

1995

La résistance des gants aux mélanges de produits chimiques

Jaime Lara
IRSST

Daniel Drolet
IRSST

Howard Ketelson

Suivez ce contenu et d'autres travaux à l'adresse suivante: <https://pharesst.irsst.qc.ca/rapports-scientifique>

Citation recommandée

Lara, J., Ketelson, H. et Drolet, D. (1995). *La résistance des gants aux mélanges de produits chimiques* (Rapport n° R-104). IRSST.

Ce document vous est proposé en libre accès et gratuitement par PhareSST. Il a été accepté pour inclusion dans Rapports de recherche scientifique par un administrateur autorisé de PhareSST. Pour plus d'informations, veuillez contacter pharesst@irsst.qc.ca.

**La résistance des gants
aux mélanges
de produits chimiques**

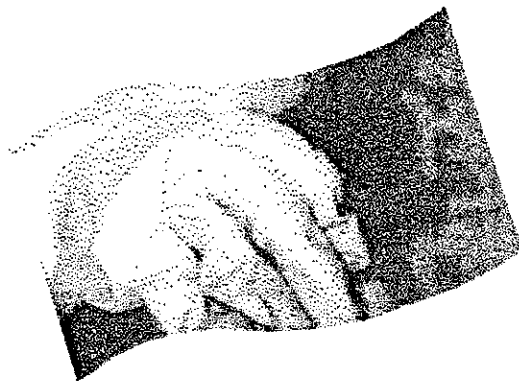
Jaime Lara

Juin 1995

B-104

RAPPORT

**ÉTUDES ET
RECHERCHES**



La recherche, pour mieux comprendre

L'Institut de recherche en santé et en sécurité du travail du Québec (IRSST) est un organisme de recherche scientifique voué à l'identification et à l'élimination à la source des dangers professionnels, et à la réadaptation des travailleurs qui en sont victimes. Financé par la CSST, l'Institut réalise et finance, par subvention ou contrats, des recherches qui visent à réduire les coûts humains et financiers occasionnés par les accidents de travail et les maladies professionnelles.

Pour tout connaître de l'actualité de la recherche menée ou financée par l'IRSST, abonnez-vous gratuitement au magazine *Prévention au travail*, publié conjointement par la CSST et l'Institut.

Les résultats des travaux de l'Institut sont présentés dans une série de publications, disponibles sur demande à la Direction des communications.

Il est possible de se procurer le catalogue des publications de l'Institut et de s'abonner à *Prévention au travail* en écrivant à l'adresse au bas de cette page.

ATTENTION

Cette version numérique vous est offerte à titre d'information seulement. Bien que tout ait été mis en œuvre pour préserver la qualité des documents lors du transfert numérique, il se peut que certains caractères aient été omis, altérés ou effacés. Les données contenues dans les tableaux et graphiques doivent être vérifiées à l'aide de la version papier avant utilisation.

Dépôt légal
Bibliothèque nationale du Québec

IRSST - Direction des communications
505, boul. de Maisonneuve Ouest
Montréal (Québec)
H3A 3C2
Téléphone : (514) 288-1 551
Télécopieur: (514) 288-7636
Site internet : www.irsst.qc.ca
© Institut de recherche en santé
et en sécurité du travail du Québec,

La résistance des gants aux mélanges de produits chimiques

Jaime Lara et Howard Metelson
Programme sécurité-ingénierie, IRSST

Daniel Drotet
Programme hygiène et toxicologie, IRSST

**ÉTUDES ET
RECHERCHES**

RAPPORT

TABLE DES MATIÈRES

	Page
1. INTRODUCTION	1
1.1 Partie théorique	2
1.1.1. Les paramètres de solubilité	2
1.1.2. La diffusion	6
2. PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE	8
2.1 Les montages expérimentaux	8
2.2 Les conditions expérimentales	8
2.3 Les matériaux	9
2.4 Les solvants	9
3. RÉSULTATS ET DISCUSSION	11
3.1 Résultats des tests de perméation avec les solvants purs	11
3.2 Comparaison des temps de claquage obtenus avec les méthode ASTM et gravimétrique avec les mélanges de solvants	14
3.3 Résultats des tests de perméation avec les mélanges de solvants	18
3.3.1 Système acétone/n-hexane - néoprène	19
3.3.2 Système acétone/n-hexane - nitrile	21
3.3.3 Système toluène/n-hexane - néoprène	24
3.3.4 Système toluène/n-hexane - nitrile	27
3.3.5 Système méthanol/n-hexane - néoprène	30
3.3.6 Système méthanol/n-hexane - nitrile	33
3.3.7 Système éthanol/n-hexane - néoprène	37
3.3.8 Système éthanol/n-hexane - nitrile	38
4. CONCLUSION	42
RÉFÉRENCES	44

1. INTRODUCTION

L'exposition cutanée à des produits chimiques peut être la cause de brûlures, de dermatoses, d'irritations et d'intoxications¹. Un des moyens de protéger la peau d'un contact avec des produits chimiques, liquide ou gaz, est l'utilisation de gants ou de vêtements de protection faits de matériaux résistants à ces produits. Pour évaluer la résistance des matériaux aux agresseurs chimiques, le passage du produit chimique (la perméation) à travers le matériau est mesuré. Il existe actuellement deux normes pour les essais de perméation : la norme ASTM F-739, «Resistance of Protective Clothing Materials to Permeation by Liquids or Gases Under Conditions of Continuous Contact»² et la norme ISO 6529-1990, «Determination of Resistance of Air-impermeable Materials to permeation by Liquids»³, qui est l'actuel projet de norme européenne EN 369:1992. Le principe de base de ces deux méthodes d'essai est le même : la paroi externe d'un matériau est mise en contact direct avec un produit chimique liquide ou gaz dans une cellule de perméation, et le passage du produit est détecté à la paroi interne du matériau à l'aide d'un système d'analyse⁴.

À l'aide de cette méthode, la perméation d'un solvant à travers un matériel, c'est-à-dire le passage du solvant au niveau moléculaire est mesuré. Le temps de claquage, soit le temps nécessaire pour qu'un produit chimique traverse le matériau ainsi que la vitesse de perméation sont déterminés. Ces deux paramètres sont ceux qui caractérisent la résistance d'un matériel à un solvant ou à un mélange de solvants et ils doivent être pris en compte dans la sélection des gants de protection. Plus le temps de claquage est élevé et la vitesse de perméation lente, plus le matériau est résistant au produit chimique.

Pour s'orienter dans le meilleur choix d'un gant de protection (ou vêtement), il faut le sélectionner en fonction du niveau d'exposition et du type de produit chimique. Les bases de données commercialement disponibles^{5,6} recensent les résultats des essais de perméation réalisés partout au monde. Cependant, les résultats publiés correspondent principalement à des essais faits avec un seul solvant à la fois, alors que la plupart des solutions utilisées en milieu de travail sont des mélanges composés de deux solvants ou plus.

Il existe un nombre très limité de résultats de tests de perméation réalisés avec des mélanges de solvants, rapportés dans les bases des données. Un examen sommaire de ces résultats permet de constater que dans certains cas, la résistance des matériaux est significativement diminuée lorsqu'ils sont exposés à des mélanges de solvants. Par exemple, un matériau multicouche composé d'une couche de polyéthylène, d'une couche d'un copolymère éthylène - vinyle-alcool et d'une couche de polyéthylène, résiste plus de quatre heures à l'acétone et au naphta séparément⁵. Cependant, le même matériau ne résiste que 10 minutes lorsque il est exposé à un mélange composé de 50 % de chacun de ces solvants. Autre exemple, un matériau composé de Viton et Chlorobutyle d'une épaisseur de 0.4 mm résiste 60 minutes à l'acétone et plus de trois heures à l'hexane. Ce même matériau ne résiste que deux minutes à un mélange composé de 1 % d'acétone et 99 % d'hexane⁵.

Ces exemples démontrent qu'il n'est pas possible de se fier aux informations sur la résistance d'un matériau aux produits purs lorsque l'exposition se fait à des mélanges de produits chimiques. Il est évident que la meilleure information sur la résistance des matériaux aux mélanges de solvants proviendrait de tests de perméation avec le mélange utilisé dans le milieu de travail. Cependant, l'évaluation de la résistance de tous les matériaux utilisés pour la fabrication des gants ou des vêtements de protection aux agresseurs chimiques pose un problème de taille. En effet, le nombre de produits chimiques purs ayant un numéro CAS (Chemical Abstract Service Registry Number) est estimé à 19 millions environ. De ce nombre, plus de 54 000 sont utilisés dans des opérations industrielles

de protection, pour chaque matériau par rapport à chaque combinaison possible de deux ou plusieurs solvants.

Pour faire face à ce problème, une étude a été réalisée pour caractériser le comportement des matériaux lorsqu'ils sont exposés à des mélanges de solvants. Ce document présente tout d'abord une approche théorique nécessaire à l'interprétation des résultats qui seront présentés dans la section expérimentale. D'autre part, il est discuté de l'applicabilité de la théorie de solubilité des polymères pour prédire qualitativement la variation de la résistance des gants avec des mélanges de solvants. De plus, le rapport présente une comparaison des résultats obtenus avec la méthode gravimétrique⁷ développée pour évaluer la résistance des gants en milieu de travail, avec la méthode normalisée ASTM, pour des mélanges de solvants.

1.1 Partie théorique

Les gants et les vêtements de protection résistant à des produits chimiques sont fabriqués avec des matériaux à base de polymères¹. Nous avons donc fait appel à la théorie de la solubilité des polymères pour prédire la variation de la résistance des matériaux des gants de protection aux mélanges de produits chimiques. Cette approche qui a déjà été utilisée pour prédire qualitativement la résistance des gants aux produits purs⁴, a été utilisée dans cette étude pour les cas de mélanges binaires de solvants (le plus simple des systèmes complexes). Ces prédictions théoriques ont été comparées avec les résultats expérimentaux.

1.1.1 Les paramètres de solubilité

La perméation d'un solvant à travers une membrane polymérique a traditionnellement été représentée comme un processus en trois étapes⁴ :

- a) la solubilisation du solvant dans le polymère;
- b) la diffusion du solvant à travers la membrane polymérique;
- c) l'évaporation du solvant lorsqu'il atteint la surface interne de la membrane polymérique.

Les deux premières étapes sont les plus importantes lors de la perméation d'un solvant à travers un matériau. Dans ces cas, la solubilité, soit l'énergie d'interaction entre le polymère et le solvant détermine le niveau de résistance d'un matériau au solvant. Plus l'énergie d'interaction entre le solvant et le polymère est élevée, moins résistant est le matériau au solvant.

Hildebrand a défini en 1949⁸ le paramètre de solubilité, δ_1 , comme étant l'énergie de cohésion des molécules et l'a représenté par l'équation suivante :

$$\delta = \left(\frac{\Delta E}{V_m} \right)^{1/2} \quad (1)$$

où ΔE et V_m représentent respectivement l'énergie de vaporisation et le volume molaire. Le rapport $\Delta E/V_m$ représente l'énergie de cohésion des molécules. Hansen en 1969⁹ a modifié le concept du paramètre de solubilité de Hildebrand, en considérant que le paramètre δ était la résultante de la contribution de trois types d'interactions différentes, à savoir :

$$\delta_t = (\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2} \quad (2)$$

où δ_t est le paramètre de solubilité total résultant de la contribution de la racine carrée du carré de chacun des paramètres de solubilité qui suivent :

$$\delta_d = \left(\frac{\Delta E_d}{V_m} \right)^{1/2} = \text{paramètre de solubilité dû aux forces de dispersion}$$

$$\delta_p = \left(\frac{\Delta E_p}{V_m} \right)^{1/2} = \text{paramètre de solubilité dû aux forces polaires}$$

$$\delta_h = \left(\frac{\Delta E_h}{V_m} \right)^{1/2} = \text{paramètre de solubilité dû à la contribution de liens hydrogènes}$$

La différence des paramètres de solubilité entre un solvant et un polymère détermine le niveau de résistance d'un matériau de protection à un agresseur chimique.

Pour quantifier le niveau de dissimilarité entre un polymère et un solvant, Hansen⁹ a proposé l'équation suivante :

$$A = \left[4 (\delta_d^P - \delta_d^S)^2 + (\delta_p^P - \delta_p^S)^2 + (\delta_h^P - \delta_h^S)^2 \right]^{1/2} \quad (3)$$

Dans cette équation, A représente le facteur de dissimilarité entre le solvant et le polymère et les indices P et S correspondent respectivement au polymère et au solvant.

Le chiffre 4 à l'équation 3 est un artifice mathématique qui permet de représenter le volume de solubilité d'un polymère sous la forme d'une sphère dans une représentation en trois dimensions, avec des axes δ_d , δ_p et δ_h . La sphère est ainsi décalée de deux unités dans l'axe δ_d , telle que représentée à la figure 1.

Le rayon de la sphère est représenté à la figure par la lettre R. Cette valeur est propre à chaque polymère et elle est déterminée expérimentalement par différentes techniques à l'aide de solvants dont les paramètres de solubilité sont connus⁹.

Les bords de la sphère correspondent à la limite de solubilité. Ainsi, si la différence des paramètres de solubilité entre le polymère et le solvant est telle que la valeur de A est inférieure au rayon de la sphère de solubilité du polymère, le polymère et le solvant sont solubles. En d'autres termes, plus la valeur de A est petite, plus la résistance du polymère au solvant est diminuée.

Dans le cas des mélanges de solvants, la situation est plus complexe. La figure 1 montre des exemples des deux solvants, S₁ et S₂, qui individuellement ne sont pas solubles dans le polymère. Les distances entre les coordonnées δ_d , δ_p , δ_h du solvant 1 et du solvant 2 avec le centre de la sphère du polymère, représentés respectivement à la figure par A₁ et A₂, sont plus grandes que le rayon R de la sphère de solubilité du polymère. Par contre, dans le cas d'un mélange de S₁ avec S₂, qui est représenté par M à la figure, la distance des coordonnées des paramètres de solubilité du mélange au centre de la sphère du polymère, identifiée par A_M à la figure 1, peut se trouver à l'intérieur de la sphère de solubilité du polymère, soit A_M < R. Ceci montre qu'un polymère qui a individuellement une bonne résistance aux solvants S₁ et S₂ n'est pas nécessairement résistant au mélange de solvants.

P = Coordonnées δ_d , δ_p , δ_h du polymère
 R = Rayon de solubilité du polymère
 S₁ = Solvant 1
 S₂ = Solvant 2
 M = Mélange des solvants 1 et 2
 A₁ > R
 A₂ > R
 A_M < R

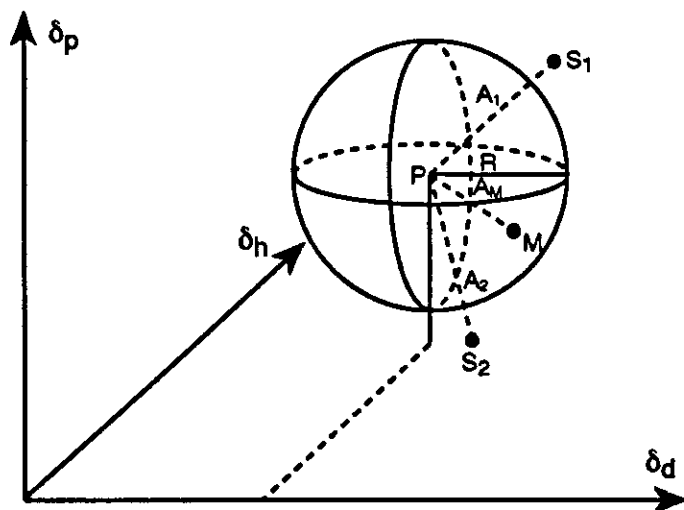


Figure 1. Représentation de la sphère de solubilité d'un polymère suivant le concept de paramètres tridimensionnels de Hansen⁹. A₁, A₂ et A_M représentent respectivement la distance entre les coordonnées des paramètres de solubilité des solvants 1, 2 et du mélange de solvants 1 et 2 avec le centre de la sphère du polymère.

Pour calculer les valeurs de A dans les cas des interactions entre un polymère et des mélanges de solvants, il faut tenir compte de la contribution de chacun des solvants aux paramètres de solubilité. Le paramètre de solubilité total du mélange est calculé par l'équation suivante¹⁰ :

$$\delta_i^M = \delta_i^{S_1} \cdot \phi_1 + \delta_i^{S_2} \phi_2 \quad (4)$$

où δ_f^M est le paramètre de solubilité total du mélange et $\delta_{f_1}^{S_1}$ et $\delta_{f_2}^{S_2}$ sont les paramètres de solubilité pour chacun des solvants. Dans l'équation 4, ϕ_1 et ϕ_2 représentent respectivement la fraction volumique du solvant 1 et du solvant 2 dans le mélange.

La contribution des paramètres de solubilité de Hansen dans le cas d'un mélange binaire est représentée par les équations suivantes :

$$\delta_d^M = \delta_{d_1}^{S_1} \phi_1 + \delta_{d_2}^{S_2} \phi_2 \quad (5)$$

$$\delta_p^M = \delta_{p_1}^{S_1} \phi_1 + \delta_{p_2}^{S_2} \phi_2 \quad (6)$$

$$\delta_h^M = \delta_{h_1}^{S_1} \phi_1 + \delta_{h_2}^{S_2} \phi_2 \quad (7)$$

La dissimilarité des paramètres de solubilité (A) représentée par l'équation 3 pour le cas des interactions entre un polymère et un solvant pur, est modifiée maintenant pour les cas de mélanges binaires de solvants, par l'équation suivante :

$$A = \left[4 (\delta_d^P - \delta_d^M)^2 + (\delta_p^P - \delta_p^M)^2 + (\delta_h^P - \delta_h^M)^2 \right]^{1/2} \quad (8)$$

En substituant les équations 5, 6 et 7 dans l'équation 8, on obtient l'équation 9.

$$A = \left[4 \left(\delta_d^P - \left\{ \delta_{d_1}^{S_1} \phi_1 + \delta_{d_2}^{S_2} \phi_2 \right\} \right)^2 + \left(\delta_p^P - \left\{ \delta_{p_1}^{S_1} \phi_1 + \delta_{p_2}^{S_2} \phi_2 \right\} \right)^2 + \left(\delta_h^P - \left\{ \delta_{h_1}^{S_1} \phi_1 + \delta_{h_2}^{S_2} \phi_2 \right\} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (9)$$

Cette équation représente la différence des paramètres de solubilité du polymère et les solvants à n'importe quelle concentration du mélange binaire.

Pour un cas général dont le mélange est composé de n solvants, l'équation qui représente la différence des paramètres de solubilité est la suivante :

$$A = \left[4 \left(\delta_d^P - \left\{ \delta_{d_1}^{S_1} \phi_1 + \dots + \delta_{d_n}^{S_n} \phi_n \right\} \right)^2 + \left(\delta_p^P - \left\{ \delta_{p_1}^{S_1} \phi_1 + \dots + \delta_{p_n}^{S_n} \phi_n \right\} \right)^2 + \left(\delta_h^P - \left\{ \delta_{h_1}^{S_1} \phi_1 + \dots + \delta_{h_n}^{S_n} \phi_n \right\} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (10)$$

Nous attirons l'attention sur le fait que cette approche ne considère pas la possibilité d'interactions spécifiques entre les solvants du mélange.

À l'aide de l'équation 9, les valeurs de A pour les systèmes binaires caractérisés dans cette étude, ont été calculées et comparées aux valeurs de temps de claquage et vitesses de perméation obtenues expérimentalement.

Les valeurs des paramètres de solubilité de Hansen¹⁰ utilisées pour les calculs théoriques sont présentées au tableau 1, à la page suivante.

1.1.2. La diffusion

La diffusion des solvants dans une membrane polymérique est décrite comme le mouvement d'une molécule se trouvant dans un «trou» du polymère vers un autre «trou»¹¹. Pour que ce mouvement se produise, les trous dans le polymère doivent être d'une taille plus grande que celle d'une molécule du solvant (évidemment, une molécule ne pourra pas occuper un trou qui est plus petit qu'elle même). La diffusion simple peut être représentée par l'expression mathématique de la première loi de Fick¹² :

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (11)$$

où J est le débit massique en mg/min-cm², D est le coefficient de diffusion en cm²/min, dc est le gradient de concentration du solvant entre la paroi externe et la paroi interne du polymère et x est l'épaisseur du matériau. Le signe négatif indique que la diffusion se fait vers la région où la concentration est plus faible. Une façon plus connue de représenter la première loi de Fick est l'équation suivante :

$$J = -D \frac{C_1 - C_2}{L} \quad (12)$$

où C₁ et C₂ sont les concentrations du solvant respectivement à la paroi externe et interne du matériau et L, l'épaisseur du matériau. Lors d'un test de perméation, la concentration du solvant à la paroi interne du matériau est pratiquement nulle, la diffusion sera donc seulement proportionnelle à la concentration du solvant à la paroi externe.

L'équation 11 (ou 12) représente la diffusion idéale, c'est-à-dire lorsque l'interaction entre le solvant et la membrane polymérique ne provoque pas de changements de type physique (gonflement suivi d'une dégradation) du matériau. Comme la perméation des solvants à l'intérieur du polymère se fait sous la forme de vapeur ou gaz, la concentration du solvant peut être reliée à la pression des gaz par la loi de Henry^{13,14} :

$$C = Sp \quad (13)$$

où S est le coefficient de solubilité et p la pression partielle. L'équation 11 devient l'équation 14 ;

$$J = DS \frac{dp}{dx} \quad (14)$$

où DS représente le coefficient de perméation P.

Tableau 1. Valeurs des paramètres de solubilité de Hansen pour les matériaux polymériques et les solvants

Matériau ou Solvant	δ_D (cal/cm ³) ^{1/2}	δ_P (cal/cm ³) ^{1/2}	δ_H (cal/cm ³) ^{1/2}
Nitrile ¹	9,4	5,2	3,1
Néoprène ¹	9,4	2,6	2,2
Acétate d'éthyle ²	7,7	2,6	3,5
Acétone ²	7,6	5,1	3,4
Acétonitrile ²	7,5	8,8	3,0
Chlorure de méthylène ²	9,0	3,1	2,7
Diéthylamine ²	7,3	1,1	3,0
Diméthylformamide ²	8,5	6,7	5,5
Éthanol ²	7,7	4,3	9,5
Méthanol ²	7,4	6,0	10,9
n-Hexane ²	7,3	0,0	0,0
Nitrobenzène ²	9,8	4,2	2,0
Sulfure de carbone ²	10,0	0,0	0,3
Tétrachloroéthylène ²	9,3	3,2	1,4
Tétrahydrofurane ²	8,2	2,8	3,9
Toluène ²	8,8	0,7	1,0

¹ Référence 11² Référence 19

La perméation est donc dépendante du coefficient de diffusion et de l'énergie d'interaction entre le solvant et le polymère (ou la solubilité). Plusieurs travaux ont été réalisés pour modéliser la perméation de solvants à travers des membranes polymériques en utilisant soit le concept de solubilité ou bien celui de diffusion, avec peu de succès¹⁴. Cependant, il n'y pas eu d'efforts pour combiner ces deux concepts.

Malgré le manque de succès dans la modélisation du phénomène de perméation de solvants à travers des polymères, il a été mis en évidence que la taille des molécules ainsi que leur forme influencent la perméation des solvants^{13,18}. Dans une des études, la perméation des alcanes ayant différents poids moléculaires, à travers des films polymériques, a été caractérisée¹⁶. Les paramètres de solubilité des solvants pour l'interaction solvant-polymère étaient essentiellement les mêmes et de ce fait, l'effet de solubilité était négligeable. Dans cette étude, il a été démontré que des molécules de petite taille

diffusent plus facilement que celles de grande taille. De plus, il a été démontré que des molécules ayant une forme linéaire diffusent mieux que celles ayant une forme sphérique ou ramifiée.

Il y a eu très peu de travaux sur la perméation des mélanges de solvants, soit le cas qui nous intéresse. Ce type de perméation étant beaucoup plus complexe que celui d'un seul solvant, les efforts ont été consacrés fondamentalement à la caractérisation du phénomène pour sa meilleure compréhension¹⁴.

Dans la présente étude, la théorie des solubilités des polymères a été utilisée pour interpréter les résultats expérimentaux. De plus, l'applicabilité de l'approche théorique du modèle de paramètres de solubilité tridimensionnels de Hansen pour prédire qualitativement la variation de la résistance des matériaux de gants à des mélanges de solvants a été analysée.

2. PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

Dans l'approche expérimentale, la perméation des solvants purs et des mélanges binaires de solvants a été caractérisée avec les deux matériaux les plus utilisés dans la fabrication des gants de protection, le polychloroprène (néoprène) et le copolymère acrylonitrile-butadiène (nitrile).

Le temps de claquage pour les systèmes simples et les systèmes binaires ont été mesurés à l'aide d'une méthode gravimétrique. Pour ce faire, une cellule de perméation développée dans le cadre de ce projet a été utilisée^{7,18}. Les temps de claquage et les vitesses de perméation pour les solvants purs et pour chacun des constituants du mélange ont été déterminés à l'aide de la méthode ASTM F-739².

2.1 Les montages expérimentaux

La méthode ASTM. Le montage utilisé pour les essais de perméation avec la méthode de la norme ASTM F-739 est composé des parties suivantes : a) la cellule de perméation correspondant à celle de la norme ASTM F-739; b) une valve pneumatique contrôlée par ordinateur avec une boucle d'injection de 50 μL est utilisée pour échantillonner périodiquement la chambre de collection de la cellule de perméation⁷; c) un détecteur à ionisation de flamme (FID) installé dans un chromatographe Hewlett-Packard modèle 5890 Série II; d) pour déterminer le temps de claquage et la vitesse de perméation de chaque composant du mélange, une colonne de séparation en verre de 2 mm ID et 25 cm de longueur avec carbopack B/1,5 % XE-60/1 % H_3PO_4 .

La méthode gravimétrique. Le montage expérimental pour les essais de perméation avec la méthode gravimétrique est composé d'une cellule de perméation développée dans le cadre de ce projet et décrite précédemment^{7,18,20} et une balance Sartorius modèle L 4205, d'une sensibilité de 1 mg.

2.2 Les conditions expérimentales

Les détails sur la procédure expérimentale utilisée avec les méthodes ASTM et gravimétrique ont été décrits dans des publications précédentes^{7,18}. Les conditions expérimentales utilisées avec la méthode ASTM ont été les suivantes : température de $22 \pm 0,5$ °C; le collecteur est de l'air circulant à une vitesse de 250 mL/min dans la chambre de collection de la cellule de perméation; échantillonnage de la chambre de collection à toutes les 30 secondes pour un solvant pur et toutes les deux minutes pour un mélange de solvants. Avec la méthode gravimétrique, les essais ont été faits à une température de $22 \pm 0,5$ °C et les changements de poids ont été vérifiés toutes les 30 secondes.

2.3 Les matériaux

Les matériaux utilisés dans cette étude étaient les suivants :

- a) néoprène de $0,49 \pm 0,1$ mm d'épaisseur de Fairprene Industrial Products Company Inc., 85 Mill Plain Rd., Fairfield, CT. 06430, USA.
- b) nitrile de $0,37 \pm 0,1$ mm d'épaisseur (gant Solvex 37-145 de la compagnie Ansell-Edmont).

L'épaisseur des matériaux a été mesurée suivant la méthode normalisée Fed. Std., N°. 191, Method 5030.2, en utilisant un micromètre fabriqué par la compagnie Ames, modèle 88-079.

2.4 Les solvants

Les solvants utilisés pour évaluer la résistance à la perméation avec la méthode ASTM ainsi que les limites de détection du FID pour chaque solvant, dans les conditions des essais de perméation sont présentés au tableau 2. Parmi ces solvants, les suivants ont été sélectionnés pour réaliser des essais de perméation avec des mélanges binaires : acétone, n-hexane, toluène, méthanol, éthanol. Le choix des produits chimiques a été déterminé par leur différence dans les propriétés physico-chimiques (point d'ébullition, volume moléculaire et paramètres de solubilité) et par la facilité d'analyse des solvants avec la méthode analytique utilisée.

Les systèmes binaires étudiés sont les suivants : acétone/n-hexane - néoprène; acétone/n-hexane - nitrile; toluène/n-hexane - néoprène; toluène/n-hexane - nitrile; méthanol/n-hexane - néoprène; méthanol/n-hexane - nitrile; éthanol/n-hexane - néoprène; éthanol/n-hexane - nitrile. Le choix des systèmes a été fait de façon à conserver toujours le solvant non-polaire (le n-hexane) dans le mélange.

Les tests avec les méthodes ASTM et gravimétrique ont été réalisés avec des mélanges binaires ayant la même composition de solvants. Pour chaque paire de solvant pur ou de mélange binaire de solvants - matériau, l'essai a été répété trois fois.

Tableau 2. Solvants utilisés pour les essais de perméation

Solvants	Compagnie	Qualité	Limite de détection (FID)	
			($\mu\text{g/L}$)	VP
Acétate d'éthyle	Baker	HPLC	0,010	1×10^{-4}
Acétone	Fisher Scientific	HPLC	0,0035	4×10^{-5}
Acétonitrile	Fisher Scientific	HPLC	0,0013	1×10^{-5}
Chlorure de méthylène	Baker	certifié	0,0070	8×10^{-5}
Diéthylamine	Fisher Scientific	réactif	0,029	3×10^{-4}
Diméthylformamide	Baker	certifié	0,029	3×10^{-4}
Éthanol	Canadian Industrial Alcohols and Chemical Limited	100%	0,0038	4×10^{-5}
Méthanol	Fisher Scientific	> 99%	0,0062	7×10^{-5}
n-Hexane	Fisher Scientific	> 99%	0,0072	8×10^{-5}
Nitrobenzène	BDH	réactif	0,12	1×10^{-3}
Sulfure de carbone	Fisher Scientific	certifié	0,0090	1×10^{-4}
Tétrachloroéthylène	Baker	HLPC	0,019	2×10^{-4}
Tétrahydrofurane	Fisher Scientific	certifié	0,012	1×10^{-4}
Toluène	Fisher Scientific	HLPC	0,0074	8×10^{-5}

VP = Vitesse de perméation ($\mu\text{g.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$). Dans tous les cas, la limite de détection était plus élevée que celle demandée par la norme ASTM F-739-91 ($0.1 \mu\text{g.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$)

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1 Résultats des tests de perméation avec les solvants purs

Le tableau 3 présente les résultats des temps de claquage mesurés par la méthode ASTM pour les solvants purs ainsi que les valeurs A calculées pour l'interaction solvant pur - matériau.

Comme nous l'avons déjà mentionné dans la partie théorique, la valeur A représente une valeur de dissimilarité entre le solvant et le polymère (ou bien la distance entre les coordonnées des paramètres de solubilité tridimensionnelles du solvant et le centre de la sphère du polymère, de la figure 1). Lorsque les paramètres de solubilité du solvant et le matériau se ressemblent, comme par exemple dans les cas du chlorure de méthylène - néoprène, la valeur A est petite ($A = 1,1$) et la résistance du matériau au solvant est faible, le temps de claquage étant de 3 minutes. Inversement, lorsque les paramètres de solubilité du solvant et du matériau sont très différents, la valeur A est élevée comme dans le cas de n-hexane - nitrile ($A = 7,4$) ou de méthanol - néoprène ($A = 10,2$) et conséquemment, la résistance du matériau au solvant est élevée. Le temps de claquage du n-hexane avec le nitrile est supérieur à 6 heures et celui du méthanol avec le néoprène est de 33 minutes. Dans ce dernier cas, le faible volume du méthanol facilite sa perméation à travers le néoprène, comme il sera discuté plus loin.

En général, le tableau 3 montre que la relation entre les valeurs A et les temps de claquage est respectée à quelques exceptions près. Pour prouver la validité des prédictions théoriques, nous avons comparé les temps de claquage avec les valeurs A, pour le néoprène et le nitrile, avec l'ensemble des solvants évalués. Ces résultats sont présentés respectivement à la figure 2 pour le néoprène et à la figure 3 pour le nitrile. Ces figures montrent qu'en général le temps de claquage augmente lorsque la valeur A augmente. Cependant des déviations sont observées avec les solvants les moins volatils, notamment le nitrobenzène, le tétrachloroéthylène et le diméthylformamide. Par exemple, il est prédit que le néoprène ne sera pas résistant au nitrobenzène ($A = 1,0$) alors que le temps de claquage mesuré a été de 22 minutes, soit une valeur correspondant à un matériau ayant une résistance moyenne au solvant.

Pour le néoprène, les résultats obtenus avec le nitrobenzène, le tétrachloroéthylène et le diméthylformamide sont identifiés à la figure 2 avec les numéros 1, 2 et 3 respectivement. Pour le nitrile, les résultats obtenus avec le tétrachloroéthylène et le diméthylformamide sont identifiés à la figure 3 avec les numéros 1 et 2. Dans ce cas, le temps de claquage du nitrobenzène n'a pas été mesuré (la théorie prédit une valeur $A = 1,7$, ce qui est très faible, conséquemment nous pouvons dire que le nitrile ne sera pas résistant au nitrobenzène). De plus, à la figure 3, le temps de claquage du n-hexane avec le nitrile a été présenté comme étant de 360 minutes, malgré le fait que dans ce laps de temps, le claquage de ce solvant n'a pas été détecté. En effet, le temps de claquage du n-hexane dévie très fortement de ce qui pourrait être prédit par la théorie. Ceci est probablement dû à la faible vitesse de perméation du n-hexane ce qui est probablement dû à grand volume molaire ($131,6 \text{ cm}^3/\text{mole}$).

Les coefficients de corrélation R obtenus par régression linéaire sont de 0,60 pour le néoprène et de 0,17 pour le nitrile. Cependant, si les temps de claquage des solvants peu volatils ci-haut mentionnés ainsi que celui du n-hexane avec le nitrile ne sont pas considérés, les coefficients de corrélation R deviennent 0,92 pour le néoprène et de 0,91 pour le nitrile.

Tableau 3. Temps de claquage mesurés avec la méthode ASTM et valeurs théoriques du facteur de dissimilité A calculées pour l'interaction solvant-matériau, pour le néoprène et pour le nitrile

Solvant	P.E. (°C)	P. Vap (mm Hg)	Vm (cm ³ /mole)	Néoprène		Nitrile	
				Temps de claquage (min)	Valeur A	Temps de claquage (min)	Valeur A
Acétate d'éthyle	77,2	76	99,0	7' ± 0	4,5	17 ± 0,8	4,3
Acétone	56,5	266	74,0	12 ± 1,0	4,5	3' ± 1,0	3,6
Acétonitrile	81,1	73	53,0	21 ± 2,0	7,3	13 ± 0,5	5,2
Chlorure de méthylène	39,8	350	64,0	3' ± 0	1,1	2' ± 0	2,3
Diéthylamine	55,5	400 ⁽¹⁾	102,9	2' ± 0	4,5	30 ± 1,8	5,9
Diméthylformamide	152,8	2,7	77,0	35 ± 1,5	5,6	16 ± 0,5	3,4
Éthanol	78,3	40 ⁽²⁾	58,4	48 ± 1,5	8,2	240 ± 3,5	7,4
Méthanol	64,8	97	41,0	33 ± 0	10,2	40 ± 1,5	8,8
n-Hexane	69,0	124	131,6	10 ± 1,4	5,4	> 360	7,4
Nitrobenzène	210-211	1 ⁽²⁾	102,7	22' ± 2,5	1,0	NE [*]	1,7
Sulfure de carbone	46,5	300	62,0	4' ± 0	3,4	21 ± 1,0	6,0
Tétrachloroéthylène	121,2	14	101,1	7' ± 0	1,0	270' ± 4,0	2,6
Tétrahydrofurane	65,4	145	81,7	4' ± 0	2,9	8' ± 0	3,5
Toluène	110,4	22	106,7	5' ± 0	2,5	14 ± 0,8	5,1

NE = non évalué

* = dégradation du matériau

P.E. = point d'ébullition

Vm = volume molaire

P. vap = pression des vapeurs à 25 °C

(1) à 38,0 °C

(2) à 44,4 °C

(3) à 19,0 °C

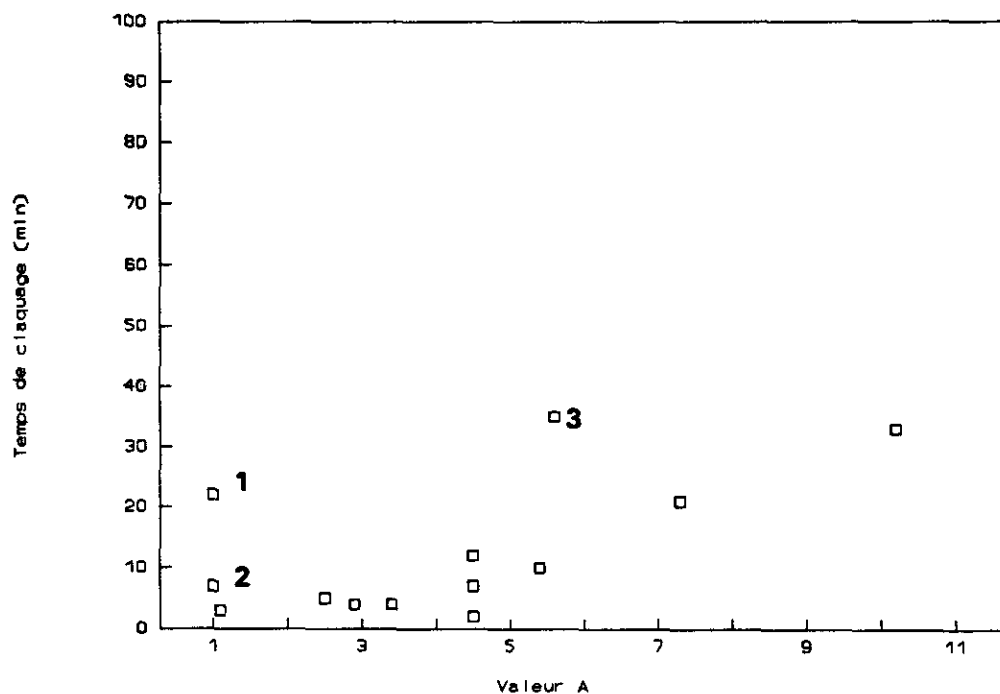


Figure 2. Temps de claquage vs facteur de dissimilarité A pour les solvants purs avec néoprène. Les numéros 1, 2, et 3 représentent respectivement au nitrobenzène, tetrachloroéthylène et diméthylformamide.

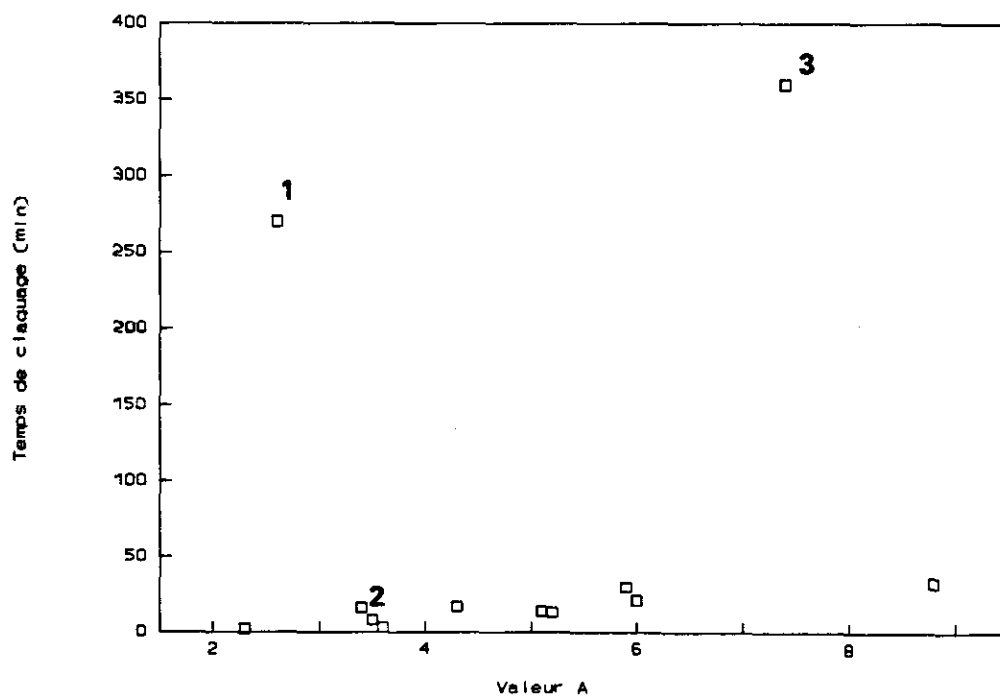


Figure 3. Temps de claquage vs facteur de dissimilarité A pour les solvants purs avec nitrile. Les numéros 1, 2, et 3 représentent respectivement au tetrachloroéthylène, diméthylformamide et n-hexane.

L'explication des déviations observées entre les résultats expérimentaux et les prédictions qualitative peut être la suivante : les tensions de vapeur du nitrobenzène, du tétrachloroéthylène et de la diméthylformamide à la température ambiante sont très faibles, étant respectivement de < 1 , de 14 et de 2,7 mm de Hg à 25°C. Lorsqu'un solvant peu volatil traverse le matériau lors d'un essai de perméation, il s'évapore à la paroi interne du matériau. Dans le cas d'un solvant peu volatil, la concentration des vapeurs dans l'air qui circule à travers la chambre de collection de la cellule de perméation sera trop faible pour être détectée par le FID le moment où le claquage se produit. Il faudrait que la quantité de solvant à la paroi interne du matériau soit très élevée pour que la concentration des vapeurs dans l'air puisse être détectable par le FID dans les conditions expérimentales utilisées avec la méthode ASTM. Pour cette raison, malgré le fait que la théorie des solubilités prédit que le matériau n'est pas résistant au solvant peu volatil, le claquage du solvant sera détecté tardivement. Ceci est un problème connu¹⁷ et confirme le besoin de développer une méthode pour évaluer la résistance des matériaux aux solvants peu volatils.

En résumé, ces résultats confirment que la théorie des solubilités des polymères est applicable à la prédiction qualitative de la résistance des gants aux solvants purs. Les déviations observées sont fondamentalement dues aux problèmes techniques de détection des solvants lors des tests lorsque la vitesse de perméation est très faible ou bien lorsque les solvants sont peu volatils.

3.2. Comparaison des temps de claquage mesurés par les méthodes ASTM et gravimétrique avec les mélanges de solvants

L'objectif d'utilisation des deux méthodes pour mesurer la perméation des mélanges de solvants est double; d'une part, cela permet d'augmenter le nombre des données sur la résistance des matériaux aux mélanges de solvants avec la méthode gravimétrique qui est beaucoup plus simple; d'autre part, cela nous permet d'accumuler plus d'informations sur les limites et les avantages de la méthode gravimétrique, méthode qui est utilisable en milieu de travail. Il a déjà été établi précédemment que la méthode gravimétrique donne des résultats équivalents à la méthode de la norme ASTM F-739, lorsqu'il s'agit de solvants purs volatils et dont le claquage se produit dans moins d'une heure^{7,16}.

Dans le cas des mélanges de solvants, le temps de claquage du solvant qui est détecté le premier avec la méthode ASTM a été comparé au temps de claquage mesuré par la méthode gravimétrique. Le tableau 4 présente les résultats avec chacune des méthodes. Pour faciliter la discussion des résultats, les vitesses de perméation déterminées par la méthode ASTM pour le solvant le plus volatil ont aussi été rapportées au même tableau.

Tableau 4. Résultats des tests de perméation faits avec les méthodes ASTM et gravimétrique avec les mélanges de solvants.

SYSTÈME	Fraction volumique de n-hexane	Temps de claquage ⁽¹⁾ (min)		Vitesse de ⁽²⁾ perméation (mmole/min/m ²)
		ASTM	Gravimétrique	
Acétone/ n-hexane Nitrile	0	3,2 ± 1,0	3,5 ± 0,5	456
	0,10	2,0 ± 1,2	2,2 ± 0,6	436
	0,50	3,2 ± 0,1	4,8 ± 0,3	209
	0,80	15,0 ± 0,7	19,3 ± 0,8	48
	1	>360	ND ⁽³⁾	-
Acétone/ n-hexane Néoprène	0	12,3 ± 0,5	12,0 ± 0,6	30
	0,10	7,5 ± 0,4	10,0 ± 0,1	60
	0,50	3,2 ± 0,1	5,0 ± 0,1	88
	0,90	5,2 ± 0,4	7,8 ± 0,2	30
	1	10,1 ± 1,4	11,4 ± 1,2	22
Toluène/ n-hexane Nitrile	0	14,3 ± 0,8	14,8 ± 0,5	74
	0,10	19,5 ± 1,9	20,5 ± 0,8	40
	0,41	27,0 ± 1,5	51,0 ± 1,2	13
	0,51	48,0 ± 1,5	> 130	9
	1	>360	ND ⁽³⁾	-
Toluène/ n-hexane Néoprène	0	4,8 ± 0,5	4,4 ± 0,4	184
	0,10	2,8 ± 0,2	3,8 ± 0,8	146
	0,48	4,0 ± 0,8	4,3 ± 0,8	74
	0,90	7,0 ± 0,2	8,0 ± 0,5	29
	1	10,1 ± 0,5	11,4 ± 1,2	22
Méthanol/ n-hexane Néoprène	0	33,0 ± 0	> 100	3
	0,30	11,0 ± 0,7	16,6 ± 0,2	12
	0,95	10,1 ± 0,6	12,0 ± 0,5	26
	1	10,1 ± 0,5	11,4 ± 1,2	22

¹ = ± écart type² = vitesses de perméation obtenues par la méthode ASTM³ = non détecté (< 1 mg.)

La figure 4 présente une comparaison des temps de claquage obtenus par les méthodes ASTM et gravimétrique.

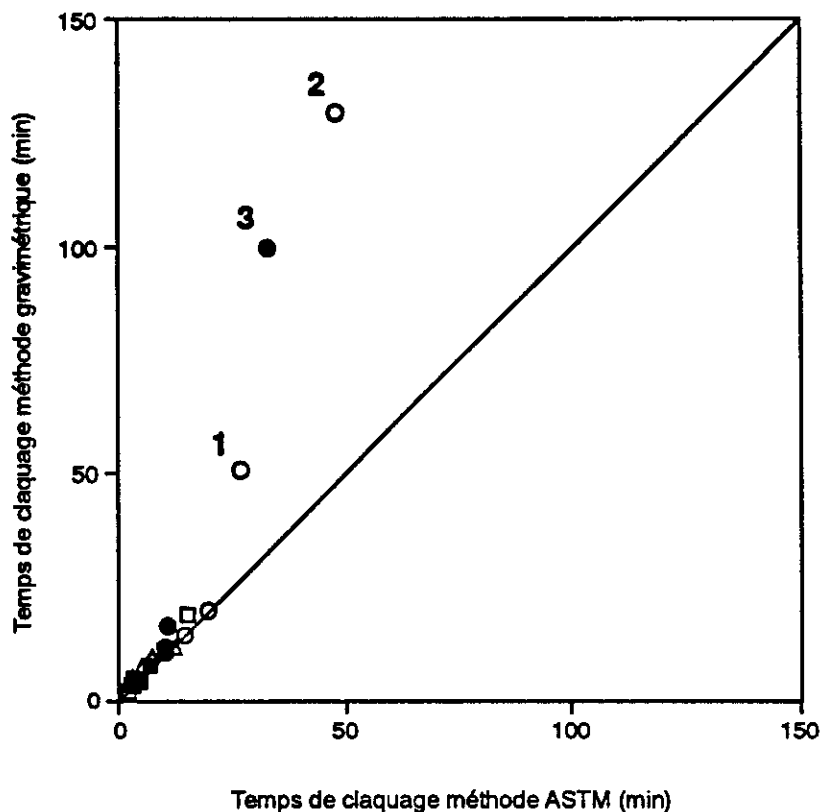


Figure 4. Comparaison des temps de claquage mesurés par les méthodes ASTM et gravimétrique. Les numéros 1 et 2 correspondent aux valeurs pour toluène/n-hexane - nitrile aux fractions volumiques de n-hexane respectivement de 0,41 et 0,51. Le numéro 3 correspond au méthanol pur avec néoprène. La diagonale représente l'idéalité, soit une droite de régression avec une pente égale à 1 passant par 0.

Cette figure montre qu'il y a un bon accord entre les résultats des deux méthodes lorsque le temps de claquage obtenu avec la méthode ASTM est inférieur à 20 minutes et que la vitesse de perméation est élevée (e.g. plus que 50 mmole/min/m²).

Des différences significatives sont observées lorsque le temps de claquage est plus grand que 20 minutes et que la vitesse de perméation est faible. Avec le système toluène/n-hexane - nitrile, pour une fraction volumique du n-hexane de 0,41, le claquage des deux solvants est détecté après 27 minutes avec la méthode ASTM et après 51 minutes avec la méthode gravimétrique. Dans ce cas, la vitesse de perméation du toluène est 13 mmole/min/m², ce qui est faible. Lorsque la fraction volumique du n-hexane est 0,51, le claquage des deux solvants est détecté après 48 minutes avec la méthode ASTM, alors qu'avec la méthode gravimétrique le claquage n'a pas été détecté lors d'un test de perméation d'une durée de 130 minutes. Dans ce cas, la vitesse de perméation est de 9 mmole/min/m², ce qui est trop faible pour être détecté par la méthode gravimétrique.

Dans le cas du méthanol pur avec le néoprène, le temps de claquage est détecté après 33 minutes avec la méthode ASTM et après 100 minutes avec la méthode gravimétrique. Dans ce cas, la vitesse de perméation du solvant est de 3 mmole/min/m².

Le coefficient de détermination R^2 calculé par régression linéaire des temps de claquage mesurés par les deux méthodes est de 0,912, si tous les résultats sont considérés et de 0,930 si les trois cas ci-haut discutés ne sont pas considérés.

La pente de la droite de régression est une valeur qui représente la déviation des temps de claquage mesurés par les deux méthodes par rapport à l'idéalité (l'idéalité étant représentée par une pente égale à 1). La pente de la régression linéaire est de 0,333 si tous les résultats sont considérés, alors qu'elle est de 0,863 si les temps de claquage mesurés pour le méthanol avec le néoprène et pour le toluène/n-hexane avec nitrile aux fractions volumiques de n-hexane de 0,41 et 0,51, ne sont pas considérés.

Les résultats des tests de perméation ont démontré que la méthode gravimétrique est avantageuse pour éliminer les mauvais matériaux lors de la sélection d'un gant de protection. Cependant, cette méthode n'est pas adéquate pour caractériser des matériaux ayant un temps de claquage plus grand que 20 minutes et une faible vitesse de perméation (e.g. moins de 20 mmole/min/m²). Dans ces cas, les temps de claquage mesurés par la méthode gravimétrique pourraient être beaucoup plus élevés que ceux mesurés par la méthode ASTM. De plus, il est possible que le claquage du solvant ne soit pas détecté. L'information sur la résistance d'un gant obtenue dans ces conditions n'est pas valable.

3.3. Résultats des tests de perméation avec les mélanges de solvants

Pour faciliter la discussion sur la perméation avec les mélanges binaires de solvants, les systèmes étudiés ont été classés en trois groupes, suivant la résistance des matériaux aux solvants purs. Cette classification est présentée au tableau 5.

Tableau 5. Classification des systèmes suivant la résistance du matériau aux solvants purs

Groupe	Solvant		Système	
	1	2	Solvants	Matériau
I	FR NR	FR FR	acétone/n-hexane toluène/n-hexane	<i>néoprène</i> <i>néoprène</i>
II	NR BR BR FR	TR FR FR TR	acétone/n-hexane méthanol/n-hexane éthanol/n-hexane toluène/n-hexane	<i>nitrile</i> <i>néoprène</i> <i>néoprène</i> <i>nitrile</i>
III	BR TR	TR TR	méthanol/n-hexane éthanol/n-hexane	<i>nitrile</i> <i>nitrile</i>

Solvant 2 = n-hexane

NR = non résistant, temps de claquage < 5 minutes

FR = faible résistance, 5 minutes < temps de claquage < 20 minutes

MR = résistance moyenne, 20 minutes < temps de claquage < 30 minutes

BR = bonne résistance, 30 minutes < temps de claquage < 60 minutes

TR = très bonne résistance, temps de claquage > 60 minutes.

Groupe I. Dans ce groupe, nous avons classé les systèmes dont le matériau n'a aucune résistance ou une faible résistance aux solvants purs faisant partie du mélange. Dans ce cas, se trouvent les systèmes acétone/n-hexane - néoprène et toluène/n-hexane - néoprène.

La figure 5 servira à décrire la façon dont les résultats ont été présentés. Cette figure montre les temps de claquage obtenus avec les méthodes ASTM et gravimétrique. Les ronds pleins dans la figure correspondent aux résultats de la méthode gravimétrique. Les ronds et carrés vides correspondent aux valeurs de la méthode ASTM respectivement pour le n-hexane et pour l'acétone. Les temps de claquage ont été représentés sous la forme d'une barre d'une hauteur de 30 secondes pour les solvants purs et de 2 minutes pour les mélanges de solvants. Ceci correspond au temps d'échantillonnage de la chambre de collection de la cellule de perméation. La partie supérieure de la barre est le temps auquel les premières traces de solvant ont été détectées. La partie inférieure de la barre correspond à la valeur qui est rapportée selon la définition du temps de claquage de l'ASTM², soit «le temps qui précède le temps d'échantillonnage auquel les premières traces de solvant ont été détectées à la paroi interne du matériau». La courbe représentée en ligne pleine à la figure 5 correspond aux facteurs de dissimilarité solvant-polymère A calculés par la théorie des solubilités⁹⁻¹⁰. Cette même courbe mais inversée, sera incluse dans les figures présentant les vitesses de perméation pour faciliter la discussion des résultats. La concentration des solvants dans le mélange est présentée en termes de «fraction par volume du n-hexane».

3.3.1. Système : *acétone/n-hexane* - néoprène

La prédiction qualitative. Les facteurs de dissimilarité A pour l'interaction entre chaque solvant pur avec le néoprène sont rapprochés, soit 4,5 pour acétone - néoprène et 5,4 pour n-hexane - néoprène ($\Delta A = 0,9$; cette valeur sera incluse à titre informatif seulement, pour faciliter la discussion). De ce fait, il est difficile de prédire s'il y aura une différence entre la résistance du néoprène à chacun des solvants. Avec le mélange de solvants, le facteur A décroît par rapport à la valeur de chacun des solvants purs. Par conséquent, la résistance du néoprène au mélange acétone/n-hexane serait plus faible que sa résistance à l'acétone ou au n-hexane purs.

Le temps de claquage. La figure 5 montre que le temps de claquage pour l'acétone pur est d'environ 12 minutes et pour le n-hexane pur d'environ 10 minutes. Avec le mélange, le temps de claquage décroît d'une façon très prononcée pour atteindre un minimum d'environ 5 minutes lorsque la fraction par volume du n-hexane est d'environ 0,3. Lorsque la fraction volumique du n-hexane varie entre 0,3 et 0,7, le temps de claquage est toujours d'environ 5 minutes. À ces concentrations du mélange, le matériau gonfle et la solution devient colorée (jaunâtre). Ceci est probablement dû à la dégradation du matériau. De plus, il est à noter que le claquage des deux solvants se produit simultanément indépendamment de la composition du mélange.

La vitesse de perméation. En ce qui concerne les vitesses de perméation de chacun des solvants du mélange, les résultats sont présentés à la figure 6. Cette figure montre que la vitesse de perméation pour les deux solvants augmente avec l'augmentation de la concentration du n-hexane, pour atteindre son maximum aux concentrations intermédiaires, soit lorsque la fraction volumique du n-hexane est d'environ 0,5. Idéalement, les courbes des valeurs théoriques A et des vitesses de perméation devraient être l'image miroir; lorsque la valeur A augmente, la vitesse de perméation décroît. La déviation observée est probablement due à la forte dégradation du matériau.

La concentration des solvants aux parois externe et interne du matériau. La concentration relative des solvants à la paroi interne du matériau change de la même manière que les changements de la composition du mélange à la paroi externe du matériau. Ces résultats sont présentés au tableau 6.

Tableau 6. Concentration relative des solvants aux parois externe et interne du néoprène

ACÉTONE/n-HEXANE - NÉOPRÈNE		
Fraction volumique (A) acétone / n-hexane	Fraction volumique (B) acétone / n-hexane	σ_A
0,90 / 0,10	0,77 / 0,23	0,37
0,50 / 0,50	0,56 / 0,44	1,27
0,10 / 0,90	0,27 / 0,73	3,30

A = fraction volumique des solvants à la paroi externe du matériau

B = fraction volumique des solvants à la paroi interne du matériau

σ_A = facteur de sélectivité du néoprène par rapport à l'acétone

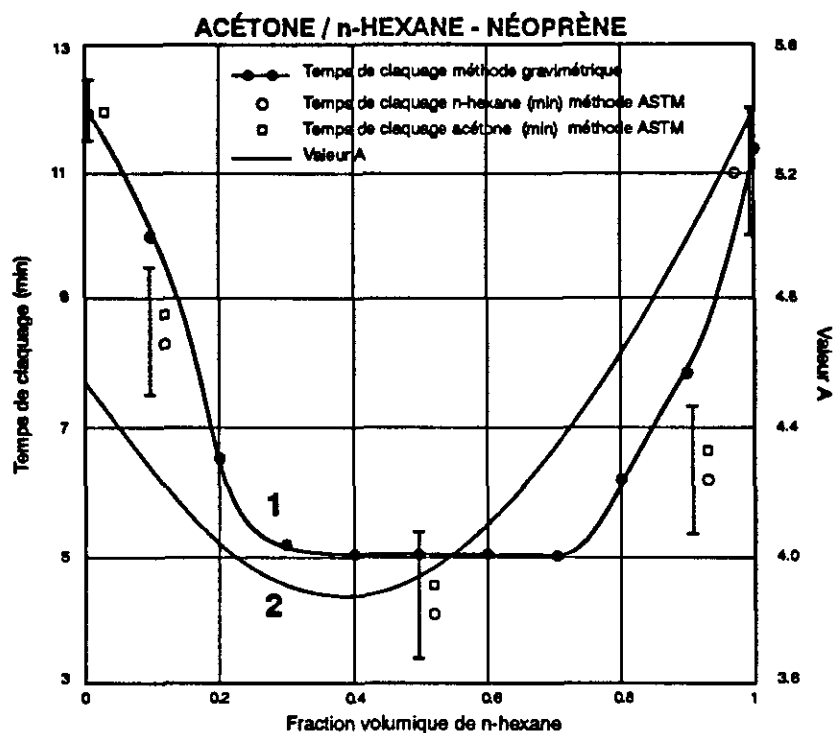


Figure 5. Temps de claquage mesurés par les méthodes ASTM et gravimétrique (courbe 1) et facteur de dissimilarité A (courbe 2) aux différentes compositions du mélange. Les barres représentent le temps de claquage mesuré (partie supérieure) et le temps de claquage rapporté (partie inférieure) tel que décrit dans la norme ASTM F-739.

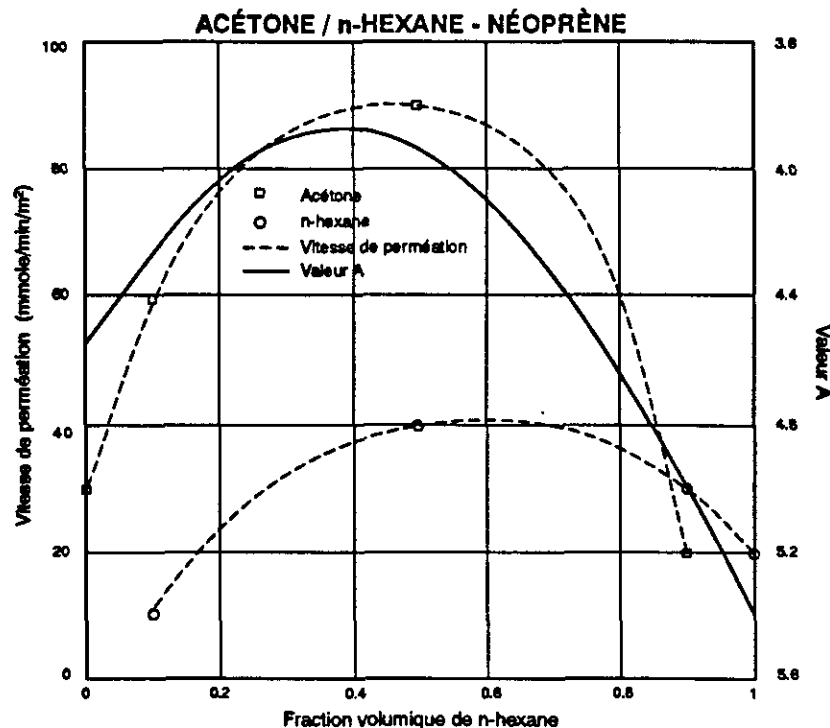


Figure 6. Vitesses de perméation mesurées par la méthode ASTM (courbes en lignes pointillées) et facteur de dissimilarité A décroissant (courbes en ligne pleine) aux différentes compositions du mélange.

Dans ce tableau, le facteur α représente la sélectivité de la perméation par rapport à un des solvants. Cette valeur est calculée à partir du rapport des fractions volumiques des solvants trouvés à la paroi interne du matériau, divisé par le rapport des fractions volumiques du mélange en contact avec la paroi externe du matériau. Une valeur de $\alpha_A > 1$, représente une perméation préférentielle de l'acétone. Si la valeur α est inférieure à 1, c'est la perméation du n-hexane qui est favorisée. Dans ce cas, la valeur α_A est faible, ce qui démontre que la sélectivité pour l'acétone est faible à cause de la dégradation du matériau.

Interprétation des résultats. L'effet coopératif des paramètres de solubilité de l'acétone et du n-hexane fait en sorte que la solubilité du mélange de solvants dans le polymère augmente, lorsque la concentration du n-hexane augmente. Lorsque le matériau gonfle, les «trous» qui sont à l'intérieur du polymère augmentent de taille, ce qui facilite la diffusion des solvants. Conséquemment, les vitesses de perméation des solvants augmentent et les temps de claquage pour les deux solvants, décroissent. Le matériau n'agit pas comme une barrière de protection car il n'est pas capable de retenir aucun des solvants. Dans ce système l'effet de solubilité est plus important que l'effet du volume des molécules.

D'après la première loi de Fick¹², la vitesse de perméation d'un solvant devrait diminuer lorsque sa concentration dans le mélange diminue. Cet effet n'est observé pour aucun des solvants. De ce fait, la diffusion de ces solvants peut être considérée comme «non fickéenne».

3.3.2. Système : *toluène/n-hexane* - néoprène

La prédiction qualitative. Pour le système toluène/n-hexane - néoprène, les calculs théoriques montrent que les valeurs du facteur de dissimilarité A sont d'environ 2,6 pour le toluène - néoprène et d'environ 5,4 pour le n-hexane - néoprène 5,4 ($\Delta A = 2,8$). Ceci suggère que la résistance du néoprène au toluène serait plus faible qu'au n-hexane. En ce qui concerne le mélange, la valeur de A augmente régulièrement lorsque la concentration de n-hexane dans le mélange augmente.

Le temps de claquage. La figure 7 montre que le néoprène est plus résistant au n-hexane qu'au toluène, ce qui est en accord avec la prédiction qualitative faite par la théorie. Les temps de claquage sont d'environ 5 minutes pour le toluène pur et d'environ 11 minutes pour le n-hexane pur. De plus, les résultats montrent qu'il y a une légère diminution du temps de claquage lorsque la composition de la solution varie du toluène pur au mélange composé d'une fraction volumique d'environ 0,5 n-hexane. À ces compositions du mélange, le matériau se dégrade (changement de couleur de la solution et gonflement du matériau). Lorsque la fraction volumique du n-hexane est plus grande que 0,5, les temps de claquage augmentent, tel que prédit par la théorie.

La vitesse de perméation. La figure 8 montre que la vitesse de perméation du toluène décroît d'une façon régulière lorsque la concentration du n-hexane dans le mélange augmente. Ce comportement coïncide avec le calcul théorique qui prédit une augmentation régulière des valeurs de A avec la concentration du n-hexane dans le mélange. Dans le cas du n-hexane, sa vitesse de perméation est plus élevée avec le mélange qu'avec le solvant pur. Ceci est probablement causé par une dégradation plus importante du matériau lorsque le toluène est en plus grande concentration.

La concentration des solvants aux parois externe et interne du matériau. Les résultats du tableau 7 montrent que la composition relative des solvants à la paroi interne et à la paroi externe sont similaires.

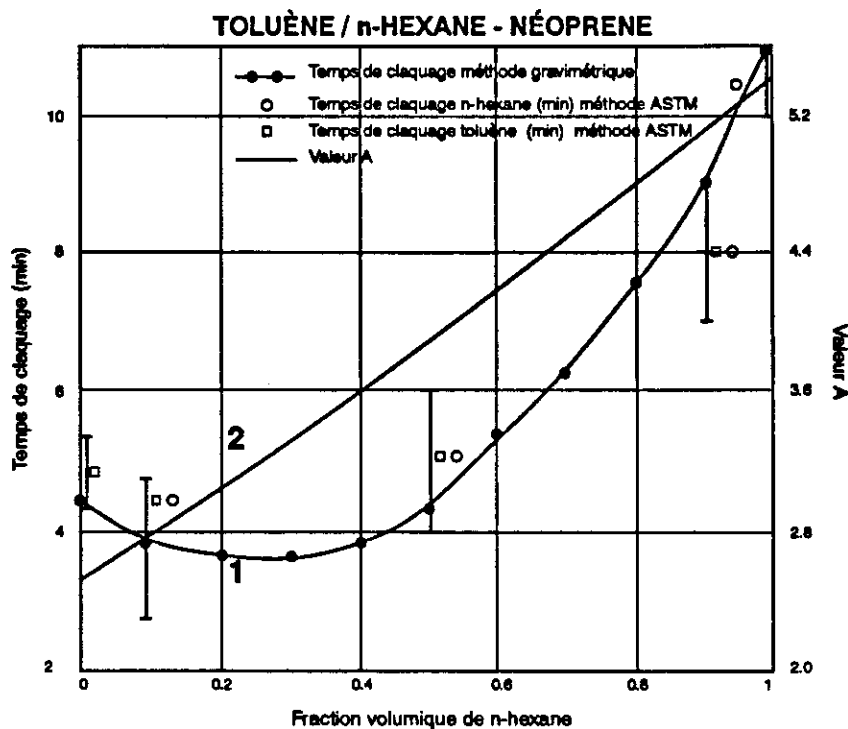


Figure 7. Temps de claquage mesurés par les méthodes ASTM et gravimétrique (courbe 1) et facteur de dissimilarité A (courbe 2) aux différentes compositions du mélange. Les barres représentent le temps de claquage mesuré (partie supérieure) et le temps de claquage rapporté (partie inférieure) tel que décrit dans la norme ASTM F-739.

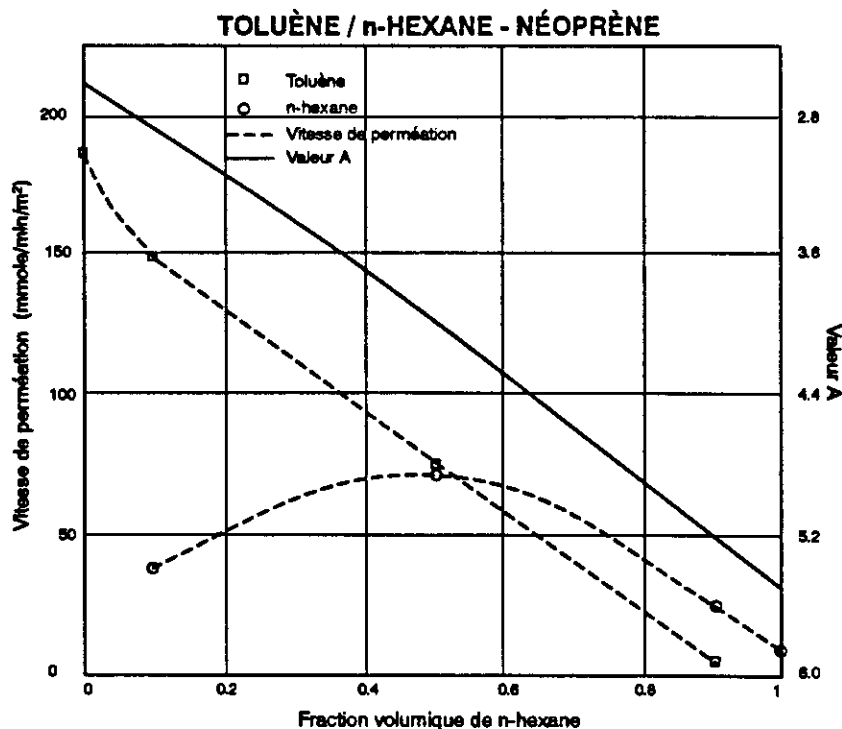


Figure 8. Vitesses de perméation mesurées par la méthode ASTM (courbes en lignes pointillées) et facteur de dissimilarité A décroissant (courbe en ligne pleine) aux différentes compositions du mélange.

Tableau 7. Concentration relative des solvants aux parois externe et interne du néoprène

TOLUÈNE/n-HEXANE - NÉOPRÈNE		
Fraction volumique (A) toluène / n-hexane	Fraction volumique (B) toluène / n-hexane	α_1
0,90 / 0,10	0,76 / 0,24	0,35
0,50 / 0,50	0,46 / 0,54	0,85
0,10 / 0,90	0,14 / 0,86	1,47

A = fraction volumique des solvants à la paroi externe du matériau

B = fraction volumique des solvants à la paroi interne du matériau

α_1 = facteur de sélectivité du néoprène par rapport au toluène

Ces résultats démontrent que le néoprène n'a pas de sélectivité pour aucun des solvants.

Interprétation des résultats. Dans le cas du système *toluène/n-hexane* - néoprène, le matériau n'a aucune résistance au toluène et une faible résistance au n-hexane. Là encore, la contribution des paramètres de solubilité des deux solvants est présente; le matériau gonfle et permet le passage des deux solvants simultanément. Même si la théorie prédit que la solubilité des solvants dans le polymère décroît lorsque la concentration du n-hexane dans le mélange augmente (voir figure 7), le gonflement du matériau reste trop grand pour empêcher le passage simultané des deux solvants.

La diminution de la vitesse de perméation du toluène peut être causée par l'effet combiné de la diminution de la concentration du toluène dans le mélange et de la diminution de la solubilité du mélange de solvants dans le polymère. Dans le cas du n-hexane, la vitesse de perméation augmente lorsque sa concentration décroît, à cause du gonflement du matériau. La diffusion du n-hexane est non-fickéenne. Dans ce système, la perméation des solvants est plus dépendante de la solubilité des solvants dans le polymère que de la taille des molécules.

Résumé pour le groupe I. Dans les deux systèmes du groupe I, l'effet de solubilité des deux solvants du mélange est déterminant. Les deux solvants du mélange sont dissous simultanément dans le polymère et provoquent le gonflement du matériau. Conséquemment, la résistance du matériau aux mélanges de solvants décroît par rapport à la résistance aux solvants purs. La composition du mélange de solvants est pratiquement la même des deux cotés du matériau ce qui démontre que le néoprène n'agit pas comme une barrière de protection. La diminution de la résistance du matériau aux mélanges de solvants est prédite par la théorie des solubilités.

Groupe II. Dans ce groupe se trouvent les systèmes dont le matériau a une bonne ou très bonne résistance à un des solvants et n'a aucune ou une faible résistance à l'autre solvant, soit les systèmes suivants : acétone/n-hexane - nitrile, méthanol/n-hexane - néoprène, éthanol/n-hexane - néoprène et toluène/n-hexane - nitrile.

3.3.3. Système : *acétone/n-hexane* - nitrile

La prédiction qualitative. Le facteur de dissimilarité A de l'interaction n-hexane - nitrile est d'environ 7,3 alors que pour l'interaction acétone-nitrile, il est d'environ 3,7 ($\Delta A = 3,6$). Ceci suggère que le matériau serait résistant au n-hexane et peu résistant à l'acétone. Dans le cas du mélange, les valeurs A prédisent une augmentation régulière de la résistance du matériau lorsque la concentration du n-hexane dans le mélange augmente.

Le temps de claquage. La figure 9 montre que le nitrile a une très faible résistance à l'acétone (environ 3 minutes) alors que le matériau résiste plus de 6 heures au n-hexane. Ceci est en accord avec la prédiction qualitative faite par la théorie. Malgré le fait que le nitrile offre une très bonne résistance au n-hexane, ce solvant claque après 20 minutes lorsque l'acétone se trouve dans une concentration de 20 % par volume dans le mélange. Lorsque la fraction volumique du n-hexane dans le mélange varie entre 0 et 0,5, le temps de claquage demeure pratiquement inchangé entre 3 et 5 minutes. À ces compositions du mélange, il est observé que la dégradation du matériau est très marquée et que le claquage des deux solvants se produit en même temps. Ceci indique qu'à cause du gonflement, le matériau n'agit plus comme une barrière de protection.

Pour une fraction volumique du n-hexane de 0,8, le claquage de l'acétone est détecté à 16 minutes et celui du n-hexane à 20 minutes environ. Ceci indique une diminution de la dégradation du matériau et qu'à cette composition du mélange, le nitrile commence à agir comme une barrière de protection, même si sa résistance au mélange de solvants est faible.

La vitesse de perméation. La figure 10 montre que la vitesse de perméation de l'acétone décroît d'une façon régulière alors que la concentration du n-hexane dans le mélange augmente. Ces résultats sont en accord avec les prédictions théoriques ; le facteur de dissimilarité A augmente régulièrement avec l'augmentation de la concentration du n-hexane, il en résulte donc, une diminution de la vitesse de perméation de l'acétone. En ce qui concerne le n-hexane, sa vitesse de perméation demeure constante indépendamment de la composition du mélange.

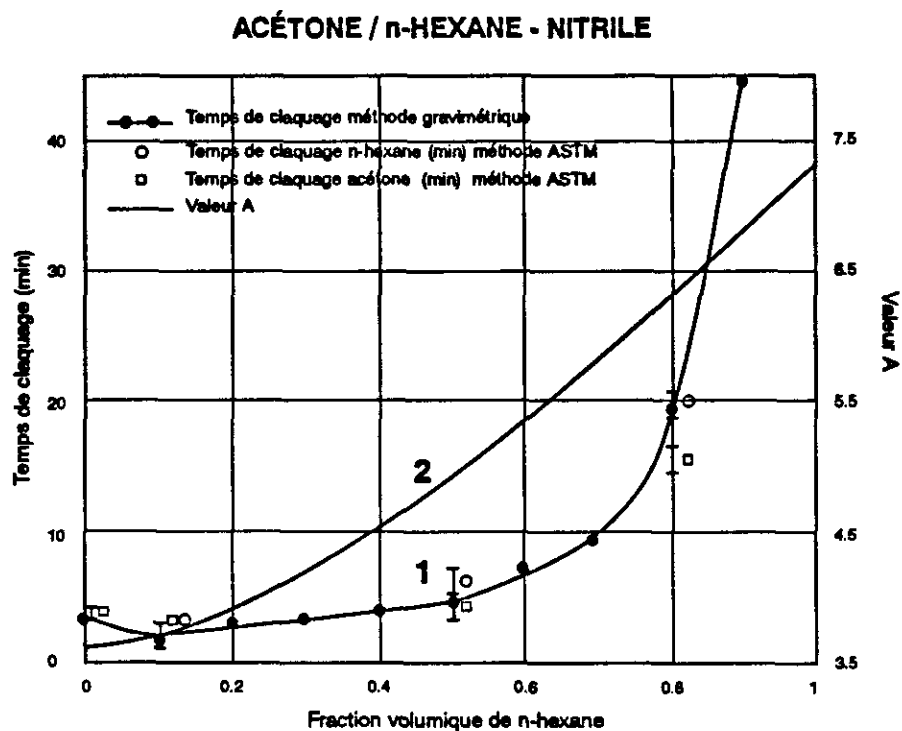


Figure 9. Temps de claquage mesurés par les méthodes ASTM et gravimétrique (courbe 1) et facteur de dissimilarité A (courbe 2) aux différentes compositions du mélange. Les barres représentent le temps de claquage mesuré (partie supérieure) et le temps de claquage rapporté (partie inférieure) tel que décrit dans la norme ASTM F-739.

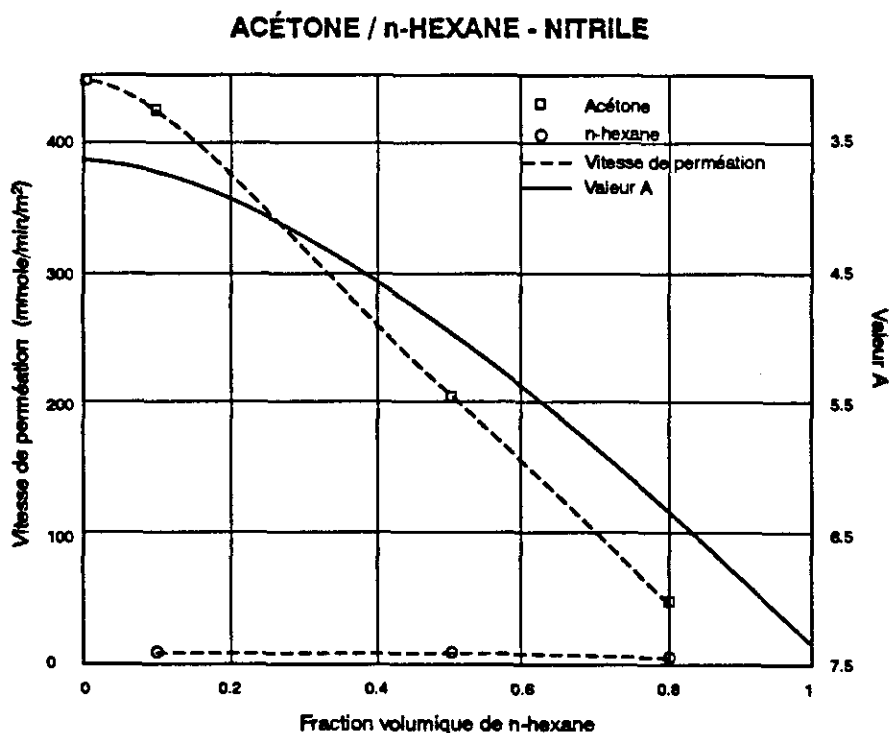


Figure 10. Vitesses de perméation mesurées par la méthode ASTM (courbes en lignes pointillées) et facteur de dissimilarité A décroissant (ligne pleine) aux différentes compositions du mélange.

Concentration des solvants aux parois externe et interne du matériau. Les concentrations relatives de solvants aux parois externe et interne du nitrile sont présentées au tableau 8.

Tableau 8. Concentration relative des solvants aux parois externe et interne du nitrile

ACÉTONE/n-HEXANE - NITRILE		
Fraction volumique (A) acétone / n-hexane	Fraction volumique (B) acétone / n-hexane	σ_A
0,90 / 0,10	0,90 / 0,10	1,0
0,50 / 0,50	0,88 / 0,12	7,3
0,20 / 0,80	0,86 / 0,14	24,6

A = fraction volumique des solvants à la paroi externe du matériau

B = fraction volumique des solvants à la paroi interne du matériau

σ_A = facteur de sélectivité du nitrile par rapport à l'acétone

Les résultats de ce tableau montrent que la concentration de l'acétone dans le mélange à la paroi interne du matériau est toujours plus élevée que celle du n-hexane. Ceci peut être expliqué par la différence de solubilité des solvants dans le nitrile. L'acétone est beaucoup plus soluble dans le matériau que le n-hexane. De ce fait, la diffusion de l'acétone à travers le matériau se fait de façon préférentielle. Par conséquent, le temps de claquage du mélange reste proche de la valeur de l'acétone pur, lorsque la fraction volumique du n-hexane varie entre 0 et 0,5, à l'encontre de ce qui est prédit par la théorie.

De plus, les résultats du tableau 8 démontrent que peu importe la composition du mélange à la paroi externe du matériau, la concentration relative des solvants à la paroi interne du matériau demeure approximativement la même.

Interprétation des résultats. Les valeurs du facteur de dissimilarité A suggèrent que la solubilité de l'acétone dans le nitrile serait élevée, alors que celle du n-hexane serait faible. Lorsque le mélange acétone/n-hexane est mis en contact avec la surface externe du matériau, l'acétone pénétrerait facilement le matériau mais non le n-hexane. L'acétone, à cause de sa bonne solubilité dans le nitrile, gonfle le matériau ce qui résulte en la formation des «trous» ou l'agrandissement de ceux qui existent déjà dans le polymère. La taille de ces trous est suffisante pour laisser passer l'acétone mais insuffisante pour permettre le passage facile du n-hexane à cause du volume molaire de celui-ci. Ceci explique que la vitesse de passage du n-hexane demeure toujours très faible, à n'importe quelle composition du mélange. Le nitrile agit comme une membrane sélective.

3.3.4. Système : *toluène/n-hexane* - nitrile

La prédiction qualitative. Les calculs théoriques pour le système toluène/n-hexane - nitrile indiquent que les valeurs du facteur de dissimilarité A pour l'interaction solvant - nitrile sont d'environ 5,2 pour toluène-nitrile et d'environ 7,3 pour n-hexane-nitrile ($\Delta A = 2,1$). Ceci suggère que la résistance du nitrile au toluène serait plus faible que celle au n-hexane. En ce qui concerne l'interaction entre le mélange de solvants et le nitrile, les valeurs A augmentent régulièrement lorsque la concentration du n-hexane augmente, par conséquent, la résistance du nitrile au mélange de solvants augmenterait avec la concentration du n-hexane.

Le temps de claquage. Avec le système toluène/n-hexane, aucune dégradation n'a été observée ni avec les produits purs, ni avec le mélange. La figure 11 montre que le temps de claquage avec le toluène pur est de 15 minutes, alors que pour le n-hexane pur il est de plus de 4 heures. Le fait que le nitrile est plus résistant au n-hexane qu'au toluène est prédit par la théorie. Avec le mélange de solvants, le temps de claquage augmente jusqu'à près de 60 minutes lorsque la concentration du n-hexane dans le mélange est de 50 % en volume. Ceci est en accord avec la prédiction théorique. Aucun test de perméation n'a été réalisé à des concentrations de n-hexane plus élevées car les temps de claquage deviennent trop élevés.

La vitesse de perméation. La figure 12 montre que la vitesse de perméation du toluène décroît d'une façon régulière avec l'augmentation de la concentration du n-hexane, tel que prédit par la théorie. En ce qui concerne le n-hexane, la vitesse de perméation est très faible et elle demeure constante indépendamment de la composition du mélange.

Concentration des solvants aux parois externe et interne du matériau. Les concentrations relatives des solvants aux parois externe et interne du nitrile sont présentées au tableau 9. Les résultats de ce tableau démontrent que la composition du mélange à la paroi interne du matériau est plus riche en toluène que celle en contact avec la paroi externe. La solubilité du toluène dans le nitrile étant plus élevée que la solubilité du n-hexane dans le nitrile, la diffusion du toluène à travers le matériau se fait d'une façon préférentielle.

Tableau 9. Concentration relative des solvants aux parois externe et interne du nitrile

TOLUÈNE/n-HEXANE - NITRILE		
Fraction volumique (A) toluène / n-hexane	Fraction volumique (B) toluène / n-hexane	α_T
0,90 / 0,10	0,94 / 0,06	1,7
0,60 / 0,40	0,86 / 0,14	4,1
0,50 / 0,50	0,81 / 0,19	4,3

A = fraction volumique des solvants à la paroi externe du matériau

B = fraction volumique des solvants à la paroi interne du matériau

α_T = facteur de sélectivité du nitrile par rapport au toluène

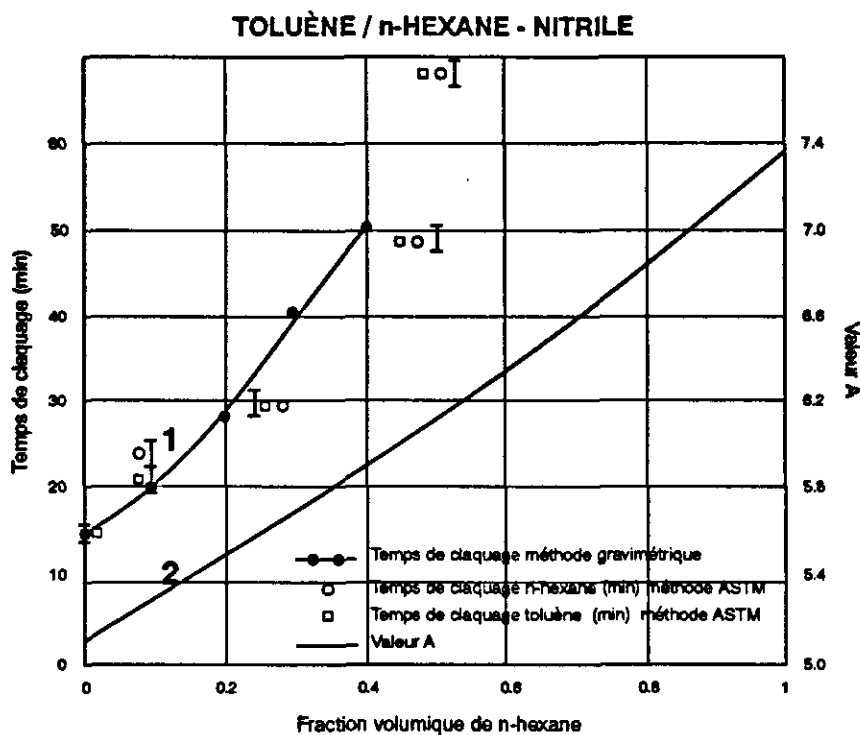


Figure 11. Temps de claquage mesurés par les méthodes ASTM et gravimétrique (courbe 1) et facteur de dissimilarité A (courbe 2) aux différentes compositions du mélange. Les barres représentent le temps de claquage mesuré (partie supérieure) et le temps de claquage rapporté (partie inférieure) tel que décrit dans la norme ASTM F-739.

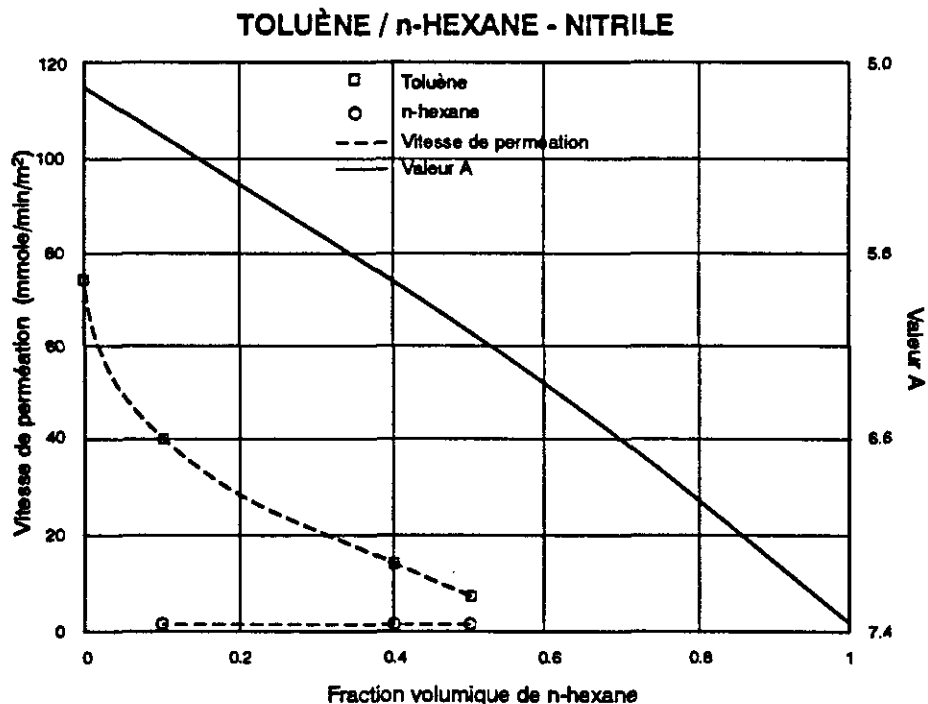


Figure 12. Vitesses de perméation mesurées par la méthode ASTM (courbes en lignes pointillées) et facteur de dissimilarité A décroissant (courbe en ligne pleine) aux différentes compositions du mélange.

Interprétation des résultats. Dans le système toluène/n-hexane - nitrile le matériau a une résistance moyenne au toluène et une très bonne résistance au n-hexane. La théorie des solubilités prédit que le toluène est beaucoup plus soluble que le n-hexane dans le nitrile. Pour cette raison, le mélange à l'intérieur du matériau sera toujours plus concentré en toluène que le mélange en contact avec la paroi externe du matériau. Ceci est démontré par les résultats présentés au tableau 9.

En ce qui concerne les vitesses de perméation, celle du toluène décroît lorsque sa concentration dans le mélange diminue, comme prédit par la loi de Fick. La vitesse de perméation du n-hexane est très faible et elle demeure constante, indépendamment de la composition du mélange. Ceci peut être dû à la faible solubilité du n-hexane dans le nitrile, d'une part, et par le plus grand volume molaire du n-hexane (130,5 cm³/mole) par rapport au toluène (106,4 cm³/mole), d'autre part. Néanmoins, la diffusion des deux solvants à travers le nitrile est une conséquence du gonflement du matériau provoqué par la solubilisation du toluène dans le matériau.

3.3.5. Système ; *méthanol/n-hexane* - néoprène

La prédiction qualitative. Le facteur de dissimilarité calculé de A pour l'interaction méthanol-néoprène est d'environ 10,3 et l'interaction n-hexane - néoprène est d'environ 5,4 ($\Delta A = 4,9$). Ceci suggère que le néoprène serait beaucoup moins résistant au n-hexane qu'au méthanol. En ce qui concerne le mélange de solvants, la valeur A décroît lorsque la concentration de n-hexane augmente, pour atteindre sa valeur minimale lorsque la fraction volumique de n-hexane est de 0,7.

Le temps de claquage. Dans le mélange méthanol/n-hexane, il existe une région d'immiscibilité lorsque la fraction volumique du n-hexane varie entre environ 0,4 et 0,85. Pour cette raison, il n'est pas possible de réaliser des tests de perméation à ces compositions du mélange.

La figure 13 montre que les temps de claquage obtenus avec la méthode gravimétrique sont beaucoup plus élevés que ceux obtenus avec la méthode ASTM. Cette différence devient moins importante lorsque la concentration du n-hexane augmente, provoquant une diminution dans le temps de claquage (voir section 3.1, page 11, pour plus de détails). Malgré cela, les résultats montrent que la résistance du néoprène décroît, lorsque la concentration du n-hexane dans le mélange augmente. Ceci est en accord avec le calcul théorique qui prédit que le néoprène est moins résistant au mélange de solvants qu'au méthanol pur. En ce qui concerne les solvants purs, les résultats montrent que le néoprène est moins résistant au n-hexane, tel que prédit par la théorie. Le temps de claquage pour le n-hexane est d'environ 10 minutes et d'environ 32 minutes pour le méthanol.

La vitesse de perméation. La figure 14 montre que la vitesse de perméation du méthanol dans le mélange est plus élevée que celle du méthanol pur. Cette vitesse de perméation croît régulièrement avec la concentration du n-hexane, tel que prédit par la théorie des solubilités. En ce qui concerne la vitesse de perméation du n-hexane, elle croît d'une façon linéaire avec l'augmentation de la concentration du n-hexane dans le mélange.

Concentration des solvants aux parois externe et interne du matériau. Le tableau 10 présente les concentrations relatives des solvants aux parois interne et externe du nitrile. Ces résultats montrent que la composition du mélange à la paroi interne du matériau est toujours plus riche en n-hexane par rapport à la composition du mélange en contact avec la paroi externe du matériau. Ceci est dû à la plus grande solubilité du n-hexane dans le nitrile que celle du méthanol.

Tableau 10. Concentration relative des solvants aux parois externe et interne du nitrile

MÉTHANOL/n-HEXANE - NÉOPRÈNE		
Fraction volumique de A méthanol / n-hexane	Fraction volumique de B méthanol / n-hexane	α_M
0,90 / 0,10	0,22 / 0,78	0,03
0,70 / 0,30	0,30 / 0,70	0,18
0,05 / 0,95	0,29 / 0,71	7,80

A = fraction volumique des solvants à la paroi externe du matériau

B = fraction volumique des solvants à la paroi interne du matériau

α_M = facteur de sélectivité du néoprène par rapport au méthanol

Les résultats de ce tableau démontrent que la concentration relative des solvants qui traversent le matériau varie peu, malgré le fait que la composition du mélange en contact avec la paroi externe change beaucoup. Il est intéressant de remarquer que la composition du mélange de solvants qui traverse le matériau se rapproche de celle à laquelle la valeur A est au minimum, tel que prédit par la théorie des solubilités. En effet, le minimum de la valeur théorique A se trouve à une fraction volumique du mélange d'environ 0,30/0,70 pour méthanol/n-hexane.

Interprétation des résultats. Le néoprène a une bonne résistance au méthanol et une faible résistance au n-hexane. Malgré le fait que la solubilité du méthanol dans le polymère est très faible, ce solvant peut diffuser à travers le matériau à cause de son petit volume moléculaire. Lorsque le n-hexane est dans la solution, il provoque le gonflement du matériau (conséquemment les trous dans le polymère deviennent plus grands), ce qui fait que pour le méthanol, la vitesse de perméation augmente et le temps de claquage diminue. La vitesse de perméation du n-hexane ne change pratiquement pas, à cause de son grand volume moléculaire.

Lorsque la concentration du n-hexane dans le mélange augmente, la vitesse de perméation du méthanol augmente, à cause du gonflement du matériau. Ceci va à l'encontre de ce qui est prédit par la première loi de Fick, car si la concentration du méthanol dans le mélange décroît, la vitesse de perméation devrait diminuer proportionnellement.

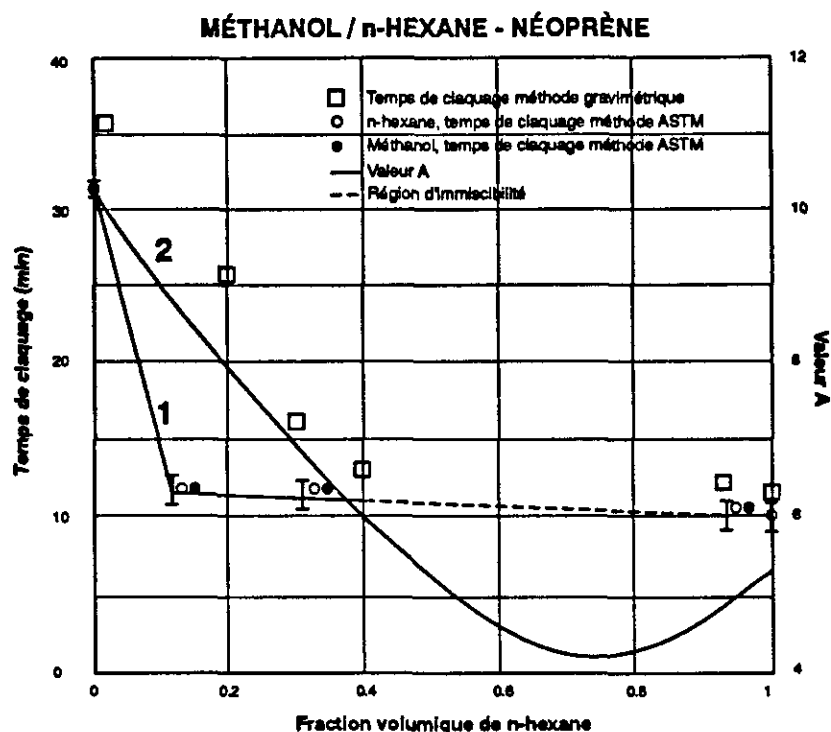


Figure 13. Temps de claquage mesurés par les méthodes ASTM et gravimétrique (courbe 1) et facteur de dissimilarité A (courbe 2) aux différentes compositions du mélange. Les barres représentent le temps de claquage mesuré (partie supérieure) et le temps de claquage rapporté (partie inférieure) tel que décrit dans la norme ASTM F-739.

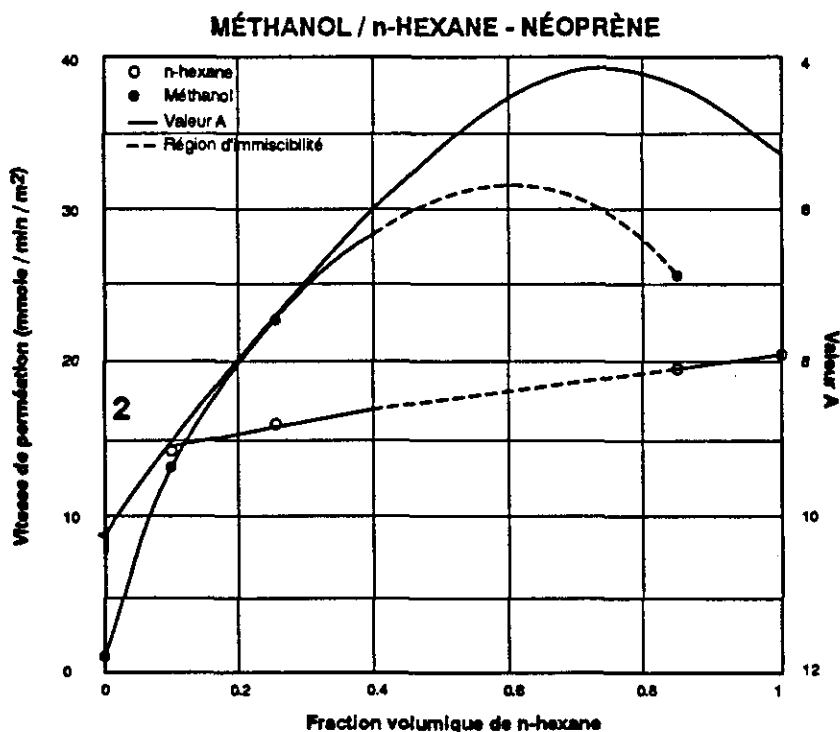


Figure 14. Vitesses de perméation mesurées par la méthode ASTM (courbe 1) et facteur de dissimilarité A décroissant (courbe 2) aux différentes compositions du mélange.

3.3.6. Système : *éthanol/n-hexane* - néoprène

La prédiction qualitative. Dans le cas des interactions entre les solvants purs et le néoprène, les valeurs du facteur de dissimilarité A sont d'environ 8,2 pour éthanol-néoprène et 5,4 pour n-hexane-néoprène ($\Delta A = 2,8$). Ces données indiquent que le néoprène est moins résistant au n-hexane qu'à l'éthanol. En ce qui concerne le mélange de solvants, les valeurs A suggèrent une diminution très marquée de la résistance du néoprène au mélange par rapport à l'éthanol pur. La résistance minimale devrait avoir lieu lorsque la fraction volumique du n-hexane est d'environ 0,70.

Le temps de claquage. La figure 15 montre que le claquage pour l'éthanol pur est d'environ 48 minutes alors que celui du n-hexane est d'environ 11 minutes. Le fait que le néoprène soit plus résistant à l'éthanol qu'au n-hexane est en accord avec la prédiction théorique. Dans le cas des mélanges, le claquage des deux solvants se produit toujours en même temps. Le temps de claquage décroît rapidement lorsque la concentration du n-hexane augmente. Le minimum du temps de claquage est de 10 minutes lorsque la fraction volumique de n-hexane est d'environ 0,65. Aucun changement dans le temps de claquage n'est observé lorsque la fraction volumique du n-hexane varie entre 0,65 et le n-hexane pur. La diminution du temps de claquage avec l'augmentation de la concentration du n-hexane dans le mélange est prédite par la théorie.

La vitesse de perméation. La figure 16 montre que la vitesse de perméation du n-hexane est toujours plus élevée que celle de l'éthanol. La vitesse de perméation du n-hexane augmente lorsque sa concentration dans le mélange augmente. Cependant, il faut noter que même s'il y a des changements dans la vitesse de perméation du n-hexane aux différentes compositions du mélange, celle-ci reste très faible.

La théorie prédit qu'il y aurait un minimum dans la résistance du néoprène au mélange de solvants lorsque la fraction molaire du n-hexane est d'environ 0,65. Ce minimum n'est observable ni dans le temps de claquage ni dans la vitesse de perméation des solvants.

La concentration des solvants aux parois externe et interne du matériau. Les résultats de la composition relative des solvants à la paroi interne et externe du néoprène sont présentés au tableau 11. Les résultats de ce tableau démontrent que la composition du mélange à la paroi interne du matériau est plus riche en n-hexane, indépendamment de la composition du mélange en contact avec la paroi externe du matériau.

Tableau 11. Concentration relative des solvants aux parois externe et interne du néoprène

ÉTHANOL/n-HEXANE - NÉOPRÈNE		
Fraction volumique de A éthanol / n-hexane	Fraction volumique de B éthanol / n-hexane	α_E
0,08 / 0,92	0,10 / 0,90	0,13
0,38 / 0,62	0,10 / 0,90	0,18
0,50 / 0,50	0,10 / 0,90	0,11
0,65 / 0,35	0,10 / 0,90	0,06

- A = fraction volumique des solvants à la paroi externe du matériau
 B = fraction volumique des solvants à la paroi interne du matériau
 α_E = facteur de sélectivité du néoprène par rapport à l'éthanol

Les résultats de ce tableau démontrent, de plus, que le rapport des concentrations du mélange éthanol /n-hexane qui traverse le matériau est toujours 0,10/0,90, alors que la composition du mélange en contact avec la paroi externe du matériau varie entre 0,08/0,92 et 0,65/0,35 . Ceci est fondamentalement dû à la différence des solubilités de l'éthanol (faible) et du n-hexane (élevée) dans le néoprène. Le n-hexane gonfle le matériau et permet la perméation des deux solvants. Une des conséquences de cela, est que le temps de claquage décroît plus rapidement que prédit qualitativement par la théorie des solubilités, lorsque la concentration du n-hexane dans le mélange augmente.

Interprétation. La solubilité du n-hexane dans le néoprène est beaucoup plus grande que celle de l'éthanol. De ce fait, la diffusion du n-hexane à travers le matériau se fait de façon préférentielle et conséquemment, la composition du mélange à l'intérieur du matériau sera plus riche dans ce solvant que celle qui est en contact avec la surface externe du matériau.

Concernant les vitesses de perméation :

- la vitesse du n-hexane est plus élevée que celle de l'éthanol. Ceci est en accord avec le fait que le n-hexane est plus soluble dans le néoprène que l'éthanol, mais va à l'encontre de l'effet de la taille des molécules lors de la perméation des solvants;
- la vitesse de perméation des deux solvants augmente lorsque la concentration du n-hexane augmente. Ceci est en accord avec l'effet de solubilité car une plus grande concentration du n-hexane augmente le gonflement du matériau, mais va à l'encontre de la loi de Fick qui prédit une diminution de la vitesse de perméation de l'éthanol avec la diminution de sa concentration dans le mélange.

La théorie des solubilités prédit que la valeur du facteur de dissimilarité A pour l'interaction mélange des solvants-néoprène décroît par rapport aux valeurs de l'interaction solvants purs-matériau. Le maximum de solubilité des solvants dans le néoprène (valeur minimum A) est atteint lorsque la composition du mélange serait d'environ 0,30/0,70 pour méthanol/n-hexane. La composition de solvants qui traversent le matériau est 0,10/0,90, ce qui ne correspond pas au maximum de solubilité prédit par la théorie des solubilités.

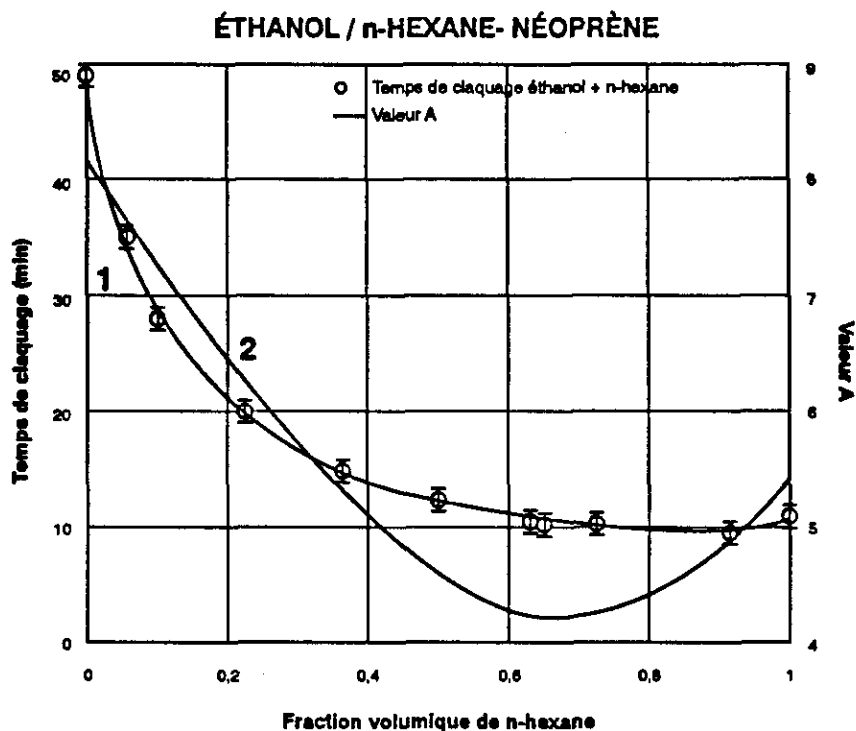


Figure 15. Temps de claquage mesurés par la méthode ASTM (courbe 1) et facteur de dissimilarité A (courbe 2) aux différentes compositions du mélange. Les barres représentent le temps de claquage mesuré (partie supérieure) et le temps de claquage rapporté (partie inférieure) tel que décrit dans la norme ASTM F-739.

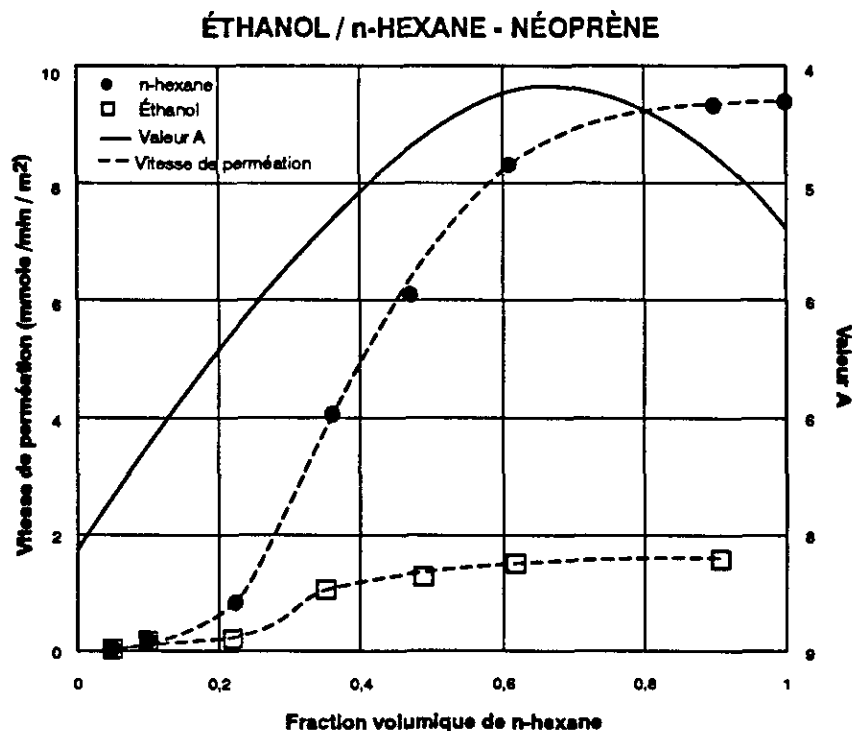


Figure 16. Vitesses de perméation mesurées par la méthode ASTM (courbes en lignes pointillées) et facteur de dissimilarité A décroissant (courbe en ligne pleine) aux différentes compositions du mélange.

Il est donc difficile de tirer des conclusions sur l'interprétation théorique du fait que la composition du mélange qui traverse le matériau soit toujours la même. Nous devons rappeler que les paramètres de solubilité du néoprène utilisés pour les calculs théoriques ont été empruntés à la littérature¹¹ et ne correspondent pas au matériau utilisé pour cette étude. Cependant, il est clair que la grande solubilité du n-hexane dans le matériau est déterminante dans la perméation des solvants. Le néoprène agit comme une membrane sélective en laissant passer le solvant le plus soluble, soit le n-hexane, en plus grande proportion et cela, indépendamment de la composition du mélange à la paroi externe du matériau. Le fait que la fraction volumique de l'éthanol qui traverse le matériau soit plus faible que celle du méthanol dans le système précédent, pourrait être expliqué par le plus grand volume molaire de l'éthanol.

Résumé pour le groupe II

Pour les systèmes du groupe II, la perméation des solvants est fondamentalement due à la plus grande solubilité d'un des solvants du mélange dans le matériau. La solubilisation d'un des solvants provoque le gonflement du matériau et conséquemment permet le passage de l'autre solvant. Le matériau de protection se comporte comme une membrane sélective en permettant la diffusion d'un mélange des solvants qui est enrichi avec le solvant le plus soluble dans le polymère. La théorie des solubilités permet de prédire le comportement des matériaux de gants exposés à des mélanges de solvants.

Groupe III. Dans ce groupe, se trouvent des systèmes dont la résistance du matériau aux deux solvants du mélange est bonne ou très bonne. Les systèmes méthanol / n-hexane - nitrile et éthanol / n-hexane - nitrile ont été classés dans ce groupe. La perméation des solvants pour ces systèmes a été évaluée seulement avec la méthode ASTM, à cause de la faible sensibilité de la méthode gravimétrique.

3.3.7. Système : *méthanol/n-hexane* - nitrile

La prédiction qualitative. Le facteur de dissimilarité A calculé pour l'interaction méthanol - nitrile est d'environ 8,8 et pour n-hexane - nitrile d'environ 7,3. Même si la différence des valeurs A est faible ($\Delta A = 1,5$), ces valeurs suggèrent que le nitrile serait plus résistant au méthanol qu'au n-hexane. En ce qui concerne les interactions mélange de solvants-matériau, les valeurs A suggèrent une diminution de la résistance du nitrile lorsque la concentration du n-hexane augmente. La résistance du nitrile au mélange serait à son minimum lorsque la fraction volumique de n-hexane est d'environ 0,55. À cette composition du mélange, la valeur A , soit la distance entre les coordonnées des paramètres de solubilité du mélange et le centre du polymère (figure 1) est à son minimum.

Le temps de claquage. La figure 17 montre que le claquage du n-hexane pur n'est pas détecté dans un test de perméation de 4 heures alors que le méthanol pur est détecté à environ 40 minutes. Ceci n'est pas en accord avec la prédiction théorique qui suggère que le nitrile est plus résistant au méthanol qu'au n-hexane. Il est probable que dans ce cas, le volume des molécules joue un rôle dans la perméation des solvants^{13,18}. En effet, le volume molaire du méthanol est d'environ 40,5 cm³/mole alors que celui du n-hexane est d'environ 130,5 cm³/mole à température ambiante. Le volume du méthanol étant beaucoup plus petit que celui du n-hexane, il peut diffuser plus facilement à travers la membrane de protection¹³.

Dans le cas du mélange, le claquage du méthanol et du n-hexane se produit avec une différence de 20 minutes, le claquage du méthanol se produisant toujours le premier. De plus, le temps de claquage pour les deux solvants est plus court que celui du solvant pur. Ceci indique que la résistance du nitrile aux mélanges de solvants est plus faible que la résistance aux solvants purs, ce qui est prédit par la théorie.

La vitesse de perméation. La figure 18 montre que la vitesse de perméation du méthanol augmente lorsque la concentration du n-hexane dans le mélange augmente. Le maximum de la vitesse de perméation est atteint à une fraction volumique de n-hexane d'environ 0,25. Ceci démontre qu'il y a une diminution de la résistance du matériau au mélange de solvants, ce qui est en accord avec la prédiction théorique. En ce qui concerne le n-hexane, sa vitesse de perméation demeure très basse et pratiquement constante à environ 60 mmole/min/m².

Concentration des solvants aux parois externe et interne du matériau. Le tableau 12 présente les résultats de la composition relative des solvants à la paroi externe et interne du nitrile. Ce tableau montre que la composition du mélange méthanol/n-hexane à la paroi interne du matériau est, dans la plupart des cas, d'environ 0,50, indépendamment de la composition du mélange en contact avec la paroi externe du matériau.

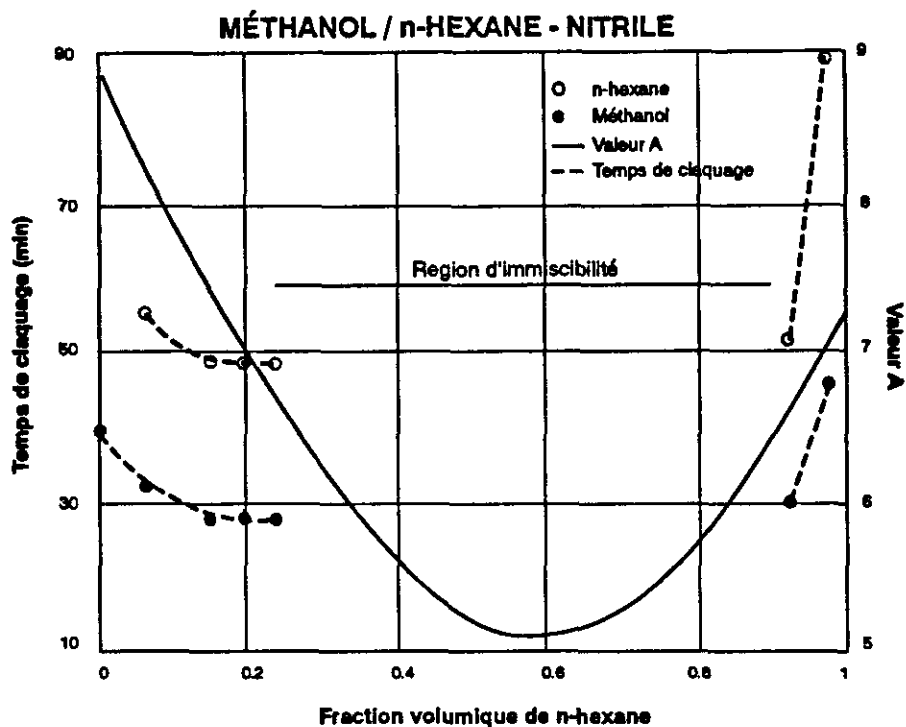


Figure 17. Temps de claquage mesurés par la méthode ASTM (courbes en lignes pointillées) et facteur de dissimilarité A (courbe en ligne pleine) aux différentes compositions du mélange.

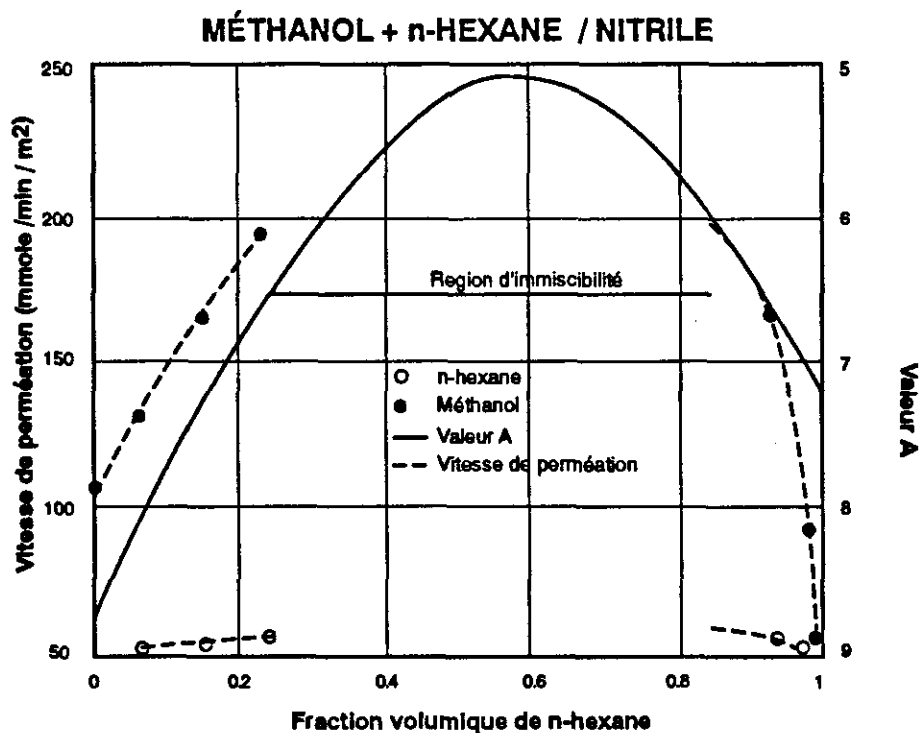


Figure 18. Vitesses de perméation mesurées par la méthode ASTM (courbes en lignes pointillées) et facteur de dissimilarité A décroissant (courbe en ligne pleine) aux différentes compositions du mélange.

Tableau 12. Concentration relative des solvants aux parois externe et interne du nitrile

MÉTHANOL/n-HEXANE - NITRILE		
Fraction volumique (A) méthanol / n-hexane	Fraction volumique (B) méthanol / n-hexane	α_M
0,94 / 0,06	0,47 / 0,53	0,05
0,85 / 0,15	0,50 / 0,50	0,18
0,75 / 0,25	0,51 / 0,49	0,33
0,07 / 0,93	0,50 / 0,50	13,3
0,03 / 0,97	0,35 / 0,65	17,4

- A = fraction volumique des solvants à la paroi externe du matériau
 B = fraction volumique des solvants à la paroi interne du matériau
 α_M = facteur de sélectivité du nitrile par rapport au méthanol

Les figures 17 et 18 montrent que d'un point de vue théorique, le maximum de solubilité des solvants dans le nitrile se trouve lorsque que la composition du mélange serait d'environ 0,45/0,55 de méthanol/n-hexane. Le méthanol et le n-hexane sont insolubles à cette composition du mélange. Néanmoins, il est intéressant de constater que la composition des vapeurs à la paroi interne du matériau, soit environ 0,50/0,50 méthanol/n-hexane, se rapproche de la composition du mélange des solvants au minimum de la valeur A.

Interprétation des résultats. Dans le cas du système *méthanol/n-hexane*- nitrile, la théorie prédit que la solubilité des solvants dans le polymère, est plus grande avec le mélange qu'avec les solvants purs. Ceci justifie donc, la diminution du temps de claquage et l'augmentation de la vitesse de perméation avec le mélange de solvants.

En ce qui concerne la vitesse de perméation du méthanol, celle-ci augmente lorsque sa concentration dans le mélange décroît. Ce comportement est non fickéen. La perméation des solvants est fondamentalement dépendante de la solubilité des solvants dans le nitrile.

3.3.8. Système ; *éthanol/n-hexane* - nitrile

La prédiction qualitative. Les facteurs de dissimilarité A calculés pour les interactions solvant-matériau sont très rapprochés, étant 7,4 pour n-hexane-nitrile et 7,3 pour éthanol-nitrile. Dans ce cas, il n'y aurait pas de différence prévisible de la résistance du matériau aux solvants purs. En ce qui concerne le mélange éthanol/n-hexane, les valeurs de A suggèrent une diminution de la résistance du nitrile par rapport aux solvants purs. La résistance minimale au mélange se trouverait à une fraction volumique de n-hexane de 0,5.

Le temps de claquage. La figure 19 montre que le nitrile est très résistant aux deux solvants, le temps de claquage étant d'environ 4 heures pour l'éthanol et non détecté pour le n-hexane dans la même période de temps. Lorsque les deux solvants sont dans la solution, le temps de claquage décroît pour atteindre un minimum d'environ 140 minutes pour l'éthanol et de 155 minutes pour le n-hexane,

lorsque la fraction volumique du n-hexane se situe entre 0,4 et 0,6. Comme il a été observé dans le système méthanol/n-hexane-nitrile, le claquage de l'éthanol et du n-hexane ne se produit pas en même temps, le claquage de l'éthanol se produisant toujours le premier. La diminution de la résistance du nitrile au mélange de solvants est prédite par la théorie.

La vitesse de perméation. La figure 20 montre que la vitesse de perméation de l'éthanol augmente avec la concentration du n-hexane. Le maximum de la vitesse de perméation est atteint lorsque la fraction volumique du n-hexane est d'environ 0,3. Cette vitesse diminue ensuite à des concentrations du n-hexane plus élevées. En ce qui concerne la vitesse de perméation du n-hexane, elle est beaucoup plus faible que la vitesse de perméation de l'éthanol. L'augmentation de la vitesse de perméation avec le mélange de solvants est prédite par la théorie.

Concentration des solvants aux parois externe et interne du matériau. Le tableau 13 présente les résultats des compositions des solvants à la paroi externe et interne du nitrile. Les résultats de ce tableau démontrent qu'à la paroi interne du matériau, la fraction volumique de l'éthanol est plus élevée que celle du n-hexane et demeure relativement constante, indépendamment de la composition du mélange des solvants à la paroi externe du matériau.

Tableau 13. Concentration relative des solvants à la paroi externe et interne du nitrile

ÉTHANOL/n-HEXANE - NITRILE		
Fraction volumique (A) éthanol / n-hexane	Fraction volumique (B) éthanol / n-hexane	α_e
0,72 / 0,28	0,72 / 0,28	1
0,60 / 0,40	0,65 / 0,35	1,2
0,28 / 0,72	0,59 / 0,41	3,7
0,17 / 0,83	0,60 / 0,40	7,3
0,05 / 0,95	0,60 / 0,40	28,5

- A = fraction volumique des solvants à la paroi externe du matériau
 B = fraction volumique des solvants à la paroi interne du matériau
 α_e = facteur de sélectivité du nitrile par rapport à l'éthanol

Les figures 19 et 20 montrent que le maximum de solubilité (ou le minimum de la valeur A) du mélange de solvants dans le nitrile se trouve alors que la composition du mélange est à environ 0,50/0,50 d'éthanol/n-hexane. D'autre part, le tableau 13 montre que la composition de solvants qui traversent le matériau s'établit à une fraction volumique d'environ 0,6/0,4 d'éthanol/n-hexane, ce qui est proche de la valeur du maximum de solubilité.

Interprétation des résultats. Il est surprenant de constater que la vitesse de perméation de l'éthanol est plus élevée que celle du méthanol, malgré le fait que son volume moléculaire est plus grand. Ceci suggère que l'effet de solubilité sur la perméation des solvants serait plus important que le volume des molécules. En effet, l'éthanol est plus soluble que le méthanol dans le nitrile.

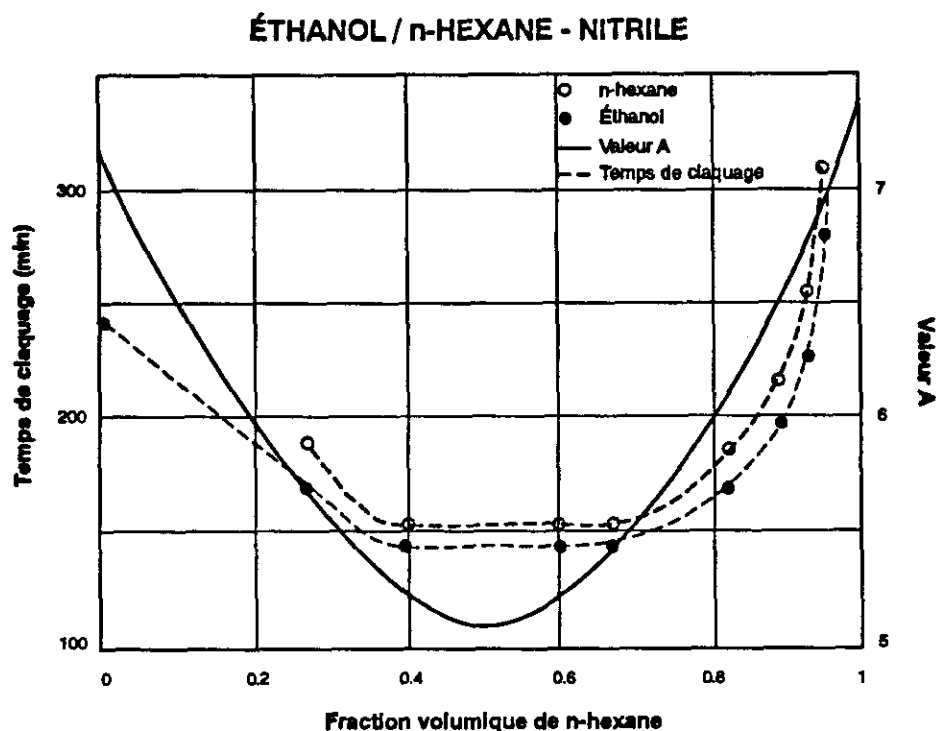


Figure 19. Temps de claquage mesurés par la méthode ASTM (courbes en lignes pointillées) et facteur de dissimilarité A (courbe en ligne pleine) aux différentes compositions du mélange.

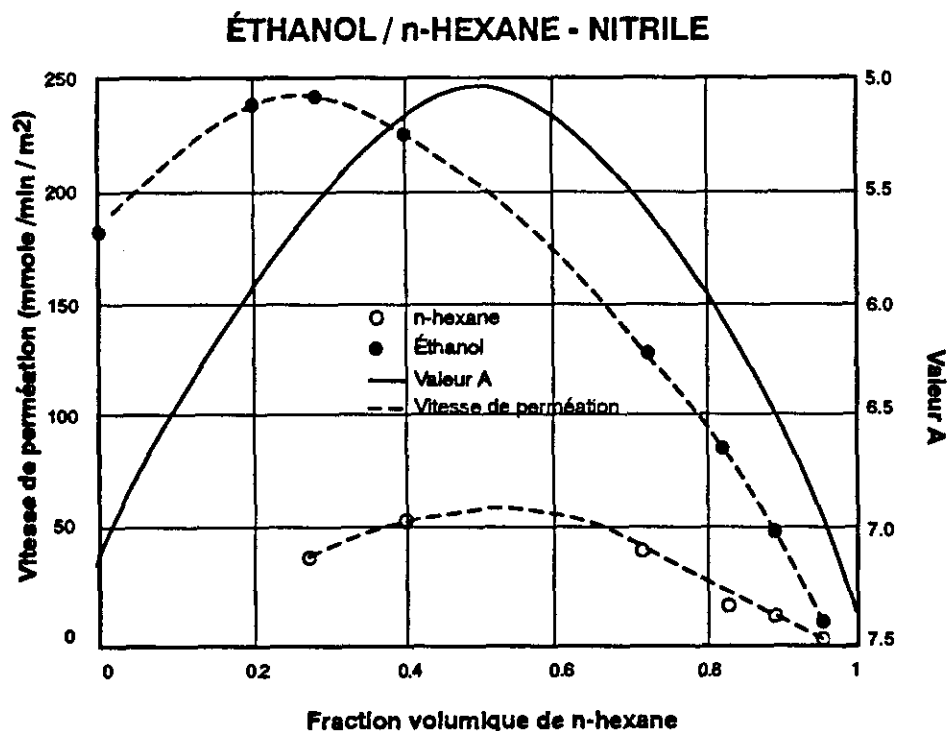


Figure 20. Vitesses de perméation mesurées par la méthode ASTM (courbes en lignes pointillées) et facteur de dissimilarité A (courbe en ligne pleine) aux différentes compositions du mélange.

En ce qui concerne le mélange des solvants, le claquage de l'éthanol se produit toujours le premier bien que sa vitesse de perméation soit plus élevée que celle du n-hexane. Ceci est dû au fait que le volume de la molécule d'éthanol qui est plus petit que celui du n-hexane.

En ce qui concerne la solubilité du mélange de solvants dans le polymère, celle-ci augmente, ce qui fait augmenter la taille des trous dans le matériau. Cependant, compte tenu du fait que la solubilité de l'éthanol et du n-hexane dans le nitrile sont équivalents, l'augmentation de la solubilité ne peut être due qu'à la contribution des deux solvants aux paramètres de solubilités. Conséquemment, le temps de claquage décroît et la vitesse de perméation augmente. Finalement, les résultats expérimentaux démontrent que la vitesse de perméation des solvants n'évolue pas de la manière prédite par la première loi de Fick. Par exemple, la vitesse de perméation de l'éthanol augmente lorsque sa concentration dans le mélange diminue, lorsque la composition du mélange varie entre l'éthanol pur et une fraction volumique du n-hexane d'environ 0,3 (voir figure 20).

Résumé du groupe III

La résistance du nitrile aux mélanges méthanol/n-hexane ou éthanol/n-hexane décroît par rapport à sa résistance aux solvants purs. Cependant, la diminution de la résistance est beaucoup moins importante que celle observée dans les cas des systèmes I et II. Pour chacun des solvants, le temps de claquage décroît et la vitesse de perméation augmente par rapport aux valeurs des solvants purs. La composition du mélange qui traverse le matériau est enrichie avec le solvant le plus soluble dans le polymère. La diminution de la résistance du nitrile aux mélanges de solvants est qualitativement prédite par la théorie des solubilités des polymères.

4. CONCLUSION

Dans cette étude, nous avons évalué la résistance du néoprène et du nitrile, les matériaux les plus utilisés dans la fabrication de gants de protection, à des solvants purs et des mélanges de solvants. De plus, les limites de l'utilisation de la méthode gravimétrique avec la cellule de perméation conique, développée dans le cadre de ce projet pour évaluer la résistance des gants de protection en milieu de travail, a été caractérisée avec des mélanges de solvants. Finalement, nous avons étudié l'applicabilité de la théorie des solubilités de polymères pour prédire la résistance des gants de protection aux solvants purs et aux mélanges de solvants.

Les résultats de l'étude démontrent que :

1. La résistance des gants de protection peut être fortement diminuée par l'action des mélanges de solvants. En effet, lorsqu'un des solvants du mélange est très soluble dans le matériau, ce solvant va provoquer ou accélérer la perméation de l'autre solvant, peu importe la composition du mélange. De ce fait, les informations provenant des bases de données et des chartes de perméation des fabricants ne servent que de *guide* pour la sélection des matériaux de protection. Ces informations ne sont pas valables pour les mélanges de solvants ou les solutions «industrielles».
2. La méthode gravimétrique est bonne, lorsque les temps de claquage sont inférieurs à 20 minutes et que les vitesses de perméation sont élevées. Dans ce cas, les résultats obtenus par la méthode gravimétrique et par la méthode normalisée ASTM sont équivalents. Cependant, la

différence entre les résultats obtenus par les deux méthodes peut devenir très importante lorsque le temps de claquage mesuré par la méthode ASTM est plus grand que 20 minutes et que la vitesse de perméation des solvants est faible.

3. La théorie des solubilités s'est avérée un bon outil pour prédire qualitativement la résistance d'un matériau à des solvants purs et à des mélanges de solvants. Il existe une bonne corrélation entre les résultats expérimentaux et les prédictions théoriques pour les solvants volatils avec une vitesse de perméation plus grande que 20 mmole/min/m². Cependant, il existe des déviations importantes lorsqu'ils s'agit des solvants peu volatils. Ces déviations sont causées fondamentalement par des problèmes techniques pour détecter le claquage du solvant. Ces problèmes sont dus à la faible concentration des vapeurs dans la chambre d'échantillonnage de la cellule de perméation. Dans ce cas, tant que des techniques adéquates pour évaluer la perméation des solvants peu volatils ne seront pas disponibles, la prédiction théorique de la résistance d'un matériau à un solvant ou à un mélange de solvants, demeure le meilleur outil pourvu que les paramètres de solubilité du matériau et des solvants soient disponibles.

Les valeurs des paramètres de solubilité tridimensionnels de Hansen, pour le néoprène et pour le nitrile, utilisées dans cette étude, ont été empruntées à la littérature¹¹. Pour obtenir de meilleures prédictions théoriques, il faudrait déterminer expérimentalement ces valeurs pour les matériaux des gants à utiliser.

La diminution de la résistance des gants aux mélanges de solvants peut être expliquée par la théorie de solubilités. Lorsqu'un des solvants est très soluble dans le polymère, le gonflement du matériau est très important et il n'agira plus comme barrière de protection. Par contre, si l'effet de solubilité est faible, l'effet de la taille des molécules des solvants devient important. Dans ce cas, les molécules de petite taille peuvent diffuser plus rapidement le matériau.

D'un point de vue pratique, les conclusions de cette étude peuvent se résumer de la façon suivante :

1. Pour les systèmes classés dans le groupe I, dans lesquels le matériau a une résistance faible aux deux solvants purs qui font partie du mélange, la résistance du matériau au mélange peut être diminuée davantage. Cette diminution peut être prédite par la théorie des solubilités.
2. Pour les systèmes classés dans le groupe II, dans lesquels le matériau a une très bonne résistance à un des produits chimiques (que nous appellerons solvant S1) et une résistance faible ou moyenne à l'autre solvant (que nous appellerons solvant S2), nous pouvons distinguer deux cas :
 - a) si le solvant S2 est très soluble dans le matériau, la résistance du matériau au mélange de produits chimiques sera fortement diminuée. Le solvant S2 va pénétrer préférentiellement le matériau, indépendamment de sa concentration dans le mélange et le temps de claquage pour le mélange sera beaucoup plus faible que celui du solvant S1 pur;
 - b) si le solvant S2 est moyennement soluble dans le matériau, la diffusion de ce solvant à travers le matériau se fera de façon préférentielle. Cependant, le temps de claquage des solvants sera diminué d'une façon moins importante que dans le cas a).

3. Pour les systèmes classés dans le groupe III, dans lesquels le matériau a une très bonne résistance aux deux solvants, la résistance du matériau au mélange peut diminuer. Cependant, cette diminution de la résistance sera relativement faible comparée aux cas des systèmes I et II. Cette diminution peut être prédite qualitativement par la théorie.

Recommandations pour le choix des gants de protection

- A. Lorsqu'il existe un risque de contact avec un mélange de solvants, vérifier le temps de claquage du gant pour chacun des solvants du mélange dans les bases des données existantes^{5,6}.

Si le temps de claquage d'au moins un des solvants est très court, ce produit peut pénétrer le matériau de façon préférentielle et la résistance du gant au mélange peut être fortement diminuée.

- B. Le meilleur gant de protection sera celui qui a une bonne résistance à tous les solvants du mélange. Cependant, la résistance du gant au mélange sera plus faible que celle aux solvants purs.
- C. Si l'information sur la résistance d'un des solvants est inexistante, des calculs théoriques permettraient de prédire qualitativement la résistance du gant au mélange de solvants. Cependant, si la composition du mélange de solvants n'est pas connue, des tests de perméation sont nécessaires.

RÉFÉRENCES

1. Chemical Protective Clothing, Volume 1., James S. Johnson and Kevin J. Anderson, Eds., American Industrial Hygiene Association, Akron, Ohio (1990).
2. American Society for Testing and Materials, «Resistance of Protective Clothing Materials to Permeation by Liquids or Gases Under Conditions of Continuous contact», Method F-739, ASTM, Philadelphia (1991).
3. Norme ISO 6529:1990. «Vêtements de protection - Protection contre les produits chimiques liquides - Détermination de la résistance des matériaux imperméables à l'air à la transmission de liquides».
4. LARA, J., ROBERGE, B., VELAZQUEZ, A. et NELISSE, H. «Évaluation de la résistance des gants aux agresseurs chimiques par mesures de perméabilité», Rapport de recherche, IRSST (1989).
5. CPCBase_®. «The Chemical Protective Clothing Data Base System», Arthur D. Little, Inc., Cambridge, MA (1991).
6. FORSBERG, K. «Chemical Protective Clothing Performance Index», Instant Reference Sources, Inc., Austin Texas, TX (1991).
7. LARA, J. et DE MERCHANT, J. «Développement d'une méthode gravimétrique pour évaluer la résistance des vêtements de protection aux produits chimiques volatils», Rapport de recherche, IRSST (1992).

8. HILDEBRAND, J.H. et SCOTT, R.L., «The Solubility of Non-Electrolytes», 3rd ed., Reinhold, New York (1949).
9. HANSEN, C.M., «The Universality of the Solubility Parameter», IEC Product Research and Development, 8:2-11 (1968).
10. HILDEBRAND, J.H., PRAUSNITZ, J.M. et SCOTT, R.L., «Regular and Related Solutions», Van Nostrand-Reinhold, Princeton, N.J. (1970)
11. PERKINS, J.L. et TIPPIT, A.D. «Use of Three-Dimensional Solubility Parameter to Predict Glove Permeation», Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 46, 455-459 (1985).
12. PERKINS, J.L. «Solvent-Polymer Interactions», Chemical Protective Clothing, James S. Johnson et Kevin J. Anderson Eds., American Industrial Hygiene Association, Akron, Ohio, Vol. 1, Chap. 4 (1990).
13. Polymer Permeability, J. Comyn, Ed., Elsevier Applied Science Publisher Ltd., New York, NY (1988).
14. RIDGE, M.C. et PERKINS, J.L. «Permeation of Solvent Mixtures Through Protective Clothing Materials», publié dans le livre «Performance of protective clothing»: Fourth volume, ASTM STP 1037, Perkins et Stull, Eds. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, p. 363-381 (1989).
15. BERENS, A.R. et HOPFENBERG, H.B. J. Memb. Sci., 10, 283 (1982).
16. LARA, J., DE MERCHANT, J. et KETELSON, H. «A comparative study of permeation tests: a cup test method vs the ASTM method, F-739», publié dans le livre «Performance of protective clothing»: Fourth volume, ASTM STP 1133, James P. McBriarty et Norman W. Henry. Eds. American Society for testing and Materials, Philadelphia, p. 363-381 (1992).
17. PINETTE, M.F.S., STULL, J., DODGEN, C.R. et MORLEY, M.G., «A Preliminary Study of an Alternative Permeation Method for Non-volatile, Water Soluble Chemicals», publié dans le livre «Performance of protective clothing»: Fourth volume, ASTM STP 1133, James P. McBriarty et Norman W. Henry. Eds. American Society for testing and Materials, Philadelphia, p. 339-349 (1992).
18. PRAGER, S. et LONG, F.A. «Diffussion of Hydrocarbons in Polyisobutylene», Am. Chem. Soc. J. 73:4072-4075 (1951).
19. HANSEN, C.M. et ANDERSEN, B.H. «The Affinities of Organic Solvents in Biological Systems», Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 49, 301-308 (1988).
20. LARA, J., ROBERGE, B., VELAZQUEZ, A. et NELISSE, H. «Chemical Permeation Tests of Commercially Available Gloves Using the ASTM-F1001 Standard». Rapport de recherche, IRSST (1991).

21. BARTON, A.F.M. «CRC Handbook of Solubility Parameters and other Cohesion Parameters», CRC Pres, Inc., Boca Raton, Florida (1985).
22. BARTON, A.F.M. «CRC Handbook of Polymer-Liquid interaction Parameters and Solubility Parameters», CRC Pres, Inc., Boca Raton, Florida (1990).