

DIN ISO 11235

ICS 83.040.20

**Einsatzstoffe für Kautschuk –
Sulfenamid-Beschleuniger –
Prüfverfahren (ISO 11235:1999)**

Rubber compounding ingredients –
Sulfenamide accelerators –
Test methods (ISO 11235:1999)

Ingrédients de mélange du caoutchouc –
Accélérateurs du type sulfénamide –
Méthodes d'essai (ISO 11235:1999)

Gesamtumfang 27 Seiten

Normenausschuss Materialprüfung (NMP) im DIN

Inhalt

	Seite
Nationales Vorwort	3
1 Anwendungsbereich	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Bestimmung chemischer und physikalischer Eigenschaften	5
4 Prüfverfahren zur Gehaltsbestimmung	5
5 Prüfverfahren für unlösliches Material	14
6 Prüfverfahren für den Schmelzbereich	16
7 Prüfverfahren zur Bestimmung von flüchtigen Anteilen	19
8 Prüfverfahren zur Bestimmung des Siebrückstandes bei Nasssiebung	21
9 Prüfverfahren zur Bestimmung des Aschegehalts	22
10 Prüfbericht	24
Anhang A (normativ) Klassifikation und Schlüsseleigenschaften von Sulfenamid- Beschleunigern (Klasse 1)	25

Tabellen

Tabelle 1	8
Tabelle 2	9
Tabelle 3	11
Tabelle 4 — Präzision (Typ 1), Bestimmung des Sulfenamid-Gehalts	14

Bilder

Bild 1 — Phasenübergangstemperaturen (T_e , und T_P) auf einer DSC-Kurve	19
Bild A.1 — Sulfenamide primärer Amine	26
Bild A.2 — Sulfenamide sterisch ungehinderter sekundärer Amine	26
Bild A.3 — Sulfenamide sterisch gehinderter sekundärer Amine	26

Nationales Vorwort

Dieses Dokument DIN ISO 11235 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 45/SC 3 „Rohmaterialien (einschließlich Latex) für die Elastomerindustrie“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom SCC (Kanada) gehalten wird. Das zuständige deutsche Gremium ist der Arbeitsausschuss NMP 433.2/NPF „Prüfung von Füllstoffen und Pigmenten für Kautschuk“ im Normenausschuss Materialprüfung.

Für die im Abschnitt 2 zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

ISO 385-1	siehe DIN EN ISO 385
ISO 648	siehe DIN 12690
ISO 1772	siehe DIN 12904
ISO 3819	siehe DIN 12331
ISO 4788	siehe DIN EN ISO 4788
ISO 6556	siehe DIN 12476
ISO 15528	siehe DIN EN ISO 15528

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN 12690, *Laborgeräte aus Glas — Vollpipette mit einer Marke, Klasse A und Klasse B*

DIN 12904, *Laborgeräte aus Hartporzellan — Tiegel und Tiegeldeckel*

DIN 12331, *Laborgeräte aus Glas — Becher*

DIN 12476, *Laborgeräte aus Glas — Saugflaschen, konische Form*

DIN EN ISO 385, *Laborgeräte aus Glas — Büretten*

DIN EN ISO 4788, *Laborgeräte aus Glas — Messzylinder und Mischzylinder*

DIN EN ISO 15528, *Beschichtungsstoffe und Rohstoffe für Beschichtungsstoffe — Probenahme*

Einsatzstoffe für Kautschuk — Sulfenamid-Beschleuniger — Prüfverfahren

WARNUNG — Personen, die diese Norm anwenden, müssen mit der üblichen Laborpraxis vertraut sein. Diese Norm berücksichtigt keine Aspekte der Laborsicherheit. Es obliegt der Verantwortlichkeit des Anwenders, entsprechend nationaler Gesetzgebungen, Vorkehrungen zur Einhaltung von Sicherheitsmaßnahmen zu treffen.

1 Anwendungsbereich

1.1 Die in dieser Internationalen Norm festgelegten Analysenverfahren dienen zur Bestimmung von Sulfenamid-Beschleunigern.

1.2 Die analytischen Verfahren können für die meisten kommerziell verfügbaren Sulfenamid-Beschleuniger angewendet werden:

- Sulfenamide primärer Amine (Typ I);
- Sulfenamide sterisch ungehinderter sekundärer Amine (Typ II);
- Sulfenamide sterisch gehinderter sekundärer Amine (Typ III).

1.2.1 MBTS: Benzothiazyl-disulfid

ANMERKUNG MBTS gehört nicht in die Gruppe der Sulfenamide, bildet sich jedoch als erstes Zersetzungsprodukt der Sulfenamide und kann mit dem unter 4.2 beschriebenen Verfahren quantitativ bestimmt werden.

1.2.2 CBS: *N*-Cyclohexylbenzothiazol-2-sulfenamid.

1.2.3 TBBS: *N-tert*-Butylbenzothiazol-2-sulfenamid.

1.2.4 DIBS: *N,N'*-Diisopropylbenzothiazol-2-sulfenamid.

1.2.5 DCBS: *N,N'*-Dicyclohexylbenzothiazol-2-sulfenamid.

1.2.6 MBS: *N*-Oxydiethylenbenzothiazol-2-sulfenamid.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

ISO 385-1:1984, *Laboratory glassware — Burettes*

ISO 648:1977, *Laboratory glassware — One-mark pipettes*

ISO 1772:1975, *Laboratory crucibles in porcelain and silica*

ISO 3819:1985, *Laboratory glassware — Beakers*

ISO 4788:1980, *Laboratory glassware — Graduated measuring cylinders*

ISO 4793:1980, *Laboratory sintered (fritted) filters — Porosity grading, classification and designation*

ISO 6556:1981, *Laboratory glassware — Filter flasks*

ISO/TR 9272:1986, *Rubber and rubber products — Determination of precision for test method standards*

ISO 15528:2000, *Paints, varnishes and raw materials for paints and varnishes — Sampling*

3 Bestimmung chemischer und physikalischer Eigenschaften

3.1 Probenahme

Die Probenahme erfolgt wie in ISO 15528 beschrieben. Um eine ausreichende Homogenität sicherzustellen, ist das Material sorgfältig zu mischen, und es sind mindestens 250 g als Analysenprobe zu entnehmen.

3.2 Prüfverfahren

Prüfkriterium	Abschnitt
Wirkstoffgehalt	4
— durch Reduktion mit MBT und Titration	4.1
— durch Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC)	4.2
Unlösliche Anteile	5
Schmelzbereich	6
— Messung in der Glaskapillare	6.1
— Messung durch Dynamische Differenz-Kalorimetrie (DSC)	6.2
Flüchtige Anteile	7
Sieb-Analyse (nass)	8
Aschebestimmung	9

3.3 Nachweisgrenze

Die Differenz der Messergebnisse einer Doppelbestimmung darf die Fehlergrenzen nicht überschreiten, sonst ist die Prüfung zu wiederholen. Ist die Fehlergrenze nicht definiert, müssen beide Ergebnisse der Doppelbestimmung angegeben werden.

4 Prüfverfahren zur Gehaltsbestimmung

4.1 Verfahren zur Gehaltsbestimmung durch Reduktion mit MBT und Titration

4.1.1 Anwendungsbereich

Dieses Verfahren dient der Bestimmung des Wirkstoffgehalts und von freiem Amin in Sulfenamiden, die in der Gummiindustrie üblicherweise verwendet werden und ist anwendbar auf CBS, DCBS, MBS und TBBS.

4.1.2 Kurzbeschreibung

Nach Neutralisation der freien Amine wird das Sulfenamid mit einer Lösung von Mercaptobenzothiazol reduziert.

Nach Zugabe einer überschüssigen Menge an Salzsäure wird der Anteil der nicht abreagierten Säure mit Natronlauge zurücktitriert. Hierzu können zwei Verfahren angewendet werden:

Verfahren A: Potenziometrische Titration;

Verfahren B: Titration unter Verwendung eines Farbindikators.

4.1.3 Reagenzien

Zur Durchführung der Analyse dürfen nur p. A.-Reagenzien und destilliertes Wasser verwendet werden.

4.1.3.1 Basischemikalien für die Verfahren A und B

4.1.3.1.1 **Mercaptobenzothiazol (MBT), Mindestgehalt: 99,0 %.**

4.1.3.1.2 **Ethanol abs.**

4.1.3.1.3 **Toluol.**

4.1.3.1.4 **Salzsäure, $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/l}$.**

4.1.3.1.5 **Salzsäure, $c(\text{HCl}) = 0,5 \text{ mol/l}$.**

4.1.3.1.6 **Natronlauge, carbonatfrei, $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$.**

4.1.3.1.7 **Natronlauge, carbonatfrei, $c(\text{NaOH}) = 0,5 \text{ mol/l}$.**

4.1.3.1.8 **Bromphenolblau, Lösung mit 10 g/l.**

1 g Bromphenolblau ist in einer kleinen Menge Ethanol (4.1.3.1.2) zu lösen, die Lösung in einen 100-ml-Messkolben zu überführen und mit der Natronlauge (4.1.3.1.6) zu neutralisieren bis eine Grünfärbung auftritt. Danach ist mit Ethanol (4.1.3.1.2) bis zur 100-ml-Marke aufzufüllen.

4.1.3.2 Vorzubereitende Reagenzien für Verfahren A

4.1.3.2.1 **Mercaptobenzothiazol, Lösung mit 40 g/l, frisch zubereitet**

Eine geeignete Menge an MBT (4.1.3.1.1) ist auf 0,1 g abzuwiegen und in absolutem Ethanol (4.1.3.1.2) zu lösen. Falls sich das MBT nicht vollständig auflöst, wird die Suspension auf eine maximale Temperatur von $(55 \pm 2)^\circ\text{C}$ erwärmt, um den Lösungsvorgang zu beschleunigen. Hierbei darf jedoch auf keinen Fall eine Temperatur von 57°C überschritten werden. Danach lässt man auf Raumtemperatur abkühlen und füllt die Lösung im Messkolben mit weiterem absolutem Ethanol bis zur Marke auf.

4.1.3.3 Vorbereitende Reagenzien für Verfahren B

4.1.3.3.1 **Ethanol-(4.1.3.1.2)/Toluol-(4.1.3.1.3)-Lösung (5 : 3 Volumenteile)**

4.1.3.3.2 **Mercaptobenzothiazol, Lösung mit 40 g/l, frisch zubereitet**

Eine geeignete Menge an MBT (4.1.3.1.1) ist auf 0,1 g abzuwiegen und in Ethanol/Toluol-Lösung aufzulösen (4.1.3.3.1). Falls sich das MBT nicht vollständig auflöst, wird die Suspension auf eine maximale Temperatur von $(55 \pm 2)^\circ\text{C}$ erwärmt, um den Lösungsvorgang zu beschleunigen. Hierbei darf jedoch auf keinen Fall eine Temperatur von 57°C überschritten werden. Danach lässt man auf Raumtemperatur abkühlen und die Lösung ist im Messkolben mit weiterer Ethanol/Toluol-Lösung (4.1.3.3.1) bis zur Marke aufzufüllen.

4.1.4 Geräte

- 4.1.4.1 **Mörser und Pistill** oder ein vergleichbares Mahlgerät.
- 4.1.4.2 **25-ml-Pipette** nach ISO 648.
- 4.1.4.3 **25-ml-Bürette** mit 0,05-ml-Einteilungen nach den allgemeinen Spezifikationen in ISO 385-1.
- 4.1.4.4 **250-ml-Becherglas** nach ISO 3819.
- 4.1.4.5 **Heizbad mit Thermostat** zur Temperaturregelung auf $(55 \pm 2) ^\circ\text{C}$.
- 4.1.4.6 **Stopp-Uhr**.
- 4.1.4.7 **Magnetrührer**.
- 4.1.4.8 **pH-Meter** mit einer Auflösung von $\leq 0,1$ pH-Einheiten.
- 4.1.4.9 **Analysenwaage** mit einer Fehlergrenze von $\pm 0,1$ mg.

4.1.5 Durchführung

4.1.5.1 Verfahren A

4.1.5.1.1 Das zu untersuchende Pulver ist zu homogenisieren und die zu prüfende Menge von etwa 2 g auf 0,1 mg einzuwiegen. Im Falle von TBBS wird etwa 1,6 g des zu prüfenden Pulvers eingewogen. Das Material ist in ein Becherglas (4.1.4.4) zu überführen.

4.1.5.1.2 50 ml Ethanol (4.1.3.1.2) sind hinzuzufügen und zu rühren, bis eine Lösung entstanden ist. Gegebenenfalls wird auf eine maximale Temperatur von $55 ^\circ\text{C}$ erhitzt. Hierbei darf eine leichte Trübung zurückbleiben.

4.1.5.1.3 Die Lösung ist auf Raumtemperatur abzukühlen, es sind drei Tropfen des Indikators (4.1.3.1.8) hinzuzusetzen und das freie Amin ist mit 0,1 mol/l Salzsäure (4.1.3.1.4) bis zum Umschlagspunkt (blau-grün) (V_1) zu titrieren.

4.1.5.1.4 50 ml der MBT-Lösung (4.1.3.2.1) sind hinzuzufügen und sofort danach genau 25 ml der 0,5 mol/l Salzsäure (4.1.3.1.5) hinzuzupipettieren.

4.1.5.1.5 Die Lösung ist im Heizbad (4.1.4.5) bei $(55 \pm 2) ^\circ\text{C}$ über eine Zeitspanne von genau 5 min unter Verwendung einer Stopp-Uhr (4.1.4.6) zu rühren.

4.1.5.1.6 Die überschüssige Salzsäure ist mit 0,5 mol/l Natronlauge (4.1.3.1.7) potenziometrisch zurückzutitrieren. Hierzu ist die Natronlauge schrittweise in 1-ml-Portionen hinzuzufügen und nach jeder Zugabe das Potenzial (mV) zu messen. Nähert man sich dem Endpunkt der Titration, sind die Natronlauge-Portionen auf 0,1 ml zu verkleinern und das Potenzial ist erst 20 s nach der Zugabe zu messen. Dieser Schritt ist zu wiederholen, bis der Endpunkt der Titration erreicht wird.

Der Endpunkt der Titration ist der Wendepunkt in der Titrationskurve und wird automatisch oder manuell als das gemessenen Potenzial gegen das Volumen der verbrauchten Natronlauge in Milliliter aufgetragen. An diesem Punkt erreicht die erste Ableitung der Kurve ein Maximum, während die zweite Ableitung null beträgt (Durchschnitt der Koordinatenachse, Übergang von positiven zu negativen Werten). Der Endpunkt der Titration wird von der zweiten Ableitung her berechnet, wobei angenommen wird, dass der Wechsel von positiven zu negativen Werten im Bereich des Wendepunkts einen linearen Zusammenhang zur Zugabe der Natronlauge in 0,1-ml-Portionen (V_3) aufweist.

4.1.5.2 Verfahren B

4.1.5.2.1 Das zu untersuchende Pulver ist zu homogenisieren und die zu prüfende Menge von etwa 2 g auf 0,1 mg einzuwiegen. Im Falle von TBBS sind etwa 1,6 g des zu prüfenden Pulvers einzuwiegen. Das Material ist in ein Becherglas (4.1.4.4) zu überführen.

4.1.5.2.2 50 ml der Ethanol-Toluol-Mischung (4.1.3.3.1) sind hinzuzufügen und zu rühren, bis eine Lösung entstanden ist. Gegebenenfalls wird auf eine maximale Temperatur von 55 °C erhitzt. Hierbei darf eine leichte Trübung zurückbleiben.

4.1.5.2.3 Es ist auf Raumtemperatur abkühlen zu lassen, drei Tropfen des Indikators (4.1.3.1.8) hinzuzusetzen und das freie Amin mit 0,1 mol/l Salzsäure (4.1.3.1.4) bis zum Umschlagspunkt (blau-grün) (V_1) zu titrieren.

4.1.5.2.4 50 ml der MBT-Lösung (4.1.3.3.2) sind hinzuzufügen und sofort danach genau 25 ml der 0,5 mol/l Salzsäure (4.1.3.1.5) hinzuzupipettieren.

4.1.5.2.5 Die Lösung ist im Heizbad (4.1.4.5) bei (55 ± 2) °C über eine Zeitspanne von genau 5 min unter Verwendung einer Stopp-Uhr (4.1.4.6) zu rühren.

4.1.5.2.6 Drei Tropfen des Bromphenolblau-Indikators (4.1.3.1.8) sind hinzuzusetzen und die überschüssige Salzsäure ist mit 0,5 mol/l Natronlauge (4.1.3.1.7) bis zum Endpunkt, der bei einer grün-blauen Farbe erreicht wird, zu titrieren. Dann wird noch so lange weitere 0,5 mol/l Natronlauge (4.1.3.1.7) hinzugetropft, bis die Farbe nach blau umschlägt (V_3).

4.1.6 Berechnung der Ergebnisse (Verfahren A und B)

4.1.6.1 Freies Amin

Der Gehalt an freiem Amin ist mit folgender Gleichung auf 0,1 % Massenanteil zu berechnen:

$$\text{Freies Amin, in \%} = \frac{V_1 \times c_1}{10 \times m} \times M_1 \quad (1)$$

Dabei ist

V_1 das Volumen der bei der Titration verwendeten Salzsäure (4.1.3.1.4), in ml;

c_1 die Konzentration der Salzsäure (4.1.3.1.4), in mol/l;

m die Masse des zu prüfenden Materials, in g;

M_1 die molare Masse des korrespondierenden Amins (Tabelle 1).

Tabelle 1

Sulfenamide	molare Masse des korrespondierenden Amins
CBS	99,18
DCBS	181,32
MBS	87,12
TBBS	73,14

4.1.6.2 Wirkstoffgehalt

Der Gehalt an Sulfenamid auf 0,1 % Massenanteil ist mit folgender Gleichung zu berechnen:

$$\text{Gehalt, in \%} = \frac{(25 \times c_2) - (V_3 \times c_3)}{10 \times m} \times M_2 \quad (2)$$

Dabei ist

- c_2 die Konzentration der Salzsäure (4.1.3.1.5), in mol/l;
- c_3 die Konzentration der Natronlauge (4.1.3.1.7), in mol/l;
- V_3 das Volumen der Natronlauge (4.1.3.1.7), in ml;
- m die Masse des zu prüfenden Materials, in g;
- M_2 die molare Masse des Sulfenamids (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2

Sulfenamide	molare Masse
CBS	264,41
DCBS	346,58
MBS	252,30
TBBS	238,37

4.2 Verfahren zur Gehaltsbestimmung mittels Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC)

4.2.1 Anwendungsbereich

4.2.1.1 Das im Folgenden beschriebene Prüfverfahren ist zur Wirkstoffgehaltsbestimmung kommerziell verfügbarer Benzothiazol-Sulfenamid-Beschleuniger geeignet, die einen Wirkstoffgehalt im Bereich von 80 % bis 100 % aufweisen. Die Analyse erfolgt mit der Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) unter Verwendung eines UV-Detektors und externer Standards. Das Verfahren kann bei MBTS, MBS, CBS, TBBS, DIBS und DCBS angewendet werden.

4.2.1.2 Zur genauen Durchführung dieses analytischen Prüfverfahrens ist eine entsprechende Sachkenntnis und Erfahrung in Hochdruckflüssigkeitschromatographie-Techniken unerlässlich.

4.2.2 Begriffe

4.2.2.1

externer Standard

Verfahren zur Berechnung des Gehaltes eines Analyten durch Flächenberechnung des Analysensignals gefolgt von einer Multiplikation mit einem Korrekturfaktor und dividiert durch die Konzentration der Probe

ANMERKUNG Es wird vorausgesetzt, dass die Signale der Nebenkomponten im Chromatogramm getrennt vom Signal der zu bestimmenden Hauptkomponente erscheinen.