RESINES VINYLIQUES PLASTIFIEES
ANALYSE QUANTITATIVE ET SEMI-QUANTITATIVE
DES PLASTIFIANTS

SANS RESTRICTION D'UTILISATION

1.OBJET ET DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode a pour objet la description d'un mode opératoire permettant l'analyse qualitative et semi-quantitative globale des plastifiants contenus dans les résines vinyliques plastifiées.
Elle ne s'applique pas aux plastifiants du type polymère.

2.PRINCIPE

Les plastifiants sont extraits à l'éther diéthylique. La spectrométrie infrarouge permet d'identifier les familles de plastifiants suivantes : phtalates, trimellitates, phosphates, sulfonamides, sulfonates, adipates + sébaçates. La chromatographie en phase gazeuse (CPG) permet de déterminer les longueurs de chaîne des radicaux alkyls des phtalates, sébaçates, adipates, phosphates.

3.APPAREILLAGE

3.1.SPECTROMETRE INFRAROUGE

3.2.CHROMATOGRAPHE EN PHASE GAZEUSE

3.3.COLONNE

remplie de phase stationnaire SE 30 à 20 % sur CHROMOSORB W 60/80 de 1,5 m de long et de 3 mm de diamètre.

3.4.ENREGISTREUR

3.5.SERINGUE

de 5 µl.

3.6.REFRIGERANT

3.7.LAME EN BROMURE DE POTASSIUM

(KBr).

3.8.BALLONS

de 250 ml à col rodé et à fond plat.

3.9.EXTRACTEUR SOXHLET

de 60 ml.

www.sepana.ir

Documents
Usage Public
Document Sharing Hub

Full document details: PSA D40 5282 1988

3.10.CARTOUCHES CELLULOSIQUES

de 20 x 80 mm.

3.11.EVAPORATEUR ROTATIF A VIDE

3.12.CHAUFFE BALLONS

www.sepana.ir
Documents
Usage Public
Document Sharing Hub
Full document details: PSA D40 5282 1988

4.REACTIFS

4.1.ETHER DIETHYLIQUE

qualité pour analyses

4.2.ETALONS

qualité pour analyses

- Dibutyl phtalate.
- Di 2 éthyl hexyl phtalate.
- Dinonyl phtalate.
- Didécyl phtalate.
- Dibutyl benzyl phtalate.
- LINEVOL 7-9.
- LINEVOL 7-11 mélange de phtalates de SHELL.
- LINEVOL 9-11.
- Dibutyl sébaçate.
- Di 2 éthyl hexyl sébaçate.
- Dinonyl sébaçate.
- Di 2 éthyl hexyl adipate.
- Didécyl adipate.
- MESAMOLL (phénol et crésol pentadécanosulfonates) de BAYER.
- Sulfonamide, par exemple : éthyl ortho et para toluène sulfonamide.
- Trimellitate, par exemple : CONDEA TM6-10 de CONDEA.
- Phosphates :
  - 2 éthyl hexyl diphényl,
  - dodécyl diphényl,
  - tributyl,
  - trichloréthyl,
  - trixylényl.

Nota : *Cette liste d'étalons n'est pas limitative.*

Usage Public
Documents
Document Sharing Hub

Full document details: PSA D40 5282 1988

5.MODE OPERATOIRE

5.1.DETERMINATION DU POURCENTAGE GLOBAL DES PLASTIFIANTS

5.1.1.EXTRACTION DES PLASTIFIANTS

- Peser environ 5 g ± 0,1 mg de résine vinylique découpée en carrés ou en cubes de 2 mm de côté environ, les mettre dans une cartouche (3.10).
- Boucher la cartouche avec du coton cardé pour éviter l'entraînement de la résine et l'obstruction du système de siphonnage lors de l'extraction.
- Introduire la cartouche (3.10) dans l'extracteur (3.9).
- Dans un ballon (3.8) de masse M_0 à ± 0,1 mg, introduire 150 ml d'éther diéthylique (4.1), ajouter l'extracteur (3.9) et le réfrigérant (3.6), puis mettre à reflux deux fois 8 heures.
- Sont extraits une partie des stabilisants organiques et les plastifiants, sauf les plastifiants polymères qui sont extraits partiellement.

5.1.2.CALCUL DU POURCENTAGE DES PLASTIFIANTS

- Evaporer l'éther diéthylique à l'évaporateur (3.11).
- Peser le ballon (3.8) à 0,1 mg près, soit M_1 sa masse en grammes.
- En considérant, que la quantité des stabilisants organiques contenue dans la résine est négligeable, déterminer le pourcentage de plastifiants selon la relation :

$$\% \text{ plastifiants} = \frac{(M_1 - M_0)\,100}{PE}$$

dans laquelle : M_0 = masse du ballon vide en grammes,
M_1 = masse du ballon après extraction en grammes,
PE = masse de la prise d'essai en grammes.

Nota : *Les plastifiants du type polymère ne sont que partiellement solubles dans l'éther diéthylique.*

www.sepana.ir
Documents
Usage Public
Document Sharing Hub
Full document details: PSA D40 5282 1988

5.2.IDENTIFICATION PAR SPECTROMETRIE INFRAROUGE DES DIFFERENTS TYPES DE FAMILLES DE PLASTIFIANTS

(voir tableau récapitulatif en annexe 1)
La spectrométrie infrarouge permet d'identifier les familles de plastifiants suivantes : phtalates, trimellitates, phosphates, sulfonates, sulfonamides, adipates + sébaçates.

5.2.1 Les phtalates sont caractérisés par les bandes d'absorption suivantes :
1725 cm^{-1}, doublet 1600 - 1580 cm^{-1}, 1285 cm^{-1}, 1120 cm^{-1}, 1070 cm^{-1}, 740 cm^{-1} (voir spectre en annexe 2).

5.2.2 Les trimellitates sont caractérisés par les bandes d'absorption suivantes :
1725 cm^{-1}, doublet 1610 - 1580 cm^{-1}, triplet à 1300 - 1280 - 1235 cm^{-1}, 1110 cm^{-1}, 1065 cm^{-1}, 750 cm^{-1} (voir spectre en annexe 3).

5.2.3 Les phosphates aliphatiques sont caractérisés par les bandes d'absorption suivantes :
1280 cm^{-1}, 1030 cm^{-1} (voir spectre en annexe 4).

5.2.4 Les phosphates aromatiques sont caractérisés par les bandes d'absorption suivantes :
1600 cm^{-1}, 1490 cm^{-1}, 960 cm^{-1} (voir spectre en annexe 5).

5.2.5 Les sulfonamides sont caractérisés par les bandes d'absorption suivantes :
environ 3300 cm^{-1}, 1315 cm^{-1}, 1165 cm^{-1} (voir spectre en annexe 6).

5.2.6 Les sulfonates aromatiques (type MESAMOLL) sont caractérisés par les bandes d'absorption suivantes :
1590 cm^{-1}, 1490 cm^{-1}, triplet 1200 - 1170 - 1145 cm^{-1}, 865 cm^{-1} (voir spectre en annexe 7).

5.2.7 Les adipates et les sébaçates sont caractérisés par les bandes d'absorption suivantes :
1735 cm^{-1}, 1240 cm^{-1}, 1175 cm^{-1} mais on ne sait pas les différencier entre eux (voir spectres en annexes 8 et 9).

Nota : *On peut soupçonner leur présence en mélange avec un autre plastifiant, par exemple un phtalate, en constatant l'abaissement de la ligne de base du spectre infrarouge entre 1400 et 1000 cm^{-1} (voir spectre en annexe 10 et comparer avec le spectre en annexe 2).*

www.sepana.ir
Documents
Usage Public
Document Sharing Hub
Full document details: PSA D40 5282 1988

5.3.IDENTIFICATION PAR CHROMATROGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

La chromatographie en phase gazeuse permet de déterminer les longueurs de chaîne des radicaux alkyls des phtalates, sébaçates, adipates, des radicaux alkyl et aryl des phosphates. Les sulfonamides, sulfonates type MESAMOLL, ne sont pas détectés en CPG car ce sont des produits trop lourds. Les trimellitates ne sortent que partiellement.

5.3.1.CONDITIONS OPERATOIRES

- Température de l'injecteur : 350 °C.
- Température du détecteur : 350 °C.
- Température de la colonne (3.3) : 240 °C en isotherme pendant 5 minutes programmée jusqu'à 290 °C à la vitesse de 10 °C/min, puis en isotherme à 290 °C pendant 30 minutes.
- Débit gaz vecteur : 30 ml/min.
- Volume injecté : 0,5 µl.

5.3.2.DETERMINATION DES TEMPS DE RETENTION DES PLASTIFIANTS ETALONS

- Chaque étalon (4.2) est injecté afin de déterminer son temps de rétention.
- Voir en annexe 11 : les phtalates, sébaçates, adipates et le mélange des trois.
- Voir en annexe 12 : phosphates.
- Voir en annexe 13 : produits SHELL : LINEVOL DL 7-9 P/DL 7-11 P/DL 9-11 P.

5.3.3.IDENTIFICATION DES PLASTIFIANTS

(voir annexes 11, 12 et 13)

- Selon les résultats infrarouges, injecter 0,5 µl du mélange étalon correspondant.
- Injecter 0,5 µl des plastifiants extraits de la résine. Une comparaison des durées de rétention des pics avec ceux des mélanges étalons permet une identification de chaque pic. Une confirmation des résultats est obtenue en additionnant à l'échantillon analysé, les différents plastifiants identifiés.
- Une injection de ce dernier mélange donne un chromatogramme ayant le même nombre de pics que le chromatogramme de l'échantillon initial.

www.sepana.ir
Documents
Usage Public
Document Sharing Hub
Full document details: PSA D40 5282 1988

5.3.4.COMPLEMENT A L'ANALYSE PAR INFRAROUGE (IR) ET PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE (CPG)

Si l'analyse en CPG présente une mauvaise séparation des pics, il est nécessaire de faire après concentration de l'extraction à l'éther diéthylique, une séparation des plastifiants sur colonne de silice acide (voir méthode d'essai D50 5146). Les différentes phases sont concentrées à l'évaporateur rotatif puis analysées en IR et CPG.
La séparation est la suivante selon les éluants :

- la phase benzène comprend les :
  - phtalates ayant radical alkyl en C_8, C_9 et C_{10},
  - trixylényl phosphates.
- la phase éther comprend les :
  - phtalates C4 - benzylbutyl,
  - adipates ayant radical alkyl en C_8 et C_{10},
  - sébaçates ayant radical alkyl en C_4, C_8 et C_9,
  - tributyl phosphates,
  - 2 éthyl hexyl diphényl phosphates,
  - isodécyl diphényl phosphates,
  - trimellitates.
- la phase acétone comprend les :
  - tributyl phosphates,
  - trichloréthyl phosphates.

On constate donc que l'on sépare :

- les phtalates en C_9 des adipates en C_{10} et sébaçates en C_8 (non séparés en chromatographie en phase gazeuse),
- les phtalates en C_{10} des sébaçates en C_9 (non séparés en chromatographie en phase gazeuse),
- les phosphates sont aussi séparés entre eux.

Si après cette séparation l'identification n'est pas suffisante, il faut faire une saponification, en milieu potasse alcoolique, d'une des phases afin d'identifier l'acide et l'alcool (par exemple, la saponification de la phase éther permet de différencier l'adipate en C_{10} du sébaçate en C_8).
Nota : *La résine vinylique est découpée en cubes de 2 mm de côté pour faciliter l'extraction.*
Le plastifiant du type polymère n'étant extractible que partiellement dans l'éther diéthylique, une deuxième extraction au chloroforme peut être faite sur la résine, mais dans ce cas une partie de la résine est aussi extraite.

Usage Public
Documents
Document Sharing Hub
Full document details: PSA D40 5282 1988