

A.9. POINT D'ÉCLAIR

1. MÉTHODE

1.1. INTRODUCTION

Pour réaliser cet essai, il est utile de disposer d'informations préliminaires sur l'inflammabilité de la substance. Le mode opératoire est applicable aux substances liquides dont les vapeurs peuvent être enflammées par des sources d'inflammation. Les méthodes d'essai énumérées dans le présent document ne sont valables que pour les intervalles de point d'éclair spécifiés dans les méthodes individuelles.

Il convient de tenir compte dans le choix de la méthode des réactions chimiques éventuelles entre la substance et le support de l'échantillon.

1.2. DÉFINITIONS ET UNITÉS

Le point d'éclair est la température la plus basse, corrigée pour une pression de 101,325 kPa, à laquelle le liquide d'essai dégage des vapeurs, dans les conditions définies dans la méthode d'essai, en quantité telle qu'il en résulte dans le récipient d'essai un mélange vapeur/air inflammable.

Unités: $C_t = T_{273,15}(t \text{ est exprimé en C et T en K})$

1.3. SUBSTANCES DE RÉFÉRENCE

Il n'est pas nécessaire d'employer des substances de référence dans tous les cas où l'on étudie une nouvelle substance. Elles devraient servir en premier lieu à vérifier de temps à autre la fiabilité de la méthode et à permettre de comparer les résultats obtenus avec différentes méthodes.

1.4. PRINCIPE DE LA MÉTHODE

La substance est placée dans un récipient d'essai que l'on chauffe ou que l'on refroidit à la température d'essai, suivant le mode opératoire décrit dans la méthode d'essai individuel. Des essais d'inflammation doivent être effectués afin de s'assurer que la substance dégage ou non des vapeurs inflammables à la température d'essai.

1.5. CRITÈRES DE QUALITÉ

1.5.1. Répétabilité

La répétabilité dépend de l'intervalle de point d'éclair et de la méthode d'essai utilisée; maximum 2 C.

1.5.2. Sensibilité

La sensibilité dépend de la méthode d'essai utilisée.

1.5.3. Spécificité

La spécificité de certaines méthodes d'essai est limitée à certains intervalles de point d'éclair et dépend de données relatives à la substance (par exemple haute viscosité).

1.6. DESCRIPTION DE LA MÉTHODE

1.6.1. Préparation

Un échantillon de la substance à tester est placé dans un appareil d'essai conforme aux points 1.6.3.1 ou 1.6.3.2.

Par mesure de sécurité, il est conseillé d'utiliser pour les substances énergétiques ou toxiques, une méthode n'exigeant qu'un échantillon de petite taille (2 cm³ environ).

1.6.2. Conditions d'essai

L'appareil doit, dans la limite des règles de sécurité, être placé à l'abri des courants d'air.

1.6.3. Mode opératoire

1.6.3.1. Méthode de l'équilibre

Voir normes ISO 1516, ISO 3680, ISO 1523, ISO 3679.

1.6.3.2. Méthode du non-équilibre

Appareil d'Abel:

Voir normes BS 2000 partie 170, NF M07-011, NF T66-009.

Appareil d'Abel-Pensky:

Voir normes EN 57, DIN 51755 partie 1 (pour des températures de 5 à 65 C), DIN 51755 partie 2 (pour des températures inférieures à 5 C), NF M07-036.

Appareil Tag:

Voir norme ASTM D 56.

Appareil de Pensky-Martens:

Voir normes ISO 2719, EN 11, DIN 51758, ASTM D 93, BS 2000-34, NF M07-019.

Observations:

Lorsque le point d'éclair, déterminé par une méthode basée sur le non-équilibre (point 1.6.3.2.), a une valeur de 0 ± 2 C, 21 ± 2 C ou 55 ± 2 C, il importe de confirmer cette valeur par une méthode basée sur l'équilibre en utilisant le même appareil.

Seules les méthodes susceptibles de donner la température du point d'éclair peuvent être utilisées pour une notification.

Pour déterminer le point d'éclair des liquides visqueux (peintures, gommes et substances similaires) contenant des solvants, il ne faut utiliser que des appareils et des méthodes d'essai permettant de déterminer le point d'éclair des liquides visqueux.

Voir normes ISO 3679, ISO 3680, ISO 1523, DIN 53213 partie 1.

2. DONNÉES

3. RÉSULTATS

Le procès-verbal d'essai contiendra, si possible, les renseignements suivants:

- les spécifications précises de la substance (identité et impuretés),
- la méthode utilisée ainsi que toute variante éventuelle,
- les résultats et toute observation supplémentaire pertinente pour l'interprétation des résultats.

4. RÉFÉRENCES

Aucune.

A.11. INFLAMMABILITÉ (GAZ)

1. MÉTHODE

1.1. INTRODUCTION

La présente méthode permet de déterminer si des gaz mélangés à l'air à température ambiante (20 C environ) et à la pression atmosphérique sont inflammables et, s'ils le sont, dans quel intervalle de concentration. Des mélanges contenant des concentrations croissantes du gaz à tester dans de l'air sont exposés à une étincelle électrique et on observe si l'inflammation se produit.

1.2. DÉFINITIONS ET UNITÉS

L'intervalle d'inflammabilité est l'intervalle de concentration entre les limites d'explosion supérieure et inférieure. Les limites d'explosion supérieure et inférieure sont les concentrations dans l'air du gaz inflammable auxquelles l'inflammation ne se propage pas.

1.3. SUBSTANCE DE RÉFÉRENCE

Non spécifiée.

1.4. PRINCIPE DE LA MÉTHODE

La concentration du gaz dans l'air est augmentée graduellement et le mélange est exposé à une étincelle électrique à chaque étape.

1.5. CRITÈRES DE QUALITÉ

Non fixés.

1.6. DESCRIPTION DE LA MÉTHODE

1.6.1. Appareil

Le récipient d'essai est un cylindre en verre d'un diamètre intérieur de 50 mm au moins et d'une hauteur de 300 mm au moins, disposé verticalement. Les électrodes d'inflammation sont distantes l'une de l'autre de 3 à 5 mm et placées à 60 mm du fond du cylindre. Le cylindre est équipé d'une soupape. L'appareil doit être protégé par un blindage pour limiter les dégâts d'une explosion éventuelle.

La source d'inflammation est une étincelle inductive entretenue d'une durée de 0,5 seconde, produite par un transformateur à haute tension avec une tension de sortie de 10 à 15 kV (la puissance maximale est de 300 W). Un modèle d'appareil approprié est décrit dans la référence (2).

1.6.2. Conditions d'essai

L'essai doit avoir lieu à température ambiante (20 C environ).

1.6.3. Mode opératoire

Remplir le cylindre en verre d'un mélange air-gaz de concentration connue à l'aide de pompes doseuses. Faire jaillir une étincelle au travers de ce mélange et observer si une flamme se détache de la source d'inflammation et se propage de manière indépendante. La concentration du gaz est modifiée par étapes de 1 % en volume jusqu'à ce que l'inflammation décrite ci-dessus se produise.

Si la structure chimique du gaz laisse supposer qu'il doit être ininflammable et s'il est possible de calculer la composition du mélange stoechiométrique avec l'air, ne soumettre à essai, par étapes de 1 %, que des mélanges dans une gamme comprise entre 10 % de moins que la composition stoechiométrique et 10 % de plus.

2. DONNÉES

La propagation de la flamme constitue la seule donnée d'information valable pour la détermination de cette propriété.

3. RÉSULTATS

Le procès-verbal d'essai contiendra, si possible, les renseignements suivants:

- les spécifications précises de la substance (identité et impuretés),
- une description, incluant les dimensions, de l'appareil utilisé,
- la température à laquelle l'essai a été réalisé,
- les concentrations d'essai ainsi que les résultats obtenus,
- le résultat de l'essai: gaz ininflammable ou très inflammable,
- lorsque l'on conclut à l'ininflammabilité, il convient de préciser l'intervalle de concentration sur lequel a porté l'essai, par étapes de 1 %.
- toute information et observation pertinente pour l'interprétation des résultats.

4. RÉFÉRENCES

(1) NF T 20-041 (Septembre 85). Produits chimiques à usage industriel - Détermination de l'inflammabilité des gaz.

(2) W.Berthold, D.Conrad, T.Grewer, H.Grosse-Wortmann, T.Redeker und H.Schacke.
«Entwicklung einer Standard-Apparatur zur Messung von Explosionsgrenzen». Chem.-Ing.-Tech., 1984, vol. 56, 2, 126-127.

A.13. PROPRIÉTÉS PYROPHORIQUES DES SOLIDES ET DES LIQUIDES

1. MÉTHODE

1.1. INTRODUCTION

Cet essai est applicable aux substances solides et liquides, qui, en petite quantité, s'enflamment spontanément, peu de temps après être entrées en contact avec l'air à température ambiante (20 C environ).

Les substances dont l'inflammation spontanée n'intervient qu'après une exposition de plusieurs heures ou de plusieurs jours à température ambiante, ou à des températures élevées, ne sont pas couvertes par cette méthode d'essai.

1.2. DÉFINITIONS ET UNITÉS

Les substances sont considérées comme ayant des propriétés pyrophores si elles s'enflamment ou causent la carbonisation dans les conditions décrites au point 1.6.

L'auto-inflammabilité des liquides peut également exiger d'être évaluée selon la méthode A.15 (température d'inflammation spontanée des liquides et des gaz).

1.3. SUBSTANCES DE RÉFÉRENCE

Non spécifiées.

1.4. PRINCIPE DE LA MÉTHODE

La substance, solide ou liquide, est ajoutée à un porteur inerte et mise en contact avec l'air à température ambiante pendant une période de cinq minutes. Si les substances liquides ne s'enflamment pas, elles sont absorbées sur un papier-filtre qui est exposé à l'air, à température ambiante (20 C environ), pendant cinq minutes. Si la substance, solide ou liquide, enflamme ou carbonise un papier-filtre, elle est considérée comme pyrophorique.

1.5. CRITÈRES DE QUALITÉ

Répétabilité: en raison de l'importance que revêt l'aspect «sécurité», un seul résultat positif est suffisant pour conclure que la substance est très inflammable.

1.6. DESCRIPTION DE LA MÉTHODE D'ESSAI

1.6.1. Appareillage

Remplir une capsule de porcelaine de 10 cm de diamètre environ de terre d'infusoires, sur une épaisseur de 5 mm environ, à température ambiante (20 C environ).

Remarque:

La terre d'infusoires, ou toute autre substance inerte comparable généralement disponible, sera prise comme représentative du sol sur lequel la substance pourra être accidentellement répandue. Les essais concernant les liquides qui ne s'enflamment pas au contact de l'air lorsqu'ils sont en contact avec un porteur inerte seront effectués avec un papier-filtre sec.

1.6.2. Réalisation de l'essai

a) Solides pulvérulents

Verser 1 ou 2 cm³ de substance pulvérulente à tester, d'une hauteur d'environ 1 m sur une surface non combustible et observer si la substance s'enflamme pendant la chute ou pendant les cinq premières minutes de tassement.

L'essai est répété six fois, à moins qu'une inflammation ne survienne.

b) Liquides

Verser environ 5 cm³ de liquide à essayer dans une capsule de porcelaine préparée et observer si la substance s'enflamme dans les cinq minutes.

S'il ne survient pas d'inflammation au cours de six essais, effectuer l'essai suivant:
Déposer à l'aide d'une seringue 0,5 ml de l'échantillon à essayer sur un papier-filtre à cet usage et observer si le papier-filtre s'enflamme ou se carbonise dans les cinq minutes qui suivent le dépôt du liquide. L'essai est effectué trois fois, à moins qu'une inflammation ou une carbonisation ne survienne.

2. DONNÉES

2.1. TRAITEMENT DES RÉSULTATS

L'essai peut être interrompu dès que l'un des essais donne un résultat positif.

2.2. ÉVALUATION

Si la substance s'enflamme dans les cinq minutes après avoir été ajoutée à un porteur inerte et exposée à l'air, ou si un liquide carbonise ou enflamme un papier-filtre dans les cinq minutes après avoir été déposé sur ce dernier et exposé à l'air, il est considéré comme pyrophore.

3. RÉSULTATS

Le procès-verbal d'essai contiendra, si possible, les renseignements suivants:

- les spécifications précises de la substance (identité et impuretés),
- les résultats de l'essai,
- toute observation supplémentaire pertinente pour l'interprétation des résultats.

4. REFERENCES

(1) NF T 20-039 (Septembre 85), Produits chimiques à usage industriel - Détermination de l'inflammabilité spontanée des solides et liquides.

(2) Recommandations relatives au transport des marchandises dangereuses - Épreuves et critères, 1990, Nations unies, New York.

A.15. TEMPÉRATURE D'INFLAMMATION SPONTANÉE DES LIQUIDES ET DES GAZ

1. MÉTHODE

1.1. INTRODUCTION

Les substances explosives qui s'enflamment spontanément au contact de l'air à température ambiante ne doivent pas être soumises à cet essai. Le mode opératoire est applicable aux gaz, aux liquides et aux vapeurs qui peuvent être enflammés par une surface chaude, en présence d'air. La température d'inflammation spontanée peut être réduite considérablement par la présence d'impuretés catalytiques, par la matière de la surface ou par une augmentation du volume du récipient d'essai.

1.2. DÉFINITIONS ET UNITÉS

Le degré d'inflammabilité spontanée est exprimé en termes de température d'inflammation spontanée. La température d'inflammation spontanée est la température la plus basse à laquelle s'enflamme la substance à essayer mélangée avec de l'air dans les conditions définies dans la méthode d'essai.

1.3. SUBSTANCES DE RÉFÉRENCE

Les substances de références sont citées dans les normes (voir 1.6.3). Elles devraient servir en premier lieu à vérifier de temps à autre la fiabilité de la méthode et à permettre de comparer les résultats obtenus avec différentes méthodes.

1.4. PRINCIPE DE LA MÉTHODE

La méthode permet de déterminer la température minimale de la surface interne d'une enceinte qui provoquera l'inflammation d'un gaz, d'une vapeur ou d'un liquide injecté dans l'enceinte.

1.5. CRITÈRES DE QUALITÉ

La répétabilité varie en fonction de l'intervalle de température d'inflammation spontanée et de la méthode d'essai utilisée.

La sensibilité et la spécificité dépendent de la méthode d'essai utilisée.

1.6. DESCRIPTION DE LA MÉTHODE

1.6.1. Appareil

L'appareil est décrit dans la méthode évoquée au point 1.6.3.

1.6.2. Conditions de l'essai

Un échantillon de la substance à essayer est essayé selon le point 1.6.3.

1.6.3. Mode opératoire

Voir normes IEC 79-4, DIN 51794, ASTM-E 659-78, BS 4056, NF T 20-037.

2. DONNÉES

Noter la température d'essai, la pression atmosphérique, la quantité d'échantillon utilisée et le laps de temps qui s'écoule avant que l'inflammation se produise.

3. RÉSULTATS

Le procès-verbal d'essai contiendra, si possible, les renseignements suivants:

- les spécifications précises de la substance (identité et impuretés),
- la quantité d'échantillon utilisée, la pression atmosphérique,

- l'appareil utilisé,
- les résultats des mesures (température d'essai, résultats concernant l'inflammation, laps de temps correspondants),
- toute observation supplémentaire pertinente pour l'interprétation des résultats.

4. RÉFÉRENCES

Aucune.

A.18. DETERMINATION DE LA MASSE MOLECULAIRE MOYENNE EN NOMBRE ET DE LA DISTRIBUTION DES MASSES MOLECULAIRES DES POLYMERES

1. METHODE

Cette méthode de chromatographie sur gel perméable reprend la ligne directrice OCDE TG 118 (1996). Les principes fondamentaux et tous autres renseignements techniques sont donnés en référence.

1.1 INTRODUCTION

Les propriétés des polymères sont tellement diversifiées qu'il est impossible de décrire une méthode unique indiquant avec précision des conditions de séparation et d'évaluation qui recouvrent toutes les éventualités et particularités rencontrées dans la séparation des polymères. Les systèmes complexes de polymères, notamment, se prêtent rarement à la chromatographie sur gel perméable. Lorsque la chromatographie sur gel perméable n'est pas applicable, on peut déterminer la masse moléculaire moyenne à l'aide d'autres méthodes (voir Annexe). Dans de tels cas, il convient de fournir tous les détails de la méthode utilisée et de justifier son choix.

La méthode décrite ci-après est basée sur la norme DIN 55672 (1). Celle-ci fournit des indications détaillées sur la manière de réaliser les expériences et d'évaluer les données. S'il est nécessaire de modifier les conditions expérimentales, ces changements doivent être justifiés. D'autres normes peuvent être utilisées, à condition d'en mentionner toutes les références. La méthode décrite fait appel à des échantillons de polystyrène de polydispersité connue pour l'étalonnage et il y aura peut-être lieu de la modifier pour l'adapter aux cas de polymères particuliers, par exemple, les polymères solubles dans l'eau et les polymères ramifiés à longue chaîne.

1.2 DEFINITIONS ET UNITES

La masse moléculaire moyenne en nombre M_n et la masse moléculaire moyenne en poids M_w sont déterminées à l'aide des équations suivantes :

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^n H_i}{\sum_{i=1}^n H_i / M_i} \quad M_w = \frac{\sum_{i=1}^n H_i \cdot x M_i}{\sum_{i=1}^n H_i}$$

où

H_i est l'amplitude du signal du détecteur, par rapport au niveau de référence, correspondant au volume de rétention V_i

M_i est la masse moléculaire de la fraction de polymère correspondant au volume de rétention V_i et n est le nombre de points expérimentaux.

La largeur de la distribution des masses moléculaires, qui représente une mesure de la polydispersité du système, est donnée par le rapport M_w/M_n .

1.3 SUBSTANCES DE REFERENCE

La méthode par chromatographie sur gel perméable étant une méthode relative, il est nécessaire de procéder à un étalonnage. Celui-ci est généralement effectué au moyen de polystyrènes étalons à chaîne linéaire et à distribution étroite, dont les masses moléculaires moyennes M_n et M_w , ainsi que la distribution des masses moléculaires sont connues. La courbe d'étalonnage ne peut être utilisée pour déterminer la masse moléculaire d'un échantillon inconnu que si les conditions de séparation des échantillons et des étalons ont été sélectionnées de manière identique.

Une relation déterminée entre la masse moléculaire et le volume d'élution n'est valable que dans les conditions particulières d'une expérience donnée. Parmi ces conditions figurent, avant tout, la température, le solvant (ou

le mélange de solvants), les conditions de chromatographie, ainsi que la colonne de séparation ou le système de colonnes.

Les masses moléculaires de l'échantillon déterminées de cette manière constituent des valeurs relatives et sont désignées par le terme "masses moléculaires en équivalent polystyrène". Cela signifie qu'en fonction des différences chimiques et structurales entre l'échantillon à tester et les étalons, les masses moléculaires peuvent dévier des valeurs absolues de manière plus ou moins importante. Si d'autres étalons sont utilisés, par exemple le poly éthylène glycol, le poly(éthylène oxyde), le poly(méthacrylate de méthyle) ou l'acide polyacrylique, il importe d'en indiquer la raison.

1.4 PRINCIPE DE LA METHODE

La chromatographie sur gel perméable permet de déterminer la distribution des masses moléculaires ainsi que les masses moléculaires moyennes (M_n , M_w). La chromatographie sur gel perméable constitue un type particulier de chromatographie liquide dans lequel l'échantillon à tester est séparé en fonction des volumes hydrodynamiques de chaque constituant (2).

La séparation s'effectue à mesure que l'échantillon progresse dans une colonne remplie d'un matériau poreux, généralement un gel organique. Les petites molécules peuvent pénétrer dans les pores tandis que les grosses molécules en sont exclues. Le parcours des grosses molécules est, de ce fait, plus court; elles sont éluées en premier lieu. Les molécules de taille moyenne pénètrent dans certaines des pores; elles sont éluées plus tard. Les molécules les plus petites, dont le rayon hydrodynamique moyen est plus petit que les pores du gel, peuvent pénétrer dans toutes les pores. Elles sont éluées en dernier lieu.

Dans la situation idéale, c'est la taille des espèces moléculaires qui régit entièrement la séparation, mais, en pratique, il est difficile d'éviter tout au moins l'interférence de certains effets d'absorption. Un remplissage irrégulier de la colonne, de même que des volumes morts, peuvent aggraver la situation (2).

La détection s'effectue, par exemple, par mesure de l'indice de réfraction ou de l'absorption dans l'UV pour donner une courbe de distribution simple. Cependant, pour pouvoir associer à la courbe des valeurs de masses moléculaires réelles, il est nécessaire d'étalonner la colonne par passage de polymères de masse moléculaire connue et, idéalement, d'une structure aussi proche que possible, par exemple divers polystyrènes étalons. Une courbe de Gauss en résulte généralement, parfois avec une dissymétrie marquée du côté des faibles masses moléculaires, l'axe vertical indiquant la quantité, en poids, des espèces de différentes masses moléculaires éluées, tandis que sur l'axe horizontal figure le logarithme de la masse moléculaire.

1.5 CRITERES DE QUALITE

La reproductibilité (écart-type relatif) du volume d'élué doit être au plus égale à 0,3 pour cent. Il y a lieu d'assurer la reproductibilité de l'analyse grâce à une correction mettant en jeu un étalon interne, si un chromatogramme est évalué en fonction du temps et ne satisfait pas aux critères mentionnés plus haut (1). Les polydispersités dépendent des masses moléculaires des étalons. Dans le cas des polystyrènes étalons, les valeurs typiques sont :

$$\begin{array}{ll} M_p < 2000 & M_w/M_n < 1,20 \\ 2000 \leq M_p \leq 10^6 & M_w/M_n < 1,05 \\ M_p > 10^6 & M_w/M_n < 1,20 \end{array}$$

(M_p est la masse moléculaire de l'étalon correspondant au maximum du pic)

1.6 DESCRIPTION DE LA METHODE

1.6.1 Préparation des solutions de polystyrène étalon

On dissout les polystyrènes étalons en les mélangeant soigneusement à l'éluant choisi. On préparera les solutions en observant les recommandations du fabricant.

Les concentrations des étalons choisis dépendent de différents facteurs, comme le volume d'injection, la viscosité de la solution et la sensibilité du détecteur. Le volume d'injection maximum doit être adapté à la longueur de la colonne, en veillant à ne pas surcharger celle-ci. Les volumes d'injection courants pour des séparations analytiques par chromatographie sur gel perméable, au moyen d'une colonne de 30 cm x 7,8 mm, varient normalement entre 40 et 100 μ l. Il est possible d'injecter des volumes plus importants, mais ceux-ci ne peuvent dépasser 250 μ l. On doit déterminer le rapport optimal entre le volume d'injection et la concentration avant l'étalonnage de la colonne.

1.6.2 Préparation de la solution de l'échantillon

En principe, la préparation des solutions de l'échantillon s'effectue dans les mêmes conditions. L'échantillon est dissous dans un solvant approprié, par exemple le tétrahydrofurane (THF), en agitant soigneusement. Il ne doit, en aucun cas, être dissous dans un bain à ultrasons. Si nécessaire, la solution de l'échantillon est purifiée au moyen d'un filtre à membrane d'une dimension de pores comprise entre 0,2 et 2µm.

La présence de particules non dissoutes doit être mentionnée dans le rapport final, dans la mesure où elle peut résulter d'espèces de masse moléculaire élevée. Il faut recourir à une méthode appropriée pour déterminer le pourcentage en poids des particules non dissoutes. Les solutions doivent être analysées dans un délai de 24 heures.

1.6.3 Appareillage

- un réservoir à solvant;
- un système de dégazage (si nécessaire);
- une pompe;
- un amortisseur d'impulsions (si nécessaire);
- un système d'injection;
- des colonnes de chromatographie;
- un détecteur;
- un débitmètre (si nécessaire);
- un système d'enregistrement et de traitement des données;
- un récipient pour recueillir les solutions usées;

On doit vérifier que le système de chromatographie sur gel perméable est inerte vis-à-vis des solvants utilisés (par exemple, utilisation de capillaires en acier lorsque le solvant est le THF).

1.6.4 Injection et système de distribution du solvant

Un volume défini de la solution de l'échantillon est chargé sur la colonne dans une zone étroitement définie, à l'aide d'un échantillonneur automatique ou manuellement. Si on opère manuellement, le fait de retirer ou d'enfoncer le piston de la seringue trop rapidement peut provoquer des modifications dans la distribution des masses moléculaires observées. Le système de distribution du solvant doit, dans la mesure du possible, être exempt de pulsations; il est souhaitable qu'il comporte un amortisseur d'impulsions. Le débit est de l'ordre de 1 ml/min.

1.6.5 Colonne

Selon la nature de l'échantillon à tester, le polymère est caractérisé en ayant recours à une seule colonne ou à plusieurs colonnes connectées en série. Un certain nombre de matériaux poreux pour colonne de propriétés définies (par ex. taille des pores, limites d'exclusion) sont disponibles dans le commerce. Le choix du gel de séparation ou celui de la longueur de la colonne dépendent, d'une part, des propriétés de l'échantillon à tester (volumes hydrodynamiques, distribution des masses moléculaires), d'autre part, des conditions particulières de la séparation, telles que la nature du solvant, la température et le débit (1) (2) (3).

1.6.6 Plateaux théoriques

La colonne ou la combinaison de colonnes utilisée pour la séparation doit être caractérisée par le nombre de plateaux théoriques. Pour ce faire, dans le cas où le solvant d'éluion est le THF, il y a lieu de faire passer une solution d'éthylbenzène ou d'un autre soluté non polaire approprié sur une colonne de longueur connue. Le nombre de plateaux théoriques est donné par l'équation suivante :

$$N = 5,54 \left(\frac{V_e}{W_{1/2}} \right)^2 \quad \text{ou} \quad N = 16 \left(\frac{V_e}{W} \right)^2$$

où

N est le nombre de plateaux théoriques

V_e est le volume d'élution correspondant au maximum du pic

W est la largeur du pic au niveau de la ligne de base

$W_{1/2}$ est la largeur du pic à mi-hauteur

1.6.7 Efficacité de la séparation

Outre le nombre de plateaux théoriques, paramètre déterminant la largeur de bande, l'efficacité de séparation est une autre grandeur caractéristique; c'est la pente de la courbe de calibrage qui la détermine. L'efficacité de séparation d'une colonne se détermine au moyen de la relation suivante :

$$\frac{V_{e,Mx} - V_{e,(10.Mx)}}{\text{section de la colonne}} \geq 6.0 \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^2} \right]$$

où

$V_{e,Mx}$ est le volume d'élution du polystyrène de masse moléculaire M_x

$V_{e,(10.Mx)}$ est le volume d'élution du polystyrène de masse moléculaire 10 fois supérieure

La résolution du système est généralement définie comme suit :

$$R_{1,2} = 2 \times \frac{V_{e1} - V_{e2}}{W_1 + W_2} \times \frac{1}{\log_{10} (M_2/M_1)}$$

où,

V_{e1}, V_{e2} sont les volumes d'élution des deux polystyrènes étalons au maximum du pic

W_1, W_2 sont les largeurs des pics au niveau de la ligne de base

M_1, M_2 sont les masses moléculaires correspondant au maximum des pics (elles devraient différer d'un facteur 10)

La valeur de R pour le système de colonnes doit être supérieure à 1,7 (4).

1.6.8 Solvants

Tous les solvants doivent être d'une grande pureté (on emploie du THF à 99,5 % de pureté). Le réservoir de solvant (mis, au besoin, sous atmosphère de gaz inerte) doit être assez grand pour permettre l'étalonnage de la colonne et plusieurs analyses d'échantillons. Le solvant sera dégazé avant d'être pompé vers la colonne.

1.6.9 Régulation de la température

La température des composants internes critiques (boucle d'injection, colonne(s), détecteur et tuyaux) doit être constante et compatible avec le choix du solvant.

1.6.10 Détecteur

Le détecteur sert à enregistrer de manière quantitative la concentration de l'échantillon qui est élué de la colonne. En vue d'éviter un élargissement indésirable des pics, le volume de la cuvette du détecteur sera choisi aussi petit que possible. Il ne doit pas excéder 10 μl , sauf pour les détecteurs par diffusion de la lumière et les viscosimètres. La détection s'effectue généralement par réfractométrie différentielle. Si les propriétés

spécifiques de l'échantillon ou du solvant d'éluion l'exigent, on peut toutefois utiliser d'autres types de détecteurs tels que les détecteurs UV/VIS ou IR, les viscosimètres, etc..

2. RESULTATS ET PROCES-VERBAL D'ESSAI

2.1 RESUSTATS

On se référera à la norme DIN (1) pour ce qui concerne les critères d'évaluation détaillés, de même que pour les spécifications relatives à la collecte et au traitement des données.

Pour chaque échantillon analysé, il est nécessaire de réaliser deux expériences indépendantes. Leurs résultats seront analysés séparément.

Les paramètres M_n , M_w , M_w/M_n , M_p doivent être déterminés pour chaque mesure. Il est nécessaire d'indiquer de façon explicite que les valeurs mesurées sont des valeurs relatives correspondant à des équivalents de masse moléculaire de l'étalon utilisé.

Après avoir déterminé les volumes et les temps de rétention (éventuellement corrigés au moyen d'un étalon interne), on porte en graphique les valeurs de $\log M_p$ (M_p représentant les maxima des pics des polymères d'étalonnage) en fonction de l'une de ces quantités. Deux points d'étalonnage au moins sont nécessaires pour chaque facteur 10 de masse moléculaire; cinq points de mesure au moins sont requis pour la courbe dans son ensemble, qui doit couvrir la masse moléculaire estimée de l'échantillon. Le point extrême de la courbe d'étalonnage du côté des faibles masses moléculaires peut être défini grâce au n-hexylbenzène ou à un autre soluté non polaire approprié. Les masses moléculaires moyennes en nombre et en poids sont généralement déterminées par un traitement électronique des données fondé sur les formules décrites dans la section 1.2. Si on a recours à un traitement manuel, il est opportun de consulter l'ASTM D 3536-91 (3).

La courbe de distribution doit être présentée sous la forme d'un tableau ou d'un graphique (fréquence différentielle ou pourcentages cumulatifs en fonction du $\log M$). Dans la représentation graphique, une puissance de dix de masse moléculaire doit normalement correspondre à une largeur de 4 cm environ tandis que pour le maximum du pic une hauteur de 8 cm environ est adéquate. Dans le cas de courbes de distribution cumulatives, la différence entre 0 et 100 pour cent sur l'axe des ordonnées doit être d'environ 10 cm.

2.2 PROCES-VERBAL D'ESSAI

Le procès-verbal d'essai doit comporter les renseignements suivants :

2.2.1 Substance à tester :

- renseignements disponibles sur la substance à tester (nature, additifs, impuretés) ;
- description du traitement de l'échantillon, observations, problèmes.

2.2.2 Dispositif expérimental :

- réservoir d'éluant, gaz inerte, dégazage de l'éluant, composition de l'éluant, impuretés ;
- pompe, amortisseur d'impulsions, système d'injection ;
- colonnes de séparation (fabricant, toutes précisions sur les caractéristiques des colonnes, telles que taille des pores, nature du matériel de séparation, etc., nombre, longueur et ordre des colonnes utilisées) ;
- nombre de plateaux théoriques de la colonne (ou de la combinaison de colonnes), efficacité de la séparation (résolution du système) ;
- informations sur la symétrie des pics ;
- température de la colonne, mode de régulation de la température ;
- détecteur (principe de mesure, type, volume de la cuvette) ;
- débitmètre, s'il y en a un (fabricant, principe de mesure) ;
- système utilisé pour rassembler et pour traiter les données (matériel et logiciel).

2.2.3 Etalonnage du système :

- description détaillée de la méthode utilisée pour établir la courbe d'étalonnage;
- précisions sur les critères de qualité propres à cette méthode (par exemple, coefficient de corrélation, erreur quadratique moyenne, etc.);

- informations sur toutes les extrapolations, hypothèses et approximations effectuées au cours de la procédure expérimentale, ainsi que sur l'évaluation et le traitement des données;
- toutes les mesures effectuées pour établir la courbe d'étalonnage doivent être présentées dans un tableau qui comporte, pour chaque point d'étalonnage, les informations suivantes:
 - nom de l'échantillon;
 - fabricant de l'échantillon;
 - valeurs caractéristiques M_p , M_n , M_w , M_w/M_n des étalons fournis par le fabricant ou déduites de mesures ultérieures, complétées d'indications relatives à la méthode de détermination;
 - volume d'injection et concentration d'injection;
 - valeur de M_p utilisée pour l'étalonnage;
 - volume d'élution ou temps de rétention corrigé mesuré aux maxima des pics;
 - M_p calculée au maximum du pic;
 - pourcentage d'erreur sur la M_p calculée et sur la valeur d'étalonnage.

2.2.4 Evaluation :

- évaluation en fonction du temps : toutes méthodes visant à améliorer la reproductibilité requise (méthode de correction, étalon interne, etc.) ;
- préciser si l'évaluation a été effectuée à partir du volume d'élution ou à partir du temps de rétention;
- indiquer les limites de l'évaluation si un pic n'est pas complètement analysé ;
- décrire les méthodes de lissage lorsqu'on y a recours ;
- décrire les procédés de préparation et de prétraitement de l'échantillon ;
- indiquer la présence de particules non dissoutes, s'il y en a ;
- indiquer le volume d'injection (μ l) et la concentration d'injection (mg/ml) ;
- mentionner les observations témoignant d'effets qui engendrent des déviations par rapport au profil idéal de chromatographie sur gel perméable ;
- décrire en détail toutes les modifications aux procédures d'essais ;
- préciser les intervalles d'erreur ;
- consigner toutes autres informations et observations utiles pour interpréter les résultats.

3. REFERENCES

- (1) DIN 55672 (1995). Gelpermeationschromatographie (GPC) mit Tetrahydrofuran (THF) als Elutionsmittel, Teil 1.
- (2) Yau, W.W., Kirkland, J.J. et Bly, D.D. (eds.) (1979). Modern Size Exclusion Liquid Chromatography, J. Wiley & Sons.
- (3) ASTM D 3536-91 (1991). Standard test method for Molecular Weight Averages and Molecular weight distribution by Liquid Exclusion Chromatography (Gel Permeation Chromatography - GPC), American Society for Testing and Materials, Philadelphie, Pennsylvanie.
- (4) ASTM D 5296-92 (1992). Standard Test Method for Molecular Weight Averages and Molecular Weight Distribution of Polystyrene by High Performance Size-Exclusion Chromatography, American Society for Testing and Materials, Philadelphie, Pennsylvanie.

ANNEXE

EXEMPLES D'AUTRES METHODES DE DETERMINATION DE LA MASSE MOLECULAIRE MOYENNE EN NOMBRE (M_n) DES POLYMERES

La chromatographie sur gel perméable constitue la méthode de choix pour la détermination de M_n , en particulier lorsqu'on dispose d'un ensemble de substances étalons de structure comparable à la structure du polymère. Toutefois, lorsque le recours à la chromatographie sur gel perméable présente des difficultés pratiques ou que l'on peut s'attendre à ce que la substance ne satisfasse pas à un critère réglementaire pour la M_n (ce qui demande confirmation), il existe des méthodes de remplacement, par exemple :

1. **Utilisation des propriétés colligatives**

- 1.1 **Ebullioscopie et cryoscopie** : consistent à mesurer l'élévation du point d'ébullition (ébullioscopie) ou l'abaissement du point de congélation (cryoscopie) d'un solvant lorsque le polymère est ajouté. La méthode est basée sur le fait que la dissolution d'un polymère dans un liquide exerce sur les points d'ébullition et de congélation de celui-ci un effet qui dépend de la masse moléculaire du polymère (1) (2). Le domaine d'application correspond à $M_n < 20000$.
- 1.2 **Abaissement de la pression de vapeur** : consiste à mesurer la pression de vapeur d'un liquide de référence avant et après addition de quantités connues de polymère (1) (2). Le domaine d'application correspond à $M_n < 20000$ (théoriquement ; en pratique, ne présente toutefois qu'une valeur limitée).
- 1.3 **Osmométrie à membrane** : repose sur le principe de l'osmose, à savoir la tendance naturelle des molécules de solvant à traverser une membrane semi-perméable à partir d'une solution diluée vers une solution concentrée de manière à réaliser l'équilibre. Dans l'essai, la concentration de la solution diluée est nulle tandis que la solution concentrée contient le polymère. Le passage de solvant à travers la membrane induit une différence de pression qui dépend de la concentration et de la masse moléculaire du polymère (1) (3) (4). Le domaine d'application correspond à des valeurs de M_n comprises entre 20000 et 200000.
- 1.4 **Osmométrie en phase vapeur** : consiste à comparer la vitesse d'évaporation d'un aérosol de solvant pur à celle de trois aérosols au moins contenant le polymère à différentes concentrations (1) (5) (6). Le domaine d'application correspond à $M_n < 20000$.

2. **Analyse des groupes terminaux**

Pour utiliser cette méthode, il est nécessaire de connaître à la fois la structure globale du polymère et la nature des groupes terminaux situés en bout de chaîne (ceux-ci doivent pouvoir être distingués de la chaîne principale par exemple, par leur spectre RMN ou par titrage et formation de dérivés). La détermination de la concentration moléculaire des groupes terminaux présents sur le polymère peut, ensuite, fournir une valeur de la masse moléculaire (7) (8) (9). Le domaine d'application correspond à des valeurs de M_n pouvant atteindre 50.000 (avec une fiabilité décroissante).

REFERENCES DE L'ANNEXE

- (1) Billmeyer, F.W. Jr. (1984). Textbook of Polymer Science, 3rd Edn., John Wiley, New York.
- (2) Glover, C.A. (1975). Absolute Colligative Property Methods, Chapter 4, in Polymer Molecular Weights, Part I (ed. P.E. Slade, Jr.), Marcel Dekker, New York.
- (3) ASTM D 3750-79 (1979). Standard practice for Determination of Number-Average Molecular Weight of Polymers by Membrane osmometry, American Society for Testing and Materials, Philadelphie, Pennsylvanie.
- (4) Coll, H. (1989). Membrane osmometry, in: Determination of Molecular Weight (ed. A.R. Cooper), J. Wiley and Sons, pp. 25-52.
- (5) ASTM D 3592-77 (1977). Standard recommended practice for Determination of Molecular Weight by Vapour Pressure, American Society for Testing and Materials, Philadelphie, Pennsylvanie.
- (6) Morris, C.E.M. (1989). Vapour Pressure Osmometry in Determination of Molecular Weight (ed.A.R. Cooper), J. Wiley and Sons.
- (7) Schröder, E., Müller, G. & Arndt, K.-F. (1989). Polymer Characterisation, Carl Hanser Verlag, Munich.
- (8) Garmon, R.G. (1975). End-Group Determinations, Chapter 3 in Polymer Molecular Weights, Part I (ed. P.E. Slade, Jr.) Marcel Dekker, New York.
- (9) Amiya, S. et al. (1990). Pure and Applied Chemistry, 62, 2139-2146.

A.19.DÉTERMINATION DE LA TENEUR EN POLYMÈRES DE FAIBLE MASSE MOLÉCULAIRE

1. METHODE

Cette méthode de chromatographie sur gel perméable reprend la ligne directrice OCDE TG 118 (1996). On trouvera dans les références les principes fondamentaux et autres renseignements techniques.

1.1 INTRODUCTION

Les propriétés des polymères sont tellement diversifiées qu'il est impossible de décrire une méthode unique indiquant avec précision des conditions de séparation et d'évaluation qui recouvrent toutes les éventualités et particularités rencontrées dans la séparation des polymères. Les systèmes complexes de polymères, notamment, se prêtent rarement à la chromatographie sur gel perméable. Lorsque la chromatographie sur gel perméable n'est pas applicable, on peut déterminer la teneur en polymères de faible masse moléculaire à l'aide d'autres méthodes. Dans de tels cas, il convient de fournir tous les détails de la méthode utilisée et de justifier son choix.

La méthode décrite ci-après se fonde sur la norme DIN 55672 (1). Celle-ci fournit des indications détaillées sur la manière de réaliser les expériences et d'évaluer les données. S'il est nécessaire de modifier les conditions expérimentales, ces changements doivent être justifiés. D'autres normes peuvent être utilisées, à condition d'en mentionner toutes les références. La méthode décrite fait appel à des échantillons de polystyrène de polydispersité connue pour l'étalonnage et il y aura peut-être lieu de la modifier pour l'adapter aux cas de polymères particuliers, par exemple, les polymères solubles dans l'eau et les polymères ramifiés à longue chaîne.

1.2 DEFINITIONS ET UNITES

On définit arbitrairement une masse moléculaire faible comme étant une masse moléculaire inférieure à 1000 daltons.

La masse moléculaire moyenne en nombre M_n et la masse moléculaire moyenne en poids M_w sont déterminées à l'aide des équations suivantes :

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^n H_i}{\sum_{i=1}^n H_i / M_i} \quad M_w = \frac{\sum_{i=1}^n H_i \cdot M_i}{\sum_{i=1}^n H_i}$$

où

H_i est l'amplitude du signal du détecteur correspondant au volume de rétention V_i , par rapport au niveau de référence

M_i est la masse moléculaire de la fraction de polymère correspondant au volume de rétention, V_i et n est le nombre de points expérimentaux.

La largeur de la distribution des masses moléculaires, qui représente une mesure de la polydispersité du système, est donnée par le rapport M_w/M_n .

1.3 SUBSTANCES DE REFERENCE

La méthode par chromatographie sur gel perméable étant une méthode relative, il est nécessaire de procéder à un étalonnage. Celui-ci est généralement effectué au moyen de polystyrènes étalons à chaîne linéaire et à distribution étroite, dont les masses moléculaires moyennes M_n et M_w , ainsi que la distribution des masses moléculaires sont connues. La courbe d'étalonnage ne peut être utilisée pour déterminer la masse moléculaire d'un échantillon inconnu que si les conditions de séparation des échantillons et des étalons ont été sélectionnées de manière identique.

Une relation déterminée entre la masse moléculaire et le volume d'éluion n'est valable que dans les conditions particulières d'une expérience donnée. Parmi ces conditions figurent, avant tout, la température, le solvant (ou le mélange de solvants), les conditions de chromatographie, ainsi que la colonne de séparation ou le système de colonnes.

Les masses moléculaires de l'échantillon déterminées de cette manière constituent des valeurs relatives; on les désigne par le terme "masses moléculaires en équivalent polystyrène". Cela signifie qu'en fonction des différences chimiques et structurales entre l'échantillon à tester et les étalons, les masses moléculaires peuvent dévier des valeurs absolues de manière plus ou moins importante. Si d'autres étalons sont utilisés, par exemple le polyéthylèneglycol, le poly(éthylène oxyde), le poly(méthacrylate de méthyle) ou l'acide polyacrylique, il importe d'en indiquer la raison.

1.4 PRINCIPE DE LA METHODE

La chromatographie sur gel perméable permet de déterminer la distribution des masses moléculaires ainsi que les masses moléculaires moyennes (M_n , M_w). La chromatographie sur gel perméable constitue un type particulier de chromatographie liquide dans lequel l'échantillon à tester est séparé en fonction des volumes hydrodynamiques de chaque constituant (2).

La séparation s'effectue à mesure que l'échantillon progresse dans une colonne remplie d'un matériau poreux, généralement un gel organique. Les petites molécules peuvent pénétrer dans les pores tandis que les grosses molécules en sont exclues. Le parcours des grosses molécules est, de ce fait, plus court; elles sont éluées en premier lieu. Les molécules de taille moyenne pénètrent dans certaines des pores; elles sont éluées plus tard. Les molécules les plus petites, dont le rayon hydrodynamique moyen est plus petit que les pores du gel, peuvent pénétrer dans toutes les pores. Elles sont éluées en dernier lieu.

Dans la situation idéale, c'est la taille des espèces moléculaires qui régit entièrement la séparation, mais, en pratique, il est difficile d'éviter l'interférence de certains effets d'absorption au moins. Un remplissage irrégulier de la colonne, de même que des volumes morts, peuvent aggraver la situation (2).

La détection s'effectue, par exemple, par mesure de l'indice de réfraction ou de l'absorption dans l'U.V. pour donner une courbe de distribution simple. Cependant, pour pouvoir associer à la courbe des valeurs de masses moléculaires réelles, il est nécessaire d'étalonner la colonne par passage de polymères de masse moléculaire connue et, idéalement, d'une structure aussi proche que possible. Une courbe de Gauss en résulte généralement; elle présente parfois une dissymétrie marquée du côté des masses moléculaires faibles, l'axe vertical indiquant la quantité, en poids, des espèces de différentes masses moléculaires éluées, tandis que sur l'axe horizontal figure le logarithme de la masse moléculaire.

La teneur en polymères de faible masse moléculaire est déduite de cette courbe. Le calcul ne peut être exact que si les espèces à faible masse moléculaire se comportent de la même manière, par unité de masse, que l'ensemble du polymère.

1.5 CRITERES DE QUALITE

La reproductibilité (écart-type relatif) du volume d'éluion doit être au plus égale à 0,3 pour cent. Il y a lieu d'améliorer la reproductibilité de l'analyse grâce à une correction mettant en jeu un étalon interne, si un chromatogramme est évalué en fonction du temps et ne satisfait pas aux critères mentionnés plus haut (voir informations complémentaires en (1)). Les polydispersités dépendent des masses moléculaires des étalons; dans le cas des polystyrènes étalons :

$$M_p < 2000 \quad M_w/M_n < 1,20$$

$$2000 \leq M_p \leq 10^6 \quad M_w/M_n < 1,05$$

$$M_p > 10^6 \quad M_w/M_n < 1,20$$

(M_p est la masse moléculaire de l'étalon correspondant au maximum du pic)

1.6 DESCRIPTION DE LA METHODE

1.6.1 Préparation des solutions de polystyrène étalon

On dissout les polystyrènes étalons en les mélangeant soigneusement à l'éluant choisi. On préparera les solutions en observant les recommandations du fabricant.

Les concentrations des étalons choisis dépendent de différents facteurs, comme le volume d'injection, la viscosité de la solution et la sensibilité du détecteur. Le volume d'injection maximum doit être adapté à la longueur de la colonne, en veillant à ne pas surcharger celle-ci.

Les volumes d'injection courants pour des séparations analytiques par chromatographie sur gel perméable, au moyen d'une colonne de 30 cm x 7,8 mm, varient normalement entre 40 et 100 µl. Il est possible d'injecter des volumes plus importants, mais ceux-ci ne peuvent dépasser 250 µl. On doit déterminer le rapport optimal entre le volume d'injection et la concentration avant l'étalonnage de la colonne.

1.6.2 Préparation de la solution de l'échantillon

En principe, la préparation des solutions de l'échantillon s'effectue selon les mêmes critères. L'échantillon est dissous dans un solvant approprié, par exemple le THF, en agitant soigneusement. Il ne doit, en aucun cas, être dissous dans un bain à ultrasons. Si nécessaire, la solution de l'échantillon est purifiée au moyen d'un filtre à membrane d'une dimension de pores comprise entre 0,2 et 2µm.

La présence de particules non dissoutes doit être mentionnée dans le rapport final, dans la mesure où elle peut résulter d'espèces de masse moléculaire élevée. Il faut recourir à une méthode appropriée pour déterminer le pourcentage en poids des particules non dissoutes. Les solutions doivent être analysées dans un délai de 24 heures.

1.6.3 Correction liée à la présence d'impuretés et d'additifs

S'agissant de la teneur en espèces de $M < 1000$, il est généralement nécessaire d'apporter une correction pour tenir compte de la présence de composés particuliers non polymériques (par exemple des impuretés ou des additifs), sauf si la teneur mesurée n'excède pas un pour cent. Cette correction peut être réalisée par analyse directe de la solution de polymère ou de l'éluat de la chromatographie sur gel perméable.

Au cas où l'éluat est trop dilué pour permettre une analyse après passage à travers la colonne, il convient de le concentrer. Il est éventuellement nécessaire d'évaporer l'éluat à sec puis de le redissoudre. La concentration de l'éluat sera effectuée dans des conditions telles qu'aucune modification de sa composition n'intervienne. Le traitement de l'éluat après la phase de chromatographie sur gel perméable est fonction de la méthode d'analyse utilisée pour la détermination quantitative.

1.6.4 Appareillage

Un appareil de chromatographie sur gel perméable se compose des éléments suivants :

- un réservoir à solvant ;
- un système de dégazage (si nécessaire) ;
- une pompe ;
- un amortisseur d'impulsions (si nécessaire) ;
- un système d'injection ;
- des colonnes de chromatographie ;
- un détecteur ;
- un débitmètre (si nécessaire) ;
- un système d'enregistrement et de traitement des données ;
- un récipient pour recueillir les solutions usées.

On doit vérifier que le système de chromatographie sur gel perméable est inerte vis-à-vis du solvant utilisé (par exemple, utilisation de capillaires en acier lorsque le solvant est le THF).

1.6.5 Injection et système de pompage du solvant

Un volume défini de la solution de l'échantillon est chargé sur la colonne dans une zone étroitement définie, à l'aide d'un échantillonneur automatique ou manuellement. Si on opère manuellement, le fait de retirer ou d'enfoncer le piston de la seringue trop rapidement peut provoquer des modifications dans la distribution des masses moléculaires observée. Le système de pompage du solvant doit, dans toute la mesure du possible, être exempt de pulsations; il est souhaitable qu'il comporte un amortisseur d'impulsions. Le débit est de l'ordre de 1 ml/min.

1.6.6 Colonne

Selon la nature de l'échantillon à tester, le polymère est caractérisé en ayant recours à une seule colonne ou à plusieurs colonnes connectées en série. Un certain nombre de matériaux poreux pour colonne de propriétés définies (par ex. taille des pores, limites d'exclusion) sont disponibles dans le commerce. Le choix du gel de séparation ou celui de la longueur de la colonne dépendent, d'une part, des propriétés de l'échantillon à tester (volumes hydrodynamiques, distribution des masses moléculaires), d'autre part, des conditions particulières de la séparation, telles que la nature du solvant, la température et le débit (1) (2) (3).

1.6.7 Plateaux théoriques

La colonne ou la combinaison de colonnes utilisée pour la séparation doit être caractérisée par le nombre de plateaux théoriques. Pour ce faire, dans le cas où le solvant d'élution est le THF, il y a lieu de faire passer une solution d'éthylbenzène ou d'un autre soluté non polaire approprié sur une colonne de longueur connue. Le nombre de plateaux théoriques est donné par l'équation suivante :

$$N = 5,54 \left(\frac{V_e}{W_{1/2}} \right)^2 \quad \text{ou} \quad N = 16 \left(\frac{V_e}{W} \right)^2$$

où

N est le nombre de plateaux théoriques

V_e est le volume d'élution correspondant au maximum du pic

W est la largeur du pic au niveau de la ligne de base

$W_{1/2}$ est la largeur du pic à mi-hauteur

1.6.8 Efficacité de la séparation

Outre le nombre de plateaux théoriques, paramètre déterminant la largeur de bande, l'efficacité de séparation est une autre grandeur caractéristique; c'est la pente de la courbe de calibrage qui la détermine. L'efficacité de séparation d'une colonne se détermine au moyen de la relation suivante :

$$\frac{V_{e,M_x} - V_{e,(10.M_x)}}{\text{section de la colonne}} \geq 6.0 \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^2} \right]$$

où

V_{e,M_x} est le volume d'élution du polystyrène de masse moléculaire M_x .

$V_{e,(10.M_x)}$ est le volume d'élution du polystyrène de masse moléculaire 10 fois supérieure.

La résolution du système est généralement définie comme suit :

$$R_{1,2} = 2 \times \frac{V_{e1} - V_{e2}}{W_1 + W_2} \times \frac{1}{\log_{10} (M_2/M_1)}$$

où,

V_{e1} , V_{e2} sont les volumes d'élution des deux polystyrènes étalons au maximum du pic.

W_1 , W_2 sont les largeurs des pics au niveau de la ligne de base.

M_1 , M_2 sont les masses moléculaires correspondant au maximum des pics (elles doivent différer d'un facteur 10).

La valeur de R pour le système de colonnes doit être supérieure à 1,7 (4).

1.6.9 Solvants

Tous les solvants doivent être d'une grande pureté (on emploie du THF à 99,5 pour cent de pureté). Le réservoir de solvant (mis, au besoin, sous atmosphère de gaz inerte) doit être assez grand pour permettre l'étalonnage de la colonne et plusieurs analyses d'échantillons. Le solvant sera dégazé avant d'être pompé vers la colonne.

1.6.10 Régulation de la température

La température des composants internes critiques (boucle d'injection, colonne(s), détecteur et tuyaux) doit être constante et compatible avec le choix du solvant.

1.6.11 Détecteur

Le détecteur sert à enregistrer de manière quantitative la concentration de l'échantillon qui est élué de la colonne. En vue d'éviter un élargissement indésirable des pics, le volume de la cuvette du détecteur sera choisi aussi petit que possible. Il ne doit pas excéder 10 µl, sauf pour les détecteurs par diffusion de la lumière et les viscosimètres. La détection s'effectue généralement par réfractométrie différentielle. Toutefois, si les propriétés spécifiques de l'échantillon ou du solvant d'éluion l'exigent, d'autres types de détecteurs peuvent être utilisés tels que les détecteurs UV/VIS ou IR, les viscosimètres, etc..

2. RESULTATS ET PROCES-VERBAL D'ESSAI

2.1 RESULTATS

On se référera à la norme DIN (1) pour ce qui concerne les critères d'évaluation détaillés, de même que pour les spécifications relatives à la collecte et au traitement des données.

Pour chaque échantillon analysé, on réalisera deux expériences indépendantes. Leurs résultats seront analysés séparément.

Il est nécessaire d'indiquer explicitement que les valeurs mesurées sont des valeurs relatives correspondant à des équivalents de masse moléculaire de l'étalon utilisé.

Dans tous les cas, il est essentiel de déterminer aussi les données relatives aux blancs, ceux-ci étant traités de la même manière que les échantillons.

Après avoir déterminé les volumes et les temps de rétention (éventuellement corrigés au moyen d'un étalon interne), on porte en graphique les valeurs de $\log M_p$ (M_p représentant les maxima des pics des polymères d'étalonnage) en fonction de l'une de ces quantités. Deux points d'étalonnage au moins sont nécessaires pour chaque facteur 10 de masse moléculaire; cinq points de mesure au moins sont requis, pour la courbe dans son ensemble qui doit couvrir la masse moléculaire estimée de l'échantillon. Le point extrême de la courbe d'étalonnage du côté des faibles masses moléculaires peut être défini grâce au n-hexylbenzène ou à un autre soluté non polaire approprié. On détermine la portion de la courbe correspondant aux masses moléculaires inférieures à 1000 et on la corrige, si nécessaire, pour tenir compte des impuretés et des additifs. Les courbes d'éluion sont généralement évaluées au moyen d'un système électronique de traitement des données. Si on a recours à un traitement manuel, il est opportun de consulter l'ASTM D 3536-91 (3).

Si un polymère insoluble est retenu sur la colonne, sa masse moléculaire est vraisemblablement supérieure à celle de la fraction soluble et il faut en tenir compte pour éviter de surestimer la teneur en polymères de faible masse moléculaire. On trouvera en annexe des indications permettant de corriger la teneur en polymères de faible masse moléculaire pour tenir compte des polymères insolubles.

La courbe de distribution doit être présentée sous la forme d'un tableau ou d'un graphique (fréquence différentielle ou pourcentages cumulatifs en fonction du $\log M$). Dans la représentation graphique, une puissance de dix de masse moléculaire doit normalement correspondre à une largeur de 4 cm environ, tandis que pour le maximum du pic une hauteur de 8 cm environ est adéquate. Dans le cas de courbes de distribution cumulatives, la différence entre 0 et 100 pour cent sur l'axe des ordonnées doit être d'environ 10 cm.

2.2 PROCES-VERBAL D'ESSAI

Le procès-verbal d'essai doit comporter les renseignements suivants :

2.2.1 **Substance à tester :**

- renseignements disponibles sur la substance à tester (nature, additifs, impuretés) ;
- description du traitement de l'échantillon, observations, problèmes.

2.2.2 **Dispositif expérimental :**

- réservoir d'éluant, gaz inerte, dégazage de l'éluant, composition de l'éluant, impuretés ;
- pompe, amortisseur d'impulsions, système d'injection ;
- colonnes de séparation (fabricant, toutes précisions sur les caractéristiques de la colonne, telles que taille des pores, nature du matériel de séparation, etc., nombre, longueur et ordre des colonnes utilisées) ;
- nombre de plateaux théoriques de la colonne (ou de la combinaison de colonnes), efficacité de la séparation (résolution du système) ;
- informations sur la symétrie des pics ;
- température de la colonne, mode de régulation de la température ;
- détecteur (principe de mesure, type, volume de la cuvette) ;
- débitmètre s'il y en a un (fabricant, principe de mesure) ;
- système utilisé pour rassembler et pour traiter les données (matériel et logiciel).

2.2.3 **Etalonnage du système :**

- description détaillée de la méthode utilisée pour établir la courbe d'étalonnage ;
- précisions sur les critères de qualité propres à cette méthode (par exemple, coefficient de corrélation, erreur quadratique moyenne, etc.) ;
- informations sur toutes les extrapolations, hypothèses et approximations effectuées au cours des processus expérimentaux, ainsi que sur l'évaluation et le traitement des données ;
- toutes les mesures effectuées pour établir la courbe d'étalonnage doivent être présentées dans un tableau qui comporte, pour chaque point d'étalonnage, les informations suivantes :
 - nom de l'échantillon ;
 - fabricant de l'échantillon ;
 - valeurs caractéristiques M_p , M_n , M_w , M_w/M_n des étalons fournies par le fabricant déduites de mesures ultérieures, complétées d'indications relatives à la méthode de détermination ;
 - volume d'injection et concentration d'injection ;
 - valeur de M_p utilisée pour l'étalonnage ;
 - volume d'élution ou temps de rétention corrigé mesuré aux maxima des pics ;
 - M_p calculée au maximum du pic ;
 - pourcentage d'erreur sur la M_p calculée et sur la valeur d'étalonnage.

2.2.4 **Renseignements sur la teneur en polymères de faible masse moléculaire :**

- description des méthodes d'analyse utilisées et de la manière dont les expériences ont été menées ;
- informations sur le pourcentage que représente la teneur en espèces de faible masse moléculaire (poids/poids) par rapport à l'ensemble de l'échantillon ;
- informations sur les impuretés, les additifs et les autres substances non polymériques en pourcentage pondéral de l'ensemble de l'échantillon.

2.2.5 **Evaluation :**

- évaluation en fonction du temps : toutes méthodes visant à améliorer la reproductibilité requise (méthode de corrections, étalon interne , etc.) ;
- préciser si l'évaluation a été effectuée à partir du volume d'élution ou à partir du temps de rétention ;
- indiquer les limites de l'évaluation si un pic n'est pas complètement analysé ;
- décrire les méthodes de lissage lorsqu'on y a recours ;
- décrire les procédés de préparation et de prétraitement de l'échantillon ;
- indiquer la présence de particules non dissoutes, s'il y en a ;
- indiquer le volume d'injection (μl) et la concentration d'injection (mg/ml) ;
- mentionner les observations témoignant d'effets qui engendrent des déviations par rapport au profil idéal de chromatographie sur gel perméable ;
- décrire en détail toutes les modifications aux procédures d'essais ;
- préciser les intervalles d'erreur ;
- consigner toutes autres informations et observations utiles pour interpréter les résultats.

3. **REFERENCES**

- (1) DIN 55672 (1995). Gelpermeationschromatographie (GPC) mit Tetrahydrofuran (THF) als Elutionsmittel, Teil 1.
- (2) Yau, W.W., Kirkland, J.J. et Bly, D.D. (eds.) (1979). Modern Size Exclusion Liquid Chromatography, J. Wiley & Sons.
- (3) ASTM D 3536-91 (1991). Standard test method for Molecular Weight Averages and Molecular weight distribution by Liquid Exclusion Chromatography (Gel Permeation Chromatography - GPC), American Society for Testing and Materials, Philadelphie, Pennsylvanie.
- (4) ASTM D 5296-92 (1992). Standard Test Method for Molecular Weight Averages and Molecular Weight Distribution of Polystyrene by High Performance Size-Exclusion Chromatography, American Society for Testing and Materials, Philadelphie, Pennsylvanie.

ANNEXE

INDICATIONS PERMETTANT DE CORRIGER LA TENEUR EN POLYMERES DE FAIBLE MASSE MOLECULAIRE POUR TENIR COMPTE DES POLYMERES INSOLUBLES

La présence d'un polymère insoluble dans un échantillon entraîne une perte de masse au cours de l'analyse par chromatographie sur gel perméable. Le polymère insoluble est irréversiblement retenu sur la colonne ou sur le filtre à échantillon lorsque la partie soluble de l'échantillon traverse la colonne. Si l'indice de réfraction différentiel (dn/dc) du polymère peut être estimé ou mesuré, il est possible d'estimer la masse que l'échantillon a perdue sur la colonne. Dans ce cas, on effectue une correction à l'aide d'un étalonnage externe du réfractomètre, avec des étalons dont on connaît la concentration et le dn/dc. Dans l'exemple qui suit, on utilise un étalon de poly(méthacrylate de méthyle).

L'étalonnage externe pratiqué lors de l'analyse des polymères acryliques consiste à analyser par chromatographie sur gel perméable une solution étalon de concentration connue de poly(méthacrylate de méthyle) dans du tétrahydrofurane ; les résultats servent à calculer la constante du réfractomètre selon l'équation suivante :

$$\mathbf{K = R/(C \times V \times dn/dc)}$$

où

K est la constante du réfractomètre (microvolts . secondes/ml)

R est la réponse de l'étalon de poly(méthacrylate de méthyle) (microvolts . secondes)

C est la concentration de l'étalon de poly(méthacrylate de méthyle) (mg/ml)

V est le volume d'injection (ml), et

dn/dc est l'indice de réfraction différentiel d'une solution de poly(méthacrylate de méthyle) dans du tétrahydrofurane (ml/mg)

Les données suivantes caractérisent généralement un étalon de poly(méthacrylate de méthyle) :

$$R = 2937891$$

$$C = 1,07 \text{ mg/ml}$$

$$V = 0,1 \text{ ml}$$

$$dn/dc = 9.10^{-5} \text{ ml/mg}$$

La valeur de K résultante, $3,05.10^{11}$, est ensuite utilisée pour calculer la réponse théorique du détecteur, c'est-à-dire celle qu'on obtiendrait si 100 pour cent du polymère injecté était élué à travers le détecteur.

A.20. COMPORTEMENT DE DISSOLUTION - EXTRACTION DES POLYMÈRES DANS L'EAU

1 METHODE

La méthode décrite reprend la version révisée de la ligne directrice OCDE TG 120 (1997). On trouvera davantage de renseignements techniques en référence (1).

1.1 INTRODUCTION

Dans le cas de certains polymères, tels que les polymères en émulsion, un travail préparatoire initial peut être nécessaire avant utilisation de la méthode exposée. La méthode n'est pas applicable aux polymères liquides ni aux polymères qui réagissent avec l'eau dans les conditions d'essai.

Lorsque la méthode est difficile ou impossible à mettre en pratique, le comportement de dissolution-extraction des polymères peut être étudié par d'autres méthodes. Dans ce cas, la méthode utilisée devra être entièrement détaillée et justifiée.

1.2 SUBSTANCES DE REFERENCE

Néant

1.3 PRINCIPE DE LA METHODE

Le comportement de dissolution - extraction des polymères en milieu aqueux est déterminé par la méthode du flacon (voir A.6., Solubilité dans l'eau, méthode du flacon), en y apportant les modifications décrites ci-après.

1.4 CRITERES DE QUALITE

Néant

1.5 DESCRIPTION DE LA METHODE

1.5.1 **Appareillage**

L'appareillage nécessaire à l'application de la méthode est le suivant :

- un dispositif permettant de réduire l'échantillon en poudre, tel qu'un broyeur produisant des particules de taille déterminée (1)
- un système d'agitation avec possibilité de régler la température
- un système de filtration sur membrane
- un dispositif d'analyse
- des tamis normalisés.

1.5.2 **Préparation de la solution de l'échantillon**

Il convient de réduire d'abord un échantillon représentatif à l'état de particules d'une taille comprise entre 0,125 et 0,25 mm en utilisant des tamis appropriés. Il peut être nécessaire de refroidir pour garantir la stabilité de l'échantillon ou pour procéder au broyage. Les matériaux du type du caoutchouc peuvent être pulvérisés à la température de l'azote liquide (1).

S'il n'est pas possible d'obtenir des particules de la dimension requise, on doit s'efforcer de réduire autant que possible la taille des particules et consigner le résultat. Dans le rapport, il est nécessaire d'indiquer comment l'échantillon pulvérisé a été conservé avant l'analyse.

1.5.3 Procédure

On pèse trois échantillons de la substance à tester, de 10 g chacun, dans trois récipients pourvus de bouchons en verre et on ajoute 1000 ml d'eau dans chacun des récipients. Si la manipulation de 10 g de polymère s'avère impossible, il convient d'utiliser la quantité la plus grande qui puisse être manipulée, le volume d'eau étant ajusté en proportion.

Les récipients sont soigneusement bouchés, puis agités à 20°C. On doit employer un dispositif d'agitation qui puisse fonctionner à température constante. Après une période de 24 heures, le contenu de chaque récipient est centrifugé ou filtré et la concentration du polymère dans la phase aqueuse limpide est déterminée à l'aide d'une méthode d'analyse appropriée. S'il n'existe pas de méthode permettant une analyse adéquate de la phase aqueuse, on peut obtenir une estimation de la solubilité-extractibilité totale en pesant, après séchage, le résidu filtré ou le précipité centrifugé.

Il est généralement nécessaire de différencier au plan quantitatif les impuretés et les additifs, d'une part, et les espèces de faible masse moléculaire, d'autre part. Dans le cas d'une détermination par gravimétrie, il est important de réaliser un essai à blanc, c'est-à-dire sans utiliser la substance à tester, de manière à pouvoir tenir compte des résidus générés par la méthode expérimentale.

On peut déterminer de la même manière le comportement de dissolution - extraction des polymères dans l'eau à 37°C à pH 2 et à pH 9 tel que décrit pour l'expérience réalisée à 20°C. Les valeurs de pH peuvent être obtenues par addition de tampons adéquats ou d'acides et de bases appropriés tels que l'acide chlorhydrique, l'acide acétique, les hydroxydes de sodium et de potassium de qualité pour analyse ou l'ammoniac.

Il convient de mener un ou deux essais, suivant la méthode d'analyse utilisée. Lorsqu'on dispose de méthodes suffisamment spécifiques pour l'analyse directe du polymère en phase aqueuse, un essai tel que décrit plus haut devrait suffire. Mais quand ces méthodes n'existent pas et que la détermination du comportement de dissolution-extraction du polymère ne peut se faire que par une analyse indirecte, c'est-à-dire uniquement par la détermination de la teneur en carbone organique total (COT) de l'extrait aqueux, il est nécessaire de réaliser un essai supplémentaire. Celui-ci doit aussi être effectué en trois exemplaires, avec des échantillons de polymère dix fois plus petits et les mêmes quantités d'eau que celles qui ont été utilisées dans le premier essai.

1.5.4 Analyse

1.5.4.1 Essais réalisés sur des échantillons d'une seule taille

Il est possible que l'on dispose de méthodes permettant une analyse directe des polymères en phase aqueuse. Sinon, l'analyse indirecte des polymères dissous ou extraits peut aussi être envisagée. Pour ce faire, on détermine la teneur totale en parties solubles et on la corrige pour tenir compte des substances non polymériques.

L'analyse de l'extrait aqueux pour déterminer la teneur totale en espèces polymériques peut être réalisée ;

soit par une méthode suffisamment sensible, par ex.

- la détermination du COT par la digestion au persulfate ou au dichromate pour donner du CO₂,
- suivie d'une estimation par IR ou d'une analyse chimique; la spectrométrie d'absorption atomique (SAA) ou son équivalent en émission d'un plasma couplé par induction (PCI) ;
- dans le cas des polymères contenant du silicium ou un métal ;
- l'absorption UV ou la spectrofluorimétrie pour les polymères arylés ;
- la chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse pour les échantillons de faible masse moléculaire ;

soit par évaporation à sec, sous vide, de l'extrait aqueux, suivie d'une analyse du résidu par spectroscopie (IR, UV, etc.) ou par SAA-PCI.

Si une telle analyse de la phase aqueuse est impossible, l'extrait aqueux sera obtenu au moyen d'un solvant organique non miscible à l'eau (un hydrocarbure chloré, par exemple). Le solvant est alors évaporé et le résidu analysé, par ex. par IR, UV ou SAA-PCI, pour déterminer sa teneur en polymère notifié. Tous les constituants de ce résidu qui s'avèrent être des impuretés ou des additifs doivent être soustraits dans le but de déterminer le degré de dissolution - extraction du polymère lui-même.

Lorsque de telles substances sont présentes en quantités relativement importantes, il peut être nécessaire de soumettre le résidu à une analyse par chromatographie en phase liquide à haute performance ou en phase gazeuse, par exemple, afin de différencier ces impuretés des monomères et des dérivés des monomères présents, de telle sorte que la teneur réelle en ces dernières espèces puisse être déterminée.

Dans certains cas, une simple évaporation à sec du solvant organique, suivie de la pesée du résidu sec, peut suffire.

1.5.4.2 **Essais réalisés sur des échantillons de deux tailles différentes**

La teneur en carbone organique total doit être déterminée pour tous les extraits aqueux.

Une détermination par gravimétrie est réalisée sur la partie non dissoute ou non extraite de l'échantillon. Si, après la centrifugation ou la filtration du contenu de chaque récipient, des résidus de polymère adhèrent encore à la paroi d'un récipient, il faut rincer ce dernier avec le filtrat jusqu'à ce qu'il ne comporte plus aucune trace visible de résidus. Après quoi, le filtrat est à nouveau filtré ou centrifugé. Les résidus déposés sur le filtre ou dans le tube de centrifugation sont séchés à 40°C sous vide et pesés. On poursuit le séchage jusqu'à obtention d'une masse constante.

2 **RESULTATS**

2.1 **Essais réalisés sur des échantillons d'une seule taille**

Les résultats obtenus pour chacun des trois flacons, ainsi que les valeurs moyennes, doivent être consignés et exprimés en unités de masse par volume de solution (généralement en mg/l) ou en unités de masse par masse d'échantillon de polymère (habituellement en mg/g). En outre, la perte de masse de l'échantillon (calculée en divisant la masse du soluté par la masse de l'échantillon initial) sera également mentionnée. Les écarts-types relatifs doivent être calculés. Les diverses valeurs seront consignées à la fois pour le produit total (polymère + principaux additifs, etc.) et pour le polymère seul (à savoir, après soustraction de la contribution relative à de tels additifs).

2.2 **Essais réalisés sur des échantillons de deux tailles différentes**

Les différentes concentrations du carbone organique total dans les extraits aqueux provenant des deux séries de trois expériences, ainsi que la valeur moyenne pour chaque série, doivent être consignées et exprimées en unités de masse par volume de solution (généralement en mgC/l), ainsi qu'en unités de masse par masse de l'échantillon initial (généralement en mgC/g).

S'il n'y a pas de différence entre les résultats correspondant aux rapports taille de l'échantillon/volume d'eau élevés et bas, cela peut indiquer que tous les constituants susceptibles d'être extraits l'ont effectivement été. Si tel est le cas, une analyse directe n'est, en principe, pas nécessaire.

Les différentes masses des résidus doivent être consignées et exprimées en pourcentage des masses initiales des échantillons. On calculera les valeurs moyennes pour chaque expérience. La différence entre 100 et le pourcentage obtenu représente le pourcentage de matières solubles et extractibles dans les échantillons de départ.

3 **PROCES-VERBAL D'ESSAI**

3.1 **PROCES-VERBAL D'ESSAI**

Le procès-verbal d'essai doit comporter les renseignements suivants :

3.1.1 **Substance à tester :**

- renseignements disponibles sur la substance à tester (nature, additifs, impuretés, proportion d'espèces de faible masse moléculaire).

3.1.2 **Conditions expérimentales :**

- description des méthodes utilisées et des conditions expérimentales ;
- description des méthodes d'analyse et de détection.

Résultats :

- résultats de solubilité - extractibilité en mg/l : toutes les valeurs et la valeur moyenne obtenues pour les essais d'extraction dans les différentes solutions, ventilées en polymères et impuretés, additifs, etc. ;
- résultats de solubilité - extractibilité en mg/g de polymère ;
- concentrations du carbone organique total dans les extraits aqueux, masse du soluté et pourcentages calculés, si on en fait la mesure ;
- pH de chaque échantillon ;
- informations sur les valeurs obtenues dans les essais à blanc ;
- description des méthodes d'analyse et de détection ;
- si nécessaire, mention de l'instabilité chimique de la substance à tester durant la procédure d'essai et durant la procédure d'analyse ;
- toutes les informations importantes pour interpréter les résultats.

REFERENCES

- (1) DIN 53733 (1976). Zerkleinerung von Kunststoffherzeugnissen für Prüfzwecke.