



Norme
internationale

ISO 9924-3

Caoutchouc et produits à base de caoutchouc — Détermination de la composition des vulcanisats et des mélanges non vulcanisés par thermogravimétrie —

Partie 3:

Caoutchoucs hydrocarbonés, caoutchoucs halogénés et caoutchoucs polysiloxanes [ISO 9924-3:2024](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/9924-3:2024)

Rubber and rubber products — Determination of the composition of vulcanizates and uncured compounds by thermogravimetry —

Part 3: Hydrocarbon rubbers, halogenated rubbers and polysiloxane rubbers

Deuxième édition
2024-02

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

[ISO 9924-3:2024](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/997affbe-e5eb-4a47-a2de-38d7b204a2bf/iso-9924-3-2024)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/997affbe-e5eb-4a47-a2de-38d7b204a2bf/iso-9924-3-2024>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2024

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
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Termes et définitions	1
4 Principe	2
5 Réactif	2
6 Appareillage	2
7 Préparation des échantillons	3
7.1 Conditionnement des échantillons	3
7.2 Prise d'essai, découpée en un	3
8 Mode opératoire	3
8.1 Généralités	3
8.2 Description des différents modes opératoires	3
8.3 Modes opératoires d'essai	4
9 Expression des résultats	4
9.1 Enregistrements	4
9.2 Calcul de la variation de masse à partir des courbes	4
9.3 Interprétation	5
9.3.1 Généralités	5
9.3.2 Caoutchoucs à chaîne hydrocarbonée (Figures B.2 et B.3)	5
9.3.3 Caoutchoucs à chaîne hydrocarbonée azotée (Figure B.4)	6
9.3.4 Caoutchoucs à chaîne hydrocarbonée halogénée (Figure B.5)	6
9.3.5 Caoutchoucs à chaîne hydrocarbonée, azotée et oxygénée	6
9.3.6 Caoutchoucs à chaîne hydrocarbonée et soufrée	6
9.3.7 Caoutchoucs à chaîne polysiloxane (Figure B.6)	6
9.4 Expression des résultats	7
9.4.1 Résultat obtenu à partir de la courbe d'analyse thermogravimétrique (TGA)	7
9.4.2 Correction pour l'extrait en pourcentages calculés de fractions massiques de matériau	7
10 Rapport d'essai	7
11 Fidélité	8
Annexe A (informative) Mode opératoire recommandé	9
Annexe B (informative) Exemples de thermogrammes	10
Annexe C (informative) Fidélité	16
Bibliographie	18

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'ISO attire l'attention sur le fait que la mise en application du présent document peut entraîner l'utilisation d'un ou de plusieurs brevets. L'ISO ne prend pas position quant à la preuve, à la validité et à l'applicabilité de tout droit de brevet revendiqué à cet égard. À la date de publication du présent document, l'ISO n'avait pas reçu notification qu'un ou plusieurs brevets pouvaient être nécessaires à sa mise en application. Toutefois, il y a lieu d'avertir les responsables de la mise en application du présent document que des informations plus récentes sont susceptibles de figurer dans la base de données de brevets, disponible à l'adresse www.iso.org/brevets. L'ISO ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié tout ou partie de tels droits de propriété.

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 2, *Essais et analyses*.

Cette deuxième édition annule et remplace la première édition (ISO 9924-3:2009) qui a fait l'objet d'une révision technique.

Les principales modifications sont les suivantes:

- extension du domaine d'application par suppression de l'extraction préalable obligatoire;
- le résultat de l'ITP 2006 a été supprimé, le résultat de l'ITP 2022 a été ajouté à l'[Annexe C](#).

Une liste de toutes les parties de la série ISO 9924 se trouve sur le site web de l'ISO.

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.

Caoutchouc et produits à base de caoutchouc — Détermination de la composition des vulcanisats et des mélanges non vulcanisés par thermogravimétrie —

Partie 3:

Caoutchoucs hydrocarbonés, caoutchoucs halogénés et caoutchoucs polysiloxanes

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 spécifie une méthode thermogravimétrique permettant de déterminer les principaux constituants des mélanges de caoutchouc tels qu'élastomère(s), noir de carbone et charges minérales.

Il permet d'établir la «fiche d'identité» du matériau soumis à essai. Cependant, le résultat obtenu ne correspond pas toujours exactement à la formule théorique du caoutchouc.

Cette méthode est applicable aux caoutchoucs à l'état brut ou sous forme de mélanges vulcanisés et non vulcanisés, avec ou sans extraction.

Cette méthode s'applique aux caoutchoucs à chaîne hydrocarbonée (NR, BR, SBR, IIR, EPDM, ACM, AEM, etc.) utilisés seuls ou en combinaison dans des formulations. Dans ce dernier cas, la teneur en polymères correspond au caoutchouc total et, la plupart du temps, il n'est pas possible de déterminer lesdits polymères de manière individuelle.

Cette méthode s'applique aux caoutchoucs à chaîne hydrocarbonée halogénée (CR, CSM, FKM, CM, CO, ECO, etc.) ou azotée (NBR, HNBR, NBR/PVC, etc.), ainsi qu'à leurs associations. Toutefois, ces caoutchoucs forment fréquemment des résidus carbonés qui interfèrent avec l'analyse. L'utilisation d'un mode opératoire approprié permet de minimiser ces interférences.

Cette méthode s'applique également aux caoutchoucs à chaîne polysiloxane (VMQ, etc.) et aux caoutchoucs non cités ci-dessus.

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 <https://www.electropedia.org/>

4 Principe

Une prise d'essai pesée est chauffée suivant un programme préétabli, dans une atmosphère connue.

Une pyrolyse initiale sous atmosphère inerte (azote) est suivie d'une combustion sous atmosphère oxydante.

En général, les réactions qui engendrent des variations de masse sont des réactions de décomposition, d'oxydation ou des réactions entraînant la volatilisation d'un constituant.

La perte en masse en fonction de la température indique un thermogramme exploitable quantitativement qui est caractéristique du matériau.

5 Réactif

5.1 Azote, de pureté minimale 99,995 % en fraction massique, avec une teneur en oxygène inférieure à 10 mg/kg (ppm) et une teneur en hydrocarbures inférieure à 1,5 mg/kg (ppm).

5.2 Air sec, sans aucune trace détectable d'huile.

L'air utilisé peut être reconstitué à partir d'azote et d'oxygène de pureté minimale 99,5 %, en fraction massique. Dans certains cas, il est possible d'utiliser de l'oxygène pur.

6 Appareillage

6.1 Analyseur thermogravimétrique (TGA).

6.1.1 Généralités. Plusieurs types d'analyseurs sont disponibles dans le commerce. Les composants de base d'un analyseur sont listés de [6.1.2](#) à [6.1.8](#).

6.1.2 Balance thermogravimétrique, constituée d'une microbalance munie d'une nacelle fabriquée en un matériau inoxydable pouvant peser jusqu'à 50 mg à 1 µg près et équipée d'un four pouvant être maintenu à des températures depuis la température ambiante jusqu'à environ 1 000 °C.

6.1.3 Enceinte appropriée, permettant de maintenir l'échantillon dans une atmosphère spécifiée.

6.1.4 Nacelle ou creuset, de taille adaptée à l'échantillon et suffisamment petite pour limiter l'action de la poussée d'Archimède.

6.1.5 Programmateur de température, permettant d'obtenir des vitesses de chauffe comprises entre 10 °C/min et 50 °C/min.

6.1.6 Distributeur de gaz, permettant d'introduire successivement le gaz inerte, puis le gaz oxydant tout en régulant le débit.

6.1.7 Équipement de mesure, pour des débits gazeux dans une gamme de 10 cm³/min à 250 cm³/min.

6.1.8 Système d'acquisition et de traitement des données.

7 Préparation des échantillons

7.1 Conditionnement des échantillons

Il convient de conditionner les échantillons pour essai dans des conditions normalisées de laboratoire en température et humidité conformément à l'ISO 23529. Ces conditions sont préférées mais ne sont pas obligatoires.

Afin de préciser la composition centésimale, l'extraction préalable des plastifiants et des additifs à l'aide d'un solvant approprié peut s'avérer utile. Dans ce cas, la méthode décrite dans l'ISO 1407 peut être appliquée. L'analyse thermogravimétrique doit alors être effectuée sur la partie non extractible préalablement séchée jusqu'à poids constant.

7.2 Prise d'essai, découpée en un

Préparer une prise d'essai de $8 \text{ mg} \pm 3 \text{ mg}$ découpée en un seul morceau.

NOTE La préparation de la prise d'essai peut influencer la cinétique des phénomènes.

8 Mode opératoire

8.1 Généralités

Compte tenu de la variété des modes de décomposition liés à la nature des polymères, deux modes opératoires sont définis:

- mode opératoire A pour les caoutchoucs à chaîne carbonée;
- mode opératoire B pour les caoutchoucs à chaîne polysiloxane et fluorocarbonée.

Si le mode opératoire A ne permet pas d'obtenir un thermogramme présentant une masse constante à $600 \text{ }^\circ\text{C}$, le mode opératoire B doit être appliqué.

Une liste non exhaustive relative au mode opératoire recommandé pour les différentes familles de caoutchouc est donnée dans le [Tableau A.1](#).

8.2 Description des différents modes opératoires

Le [Tableau 1](#) donne les étapes détaillées des modes opératoires A et B.

Tableau 1 — Étapes opératoires

Étape	Unités	Mode opératoire A	Mode opératoire B
Température initiale	$^\circ\text{C}$	35 ± 10	35 ± 10
Vitesse de chauffage sous azote	$^\circ\text{C}/\text{min}$	20	20
Température finale sous azote	$^\circ\text{C}$	600	800
Durée de maintien à la température finale sous azote	min	0	5
Refroidissement sous azote	$^\circ\text{C}$	600 à 400	800 à 400
Température au changement d'atmosphère	$^\circ\text{C}$	400	400
Durée de maintien à la température au changement d'atmosphère sous air	min	2	2

^a Si les modes opératoires ne permettent pas d'obtenir un thermogramme présentant une masse constante à la température finale sous air, maintenir la température finale jusqu'à obtention de la masse constante.

Tableau 1 (suite)

Étape	Unités	Mode opératoire A	Mode opératoire B
Vitesse de chauffage sous air	°C/min	20	20
Température finale sous air en fonction de l'équipement ^a	°C	800 à 850	800 à 850
Durée de maintien à la température finale sous air	min	10 à 20	10 à 20

^a Si les modes opératoires ne permettent pas d'obtenir un thermogramme présentant une masse constante à la température finale sous air, maintenir la température finale jusqu'à obtention de la masse constante.

8.3 Modes opératoires d'essai

8.3.1 Brancher l'appareillage et régler (6.1.6) le flux de gaz à un débit compris entre 20 cm³/min et 250 cm³/min (6.1.7). Régler les paramètres en fonction du procédé choisi.

Le débit recommandé est de 100 cm³/min.

8.3.2 S'assurer, avant l'essai, que la nacelle ou le creuset (6.1.4) est propre et vide.

8.3.3 Fermer le four de la balance thermogravimétrique (6.1.2), purger avec un courant d'azote (5.1) au débit pré-réglé. Attendre la stabilisation. Régler le zéro pour compenser la masse de la nacelle ou du creuset.

8.3.4 Placer la prise d'essai préparée conformément à 7.2, dans la nacelle ou le creuset, et la peser dans les conditions spécifiées en 8.3.3. Noter la masse, m_0 .

8.3.5 Conduire l'essai en suivant les étapes opératoires spécifiées dans le Tableau 1.

8.3.6 À la fin de l'essai, laisser refroidir le four à température ambiante, l'ouvrir et nettoyer la nacelle ou le creuset.

9 Expression des résultats

ISO 9924-3:2024

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/997affbe-e5eb-4a47-a2de-38d7b204a2bf/iso-9924-3-2024>

9.1 Enregistrements

Effectuer deux types différents d'enregistrement afin de pouvoir procéder aux calculs nécessaires:

- un graphique représentant le pourcentage de variation en fraction massique, w , en fonction de la température ou du temps;
- une courbe dérivée, dw/dT .

Ces enregistrements sont utilisés pour dériver les proportions des divers ingrédients du mélange.

9.2 Calcul de la variation de masse à partir des courbes

La Figure B.1 donne un exemple de thermogramme.

La courbe dérivée doit être utilisée pour définir des points particuliers sur la courbe de variation de masse comme suit.

Identifier, sur la courbe dérivée, les minima A'_0 , A'_1 , A'_2 et A'_3 correspondant aux points les plus proches du retour à zéro de la fonction dérivée. Reporter ces points sur la courbe principale de variation de masse. Noter A_0 , A_1 , A_2 et A_3 sur l'axe des ordonnées et lire les masses correspondantes m_0 , m_1 , m_2 et m_3

où

m_0 est la masse initiale de la prise d'essai;

m_1 est la masse de la prise d'essai restante après pyrolyse;

m_2 est la masse de la prise d'essai restante après pyrolyse et après combustion du noir de carbone;

m_3 est la masse du résidu obtenu.

La perte de fraction massique en pourcentage, $w_1 + w_2$, due à la pyrolyse est donnée par la [Formule \(1\)](#):

$$w_1 + w_2 = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

La perte de fraction massique en pourcentage, w_5 , due à la combustion du noir de carbone est donnée par la [Formule \(2\)](#):

$$w_5 = \frac{m_1 - m_2}{m_0} \times 100 \quad (2)$$

La perte de fraction massique en pourcentage, w_7 , due à la décomposition partielle ou totale des composants minéraux est donnée par la [Formule \(3\)](#):

$$w_7 = \frac{m_2 - m_3}{m_0} \times 100 \quad (3)$$

La perte de fraction massique en pourcentage, w_8 , correspondant au résidu obtenu est donnée par la [Formule \(4\)](#):

$$w_8 = \frac{m_3}{m_0} \times 100 \quad (4)$$

La somme des fractions massiques en pourcentage, $w_1 + w_2 + w_5 + w_7 + w_8$, doit correspondre à 100 % (erreurs analytiques non comprises).

NOTE Ces opérations peuvent être calculées par ordinateur.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/997affbe-e5eb-4a47-a2de-38d7b204a2bf/iso-9924-3-2024>

9.3 Interprétation

9.3.1 Généralités

Une interprétation simple du thermogramme doit donner les composés pyrolysables, la perte en fraction massique des composés non pyrolysables et le résidu.

9.3.2 Caoutchoucs à chaîne hydrocarbonée (Figures B.2 et B.3)

a) Sous azote

La première perte de fraction massique, w_1 , correspond aux composés organiques de bas poids moléculaire et aux matières volatiles.

La deuxième perte de fraction massique, w_2 , correspond à la pyrolyse d'un ou de plusieurs polymères. On considère arbitrairement que la fin de la décomposition du polymère a lieu à la fin de la phase de chauffage sous azote.

Le pourcentage w_1 ne doit être considéré que si la dérivée revient à l'origine. Dans le cas contraire, le pourcentage global de composés organiques $w_1 + w_2$ doit être déterminé.

b) Sous atmosphère oxydante

- 1) w_5 est la perte de fraction massique due à la combustion du noir de carbone (si le mélange en contient).
- 2) w_7 est la perte de fraction massique due à la décomposition partielle ou totale des composés minéraux (par exemple CaCO_3), (voir Figure B.3).
- 3) w_8 est le résidu obtenu à 800 °C.
- 4) w_6 est la teneur en minéraux, égale à $w_7 + w_8$.

NOTE 1 L'extraction à l'aide d'un solvant approprié permet de séparer les composés organiques de bas poids moléculaire et les matières volatiles du polymère.

NOTE 2 Une fois le caoutchouc extrait, il n'est plus possible de déterminer w_1 sur le diagramme thermique. Le pourcentage de composés extractibles dans le calcul des pourcentages est pris en compte.

9.3.3 Caoutchoucs à chaîne hydrocarbonée azotée (Figure B.4)

Pour les caoutchoucs hydrocarbonés contenant de l'azote, le thermogramme obtenu sous balayage d'azote, est similaire à celui décrit en 9.3.2. Toutefois, il se peut que la pyrolyse produise des résidus carbonés. Ces résidus s'oxydent généralement à des températures inférieures à celle où le noir de carbone s'oxyde. Si la résolution de la courbe dérivée le permet, la perte de fraction massique correspondante, w_3 , doit être ajoutée au pyrolysats, w_2 .

NOTE La NOTE 2 du 9.3.2 est également applicable.

9.3.4 Caoutchoucs à chaîne hydrocarbonée halogénée (Figure B.5)

Pour les caoutchoucs à chaîne hydrocarbonée halogénée, la décomposition pyrolytique du polymère se déroule en plusieurs étapes, avec notamment:

a) l'apparition de fragments halogénés volatils;

b) la formation de résidus carbonés.

La perte de fraction massique en pourcentage de composés halogénés volatils, w_4 , doit être prise en compte pour le calcul de la teneur en polymère qui est alors égale à $w_4 + w_2$.

Comme on ne peut pas faire la distinction entre les résidus carbonés et le noir de carbone, la teneur globale en noir de carbone doit être considérée comme égale à $w_3 + w_5$.

NOTE La NOTE 2 du 9.3.2 est également applicable.

9.3.5 Caoutchoucs à chaîne hydrocarbonée, azotée et oxygénée

Le thermogramme a une allure similaire à celui de certains caoutchoucs à chaîne hydrocarbonée (voir 9.3.3).

9.3.6 Caoutchoucs à chaîne hydrocarbonée et soufrée

Le thermogramme a une allure similaire à celui de certains caoutchoucs à chaîne hydrocarbonée (voir 9.3.2).

9.3.7 Caoutchoucs à chaîne polysiloxane (Figure B.6)

Le thermogramme est spécifique d'une formulation contenant du polysiloxane.