

bun 2020 1710

50376
1971
183

M E M O I R E

présenté au

CONSERVATOIRE NATIONAL DES ARTS ET METIERS

CENTRE ASSOCIE DE LILLE

pour l'obtention du titre d'Ingénieur C.N.A.M.

Spécialité : PHYSIQUE GENERALE

par

MICHEL DENGREVILLE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PRODUITS VOLATILS DONC CEUX RESPONSABLES
DE L'ODEUR DANS LE POLYETHYLENE

Soutenu le 1971 devant la commission du Jury

Président du Jury : M. FOURET

Membres du Jury : M. FOURNIER

M. KEPES

M. BAZIN

M. LEVEQUE

M. PERROT

à Monsieur R. FOURET

Professeur à la Faculté des Sciences et au Conservatoire
National des Arts et Métiers de LILLE.

Dont les enseignements ont permis la réalisation de ce
mémoire.

et

à Monsieur C. COUSIN

Chef du Service Physique-Analyse de la Société ETHYLENE
PLASTIQUE.

Qui a bien voulu me conseiller durant cette étude.

en témoignage de ma respectueuse
gratitude.

à la mémoire de mon Père

Mes remerciements s'adressent aussi à Monsieur GERIN, Directeur du Conservatoire National des Arts et Métiers, ainsi qu'à Monsieur DAGET, Directeur du Centre Associé de LILLE qui nous ont donné la possibilité d'accéder à la Promotion supérieure.

Nous adressons nos remerciements à Monsieur FOURNIER, Professeur au Conservatoire National des Arts et Métiers de PARIS, Messieurs LEVEQUE et BAZIN, Professeurs au C.N.A.M. de LILLE, Monsieur P. PERROT, Professeur à l'E.N.S.C.L. et au C.N.A.M. de LILLE, pour avoir accepté d'être Membres de notre Jury.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur R. LOISON, Président du Directoire, à Monsieur J. PELTZER, Directeur Général, à Monsieur G. DERNIS, Membre du Directoire, à Monsieur A. KEPES, Directeur des Recherches et à Monsieur R. COQUELIN, Directeur du Centre de Recherches qui nous ont donné toutes facilités pour permettre la réalisation de ce Mémoire dans les laboratoires du Centre de Recherches de la Société ETHYLENE PLASTIQUE.

Nous prions Monsieur A. NICCO, Chef des Services de Recherches Physico-Chimiques et Monsieur S. KUBIAK, Ingénieur responsable du Laboratoire d'Analyse de bien vouloir accepter notre reconnaissance pour le soutien qu'ils n'ont cessé de nous prodiguer au cours de ces études.

Nous présentons nos sincères remerciements à Monsieur J. DECOIN, Chef des Services Généraux pour la sollicitude manifestée envers nos travaux.

Nous ne saurions oublier l'aide et la bonne ambiance apportées par nos camarades de laboratoire, qu'ils soient assurés de notre profonde amitié en particulier Monsieur D. DUQUESNOY pour l'efficacité de sa collaboration.

S O M M A I R E

1ère PARTIE : Etude des produits suspectés Méthodes d'enrichissement

I - INTRODUCTION

II - PRODUITS SUSPECTES

- II - 1 - Ethylène
- II - 2 - Agent de transfert ou comonomère
- II - 3 - Catalyseur
- II - 4 - Additifs
- II-- 5 - Conclusion

III - METHODES D'ENRICHISSEMENT POSSIBLES

- III - 1 - L'extraction
- III - 2 - Distillation - évaporation
- III - 3 - Entraînement gazeux

2e PARTIE : Etude expérimentale sur un polyéthylène

I - DISPOSITIF DE RECUPERATION UTILISE

- I - 1 - Description
 - I - 1 - a) enrichissement
 - I - 1 - b) mode opératoire
- I - 2 - Conditions analytiques

II - LOI DE VITESSE D'EXTRACTION

III - RESULTATS OBTENUS

- III - 1 - Caractéristiques de structure du polymère
- III - 2 - Etude qualitative et quantitative
 - III - 2 - a) étude qualitative
 - III - 2 - b) dosage de l'eau
 - III - 2 - c) bilan
 - en fonction de la température
 - en fonction du volume de gaz utilisé

.../...

IV - LIMITE DE CETTE THEORIE

V - CONCLUSION

3e PARTIE : Etude de divers polyéthylènes

I - INTRODUCTION

II - POLYETHYLENES DE MEME ORIGINE MAIS DE STRUCTURES DIFFERENTES

II - 1 - Polyéthylènes étudiés

II - 2 - Résultats obtenus

II - 3 - Oxydabilité de l'huile A

III - POLYETHYLENES DE MEME STRUCTURE MAIS D'ORIGINES DIFFERENTES

III - 1 - Polyéthylènes étudiés

III - 2 - Résultats obtenus

IV - CONCLUSION

I N T R O D U C T I O N

L'odeur de certaines matières plastiques, polyéthylène en particulier, est un motif souvent invoqué pour en prescrire l'usage dans certaines applications :

- matières alimentaires, ou en contact avec les aliments
- parfums.

Très souvent également, cette odeur indispose un acheteur éventuel.

Ainsi, l'odeur est-elle une gêne pour certaines applications, mais si ce problème est très facile à dénommer, la sensation olfactive est difficilement mesurable pour un appareil.

Jusqu'à présent, l'estimation de ce critère s'effectue directement par l'homme à l'aide d'un reniflard (1)

Cette méthode donne lieu à des résultats variables suivant l'opérateur, d'où l'intérêt d'attribuer cette odeur à des produits chimiques dosables.

Il est apparu nécessaire de préciser si cette odeur résulte de la structure même des constituants principaux ou bien si elle résulte de polluants divers. En effet, les pollutions peuvent être contrôlées alors qu'une modification de la structure de base de la matière entraîne des bouleversements importants de ses propriétés.

Les difficultés du problème viennent :

- des caractéristiques communes à tous problèmes d'odeur :
 - . sensibilité considérable et très sélective du nez à certains composés
 - . variations de sensibilité, à chaque produit, de divers expérimentateurs
 - . manque d'instrument permettant de chiffrer dans l'absolu une odeur

.../...

- . l'odeur est une appréciation globale résultante de nombreux constituants. A la limite, il existe même des produits anti-odeur qui en évitent l'impression sans en détruire la cause.

- du problème considéré :

- . emploi de techniques d'enrichissement sur un solide avant de passer à des détecteurs conventionnels compte-tenu de la sensibilité du nez
- . étude des origines possibles de l'odeur d'un polymère étranger sans en connaître parfaitement tous les stades de la fabrication.

Cette étude n'est qu'une contribution à des recherches plus vastes menées au sein du CENTRE DE RECHERCHES de la Société ETHYLENE PLASTIQUE en vue d'améliorer nos connaissances sur les corrélations entre la structure du polymère, les procédés de fabrication et les propriétés physiques. Elle comporte une première partie consacrée à l'étude des produits suspectés et aux méthodes d'enrichissement. Dans une deuxième partie, nous décrivons notre appareillage et les résultats obtenus pour un polyéthylène haute pression. La troisième partie sera consacrée à une étude de résines de même origine mais de structures différentes et à des résines de même structure mais d'origines différentes. De cette étude expérimentale, nous avons déduit une voie de progrès pour nos résines.

1ère PARTIE

ETUDE DES PRODUITS SUSPECTES

METHODES D'ENRICHISSEMENT

I - INTRODUCTION

Pour qu'un constituant soit odorant, il est nécessaire qu'il présente deux qualités :

- tension de vapeur suffisante (volatilité)
- présence de fonctions chimiques spécifiques.

Cependant, de faibles variations dans la structure d'une molécule peuvent produire d'énormes changements dans l'odeur. Ainsi, les isomères de position peuvent avoir des parfums différents (ex. menthol/néomenthol) (Réf : 2, 3).

Le polyéthylène et les additifs employés dans sa fabrication, ou les polluants suspectés, n'ont pas d'odeur en eux mêmes, mais leur dégradation oxydante peut conduire à la formation de produits odorants.

La dégradation oxydante se produit en trois étapes principales :

α) au cours de la fabrication par contact de l'air sur du polymère chaud

β) au cours de la transformation, rapide mais à température élevée et à l'air

γ) au cours de l'utilisation.

Les constituants odorants pouvant donc :

- soit provenir d'un stade antérieur de l'élaboration du produit
- soit se former en permanence par un processus plus ou moins autocatalytique.

Dans le premier cas, l'odeur sera temporaire, persistante dans le deuxième cas.

Nous nous bornerons donc, dans ce travail, à étudier les produits odorants provenant d'une dégradation oxydante des produits volatils d'un polyéthylène. Il convient donc, tout d'abord, d'étudier ceux susceptibles d'y être dissous.

La nature de ces produits sera différente suivant les conditions de polymérisation et les additifs intervenant dans la fabrication.

II - PRODUITS SUSPECTES

La figure 1 montre les principaux constituants que l'on peut s'attendre à trouver. Ils proviennent :

- de l'éthylène
- de l'agent de transfert ou du comonomère
- du catalyseur
- des additifs

II - 1 - Ethylène

Suivant son origine, l'éthylène frais contiendra diverses impuretés. Ainsi, s'il provient de la carbochimie, la principale peut être de l'hydrogène, du méthanol s'il provient de la pétrochimie.

Souvent, l'éthylène contient en faible proportion des inertes, méthane, éthane, mais aussi de l'oxyde de carbone. Ce dernier peut copolymériser mais si la concentration ne dépasse pas 0,02 % cela n'influence pas les propriétés du P.E. h.d (4). Cependant, il peut créer des points faibles dans la macromolécule et faciliter ainsi l'altération des chaînes.

L'éthylène recyclé renferme plus d'impuretés que l'éthylène frais, celles-ci peuvent provenir :

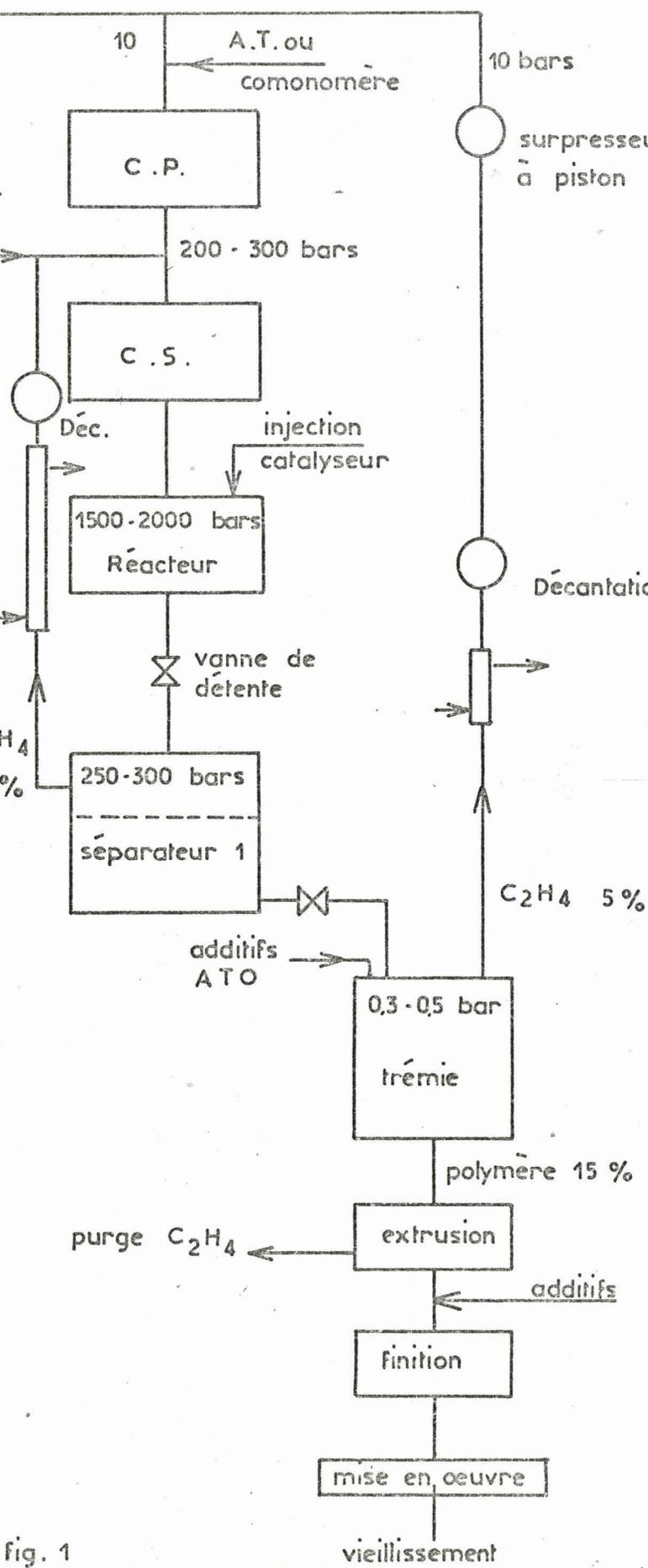
- d'un enrichissement en inertes, méthane éthane
- de bas polymères de l'éthylène
- de produits ajoutés intentionnellement ou non lors de la polymérisation : diluant de catalyseur, mais aussi huile de graissage de compresseur
- des produits de décomposition des catalyseurs, etc.....

Une partie des impuretés de l'éthylène est recyclée avec celui-ci mais une autre partie se combine à lui ou reste dissous dans le polymère et on peut s'attendre à les retrouver dans le produit fini, tels quels ou sous forme de produits de dégradation.

.../...

C_2H_4 frais

éthylène recyclé 85 %



impureté de l'éthylène
 huile dans C_2H_4 recyclé
 agent de transfert ou
 comonomère et impuretés

surpresseur
 à piston

huile du surpresseur
 huile des compresseurs

Décantation

huile de dilution des catalas
 résidu de catalyseur

éthylène dissous
 comonomère non polymérisé
 agent de transfert
 inerte

0,3 - 0,5 bar
 trémie

impuretés légères des
 additifs

granulation eau

dégradation thermique et
 oxydante

oxydation lente

fig. 1

vieillessement

II - 2 - Agent de transfert ou comonomère

L'agent de transfert abaisse la masse moléculaire du polymère sans diminuer la vitesse de réaction.

Les agents de transfert utilisés en fabrication sont le plus souvent les alcanes aliphatiques ou cycliques. On peut en retrouver une fraction dissoute dans le polymère, le reste étant recyclé avec l'éthylène non polymérisé. La consommation de ces agents par la réaction de transfert proprement dite est faible à chaque passe devant leur concentration.

Les comonomères arrivent le plus souvent dans le compresseur primaire, avec l'éthylène et suivent le cycle complet. Parfois, ils sont injectés, dilués dans leur solvant, directement dans le réacteur.

Ils jouent un double rôle d'agent de transfert et de comonomère. Cependant, la copolymérisation est rarement complète et une fraction du comonomère peut rester dans le copolymère ainsi que, le cas échéant, le solvant de dilution du comonomère.

II - 3 - Catalyseur

Les catalyseurs utilisés en fabrication sont des peroxydes de dialcyle ou des peresters. Ils sont injectés dans le réacteur, dilués dans un solvant : l'huile A. Outre le solvant de dilution, dont une partie peut être retrouvée dans le polymère (l'autre partie se retrouvant dans les pôts de purge ou étant évacuée avec de l'éthylène à repurifier), le catalyseur peut avoir indirectement un double effet sur l'existence de produits volatils dans le polymère.

a) une fraction des impuretés et des produits de décomposition peut se retrouver dans le produit fini. Les catalyseurs ayant une grande pureté et étant très instable dans les conditions

.../....

auxquelles ils sont soumis, ce sont surtout les produits de décomposition qui peuvent intervenir. K. NOZAKI et D. BARTLETT (5) ont prouvé que, pour le peroxyde de benzoyle, cette décomposition était double :

- une décomposition spontanée unimoléculaire
- une décomposition en chaîne induite par des radicaux libres.

b) le résidu de catalyseur.

C. KUJIRAL (6) a montré que la photodégradation d'une polyoléfine dépendait fortement de la teneur en cendres résiduelles provenant du catalyseur de polymérisation.

II - 4 - Additifs

(P.E.)

Pour mieux adapter le polyéthylène à diverses applications, on lui ajoute des additifs

- pour le modifier
 - . dans sa surface : agents glissants, antibloquant, antistatique
 - . dans sa masse : colorants, charges.
- pour en aider la conservation
 - . antioxydants
 - . anti U.V.

Le P.E. est sensible aux U.V. aussi lorsque sa translucidité n'est pas indispensable, on lui incorpore 2 % de Carben Black.

Les antioxydants retardent l'oxydation de la macromolécule.

On retrouve dans le polymère les additifs, leur impuretés ainsi que leurs produits de dégradation.

Chaque constituant présent peut catalyser la dégradation des autres.

.../....

II - 5 - Conclusion

Les produits volatils pouvant se trouver originellement dans le polymère sont donc :

- les impuretés de l'éthylène.
- l'huile dans l'éthylène recyclé.
 - les agents de transfert et/ou comonomères ainsi que leurs impuretés
 - les huiles du compresseur ou du surpresseur
 - l'huile de dilution des catalyseurs
 - les impuretés légères des additifs
 - l'eau lors de la granulation du polymère.

Mais ces produits ne sont pas directement responsables de l'odeur du polymère ; sinon cette odeur serait temporaire, car il n'en est rien. Un polymère présentant une certaine odeur l'exhale constamment après sa fabrication, cela prouve que les odeurs se produisent constamment et donc qu'elles proviennent d'une réaction continue des produits contenus dans le polymère. D'autre part, leur tension de vapeur doit être suffisamment élevée. Il convient également de tenir compte d'une autre propriété des odeurs, la sensibilité extrême du seuil de perception du nez humain.

I. HORNSTEIN et R. TORANISHI (2) ont calculé que la quantité minimum nécessaire pour obtenir une sensation olfactive est au moins 10^4 fois inférieure à la quantité minimum détectable en C.P.G. avec un F.I.D.

Cette approximation a été faite en supposant qu'il faille 40 molécules pour produire une sensation olfactive chez l'homme et qu'une molécule sur mille parvient au récepteur olfactif. Dans de nombreux cas, ce sont des composants dans la gamme de 10^{-11} g qui donnent sa particularité à une odeur.

.../...

Ainsi, si l'on veut mettre en évidence les produits responsables de l'odeur d'un polymère, une concentration préalable est rendue nécessaire par leur faible concentration qui, tout en étant suffisante pour impressionner les récepteurs olfactifs, rend leur détection difficile, voire impossible, et leur dosage médiocre dans tous les cas (12).

La qualité première que l'on demande à une méthode d'enrichissement est d'éviter la modification des produits présents ou l'introduction de produits étrangers.

D'une manière générale, l'isolation doit s'effectuer sans

- destruction ou perte de certains des composés présents

- introduction de composés étrangers provenant

. soit des solvants

. soit des récipients

. soit des raccords, tubes, tuyaux ...

- formation de produits parasites par

. dégradation thermique

. oxydation ~~thermique~~ par l'air

. décomposition catalytique par la lumière.

L'extraction, la distillation, et l'évaporation, l'entraînement gazeux sont des méthodes d'enrichissement les plus utilisées.

III- METHODES D'ENRICHISSEMENT POSSIBLES

III- 1 - L'extraction

L'extraction par adsorption sur colonne des produits volatils dans un polymère n'est possible qu'après entraînement de ceux-ci par un gaz.

L'extraction par solvant des produits volatils dans un polymère est plus réalisable. Le choix du solvant - ou du mélange de solvants - à utiliser pour une extraction donnée dépend de trois

.../...

facteurs essentiels :

- le ou les produits à extraire
- le milieu dans lequel ils se trouvent
- le mode d'analyse final utilisé.

Pour l'extraction de produits dans le polyéthylène, le chloroforme est préféré car il gonfle bien le polymère ce qui facilite les diffusions ; l'acétone extrait une grande partie des bas polymères. Cependant, ces deux solvants nécessitent un temps de contact assez long, le trichloroéthylène est de beaucoup le plus rapide mais il gêne le dosage ultérieur par spectrophotométrie U.V.

Notons cependant qu'il est difficile d'extraire la totalité des produits responsables de l'odeur sans les dénaturer au moins partiellement. Ainsi A.D. WEBB (14) étudie l'identification des constituants, que ceux-ci aient été ou non transformés.

L'extraction par solvant est une première étape, elle remplace le problème de l'analyse des produits volatils dans un solide (polymère) par celui de l'analyse des produits volatils dans un liquide (solvant).

Mais cette méthode présente des inconvénients ;

- il faut éliminer le solvant sinon on risque :
 - . des interférences
 - . de masquer des produits intéressants
 - . de ne pas déceler certains constituants
- il y a risque de perte des produits très volatils
- les traces d'impuretés du solvant peuvent interférer dans le chromatogramme et dans tous les cas le complique inutilement.
- limite l'étude à des températures inférieures à la température d'ébullition du solvant.

.../...

III- 2 - Distillation - évaporation

Un des grands inconvénients de la distillation est la dégradation thermique possible. Elle pourrait expliquer pourquoi CROMPION (15) trouve une différence de 20 % entre les résultats obtenus avec son appareil - chauffage du polymère sous atmosphère inerte - et l'analyse d'une solution de ce même polymère.

Cette dégradation sera d'autant plus faible que la distillation se fera à température plus basse donc sous vide plus poussé.

Des recombinaisons peuvent intervenir dans les pièges collectant les produits recueillis, ou en réduira les chances en collectant séparément des fractions selon leur volatilité.

III - 3 - Entraînement gazeux

Cette méthode a été utilisée par de nombreux chercheurs.

La collecte et la concentration des produits sont effectuées par passage d'un gaz sur l'échantillon et les composés volatils sont condensés dans un piège refroidi.

Le gaz peut être recyclé dans un circuit fermé comprenant le piège froid (16).

Le piège peut être rempli (17) ou non (18).

Des impuretés de concentration inférieure à 0,1 ppm ont ainsi pu être dosées par A.L. PURER (19).

Dans le domaine des polymères, cette méthode a été utilisée pour l'étude du DELRIN (polyformol) par TAKAHARU MIYAKAWA et OSAMU MINAMINO (20).

La concentration par entraînement gazeux permet :

- d'étudier le polymère à différentes températures
- de se placer en atmosphère inerte (He ou N₂) ou oxydante (air ou O₂).

.../...

- d'avoir un entraînement de tous les produits volatils avec un minimum de sélection
- de n'apporter que très peu d'impuretés étrangères, les gaz étant séchés et, dans le cas de l'air, débarassé du gaz carbonique
- d'être sensible, ainsi CHONTON PHAN (21) a réussi par ce moyen à effectuer un microdosage de l'éthylène émis par des organes végétaux
- de comparer les pièges pendant des temps de concentrations égaux pour une même résine
- de séparer, dans une certaine mesure, les divers produits piégés et d'atténuer ainsi une partie des réactions secondaires possibles.

Aussi est-ce cette méthode que nous avons utilisée pour concentrer, afin d'obtenir un signal détectable, les produits volatils, en particulier ceux responsables de l'odeur dans un polymère.

2ème PARTIE

ETUDE EXPERIMENTALE SUR UN POLYETHYLENE

I - DISPOSITIF DE RECUPERATION UTILISE

I - 1 - Description

Cet appareillage est représenté sur les figures 2 et 3 . Il est constitué :

- d'une part d'une unité pour l'enrichissement
- d'autre part d'une unité analytique.

La photographie suivante en montre une vue d'ensemble.

I - 1 - a) Enrichissement

Des granulés de P.E. sont déposés dans une ampoule. Les produits entraînés sont arrêtés dans deux pièges en série. Un compteur à gaz termine le montage.

L'ampoule est en verre Pyrex ; elle est représentée sur la figure 4 . Son volume interne est de 200 ml environ et ses extrémités ont un diamètre extérieur de 1/4 et 3/8 de pouce, ce qui nous a permis d'utiliser les raccords SWAGELOX correspondants pour le montage. Dans cette ampoule, on place 150 g de polymère en granulés sur un matelas de billes de verre, qui facilite la dispersion du gaz.

Le four est celui d'un chromatographe CARLO ERBA modèle P.G. ; il est à programmation de température de l'ambiante à + 300°C, la vitesse de cette programmation est variable.

Le gaz vecteur. Nous utilisons l'azote R ou l'hélium U d'AIR LIQUIDE comme gaz vecteur neutre mais aussi l'oxygène pour se placer en atmosphère oxydante.

Les pièces. Ils sont au nombre de deux, on trouvera ci-après leurs caractéristiques.

Le compteur à gaz est de la C.F.C.M. de Montrouge. Sa précision est meilleure que 0,1 l.

..../...

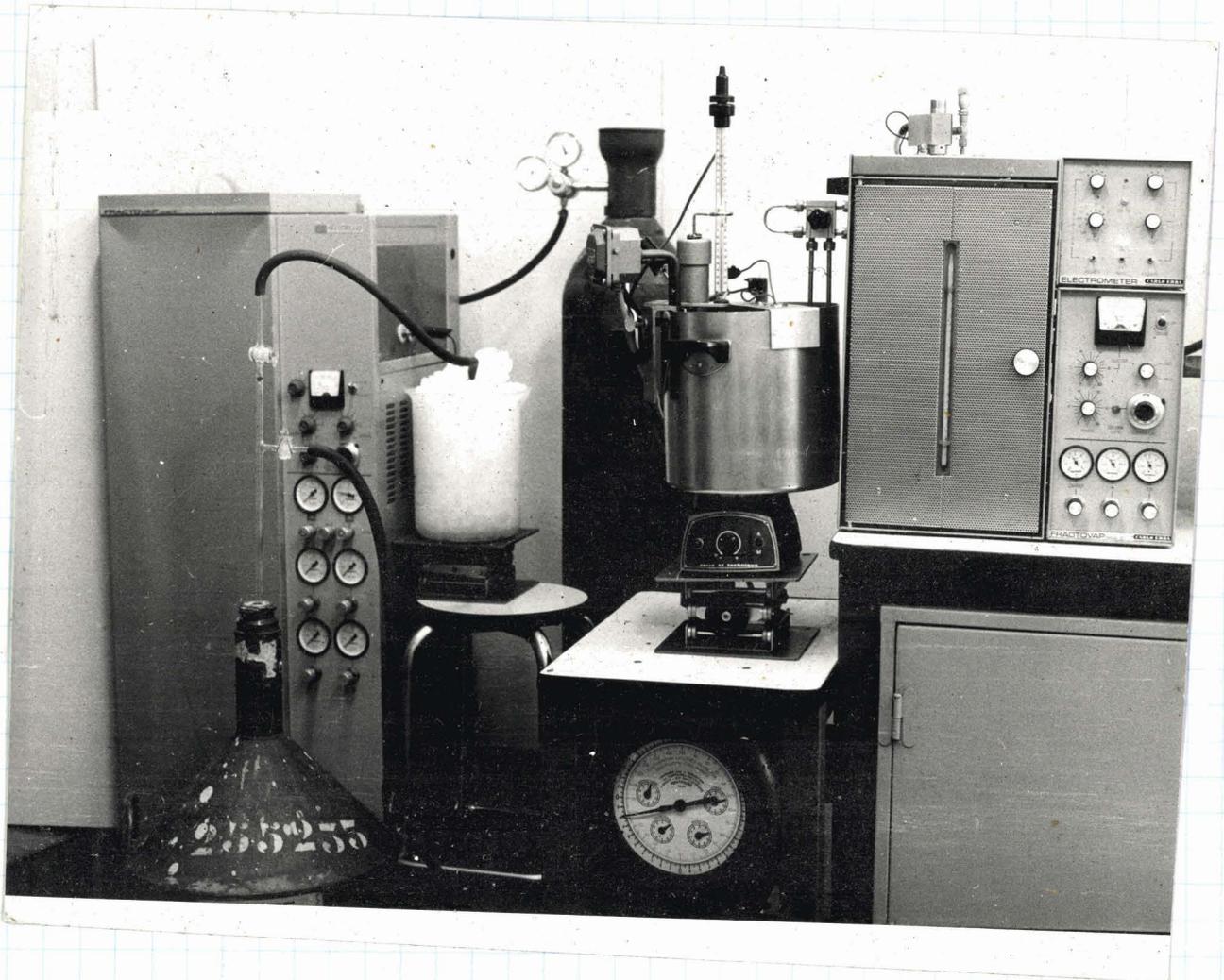


fig. 2 ENRICHISSEMENT

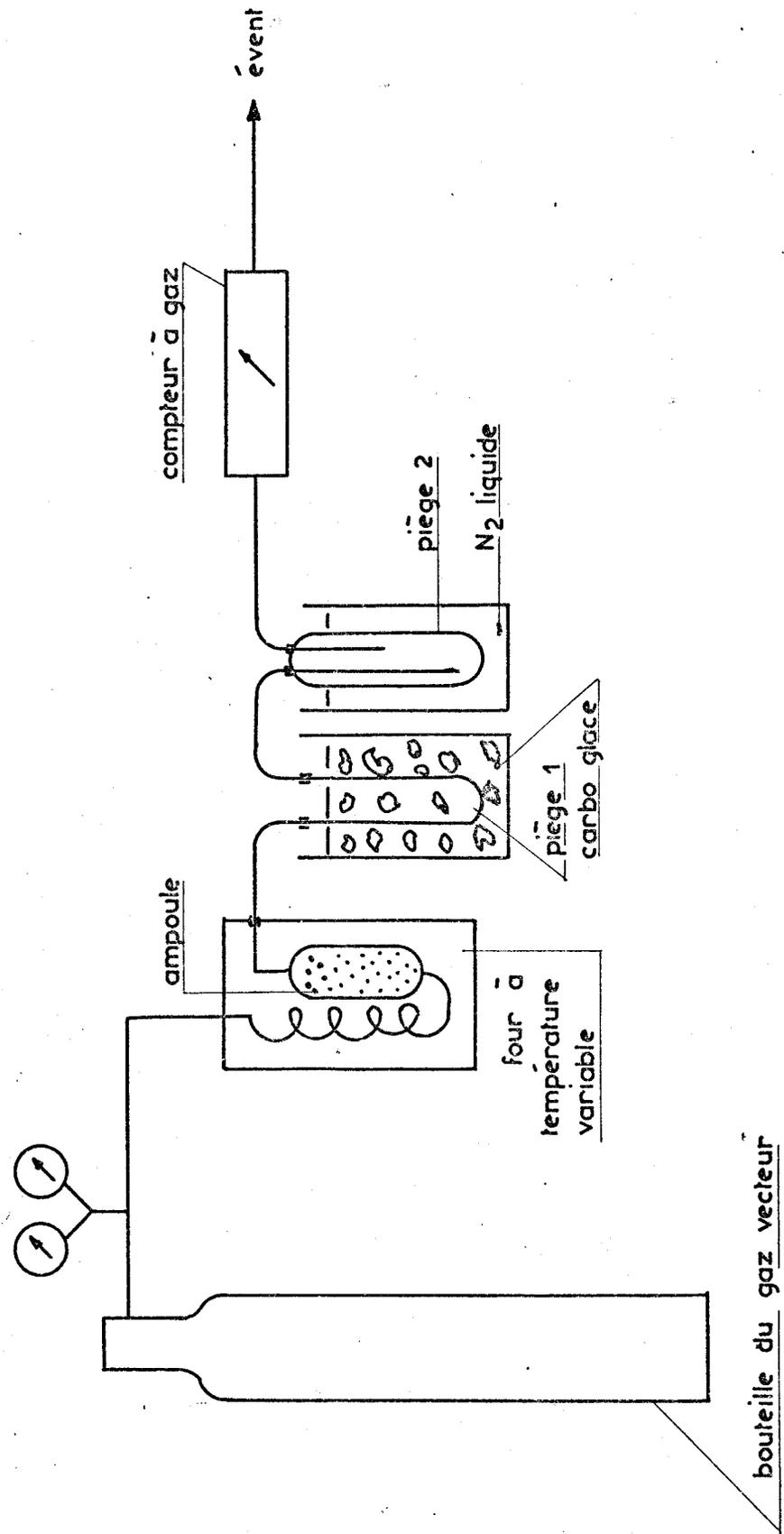
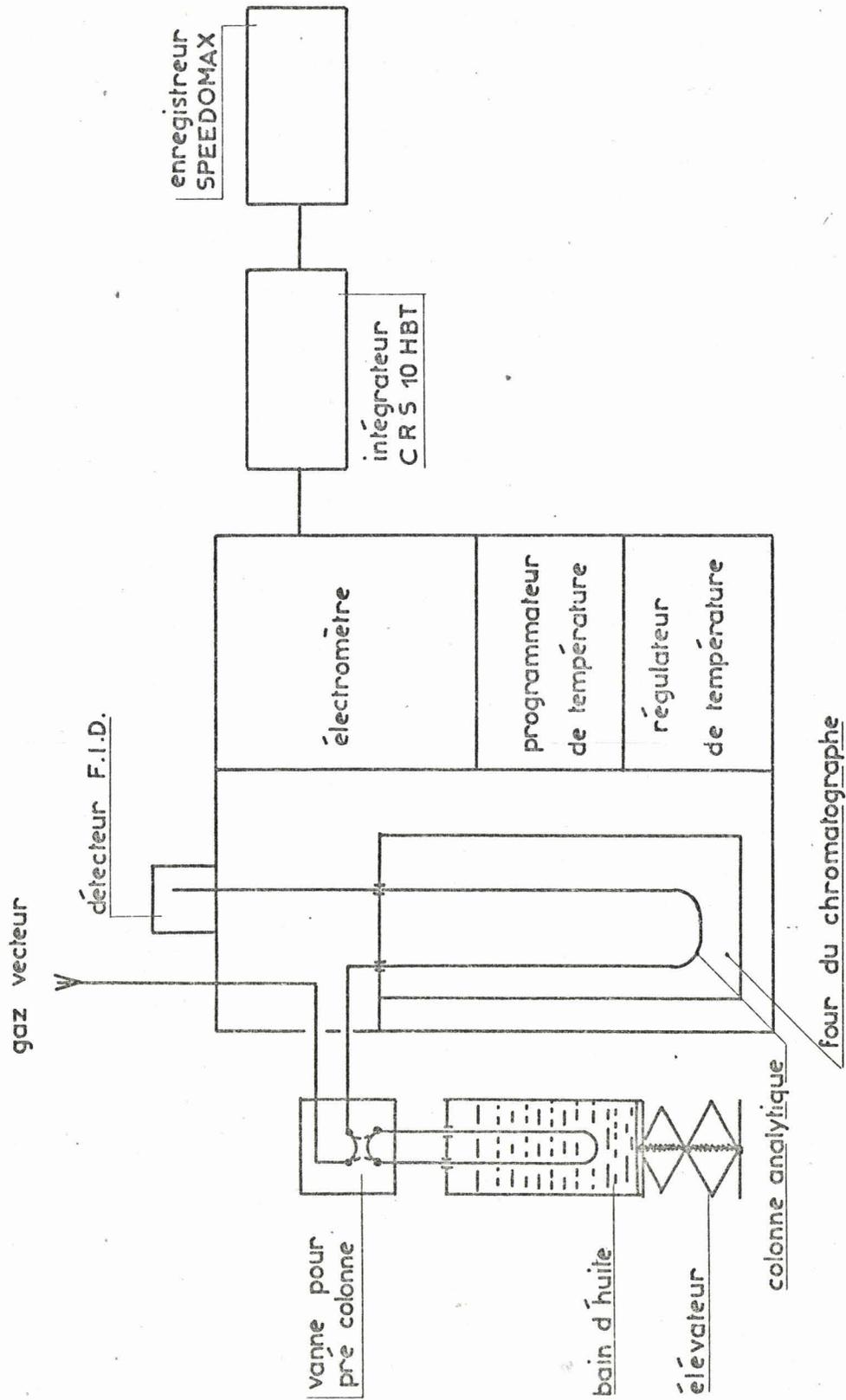


Fig. 1. UNITE ANALYTIQUE



Ce montage permet de faire varier :

- la nature du gaz vecteur, on peut ainsi se placer en atmosphère inerte (N_2 ou He) ou oxydante (O_2).
- la température du polymère dans l'ampoule.

On se limite à la température de fusion du polymère, environ $120^\circ C$ pour les qualités commerciales, pour accroître les surfaces de contact.

I - 1 - b) Mode opératoire

Le gaz traverse à faible débit l'ampoule remplie de polymère et dans laquelle deux matelas de billes de verre (de diamètre 3 mm puis 1 mm) facilitent la dispersion du gaz (figure 4).

A la sortie de l'ampoule, ce gaz renferme donc, à diverses concentrations, un certain nombre de produits qui sont alors arrêtés dans deux pièges placés en série.

Le premier est plongé dans la carbo-glace ($-80^\circ C$). Il est en acier inoxydable, longueur totale 40 cm et diamètre extérieur 6 mm. Il a la forme d'un U, ce qui lui permet de s'adapter à une vanne CARLO ERBA pour précolonnes. Pour faciliter le piégeage, la surface de contact a été augmentée en remplissant cette précolonne avec des microbilles de verres de 0,05 à 0,1 mm de diamètre.

Le deuxième piège est en verre Pyrex et ses dimensions sont telles (figure 5) qu'il peut être plongé dans une bouteille d'azote liquide ($-196^\circ C$).

Après passage d'un certain volume de gaz, on effectue l'analyse des produits piégés, d'abord par C.P.G. 4.

- Cas de ceux situés dans la précolonne

On fixe la précolonne à la vanne CARLO ERBA et, pour faciliter l'injection des produits piégés dans le chromatographe, on chauffe cette précolonne à l'aide d'un bain d'huile dont la température

.../...

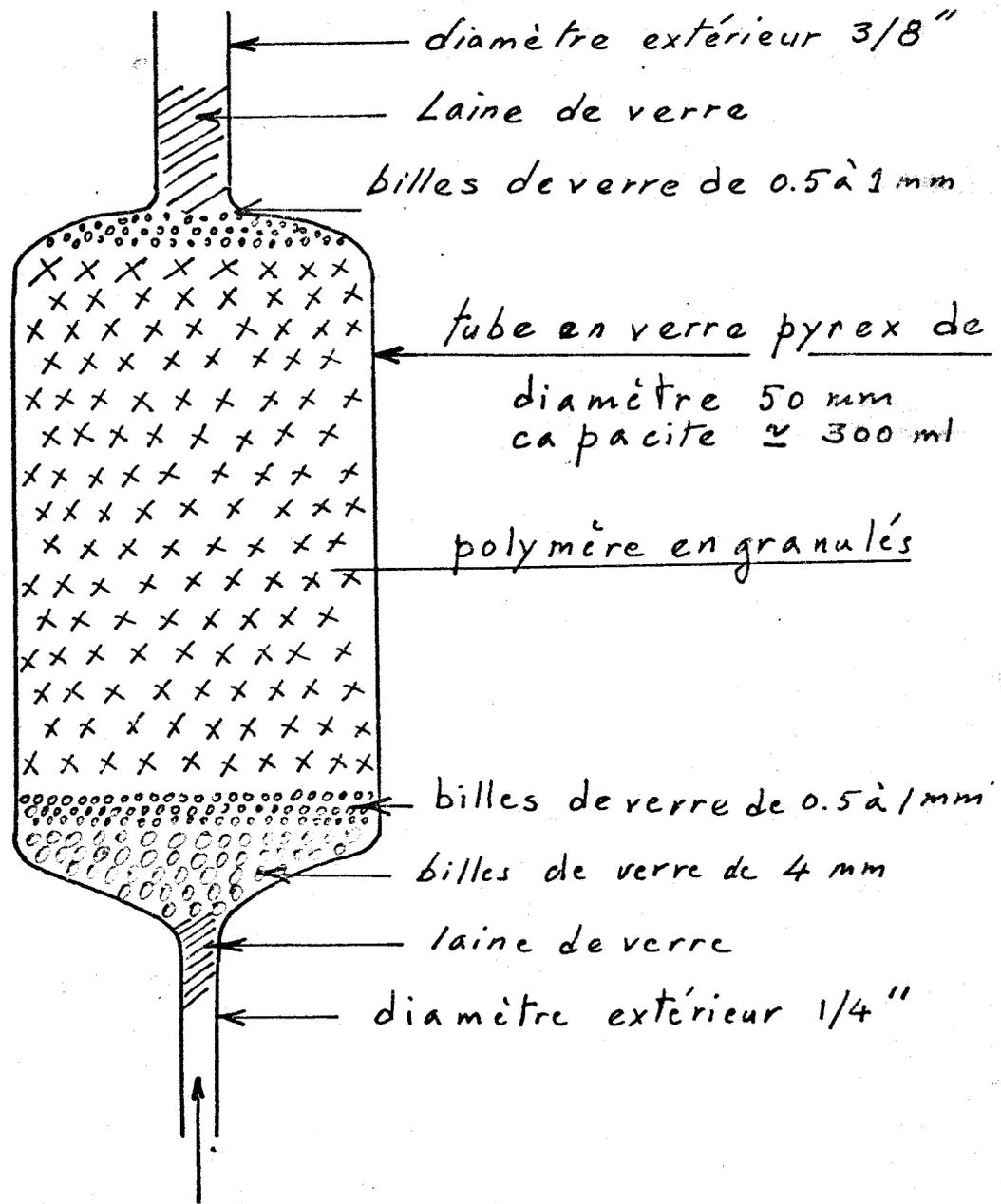
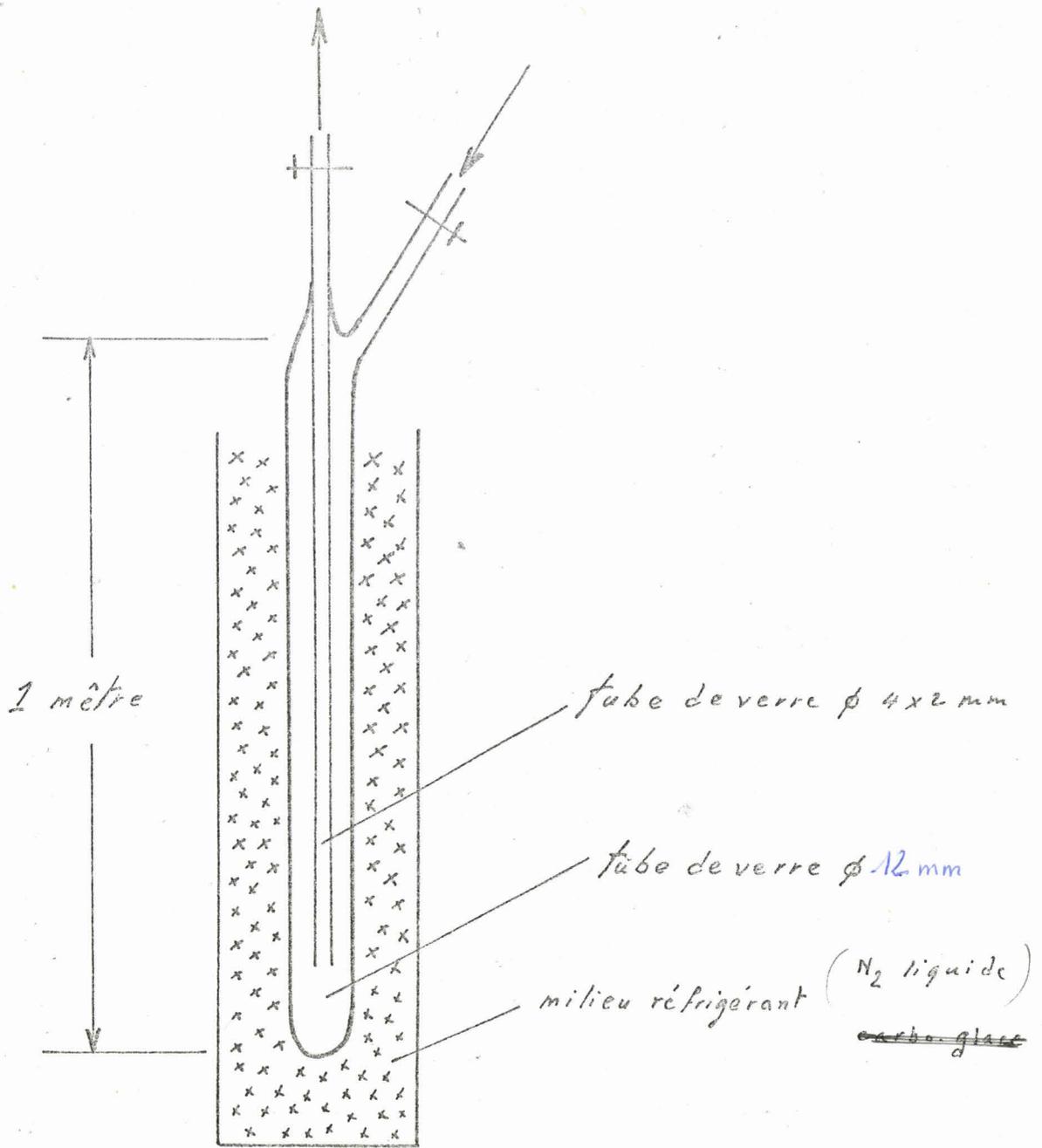


Fig A ampoule pour l'enrichissement



Détail du piège à $-196^\circ C$

- fig 5.

a été déterminée pour une injection correcte d'une Huile A (coupe pétrolière d'hydrocarbures entre 10 et 12 atomes de carbone).

On attend alors l'équilibre thermique pour effectuer l'injection. On verra dans le paragraphe suivant les conditions analytiques.

- Cas de ceux piégés dans l'azote liquide

Ce sont des gaz dans les conditions normales de température et de pression, leur introduction dans le chromatographe se fait donc simplement avec une vanne d'échantillonnage. Il y a cependant risque d'une certaine distillation pendant l'échantillonnage du capillaire avant l'injection.

I - 2 - Conditions analytiques

Pour les produits volatils de 5 à 13 atomes de carbone, les conditions analytiques retenues sont les suivantes :

Température du bain d'huile 170°C / 180°C

Enregistreur Speedomax de Leed & Northrup
sensibilité 1 m V
temps de réponse 0,5 s.f.s.

Chromatographe marque CARLO ERBA modèle PAI
 colonne nature cuivre
 longueur 3 m
 support chromosorb W 60-80 mesh
 non traité
 phase stationnaire Si 200 *

température four 110°C
 évaporateur 210°C
 injecteur 210°C

gaz vecteur Hélium U Aérogroph

P_e 2,5 kgf/cm² - ?

P_s atmosphère ?

a de fleur

.../...

Détecteur F.I.D.

P H₂ 1,1 kgf/cm²
P air 1,1 kgf/cm²

La pression d'entrée du gaz vecteur choisie, 2,5 kgf/cm², est un compromis entre l'efficacité de la colonne analytique et la durée de l'analyse (figure 6) (courbe de VAN DEEMTER).

La phase stationnaire SiB. 200 est une phase quasi apolaire, en première approximation, elle sépare les constituants suivant leur température d'ébullition.

Le choix du détecteur à ionisation de flamme est motivé par deux raisons :

- d'une part sa grande sensibilité,
- d'autre part, son absence de réponse pour l'eau, constituant dont nous décrivons plus loin le dosage dans le P.E. et dont la présence gêne l'utilisation de méthode analytique telle la spectrophotométrie I.R.

De plus, ce détecteur ne répond pas non plus au gaz carbonique.

II - LOI DE VITESSE D'EXTRACTION

Pour qu'une molécule de produit passe de l'intérieur du polymère dans le gaz, elle doit :

- 1°) migrer dans le polymère jusqu'à sa surface
- 2°) s'évaporer à la surface du polymère
- 3°) être entraînée par le courant gazeux (ou sa propre tension de vapeur si elle est sous vide).

- la vitesse de migration est :
 - . proportionnelle à la concentration
 - . inversement proportionnelle à la distance à parcourir

Nous supposons que les distances sont toujours assez faibles pour négliger le retard dû à cette migration.

.../...

qui suppose
que le produit
est très facile

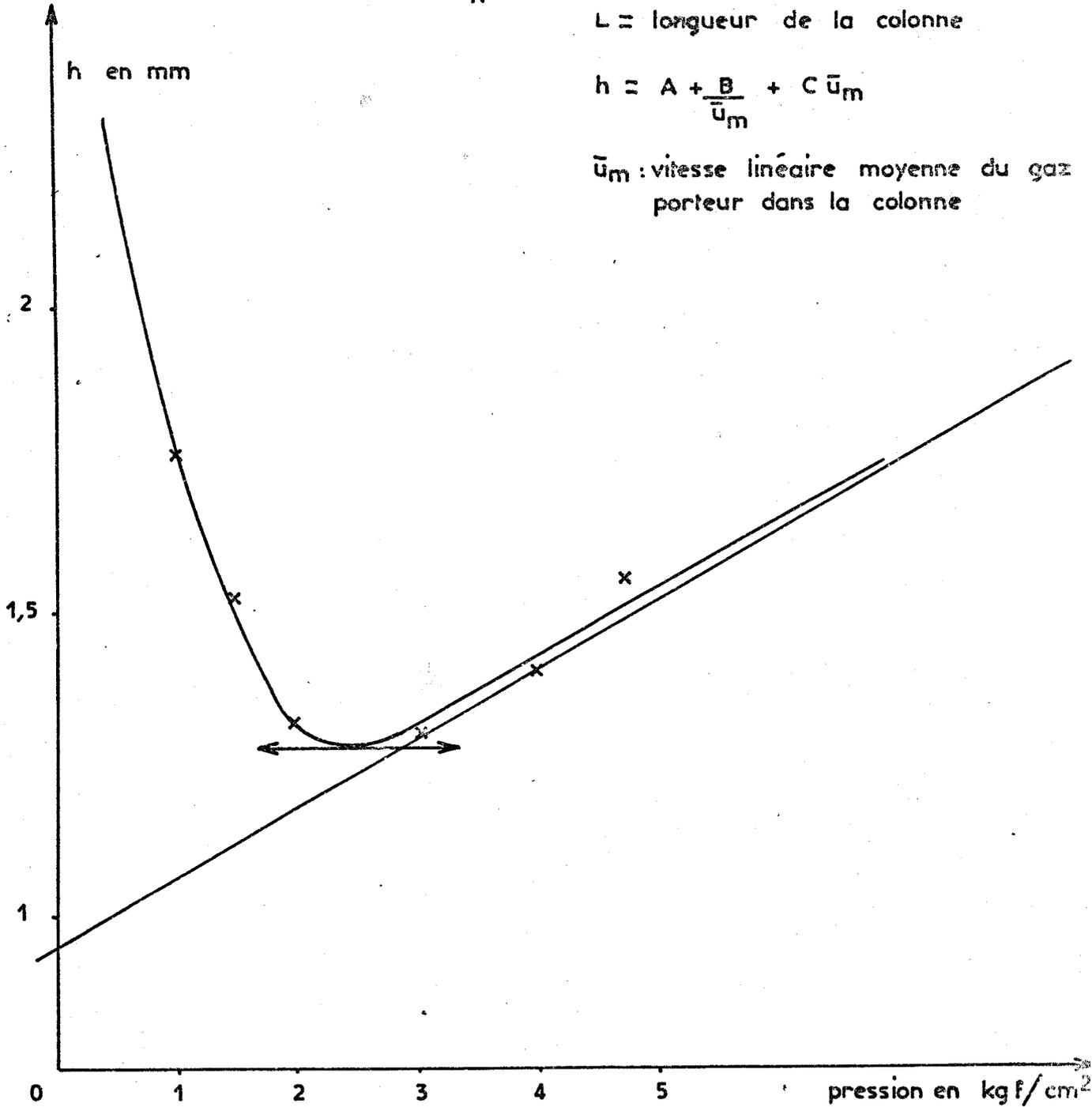
$$H.E.P.T. = h = \frac{L}{N}$$

$$N = 5,545 \left[\frac{d_r}{\bar{u}} \right]^2$$

L = longueur de la colonne

$$h = A + \frac{B}{\bar{u}_m} + C \bar{u}_m$$

\bar{u}_m : vitesse linéaire moyenne du gaz porteur dans la colonne



Courbe de VAN DEEMTER

- la vitesse d'évaporation est proportionnelle à la tension de vapeur du produit dissous. Si la solution est idéale, ce qui est d'autant plus vrai que la solution est diluée or la balayage permanent maintient une concentration minime des vapeurs dans le gaz, la tension de vapeur P_v est égale au produit de celle du constituant pur P_o par sa concentration c .

$$P_v = P_o c$$

$$\text{D'où } v = K P_v = K P_o c$$

A température constante, seul c varie dans le temps.

Or $c = \frac{m_\infty - m}{M}$ en supposant que les phénomènes de diffusion soient assez rapides devant l'évaporation pour que la concentration à la surface soit égale à la concentration moyenne dans le polymère

m masse de produit entraîné

m_∞ masse de produit entraîné après un temps infini.

M masse totale

$$\text{D'où } P_v = P_o \frac{m_\infty - m}{M}$$

$$\frac{dm}{dt} = K' P_v = \frac{K' P_o}{M} (m_\infty - m) = K (m_\infty - m)$$

$\frac{dm}{dt} = K (m_\infty - m)$ équation différentielle du premier ordre dont

l'intégrale générale est $m = a e^{-Kt} + b$

Compte-tenu des conditions aux limites

$$m = m_\infty (1 - e^{-Kt})$$

A chaque instant dt , cette quantité de produit vaporisée est entraînée par le gaz.

...../.....

Si D est le débit de gaz entraîneur, à chaque instant la quantité entraînée est dm telle que

$$\frac{dm}{dt} = \left(\frac{dm}{dv} \right) \times \left(\frac{dv}{dt} \right) = c D$$

c est la concentration du produit entraîné par le gaz.

En général, si D varie, c change mais pas $\frac{dm}{dt}$

Deux cas sont possibles :

- la quantité de produit qui diffuse est supérieure à la quantité de produit qu'il est possible d'entraîner : le gaz entraîne tout ce qu'il peut, on a donc un palier.
- la quantité de produit qu'il est possible d'entraîner est supérieure à la quantité de produit qui a diffusé.

On a donc une relation entre la quantité entraînée et le temps.

On est donc en présence de deux périodes

- une période transitoire jusqu'à un temps approximatif t_1 , c'est la période de mise en régime, d'équilibre thermique ...

Pendant cette période, la masse entraînée est m_1 .

- une période de régime à partir de ce temps t_1 pendant laquelle on entraîne $m_{\infty} - m_1$

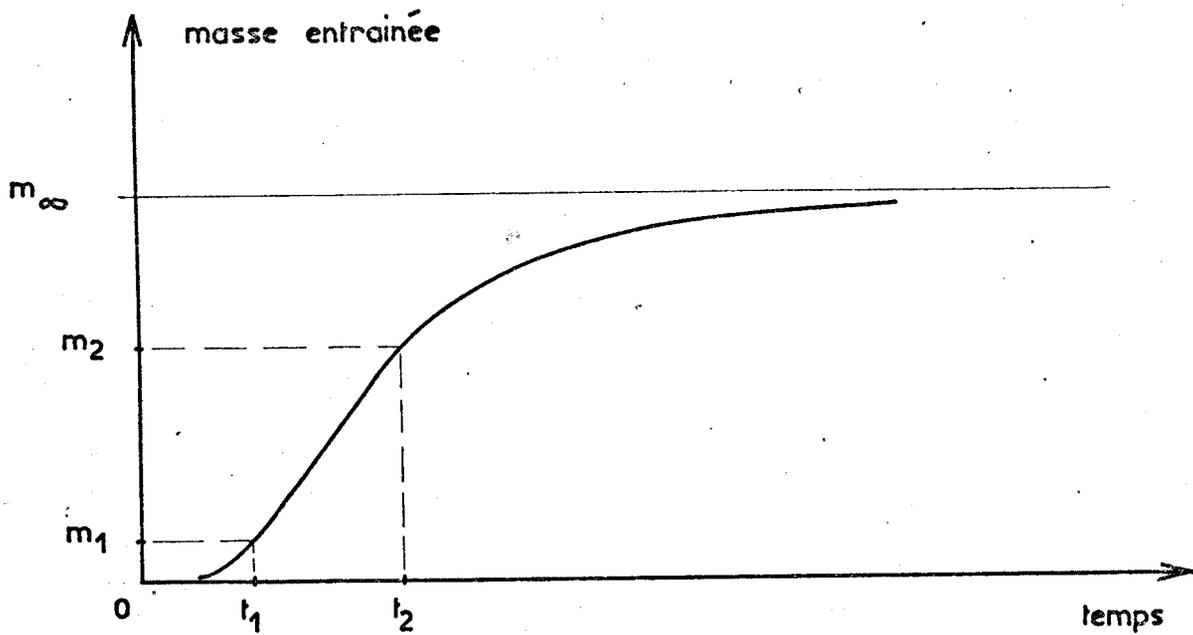
m_{∞} étant la masse entraînée après un temps ∞

D'une façon générale, on aurait les courbes dérivée et intégrale de la figure suivante. (fig 7)

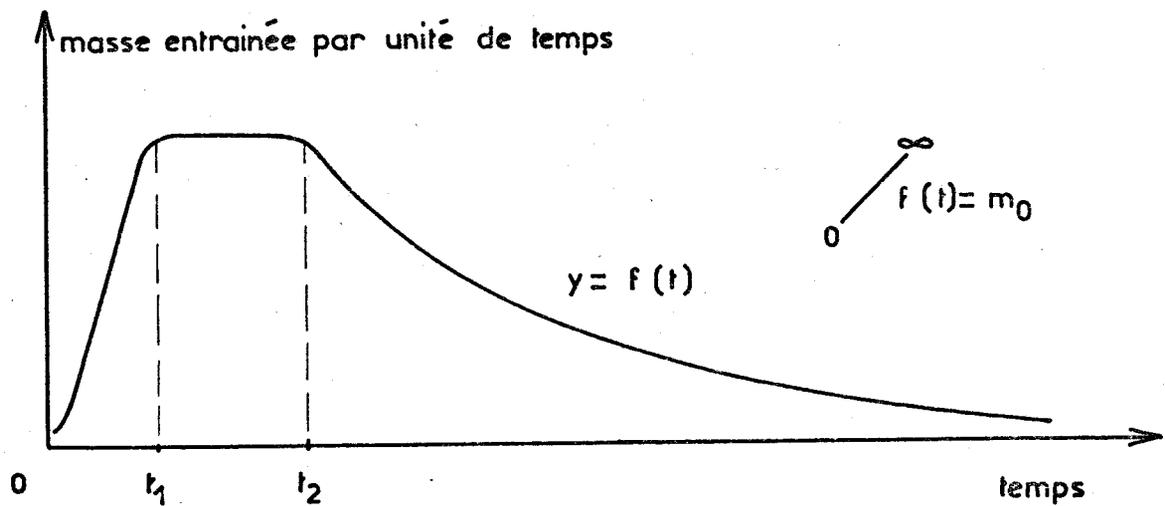
III - RESULTATS OBTENUS

Après l'appareillage que nous avons décrit, nous avons étudié l'entraînement gazeux des produits volatils, dont ceux responsables de l'odeur d'un polyéthylène, le polymère B.

.../...



Courbe intégrale a



Courbe dérivée b

$0 < t < t_1$ période transitoire fonction croissante

$t > t_1$ période de régime

$t_1 < t < t_2$ quantité diffusée > quantité entraînée

$t > t_2$ quantité diffusée = quantité entraînée

III - 1 - Caractéristiques de structure du polymère B

Il présente les caractéristiques de structure suivantes :

(η)	G	ρ	b	B	M_w	M_n	$\frac{M_w}{M_n}$
1,03	3,-	-	1,3	20,-	50.000	4050	12,4

(η) viscosité intrinsèque mesurée en solution dans la décaline à 135°C.

G indice de fluidité mesuré dans les conditions standard du polyéthylène

ρ masse volumique à 20°C après un recuit poussé - type LR - qui consiste en - un séjour de 1 h à 150°C
- retour à température ambiante à 5°/h

Les autres caractéristiques sont déterminés par chromatographie sur gel (appareil WATERS):

b indice de branchement de la macromolécule. La valeur 1 caractérise le polyéthylène linéaire. b est > 1

M_w masse moléculaire en poids

M_n masse moléculaire en nombre

$M_w = \frac{\text{poids des molécules d'une masse déterminée} \times \text{masse moléculaire de ces molécules}}{\text{Poids total de polymère}}$

$M_n = \frac{\text{Poids total des molécules}}{\text{Nombre total de molécules}}$

C'est-à-dire pour un polymère qui a n_i molécules de masse moléculaire m_i .

$$M_w = \frac{\sum (n_i \cdot m_i) m_i}{\sum n_i m_i}$$

$$M_n = \frac{\sum n_i m_i}{\sum n_i}$$

M_w/M_n caractérise la distribution des masses moléculaires.

Mw/Mn est d'autant plus grand que la distribution des masses moléculaires est plus large. La valeur 1 caractérise la distribution la plus étroite que l'on puisse concevoir.

B taux de basse masse compris entre les masses moléculaires 1.100 et 5.000.

III - 2 - Etude qualitative et quantitative

Le gaz utilisé pour l'entraînement est de l'azote R. Les analyses ont été effectuées après chaque passage de 40 l. de gaz à un débit moyen de 0,5 l/mn.

III - 2 - a) Etude qualitative

Chaque constituant mis en évidence est tout d'abord caractérisé par son indice de rétention I de E. KOVATS (22).

Par définition

$$I = 100 Z + \frac{\log \frac{V_{n, x}}{V_{n, Z}}}{\log \frac{V_{n, (Z+1)}}{V_{n, Z}}}$$

$V_{n, Z}$ volume de rétention de la paraffine normale à Z atomes de carbone

$V_{n, (Z+1)}$ volume de rétention de la paraffine normale à (Z+1) atomes de carbone

$V_{(n, x)}$ volume de rétention du constituant x situé entre Z et (Z + 1)

Le volume de rétention est le produit du temps de rétention par le débit du gaz vecteur à la sortie de la colonne.

$$V_r = t_r D_s$$

En pratique, on utilise les grandeurs de rétention corrigées - d_r^i , t_r^i , v_r^i - c'est-à-dire celles obtenues en prenant le "pic de l'air" comme origine au lieu de l'injection.

Pour une phase stationnaire donnée, l'indice de rétention est indépendant du support, du débit, de la colonne et ne dépend que de la température ; cette variation est d'ailleurs exponentielle (23).

Ultérieurement, E. KOVATS (24-25) complète la notion d'indice de rétention par celle "d'incrément de rétention" différence entre l'indice de rétention d'un soluté sur une phase stationnaire polaire et celui sur une phase stationnaire apolaire. Il est caractéristique du groupement fonctionnel (26).

Après cette caractérisation de chaque constituant, nous avons voulu déterminer la masse de chacun des constituants. Or avec un détecteur à ionisation de flamme, l'eau perturbe le dosage quantitatif par refroidissement du détecteur et il est très difficile de l'éliminer complètement. La détermination quantitative s'effectuant par référence à la réponse obtenue pour des masses connues de N décane et de N undécane dans les mêmes conditions d'échantillonnage,
d'injection,
d'analyse,

nous avons dû faire des témoins de même teneur en eau, il a donc fallu doser l'eau dans les polymères.

III - 2 - b) Dosage de l'eau

L'eau est un constituant important des produits volatils du polyéthylène.

Son dosage dans les polymères par la méthode de K. FISHER a été proposé par A. GOMES DE CASTRO (7) qui constate la très grande

.....

influence de la granulométrie du polymère sur les résultats obtenus. D.C. KEISTER et R.C. HARRINGTON (8) utilisent un four avant un chromatographe. Nous avons utilisé une méthode dérivée de celle-ci.

On vaporise certains produits dont l'eau contenue dans le P.E. à l'aide d'un four et on injecte le tout dans un chromatographe où s'effectue la séparation de l'eau des autres constituants puis son dosage.

La photographie suivante représente la vue générale de l'appareil et la figure 8 les schémas de principe.

La colonne analytique choisie pour l'élution de l'eau est une colonne de Porapak R non imprégnée (copolymère de styrène et t. butyl styrène réticulé par le divinyl benzène). On évite ainsi les supports siliceux qui présentent des sites retenant l'eau inégalement et parfois avidement d'où des trainées - ("tailing")
Sur cette colonne de porapak R l'eau est peu retenue et donne une réponse gaussienne. Elle a été utilisée imprégnée (9) ou non (10).

La température de chauffage du polymère est un compromis entre la dégradation thermique du polymère et un temps de chauffage le plus petit possible. Il faut également tenir compte de la sorption de l'eau par les polymères (11).

La détermination quantitative s'effectue à partir d'une courbe d'étalonnage qui donne la quantité q d'eau vaporisée. Sachant que l'on a utilisé une masse m de polymère, la concentration en eau est $100 \frac{q}{m}$.

Le chiffre ainsi obtenu est un chiffre par défaut car rien ne prouve que toute l'eau ait été vaporisée.

.../...

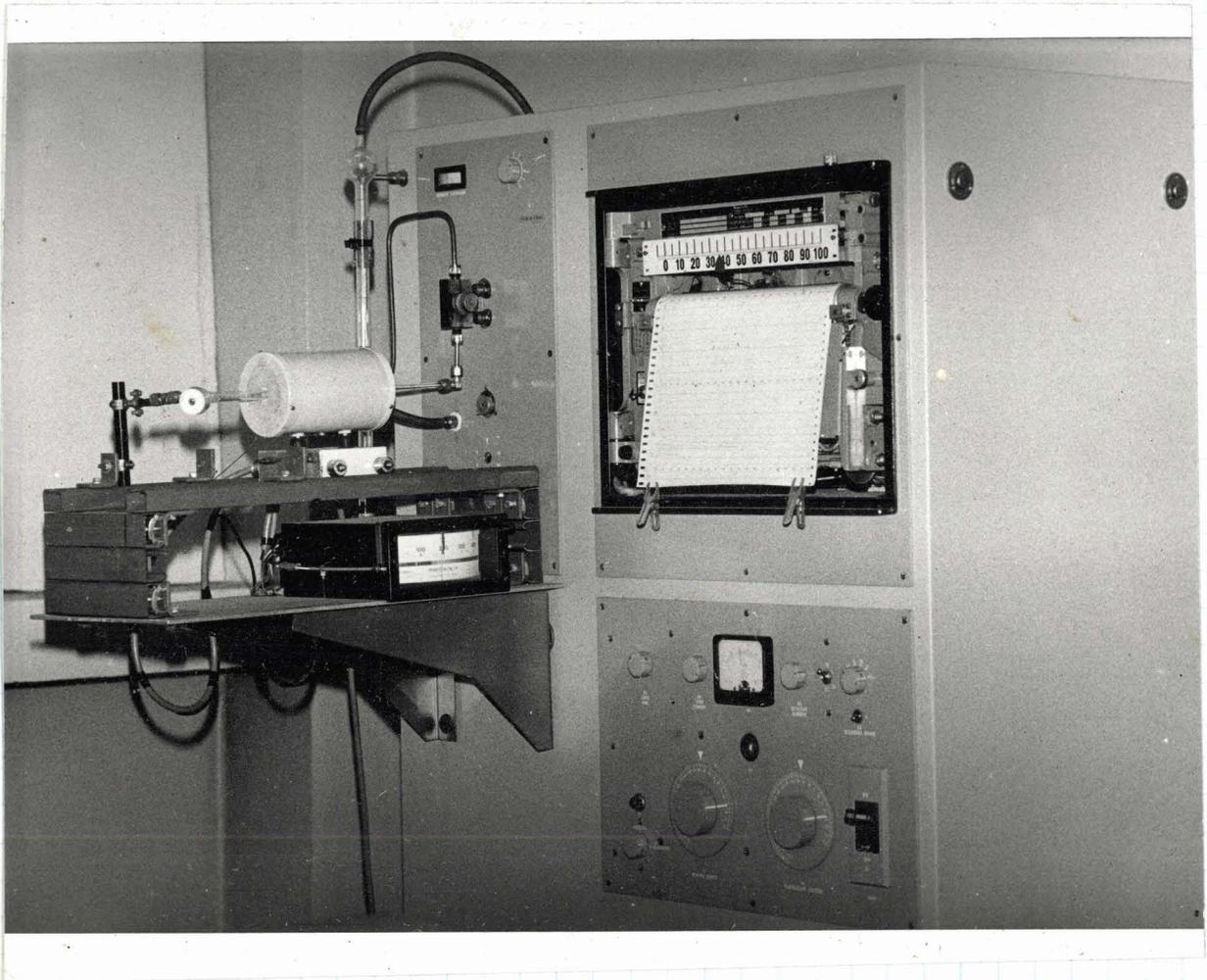
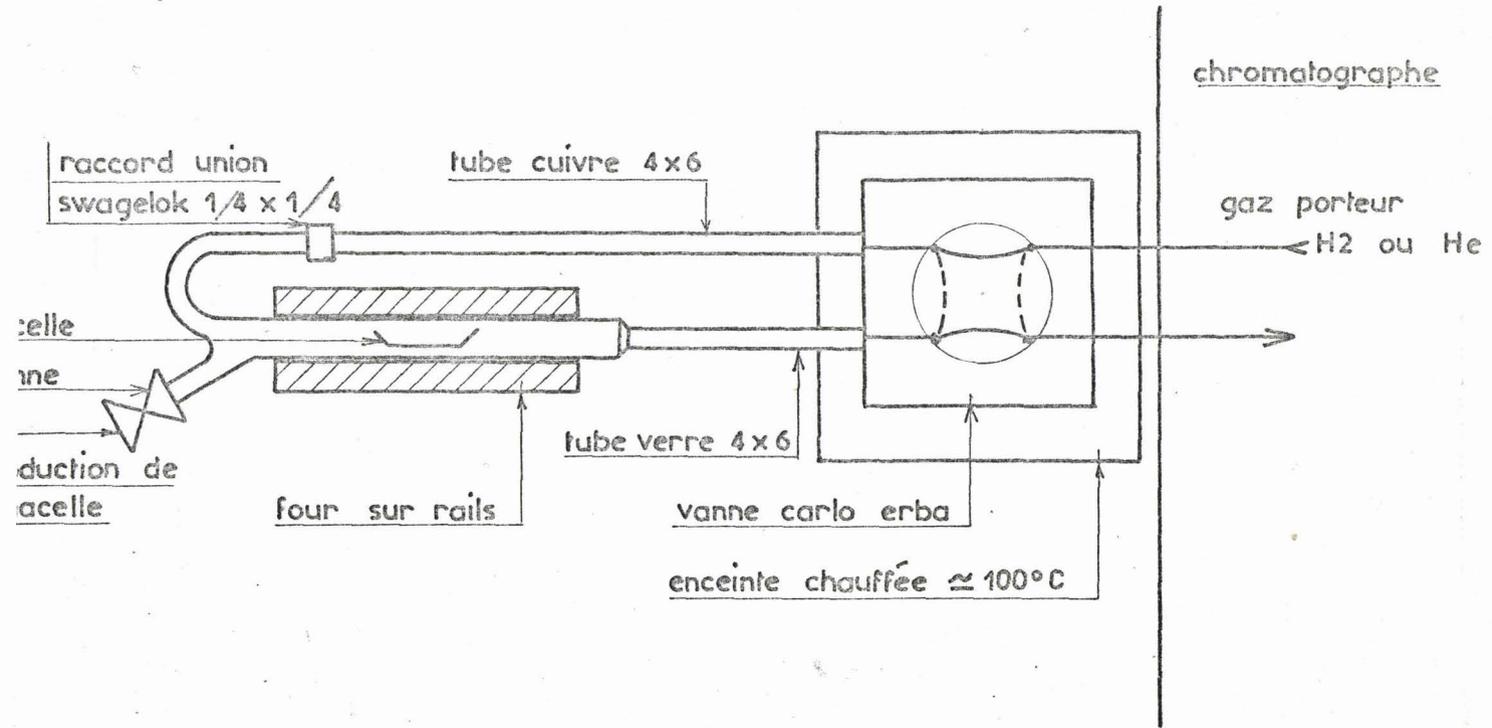
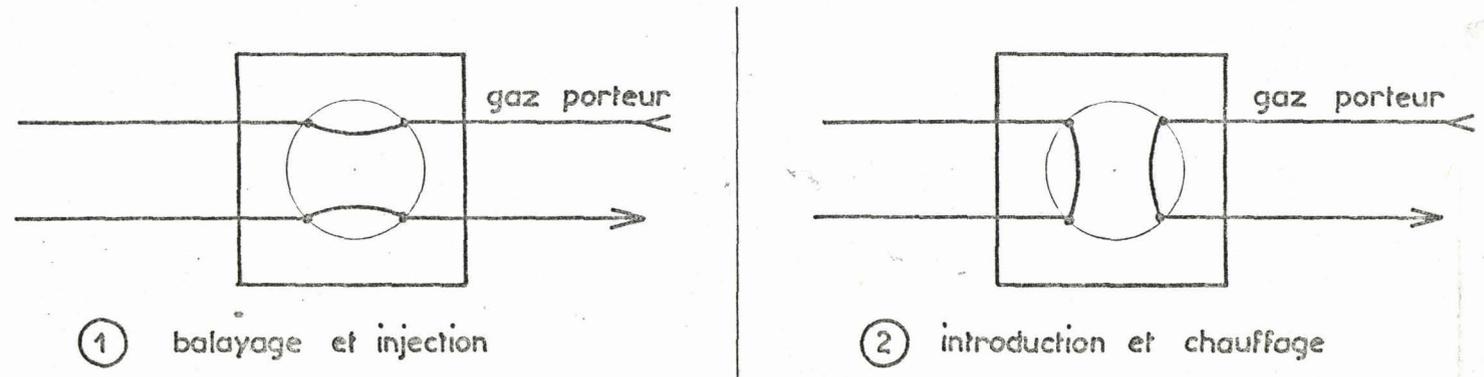


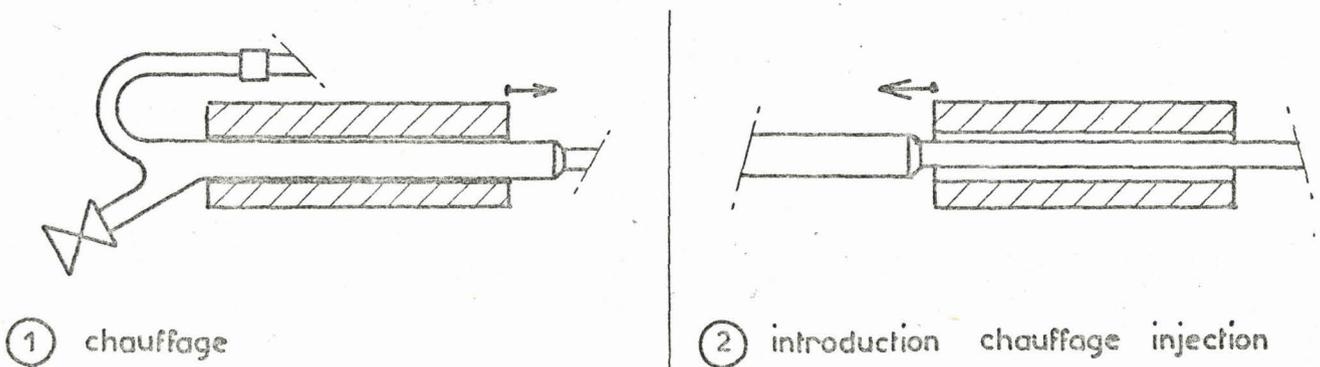
figure d'ensemble



positions de la vanne



positions du four



Sur un polyéthylène MB 4022, nous avons obtenu la reproductibilité suivante :

TABLEAU I

N° de l'essai	Masse de polymère en mg	Réponse en mm ²	Concentration en eau en ppm
1	388.8	211.5	59
2	447.6	189.2	49
3	439.4	162.0	46
4	398.6	178.6	53
5	400.1	108.5	40
6	397.6	143.5	42
7	435.8	154.0	41
8	428.9	144.3	40
9	413.1	101.5	39
10	442.2	97.2	34
11	420.1	119.0	40
12	413.4	101.4	36
13	431.3	82.5	32
14	456.1	139.2	39
15	397.2	124.8	42
16	412.0	108.5	39
17	378.5	115.6	45
18	367.0	122.5	49
19	373.8	133.2	48
20	367.8	152.0	52

De ces résultats on déduit

TABLEAU II

Nombre de mesure	n	20
Valeur moyenne	$\bar{x} = \frac{\sum x}{n}$	43.25
Variance	$v = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}$	46.19
Ecart type	$\sigma = \sqrt{v}$	6.8
Ecart type de la moyenne	$\sigma_m = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$	1.5

Intervalle de confiance à 95 % : $\bar{x} \pm \sigma_m t$	40 . 1
	46 . 4
Reproductibilité relative	+ 7 %

En pratique, les résultats seront donnés à $\pm 10\%$ pour les concentrations supérieures à 40 ppm. Pour des concentrations plus faibles, la précision est illusoire (12).

Le fait de travailler sur de petites quantités est plutôt un inconvénient car cela pose des problèmes d'échantillonnage, le dosage se faisant sur six granulés. Mais cette méthode présente plusieurs avantages :

- la mesure peut s'effectuer sur le P.E. en granulés.
- elle est très rapide moins de quinze minutes pour un appareil en condition
- elle est sensible, on peut doser moins de 40 ppm d'eau et détecter 10 ppm
- elle est sélective.

Elle peut également être utilisée pour le dosage d'autres produits dans les polymères et copolymères si leur concentration est supérieure à 30 ppm tel le styrène dans le polystyrène, l'acétate de vinyle dans le copo EVA. A.R. JEFFS (13) utilise une méthode dérivée pour l'étude des produits volatils des polymères vinylique, acrylique et polyoléfinique. Cependant, l'étude des produits volatils de concentration inférieure à 30 ppm nécessite un enrichissement préalable avant l'analyse.

.../...

III - 2 - c) Bilan

Nous avons ainsi pu faire une étude ~~quantitative~~ de la quantité extraite du volume de gaz utilisé et de la température.
en fonction

- Etude en fonction de la température

Nous avons obtenu le tableau de mesure suivant pour différentes températures du polymère B dans l'ampoule et après passage de 550 l d'azote à un débit de 0,5 l/mn.

TABLEAU III

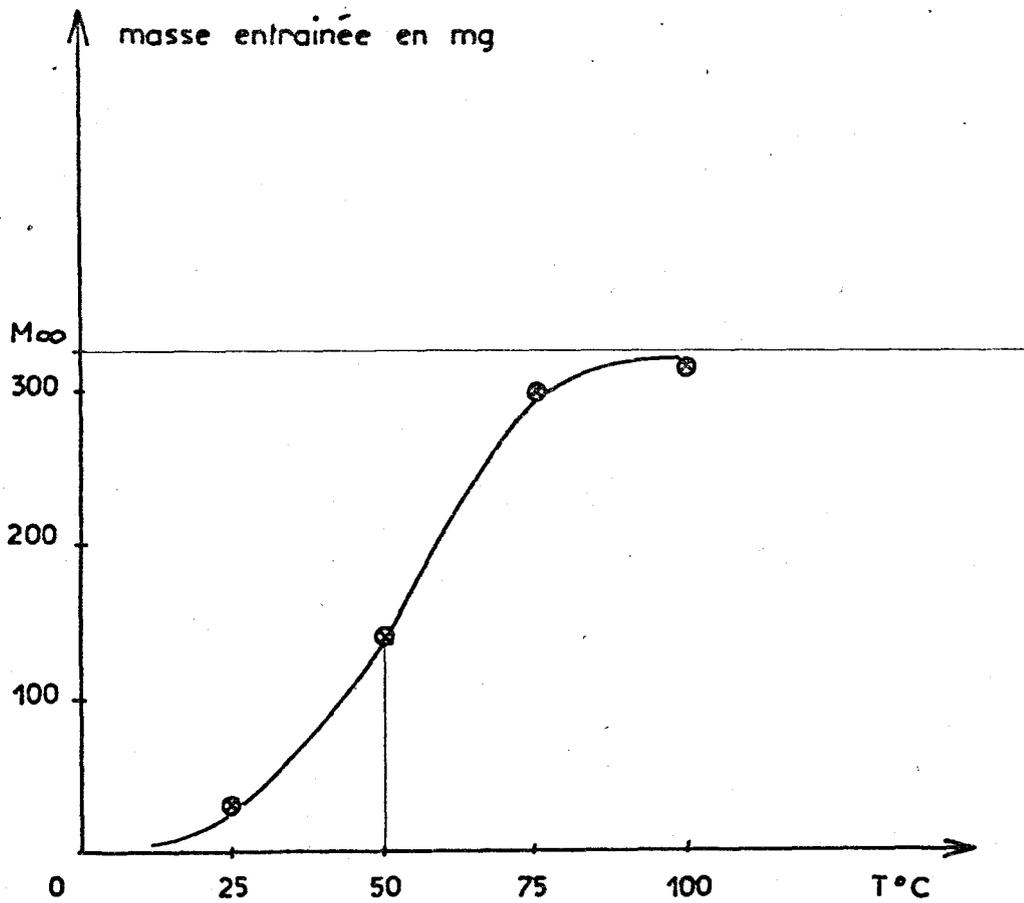
Température en °C	Quantité entraînée en mg après passage de 550 l de gaz:	Taux d'extraction en %
25	30	0.02
50	140	0.09
75	300	0.20
100	320	0.21

On a donc obtenu la courbe représentée par la figure suivante, on constate une relation linéaire entre la quantité de produit entraîné et la température et cela tant que l'on n'a pas extrait tout ce qui était extractible, c'est-à-dire m_{∞} . (fig 9)

- Etude en fonction du volume de gaz utilisé

Nous avons obtenu le tableau de mesures suivant pour les conditions expérimentales décrites, le polymère B étant placé dans un four à 100°C.

.../...



Quantité totale entraînée en fonction de la température.

Polymère B

fig. n° 9

TABLEAU IV

Quantité extraite en mg pour 150 g de polymère B.

Indice de rétention I _S 200 I ₁₁₀	1045		1065		1130		1177	
	Volume de gaz utilisé en l	par litre de gaz cumulé						
36.5	0032	1.90	0.123	4.5	01275	4.65	02283	8.33
68.5	00705	4.16	0.199	10.86	0231	12.05	02790	17.26
133	00613	8.42	01463	21.04	01245	20.70	02187	32.46
174	00342	9.65	00895	24.26	01045	24.46	0131	37.18
221	00177	10.50	00643	27.29	00800	28.21	0185	45.90
257	0019	11.17	00662	29.67	00500	30.36	0161	51.70
292	0010	11.52	00422	31.15	00512	32.16	01705	57.66
326	00028	11.62	00165	31.71	00375	33.45	0081	60.42
372	0004	11.84	00161	32.46	00150	34.12	0099	65.00
407.5	00033	11.96	00102	32.82	0024	35.00	00378	66.34
443	00022	12.03	00083	33.11	0016	35.58	00455	67.96
567.5	00027	12.37	00098	34.34	00125	37.16	00476	73.90
1226	00003	12.57	00023	35.85	00025	38.87	00092	79.94

.../...

De ces mesures, nous en avons déduit les courbes des figures 10 et 11.

Ces courbes sont de deux types pour chaque constituant d'un polymère :

- l'une intégrale donne la masse des produits entraînés en fonction du temps (fig 10)
- l'autre, différentielle, représente la masse par unité de temps des produits entraînés en fonction du temps. (fig 11)

Une première constatation s'impose : quel que soit le volume de gaz employé, on n'a pas atteint une limite, le dosage devra donc se faire par extrapolation des courbes intégrales de préférence.

IV - LIMITE DE LA THEORIE

Les figures 10 et 11 obtenues ont une allure conforme à ce que l'on attendait (figure 7).

Puisque l'on ne constate pas de palier pour les courbes dérivées, cela montre qu'à aucun moment la quantité diffusée n'a été supérieure à la quantité que le gaz pouvait entraîner dans ces conditions.

Cependant, il est très difficile de vérifier qu'après la période transitoire, la courbe obtenue pendant la période de régime est représentative de la fonction $m = m_{\infty} (1 - e^{-Kt})$

Cette fonction peut s'écrire $\frac{m}{m_{\infty}} - 1 = -e^{-Kt}$

soit $\frac{m_{\infty} - m}{m_{\infty}} = e^{-Kt}$ donc $\log \frac{m_{\infty} - m}{m_{\infty}} = -Kt$

c'est-à-dire $\log \frac{m}{m_{\infty} - m} = Kt$

Nous avons donc tracé la courbe $\log \frac{m}{m_{\infty} - m}$ en fonction de t en

partant des valeurs expérimentales et en prenant comme valeur de m_{∞} la quantité extraite après passage de 1.226 l de gaz soit un temps de 615 mn.

.../...

Quantité extraite en mg

FH 203 lot 02 E245

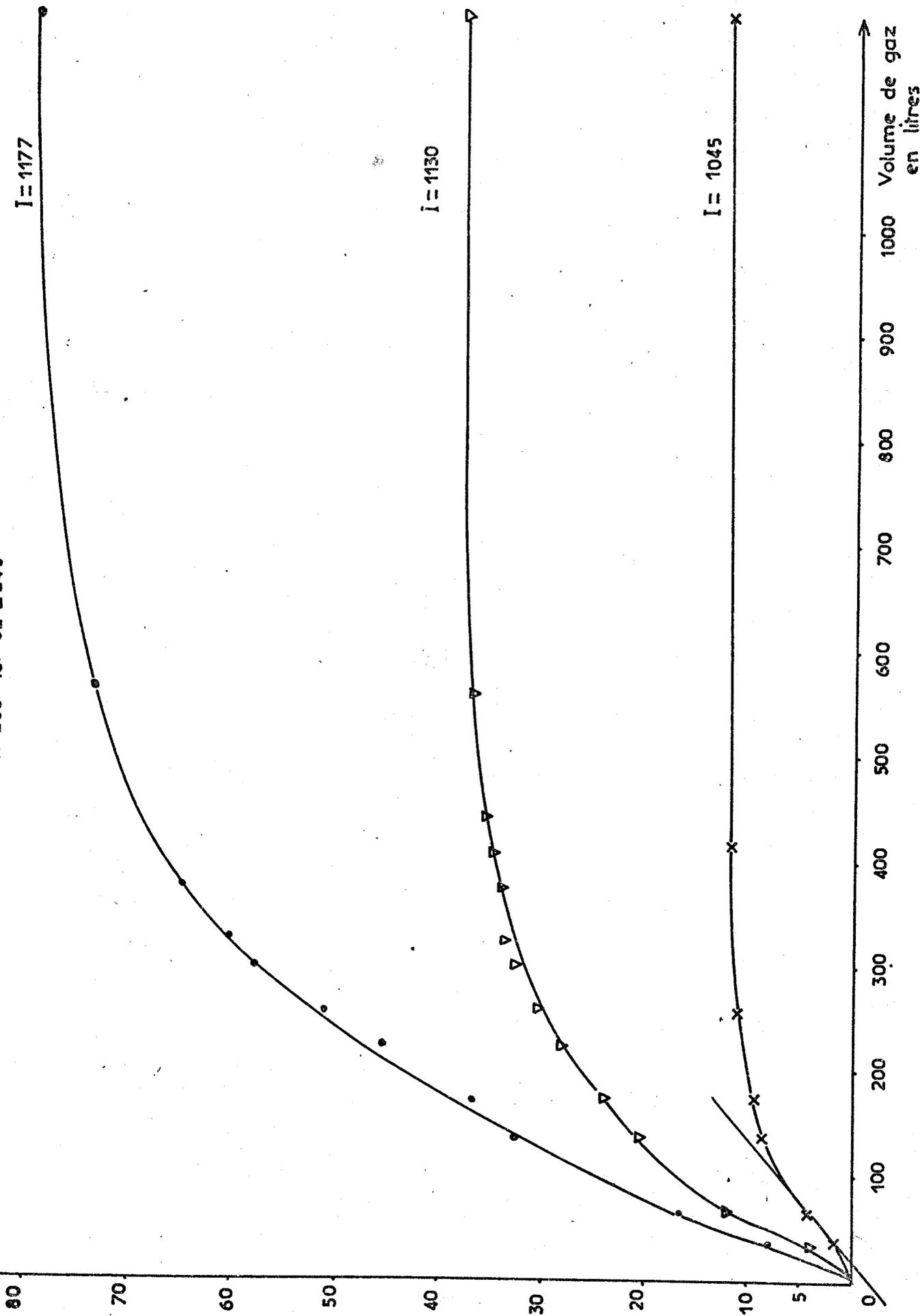


fig. n° 10

PH 203 02 E 245

▽ I = 1045
○ I = 1065
× I = 1130
+ I = 1177

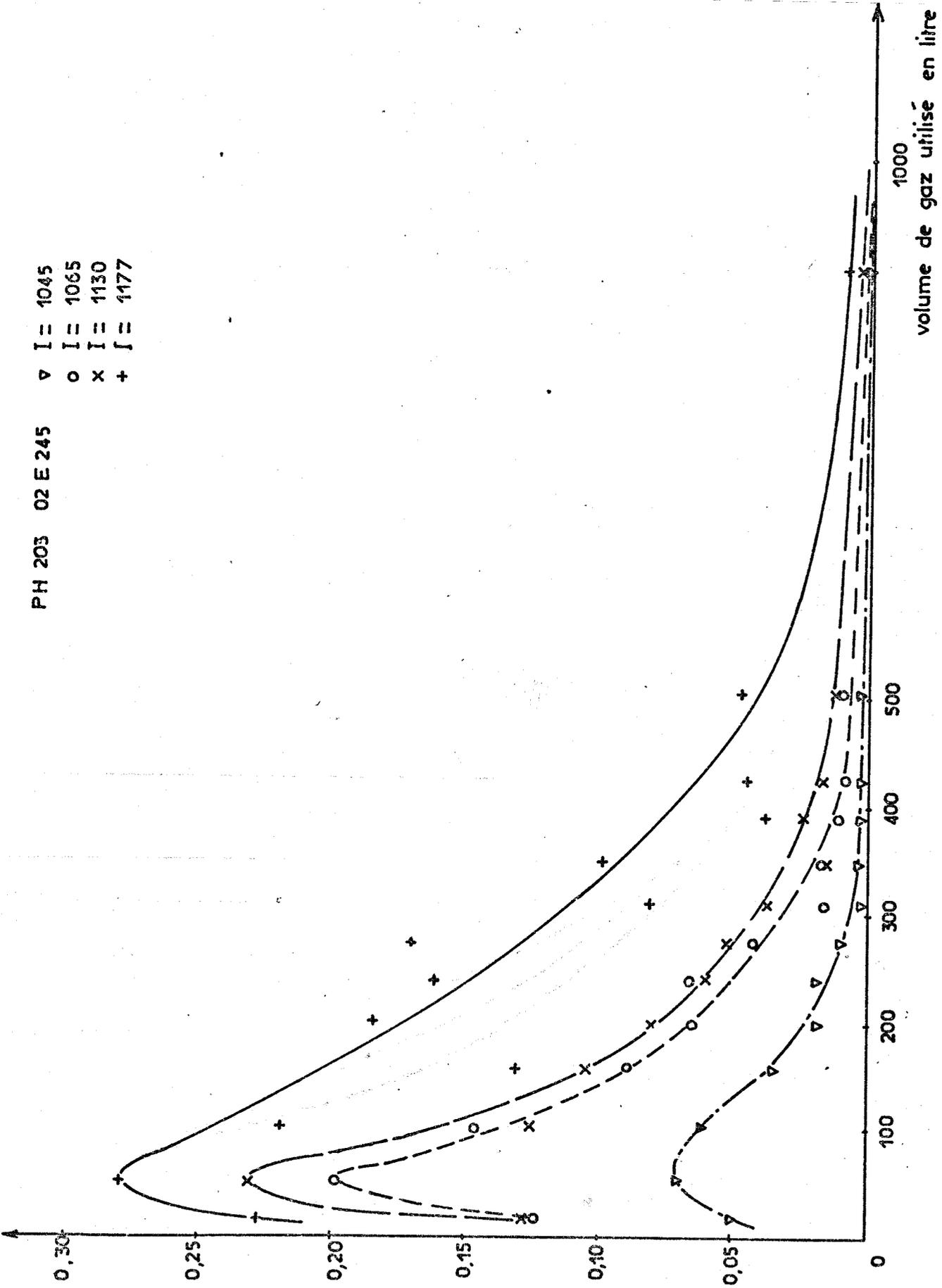


fig. n° 11

En partant des valeurs expérimentales du tableau IV, nous avons ainsi obtenu le tableau suivant

TABLEAU V

Volume de gaz en l	Temps t en mn	log $\frac{m_{00}}{m_{\infty} - m}$ pour les Constituants d'indice I Si 200 110			
		1045	1065	1130	1177
36.5	18	0.1638	0.1341	0.1274	0.1100
68.5	34	0.4019	0.3608	0.3710	0.2432
138	69	1.1082	0.8840	0.7604	0.5210
174	87	1.4597	1.1292	0.9923	0.6250
221	110	1.8037	1.4322	1.2937	0.8537
257	128	2.1948	1.7580	1.5190	1.0400
292	146	2.4825	2.0317	1.7566	1.2775
326	163	2.5826	2.1586	1.9701	1.4100
372	186	2.8460	2.35 5	2.1020	1.6770
407.5	204	3.0256	2.4707	2.3070	1.7710
443	221	3.1475	2.5713	2.4700	1.9000
567.5	284	4.1407	3.1672	3.1230	2.5200
1226	613	∞	∞	∞	∞
m_0 utilisé en mg:		12.57	35.85	38.57	79.94

.../...

Ce tableau nous a permis de tracer les familles de courbes de la figure 12.

On constate que nous obtenons effectivement des droites sauf pour les plus grandes valeurs de t où les points sont situés en dessous. Cela ne s'explique pas par le fait que nous avons pris m_{613} pour m_{∞} car alors les points auraient été situés au dessus de la droite, mais plutôt par le calcul d'erreur pour ces valeurs :

$$y_i = \frac{m_i}{m_{\infty} - m_i}$$

$$\frac{dy_i}{y_i} = \frac{dm_{\infty}}{m_{\infty}} - \frac{d(m_{\infty} - m_i)}{m_{\infty} - m_i} = dm_{\infty} \frac{-m_i}{m_{\infty}(m_{\infty} - m_i)} + \frac{dm_i}{m_{\infty} - m_i}$$

$$\frac{\Delta y_i}{y_i} \ll \left| \Delta m_{\infty} \frac{m_i}{m_{\infty}(m_{\infty} - m_i)} \right| + \left| \Delta m_i \frac{1}{m_{\infty} - m_i} \right|$$

lorsque $t \rightarrow \infty$ $m_i \rightarrow m_{\infty}$ $\Delta m_{\infty} \approx \Delta m_i$

$$\frac{\Delta y_i}{y_i} \ll 2 \Delta m_i \frac{1}{m_{\infty} - m_i} \quad \text{or} \quad m_{\infty} - m_i \rightarrow 0 \quad \text{et} \quad \frac{1}{m_{\infty} - m_i} \rightarrow \infty$$

alors que Δm_i tend vers une valeur finie donc $2 \Delta m_i \frac{1}{m_{\infty} - m_i} \rightarrow \infty$

En réalité le calcul d'erreur classique est trop pessimiste car les chances de cumul des erreurs sont rares, cependant il permet d'expliquer le manque de précision pour ces valeurs.

Les pentes des droites obtenues sont du même ordre de grandeur mais différentes pour les 4 constituants, leur détermination graphique donne :

.../...

$$\log \frac{m_{\infty}}{m_{\infty} - m_i}$$

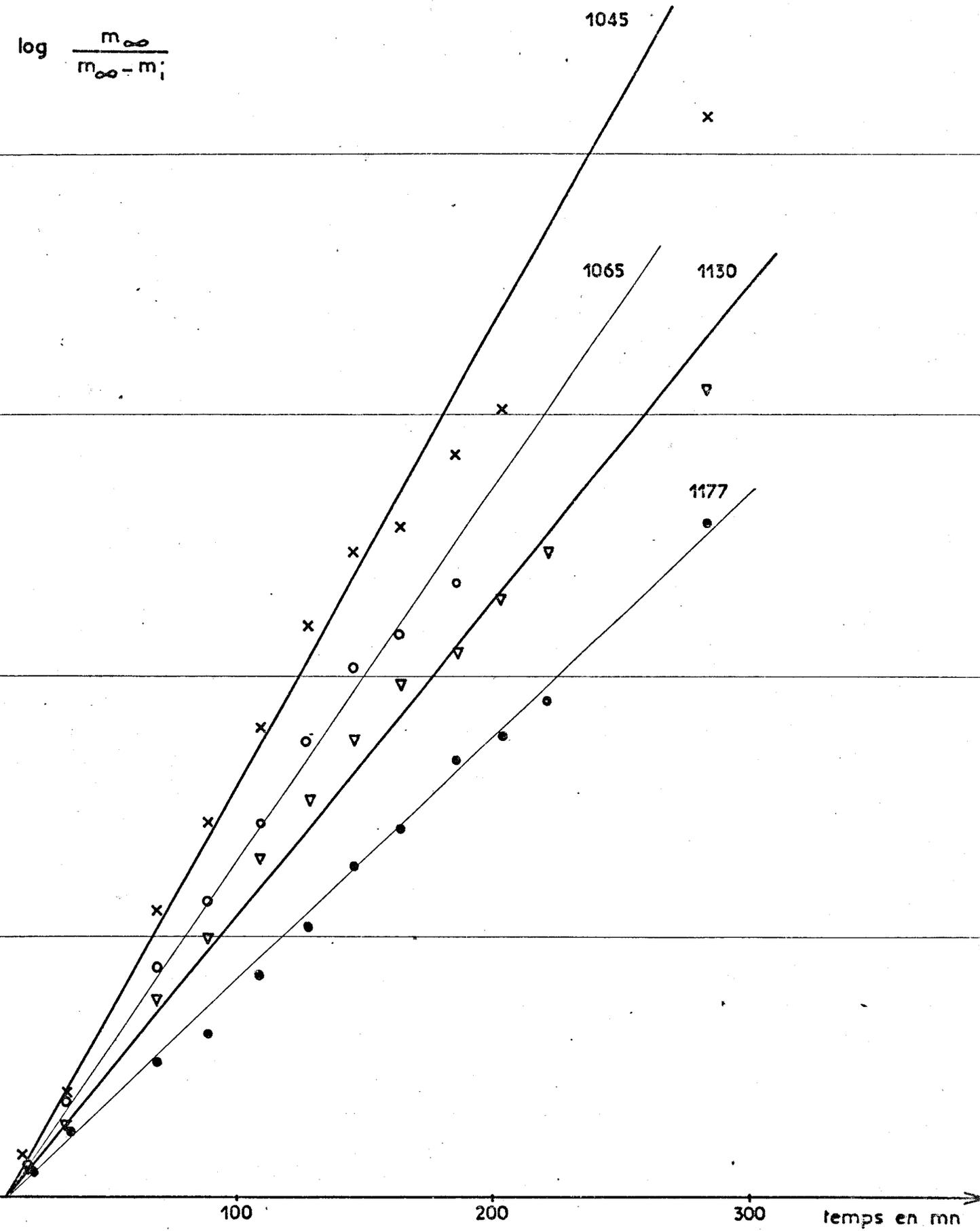


fig. n° 12

TABLEAU VI

Indice de rétention I ^{Si 200} ₁₁₀	1045	1065	1130	1177
-----	-----	-----	-----	-----
Valeur de K	0,0156	0,0130	0,0117	0,0082
m ₆₁₃ en mg	12,57	35,85	38,87	79,94
m _∞ # m ₆₁₃ (1+e ^{-Kt_i})	12,570	35,86	38,90	80,46

Ces valeurs de K sont valables dans le couple d'unité suivante : t en mn et m en mg. Elles sont fonction du constituant.

Donnaissant K, on peut alors déterminer la valeur de m_∞ sans pour cela aller jusqu'à l'épuisement par passage de plus de 1.500 l de gaz. On a

$$m_i = m_{\infty} (1 - e^{-Kt_i})$$

D'où
$$m_{\infty} = m_i \frac{1}{1 - e^{-Kt_i}}$$

quand $t_i \rightarrow \infty$ $e^{-Kt_i} \rightarrow 0$ et $\frac{1}{1 - e^{-Kt_i}} = 1 + e^{-Kt_i} + e^{-2Kt_i} + \dots$

D'où
$$m_{\infty} \approx m_i (1 + e^{-Kt_i})$$

Ainsi, on obtient pour le constituant I^{Si 200}₁₁₀ = 1130.

$$K = 0.0117$$

$$t_i = 613 \text{ mn}$$

$$m_i = 38.87 \text{ mg} \quad m_{\infty} \approx 38.87 (1 + e^{-7.17}) \approx 38.87 (1.00075)$$

$$m_{\infty} \approx 38.9 \text{ mg}$$

On a ainsi complété la dernière ligne du tableau VI.

En partant d'une valeur de K donné, on peut effectuer l'ajustement de la courbe d'évaporation.

Aux valeurs m et t correspondants à chaque point expérimental, on calcule

$$m_{\infty} = \frac{m_i}{1 - e^{-Kt_i}}$$

.../...

On obtient une série de valeurs de m_{∞} dont la dispersion est minimum lorsque le choix de K est parfait. La valeur de m_{∞} est alors la meilleure.

La valeur de K de départ utilisée est celle déterminée graphiquement figure 12 et tableau VI.

La dispersion est donnée par la quantité $\frac{1}{t} (\bar{m}_{\infty} - m_{\infty i})^2$

Les valeurs de K déterminées par le calcul $K = \frac{1}{t} \log \frac{m_{\infty} - m_i}{m_{\infty} - m_1}$ donnent des chiffres comparables. En éliminant les valeurs extrêmes, où la précision est illusoire, on trouve avec les valeurs expérimentales 3 à 8 du tableau IV.

$I_{Si\ 200}$ 110	1045	1065	1130	1177
\bar{K} calculé	0.0165	0.0133	0.0117	0.0080
K mesuré	0.0156	0.0130	0.0117	0.0082

En partant de ces valeurs, nous avons optimisé la courbe d'évaporation pour les deux constituants d'indice de rétention respec-

tif $I_{Si\ 200}$ 1045 et 1177.
110

On a obtenu

TABLEAU VII

K	$I_{Si\ 200}$ 110 1045		$I_{Si\ 200}$ 110 1177	
	\bar{m}_{∞}	$\frac{1}{t} (\bar{m}_{\infty} - m_{\infty i})^2$	\bar{m}_{∞}	$\frac{1}{t} (\bar{m}_{\infty} - m_{\infty i})^2$
0.0160	12.60	0.238	86.1	85.1
0.0165	12.51	0.155	84.9	72.5
0.0170	12.43	0.156	84.0	75.4
0.0175	12.35	0.228	83.2	75.6
-	-	-	82.1	84.5
-	-	-	80.7	97.6
-	-	-	78.5	131.8
-	-	-	76.6	177.1

$$\text{avec } \sigma^2 = \sum m_i^2 - \frac{1}{n} (\sum m_{\text{tot}})^2$$

Les valeurs de K sont donc pour ces deux constituants 0,0167 et 0,00735 comme le montre la figure /3. Or, K doit être proportionnel à la tension de vapeur P_0 , ceci paraît en bon accord avec le tableau des valeurs de K obtenues.

V - CONCLUSION

Nous avons obtenu une relation linéaire entre la quantité de produit entraîné et la température ainsi qu'une relation entre le temps et la quantité extractible.

On constate également que dans les produits entraînés à partir de cette résine, il y a une forte proportion d'huile A - chromatogrammes des figures /6 - mais la concentration des différents constituants de cette huile varie.

On a pour les 4 constituants principaux :

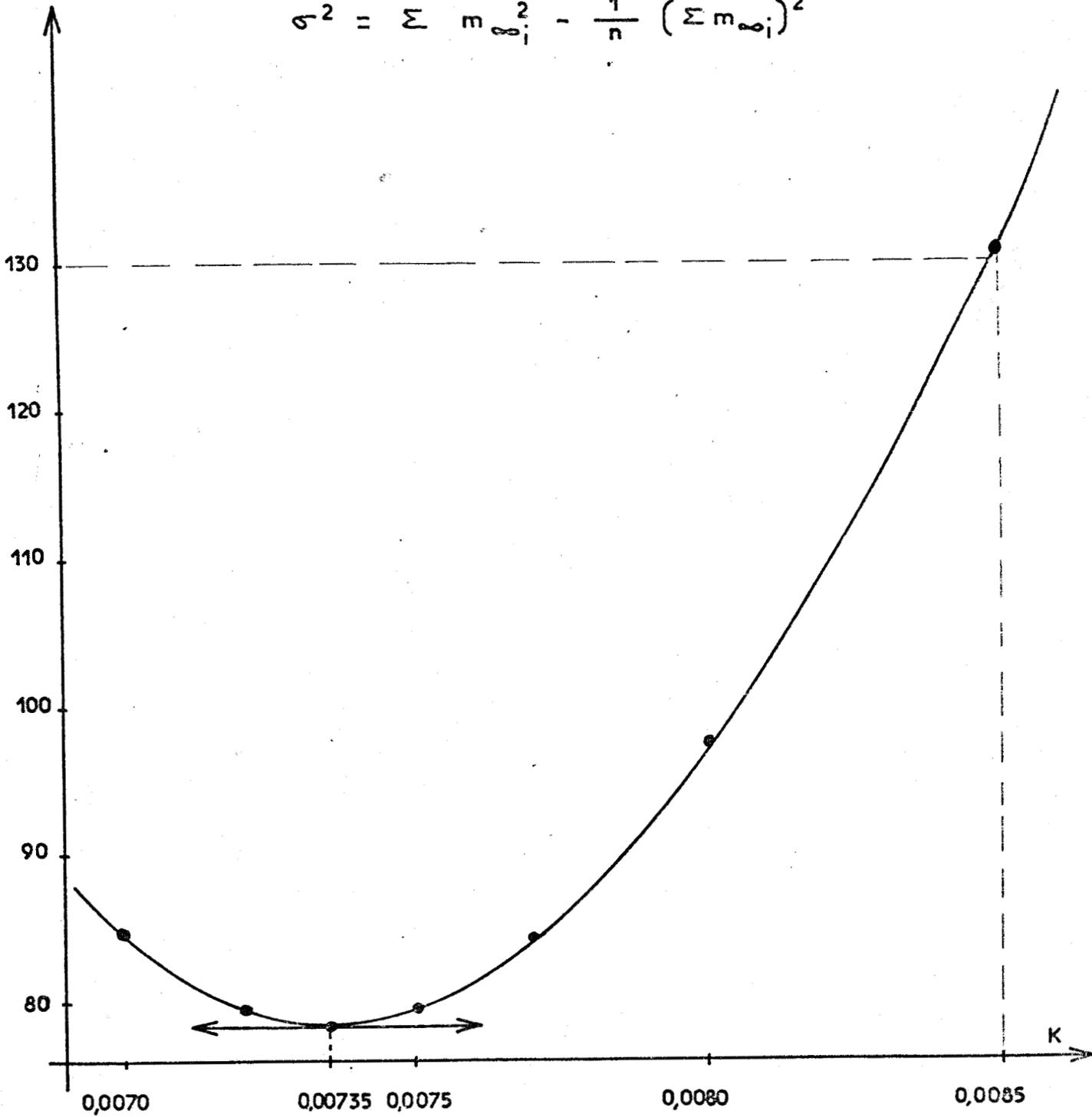
Indice	1045	1065	1130	1177
huile de départ	12 %	22 %	8 %	8 %
extrait du polymère	4 %	10 %	11 %	25 %

On peut donc supposer qu'il y a enrichissement des constituants lourds par évaporation des constituants légers dans la trémie de récupération du polymère.

Ces constituants ^{Légers} sont recyclés avec l'éthylène où ils peuvent jouer un rôle d'A.T.

.../...

$$\sigma^2 = \sum m_{\infty_i}^2 - \frac{1}{n} (\sum m_{\infty_i})^2$$



Optimisation de la courbe

détermination de K pour I ^{Si 200} 110 11,77

fig. n° 13

Par extraction à l'acétone pendant 18 h et à température ambiante, 50 g de polymère pour 200 ml de solvant, nous avons trouvé pour un MB 4022 lot 814.466

- 0,25 % teneur en huile par rapport au polymère
- 0,13 % de constituants d'indice < 1400

La présence d'huile A dans ces résines n'est pas étonnante, en effet, lors de la fabrication du polyéthylène on introduit diverses huiles :

- sciemment pour la dilution
 - . des catalyseurs
 - . des additifs
- involontairement pour le graissage des compresseurs.

Une étude a été effectuée pendant 15 jours sur une ligne de fabrication.

Le bilan en huile s'établit ainsi :

Quantité d'huile en litre par jour					
utilisé			récupéré		
volume	nature	lieu	volume	lieu	
10	C	surpresseur			
		purge			
40	C	C.P. 1	760	ballons de purges	
30	D				
70	C				
		C.S. 1			
60	D				
20	C	surpresseur			
		retour			
630	A	injection ca-		dans le polymère	
		talysaur	105	89 t à 0,1	
		solvant		masse volumique	
		additif		0,8	
860			865		

Ce bilan est donc satisfaisant et explique la présence d'huile dans le polymère.

L'huile C est une huile mécanique, elle n'est pas en contact avec l'éthylène

L'huile D est une huile alimentaire qui lubrifie les pistons CS et C.P.

L'huile A est une huile de dilution des catalyseurs et de certains antioxydants.

Nous avons vérifié l'absence d'extractible par le chloroforme à froid après cette extraction à l'azote chaud et réciproquement l'absence d'extractible par l'azote chaud après une extraction par le chloroforme à froid et pendant 48 H.

De cette double vérification, on déduit que les mêmes produits ont été extraits du polymère. Mais, si la probabilité pour qu'il y ait une modification pendant l'extraction des produits par l'azote est faible, il en est différemment de l'extraction au chloroforme surtout pendant l'opération d'évaporation.

C'est une des raisons pour laquelle nous avons choisi ce mode d'extraction qui limite le risque de modifier les produits volatils et en particulier ceux responsables de l'odeur d'un polymère. Une extraction sous vide serait sans doute celle qui modifierait le moins mais il faudrait ensuite assurer le transfert quantitatif.

Nous avons mis au point un dispositif qui limite, pendant les opérations d'enrichissement et d'analyse, les risques d'altération et de pertes des produits volatils d'un polymère. Ce dispositif est donc particulièrement applicable à l'enrichissement et l'analyse des produits responsables de l'odeur d'un polyéthylène.

.../...

Des essais effectués sur une polyéthylène haute pression, nous ont conduits à déterminer la température d'extraction et le débit du gaz vecteur optima ainsi que la quantité de produits entraînés en fonction du volume de gaz utilisé.

Le choix du débit gazeux et de la température sont des compromis :

- débit gazeux trop élevé :

. vapeurs trop diluées

. temps de séjour dans les pièges trop court.

d'où une récupération difficile.

- débit trop faible

saturation d'où une extraction ralentie.

Si la température est trop basse, risque de ne pas tout extraire, si elle est trop haute, risque de dégradation.

Ce dispositif nous a ainsi permis d'étudier divers polyéthylènes :

- de même origine mais de structures différentes

- de même structure mais d'origines différentes.

3ème PARTIE

ETUDE DE DIVERS POLYETHYLENE

I - INTRODUCTION

Tous les produits que nous avons étudiés sont des produits commercialisés. S'il est possible de connaître les détails de la fabrication de nos produits, il en va différemment pour les PE étrangers. Aussi, avons nous commencé par étudier nos produits en faisant varier le paramètre structure.

II - POLYETHYLENE DE MEME ORIGINE MAIS DE STRUCTURE DIFFERENTE

II - 1 - Polyéthylènes étudiés

Les produits que nous avons étudiés sont fabriqués par la SOCIETE ETHYLENE PLASTIQUE, ils se différencient surtout par leur indice de fluidité. (I.F.)

D'une façon plus précise, nous avons :

TABLEAU VII

échantillon	D	I.F.	M.V.	b.	B.	M W.	MN	MW/Mn
FX 316	1.29	0.2	0.9270	1.1	12.	55.000	7.000	7.8
MB 4022	1.55	0.4	0.9230	2.2	15.	160.000	6.000	26.6
MA 0203	1.35	1.8	0.9215	2.5	14.	150.000	6.000	25
20 A 006	1.03	20.0	0.9183	1.7	23.	75.000	2.500	23.9
70 A 001	0.80	87.0	0.9173	1.8	25.	60.000	4.200	14.

Les 5 dernières colonnes ont été obtenues avec le G.P.C. MATERS étalonnage E 8.

La signification de ces caractéristiques de structure a été précédemment décrite (§ III 2 - a) 2e partie).

.../...

La précision des mesures a été déterminée pour un niveau de probabilité à 95 %. On a obtenu (27)

b	8,5 %
Mw	8,5 %
Mn	6 %
$\frac{Mw}{Mn}$	14 %

II - 2 - Résultats obtenus

Les produits volatils obtenus, par entraînement à l'azote et à 100°C, ne se différencient que très faiblement pour ces polymères (même origine mais structure différente). On constate que :

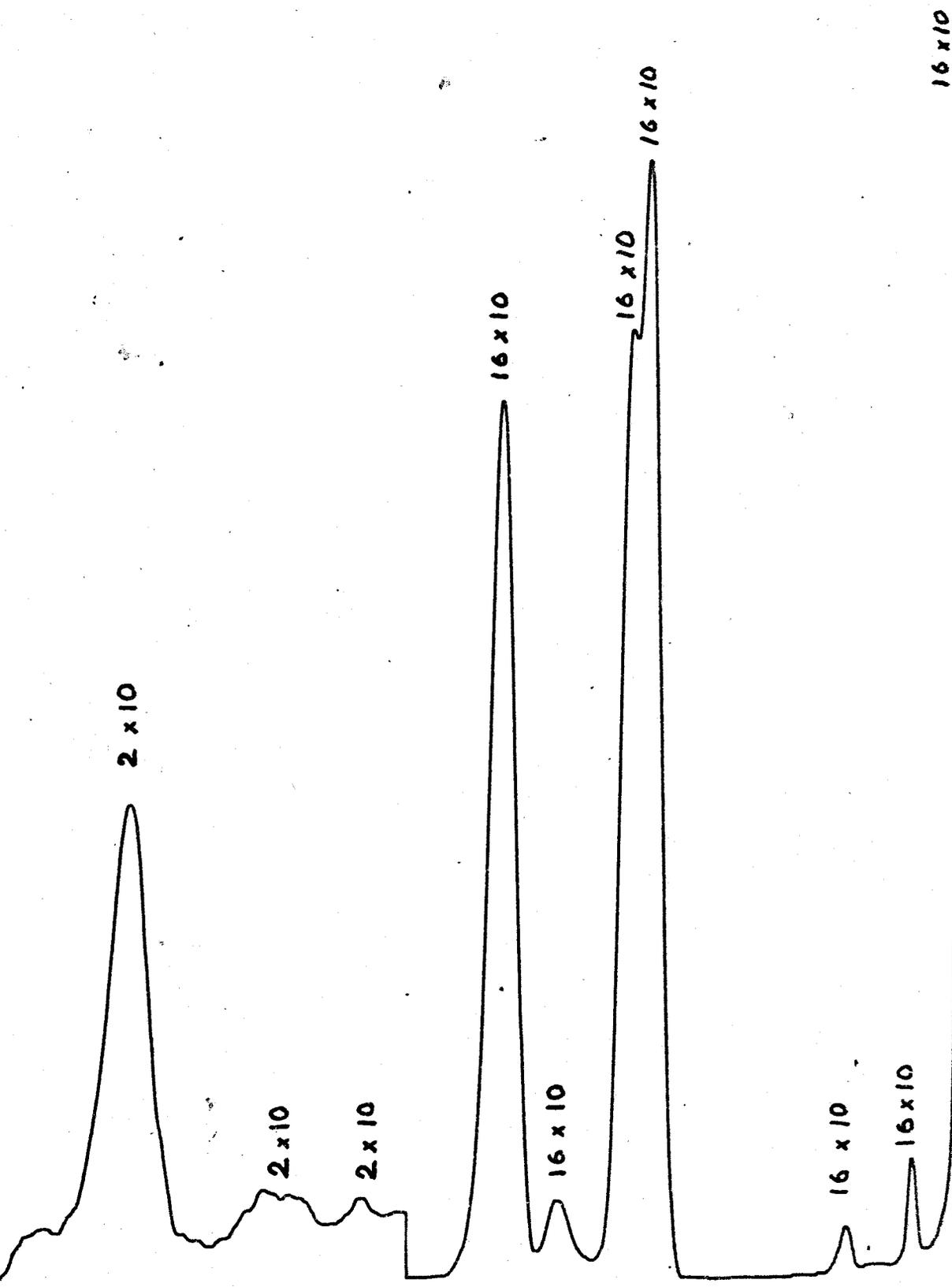
- les quantités entraînées sont du même ordre de grandeur
- les différences sur les concentrations relatives des constituants ne sont plus très significatives compte tenu de la reproductibilité des manipulations.
- certaines différences observées dans les produits légers n'ont pas une signification très franche car des facteurs comme le vieillissement, le stockage ... peuvent être intervenus.

On peut dire que dans tous ces polymères, il y a une quantité importante d'huile A. Cette huile peut masquer d'autres composés possibles de même volatilité, tels certains résidus de catalyseurs. Les figures 14 et 15 représentent les chromatogrammes obtenues pour certains initiateurs après chauffage à 200°C pendant quelques secondes.

Ces chromatogrammes montrent qu'il est possible que certains résidus catalytiques légers soient masqués par l'huile A.

L'huile A est une coupe d'hydrocarbures aliphatiques saturés fortement ramifiés dont les constituants principaux se trouvent compris entre N C 10 et N C 12.

..../...



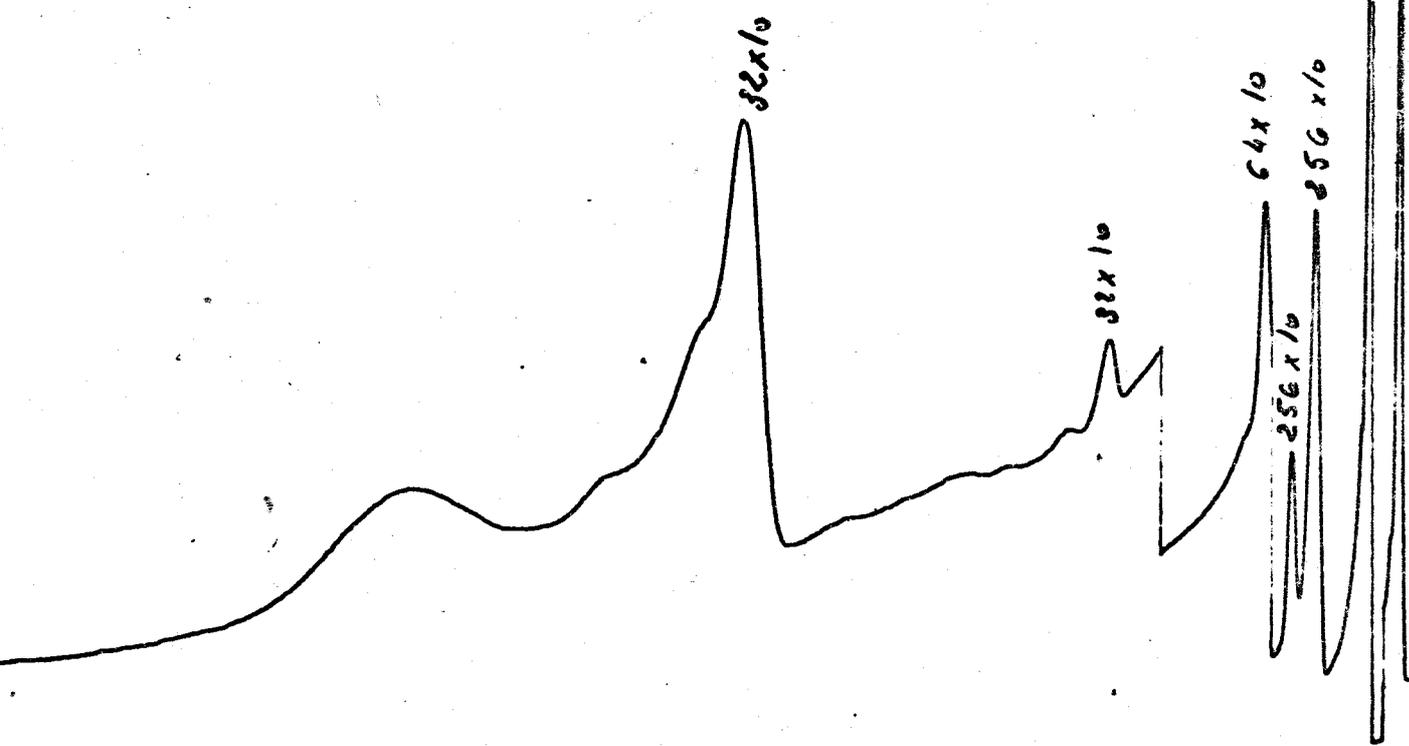
16×10
 16×10

16×10

Injection

Catex A à la seringue

Fig 14



Injection Catec C2 32x10 256x10 - fig 15 =

Cette huile qui est utilisée comme solvant, de catalyseur, d'antioxydant, comprend plus de 30 constituants comme le montre le chromatogramme de la figure 16 obtenu avec une colonne capillaire vraie, par I.R. on constate que cette huile est très riche en carbones tertiaires. B. BOURDONCLE et G. PARC (28) indiquent que pour les hydrocarbures aliphatiques de N C 16 à N C 30, la ramification des chaînes augmente l'oxydabilité et diminue le temps nécessaire pour atteindre la vitesse maximale d'oxydation. L'oxydation a lieu sur les carbones tertiaires (29-30-31) avant même d'attaquer les doubles liaisons (32). On obtient des alcools, cétones, aldéhydes, acides, c'est-à-dire des produits plus ou moins odorants selon la longueur de la chaîne carbonnée.

Nous avons donc étudié l'oxydabilité de l'huile A.

II - 5 - Oxydabilité de l'Huile A

L'oxydabilité de l'huile A est contrôlée par la vitesse d'absorption de l'oxygène par cette huile la fonction du temps.

L'appareil utilisé a été conçu au Centre de Recherches de la SOCIÉTÉ ETHYLENE PLASTIQUE (33) ; la figure 17 représente le schéma de principe.

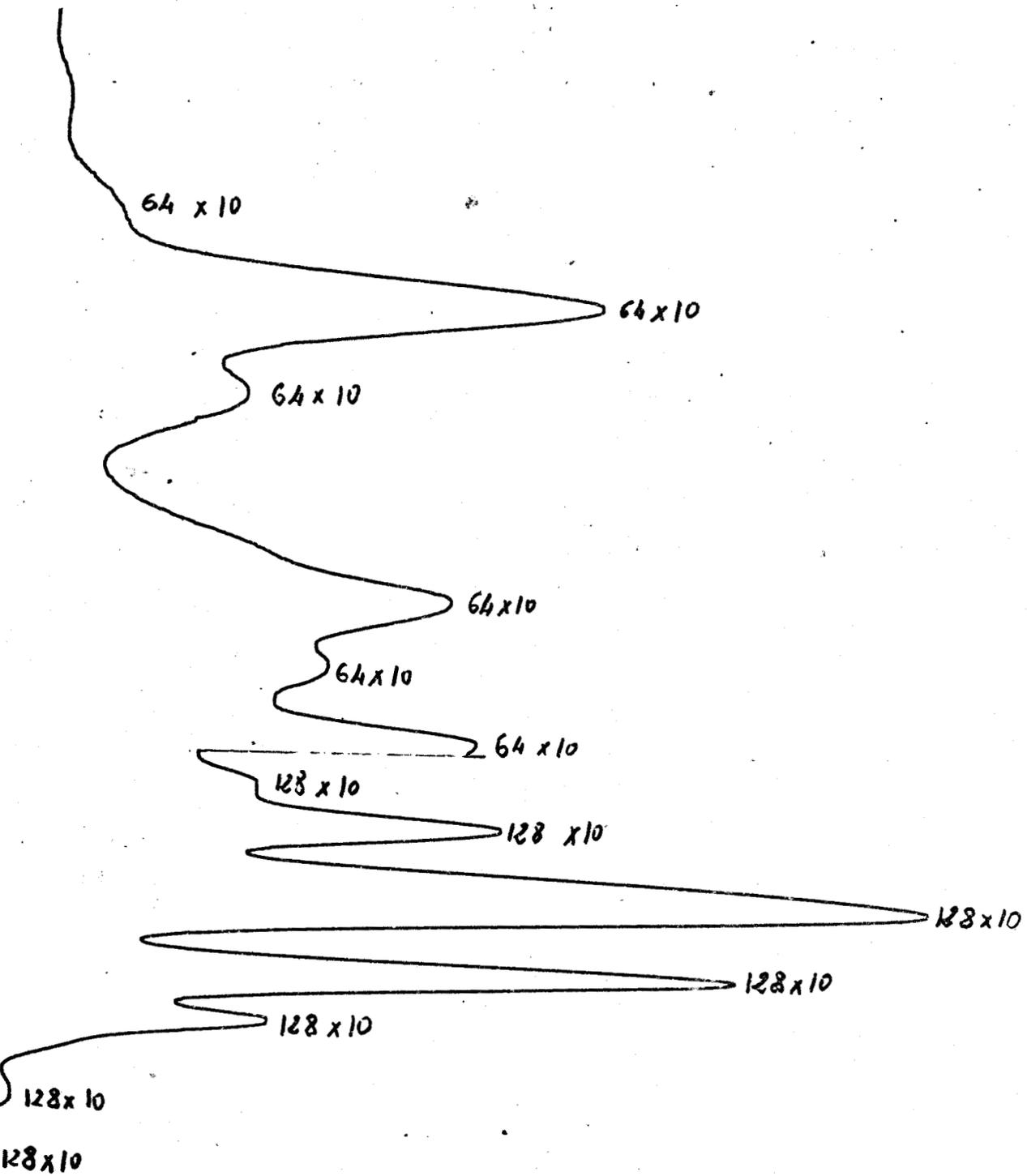
Nous l'avons utilisé ainsi en remplaçant l'oxygène pur par de l'air pour deux raisons :

- on se place d'avantage dans les conditions pratiques d'oxydation
- pour l'étude avec de l'oxygène pur, il est nécessaire de faire le vide d'où un risque de vaporisation de produits, négligeable pour le P.E. mais sensible pour l'huile A.

Les enregistrements obtenus représentent trois phénomènes :

- la variation de la température
- la volatilisation de certains produits
- une certaine oxydation du produit à étudier.

.../...



Injection

isopar L

à l'aiguille

- Fig 16 -

DE L'APPAREIL POUR ABSORPTION

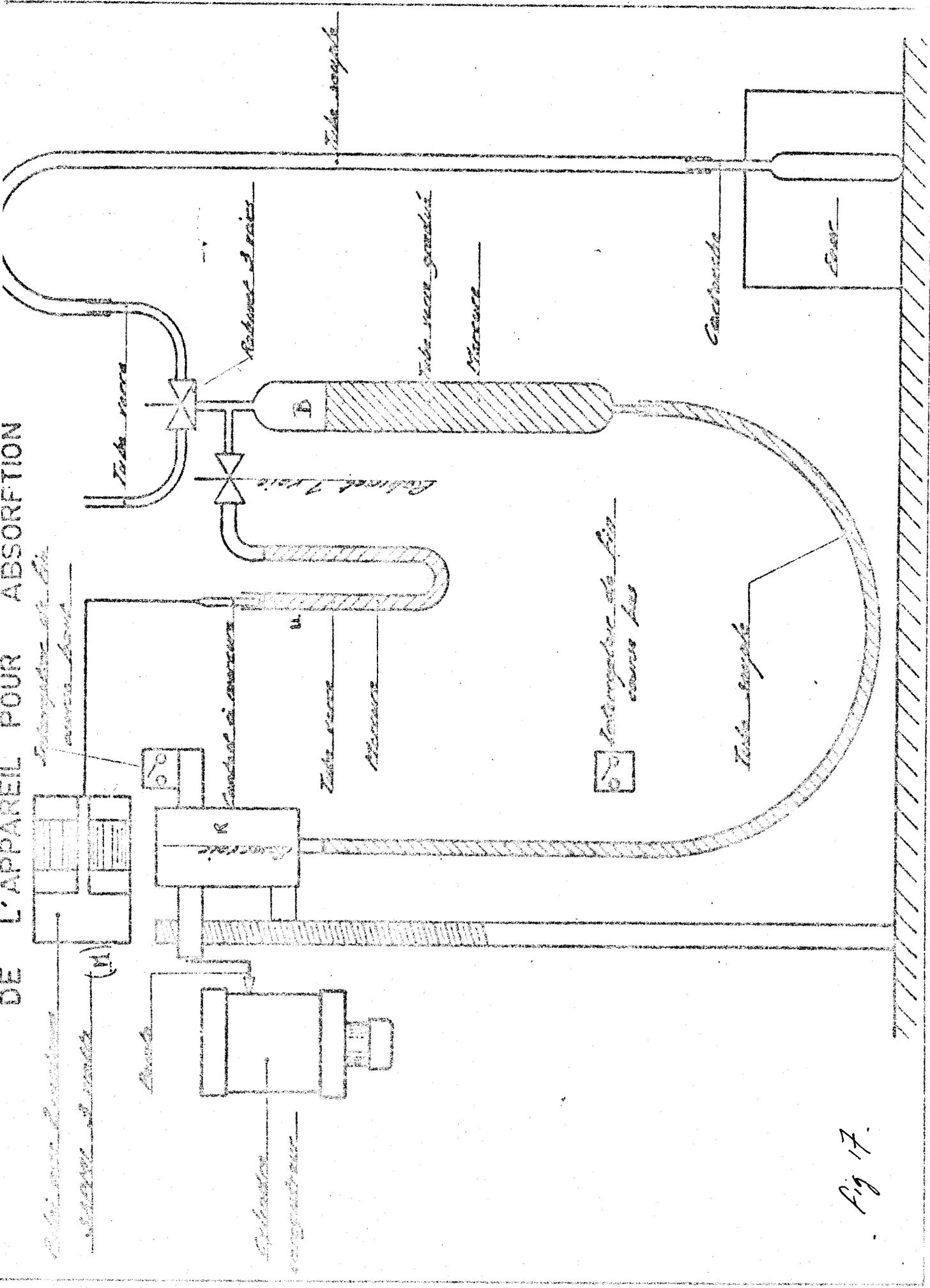


Fig 17.

Les deux premiers phénomènes augmentent la pression, on peut calculer l'influence de la température.

Le troisième phénomène peut

- ne pas avoir d'influence, volume inchangé si 1 volume $O_2 \rightarrow$ 1 volume CO_2 , aussi a-t-on absorbé le gaz carbonique avec de la chaux J.P. MACHON (54) conseille le silicogel pour les polymères sulfurés.

- diminuer la pression car les atomes d'oxygène se fixent sur la macromolécule pour donner des produits divers aldéhydes - acides - alcools - cétones - ...

La courbe tend d'ailleurs vers une asymptote quand le produit tend vers une oxydation totale.

On a ainsi étudié :

- le P.E. à différentes températures
- l'huile A à différentes températures
- l'huile A oxydée
- l'huile A en présence d'A.T.O. E à une concentration de 200 ppm.

Les enregistrements sont représentés par les figures 1 & 2

On constate que :

- l'huile A s'oxyde plus vite que le P.E.
- l'antioxydant a un effet retardateur sur l'oxydation de l'huile
- l'huile A oxydée par un simple courant d'air a un taux d'absorption d'oxygène plus faible.

Par C.P.G., on n'a pas vu de différences sensibles entre l'huile A oxydée ou non, par contre on remarque que l'huile A oxydée a une odeur très désagréable.

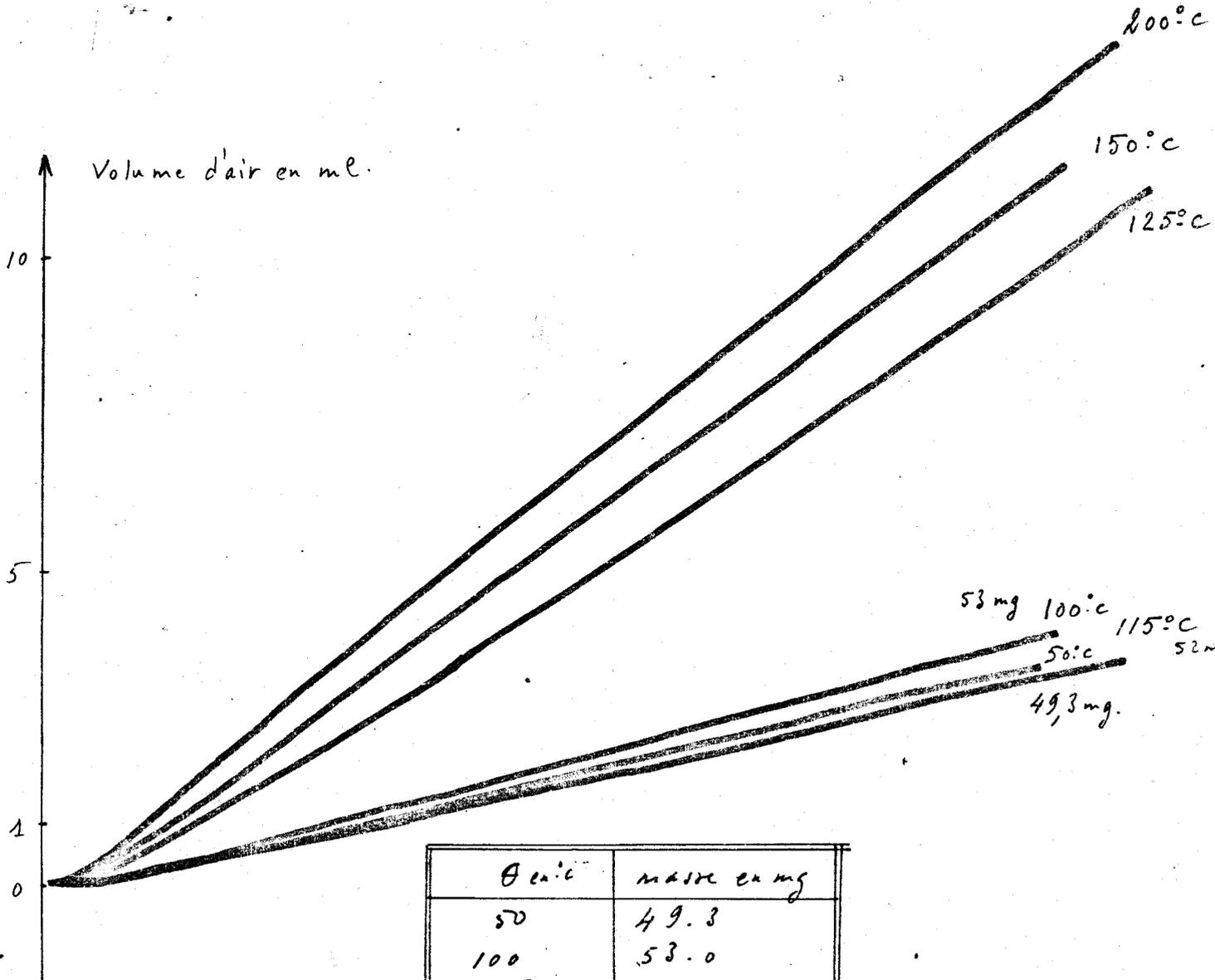
III - POLYETHYLENE DE MEME STRUCTURE MAIS D'ORIGINE DIFFERENTE

III - 1 - Polyéthylènes étudiés

L'étude a porté sur les produits commerciaux suivants :

.....

P.E. LD 0702 lot 820457



θ en °C	masse en mg
50	49.3
100	53.0
115	52.0
125	53.0
150	53.0
200	53.0

- Fig 18 -

ISOPAR L. 50 μ l.

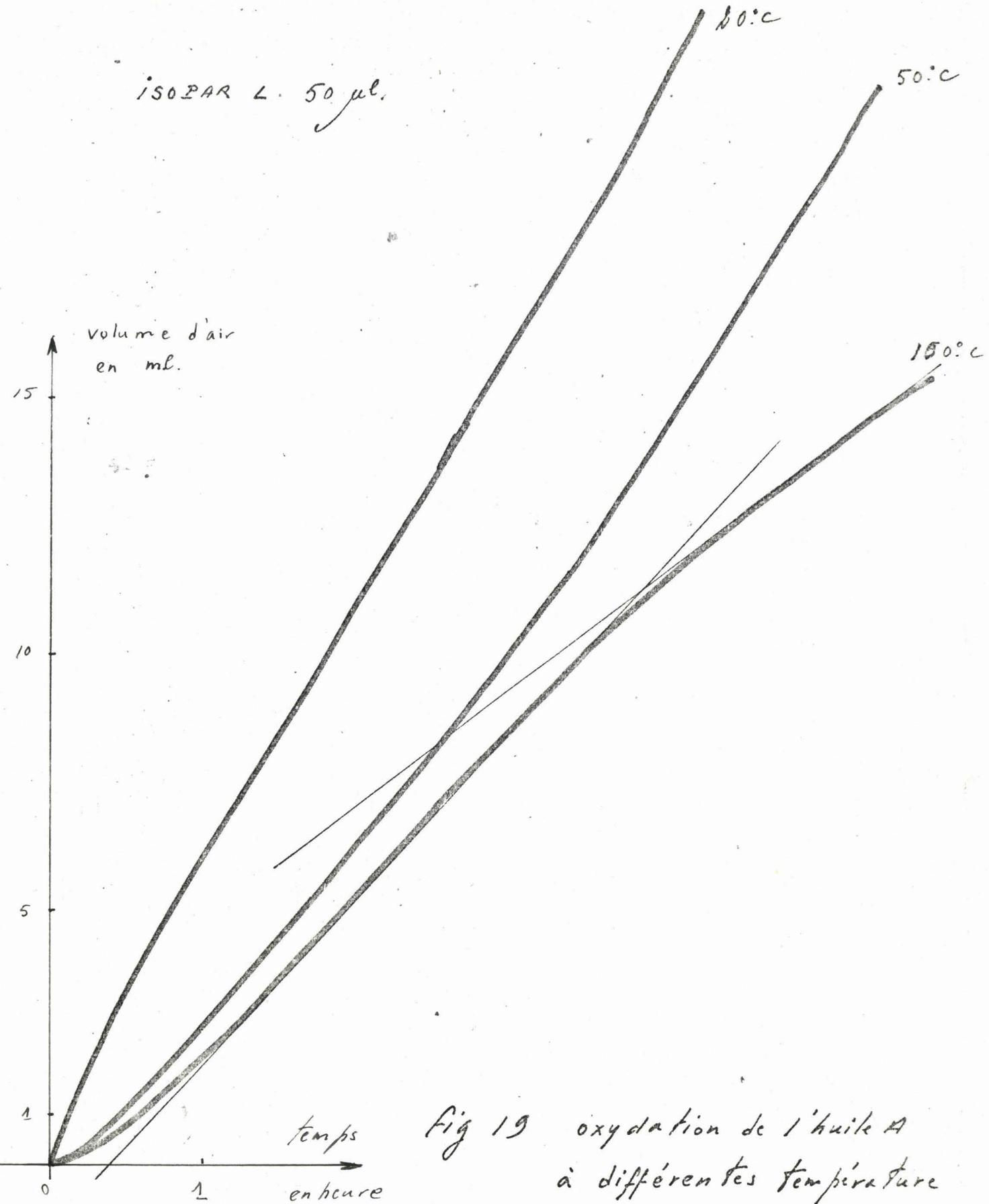


Fig 19 oxydation de l'huile A
à différentes température

isopar 6 apres oxydation

50 ul

✓

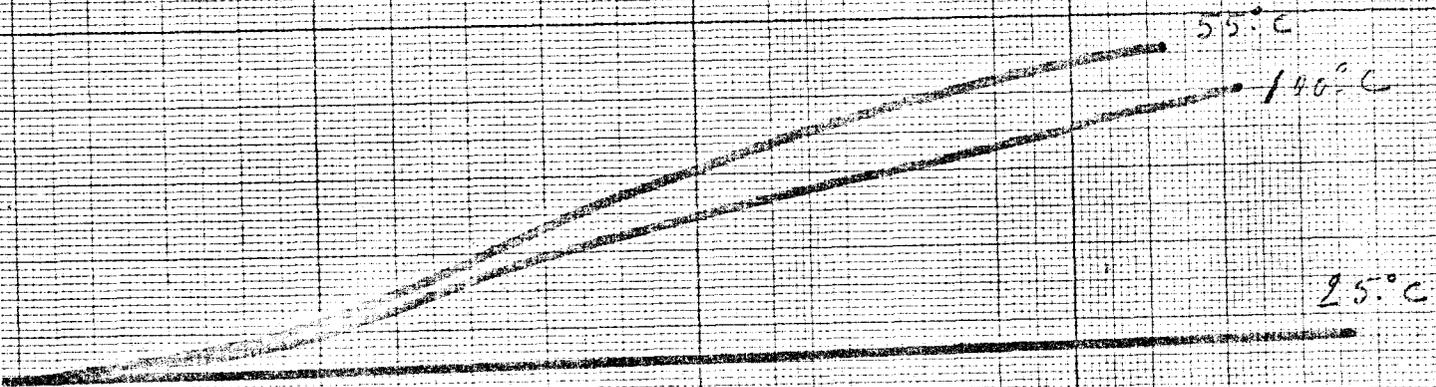


Fig 20 huile A oxydée

ETUDE DE L'ISSDAR L

- 1) peul
- 2) après oxydation
- 3) 1 + anhydrocicat (tofanol.)
200 ppm

Volume d'air
en ml

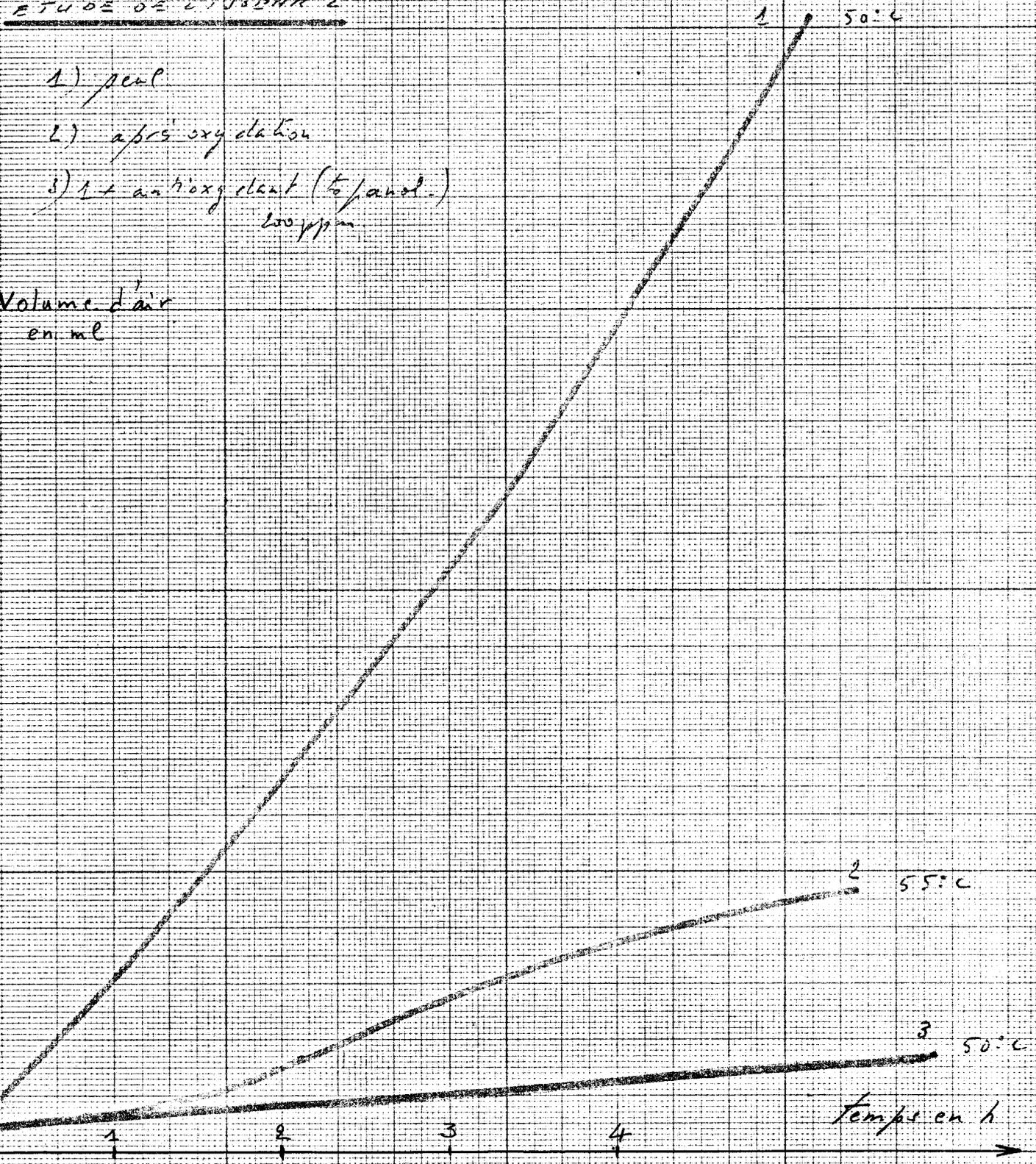


Fig 22 oxydation de l'huile A

polymère F
 polymère G
 polymère H
 polymère K
 polymère L

On peut considérer les produits suivants comme comparables dans leur application

polymère K \equiv polymère G
 polymère H \equiv polymère F
 polymère L \equiv polymère M

Les polyéthylènes H et F se différencient légèrement, essentiellement par l'indice de fluidité.

D'une façon plus précise, nous avons le tableau de caractéristiques de structure suivant, obtenu avec l'étalonnage E 8.

Tableau comparatif de la structure des P.E. étudiés.

TABLEAU VIII

	(g)	G	β	b	B	M_w	M_n	$\frac{M_w}{M_n}$	$\frac{CH_2}{1000}$	pour 10^6 carbones
									viscosité intrinsèque	en dl/g
L	1.14	3.3	0.9263	2.3	14.1	113.900	9.000	12.6		
H	1.32	0.27		1.45	18.3	77.400	4.750	16.3	27.2	24:33:290
K	1.28	0.28		1.40	15.0	65.000	4.400	15.0	21.4	30:30:210
F	1.55	0.40	0.923	2.30	16.0	160.000	6.000	27.0	22.5	38:34:235
G	1.30	0.21	0.927	1.20	12.5	55.000	6.500	8.0	17.2	26:32:164
*	0.02	3.7%	0.0002	8.5%		8.5%	6%	14%	0.5	5:10:1.5

Reproductibilité relative

Plus M_n est grand, moins il y a de faible masse

* précision pour un niveau de probabilité à 95 %.

III - 2 - Résultats obtenus

Ces cinq polymères sont tous des P.E. haute pression (basse densité) mais si nous savons comment les produits E.P. sont obtenus, il en va différemment pour les polyéthylènes étrangers.

Nous avons étudié qualitativement et quantitativement les produits volatils obtenus par entraînement à 100°C par l'oxygène après passage de (80-40) litres de gaz, c'est-à-dire au maximum d'efficacité de l'extraction.

Les résultats sont consignés dans le tableau 9 ; les conditions analytiques sont celles décrites dans la 2e partie § I-2.

De ce tableau, on peut constater la bonne similitude des résultats obtenus avec nos résines mais aussi les différences tant qualitatives que quantitatives de nos résines avec les résines étrangères.

Les figures 22 et 23 représentent les chromatogrammes schématisés des résultats obtenus par les polymères G - H - K et L.

En abscisse, se trouvent les indices de rétention et en ordonnée, la surface de la réponse déterminée par planimétrie.

La figure 24 représente les courbes quantité extraite par litre de gaz en fonction du volume de gaz utilisé pour certains constituants.

....

Réponse obtenue
en cm²

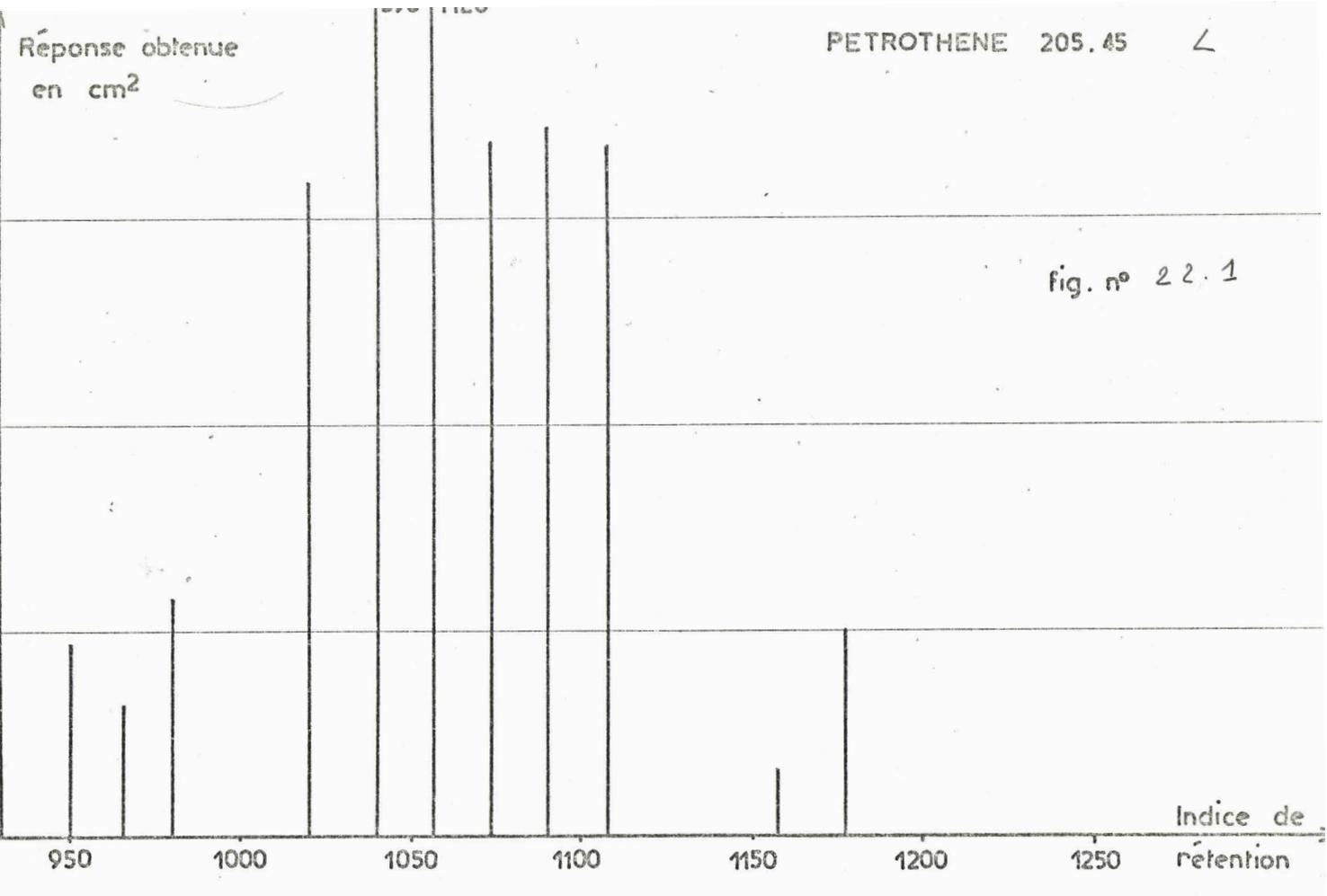


fig. n° 22.1

Réponse obtenue
en cm²

FX 316 02 A 502
2° entraînement à l'oxygène
40 l à 1l/mn

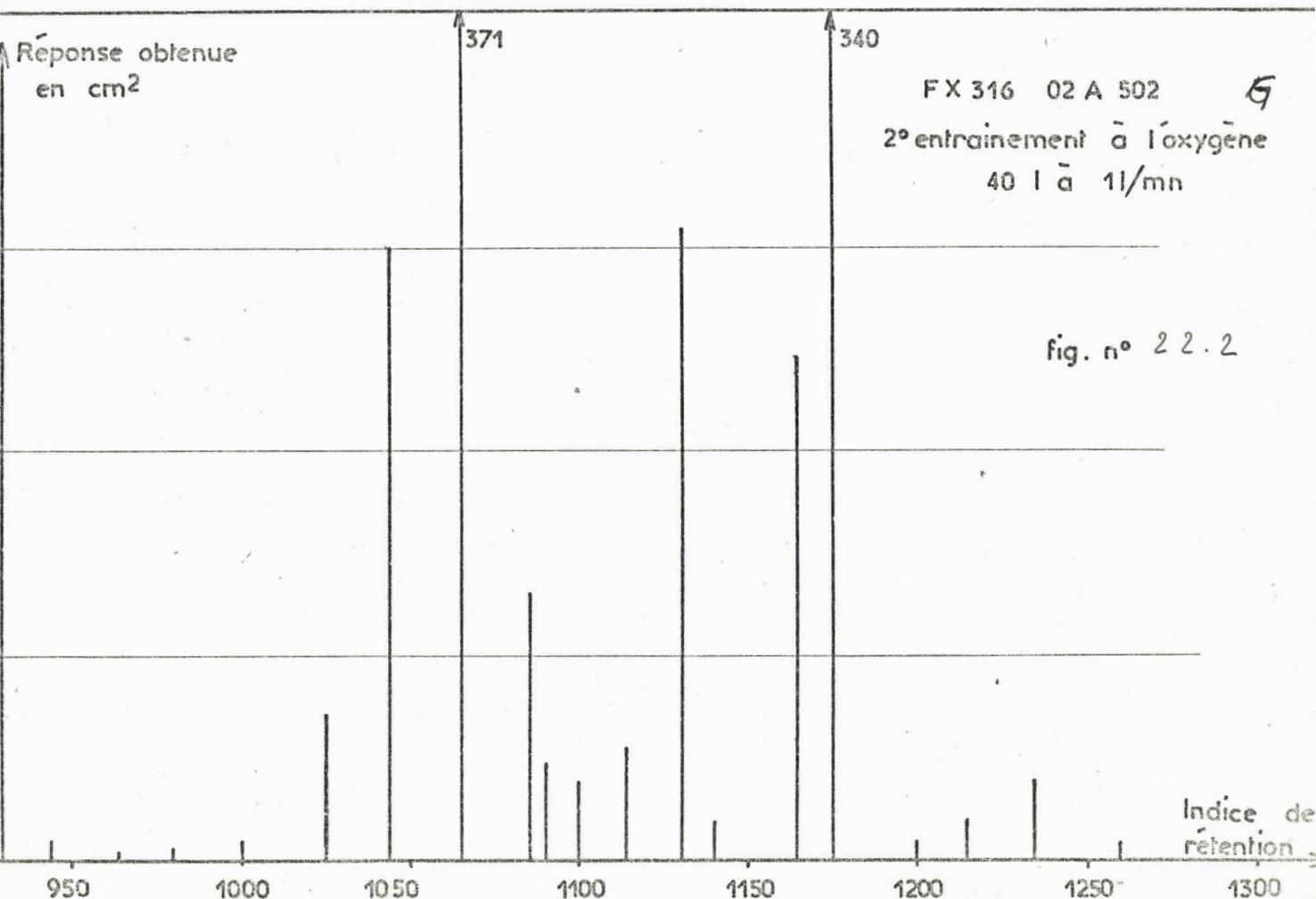


fig. n° 22.2

XDG 24 28 17

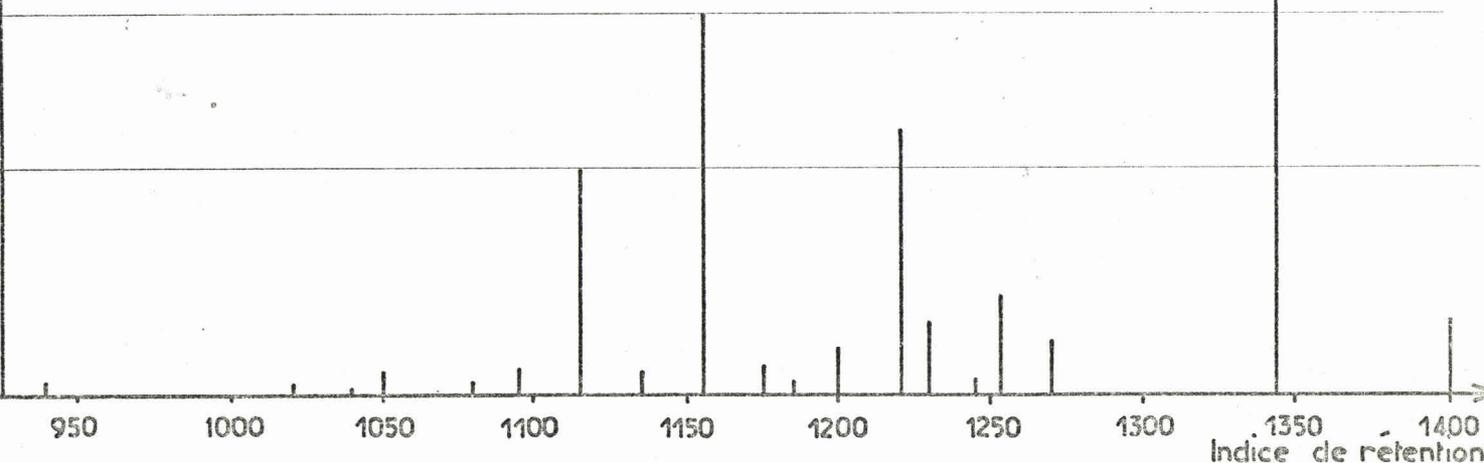
K

2° entrainement à l'oxygène

40 l à 1 l/mn

fig. n° 23.1

Réponse obtenue
en cm²



LUPOLEN 1640D H

2° entrainement à l'oxygène

40 l à 1 l/mn

fig. n° 23.2

Réponse obtenue
en cm²

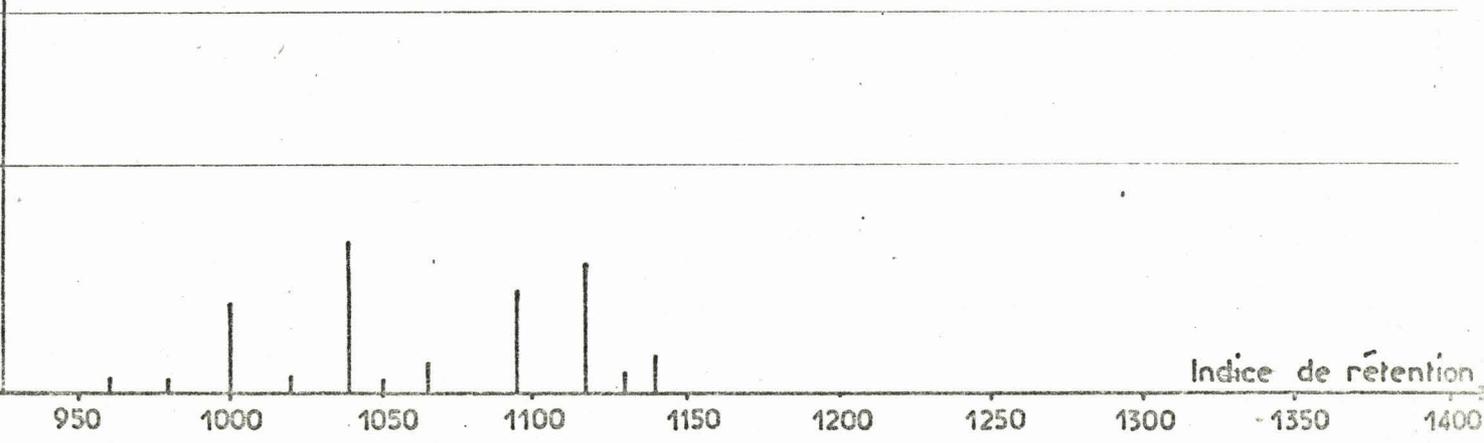


TABLEAU IX

Indice	Réponse en cm ² Polyéthylène :				
	G	F	K	H	L
755	-	-	1	-	-
770	1	-	-	-	-
825	2	-	-	-	-
850	2	-	-	-	-
865	4	-	-	-	1
887	-	-	-	-	0.5
925	-	-	-	-	1.5
937	-	-	2	-	-
945	5	traces	-	-	-
950	0.5	-	-	-	47
960	-	-	-	1	-
965	1	traces	-	-	32
980	2.5	3	-	1	59
1000	5	8	-	11	-
1020	-	-	2	2	160
1025	35	24	-	-	-
1040	-	-	1	20	396
1045	150	64	-	-	-
1050	-	-	3	2	-
1057	-	-	-	-	1120
1065	371	222	-	4	-
1072	-	-	-	-	168
1080	-	-	2	-	-
1085	67	75	-	-	-
1090	22	58	-	-	172
1095	-	-	4	13	-
1100	19	38	-	-	-
1115	28	32	30	17	168
1130	154	176	-	3	-
1135	-	-	3	-	-
1140	10	traces	-	5	-
1155	-	-	50	-	16
1165	122	80	-	-	-
1175	340	448	4	-	50
1185	-	-	2	-	-
1200	5	4	6	-	-
1215	10	6	-	-	-
1220	-	-	35	-	-
1230	-	-	10	-	-
1235	20	15	-	-	-

.../...

1245	-	-	2	-	-
1253	-	-	13	-	-
1260	5	4	-	-	-
1270	-	-	7	-	-
1285	-	4	-	-	-
1345	-	-	200	-	-
1400	-	-	10	-	-
réponse totale	1381	1261	391	79	2391
quantité en mg	10	9	3	0.6	18.5
concen- tration dans le P.E. en ppm	66	60	20	4	120

Ainsi, la quantité extraite est elle différente suivant les résines. Après passage de (80-40) litres de gaz, l'extraction est de 65 ppm pour les produits d'origines E.P.

20 ppm pour ceux d'origine K

4 ppm pour ceux d'origine H

120 ppm pour ceux d'origine L

soit respectivement des différences d'un facteur 3 - 15 et 0,5.

D'autres part, très peu de constituants se correspondent, peu d'indice de rétention sont communs aux quatre résines, alors que cela n'est qu'une condition nécessaire à l'équivalence des constituants. En effet, deux constituants peuvent avoir la même rétention dans certaines conditions analytiques tout en étant différents. L'utilisation des incréments d'indice (différence entre ceux obtenus sur une colonne polaire, de ceux obtenus sur une colonne apolaire) diminue fortement le doute sans toutefois l'éliminer totalement;

.../...

mais, compte-tenu des nombreux pics obtenus, il est très délicat de faire une correspondance bi univoque sur deux colonnes de polarité différente. Nous n'avons pu le faire que pour un constituant du polymère. On verra en annexe les conclusions que l'on en a tirées.

- Il est intéressant de constater que pour des résines
- de même structure mais d'origine différente, les produits volatils sont franchement différents
 - de structure différente mais de même origine, les produits volatils présentent une grande analogie.

Schématiquement, on a

structure	origine	produits volatils
≡	≠	≠
≠	≡	≡

Ainsi, les produits volatils obtenus par entraînement gazeux peuvent-ils aider à la caractérisation de l'origine d'un P.E. mais les corrélations avec la structure sont plus délicates à établir.

- Détermination de l'origine d'un P.E.

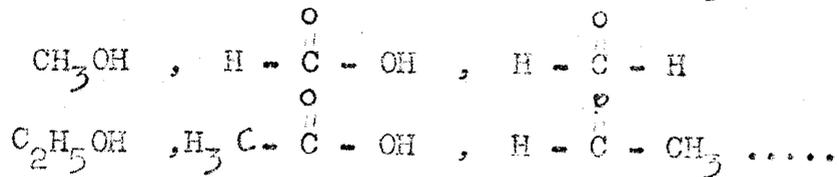
Le problème de la reconnaissance de nos produits avait déjà été abordé par MM. COUSIN et KUBIAK pour les qualités sacs G.C. et films clairs (27). Ils concluent qu'une méthode unique distingue bien nos produits pour ces deux qualités: c'est le couplage des masses volumiques et des doubles liaisons vinyldènes. Nous pensons que les chromatogrammes, du type "empreintes digitales", des produits volatils obtenus soit par entraînement gazeux, soit par extraction permettent aussi de déterminer au moins l'origine d'un P.E. inconnu.

.../...

- Corrélation avec la structure

Les possibilités de détailler la structure d'un P.E. par étude des odeurs et du vieillissement par oxydation est beaucoup plus délicat et nécessite pour aborder valablement l'étude de la nature des branches courtes d'un polyéthylène les étapes suivantes :

- prendre des produits à branchements connus (copolymères éthylène/propylène ou éthylène/butène)
- éliminer tous les produits volatils plus ou moins dissous dans le polymère et provenant de la fabrication de celui-ci
- oxyder ces polymères et rechercher des produits de la famille.



Il conviendrait de noter au passage si le polymère a une odeur appréciable et déterminer aussi la vitesse d'absorption d'oxygène.

CONCLUSIONS

Nous avons mis au point un appareillage pour concentrer les produits volatils dans le polyéthylène. Cet appareil limite l'altération possible des constituants pendant leur enrichissement ainsi que le risque de perte de ces produits, il est donc bien adapté pour l'enrichissement des produits odorants.

L'étude comparative de nos produits et des produits concurrents nous a permis :

- d'identifier facilement l'origine d'un polyéthylène
- de montrer que la concentration en produits volatils de nos produits se situe dans le moyenne de celles des autres polyéthylènes haute pressions
- d'imputer à nos produits volatils une part importante pour la formation de produits odorants
- de préciser l'intérêt qu'il pourrait y avoir à utiliser d'autres huiles
- de proposer un produit bien défini qui aurait une double fonction
 - . diminuer l'odeur du polymère
 - . marquer nos résines.

Ces essais sont commencés au stade Pilote Industriel.

Ce travail n'est qu'une contribution à l'étude de l'odeur des polymères. Il nous a permis de mettre en évidence une cause importante d'odeur pour les résines de nos fabrications et de proposer un remède. Il reste, dans l'optique de ces recherches sur les odeurs et le vieillissement par oxydation, à déterminer l'influence du branchement. L'étude de l'oxydation du polyéthylène à branchement court connu pourra révéler que certaines branches conduisent à une oxydation particulièrement rapide et à la formation de produits malodorants. Il faudra donc les écarter.

Si on constate que les produits d'oxydation dépendent du branchement court lorsqu'il est connu, on disposera d'une méthode d'évaluation de ce branchement court.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - Norme "Alkathène" n° 40 révisé en Mars 1960.
- 2 - Dr Irwin HORNSTEIN et Dr Roy TERANISHI
Chemical Engineering News 3 Avril 1967
pp 92 - 108 - La Chimie des odeurs
- 3 - Instrument News Vol. 20 N° 2 1969
Paul VALLON
Emploi d'un S.M/CPG pour l'analyse des saveurs et des odeurs
- 4 -M. EGOROV
Soviet Plastics Mars 1968 pp 7 -9
Influence des impuretés de l'éthylène sur la synthèse et les propriétés du polyéthylène haute densité
- 5 - K. NOZAKI et D. BARTLETT
J.A.C.S. 1946 vol. 68 pp 1686-1692
Cinétique de décomposition du peroxyde de benzoyle dans différents solvants
- 6 - C. KUJIRAI
Chem. High Polymers Japan 1965 vol. 25 N°4 pp 193-201
Photochimie du Polypropylène
- 7 - A. GOMES DE CASTRO
Thèse PARIS 1969 pp. 31-35
- 8 - D.C. KEISTER et R.C. HARRINGTON
TAPPI Vol. 50 N° 3 Mars 1967 pp. 81A - 82A
Méthode rapide pour la détermination de l'eau dans le polyéthylène chargé pour enduction
- 9 -CASTELLO C et MUNARI S
Journal of Chromatography Novembre 1967 pp. 202-204
Détection de traces d'eau dans les hydrocarbures par C.P.G.
- 10 - G.M. NEUMANN
Dosage de l'eau par C.P.G.
Zeit. Anal. Chem. T 244 1969 pp. 302-305

11 - CHALLA

Plastica 1969 Vol. 22 pp. 204-208

L'eau dans les polymères

12 - A. SEHER

Valeur de l'analyse quantitative, C.F.G.

Partie V - Fiabilité des résultats

FETTE SEIFEN / ANSTRICHMITTEL

1966 N° 4 pp. 255-261

13 - A.R. JEFFS

The Analyst Vol. 94 N° 1117 Avril 1969 pp. 249-258

Analyse par chromatographie gazeuse des constituants volatils
des polymères

14 - A.D. WEBB - P. RIBEREAU-CAYON et J.N. BOLDRON

Bulletin de la Société Chimique de France

1964 pp. 1415-1420

15 - T.R. CRONPTON et L.W. MYERS

Plastics and Polymers Juin 1968 Vol. 36 pp. 205-212

16 - NAWAR W W - FAGERSON I.S.

Anal Chem 32 1960 p. 1534

17 - I. HORSNSTEIN et P.F. CROWE

Anal Chem 34 N° 10 1962 pp. 1354-1356

18 - FARRINGTON P.S. PECSOK R.L. MEEKER R.L. OLSON T.J.

Anal Chem 31 1959 p. 1512

19 - A.L. PURER

Journal of gas chromatography mai 1965 p. 165-169

.... /

20 - TAKAHARU MIYAKAWA et OSAKU MINAMINO

Osaka Kogyo Gijutsu Shikarfo Hokokio

1964 N° 20 p. 74-82

21 - CHON TON THAN

III° J.I.S.I.C. Congrès du G.A.M.S. Athènes 1965

Tome 1 pp. 258-262 G. PARISSAKIS Editeur

22 - E. KOVATS - E. HEILBRONNER

Chimia 1956 Vol. 10 pp. 288-289

C.A. 1957 - 51 - 5638

23 - M. DUCROS Publications scientifiques et techniques
du ministère de l'air N° NT 126 - 1953 -

24 - E. KOVATS

Helv. Chim. Acta 1958 Vol. 41 pp. 1915-1932

25 - E. KOVATS

Helv. Chim. Acta 1959 Vol. 42 pp. 2519-2530

26 - P.A.T. SWOBODA

Gas chromatography 1962 pp. 273-291

27 - C. COUSIN - S. KUBIAK C.R. synthèse E.P. N° 640
du 10-09-68

28 - B. BOURDONCLE et G. PARC

- Rev. Inst. Franc. du Pétrole Vol. 24 1969 p. 940

- 37e Congrès de Chimie industrielle Madrid pp. 377-382

29 - FOSTER G HICKINBOTTON W.

J. Chem. Soc. 1960 p. 215 , 680

.../...

30 - HASS H.B. et Collaborateurs

Ind. Engng. Chem. 1935 Vol. 27 p. 1192

1936 Vol. 28 p. 3330

1937 Vol. 29 p. 1337

31 - MOUSSA G. OMAR M.T.

J. appli. Chem 1970 Vol. 20 pp. 285-286

32 - TRYON M. - Léo A. WALL

Autoxydation et antioxydant

Intersciences Publischers 1962 Vol. 2 pp. 924-939

33 - B. LAMBERT

Note de laboratoire E.P. N° 494 du 26-6-69

34 - J.P. MACHON

Thèse de doctorat soutenue le 4-12-70

Université de PARIS.