillaire grand alésage pour 6PPD, IPPD et 77PD sont représentés dans les Figures 5 a) à 5 c), respectivement.