
**Ingrédients de mélange du
caoutchouc — Noir de carbone
— Détermination de la surface
spécifique par méthodes par
adsorption d'azote — Modes
opératoires à un point de mesure**

iTeh STANDARD PREVIEW

(standards.iteh.ai)

*Rubber compounding ingredients — Carbon black — Determination
of specific surface area by nitrogen adsorption methods — Single-
point procedures*

ISO 4652:2020

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5228f9f3-becc-4dea-aa46-6ccde38b03b1/iso-4652-2020>



iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

ISO 4652:2020

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5228f9b3-becc-4dea-aa46-6ccde38b03b1/iso-4652-2020>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2020

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

Web: www.iso.org

Publié en Suisse

Sommaire

Page

Avant-propos.....	iv
Introduction.....	v
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Termes et définitions	1
4 Méthode A: Méthode automatique par chromatographie en phase gazeuse (méthode du gaz vecteur)	1
4.1 Principe.....	1
4.2 Appareillage.....	2
4.3 Réactifs.....	3
4.4 Préparation d'une prise d'essai.....	3
4.5 Dégazage de l'échantillon.....	3
4.6 Mode opératoire de mesurage.....	4
4.7 Validation.....	4
4.8 Expression des résultats.....	5
4.8.1 Résultats sans correction.....	5
4.8.2 Résultats avec correction.....	5
4.9 Correction par la surface de l'azote multipoints (facultatif).....	6
4.10 Rapport d'essai.....	6
5 Méthode B: Méthode volumétrique automatique	6
5.1 Principe.....	6
5.2 Appareillage.....	6
5.3 Réactifs.....	8
5.4 Préparation de l'appareil de mesure automatique de l'adsorption volumétrique.....	8
5.5 Dégazage de l'échantillon.....	9
5.5.1 Généralités.....	9
5.5.2 Méthode d'aspiration par le vide.....	9
5.5.3 Méthode avec débit de gaz de purge.....	9
5.6 Mode opératoire de mesurage.....	10
5.7 Validation avec le SRB.....	10
5.8 Expression des résultats.....	10
5.9 Correction par la surface d'azote multipoints (facultatif).....	10
5.10 Rapport d'essai.....	10
6 Fidélité	11
Annexe A (informative) Correction par la surface par adsorption d'azote par méthode multipoints	12
Annexe B (informative) Fidélité	13
Bibliographie	15

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 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 troisième édition annule et remplace la seconde édition (ISO 4652:2012), qui a fait l'objet d'une révision technique. Les principales modifications par rapport à l'édition précédente sont les suivantes:

- l'ancienne méthode A a été mise à jour en tant que méthode volumétrique automatique (méthode B);
- l'ancienne méthode B a été supprimée;
- les anciennes méthodes C et D ont été mises à jour en tant que méthode par chromatographie en phase gazeuse automatique (méthode A);
- le 4.4 a été clarifié;
- une [Annexe B](#) sur les données de fidélité a été ajoutée.

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.

Introduction

La surface spécifique du noir de carbone est un élément important qui catégorise le type de noir de carbone. Dans le présent document, l'adsorption d'azote à la pression relative de 0,3 est mesurée pour déterminer la surface spécifique (la méthode en un point). La méthode en un point peut être une alternative raisonnable pour la gestion de processus et la gestion du transport après des essais avec la méthode multipoints de l'ISO 18852, car le temps de mesure est plus court et l'amplitude relative de la surface spécifique entre les échantillons est maintenue.

La méthode multipoint détermine la surface spécifique sur la base de la quantité de monocouche d'azote adsorbée (V_m) qui est dérivée de la [Formule \(1\)](#):

$$V_m = 1/(M+B) \quad (1)$$

où

M est la pente de la transformée BET (voir l'ISO 9277);

B est le point d'interception de la transformée BET (voir l'ISO 9277),

La méthode à point unique simplifie cette technique en prenant l'interception (B) pour zéro et en calculant la pente (M) avec la droite reliant l'origine et le point à la pression relative de 0,3. Par conséquent, la quantité de monocouche et la surface spécifique déterminée par la méthode à point unique sont toujours inférieures à celles déterminées par la méthode à points multiples.

Bien que la plus grande partie des opérations se fasse automatiquement, il convient que l'opérateur connaisse le fonctionnement et suive le manuel d'instructions.

ISO 4652:2020

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5228f9b3-becc-4dea-aa46-6ccde38b03b1/iso-4652-2020>

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 4652:2020

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5228f9f3-becc-4dea-aa46-6ccde38b03b1/iso-4652-2020>

Ingrédients de mélange du caoutchouc — Noir de carbone — Détermination de la surface spécifique par méthodes par adsorption d'azote — Modes opératoires à un point de mesure

AVERTISSEMENT — Il convient que les utilisateurs du présent document connaissent 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.

1 Domaine d'application

Le présent document spécifie deux méthodes pour la détermination de la surface spécifique des types et qualités de noirs de carbone utilisés dans l'industrie du caoutchouc:

- méthode A: méthode par chromatographie en phase gazeuse (méthode du gaz vecteur) automatique;
- méthode B: méthode volumétrique automatique.

Les deux méthodes peuvent donner des résultats légèrement différents. La procédure de dégazage diffère entre la méthode A et la méthode B, et il est important d'envisager la possibilité de corriger les résultats en utilisant des noirs industriels de référence.

Les résultats peuvent également différer de ceux obtenus à l'aide de la méthode multipoint spécifiée dans l'ISO 18852, qui est la méthode préférentielle.

Ces méthodes ne s'appliquent pas aux noirs de carbone poreux.

2 Références normatives

Il n'y a aucune référence normative dans le présent document.

3 Termes et définitions

Il n'y a aucun terme et définition 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 Méthode A: Méthode automatique par chromatographie en phase gazeuse (méthode du gaz vecteur)

4.1 Principe

Le mélange gazeux d'hélium et d'azote (fraction volumique 70 % et 30 % respectivement) est dosé dans l'échantillon dégazé à la température de l'azote liquide. L'azote contenu dans le mélange gazeux est adsorbé à la surface d'une prise d'essai de noir de carbone, de sorte que la composition du gaz change. L'azote est ensuite désorbé en réchauffant la prise d'essai et le rapport du mélange gazeux change à

nouveau. Comme la conductivité thermique varie en fonction de la concentration du mélange gazeux, il est possible de déterminer la quantité d'azote absorbée à l'aide du détecteur de conductivité thermique (TCD) du système. Presque toutes les opérations sont effectuées automatiquement.

4.2 Appareillage

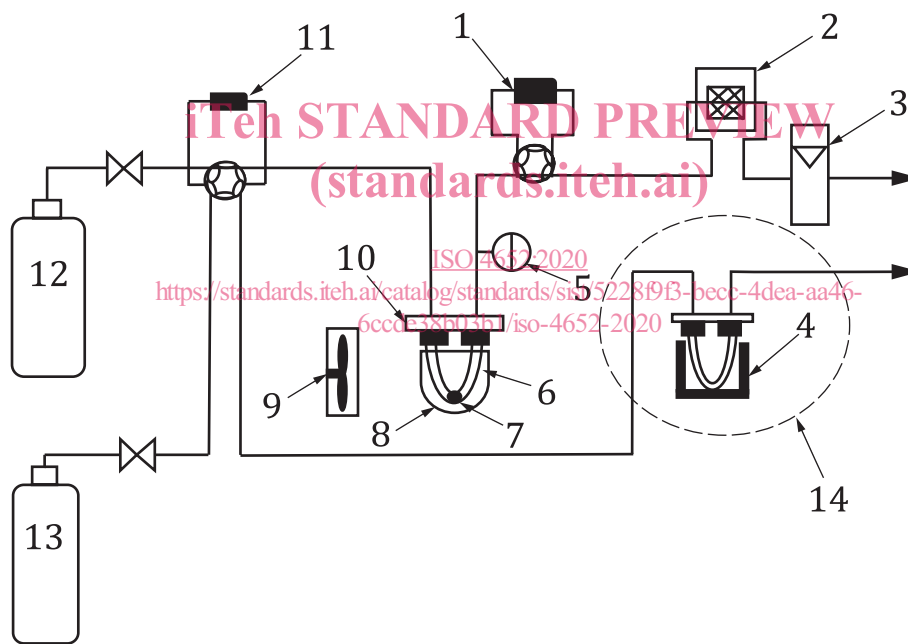
4.2.1 Système automatique de mesure de surface spécifique par chromatographie en phase gazeuse, comprenant un détecteur de conductivité thermique ainsi que les dispositifs suivants.

- Vase de Dewar, pour l'azote liquide, d'une taille permettant de contenir l'azote liquide et capable de maintenir la cellule d'adsorption refroidie pendant une durée prédéterminée.

AVERTISSEMENT — Prendre des précautions. Il convient de porter des gants et des lunettes de sécurité car la température de l'azote liquide est de -196 °C .

- Dispositif de chauffage, capable de maintenir une température de $300\text{ °C} \pm 10\text{ °C}$, pour le dégazage de la prise d'essai.
- Soufflerie.

Un exemple est représenté à la [Figure 1](#).



Légende

- | | |
|---------------------------------------|--|
| 1 tampon | 8 vase de Dewar |
| 2 détecteur de conductivité thermique | 9 ventilateur |
| 3 débitmètre | 10 connecteur |
| 4 dispositif de chauffage | 11 boucle d'étalonnage |
| 5 manomètre | 12 bouteille de mélange de gaz |
| 6 cellule d'adsorption (tube à essai) | 13 bouteille d'azote |
| 7 échantillon | 14 support de dégazage pour la prise d'essai |

Figure 1 — Appareillage pour la chromatographie en phase gazeuse automatique

4.2.2 Tubes à essais, tube en forme de U, en verre résistant à la chaleur, d'une taille adaptée au système de mesure automatique de la surface spécifique en chromatographie en phase gazeuse utilisé.

4.2.3 Régulateurs de pression, pour le mélange hélium-azote (4.3.1) et l'azote (4.3.2).

4.2.4 Balance analytique, précise à 0,1 mg.

4.2.5 Ecouvillon.

4.3 Réactifs

4.3.1 Mélange gazeux hélium-azote.

Le rapport de mélange en volume de l'hélium et de l'azote est de 7:3, et il est conservé dans un récipient sous pression.

4.3.2 Azote, de pureté supérieure à 99,999 5 %.

4.3.3 Noir industriel de référence.

4.4 Préparation d'une prise d'essai

Les granules de noir de carbone peuvent ne pas être broyés. Le noir de carbone non agité et non granulé peut être densifié si souhaité.

Préparer une prise d'essai en pesant grossièrement la masse de la prise d'essai donnée dans le [Tableau 1](#). Si la surface spécifique approximative de l'échantillon n'est pas connue, un essai préliminaire peut être effectué pour déterminer la masse de la prise d'essai. La masse finale de la prise d'essai à utiliser pour le calcul est pesée et déterminée aux [4.6.7](#), [5.5.2.2](#) et [5.5.3.5](#) de chaque mode opératoire.

NOTE En général, une bonne fidélité est obtenue lorsque la masse de la prise d'essai correspond à la surface spécifique comprise entre 10 m² et 20 m² comme indiqué dans le [Tableau 1](#).

Tableau 1 — Masses recommandées pour les prises d'essai

Série de noirs de carbone	Surface spécifique m ² /g	Masse de la prise d'essai g
Classe supérieure à N100	>200	0,05
N100	120 à 150	0,08 à 0,14
N200	100 à 120	0,1 à 0,16
N300	70 à 100	0,14 à 0,20
N500	40 à 60	0,25 à 0,33
N600	25 à 40	0,4 à 0,5
N700–N900	10 à 25	1,0

4.5 Dégazage de l'échantillon

4.5.1 Pour déterminer la surface spécifique, il est nécessaire de dégazer les molécules contaminantes adsorbées à la surface de l'échantillon avant la mesure. Connecter un tube à essais vide au support de dégazage. Après introduction de l'azote gazeux dans le tube à essais, le tube est retiré du support et rapidement fermé hermétiquement par un couvercle ou une vanne, et la masse en grammes (m_1) est enregistrée à 0,1 mg près.

4.5.2 Mettre la prise d'essai préparée (voir [4.4](#)) dans la cellule d'adsorption. Faire tomber l'échantillon qui adhère à la paroi de la cellule dans le fond à l'aide de l'écouvillon.

4.5.3 Le tube à essais avec l'échantillon (4.5.2) est relié au support de dégazage, et l'azote est introduit au débit approprié (de façon à ne pas disperser l'échantillon).

4.5.4 Pendant l'introduction du gaz, chauffer l'échantillon à $300\text{ °C} \pm 10\text{ °C}$ pendant 15 min, puis le laisser refroidir à la température ambiante pour terminer le dégazage.

4.6 Mode opératoire de mesurage

4.6.1 Après avoir paramétré le tube à essais dégazé sur l'unité de mesure et distribué le mélange gazeux hélium-azote (4.3.1), s'assurer que la ligne de base du détecteur de conductivité thermique est stable. Régler la ligne de base à zéro.

4.6.2 Après avoir fait circuler le mélange gazeux hélium-azote pendant quelques minutes, le détecteur de conductivité thermique est mis en marche.

4.6.3 Refroidir le tube à essais avec l'échantillon dans l'azote liquide du vase de Dewar.

4.6.4 La ligne de base du détecteur de conductivité thermique devient stable lorsque l'adsorption est terminée. Retirer le tube à essais de l'azote liquide et le réchauffer à température ambiante à l'aide de la soufflerie.

Pour fonctionner efficacement, le dégazage de la prise d'essai suivante peut être effectué en parallèle avec le processus d'adsorption et de désorption.

4.6.5 L'aire du pic de la désorption est mémorisée dans l'appareil ou dans l'ordinateur.

4.6.6 Etalonner le détecteur de conductivité thermique pour la prise d'essai suivante.

L'étalonnage est destiné à introduire un volume connu d'azote gazeux, une méthode d'utilisation d'une seringue et d'une boucle d'étalonnage testée en volume. Dans les deux cas, de l'azote de haute pureté est utilisé après la mesure de désorption. L'étalonnage est effectué pour chaque mesure, mais il est également possible d'utiliser les valeurs qui sont déterminées en mesurant au préalable la conductivité thermique de l'azote gazeux de haute pureté.

NOTE Dans l'appareil de mesure entièrement automatique, les modes opératoires de 4.6.1 à 4.6.6 sont entièrement automatiques.

4.6.7 Retirer le tube à essais de l'unité de mesure et essuyer les gouttelettes d'eau, puis mesurer la masse en grammes (m_2) à 0,1 mg près. La masse de l'échantillon en grammes (m_3) peut être calculée à l'aide de la Formule (2).

$$m_3 = m_2 - m_1 \quad (2)$$

où

m_1 est la masse totale de la cellule d'adsorption, de l'azote et du bouchon ou du robinet, en grammes;

m_2 est la masse totale de la cellule d'adsorption, de l'azote, de l'échantillon et du bouchon ou du robinet, en grammes;

m_3 est la masse de l'échantillon, en grammes.

4.7 Validation

Il est recommandé de valider périodiquement le dispositif avec le noir de référence (SRB).

La surface spécifique du noir de référence (SRB) correspondant aux variétés est mesurée en exécutant les modes opératoires des 4.5 et 4.6 et en appliquant les Formules (3) et (4). Lorsque la différence entre la valeur mesurée et la valeur nominale dépasse $\pm 1,2 \text{ m}^2/\text{g}$, calculer le facteur de correction, K , et l'appliquer à la mesure d'essai conformément au 4.8.2.

4.8 Expression des résultats

4.8.1 Résultats sans correction

La surface spécifique d'adsorption d'azote, S_A , est calculée à l'aide des Formules (3) et (4). Les résultats de mesures doivent être arrondis à une décimale près.

$$V_m = \frac{V_a \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)}{m_3} = \frac{0,7 \cdot V_a}{m_3} \quad (3)$$

$$S_A = \frac{V_m}{22700} \times L \times \sigma \times 10^{-18} \quad (4)$$

où

V_m est le volume d'azote qui recouvre une couche monomoléculaire, en cm^3/g ;

V_a est le volume d'azote adsorbé mesuré, en cm^3/g ;

P est la pression d'équilibre, en Pa;

P_0 est la pression de vapeur saturante de l'azote, en Pa;

m_3 est la masse de l'échantillon, en grammes;

S_A est la surface spécifique d'adsorption d'azote, en m^2/g ;

L est la constante d'Avogadro ($6,022 \times 10^{23}$);

σ est la section de la molécule d'azote ($0,162 \text{ nm}^2$).

NOTE 22 700 est le volume molaire de l'azote à l'état de référence (100 kPa et 273,15 K), en cm^3 .

4.8.2 Résultats avec correction

Le coefficient de correction (K) est calculé à l'aide de la Formule (5). Effectuer la correction des résultats de mesure à l'aide de la Formule (6).

$$K = \frac{S_{\text{SRB}}}{S_m} \quad (5)$$

$$S'_A = S_A \times K \quad (6)$$

où