

---

---

**Caoutchouc vulcanisés —  
Détermination des agents de  
protection par chromatographie en  
phase liquide à haute performance**

*Vulcanized rubbers — Determination of antidegradants by high-performance liquid chromatography*

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
**(standards.iteh.ai)**

[ISO 23075:2021](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/ed13de97-3631-4d51-8b7d-f3f2f5fa21d0/iso-23075-2021)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/ed13de97-3631-4d51-8b7d-f3f2f5fa21d0/iso-23075-2021>



**iTeh STANDARD PREVIEW**  
**(standards.iteh.ai)**

ISO 23075:2021

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/ed13de97-3631-4d51-8b7d-f3f2f5fa21d0/iso-23075-2021>



**DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT**

© ISO 2021

Tous droits réservés. Sauf prescription différente ou nécessité dans le contexte de sa mise en œuvre, 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, ou la diffusion sur l'internet ou sur un intranet, sans autorisation écrite préalable. Une autorisation peut être demandée à l'ISO à l'adresse ci-après ou au comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office

Case postale 401 • Ch. de Blandonnet 8

CH-1214 Vernier, Genève

Tél.: +41 22 749 01 11

E-mail: [copyright@iso.org](mailto:copyright@iso.org)

Web: [www.iso.org](http://www.iso.org)

Publié en Suisse

## Sommaire

Page

Avant-propos.....	iv
<b>1</b> <b>Domaine d'application</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b> <b>Références normatives</b> .....	<b>1</b>
<b>3</b> <b>Termes et définitions</b> .....	<b>1</b>
<b>4</b> <b>Principe</b> .....	<b>2</b>
<b>5</b> <b>Produits chimique</b> .....	<b>2</b>
<b>6</b> <b>Appareillage</b> .....	<b>2</b>
<b>7</b> <b>Conditions chromatographiques</b> .....	<b>2</b>
<b>8</b> <b>Mode opératoire</b> .....	<b>3</b>
8.1    Préparation de la courbe d'étalonnage.....	3
8.2    Préparation des échantillons.....	3
8.3    Analyse des échantillons.....	4
<b>9</b> <b>Calcul</b> .....	<b>4</b>
<b>10</b> <b>Fidélité</b> .....	<b>4</b>
<b>11</b> <b>Rapport d'essai</b> .....	<b>4</b>
<b>Annexe A</b> (informative) <b>Agents de protection couverts par le présent document</b> .....	<b>5</b>
<b>Annexe B</b> (informative) <b>Étalonnage</b> .....	<b>6</b>
<b>Annexe C</b> (informative) <b>Exemples de chromatogrammes et de spectres UV</b> .....	<b>9</b>
<b>Annexe D</b> (informative) <b>Fidélité</b> .....	<b>15</b>
<b>Bibliographie</b> ..... <a href="https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/ed13de97-3631-4d51-8b7d-f32f5fa21d0/iso-23075-2021">https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/ed13de97-3631-4d51-8b7d-f32f5fa21d0/iso-23075-2021</a>	<b>18</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.

(standards.iteh.ai)

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 [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 2, *Essais et analyses*.

Il convient que l'utilisateur adresse tout retour d'information ou toute question concernant le présent document à l'organisme national de normalisation de son pays. Une liste exhaustive desdits organismes se trouve à l'adresse [www.iso.org/fr/members.html](http://www.iso.org/fr/members.html).

# Caoutchouc vulcanisés — Détermination des agents de protection par chromatographie en phase liquide à haute performance

**AVERTISSEMENT 1** — 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 déterminer l'applicabilité de toute autre restriction.

**AVERTISSEMENT 2** — Certains modes opératoires spécifiés dans le présent document peuvent impliquer l'utilisation ou la génération de substances ou de déchets pouvant représenter un danger environnemental local. Il convient de se référer à la documentation appropriée concernant la manipulation et l'élimination après usage en toute sécurité.

## 1 Domaine d'application

Le présent document décrit un mode opératoire pour la détermination des agents de protection suivants dans les caoutchoucs vulcanisés:

- groupe aminocétone;
- groupe naphtylamine;
- groupe diphenylamine;
- p-phénylènediamine;
- groupe monophénol.

Les groupes d'agents de protection sont énumérés dans le [Tableau A.1](#) avec les noms chimiques, les termes abrégés et les numéros de registre CAS.

Les huiles de dilution, éventuellement présentes, peuvent affecter les résultats.

Pour le poly-2,2,4-triméthyl-1,2-dihydroquinoléine, la méthode fournit uniquement une approximation en raison de sa nature polymérique.

## 2 Références normatives

Le présent document ne contient aucune référence normative.

## 3 Termes et définitions

Aucun terme n'est défini dans le présent document.

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

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

## 4 Principe

Après extraction quantitative à partir du caoutchouc, l'agent de protection est séparé par chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) des autres constituants extraits. Les pics de ses constituants sont détectés et leurs surfaces sont mesurées. Sa concentration dans le caoutchouc est calculée à l'aide d'une courbe d'étalonnage.

**NOTE** Certains agents de protection contiennent plusieurs pics de constituants et le rapport des aires des pics des constituants peut varier en fonction de la source de l'agent de protection. La méthode spécifiée donne des résultats exacts à condition que l'agent de protection de référence et celui à analyser contiennent le même nombre de pics de constituants avec les mêmes rapports d'aires. Des résultats inexacts sont obtenus lorsque cette condition n'est pas satisfaite, l'étendue de l'erreur dépendant de la différence de composition entre les agents de protection de référence et de l'échantillon.

## 5 Produits chimique

**5.1 Eluant A:** mélange à 1:1 (en volume) de méthanol (qualité HPLC) et de solution aqueuse d'acétate d'ammonium (qualité analytique reconnue) à 0,01 mol/l.

**5.2 Eluant B:** méthanol (qualité HPLC).

**5.3 Solvant d'extraction:** mélange à 2:1 (en volume) d'alcool isopropylique (qualité HPLC) et de dichlorométhane (qualité HPLC) ou tout autre solvant approprié.

**5.4 Filtres PTFE à usage unique:** diamètre de 25 mm, porosité de 0,45 µm.

## 6 Appareillage

**6.1 Appareil HPLC,** équipé d'un dispositif d'éluion par gradient, d'un injecteur à boucle fixe de 10 µl, d'un détecteur de longueur d'onde variable de l'ultraviolet au visible (UV-VIS) et d'un système intégrateur-enregistreur.

**6.2 Colonne HPLC,** à phase inversée.

Différentes colonnes peuvent être utilisées à condition d'obtenir une bonne séparation entre les pics des constituants de l'agent de protection et des autres constituants extraits. La méthode a été essayée en utilisant des colonnes à particules de 5 µm. Une colonne RP C18 (150 mm × 4,6 mm) est généralement appropriée. Toutefois, il peut être nécessaire de modifier le programme d'éluion lors de l'utilisation de colonnes différentes de celles décrites dans le présent document.

**6.3 Bain à ultrasons,** généralement de capacité d'environ 2 l, fonctionnant à une fréquence de 47,6 kHz ± 10 %.

Il est possible d'utiliser un bain à ultrasons de capacité et de fréquence de fonctionnement différentes à condition que l'extraction de l'agent de protection soit complète.

**6.4 balance analytique,** capable de peser à 0,01 mg près.

## 7 Conditions chromatographiques

**7.1 Pompe A:** Eluant A (5.1).

**7.2 Pompe B:** Eluant B (5.2).

**7.3 Débit:** 1,0 ml/min.

**7.4 température de la colonne:** 40 °C.

**7.5 Volume d'injection:** 10 µl.

**7.6 Longueur d'onde du détecteur:**

- groupe aminocétone: 235 nm;
- tous les autres agents de protection: 290 nm.

**7.7 Programme d'élution.**

Durée min	Eluant A %	Eluant B %
0	100	0
20	0	100
40	0	100
50	100	0
55	Fin	

**ITeH STANDARD PREVIEW**  
(standards.iteh.ai)

## 8 Mode opératoire

### 8.1 Préparation de la courbe d'étalonnage

Préparer les solutions étalons, par exemple à partir de  $2 \times 10^{-4}$  mol/l à  $10^{-3}$  mol/l (voir [Tableau B.1](#)).

La plage de concentration doit être adaptée en fonction de la limite de quantification demandée.

La courbe d'étalonnage est obtenue en traçant l'aire du pic en fonction de la concentration initiale de l'agent de protection (voir des exemples dans les [Figures B.1](#) et [B.2](#)).

Vérifier que la courbe d'étalonnage est linéaire et que le coefficient de détermination  $r^2$  est supérieur à 0,99.

Répéter les injections deux fois et enregistrer la moyenne des deux valeurs.

NOTE Une association d'étalonnage d'agents de protection peut être utilisée.

### 8.2 Préparation des échantillons

**8.2.1** Découper environ 1 g en petits morceaux d'environ 2 mm carrés.

**8.2.2** Peser, à 0,1 mg près, environ 200 mg de ces petits morceaux et placer chaque prise d'essai dans un flacon de 20 ml.

**8.2.3** À l'aide d'une pipette, ajouter exactement 10 ml de solvant d'extraction ([5.3](#)) et boucher le flacon.

**8.2.4** Procéder à l'extraction dans le bain à ultrasons ([6.3](#)) pendant 3 h à une température maximale de 30 °C.

Si la température du bain dépasse 30 °C, le flacon peut se casser. Il est donc nécessaire d'ajouter périodiquement de l'eau froide dans le bain au cours de l'extraction, ou d'utiliser un système de refroidissement, afin de maintenir le bain en dessous de 30 °C.

## ISO 23075:2021(F)

Filtrer avec le filtre PTFE (5.4).

Les essais doivent être effectués en double. Deux prises d'essai par échantillon sont extraites.

### 8.3 Analyse des échantillons

**8.3.1** Filtrer à 0,45 µm et injecter dans la colonne HPLC (6.2) un volume de 10 µl de l'extrait d'échantillon de caoutchouc préparé en 8.2 et éluer conformément au programme donné en 7.7.

Répéter les injections deux fois et enregistrer la moyenne des deux valeurs.

**8.3.2** Relever les aires des pics de l'agent de protection de l'échantillon. Pour des exemples de chromatogrammes et de spectres UV, voir l'Annexe C.

## 9 Calcul

La concentration de l'agent de protection dans l'échantillon ( $W$ , en %) doit être calculée à l'aide de la Formule (1), de l'équation de la courbe d'étalonnage et de l'aire de l'agent de protection obtenue pour l'éprouvette:

$$W = (C \times V \times M \times 100) / m \quad (1)$$

où

$C$  est la concentration de l'agent de protection en mol/l obtenue par HPLC;

$V$  est le volume de la solution obtenue, en l;

$M$  est la masse molaire de l'agent de protection, en g/mol;

$m$  est la masse de l'éprouvette, en g.

Enregistrer la moyenne des deux résultats.

## 10 Fidélité

Voir l'Annexe D.

## 11 Rapport d'essai

Le rapport d'essai doit contenir les informations suivantes:

- une description complète du produit soumis à essai et son origine;
- une référence à la méthode d'essai utilisée, c'est-à-dire la référence du présent document (ISO 23075:2021);
- détails de tout mode opératoire non spécifié dans le présent document;
- résultats d'essai, c'est-à-dire la concentration, en pourcentage, de l'agent de protection dans l'échantillon;
- la date de l'essai.



## Annexe A (informative)

### Agents de protection couverts par le présent document

Le [Tableau A.1](#) énumère les noms chimiques, les termes abrégés et les numéros de registre CAS des groupes d'agents de protection couverts par le présent document.

**Tableau A.1 — Noms, termes abrégés et numéros de registre CAS des agents de protection couverts par le présent document**

Groupe	Nom	Termes abrégés (voir ISO 6472)	CAS
<b>Aminocétone</b>	6-éthoxy-1,2-dihydro-2,2,4-triméthylquinoléine	ETMQ	91-53-2
	2,2,4-triméthyle-1,2-dihydroquinoléine polymérisée	TMQ	26780-96-1
<b>Naphtylamine</b>	<i>N</i> -phényl- $\alpha$ -naphtylamine	PAN	90-30-2
	<i>N</i> -phényl- $\beta$ -naphtylamine	PBN	135-88-6
<b>Diphénylamine</b>	condensat acétone-diphénylamine	ADPA	68412-48-6
	4,4'-bis( $\alpha$ , $\alpha$ -diméthylbenzyl)-diphénylamine	CDPA	10081-67-1
	diphénylamine octylée	ODPA	106-67-7
	diphénylamine styrénée	SDPA	68442-68-2
<b><i>p</i>-Phénylènediamine</b>	<i>N</i> -cyclohexyl- <i>N'</i> -phényl- <i>p</i> -phénylènediamine	CPPD	101-87-1
	<i>N,N'</i> -bis(1-méthylheptyl)- <i>p</i> -phénylènediamine	DMHPD	103-96-8
	<i>N,N'</i> -di-2-naphtyl- <i>p</i> -phénylènediamine	DNPD	93-46-9
	<i>N,N'</i> -diphényl- <i>p</i> -phénylènediamine	DPPD	74-31-7
	<i>N</i> -isopropyl- <i>N'</i> -phényl- <i>p</i> -phénylènediamine	IPPD	101-72-4
	<i>N</i> -1,3-diméthylbutyl- <i>N'</i> -phényl- <i>p</i> -phénylènediamine	6PPD	793-24-8
	<i>N</i> -1,4-diméthylpentyl- <i>N'</i> -phényl- <i>p</i> -phénylènediamine	7PPD	3081-01-4
	<i>N,N'</i> -bis(1,4-diméthylepentyl)- <i>p</i> -phénylènediamine	77PD	3081-14-9
	<i>N</i> -(1-méthylheptyl)- <i>N'</i> -phényl- <i>p</i> -phénylènediamine	8PPD	15233-47-3
	<i>N,N'</i> -dioctyle- <i>p</i> -phénylènediamine	88PD	1241-28-7
<b>Monophénol</b>	2,6-di- <i>tert</i> -butyl-4-méthylphénol	BHT	128-37-0
	phénol styréné	SPH	61788-44-1

## Annexe B (informative)

### Étalonnage

Un exemple est donné pour la préparation des solutions étalons de 6PPD de  $2 \times 10^{-4}$  mol/l à  $10^{-3}$  mol/l.

Les solutions sont préparées par dilutions successives d'une solution de 6PPD de  $10^{-3}$  mol/l, obtenue par dissolution de 5,37 mg de 6PPD (masse moléculaire  $M = 268,4$  g/mol), dans 20 ml de mélange 2:1 (en volume) d'isopropanol (qualité HPLC) et de dichlorométhane (qualité HPLC).

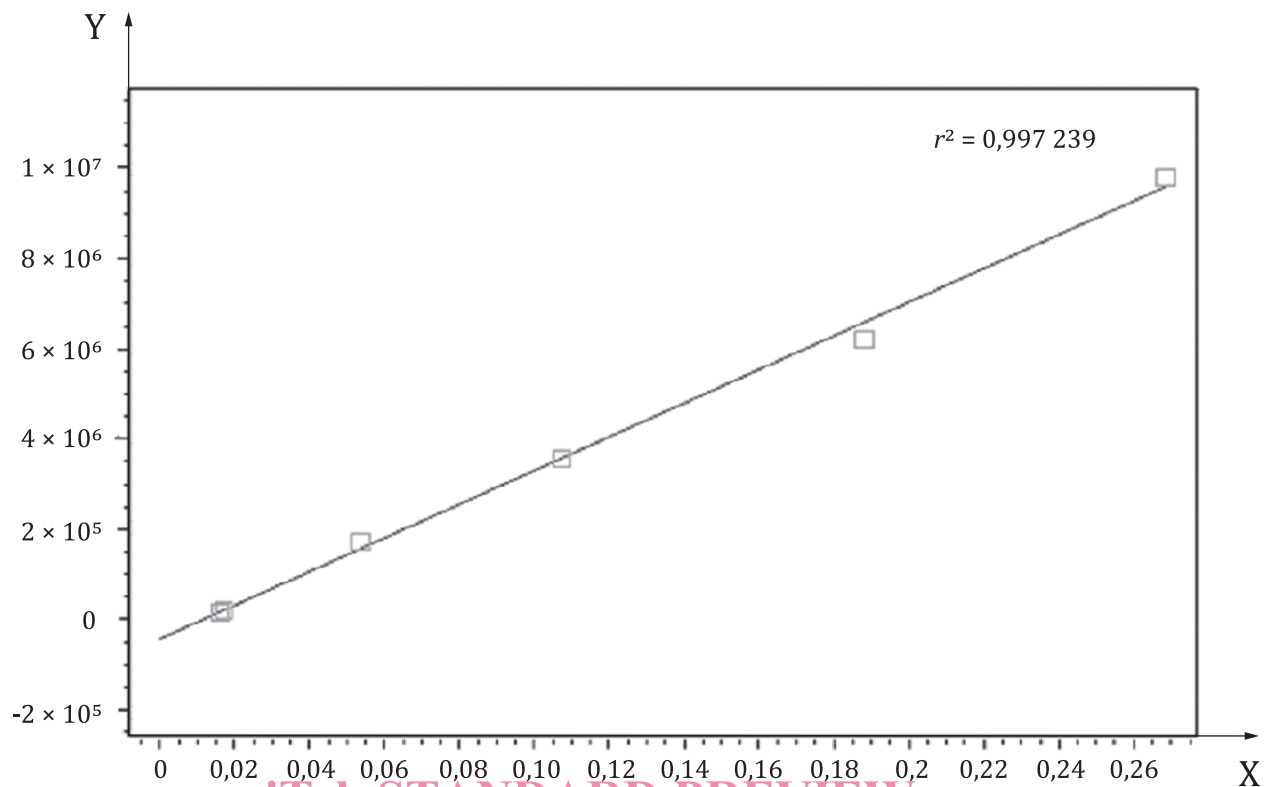
NOTE L'ordre d'injection des solutions étalons est généralement de la moins concentrée à la plus concentrée.

Le [Tableau B.1](#) fournit des informations pour la préparation des solutions étalons de 6PPD. Les [Figures B.1](#) et [B.2](#) donnent des exemples de courbes d'étalonnage de 6PPD et d'ODPA.

**Tableau B.1 — Étapes de préparation des solutions étalons 6PPD pour la plage d'étalonnage**

Solutions	Concentration en 6PPD (mol/l)
10 ml de solution $10^{-3}$ mol/l	$1 \times 10^{-3}$
7 ml de solution $10^{-3}$ mol/l, puis compléter jusqu'à 10 ml d'isopropanol:dichlorométhane 2:1	$7 \times 10^{-4}$
4 ml de solution $10^{-3}$ mol/l, puis compléter jusqu'à 10 ml d'isopropanol:dichlorométhane 2:1	$4 \times 10^{-4}$
2 ml de solution $10^{-3}$ mol/l, puis compléter jusqu'à 10 ml d'isopropanol:dichlorométhane 2:1	$2 \times 10^{-4}$

Le volume injecté est 10  $\mu$ l.



**Légende**

X quantité

Y aire

iTeh STANDARD PREVIEW  
(standards.iteh.ai)

ISO 23075:2021

Figure B.1 — Exemple de courbe d'étalonnage pour le 6PPD