
**Ingrédients de mélange du
caoutchouc — Accélérateurs de type
sulfénamide — Méthodes d'essai**

*Rubber compounding ingredients — Sulfenamide accelerators — Test
methods*

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 11235:2023

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/7a2cdf74-c0ec-430c-bc72-248a4c427422/iso-11235-2023>



iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 11235:2023

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/7a2cdf74-c0ec-430c-bc72-248a4c427422/iso-11235-2023>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2023

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	v
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Termes et définitions	2
4 Détermination des propriétés physiques et chimiques	2
4.1 Échantillonnage	2
4.2 Méthodes d'essai	2
4.3 Limite d'acceptation	3
5 Méthodes d'essai pour la pureté	3
5.1 Méthode pour déterminer la pureté par réduction au MBT et titrage	3
5.1.1 Objectif	3
5.1.2 Principe	3
5.1.3 Réactifs	3
5.1.4 Appareillage	4
5.1.5 Mode opératoire	4
5.1.6 Expression des résultats (méthodes A et B)	6
5.2 Méthode pour déterminer la pureté par chromatographie liquide haute performance (HPLC)	7
5.2.1 Objectif	7
5.2.2 Principe	7
5.2.3 Signification et utilisation	7
5.2.4 Interférences	7
5.2.5 Réactifs et produits	7
5.2.6 Appareillage	7
5.2.7 Étalonnage et normalisation	8
5.2.8 Mode opératoire	8
5.2.9 Analyse de l'échantillon	9
5.2.10 Expression des résultats	10
5.3 Fidélité	10
6 Méthode d'essai pour les matières insolubles	10
6.1 Objectif	10
6.2 Principe	10
6.3 Signification et utilisation	11
6.4 Réactifs	11
6.5 Appareillage	11
6.6 Mode opératoire	12
6.7 Expression des résultats	12
7 Méthodes d'essai pour l'intervalle de fusion	13
7.1 Intervalle de fusion par tube capillaire	13
7.1.1 Objectif	13
7.1.2 Signification et utilisation	13
7.1.3 Limites	13
7.1.4 Appareillage	13
7.1.5 Préparation des échantillons	13
7.1.6 Mode opératoire	13
7.2 Intervalle de fusion par analyse thermique différentielle (DSC)	14
7.2.1 Objectif	14
7.2.2 Signification et utilisation	14
7.2.3 Limites	14
7.2.4 Appareillage	15
7.2.5 Préparation de l'échantillon	15
7.2.6 Mode opératoire	15

8	Méthode d'essai pour les matières volatiles	16
8.1	Objectif.....	16
8.2	Principe.....	16
8.3	Appareillage.....	16
8.4	Mode opératoire.....	16
8.5	Expression des résultats.....	17
9	Méthode d'essai pour l'analyse au tamis humide	17
9.1	Objectif.....	17
9.2	Signification et utilisation.....	17
9.3	Matières.....	17
9.4	Appareillage.....	17
9.5	Mode opératoire.....	18
9.6	Expression des résultats.....	18
10	Méthode d'essai pour la détermination du taux de cendres	19
10.1	Objectif.....	19
10.2	Principe.....	19
10.3	Signification et utilisation.....	19
10.4	Appareillage.....	19
10.5	Mode opératoire.....	19
10.6	Expression des résultats.....	20
11	Rapport d'essai	20
Annexe A (informative) Classification et propriétés clés des accélérateurs de vulcanisation de type sulfénamide (classe 1)		22
Annexe B (informative) Fidélité		25
Bibliographie		27

[ISO 11235:2023](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/7a2cdf74-c0ec-430c-bc72-248a4c427422/iso-11235-2023)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/7a2cdf74-c0ec-430c-bc72-248a4c427422/iso-11235-2023>

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'élastomère*, 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 deuxième édition (ISO 11235:2016) qui a fait l'objet d'une révision technique.

Les principales modifications sont les suivantes:

- des erreurs dans la [Formule \(1\)](#) et la [Formule \(2\)](#) ont été corrigées;
- les numéros CAS Registry Number^{®1} pour chaque produit chimique ont été ajoutés;
- l'utilisation d'un titrateur automatique avec électrode a été ajoutée à [l'Article 5](#);
- [L'Annexe A](#) est passée de "normative" à "informative".

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.

1) CAS Registry Number[®] est une marque de CAS corporation. Cette information est donnée à l'intention des utilisateurs du présent document et ne signifie nullement que ISO approuve ou recommande l'emploi exclusif du produit ainsi désigné. Des produits équivalents peuvent être utilisés s'il est démontré qu'ils aboutissent aux mêmes résultats.

Ingrédients de mélange du caoutchouc — Accélérateurs de type sulfénamide — Méthodes d'essai

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, et de déterminer l'applicabilité de toutes autres restrictions.

1 Domaine d'application

Le présent document spécifie les méthodes à utiliser pour l'évaluation des accélérateurs de type sulfénamide:

- MBTS: disulfure de mercaptobenzothiazyle;
- CBS: *N*-cyclohexylbenzothiazole-2-sulfénamide;
- TBBS: *N*-*tert*-butylbenzothiazole-2-sulfénamide;
- DIBS: *N,N'*-diisopropylbenzothiazole-2-sulfénamide;
- DCBS: *N,N'*-dicyclohexylbenzothiazole-2-sulfénamide;
- MBS: *N*-oxydiéthylènebenzothiazole-2-sulfénamide.

NOTE 1 Bien que le MBTS ne soit pas un sulfénamide, c'est le produit de décomposition primaire de ces accélérateurs et il est déterminé quantitativement par la méthode spécifiée en 5.2.

Les méthodes analytiques sont applicables pour la plupart des accélérateurs de type sulfénamide du commerce:

- sulfénamides d'amines primaires (type I);
- sulfénamides d'amines secondaires à action non retardée (type II);
- sulfénamides d'amines secondaires à action retardée (type III).

NOTE 2 La classification et les propriétés clés des accélérateurs de vulcanisation de type sulfénamide sont décrits dans l'[Annexe A](#).

La méthode (5.2) pour déterminer la pureté par chromatographie liquide haute performance (HPLC) est la méthode préférentielle.

2 Références normatives

Les documents suivants sont cités dans le texte de sorte qu'ils 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 385, *Verrerie de laboratoire — Burettes*

ISO 648, *Verrerie de laboratoire — Pipettes à un volume*

ISO 1772, *Creusets de laboratoire en porcelaine et en silice*

ISO 3819, *Verrerie de laboratoire — Bêchers*

ISO 4788, *Verrerie de laboratoire — Éprouvettes graduées cylindriques*

ISO 4793, *Filtres frittés de laboratoire — Échelle de porosité — Classification et désignation*

ISO 6556, *Verrerie de laboratoire — Fioles à filtrer*

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:

— ISO Online browsing platform: disponible à l'adresse <https://www.iso.org/obp>

— IEC Electropedia: disponible à l'adresse <https://www.electropedia.org/>

3.1 échantillon de lot

échantillon de production représentatif d'une unité de production courante, normalement appelé "l'échantillon"

3.2 prise d'essai

matériau réel, représentatif de l'échantillon de lot, utilisé pour une détermination particulière

4 Détermination des propriétés physiques et chimiques

4.1 Échantillonnage

L'échantillonnage du produit doit être réalisé conformément à l'ISO 15528.

Pour garantir l'homogénéité, il faut mélanger intimement au moins 250 g de l'échantillon de lot avant de prélever la prise d'essai.

4.2 Méthodes d'essai

La liste des méthodes d'essais pour les accélérateurs sulfénamides est présentée dans le [Tableau 1](#).

Tableau 1 — Liste des méthodes d'essai

Propriété	Article ou paragraphe du présent document
Pureté par réduction au MBT et titrage	5.1
Pureté par chromatographie liquide haute performance (HPLC)	5.2
Matières insolubles	6
Intervalle de fusion par tube capillaire	7.1
Intervalle de fusion par analyse thermique différentielle (DSC)	7.2
Matières volatiles	8
Granulométrie au tamis humide	9
Taux de cendre	10

4.3 Limite d'acceptation

La différence entre les résultats de déterminations en double ne doit pas dépasser la répétabilité de l'essai, si elle est définie. Sinon, il est nécessaire de répéter l'essai. Lorsque la répétabilité n'est pas définie, les résultats de chacune des déterminations doivent être consignés.

5 Méthodes d'essai pour la pureté

5.1 Méthode pour déterminer la pureté par réduction au MBT et titrage

5.1.1 Objectif

La méthode suivante permet de déterminer la pureté et l'amine libre dans les sulfénamides couramment utilisés dans l'industrie du caoutchouc et elle est applicable aux CBS, DCBS, MBS et TBBS.

5.1.2 Principe

Après neutralisation de l'amine libre, le sulfénamide est réduit à l'aide d'une solution de mercaptobenzothiazole (MBT). De l'acide chlorhydrique en excès est ajouté, et l'acide chlorhydrique n'ayant pas réagi est alors titré à l'hydroxyde de sodium, à l'aide de l'une des deux méthodes suivantes:

- méthode A: titrage potentiométrique;
- méthode B: titrage à l'aide d'un indicateur.

5.1.3 Réactifs

Au cours de l'analyse, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue, et de l'eau distillée ou de pureté équivalente.

5.1.3.1 Réactifs basiques pour les méthodes A et B

5.1.3.1.1 Mercaptobenzothiazole (MBT) (CAS 149-30-4), d'au moins 99,0 % de teneur en matière active.

5.1.3.1.2 Éthanol absolu (CAS 64-17-5).

5.1.3.1.3 Toluène (CAS 108-88-3).

5.1.3.1.4 Acide chlorhydrique (CAS 7647-01-0), solution titrée, $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/dm}^3$.

5.1.3.1.5 Acide chlorhydrique (CAS 7647-01-0), solution titrée, $c(\text{HCl}) = 0,5 \text{ mol/dm}^3$.

5.1.3.1.6 Hydroxyde de sodium (CAS 1310-73-2), solution titrée, $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/dm}^3$, exempte de carbonate.

5.1.3.1.7 Hydroxyde de sodium (CAS 1310-73-2), solution titrée, $c(\text{NaOH}) = 0,5 \text{ mol/dm}^3$, exempte de carbonate.

5.1.3.1.8 Bleu de bromophénol (CAS 115-39-9), solution à 10 g/dm^3 .

Dissoudre 1 g de bleu de bromophénol avec un petit volume d'éthanol (5.1.3.1.2). Transvaser dans une fiole jaugée de 100 cm^3 et neutraliser avec la solution d'hydroxyde de sodium (5.1.3.1.6) jusqu'à virage au vert. Diluer jusqu'au trait avec de l'éthanol (5.1.3.1.2).

5.1.3.2 Réactif préparé pour la méthode A

5.1.3.2.1 2-Mercaptobenzothiazole, solution à 40 g/dm³, récemment préparée.

Peser une quantité appropriée de MBT ([5.1.3.1.1](#)) à 0,1 g près et dissoudre dans de l'éthanol absolu ([5.1.3.1.2](#)). Si le MBT ne se dissout pas complètement, chauffer la solution à une température inférieure à (55 ± 2) °C (ne dépassant pas 57 °C) afin d'assurer une dissolution complète. Refroidir à température ambiante et diluer jusqu'au trait d'une fiole jaugée appropriée avec l'éthanol absolu.

5.1.3.3 Réactif préparé pour la méthode B

5.1.3.3.1 Éthanol ([5.1.3.1.2](#))/toluène ([5.1.3.1.3](#)), mélange 5:3 (V:V).

5.1.3.3.2 2-Mercaptobenzothiazole, solution à 40 g/dm³, récemment préparée.

Peser une quantité appropriée de MBT ([5.1.3.1.1](#)) à 0,1 g près et dissoudre dans la solution éthanol/toluène ([5.1.3.3.1](#)). Si le MBT ne se dissout pas complètement, chauffer la solution à une température inférieure à (55 ± 2) °C (ne dépassant pas 57 °C) afin d'assurer une dissolution complète. Refroidir à température ambiante et diluer jusqu'au trait d'une fiole jaugée appropriée la solution éthanol/toluène ([5.1.3.3.1](#)).

5.1.4 Appareillage

5.1.4.1 Mortier et pilon ou autre appareil de broyage approprié.

5.1.4.2 Pipette, de 25 cm³ de capacité, conformément avec les spécifications données dans l'ISO 648.

5.1.4.3 Burette, de 25 cm³ de capacité, graduée en 0,05 cm³, conformément avec les spécifications générales données dans l'ISO 385.

5.1.4.4 Bécher, de 250 cm³ de capacité, conformément avec les spécifications données dans l'ISO 3819.

5.1.4.5 Bain thermostaté, pouvant être maintenu à (55 ± 2) °C.

5.1.4.6 Chronomètre.

5.1.4.7 Agitateur magnétique.

5.1.4.8 pH-mètre, ayant une résolution d'au moins 0,1 unité (ou titrateur automatique avec électrode, dans le cas où [5.1.5.1.6](#) est soumis à essai en automatique).

5.1.4.9 Balance analytique, précise à ± 0,1 mg.

5.1.5 Mode opératoire

5.1.5.1 Méthode A

5.1.5.1.1 Broyer un échantillon et peser une prise d'essai d'environ 2 g de poudre à 0,1 mg près. Pour du TBBS, peser environ 1,6 g d'échantillon. Le transférer dans le bécher ([5.1.4.4](#)).

5.1.5.1.2 Ajouter 50 cm³ d'éthanol ([5.1.3.1.2](#)) et agiter jusqu'à dissolution. Si nécessaire, chauffer la solution à une température inférieure à 55 °C. Une légère turbidité peut subsister.

5.1.5.1.3 Refroidir à température ambiante. Ajouter 3 gouttes d'indicateur (5.1.3.1.8) et titrer l'amine libre avec de l'acide chlorhydrique à 0,1 mol/dm³ (5.1.3.1.4) jusqu'à virage au bleu-vert (V_1).

5.1.5.1.4 Ajouter 50 cm³ de solution de MBT (5.1.3.2.1) et immédiatement une pipette de 25 cm³ d'acide chlorhydrique à 0,5 mol/dm³ (5.1.3.1.5), exactement mesurée.

5.1.5.1.5 Agiter la solution dans un bain thermostaté (5.1.4.5) maintenu à (55 ± 2) °C pendant exactement 5 min, mesurées au chronomètre (5.1.4.6).

5.1.5.1.6 Effectuer le titrage potentiométrique de l'acide chlorhydrique en excès avec la solution d'hydroxyde de sodium à (5.1.3.1.7). Tout en agitant continuellement, ajouter l'hydroxyde de sodium par incréments de 1 cm³, et enregistrer le potentiel d'équilibre résultant (mV) après chaque ajout. À l'approche du point d'équivalence, ajouter la solution titrée par incréments de 0,1 cm³, enregistrer le potentiel (mV) 20 s après chaque ajout jusqu'au dépassement du point d'équivalence.

Le point d'équivalence du titrage est le point d'inflexion de la courbe de titrage, tracée automatiquement ou manuellement, du potentiel mesuré (mV) fonction du volume, en centimètres cubes, de la solution d'hydroxyde de sodium. À ce point, la dérivée première atteint un maximum alors que la dérivée seconde est nulle (passant d'une valeur positive à une valeur négative). Le point d'équivalence doit être calculé à partir de la dérivée seconde sur l'hypothèse que le passage d'une valeur positive à une valeur négative est en relation linéaire avec l'ajout d'hydroxyde de sodium dans l'intervalle de 0,1 cm³ (V_3) passant par le point d'inflexion.

Les étapes ci-dessus peuvent être réalisées en automatique à l'aide d'un titrateur automatique avec électrode.

5.1.5.2 Méthode B

5.1.5.2.1 Broyer un échantillon et peser environ 2 g de poudre à 0,1 mg près. Pour du TBBS, peser environ 1,6 g d'échantillon. Le transférer dans le bécher (5.1.4.4).

5.1.5.2.2 Ajouter 50 cm³ de la solution éthanol/toluène (5.1.3.3.1) et agiter jusqu'à dissolution. Si nécessaire, chauffer la solution à une température ne dépassant pas 55 °C. Une légère turbidité peut subsister.

5.1.5.2.3 Refroidir à température ambiante. Ajouter 3 gouttes d'indicateur (5.1.3.1.8) et titrer l'amine libre avec l'acide chlorhydrique à 0,1 mol/dm³ (5.1.3.1.4) jusqu'à virage au bleu-vert (V_1).

5.1.5.2.4 Ajouter 50 cm³ de solution de (5.1.3.3.2) et immédiatement une pipette de 25 cm³ d'acide chlorhydrique à 0,5 mol/dm³ (5.1.3.1.5), exactement mesuré.

5.1.5.2.5 Agiter la solution dans un bain thermostaté (5.1.4.5) maintenu à (55 ± 2) °C pendant exactement 5 min, mesurées au chronomètre (5.1.4.6).

5.1.5.2.6 Ajouter 3 gouttes de l'indicateur au bleu de bromophénol (5.1.3.1.8) et titrer l'acide chlorhydrique en excès avec la solution d'hydroxyde de sodium à 0,5 mol/dm³ (5.1.3.1.7) jusqu'au virage au bleu-vert. Puis continuer, goutte à goutte, jusqu'à virage au bleu (V_3).

5.1.6 Expression des résultats (méthodes A et B)

5.1.6.1 Amine libre

Calculer la fraction massique de la teneur en amine libre, F , exprimée en pourcentage à 0,1 % près, à l'aide de la [Formule \(1\)](#):

$$F = \frac{V_1 \times c_1}{10 \times m} \times M_1 \quad (1)$$

où

V_1 est le volume, en centimètres cubes, d'acide chlorhydrique ([5.1.3.1.4](#)) utilisé pour le titrage;

c_1 est la concentration, en moles par décimètre cube, de l'acide chlorhydrique ([5.1.3.1.4](#));

m est la masse, en grammes, de la prise d'essai;

M_1 est la masse moléculaire de l'amine correspondante (voir [Tableau 2](#)).

Tableau 2 — Masse moléculaire de l'amine correspondante

Sulfénamide	Masse moléculaire de l'amine correspondante
CBS	99,18
DCBS	181,32
MBS	87,12
TBBS	73,14

5.1.6.2 Pureté

Calculer la fraction massique de la pureté du sulfénamide, P , exprimée en pourcentage à 0,1 % près, à l'aide de la [Formule \(2\)](#):

$$P = \frac{(25 \times c_2) - (V_3 \times c_3)}{10 \times m} \times M_2 \quad (2)$$

où

c_2 est la concentration, en moles par décimètre cube, de l'acide chlorhydrique ([5.1.3.1.5](#));

c_3 est la concentration, en moles par décimètre cube, de la solution d'hydroxyde de sodium ([5.1.3.1.7](#));

V_3 est le volume, en centimètres cubes, de la solution d'hydroxyde de sodium ([5.1.3.1.7](#));

m est la masse, en grammes, de la prise d'essai;

M_2 est la masse moléculaire du sulfénamide (voir [Tableau 3](#)).

Tableau 3 — Masse moléculaire du sulfénamide

Sulfénamide	Masse moléculaire
CBS	264,41
DCBS	346,58
MBS	252,30
TBBS	238,37