

CHROM. 17,136

CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHE MINCE D'AGENTS DE PROTECTION POUR ÉLASTOMÈRES (PHÉNOLS ET PHOSPHITES ORGANIQUES)

Ch. B. AIRAUDO*

Laboratoire de Bromatologie, Diététique et Analyse appliquée à l'Expertise, Faculté de Pharmacie, 27 boulevard Jean Moulin, 13385 Marseille Cedex 5 (France) et Pharmacie du C. H. S. Valvert, boulevard des Libérateurs, B.P. 113, 13391 Marseille Cedex 11 (France)

A. GAYTE-SORBIER

Laboratoire de Bromatologie, Diététique et Analyse appliquée à l'Expertise, Faculté de Pharmacie, 27 boulevard Jean Moulin, 13385 Marseille Cedex 5 (France)

et

P. LAURENT et R. CREUSEVAU

Pharmacie du C. H. S. Valvert, boulevard des Libérateurs, B.P. 113, 13391 Marseille Cedex 11 (France)
(Reçu le 7 août 1984)

SUMMARY

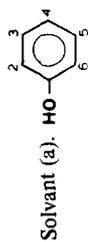
Thin-layer chromatography of age resisters for elastomers (phenols and organic phosphites)

Sixty-three antioxidants for elastomers (phenols and organic phosphites) have been separated on silica gel thin layers with benzene as developing solvent and *N*-chloro-2,6-dichloro-*p*-benzoquinone monoimine in buffered alkaline medium as spray reagent. *n*-Hexane-benzene (8:1) may also be used to verify the identifications if necessary. The active ingredients of several imprecisely defined products have been identified and the relationships between certain mixtures have been established. Some theoretical correlations between the chemical structure and the R_F value have been shown.

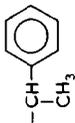
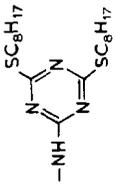
INTRODUCTION

Plusieurs travaux ont montré l'intérêt de la chromatographie sur couche mince dans l'analyse des élastomères, plus particulièrement en ce qui concerne les nombreux adjuvants utilisés dans la formulation de ces matériaux. Cette méthode a ainsi été proposée en vue de l'identification des agents de protection de nature phénolique ou aminée¹⁻⁷, des agents et accélérateurs de vulcanisation de structures diverses⁸⁻¹⁰, de leurs produits de décomposition¹¹, ou encore de l'hexaméthylènetétramine utilisée comme source de groupements méthylène¹². Les études qui la préconisent ou l'utilisent concernent d'ailleurs souvent plusieurs de ces classes de produits¹³⁻¹⁸. Elle peut en outre se prêter éventuellement à l'évaluation semi-quantitative de ces substances, soit par appréciation visuelle ou photodensitométrique de l'intensité des taches ob-

TABLEAU I
MONOPHÉNOLS



No.	C ₂	C ₄	C ₆	C indéterminé	Produit (Fabricant)*	R _F × 100	Couleur
1	-C(CH ₃) ₃		-C(CH ₃) ₃		Di- <i>tert.</i> -butyl-2,6 phénol (A)	84	Jaune auréolé de violet
2	-C(CH ₃) ₃	-OCH ₃			<i>tert.</i> -Butyl-2 méthoxy-4 phénol ou BHA (I)	32 (17) (62) (66)	Violet Violet Blanc Blanc
3	-C(CH ₃) ₃	-OCH ₃			Tenox BHA (G)	32 (17) (62) (66)	Violet Violet Blanc Blanc
4	-C(CH ₃) ₃	-CH ₃	-C(CH ₃) ₃		Di- <i>tert.</i> -butyl-2,6 méthyl-4 phénol ou BHT (I)	86	Jaune
5	-C(CH ₃) ₃	-CH ₃	-C(CH ₃) ₃		Anti-oxydant BHT (B)	86	Jaune
6	-C(CH ₃) ₃	-CH ₃	-C(CH ₃) ₃		Ionol (P)	86	Jaune

7			Permanax WSL (T)	29 72 (52) (55) (65)	Gris Jaune Bleu Bleu Jaune → blanc
8			Permanax SP (T)	36 72 (17)	Bleu Bleu violacé Bleu clair
9			Vanox 102 (S)	36 72 (17) (40)	Jaune → beige Bleu violacé Bleu clair
10		$-(CH_2)_2COOC_{18}H_{37}$	Irganox 1076 (E)	67	Jaune → beige Mauve → jaune
11			Irganox 565 (E)	66	Gris rosé

* Pour les fabricants, voir Tableau VIII.

tenuës, soit par élution des taches après grattage¹⁹⁻²³. La chromatographie sur couche mince a de même été utilisée pour identifier et pour doser le pentachlorophénol²⁴, les accélérateurs de vulcanisation dérivés des thiurames²⁵ et du mercaptobenzothiazole^{26,27} après leur passage accidentel dans des milieux aqueux maintenus au contact d'élastomères. La simplicité de la méthode et la modicité de l'investissement qu'elle nécessite expliquent et justifient largement ce succès. Mais elle est aussi couplée parfois à des méthodes plus sophistiquées, auxquelles elle apporte un complément. C'est ainsi qu'elle permet de parfaire les identifications effectuées grâce à la chromatographie par perméation de gel, lorsque les volumes de rétention de plusieurs anti-oxydants et agents de vulcanisation sont voisins¹⁸. Elle permet aussi les identifications directement après volatilisation des constituants d'un caoutchouc par la chaleur^{14,16}. D'autres applications sont également mentionnées dans diverses revues de synthèse^{7,28-35}. Un très récent ouvrage³⁶ consacre plusieurs pages à la méthode, ce qui prouve qu'elle n'a rien perdu de son intérêt en dépit des progrès des techniques analytiques.

Ayant dû identifier les adjuvants qui avaient été utilisés dans la formulation d'élastomères à usage médico-chirurgical, il nous a paru que, parmi tous ces travaux, l'un des plus intéressants pour nous était probablement celui de Kreiner et Warner¹³, en raison notamment du nombre et de la variété des produits analysés. Cette étude rapporte en effet le comportement chromatographique de trente-six anti-oxydants ou anti-ozonants aminés, de trente anti-oxydants phénoliques et de deux dérivés des phosphites, de vingt-huit accélérateurs de vulcanisation de différentes familles et de dix amines résultant de leur décomposition. Cependant, depuis la publication de ce travail, de nombreux produits ont cessé d'être commercialisés et inversement d'autres ont été mis sur le marché. Nous avons donc été amenés à faire une mise à jour de cette étude. De plus, d'assez nombreux produits, purs ou en mélange, étant présentés sous des termes génériques imprécis, nous avons tenté de mieux les définir et de leur attribuer une identité, ou encore de préciser les parentés existant entre eux. Enfin, dans un autre ordre d'idées, l'apparition sur le marché de nouveaux produits nous a permis de constituer des familles chimiques plus homogènes que dans le travail antérieur, rassemblant des molécules qui ne différaient entre elles, dans certaines séries, que par de faibles différences structurales. Au-delà du but pratique d'identification que nous poursuivions, nous nous sommes donc efforcés de relier les caractéristiques chromatographiques à la structure des molécules, ce point de vue n'ayant pas été considéré dans le travail précédent.

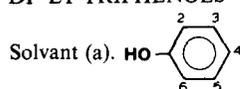
Le présent exposé est consacré aux seuls anti-oxydants phénoliques et dérivés des phosphites.

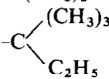
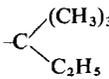
PARTIE EXPÉRIMENTALE

Anti-oxydants étudiés

Soixante-trois produits commerciaux ont été disponibles (Tableaux I-VII). Certains étaient déjà inclus dans l'étude antérieure¹³ et seuls les autres devraient donc être considérés ici. Cependant, quelques différences expérimentales entre les deux études et le souci de relier le comportement chromatographique à la structure chimique nous a conduits à mentionner quelques anti-oxydants déjà étudiés. Les fabricants (et éventuellement les fournisseurs) ont été désignés par une lettre capitale (Tableau VIII).

TABLEAU II
DI- ET TRIPHÉNOLS



No.	C ₂	C ₄	C ₅	C ₆	Produit (Fabricant)	R _F × 100	Couleur
12	-C(CH ₃) ₃	-OH			Tenox TBHQ (G)	3	Gris → jaune
13		-OH			Santovar A (M)	0 78 (41) (59)	Jaune Jaune Marron Marron
14	-OH	-COOC ₃ H ₇		-OH	Tenox PG (G)	1	Jaune

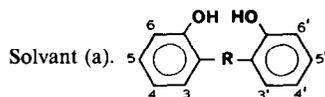
Tous les produits étaient en solution dans l'acétone à la concentration de 0.5% (m/v), ou en solution saturée lorsque leur solubilité était insuffisante (produits 8, 22, 42, 46, 47, 53, 57, 61, 63), souvent en raison de la présence d'une charge minérale. Les solutions étaient préparées immédiatement avant chaque chromatographie. Chacune faisait l'objet d'un dépôt de 2 μ l et d'un dépôt de 20 μ l.

Matériel et réactifs

Les plaques utilisées étaient des plaques de gel de silice 60, 20 × 20 cm, épaisseur 0.25 mm, sans indicateur fluorescent (Merck, réf. 5721). Trois solvants de développement ont été retenus: (a) benzène¹³, (b) *n*-hexane-benzène (8:1), avec double développement dans le même sens¹³, (c) benzène-acétate d'éthyle-*n*-butanol (50:5:5).

Après migration, les taches étaient révélées en vaporisant successivement une solution tampon aqueuse de tétraborate de sodium (2.34%, m/v) et d'hydroxyde de

TABLEAU III
ALKYL-2,2' BIS-PHÉNOLS



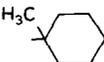
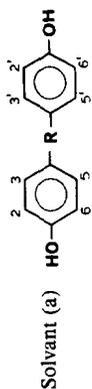
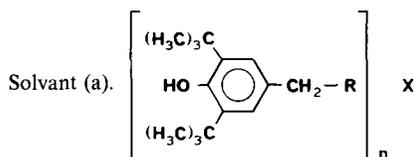
No.	R	C _{4,4'}	C _{6,6'}	Produit (Fabricant)	R _F × 100	Couleur
15	-CH ₂ -	-CH ₃	-C(CH ₃) ₃	Cyanox 2246 (F)	65	Jaune
16	-CH ₂ -	-CH ₃	-C(CH ₃) ₃	Anti-oxydant OMB (B)	65	Jaune
17	-CH ₂ -	-C ₂ H ₅	-C(CH ₃) ₃	Cyanox 425 (F)	70	Jaune auréolé de gris-vert
18	CH ₃ -CH<	-C(CH ₃) ₃	-C(CH ₃) ₃	Vanox 1290 (S)	78	Gris → marron
19	-CH ₂ -	-CH ₃		Vulkanox ZKF (C)	50 66	Jaune Jaune → brun
20	-CH ₂ -	-CH ₃		Permanax WSP (T)	74	Jaune

TABLEAU IV
ALKYL-4,4' BIS-PHÉNOLS ET THIO-4,4' BIS-PHÉNOLS



No.	R	C _{2,2'}	C _{3,3'}	C _{6,6'}	C _{1,C'} indéterminés	Produit (Fabricant)	R _F × 100	Couleur
21	-CH ₂ -	-C(CH ₃) ₃		-C(CH ₃) ₃		Ethyl 702 (H)	90 (92)	Jaune-brun Bleu
22	(CH ₃) ₂ -C<				-C(CH ₃) ₃	Age Rite Superlite Solide (S)	1 14 25 55 64 ↑ 71 ↓ (49) ↑ (81) ↑ (88) ↑	Blanc → violet Blanc → violet Blanc → violet Blanc → violet Violet Blanc → violet Violet Gris Rose
23	CH ₃ (CH ₂) ₂ -CH<		-CH ₃	-C(CH ₃) ₃		Santowhite Powder (M)	23 (51) (59)	Gris Jaune → blanc Crème → blanc
24	-S-	-CH ₃		-C(CH ₃) ₃		Ethyl 736 (L)	54 (30) ↑ (45)	Rouge-brun Marron Rose → blanc
25	-S-		-CH ₃	-C(CH ₃) ₃		Santowhite Crystal (M)	30 (54)	Gris-bleu → marron Marron
26	[-(CH ₂) ₂ COO(CH ₂) ₂] ₂ S	-C(CH ₃) ₃		-C(CH ₃) ₃		Irganox 1035 (E)	16	Mauve → jaune

TABLEAU V
TRIS- ET TÉTRAKIS-PHÉNOLS



No.	R	n	X	Produit (Fabricant)	$R_F \times 100$	Couleur
27		3		Ethyl 330 (H)	89	Violet
28		3		Age Rite GT (S)	64	Jaune → saumon
29	$-\text{CH}_2-\text{COO}(\text{CH}_2)_2-$	3		Age Rite SKT (S)	3	Mauve → jaune
30	$-\text{CH}_2\text{COOCH}_2-$	4		Irganox 1010	3 23 (8)	Marron Mauve → jaune Blanc

sodium (0.33%, m/v), puis une solution méthanolique fraîchement préparée de N-chloro dichloro-2,6-*p*-benzoquinone monoimine (0.1%, m/v). Après observation des colorations obtenues à froid, les plaques étaient systématiquement placées à l'étuve à 110°C pendant 10 min.

Nous nous sommes efforcés de conserver aux plaques un certain degré d'humidité, en équilibre avec l'air ambiant: après un passage à l'étuve à 80°C pendant 30 min, destiné à éliminer l'excès d'eau, elles ont été conservées dans un dessiccateur qui ne contenait pas de substance déshydratante et dont le robinet était gardé en position ouverte. Cette façon de procéder, d'ailleurs recommandée par certains depuis quelques années³⁷, nous a donné des R_F beaucoup plus reproductibles que l'emploi de plaques parfaitement sèches.

Des mélanges de plusieurs anti-oxydants choisis en raison des valeurs très différentes de leurs R_F [produits 21, 23, 24 dans le solvant (a), produits 4 et 21 dans le solvant (b)] ont été systématiquement déposés sur chaque plaque afin de vérifier la reproductibilité des conditions opératoires. En outre, les conclusions concernant les corrélations entre la structure et le R_F et celles relatives aux similitudes et différences de composition des produits, ont été contrôlées en faisant migrer simultanément sur la même plaque les anti-oxydants considérés.

TABLEAU VI
PHOSPHITES ORGANIQUES

Solvant (a).

No.	Définition donnée par le fournisseur	Produit (Fabricant)	$R_F \times 100$	Couleur
31	Phosphite de tri- (mono- et di-mélangés) nonylphényle	Polygard (R)	26	Jaune pâle → saumon
			48	Bleu gris
			63	Violet
			77 ↑	Gris
			92 ↑	Violet
32	Produit 31 + triisopropanolamine (1%)	Polygard HR (R)	26	Jaune pâle → saumon
			48	Bleu gris
			63	Violet
			77 ↑	Gris
			92 ↑	Violet
33	Phosphite phénolique	Naugard 492 (R)	26	Jaune pâle → saumon
			63	Violet
			73	Vert foncé
			92 ↑	Violet
			(77)↑	Gris (apparaît aussi en 24 h à froid)
34	Phosphite phénolique	Naugard 449 (R)	26	Jaune pâle → saumon
			63	Violet
			73	Vert foncé
			77 ↑	Gris
			92 ↑	Violet
35	Phosphite d'alkylaryl phénol	Age Rite Geltrol (S)	(16)	Bleu
			0 ↑	Violet
			5 ↑	Violet
			23	Violet
			30 ↑	Violet
			48	Bleu gris
			60 ↑	Violet
			67 ↑	Violet
			76	Violet
83	Violet			
36	Phosphite organique	Irgafos 168 (E)	89	Violet
			77 ↑	Gris

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Considérations analytiques générales

Dans les conditions décrites ci-dessus, les R_F obtenus au cours de plusieurs chromatographies successives ont été suffisamment reproductibles pour qu'on puisse donner leurs valeurs moyennes (Tableaux I-VII et IX). Les couleurs et nuances indiquées ne sont pas exemptes d'une certaine subjectivité, mais cela est habituel. Les couleurs de certaines taches varient d'ailleurs après la révélation, parfois très rapidement, ce qui est gênant pour leur description. Ces évolutions des couleurs en fonction du temps constituent néanmoins une aide pour l'identification, car il est peu probable qu'elles soient parallèles pour deux substances différentes qui présenteraient des taches de R_F et de couleur initiale proches, et inversement l'évolution des couleurs

TABLEAU VII
 PRODUITS ET MÉLANGES MAL DÉFINIS

Solvant (a).

No.	Définition donnée par le fournisseur	Produit (Fabricant)	$R_F \times 100$	Couleur
37	Hydroquinone substituée	Anti-oxydant 451 (R)	0 ↑	Orangé → blanc
			7	Gris → bleu
38	Phénol encombré	Naugard SP (R)	(96)	Blanc
			36	Bleu
			71	Gris
			72	Bleu violacé
			(17)	Bleu clair
39	Phénol styréné	Wingstay S (K)	(40)	Jaune → beige
			(88)	Jaune → gris
			17	Bleu clair
			36	Bleu
40	Dérivé phénolique de haut poids moléculaire	Permanax WSO (T)	72	Bleu violacé
			(40)	Jaune → beige
			32	Jaune
41	Phénol fortifié	Vanox ZS (S)	46	Violet → gris
			57	Bleu-gris → gris
			84	Gris
42	Phénol polynucléaire stériquement encombré	Vulkanox SKF (C)	0	Jaune
			85	Jaune → gris
43	Alkyl phénol stériquement encombré	Anti-oxydant NOP (B)	25	Blanc
			63	Bleu
			(88)	Violet
44	Alkyl phénol encombré	Gafenox 1494 (J)	25	Blanc (disparaît rapidement)
			63 ↑	Mauve
			89	Rose
			(72)	Blanc
45	Alkyl bis-phénol	Naugawhite (R)	70	Jaune auréolé de vert
			80	Jaune auréolé de vert
			(90)	Marron → crème
46	Emulsion à 50% du produit 45	Naugawhite Emulsion (Q)	80	Jaune auréolé de vert
			(1)	Blanc
			(70)	Gris-vert → crème
			(90)	Marron → crème
47	Mélange d'un bis-phénol stériquement encombré (25 ± 2%) et d'une charge minérale (70%)	Vulkanox CS (C)	23	Crème
48	Produit à 70% de phénol bloqué	Nevastain Powder 2170 (N)	36	Bleu
			72	Bleu violacé
			(17) ↓	Bleu clair
			(40)	(apparaît lentement à froid) Jaune → beige

(Continué à p. 358)

TABLEAU VII (continué)

No.	Définition donnée par le fournisseur	Produit (Fabricant)	$R_F \times 100$	Couleur			
49	Composés phénoliques encombrés	Nevastain B (N)	0	Bleu			
			35	Bleu			
			41 ↑	Violet → brun			
			49 ↑	Violet → brun			
			86	Bleu			
			(56)	Violet			
			(62)	Bleu			
			(91) ↑	Blanc			
			50	Phénols butylés et octylés	Wingstay T (K)	63 ↑	Mauve
						72	Violet clair
89	Rose						
(28)	Bleu						
51	Crésols butylés et styrénés	Wingstay V (K)				17 ↑	Bleu clair
			33	Bleu			
			54	Mauve			
			79	Mauve			
			87	Jaune			
			(25)	Blanc → violet			
			(40)	Jaune → beige			
			(42)	Bleu clair			
			(58)	Blanc			
			(72) ↑	Bleu violacé			
(88)	Jaune → gris						
52	Mélange de phénols alkyl- et aralkyl-substitués	Vulkanox DS (C)	63	Blanc			
			72	Violet clair			
			85 ↑	Saumon			
			89	Rose			
53	Mélange 52 rendu solide par addition d'une charge minérale	Vulkanox DS/F (C)	63	Blanc			
			72	Violet clair			
			85 ↑	Saumon			
			89	Rose			
54	Mélange de phénols alkyl- et aralkyl-substitués	Vulkanox TSP (C)	3	Violet			
			10 ↑	Jaune			
			17	Bleu → jaune auréolé de violet			
			25	Blanc → violet			
			37 ↑	Jaune-vert			
			40	Violet			
			50 ↑	Violet			
			61	Jaune			
			64	Violet			
			73	Violet			
82 ↑	Jaune → violet						
88 ↑	Blanc → violet						
55	Mélange de phénols aralkylés	Vulkanox KSM-EM 33 (C)	20 ↓	Blanc → violet			
			25	Bleu clair			
			32 ↓	Blanc auréolé de bleu			
			58	Mauve			
			(36)	Bleu			
56	Mélange phénolique synergique	Permanax CNS (T)	(65)	Violet			
			74	Jaune			
			(0)	Marron			

TABLEAU VII (continué)

No.	Définition donnée par le fournisseur	Produit (Fabricant)	$R_F \times 100$	Couleur
57	Mélange d'un alkyl bis-phénol et d'une charge inerte	Ferupoudre 1501 (D)	80	Jaune auréolé de vert
			(1)	Blanc
			(70)	Gris-vert → crème
58	Mélange d'un phénol et d'un phosphite	Irganox B 900 (E)	(90)	Marron → crème
			44 ↑	Violet
			67	Mauve → jaune
59	Composition déposée (phosphite phénolique)	Cyanox 1735 (F)	77 ↑	Gris
			26	Jaune pâle → saumon
			77 ↑	Gris
			83	Vert foncé
			88	Vert foncé
60	Mélange d'un phosphite organique et d'une charge inerte	Ferupoudre 1520 (D)	(5)	Vert
			(16)	Bleu
			26	Jaune pâle → saumon
			48 ↑	Bleu-gris (peu visible)
			63 ↑	Violet
			77 ↑	Gris
61	Produit de réaction butylé du <i>p</i> -crésol et du dicyclopentadiène	Wingstay L (K)	92 ↑	Violet
			(16)	Bleu
			65	Jaune
			(41)	Blanc → jaune
			(53)	Blanc → jaune
62	Produit de condensation phénol-aldéhyde	Permanax EXP (T)	(80)	Blanc → jaune
			(92)	Blanc → jaune
63	Hétéro-complexe (sel de zinc, phénol substitué, composé anti-UV, gel de silice)	Albrook 38 10 (O)	23	Gris
			(0)	Bleu-vert
			65	Jaune

de deux taches dans le même sens est un argument en faveur de l'identité des deux produits. D'une façon générale, le chauffage des plaques accélère considérablement ces changements de couleur, mais il tend à assombrir les taches et à uniformiser plus ou moins leur aspect. Son effet est donc plutôt négatif. Dans certains cas cependant, il aide à l'identification en faisant apparaître certaines taches ou en en faisant disparaître d'autres. Dans les tableaux, le signe ↑ signale les taches qui n'apparaissent qu'à chaud, le signe ↓ celles qui disparaissent à chaud. Les taches révélées sous l'action de la chaleur avec des dépôts de 2 μ l apparaissent souvent dès la température ambiante avec des dépôts de 20 μ l. La nécessité du chauffage est donc due davantage à la faible abondance de ces constituants plutôt qu'à des difficultés de réaction lors de la révélation. Les changements de couleurs, spontanés ou provoqués par la chaleur, qui ont été jugés suffisamment intéressants pour être mentionnés sont indiqués par le signe →. Les R_F des taches qui n'apparaissent qu'avec des dépôts de 20 μ l et correspondent donc à des constituants mineurs sont donnés entre parenthèses.

TABLEAU VIII
FABRICANTS ET FOURNISSEURS

<i>Code</i>	<i>Fabricant (fournisseur)</i>	<i>Code</i>	<i>Fabricant (fournisseur)</i>
A	Alfa	K	Goodyear Chemicals (Cie Fse Goodyear)
B	Bakelite (Göbel-Pfrenge GmbH)	L	K and K Laboratories
C	Bayer AG (Bayer-France)	M	Monsanto (Monsanto Europe S.A.)
D	Chevassus	N	Neville Chemical Company
E	Ciba-Geigy	O	Résitex Lavergne
F	Cyanamid (Devineau)	P	Shell Chimie
G	Eastman Chemical International	Q	Spécialités Colloïdales Industrielles
H	Ethyl International (Ethyl S.A.)	R	Uniroyal (Chevassus)
I	Fluka	S	Vanderbilt (Polyplastic S.A.)
J	GAF Corporation (GAF-France S.A.)	T	Vulnax International Limited

Sous la réserve habituelle de la nécessité de faire migrer simultanément le produit à identifier et la substance de référence, ainsi que le mélange des deux produits, le solvant (a) assure convenablement la séparation de la plupart des anti-oxydants, sauf évidemment lorsqu'il s'agit de produits commerciaux à base du ou des même(s) agent(s) actif(s). Lorsque les R_F sont voisins, le réactif de révélation utilisé permet tout de même la distinction sur la base des colorations obtenues, celles-ci étant très différentes. Les produits 10, 11 et 28 par exemple, peuvent être aisément différenciés. Kreiner et Warner¹³ font remarquer que les élastomères ne contiennent généralement qu'un seul anti-oxydant et paraissent en conclure qu'une superposition des couleurs n'est que peu à craindre. Cela est vrai si l'on considère cette famille d'adjuvants de façon isolée, mais il faut remarquer que les extraits d'élastomères soumis à l'analyse donnent toujours de très nombreuses taches et qu'il peut donc y avoir superposition d'un anti-oxydant et d'un autre adjuvant, d'où l'utilité des autres solvants de développement. Le solvant (a) présente néanmoins l'avantage d'être toujours parfaitement reproductible d'une analyse à l'autre, puisqu'il n'est constitué que de benzène. Il n'est pas sans intérêt de noter qu'il permet de distinguer parfaitement les molécules isomères, telles que les produits 15 et 22, et surtout 24 et 25, bien que ces derniers aient des structures particulièrement proches.

Le solvant (b) laisse beaucoup de produits sur la ligne de dépôt et ne peut être utilisé seul. Il est néanmoins utile pour confirmer ou infirmer des identifications lorsque la mobilité des produits y est suffisante. En particulier, il sépare des anti-oxydants qui présentent des R_F proches dans le solvant (a) et il permet de mettre en évidence les constituants spécifiques des mélanges complexes, alors que le solvant (a) aurait fait conclure à l'identité des produits (*cf.* paragraphe suivant). Le Tableau IX rapporte plusieurs résultats illustrant ces points.

Le solvant (c) permet enfin de faire migrer les anti-oxydants qui restent dans les solvants précédents sur ou près de la ligne de dépôt (Tableau IX).

Pour les anti-oxydants déjà étudiés¹³, les R_F indiqués sont plus élevés que ceux rapportés antérieurement. Ce phénomène est seulement dû aux modalités différentes d'activation des plaques, mais il permet un élargissement de l'éventail des R_F , favorable à la séparation, car il paraît d'autant plus marqué que la migration est plus grande.

TABLEAU IX

EXEMPLES DE RÉSULTATS DANS LES SOLVANTS (b) ET (c)

No.	$R_F \times 100$ et couleurs
<i>Solvant (b) — Produits ayant des R_F voisins dans le solvant (a)</i>	
10	7 Mauve → jaune
11	1 Rose
<i>Solvant (b) — Produits présentés comme identiques ou comme ayant le même composé actif</i>	
2, 3	0 Violet
4, 5, 6	71 Jaune
15, 16	8 Jaune
{ 45	0 Marron → crème, 5 Marron, 25 Jaune auréolé de vert, (11) Jaune auréolé de vert, 95 Marron → crème
{ 46	Mêmes taches + (39) Blanc
{ 52, 53	1 Rose, 11 Gris → violet, 16 Violet, 34 Rose → violet, 38 Rose → violet, 50 Bleu → violet, 76 Violet, 86 Violet, 93 Violet, (23) Bleu → violet
<i>Solvant (b) — Produits trouvés identiques, ou à composé actif trouvé identique*</i>	
{ 10	7 Mauve → jaune
{ 36	88 ↑ Violet
{ 58	7, 88 ↑, (5) Violet
{ 15, 63	8 Jaune
{ 20, 56	8 Jaune
{ 31	0 Blanc, 1 Bleu, 7 Bleu → blanc, 14 Blanc, 19 Violet, 48 Violet, 76 ↑ Violet, 83 Violet, 88 ↑ Violet, 92 ↑ Violet, 97 ↑ Violet → blanc
{ 60	0, 7, 14, 19 ↑, 88 ↑, 92 ↑, 97 ↑, (83)
{ 45	0 Marron → crème, 5 Marron, 25 Jaune auréolé de vert, (11) Jaune auréolé de vert, 95 Marron → crème
{ 57	Mêmes taches + (39) Blanc
<i>Solvant (b) — Produits présentant des analogies qualitatives de composition*</i>	
{ 8, 48	1 Blanc, 8 Violet, 12 Jaune → beige, (14) Violet
{ 9	1, 8, 12, 14 ↑
{ 39	1, 8, 12, 14 ↑, 86 ↑ Violet, 89 ↑ Violet
{ 38	1, 8, 12, 14 ↑, 30 Gris
{ 51	3 Violet, 8, 12, 19 Ocre, 30 ↑ Violet, 40 Jaune, 59 ↑ Violet, 72 Jaune, (13) Bleu → Violet, (54) Blanc
{ 22, 43, 44, 54, 55	(13) Bleu → Violet + autres taches propres à chaque produit
{ 44	1 Rose, 11 Gris → violet, 16 Violet, 25 ↓ Jaune, 68 Violet, 76 Violet, 86 Violet, (23) Bleu → violet, (38) Rose → violet
{ 50	1, 11, 16, 76, 81 Jaune, 86, 89 Jaune, 93 Violet, (11), (23)
{ 52	1, 11, 16, 34 Rose → violet, 38 Rose → violet, 50 Bleu → violet, 76, 86, 93, (23)
{ 31	0 Blanc, 1 Bleu, 7 Bleu → blanc, 14 Blanc, 19 Violet, 48 Violet, 76 ↑ Violet, 83 Violet, 88 ↑ Violet, 92 ↑ Violet, 97 ↑ Violet → blanc
{ 32	0, 1, 7, 14, 19, 83, 88 ↑, 92 ↑, 97 ↑
{ 33	0, 1, 7, 14 Jaune, 38 ↑ Violet, 55 ↑ Blanc, 72 Blanc, 83 ↑, 85 ↑ Violet, 88 ↑
{ 34	0, 1, 7, 14 Jaune, 19 ↑, 38 ↑, 85 ↑, 88 ↑, 97 ↑, (55) ↑ Blanc, (72) ↑ Blanc
{ 36	88 ↑
{ 59	0 Orangé, 1, 9 ↑ Gris, 14 ↑, 19, 23 Bleu violacé, 48, 53 Violet, (34) Violet, (49) Violet, (83), (88) ↑, (97)
<i>Solvant (c) — Produits migrant peu dans le solvant (a) (dépôt 2 μl)</i>	
12	41 Gris → jaune
14	28 jaune
29	69 Marron → jaune, 78 Gris-beige
30	64 Gris, 79 Marron → jaune

* Pour simplifier, les couleurs n'ont pas été indiquées lorsqu'elles étaient identiques à celles observées aux mêmes R_F pour les premiers produits cités.

Considérations pratiques

Parmi les produits de nature définie, ceux qui étaient connus comme identiques, mais provenaient de plusieurs fournisseurs sous des noms commerciaux différents (produits 2-3, 4-5-6, 15-16) ont toujours donné les mêmes résultats dans les solvants retenus, même lorsque les volumes déposés étaient de 20 μl . Il n'est donc pas possible de définir leur origine commerciale par la mise en évidence de taches secondaires, dues à des degrés de pureté variables selon l'origine. De même, un anti-oxydant présenté comme un mélange d'un agent actif avec une charge minérale (produit 53 par rapport au produit 52) a conduit à des résultats qualitativement identiques à ceux obtenus pour le produit de base, bien que les taches aient été moins intenses en raison de la dilution par le produit inerte.

Par contre, des constituants mineurs ont été mis en évidence dans de nombreux autres cas grâce à l'augmentation du volume des dépôts. Cette façon de procéder a en particulier permis de montrer, dans le cas des molécules isomères 24 et 25, dans le solvant (a), que chacun des deux produits contenait une certaine proportion de l'autre, en dépit de l'orientation des synthèses. De même, les produits 2 et 3, en principe constitués tous deux par le mélange des isomères *tert.*-butylés en *ortho* et en *méta* de la fonction phénol, ne correspondent pas qu'à ces seules molécules, puisqu'ils donnent dans le solvant (a) quatre taches. La composition indiquée par le fabricant pour le produit 2 correspond à plus de 98% d'isomère *ortho*-substitué, ce qui conduit à attribuer à celui-ci la seule tache qui apparaît avec des dépôts de 2 μl . Pour l'émulsion 46, l'augmentation du volume des dépôts fait apparaître dans les solvants (a) et (b) un constituant mineur par rapport au produit 45. La tache de $R_f \times 100 = 17$ dans le solvant (a), observée pour plusieurs anti-oxydants (produits 8, 9, 38, 39, 48), le plus souvent avec des dépôts de 20 μl , correspond au phénol ordinaire lui-même. Le solvant (c) confirme cette identification ($R_f \times 100 = 46$ dans tous ces cas). La présence de ce corps pourrait être un inconvenient, car l'absence de substituants favorise probablement la migration de la molécule entre les chaînes macromoléculaires et son extraction par les liquides en contact avec les élastomères. Parfois, plusieurs taches sont observées même avec des dépôts de faible volume pour des produits qui sont censés correspondre à une structure définie. C'est par exemple le cas de l'anti-oxydant 7 dans le solvant (a), pour lequel le fabricant indique la structure que nous donnons. Un document reçu ultérieurement précise cependant qu'il s'agit d'un mélange de xylénols substitués par un radical méthyl-1 cyclohexyle. Ces quelques exemples, et d'autres [produits 13, 19, 24, 30, toujours dans le solvant (a)] montrent que la méthode serait applicable pour suivre éventuellement la purification des produits après synthèse.

Une structure ou une composition précise ont pu être attribuées dans certains cas aux agents actifs de produits présentés comme des complexes ou des mélanges, lorsque les molécules correspondantes étaient parmi celles étudiées. Ainsi, le phénol du produit 63, présenté comme un "hétéro-complexe", est la molécule 15: les deux anti-oxydants présentent en effet le même comportement dans les solvants de développement retenus (Tableaux III et IX), même s'ils sont préalablement mélangés ou si les volumes déposés sont importants, et les couleurs de leurs taches sont strictement identiques. Les mêmes arguments conduisent à la conclusion que l'agent actif du "mélange phénolique synergique" 56 est la molécule 20. De même, le produit 58 correspond au mélange du phénol 10 et du phosphite 36. De même encore, les pro-

duits 31 et 45 sont respectivement les agents actifs des mélanges 60 et 57.

Dans le même ordre d'idées, des similitudes ou des analogies de composition qualitative ont été établies dans le cas de certains produits et mélanges mal définis. Ainsi, en dépit de l'imprécision de leurs structures et/ou de leurs définitions, les produits 8, 9 et 48 apparaissent qualitativement identiques dans les deux solvants (a) et (b) avec des dépôts de $20 \mu\text{l}$ et la tache de $R_F \times 100 = 40$ dans le solvant (a) et 12 dans le solvant (b) passe parallèlement dans tous les cas par les mêmes couleurs et nuances intermédiaires. Ils sont cependant différents du point de vue de leur composition quantitative, car d'une part les intensités des taches ne sont pas identiques et d'autre part, dans le solvant (b), une tache observée avec $2 \mu\text{l}$ pour le produit 9 n'est pas visible dans les mêmes conditions pour les deux autres anti-oxydants. Le produit 39 semble qualitativement identique aux précédents d'après les résultats obtenus dans le solvant (a), mais le solvant (b) met en évidence deux taches supplémentaires même avec des dépôts de $2 \mu\text{l}$. En outre, les taches communes à ces quatre produits se retrouvent aussi dans l'anti-oxydant 38, qui présente de plus des taches supplémentaires dans les deux solvants. Certains des constituants des produits 8, 9, 38, 39 et/ou 48 sont enfin présents dans le produit 51 ($R_F \times 100 = 17, 40, 72, 88$). Tous ces anti-oxydants sont donc apparentés, en ce sens qu'ils ont tous en commun certains constituants, quoique le plus souvent en proportions différentes.

Ce même produit 51 montre aussi dans les solvants (a) ($R_F \times 100 = 25$) et (b) ($R_F \times 100 = 13$) un constituant mineur, autre que les précédents, en commun avec les produits 22, 43, 44, 54 et 55. Les produits 44, 50 et 52 se montrent également apparentés entre eux dans les solvants (a) et (b).

Parmi les phosphites (Tableau VI et produits 58, 59, 60), seul le composé 36, qui ne donne qu'une seule tache dans chacun des deux solvants (a) et (b), correspond à un produit pur. Cette tache, qui n'apparaît qu'après chauffage, est également présente chez la plupart des anti-oxydants de ce groupe, quel que soit le solvant. Dans le cas du produit 32, qui correspond au produit 31 traité par la triisopropanolamine pour améliorer la résistance à l'hydrolyse, la disparition dans le solvant (b) de deux des taches visibles pour le produit 31 pourrait être en rapport avec ce traitement. Dans chacun des deux solvants, plusieurs taches sont communes à presque tous les phosphites, mais aucun d'eux cependant n'est strictement identique à un autre. Le produit 35 s'individualise nettement au sein du groupe.

Ces exemples illustrent la complexité et le caractère apparenté d'assez nombreux anti-oxydants, notamment parmi ceux que nous avons qualifiés de mal définis (Tableau VII). Approfondir la question de ces parentés nécessiterait une étude particulière de chaque famille de produits en recourant éventuellement à d'autres techniques analytiques. Une telle étude sortait donc du cadre du présent travail. La complexité de ces anti-oxydants est due, soit à la préparation volontaire de mélanges, soit au fait que les produits commercialisés sont constitués par le résultat des synthèses, à l'état brut ou mal purifié, soit peut-être aussi à des contaminations accidentelles en cours de fabrication ou de stockage, en particulier quand les analogies ne sont dues qu'à la présence de composants mineurs. Les similitudes structurales partielles des constituants expliquent probablement que les comportements soient parfois identiques dans certains solvants de développement et différents dans d'autres.

Corrélations théoriques

Les corrélations exposées ci-après sont relatives aux R_F observés dans le benzène avec des dépôts de 2 μ l.

Dans le groupe des molécules monophénoliques (Tableau I), les composés 1 et 4 sont caractérisés par deux groupements *tert.*-butyle en *ortho* de la fonction phénol et celle-ci se trouve ainsi enveloppée par ces substituants, qui l'entourent comme une coquille. Ceci diminue fortement pour ces molécules la possibilité de se fixer par leur groupement hydroxyle sur les sites adsorbants du gel de silice et entraîne par conséquent une migration importante dans un solvant tel que le benzène. Le comportement des deux composés 4 et 7, différent même si l'on attribue à la structure donnée pour le produit 7 la tache qui a le R_F le plus élevé, est dû au fait que le substituant méthyle en position 6 (produit 7) ne masque que peu ou pas l'hydroxyle phénolique, contrairement au substituant *tert.*-butyle dans la même position (produit 4). Ce recouvrement moins important de la fonction phénol laisse subsister des possibilités de fixation sur la silice par l'un des côtés de la molécule, bien que dans l'autre position *ortho* le remplacement du groupement *tert.*-butyle (produit 4) par le groupement méthyl-1 cyclohexyle (produit 7), plus volumineux, constitue plutôt un empêchement plus grand au rapprochement de l'hydroxyle phénolique et des sites adsorbants. Quoiqu'elles soient également *ortho-di-tert.* butylées, les molécules 10 et 11 ne sont douées que d'une migration moindre car elles sont freinées à cause de la nature particulière de leur substituant en *para*, oxygéné ou azoté, qui introduit dans la molécule un élément polaire.

Les composés 1, 4, 10 et 11 constituent une famille homogène dont les représentants ne diffèrent que par la substitution en *para* de la fonction phénol. La présence d'un groupement méthyle dans cette position (produit 4) n'augmente que peu le R_F par rapport au dérivé non substitué (produit 1). La différence des substituants en *para* n'a également que peu d'effet sur la migration des produits 10 et 11. Les longues chaînes hydrocarbonées de ces substituants les rendent comparables du point de vue chromatographique en dépit de la différence marquée de leur partie médiane et expliquent la proximité des R_F des deux molécules.

L'augmentation des R_F des produits 8 et 9 par rapport au phénol ordinaire cité plus haut est évidemment en rapport avec l'existence du substituant méthyl-benzyle. Mais ces produits ne sont pas purs et, en fonction de ce qui précède, il est vraisemblable que la tache qui a le R_F le plus élevé est celle du composé substitué en 2, dans lequel la fonction phénol est mieux masquée.

Les R_F observés dans le groupe des diphénoles (Tableau II) confirment le rôle des substituants lorsqu'ils enveloppent l'hydroxyle phénolique. Ainsi, le produit 13, dans lequel le recouvrement de chacune des deux fonctions phénol est plus marqué, a un R_F significativement plus élevé que le produit 12. Bien entendu, l'accumulation des fonctions phénol sur le même noyau aromatique diminue le R_F de façon importante, ainsi que le montre la comparaison des résultats concernant les produits 2, dans lequel l'hydroxyle est éthérifié, et 12, dans lequel il est libre. Le composé 14 conjugue deux causes d'immobilité dans le benzène, à savoir les trois fonctions phénol et la fonction ester, qui joue le même rôle que dans le composé 10.

Le groupe des alkyl-2,2' bis-phénols (Tableau III) confirme lui aussi que la présence d'un groupement *tert.*-butyle (ou d'un autre groupement encombrant) en *ortho* de l'hydroxyle phénolique conduit à des R_F élevés. Aucune de ces molécules

n'atteint toutefois les R_F observés plus haut pour les produits 1 et 4, dans lesquels les deux positions *ortho* étaient ainsi substituées. L'augmentation sensible du R_F entre les produits 19 (quelle que soit la tache considérée) et 20 montre l'effet de la tétrasubstitution du carbone substituant fixé en 6 et 6'. Il est d'autre part possible d'observer que les deux composés 7 et 20, qui ont des structures analogues dans leurs positions *ortho* par rapport à l'hydroxyle phénolique, ont des R_F comparables, quoique le premier soit en quelque sorte le monomère du second, ce qui confirme la valeur du R_F et sa corrélation avec une telle structure. Enfin, la comparaison des résultats des produits 15 et 17 d'une part, 17 et 18 d'autre part, confirme que l'alourdissement du substituant en *para* de la fonction phénol n'augmente le R_F que de façon modérée, ce qui avait déjà été observé dans le groupe des monophénols. Il est évidemment difficile, dans la deuxième de ces comparaisons, d'apprécier l'influence de la substitution en *para* et celle de la substitution sur le pont méthylène. Pour les composés 15 (ou 16) et 17, les résultats rapportés par Kreiner et Warner¹³ dans leur tableau, et repris ailleurs³⁵, indiquent une influence contraire de l'alourdissement du substituant en *para*, mais il semblerait qu'il y ait eu en fait là une interversion des résultats, la figure donnée par ces auteurs conduisant à la même conclusion que dans notre cas.

Dans le groupe des alkyl-4,4' bis-phénols et des thio-4,4' bis-phénols (Tableau IV), la comparaison des R_F des composés 21 et 23 d'une part, des composés 24 et 25 d'autre part, illustre à nouveau l'influence d'une substitution en *ortho* de la fonction phénol dans l'augmentation du R_F . Comme précédemment, cette influence est surtout marquée dans le cas d'une double substitution par un groupement *tert.*-butyle (produit 21). Mais elle reste très perceptible pour un simple substituant méthyle (produit 24), ce qui permet de distinguer aisément les deux composés isomères 24 et 25. La corrélation entre la valeur élevée du R_F et la présence de deux substituants *tert.*-butyle en *ortho* est d'autre part confirmée par le rapprochement des composés 6 et 21, qui migrent de façon comparable quoique la molécule du second résulte de la duplication de celle du premier. La position des groupements *tert.*-butyle n'est pas déterminée dans le cas du produit 22, mais les taches de R_F élevés (autre que celles obtenues avec des dépôts importants) correspondent vraisemblablement aux constituants substitués en *ortho*. Dans le produit 25, le remplacement du pont butylidène du produit 23 par un pont soufre augmente modérément le R_F . Le produit 26 montre à nouveau l'effet inhibiteur des fonctions ester sur la migration.

Dans le groupe des tris- et tétrakis-phénols stériquement très encombrés (Tableau V), tous les composés comportent la séquence hydroxy-4 di-*tert.*-butyl-3,5 benzyl-. En fonction de ce qui a été observé à plusieurs reprises, une telle structure doit se traduire par des valeurs élevées des R_F , puisque les deux positions *ortho* par rapport à l'hydroxyle sont *tert.*-butylées. C'est effectivement ce que l'on observe pour le composé 27. Mais la présence du cycle lactame dans le produit 28, et surtout l'existence d'une fonction ester dans le produit 29 par rapport au produit 28, freinent la migration.

De l'ensemble de ces corrélations concernant les cinq groupes de produits, il est donc possible de conclure que la valeur du R_F dans le benzène dépend avant tout du degré de recouvrement de la fonction phénol, et donc de la présence de substituants dans les deux positions *ortho*, ou dans une seule, et de la nature de ces substituants. Pour ceux-ci, la tétrasubstitution du carbone fixé en position *ortho* apparaît

fondamentale à cet égard. La présence de substituants dans les autres positions, et notamment en *para* n'a qu'une influence moindre. Cependant, lorsque ces substituants en *para* comportent des groupements polaires, ils réduisent de façon très importante les possibilités de migration. Il convient d'observer particulièrement que ces corrélations sont valables quel que soit le groupe auquel appartient la molécule considérée, et donc quelle que soit la complexité de son squelette.

D'un point de vue pratique, on peut dire schématiquement que, lorsqu'on rencontre au cours des analyses d'élastomères des anti-oxydants phénoliques de $R_F \times 100$ égaux ou supérieurs à 80, il s'agit de molécules *ortho*-di-*tert.*-butylées ne comportant qu'une seule fonction phénol par cycle aromatique et aucune fonction ester, amine ou lactame.

Les correspondances pouvant éventuellement exister entre la structure des molécules et la couleur de leurs taches ont également été recherchées. En dépit de la difficulté que constitue la rapide évolution des colorations, signalée plus haut, il semble licite de dire que les composés phénoliques encombrés en *ortho* sont généralement révélés en jaune (produits 1, 4, 7, 13, 15, 16, 17, 19, 20, 21), mais les produits 18 et 27 font exception. Les molécules qui conservent une position *ortho* libre donnent d'autres colorations (produits 2, 23, 25). Il n'est cependant pas possible de conclure réciproquement que toute tache jaune correspond à un produit encombré dans ses deux positions *ortho* (produits 13, 14). C'est un fait en tout cas que la couleur jaune n'est observée que dans la moitié supérieure des plaques (exception faite pour le produit 14, très particulier du fait de sa structure polaire), ce qui relie cette coloration à l'importance de la migration et de l'encombrement en *ortho*. La présence d'une fonction ester en *para* de la fonction phénol se caractérise par une évolution des taches du mauve au jaune pâle en quelques heures, les quatre produits 10, 26, 29 et 30 présentant des couleurs strictement identiques et évoluant de façon parallèle. Le produit 14, qui est également un ester, donne d'emblée une coloration jaune, mais sa structure particulière ne permet pas de le rattacher aux quatre produits précédents.

CONCLUSION

L'étude présentée nous a permis d'actualiser un travail antérieur en y incorporant des agents de protection commercialisés plus récemment.

La méthode décrite a montré qu'elle n'avait pas qu'un intérêt analytique théorique mais qu'elle permettait au contraire d'établir la similitude complète ou partielle de plusieurs produits d'origines et de dénominations différentes. Elle a aussi été utilisée avec succès pour identifier les anti-oxydants qui avaient été employés dans la formulation de plusieurs élastomères à usage médico-chirurgical. Le rassemblement d'un assez grand nombre de produits, ne différant souvent entre eux que par des modifications minimales de structure, nous a d'autre part permis de constituer des familles chimiques homogènes et d'établir ainsi, entre la structure et le comportement chromatographique, et à propos d'une série de molécules originales car particulièrement encombrées, quelques corrélations fondamentales.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient les fabricants et fournisseurs cités, qui ont bien voulu mettre à leur disposition les produits étudiés.

RÉSUMÉ

Soixante-trois anti-oxydants pour élastomères (phénols et phosphites organiques) ont été séparés sur couche mince de silice en développant les chromatographies dans le benzène et en révélant les taches par la N-chloro dichloro-2,6 *p*-benzoquinone monoimine en milieu alcalin tamponné. Le mélange *n*-hexane-benzène (8:1) permet éventuellement de confirmer les identifications. Les agents actifs de plusieurs produits mal définis ont été identifiés et les parentés existant entre divers mélanges ont été précisées. Des corrélations théoriques entre la structure chimique et la valeur du R_F ont été établies. La migration est d'autant plus importante que les positions en *ortho* de la fonction phénol sont plus substituées et plus encombrées, les substituants comportant un carbone lui-même tétrasubstitué conduisant aux R_F les plus élevés. Les substituants en *para* n'ont que peu d'effet, sauf lorsqu'ils comportent des groupements polaires qui, de même que l'accumulation des fonctions phénol sur un même noyau, diminuent fortement la migration.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 L. Ibarra Rueda et R. Gonzalez Hernandez, *Rev. Plast. Mod.*, 25 (1973) 82.
- 2 G. Ivan et R. Ciutacu, *J. Chromatogr.*, 88 (1974) 391.
- 3 I. Li Gotti, *Mater. Plast. Elastomeri*, 39 (1973) 889.
- 4 J. Jentzsch et J. Martin, *Plaste Kautsch.*, 13 (1966) 464.
- 5 J. P. Merceille et M. Houllébrecque, *Rev. Gén. Caoutch. Plast.*, 52 (1975) 169.
- 6 S. N. Chakravarty et R. Ketter, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 23 (1970) 93.
- 7 J. Pospíšil et J. Rotschová, *Caoutch. Plast.*, (1977) 131.
- 8 M. M. Plekhotkina, V. M. Matveeva et N. A. Reutova, *Int. Polym. Sci. Technol.*, 6 (1979) T63.
- 9 N. F. Kazarinova, N. G. Ledovskikh, V. N. Kuznetsova et I. M. Grinberg, *Int. Polym. Sci. Technol.*, 1 (1974) T14.
- 10 I. Li Gotti et R. Piacentini, *Mater. Plast. Elastomeri*, 41 (1975) 500.
- 11 G. M. C. Higgins et G. P. McSweeney, *Rubber Chem. Technol.*, 47 (1974) 1206.
- 12 J. G. Kreiner, *J. Chromatogr.*, 88 (1974) 423.
- 13 J. G. Kreiner et W. C. Warner, *J. Chromatogr.*, 44 (1969) 315.
- 14 P. Svoboda, *Plaste Kautsch.*, 17 (1970) 560; *C. A.*, 73 (1970) 78278y.
- 15 M. B. Millingen, *Anal. Chem.*, 46 (1974) 746.
- 16 G. P. McSweeney, *J. Inst. Rubber Ind.*, 4 (1970) 245.
- 17 C. A. Parker et J. M. Berriman, *Rubber Chem. Technol.*, 16 (1953) 449.
- 18 J. Protivová, J. Pospíšil et J. Holčík, *J. Chromatogr.*, 92 (1974) 361.
- 19 S. N. Chakravarty et R. Ketter, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 23 (1970) 213.
- 20 B. P. Karandashov, M. P. Ivanova et A. A. Lapshova, *Proizvo. Shim, Rezintekhn i Asbestotekhn. Izdelii*, (1979) 31; *C.A.*, 93 (1980) 9326p.
- 21 G. M. Solodova, A. I. Malishev, E. E. Rostovtseva, *Probl. Anal. Khim.*, 1 (1970) 91; *C.A.*, 74 (1971) 134767s.
- 22 N. F. Karazinova et L. P. Novitskaya, *Sov. Rubber Technol. (Engl. Transl.)*, 29 (1970) 51.
- 23 K. M. Baker, G. Chantrey et D. Mauer, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 33 (1983) 175.
- 24 I. Lewandowska, *Rocz. Panstw. Zakl. Hig.*, 28 (1977) 451.
- 25 Y. G. Chikishev, L. V. Slobodskikh et M. P. Kiryushkina, *Int. Polym. Sci. Technol.*, 3 (1976) T45.
- 26 N. Y. Grushevskaya, *Int. Polym. Sci. Technol.*, 1 (1974) T96.
- 27 A. Gayte-Sorbier, Ch. B. Airaudo, G. Salmona et A. Assaf, in S. Brun (Rédacteur), *Les Matériaux en Contact avec les Aliments*, CNRS-CNERNA, Technique et Documentation, Paris, 1983, p. 283.
- 28 G. P. McSweeney, *J. Inst. Rubber Ind.*, 4 (1970) 243.
- 29 B. K. Tidd, *Plast. Rubber Mater. Appl.*, 2 (1977) 100.
- 30 R. Yoda, *Int. Polym. Sci. Technol.*, 9 (1982) T20.
- 31 R. Amos, *Talanta*, 20 (1973) 1231.

- 32 W. Tauscher, *Chem.-Tech. Ind.*, 68 (1972) 163.
- 33 M. M. Plekhotkina, *Proizvo. Shin, Rezhintekhn i Asbestotekhn. Izdelii*, (1973) 29; *C.A.*, 81 (1974) 106943x.
- 34 J. G. Kreiner, *Rubber Chem. Technol.*, 44 (1971) 381.
- 35 F. Scholl, *Atlas of Polymer and Plastics Analysis, Vol. 3, Additives and Processing Aids, Spectra and Methods of Identification*, Verlag Chemie, Weinheim, Deerfield Beach, FL, Bâle, 2ème éd., 1981, pp. 4, 26, 64, 85, 96, 113, 120, 126.
- 36 W. C. Wake, B. K. Tidd et M. J. R. Loadman, *Analysis of Rubber and Rubber-like Polymers*, Applied Science Publ., Londres, New-York, 3ème éd., 1983, p. 53.
- 37 B. Fried et J. Sherma, *Thin-Layer Chromatography Techniques and Applications*, Marcel Dekker, New-York, Bâle, 1982, pp. 20 et 154.