

LIGNE DIRECTRICE DE L'OCDE POUR LES ESSAIS DE PRODUITS CHIMIQUES

Comportement de dissolution - extraction des polymères dans l'eau

INTRODUCTION

1. La proposition à l'origine de cette Ligne directrice provient d'un document de travail sur les méthodes de caractérisation des polymères, qui émane de la Commission européenne (CE). Elle a été soumise à une réunion d'experts de l'OCDE, que le Japon a accueillie à Tokyo en avril 1993 et qui a recommandé d'élaborer une Ligne directrice de l'OCDE à partir de cette proposition. En 1994, le Secrétariat a envoyé le texte de la CE, présenté sous forme de Ligne directrice de l'OCDE, aux pays Membres. Cette proposition de Ligne directrice a ensuite été examinée et modifiée par des experts, au cours d'une réunion conjointe de l'OCDE et de la CE qui s'est tenue en mai 1994. Un texte révisé a été adressé aux pays Membres, afin qu'ils formulent de nouveaux commentaires. Après deux séries de consultations, le projet de Ligne directrice a été achevé sous sa forme actuelle.

CONSIDERATIONS INITIALES

2. 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 dans la présente Ligne directrice. La méthode n'est pas applicable aux polymères liquides ni aux polymères qui réagissent avec l'eau dans les conditions d'essai.

3. 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.

PRINCIPE DE LA METHODE

4. Le comportement de dissolution - extraction des polymères en milieu aqueux est déterminé par la méthode du flacon (voir Ligne directrice 105), en y apportant les modifications décrites ci-après.

DESCRIPTION DE LA METHODE

Appareillage

5. 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.

Préparation des échantillons

6. 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).

7. 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.

MODE OPERATOIRE

Déroulement de l'expérience

8. 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 impraticable, 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 de secouage ou 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.

9. 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.

10. 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 (voir paragraphe 8) Les valeurs de pH peuvent être réalisées 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.

11. 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 (paragraphe 8).

Analyse

Essais réalisés sur des échantillons d'une seule taille

12. 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.

13. 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; etc...) 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.

14. Si une telle analyse de la phase aqueuse est impossible, on doit extraire l'extrait aqueux 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.

Essais réalisés sur des échantillons de deux tailles différentes

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

16. 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'un poids constant.

RESULTATS ET RAPPORT

Essais réalisés sur des échantillons d'une seule taille

17. 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 poids de l'échantillon (calculée en divisant le poids du soluté par le poids 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).

Essais réalisés sur des échantillons de deux tailles différentes

18. 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 poids de l'échantillon initial (généralement en mgC/g).

19. 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.

20. Les différents poids des résidus doivent être consignés et exprimés en pourcentage du poids initial 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.

RAPPORT

21. Le rapport d'essai doit comporter les renseignements suivants :

substance à tester :

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

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, poids 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.

BIBLIOGRAPHIE

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