



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET
POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE KASDI MERBAH-OUARGLA
UKMO-(ALGERIE)



THESE

Présentée à la Faculté des Sciences Appliquées

Département de génie des procédés

Pour l'obtention du Diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option : Génie des Procédés

Par:

Mr. ROUANE Azeddine

THEME

**Elaboration et Etude des Propriétés du PVC Plastifié par
DOP/HTE**

Soutenu le 06 / 06 /2022

Devant le jury :

Pr. BEBBA. Ahmed. Abdelhafid	(UKMO) Ouargla	President
Dr. HENNI .Abdellah	(UKMO) Ouargla	Rapporteur
Pr. LADJEL .Segni	(UKMO) Ouargla	Examineur
Pr. KAHOUL. Fares	(UMBM) M'sila	Examineur
Dr. NOUAR. Yacine	(UFAS) Sétif.1	Examineur
Dr. MADANI. Salim	(UFAS) Sétif.1	Examineur

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail :

A ma très chère mère

A mon Père : Mohamed

A ma petite famille

Ma femme et

Mes enfants : Seif Eddine, Djoud iyad, Nour

A mes sœurs

A mon seul oncle : A/ El Hamid

A mes frères : Fateh, A/ El Hak

A toute ma famille

A toutes mes amis

ROUANE Azeddine

REMERCIEMENTS

Je tien à remercier Dieu qui m'a donné le courage pour réaliser ce modeste travail et le mener jusqu'au bout. Aussi à ne pas oublier de remercier ma famille, père, mère et frères et à ma petite famille pour leurs aides et soutien morale et leurs encouragements.

*Notre travail a été réalisé au sein du laboratoire des : **LH06** du département genie des procédés de l'université de Ouargla (UKMO) en collaboration avec CHIALI -PLAST -Sétif et spécialement Mr. **Bouriche Abdelkader**.*

*Un grand remerciement à monsieur : le professeur **MICHEL Aillerie** pour ses aides et son accueil au laboratoire LMOPS à METZ en France.*

*Du profond de mon cœur, je tien à remercier monsieur le docteur **HENNI ABDALLAH** mon promoteur, de sa proposition de ce intéressant sujet. Je le remercié de sa présence chaque fois que j'avais besoin d'aide et de conseil. J'adresse également ma profonde gratitude à messieurs : Pr. bebbba A. Abdelhafid, Pr. LADJEL .Segni, Pr. Kahoul. F, Dr. Nouar. Y, Dr. Madani .S d'avoir accepté examiner ma thèse doctorat et aussi les docteurs : Tabchouche A. sibouker .H, Bacha O, seloum D, Lati .M pour leurs aide.*

J'oubli pas à remercier tous qui ont m'aidé de proche ou de loin à réaliser ce modeste travail.

LISTE DES ABREVIATIONS

CVM : monomère chlorure de vinyle.

DHC : Déshydrochloruration.

DOP : Dioctyle phthalate.

DEHP : phtalate de bis (2-éthylhexyle)

DIDP : phtalate de diisodécyle

IRFT : Infrarouge à transformée de Fourier.

HCl : Acide chlorhydrique.

HSE : Huile de soja époxydée.

HT : Huile de tournesol.

HTE : Huile de tournesol époxydée.

PVC : Poly (chlorure de vinyle).

δ : Paramètre de solubilité.

T_g : Température de transition vitreuse.

THF : Tétrahydrofuranne

UV : Ultraviolet.

HVE : huile végétale

Pm : picometre

Tableau	Page
Tableau 1 : propriétés du PVC rigide et du PVC plastifié	11
Tableau 2 principaux plastifiants, formules et utilisations	13
Tableau 3 Exemple de phtalates en fonction de l'utilisation	14
Tableau 4 : Evolution de couleur de PVC formulé sans additif et formulé avec différents stabilisants thermiques pendant un vieillissement à 180°C	19
Tableau 5 : Taux d' HCl après 50 semaines de vieillissement des PVC à différentes températures	20
Tableau 6 : Structures des plastifiants étudiés	25
Tableau 7 : Coefficient de diffusion du plastifiant de la source vers le film en fonction de la concentration en DOP dans la source	28
Tableau 8 : Temps d'induction de la déshydrochloruration de PVC à 140 et 160°C	31
Tableau 9 : Points de fusion en fonction du nombre d'atomes de carbone	34
Tableau 10 : Points de fusion en fonction du nombre de double liaison	35
Tableau 11 : Teneur des corps gras en acides gras (A .G) saturés et insaturés (en %)	36
Tableau 12 : Principaux critères chimiques de l'huile de tournesol	38
Tableau 13 : Variation de la composition en % des acides gras dans l'huile de tournesol	39
Tableau 14 : Composition chimique de l'huile de tournesol et de l'huile de soja	39
Tableau IV-1 : Caractéristiques du polychlorure de vinyle (PVC 4000 M)	52
Tableau IV-2 : Les différents produits chimiques utilisés	53
Tableau IV-3 : Les différentes formulations réalisées dans lesquelles les additifs ont été maintenues constants	58
Tableau V.1.1 : Les valeurs maximales d'absorbance aux deux positions maximales , à $\lambda = 286\text{nm}$ et 346nm	63
Tableau V.1.2 : pics principaux présents dans les spectres infrarouges	66

FIGURE ET SCHEMAS	Page
Figure 1 : Polymérisation du PVC à partir de chlorure de vinyle	7
Figure 2 : L'évolution de la production de plastique dans le monde	7
Figure 3 : Mécanisme de déshydrochloruration du PVC	9
Figure 4 : Plastification du PVC	12
Figure 5 : Production européenne des plastifiants en 1999 et en 2015 du DOP/DEHP (bleu), du DINP/DIDP/DPHP (orange), des autres phtalates (gris) et des Autres plastifiants (jaune)	15
Figure 6 : Mécanisme simplifié de déshydrochloruration et de formation de polyènes	16
Figure 7 : Spectre UV-visible d'un film de PVC non dégradé et d'un PVC dégradé thermiquement	17
Figure 8 : taux d' HCl formé par gramme de PVC à 182,5°C sous azote (1) et sous Oxygène (2)	21
Figure 9 : Mécanisme d'oxydation du PVC	22
Figure 10 : Spectres IRTF d'une résine de PVC avant et après déshydrochloruration	23
Figure 11 : Perte de masse d'un PVC (haut) avec Co-plastifiant et (bas) sans Co-plastifiant en fonction (a, c) de la racine carrée du temps et (b, d) du temps à 110°C, 95°C et 85°C	26
Figure 12 : distribution du plastifiant dans l'épaisseur du PVC pour des temps croissants symbolisés par les chiffres 0 à3, pour un processus contrôlé par(a) L'évaporation et (b) la diffusion	27
Figure 13 : évolution de concentration normalisée du plastifiant dans l'épaisseur du PVC, à 20% de plastifiant, après la perte de 5% de plastifiant à 120°C, 105°C et 95° C	29
Figure 14 : Perte de masse du PVC plastifié en fonction du temps à 100°C pour différents flux d'azote	30
Figure 15 : évolution du Module d'Young des PVC plastifiés vieillis à 110°C et à 120°C en fonction du taux de plastifiant	31
Schéma II – 1 : Schéma d'une réaction d'estérification	33
Schéma II – 2 : Schéma d'un Cholestérol	37
Schéma II – 3 : Composition en acide des principales huiles végétales	37
Schéma IV- 1 : Organigramme présentant la technique utilisée dans l'époxydation de L'huile de tournesol commerciale (HT)	54

Schéma IV- 2 : Montage expérimental de l'époxydation de l'huile de tournesol commerciale	55
Schéma IV-3 : Organigramme déterminant la partie expérimentale	57
Figure V.1.1 : spectres UV-Visibles des films en PVC	61
Schéma V.1.1 : La déshydrochloration de zipper du PVC	62
Schéma V.1.2 : réaction d'HTE avec HCl	62
Figure V.1. 2 : Absorbance en fonction du niveau HTE (Pcr) pour la longueur d'onde $\lambda = 286 \pm 2$ nm et 346 ± 2 nm	63
Figure V.1.3 : spectroscopie infrarouge (FTIR) des diverses formulations de PVC	65
Figure V.1.4 : spectroscopie infrarouge FTIR de la bande $1660-1500$ cm^{-1} du PVC varié Formulations	67
Figure V.2.5 : contrainte à la rupture σ_r (MPa)	68
Figure V.2.6 : Elongation à la rupture ϵ_r (%)	69
Figure V.2.7 : Module de Young E (MPa)	70
Figure V.2.8 : Dureté Shore D et A	70
Figure V.3.9 : Variation du degré de coloration des formulations plastifiées par le système l'huile de tournesol époxydé (HTE) et le Dioctyle Phthalate (DOP)	72
Figure V.3.10 : degré de coloration des formulations PVC (DEHP/HTE)	73
Figure V.4.11 : perte de plastifiant Dans l'étuve 1 et 7 jours à 100 °C	74
Figure V.4.12 : perte de plastifiant dans le méthanol pour 30 jours	75

Sommaire

Sommaire	Page
Dédicaces	I
Remerciements	II
Liste des abréviations utilisées	III
Liste des tableaux	IV
Liste des figures et schémas	V
Sommaire	VII
Introduction générale	1
Références	4
Partie Bibliographique	
I.1. Généralité	6
I.2. Le polychlorure de vinyle (Pvc)	6
I.2.1 Les différentes voies de synthèse du PVC	8
I.2.1.1 Polymérisation en suspension	8
I.2.1.2 Polymérisation en masse	8
I.2.1.3. Polymérisation en émulsion	9
I.2.1.4. Défauts de polymérisation	9
I.2.2 Formulation	10
I.2.2.1 Les stabilisants	10
I.2.2.2. Les lubrifiants	10
I.2.2.3 Facteur de résistance aux chocs	10
I.2.2.4 Les charges	11
I.2.2.5 Les plastifiants	11
I.3. Les plastifiants	11
I.3.1. Rôle des plastifiants	11
I.3.2 origine des plastifiants	12
I.3.3 Les phtalates	13
I.4 vieillissement du PVC plastifié	15
I.4.1 Dégradations chimiques du PVC	15
I.4.1.1 Déshydrochloruration	16
a. Effet des stabilisants	18
b. Effet de l'environnement	19
I.4.1.2. Oxydation	21

a. Mécanisme d' Oxydation	21
b. Dépendance avec la déshydrochloruration	22
c. Effet de la température et de l'humidité	23
I.4.2 Migration du plastifiant	24
I.4.2.1 Perte de plastifiant	24
a. Influence de la nature et de la concentration du plastifiant	25
b. mécanisme de migration	26
I.4.2.2 Influence de l'environnement	29
I.4.2.3. Influence de la migration du plastifiant sur les propriétés physico – chimiques du PVC	30
a. Changement des propriétés mécaniques	30
b. Taux de plastifiant et vitesse de déshydrochloruration	31
II – 1 Corps gras	32
II – 1 – 1 Lipide	32
II – 1 – 2 Compositions et propriétés physico-chimiques des lipides	33
a – Triglycérides	33
b – Constituants mineurs	33
b – 1 Acides gras libres	34
b – 2 Mono et diglycérides	36
b – 3 Phospholipides	36
b – 4 Tocophérols	36
b – 5 Stérols	36
b - 6 Colorants	37
b – 7 Vitamines	37
II – 1 – 3 Principaux critères chimiques des corps gras	37
a. Indice d'iode	37
b. Indice d'acide	37
c. Indice d'oxyrane	37
d. Indice de peroxyde	38
e. Indice de réfraction	38
f. Indice de saponification	38
g. Insaponifiable	38
II – 2. Huile de tournesol	38
II – 2 – 1. Caractéristiques de l'huile de tournesol	38

a – caractéristiques physiques	38
b – Caractéristiques chimiques	38
II – 2 – 2 Époxydation de l’huile de tournesol	39
a – Agent d’époxydation	40
Références	44

Partie Expérimentale

III. Méthodes de Caractérisation Utilisées	48
III-1. Test de coloration	48
III-2. Essai de traction	48
III-3. Essai de dureté	49
III-4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	49
III-5. Spectroscopie UV-visible	50
III-6. Test de migration de plastifiant	51
III-6-1 Perte de plastifiant dans l’étuve	51
III-6-2. Perte de plastifiant dans le Solvant (Méthanol)	51
IV. Méthodologie Expérimentale	51
IV-1. Les Produits utilisés	51
IV-1-1. Polymère	51
IV-1-2. Additifs et solvants	53
IV-2. Epoxydation de l’huile de tournesol	54
IV-2-1. Principe de la réaction	55
IV-2-2. Montage expérimental	55
IV-2-3. Composition des réactifs	55
IV-2-4. Mode opératoire	55
IV-2-5. Calcul de l’indice d’oxyrane	55
IV-3. Préparation des feuilles	58
IV-4. Caractérisation des formulations	58
IV-4-1. Propriétés Thermiques	58
IV-4-1-1. Analyse de la Coloration	58
IV-4-2. Propriétés mécaniques	59
IV-4-2-1. Essai de traction	59
IV-4-2-2. Essai de Dureté Shore A et D	59
IV-4.3 Propriétés spectroscopiques	59

IV-4-3.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	59
IV-4.3.2. Analyse par spectroscopie UV Visible	59
IV-6. La Perte de plastifiant	59
IV-6-1. La perte dans l'étuve	59
IV-6-2. La perte dans le solvant (méthanol)	59
Références	60
Partie Discussion Des Résultats	
V.1 Propriétés optiques	61
V.1.1 Propriétés visibles ultraviolettes (UV-Visibles)	61
V.1.2. Analyse par infrarouge à Transformée Fourier (FTIR)	64
V.2 propriétés mécaniques	68
V.2.1 Résistance à la traction	68
V.2.2 Dureté Shore D et A	70
V.3. Coloration thermique	71
V.4. Perte de plastifiant	74
V.4.1. Perte de plastifiant dans l'étuve	74
V.4.2. Perte de plastifiant dans le solvant (méthanol)	75
Références	76
Conclusion Générale	77
Annexes	
Article	
Echelle de coloration	

Introduction Générale

Introduction Générale

Le polychlorure de vinyle (PVC) est l'un des plastiques les plus utilisés dans le monde. Jusqu'à présent, le PVC est le polymère le plus utilisé dans une large gamme d'applications dans la vie quotidienne en raison de son faible coût et des installations dans sa fabrication et sa manipulation [1- 4]. Le traitement du PVC prouvé implique différents types de plastifiants et stabilisateurs thermiques. Plusieurs recherches ont mis l'accent sur le développement de plastifiants sous forme de film pour les emballages alimentaires. Ils ont besoin d'un meilleur traitement du polymère en réduisant sa toxicité, ce qui affecte la santé humaine et l'environnement [5-9].

Les huiles végétales font l'objet d'un intérêt de plus en plus grandissant dans le cadre d'applications industrielles, en raison de la combinaison unique des propriétés avantageuses qu'elles présentent (ressources renouvelables, biodégradables et non toxiques). Parmi celles-ci on peut citer l'huile de tournesol. Elle possède toutes ces propriétés et ouvre à ce type de matériaux un vaste domaine d'application de haute technologie. L'huile de tournesol a été époxydée par un procédé rapide, non polluant. Elle a été utilisée comme stabilisant thermique du PVC et ses performances se sont avérées tout à fait intéressantes [10-12].

Cette sensibilité thermique est généralement attribuée aux irrégularités structurales formée lors de la polymérisation telles que les chlores allyliques [13], les groupements terminaux de chaînes [14], les chlores tertiaires [15], les unités tête-à-tête et les structures oxygénés [16].

Le but de la stabilisation thermique de ce polymère est donc d'utiliser des produits chimiques capables d'empêcher ou de ralentir le départ en chaîne du chlorure d'hydrogène (HCl). La première catégorie de stabilisants regroupe des composés d'origine organométallique qui ont pour effet de retarder la déshydrochloruration thermique du PVC. La seconde catégorie comprend des composés purement organiques tels que les dérivés époxydes [17].

Il existe plusieurs types de plastifiants parmi les Phtalates (DEHP), Trimelellitates présentant une résistance élevée aux températures, et Adipates pour les applications à basse température [18-19]. Pour les applications de PVC, les éléments de la famille des phtalates offrent une flexibilité, mais pour une bonne stabilisation thermique, il faut ajouter un composé additionnel de type époxyde [20]. Dans le but d'augmenter ces propriétés thermiques, mais

aussi pour réduire la toxicité du film PVC, le Bio-Plastifiant est actuellement étudié et semble être un bon choix scientifique et applicatif.

La famille des Bio-plastifiant se compose essentiellement d'huiles végétales époxydée (HVE) riches en composés non saturés. Chez HVE, à côté des huiles de soja et de colza, l'huile de tournesol époxydé (HTE) est l'un des plastifiants les plus récents d'origine organique [21-24]. Ces huiles ont de bonnes propriétés de plastification pour une utilisation dans des applications de haute technologie [25, 26], et en plus, elles sont facilement biodégradées par des agents microbiens [27-32]. Ainsi, l'effort des chercheurs a toujours été orienté vers la recherche et le développement des plastifiants alimentaires qui permettent la transformation du polymère en retardant les phénomènes de migration et de la toxicité. Par conséquent, la solution la plus logique pour éliminer la toxicité du Dioctyle Phthalate (DOP) est de remplacer partiellement le DOP par l'HTE. [33-35]

Le but de notre travail consiste à synthétiser, à caractériser et à étudier le comportement d'un "nouveau" plastifiant local du polychlorure de vinyle, l'huile de tournesol époxydée en remplacement de l'huile de soja époxydé. Cette dernière est largement utilisée dans les formulations à base de PVC, mais présente l'inconvénient d'être importée. Pour cela, l'huile de tournesol a d'abord été époxydé avec un taux d'époxydation de l'ordre de celui atteint avec l'huile de soja époxydé commerciale (6 jusqu'à 7%).

Il est bien connu que les fonctions époxydée conduisent à un effet de synergie en présence des carboxylates métalliques. Pour cela, l'effet plastifiant de l'huile de tournesol époxydé (HTE) sur la dégradation thermique du PVC a été considéré en présence des stéarates de Ca/Zn (1/1).

Dans le cadre de ce travail, des mélanges (HTE/DOP) de compositions variant de 0 à 30% en poids ont été réalisés. Leurs propriétés thermiques ont été étudiées par échelle de couleur SYNMERO des formulations traitées sur mélangeur à deux cylindres et dans l'étuve à la température 100°C pendant 7 jours.

La variation des propriétés physico-chimiques a été suivie par spectroscopie UV - Visible et infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

La variation des propriétés mécaniques a été étudiée par traction et Dureté.

Enfin l'influence de l'incorporation d'un plastifiant sur la variation de perte du plastifiant dans différents milieux.

Introduction Générale

Dans le premier chapitre, nous présentons une revue bibliographique sur le PVC. Le second chapitre est entièrement consacré à l'étude de la plastification du PVC. Dans le troisième chapitre, nous avons résumé les méthodes de caractérisation utilisées. La méthodologie expérimentale concernant l'époxydation de l'huile de tournesol et la préparation des formulations est présentée dans le quatrième chapitre. Les résultats expérimentaux et leurs discussions sont présentés dans le cinquième chapitre. Enfin une conclusion générale est donnée.

Références

- [1] Asahina, M ; Onozuka, M ; J. Polym. Sci .**1994**, A2, 3505-3514
- [2] Abbas, K.B ; Sorvik, E.M. J .Appl. Polym .Sci; **1975**, 19, 2991-3006.
- [3] Vymazad, Z ; Czako, E ; Volka, K; .Stepek, J ; Europ. Polym. J, **1985**, 16, 151-157.
- [4] Abdelghany, A, M; Abdelrazek, E, M; ElShahawy, A; Al-Muntaser, A, A; Midd. East. J. Appl. Sci., **2015**; 5, 36-44
- [5] Bensemra, N; Tran, V, H; Guyot, A; Polym. Degr and Stab., **1990**, 29, 175-189.
- [6] Okieimen, F, E; Ebhoaye, J, E; Angew. Macromol. Chem, **1993**, 206, 11-20.
- [7] Benavides ,R; Edge, M; Allen, N,S; Tellez, M,M; J. Appl. Polym. Sci, **1998**, 68, 11-27.
- [8] Stepek, J; Daoust, H; Additives for plastics. New York, Springer; **1983**.
- [9] Okieimen, F, E; Sogbaike, C, E; Europ .Polym .J, **1996**, 32(12), 1457-1462.
- [10] Benaniba. M. T, Belhaneche. bensemra. N, Gelbard. G, Polym. Degr and Stab., **2001**,74(3), 501-505.
- [11] Benaniba. M. T, Belhaneche- Bensemra .N, G. Gelbard, Polym. Degr and Stab., **2003**, 82(2), 245-249.
- [12] Benaniba. M. T, Belhaneche- Bensemra. N, A. J. O. T, International Publication, Série C, **2002**, 15(1), 754-768.
- [13] K. S. Minsker, S. V. Kolesov, GE. Zaikov, "Dégradation and stabilization of vioyi chlonde based polymers", Oxford: Pergamon , **1988**.
- [14] Z. Mayer, J. MacromoL Sci., Rev. Macromol. Chem., **1974**, CIO (2), 263.
- [15] AA. Caraculacuje. Bezdadea G. Istra fE. J. Polym. Sci., **1970**, Al(8). 1239.
- [16] K. S. Minsker, R. B. Pancheshnikova, G. E. Zaikov, Polym. Degr and Stab, **1997**, 19(1).
- [17] J. Stepek, H. Daoust, "Additives for Plastics", Ed. Springer Verlag. New York, **1983**.
- [18] Pinaud, J ; Les bioplastifiants ; IUT .Nîmes – SGM, **2012-2013**, 1-10
- [19] Bonnet, M; Kaytan, H; Recent Advances in Plasticizers, Ed. Luqman, M, **2012**, Intech, Croatia, 1-2.
- [20] Minagawa, M; Polym. Degr and Stab., **1989**, 25,121-141.
- [21] Dworkin, R, D; J. Vinyl. Tech, **1989**, 11(1), 15-22.
- [22] Wypych, J; J. Appl. Polym. Sci, **1975**, 19, 3387-3389.
- [23] Bensemra, N; Tran, V, H; Guyot, A; Gay, M; Carette, L; Polym. Degr and Stab., **1989**, 24, 89-111.
- [24] Schiller, M; PVC additives, Ed. Hanser, **2015**, Munich, 40.

- [25] Galli, F; Nucci, S; Pirola, C; Bianchi, C, L; Chemical Engineering Transactions (AIDIC), **2014**, 37, 601-606.
- [26] Daniels, V, D; Rees, H, H; J. Polym. Sci, Polym. Chemy, Ed .**1974**, 12, 2115-2122.
- [27] Braun, D; Sonderhof, D; Polym. Bull, **1985**, 14, 39-43.
- [28] Benavides, R; Edge ,M; Allen, N, S; Tellez, M, M; Polym .Bull, **1999**, 42, 273-279.
- [29] Anderson, D, F; McKenzie, D, A; J .Polym. Sci, **1970**, Part A1, 8, 2905-2922.
- [30] Iida, T; Kawato, J; Maruyama, K; Goto, K; J. Appl. Polym. Sci, **1987**, 34, 2355-2365.
- [31] Lott, S; Phthalate-free Plasticizers in PVC, Healthy Building Network Version 2, Washington, **2014**, 1-26.
- [32] Mohammed, F, S.; Conley, M; Saunders, S, R; Switzer, J; Jha, R ; Cogen, J, M; Chaudhary, B, I; Pollet, P; Eckert, C, A ; Liotta C, L ; J. Appl. Polym. Sci., **2015**, 132, 1-10.
- [33] Rouane, A. Etude de l'huile de tournesol époxydée comme bio-plastifiant du PVC. Mémoire de Magister, Université de Sétif, **2008**.
- [34] Bouchareb, B.; Benaniba, M. T., J. Appl. Polym. Sci., **2008**, 107, 3442-3450.
- [35] Bouchareb, B. Etude de l'utilisation de l'huile de tournesol époxydée comme plastifiant du polychlorure de vinyle (PVC). Mémoire de Magister, Université de Sétif, **2005**.

Partie
Bibliographique

I.1 Généralité

Le Polychlorure de vinyle plastifié issue de corps naturels modifiés, de nouveaux matériaux plastiques sont apparues au cours du dix-neuvième siècle avec la découverte de la cellulose végétale, ainsi la vulcanisation du caoutchouc naturel. Au début du vingtième siècle, des matières plastiques entièrement synthétiques telles que le PVC, le PE ou le PP, ont été développées. Selon la production industrielle, le poly (chlorure de vinyle), a été incorporé dans de nombreux produits de la vie quotidienne. On peut le trouver dans le domaine de l'emballage, du bâtiment ou même dans le milieu médical. Il est également présent dans les collections patrimoniales en particulier dans l'art moderne [1].

L'importance du PVC environnemental a rendu l'étude de ses dégradations indispensable. En effet, au cours du temps, le PVC plastifié s'altère selon différents processus, dont les principaux sont la déshydrochloruration, l'oxydation et la migration des différents additifs, en particulier les plastifiants. Les formulations du PVC plastifié étant de nombreuses formulations, ont identifié les effets de différents paramètres extérieurs sur son processus de vieillissement par rapport que pour d'autres matières plastiques. Malgré le grand nombre de recherches plusieurs questions perdurent, En particulier, l'impact du conditionnement du PVC plastifié sur les processus de décomposition a été relativement peu abordé. De plus, les recherches sur vieillissement de PVC ont été réalisées à des températures constantes et relativement de (100 à 200 °C). Les questions sur son vieillissement dans des conditions plus représentatives de celles dans un musée, c'est à dire des températures plus modérées et variables avec une humidité relative assez élevée ou en contact avec d'autres matériaux utilisés pour le conditionnement sont donc raisonnable [2].

Ce chapitre consacré a étudié des généralités concernant le PVC, de sa synthèse à sa formulation, en s'attardant sur les plastifiants utilisés et plus particulièrement les phtalates. Les altérations résultant de vieillissements controuvés, essentiellement thermiques. Les dégradations des chaînes de PVC elles-mêmes comme la déshydrochloruration et l'oxydation seront d'abord étudiées, puis la migration du plastifiant au sein des PVC plastifiés sera considérée. Enfin, la place du PVC plastifié dans le patrimoine, son état de conservation et les méthodes de stockage [1].

I.2 Le polychlorure de vinyle

Le PVC est un polymère thermoplastique linéaire. Bien que la polymérisation du chlorure de vinyle ait été découverte en 1835 par le physicien français Victor Regnault, le PVC est produit industriellement depuis le début du 20^{ème} siècle. Il est synthétisé par

polymérisation radicalaire du monomère chlorure de vinyle (VC) (Figure 1), ce dernier même est produit à partir d'éthylène et de chlore [2]. Le PVC est un polymère généralement atactique. Il peut être syndiotactique sur de courts segments de chaînes, entraînant l'apparition de phases cristallines, cependant faible taux de cristallinité [3].

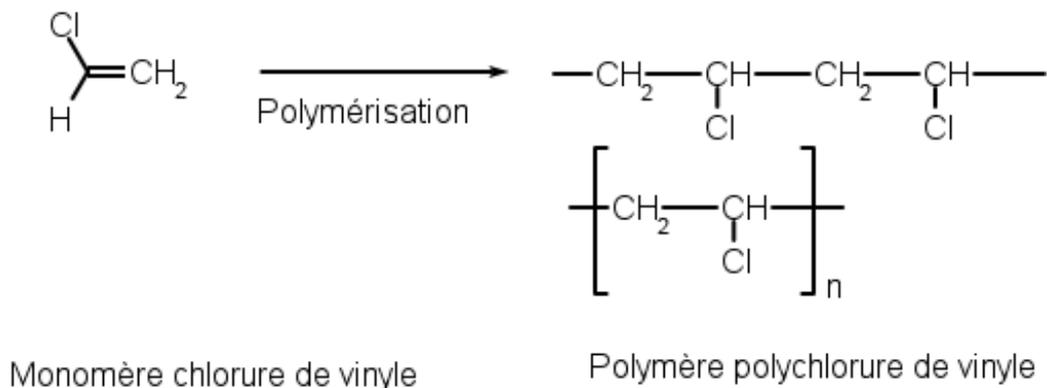


Figure 1 : Polymérisation du PVC à partir de chlorure de vinyle.

La consommation diminue depuis quelques années, passant de 1.5 millions Tonnes en 1950 de la production mondiale en matériaux plastiques à 348 millions. Tonnes en 2017, le poly(chlorure de vinyle) reste le troisième polymère de commodité le plus utilisé au monde après le polyéthylène PE et le polypropylène (PP) (Figure 2) [2, 4, 5].



Figure 2 : L'évolution de la production de plastique dans le monde.

Cette place s'explique par le fait que la souplesse du PVC plastifié. Deux familles peuvent ainsi être distinguées : les PVC poudres dits rigides et les PVC plastifiés ou souples. De façon générale, le PVC est résistant aux chocs, à l'abrasion et à la corrosion et possède des

propriétés d'isolation électrique. Il présente également un bon comportement au fluage et au vieillissement en extérieur.

Le PVC plastifié peut être utilisé dans la fabrication de tubes, de tuyaux ou de fenêtres. Ainsi, 70 % de la production de PVC plastifié est destinée au secteur du bâtiment. Il est ensuite principalement présent dans les emballages ou dans les secteurs de l'électricité et de l'électronique et des véhicules.

I.2.1 Les voies de synthèse du PVC

Le PVC est poudre blanche inodore de taille des particules qui varie selon le procédé de polymérisation de quelques micromètres à plusieurs centaines ou milliers de micromètres, il est caractérisé par sa masse molaire ou par K-Wert qui varie [7]. Un K-Wert élevé correspond à un PVC de masse molaire moyenne ou élevée, généralement difficile à mettre en œuvre et dont la transformation exige des apports énergétiques plus importants. Le matériau transformé résultant de bonnes propriétés mécaniques. L'indice K-Wert des PVC les plus commercialisés varie de 50 à 80, soit une masse molaire moyenne en nombre M_n comprise entre 20000 et 35000 g.mol⁻¹ [7, 8].

Le PVC peut être synthétisé par différents procédés industriels conduisant à des chaînes de polymère de différentes masses, ce qui modifie ses propriétés comme sa stabilité thermique.

I.2.1.1 Polymérisation en suspension

La polymérisation en suspension représente environ 80% du PVC produit. La température de réaction est dans l'intervalle 40 à 60°C. La polymérisation du monomère VC est amorcée, par produit, avec du peroxyde de dioctanoyle ou du peroxyarbonate de dicétyle. Le PVC est insoluble dans son monomère, précipite et les particules sont alors obtenues après purification du monomère résiduel. La taille des particules de PVC d'un diamètre compris entre 120pm et 150pm sont alors formées. Cette technique donne des produits transparents avec une faible tendance à l'absorption d'eau.

I.2.1.2 Polymérisation en masse

Cette technique semble à la polymérisation en suspension, des particules de PVC de taille de 120 à 150 pm peuvent être obtenues par un procédé de polymérisation en masse représentant 10 % de la production. Le PVC est alors dépourvu d'adjuvant et les produits obtenus sont encore plus transparents et brillants. Cette méthode permet de travailler en absence d'eau. Une première étape de pré-polymérisation permet de former des particules de

PVC de morphologie définie. Elles sont ensuite placées dans un milieu réactionnel composé du monomère, engageant leur croissance et la précipitation du PVC [7-9].

I.2.1.3 Polymérisation en émulsion

Cette méthode représente environ 10 % du PVC produit, permet d'obtenir des particules de PVC de diamètre entre 10 et 100 pm. Elle s'effectue dans les gouttelettes de tensio-actifs et de monomères formées en présence d'un amorceur hydrosoluble. Le produit obtenu est composé de particules de diamètre compris entre 0,1 pm et 3 pm qui vont atteindre 10 à 100 pm après séchage. La polymérisation en émulsion permet de produire des PVC opaques, faciles à mettre en œuvre, pouvoir à absorber l'eau.

Le PVC peut être synthétisé par polymérisation en micro-suspension. Ce procédé consiste à dissoudre à froid avec température inférieure à 10 °C) du monomère dans l'eau, en présence des tensio-actifs et d'un catalyseur organon-soluble. La polymérisation est ensuite réalisée entre 40 et 60 °C sous agitation lente, elle conduit après séchage à des particules de PVC d'un diamètre entre 0,2 pm et 4 pm [2].

I.2.1.4 Défauts de polymérisation

Durant de la polymérisation, généralement des défauts de structure apparaissent. Ils engendrent l'apparition de chlores instable, en position allylique par exemple, point de départ du déshydrochloruration (Figure 3) [9].

De façon générale, sous l'effet d'une source d'énergie (thermique ou lumineuse) ou suite à une contrainte mécanique, la perte du chlore instable entraîne, en plus du dégagement de chlorure d'hydrogène (HCl), l'apparition d'une double liaison polyènes (Figure 3).

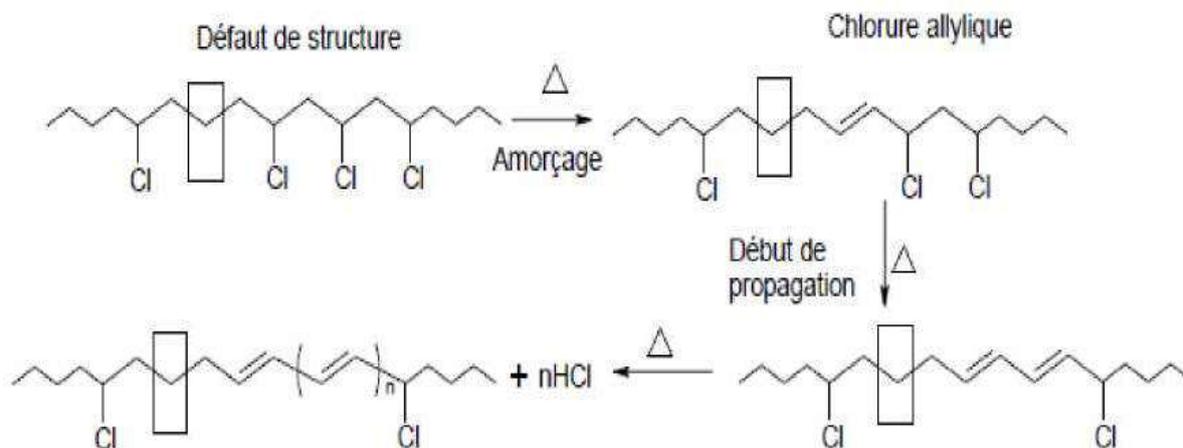


Figure 3 : Mécanisme de déshydrochloruration du PVC [10].

I.2.2 Formulation

Différentes techniques sont utilisées pour mettre en œuvre le PVC comme l'extrusion, le calandrage. L'injection est aussi utilisée pour la fabrication d'objets de taille modérée. Lors de leur mise en œuvre, le PVC est soumis à des contraintes mécaniques ou thermiques pouvant causer des dégradations telles que l'oxydation et la déshydrochloruration. En plus, la température de fusion du PVC rigide est supérieure à sa température de dégradation (< 100 °C). Il est donc nécessaire d'ajouter des stabilisants, plastifiants dont le but est de diminuer la température de mise en forme et ainsi d'éviter des phénomènes de dégradation. Certains additifs permettent également de modifier les propriétés mécaniques du PVC. Les principaux additifs utilisés sont les stabilisants, les plastifiants, les charges, les modificateurs de résistance aux chocs et les lubrifiants [4]. Dans certaines applications nécessite l'ajout de colorants et de pigments.

I.2.2.1 Les stabilisants

Les stabilisants jouent le rôle de fixer les chlorures d'hydrogène HCL libérés lors de la déshydrochloruration, réaction due à la chaleur, à la lumière ou sous l'effet d'oxygène. Aussi, les stabilisants permettent d'éviter les réactions secondaires lors la mise en œuvre du PVC, mais fait augmenter sa stabilité thermique.

Les stabilisants à base de plomb sont largement utilisés, mais ils sont éliminés de la formulation des PVC pour des raisons de toxicité [11]. Ils sont remplacés généralement par des stabilisants à base de mélanges calcium/zinc ou calcium/stabilisants organique [2,12].

I.2.2.2 Les lubrifiants

Il existe deux types de lubrifiants : internes et externes [13]. Les lubrifiants externes limitent l'adhérence et réduisent les frottements du PVC contre les parois métalliques chaudes l'outil de mise en œuvre, en évitent sa décomposition. Des cires et des paraffines de polyéthylène, incompatibles avec le PVC, sont ainsi introduites pour faciliter le glissement.

Afin de limiter les interactions intermoléculaires au sein du PVC lors de sa transformation qui peuvent affecter une dégradation thermique, des dérivés d'alcool et d'ester d'acides gras, souvent l'acide stéarique, sont utilisés comme lubrifiants internes. Ces derniers sont compatibles avec le polymère afin de limiter leur risque de migration.

I.2.2.3 Facteur de résistance aux chocs

Le facteur de résistance aux chocs, également appelé agent antichoc, est généralement un polymère de la famille des polyéthylènes chlorés, des polyacrylates et des copolymères

méthyl-méthacrylate-butadiène-styrène ou acrylonitrile-butadiène- styrène (ABS). Son rôle est de diminuer la fragilité du PVC, en particulier à basse température [7].

I.2.2.4 Les charges

L'ajout de charges renforce ses propriétés mécaniques (résistance à la traction, à la flexion, à la compression, etc.), augmente l'obscurité du matériau, et diminue le coût de production. Les charges améliorent la résistance au feu des PVC. Ce sont des substances inertes, généralement minérales, comme du carbonate de calcium, du talc ...etc. [14].

I.2.2.5 Les plastifiants

A la différence d'un PVC rigide, un PVC souple contient une quantité importante de plastifiants. De nombreuses familles de plastifiants existent, et les propriétés apportées au matériau final sont diverses. Le rôle, la nature des plastifiants et les propriétés qu'ils confèrent au matériau sont développés dans ce qui suit.

I.3 Les plastifiants

I.3.1 Rôle des plastifiants

Les plastifiants jouent un rôle principalement d'améliorer la souplesse et la résistance au choc et au froid du PVC en diminuant les interactions entre les chaînes de polymère et en abaissant la température de transition vitreuse (T_g) (Tableau 1) [2]. La T_g , d'une valeur comprise entre 75 et 85 °C pour un PVC rigide, peut atteindre -40 °C pour un PVC souple. L'ajout de plastifiant, qui peut représenter jusqu'à 50 % de la masse finale du matériau, permet d'améliorer son allongement à la rupture. Ainsi, par exemple, l'allongement à la rupture du matériau, qui s'échelonne entre 10 et 50 % pour un PVC rigide peut atteindre plus de 500 % pour un PVC plastifié [15]. De plus, la température d'utilisation a baissé vers des basses températures, jusqu'à -50 °C [2,16].

Tableau 1 : Propriétés du PVC rigide et du PVC plastifié [2, 15,16]

		PVC rigide	PVC souple
Propriétés mécaniques	Allongement à la rupture (%)	10 à 50	200 à 500
Propriétés thermiques	T_g (°C)	75 à 85	-40 à -10
	Gamme d'utilisation (°C)	-5 à 65	-10/-50 à 80

La plastification interne, par modification chimique du polymère ou par copolymérisation, ou externe. Cependant, l'abaissement de la T_g est plus important en utilisant un plastifiant

externe [17]. Ce type de plastification est donc souvent privilégié par les industriels. Aussi, lors de la plastification externe, le plastifiant s'insère entre les chaînes de polymères et joue un rôle de « solvant » (Figure 4) [18]. Le polymère et le plastifiant sont alors liés par des interactions électrostatiques de type Van der Waals [19]. Ces interactions s'effectuent entre les atomes de chlore du PVC et les groupements électrophiles des plastifiants, et leur intensité dépend notamment de la polarité du plastifiant.

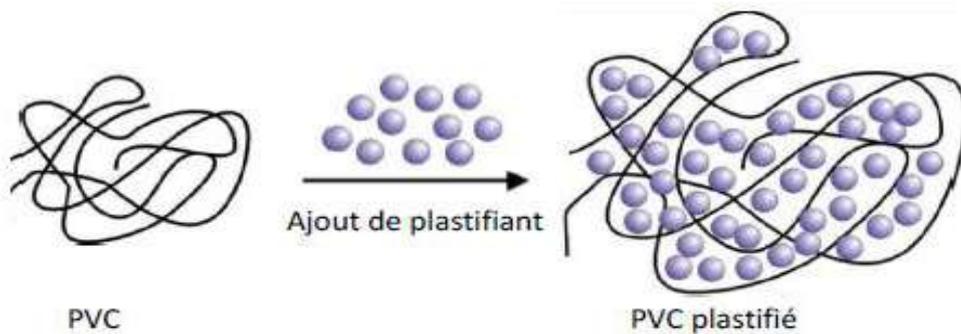
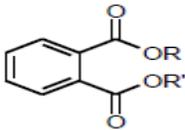
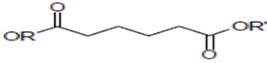
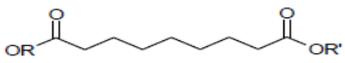
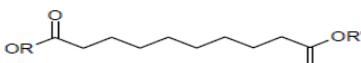
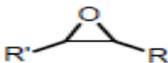
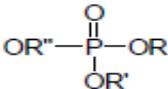


Figure 4 : Plastification du PVC

I.3.2 Origine des plastifiants

Les grandes familles de plastifiants les plus utilisées sont celles des phtalates, des esters d'acides aliphatiques di-carboxyliques (Adipates, azelates, sébacates), des époxydes et des phosphates. les formules générales des plastifiants ainsi que leurs principales caractéristiques sont dans le tableau 2. Les phtalates sont les plus utilisés en raison de leurs performances en termes de plastification et de compatibilité avec le PVC, et de leur cout peu élevé raison économique. Ils sont parfois combines a d'autres plastifiants comme les esters d'acides aliphatiques di-carboxyliques dans le but d'améliorer les propriétés aux basses températures.

Tableau 2 Principaux plastifiants, formules et utilisations [2]

Famille de plastifiant		Formule générale	Caractéristiques
Phtalate			Apportent la flexibilité au PVC, peu volatiles, bonne stabilité UV et thermique, coût peu élevé
Ester d'acide aliphatique dicarboxylique	Adipate		Combinés aux phtalates car prix élevé, améliorent les caractéristiques aux basses températures
	Azélate		
	Sébacate		
Epoxyde			Co-adjuvant pour la stabilisation thermique, rarement utilisés directement comme plastifiant à cause de leur coût élevé
Phosphate			Ignifugeants, utilisés dans les anciennes formulations du PVC

De plus, des plastifiants secondaires, sont parfois ajoutés en raison de leur prix intéressant. Les propriétés mécaniques apportées par ces plastifiants et leur compatibilité avec le PVC sont trop faibles pour qu'ils soient utilisés seuls, mais leur combinaison avec des plastifiants primaires permet d'obtenir des bonnes performances mécaniques et de diminuer le coût de production. Les plastifiants secondaires les plus utilisés dans le cas des PVC qui améliorent la stabilité thermique sont les chloroparaffines.

I.3.2.1 Les phtalates

Les phtalates représentent plus de 92 % des plastifiants utilisés dans les pays développés en Europe [20]. Différents types de phtalates sont utilisés dans le PVC selon l'application. Les principaux sont représentés dans le Tableau 3.

Tableau 3 Exemple de phtalates en fonction de l'utilisation [21].

Nom	Chaîne Alkyle R et R'	Exemple d'utilisation
Phtalate de butylbenzyle (BBP)	R=C ₄ H ₉ R'=CH ₂ (C ₆ H ₅)	Revêtement de sol, emballages, alimentaires, peintures plastiques, joints, colles
Phtalate de dibutyle (DBP)	R=R'=C ₄ H ₉	Parfums, déodorants, fixatifs pour cheveux, vernis à ongle, encres pour imprimante, insecticides
Phtalate de diéthylhexyle (DEHP) Phtalate de Dioctyle (DOP)	R=R'=C ₈ H ₁₇	Parfums, produits flexibles(rideau de douche ,boyau d'arrosage ,couche ,contenant alimentaire , pellicule plastique pour le contact alimentaire ,sac pour unités de sang , cathéter , tubulure pour soluté , gants , etc.)
Phtalate de diisononyle (DINP)	R=R'=C ₉ H ₁₉	Jouets pour enfants, revêtements pour plancher en vinyle , gants , emballages alimentaires , pailles à breuvage , tuyaux d'arrosage
Phtalate de diisodécyle (DIDP) Phtalate de di-2-propylheptyle (DPHP)	R=R'=C ₁₀ H ₂₁	Jouets pour enfants, revêtements de sol, emballages alimentaires, semelles de chaussures, câbles

Avant les années 2000-2005, les phtalates les plus utilisés sont le phtalate de Dioctyle (DOP) et le phtalate de diéthylhexyle (DEHP) [22]. Les phtalates de faible masse molaire (BBP, DBP et DEHP/DOP) sont classés REACH depuis l'année 2006 [23]. Exp : l'usage du plastifiant DEHP est interdit dans la fabrication de jouets ou de cosmétiques et est limité dans l'emballage alimentaire. Le DEHP est alors diminué de 51 % des phtalates utilisés dans les années 1990 à 28,8 % en 2010 [24]. Il est remplacé par des phtalates avec une chaîne alkyle plus longue, comme le DIDP ou le DINP, dont la proportion est passée de 29 % des phtalates utilisés en 1999 à 60 % en 2015. Ils ont également été remplacés par d'autres familles de plastifiants, comme des Adipates ou des citrates, qui ne représentaient que 8% des plastifiants en 1999, pour atteindre 40 % en 2015 (Figure 5) [25].

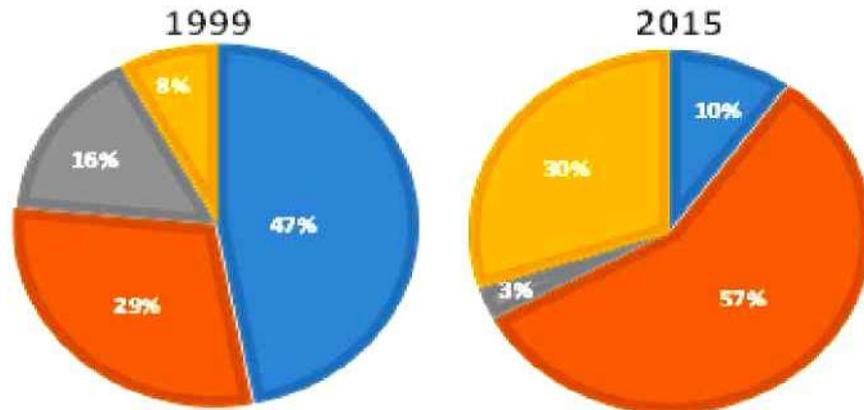


Figure 5 : Production européenne des plastifiants en 1999 et en 2015 du DOP/DEHP (bleu), du DINP/DIDP/DPHP (orange), des autres phtalates (gris) et des autres plastifiants (Jaune) [25].

Les nombreuses applications du PVC plastifié font de ce matériau un sujet d'étude complexe des plastifiants utilisés. De plus, la réglementation évoluant constamment, de nombreux travaux s'intéressent aux propriétés de nouvelles formulations de PVC et à leur vieillissement. Ces recherches exigent pour comprendre les propriétés de PVC et améliorer sa durée de vie [25].

I.4 Vieillissement du PVC plastifié

Le PVC plastifié subit différentes dégradations conduisant à des modifications de ses propriétés mécaniques. Les principaux facteurs externes ou environnementaux entraînant ces dégradations sont la présence la lumière l'humidité l'oxygène, , ou température élevée. Deux types de dégradation sont alors remarqués : les dégradations chimiques, modification interne entre les chaînes polymériques, et les dégradations physiques, particulièrement la migration du plastifiant vers la surface. Les dégradations du PVC font l'objet de plusieurs recherches et continuent d'être un sujet d'intérêt beaucoup étudié en raison les résultats obtenus et leurs effets de l'évolution des formulations.

I.4.1 Dégradations chimiques du PVC

Plusieurs recherches liées ont déterminé l'origine et les processus de dégradations chimiques du PVC. Les deux plus importantes sont la déshydrochloruration et l'oxydation des chaînes du polychlorure de vinyle.

I.4.1.1 Déshydrochloruration

Le PVC est de structure aliphatique, doit résisté aux contraintes thermiques ou photochimiques, cependant la déshydrochloruration est un phénomène faible a observé lors de la dégradation des PVC.

Plusieurs études ont été faite afin d'expliquer le processus de déshydrochloruration et des mécanismes moléculaires, ioniques ou radicalaires ont été proposés [9, 26-29]. Le mécanisme radicalaire était le premier proposé et reste le plus connue. Le mécanisme de déshydrochloruration, tous s'accordent a un caractère auto-catalytique. Aussi tous les chercheurs sont d'accord que la perte d'un chlore labile provoque l'apparition d'un radical sur la chaîne de PVC puis la formation de la molécule HCl, provoquant une double liaison sur la chaîne polymère (Figure 6).

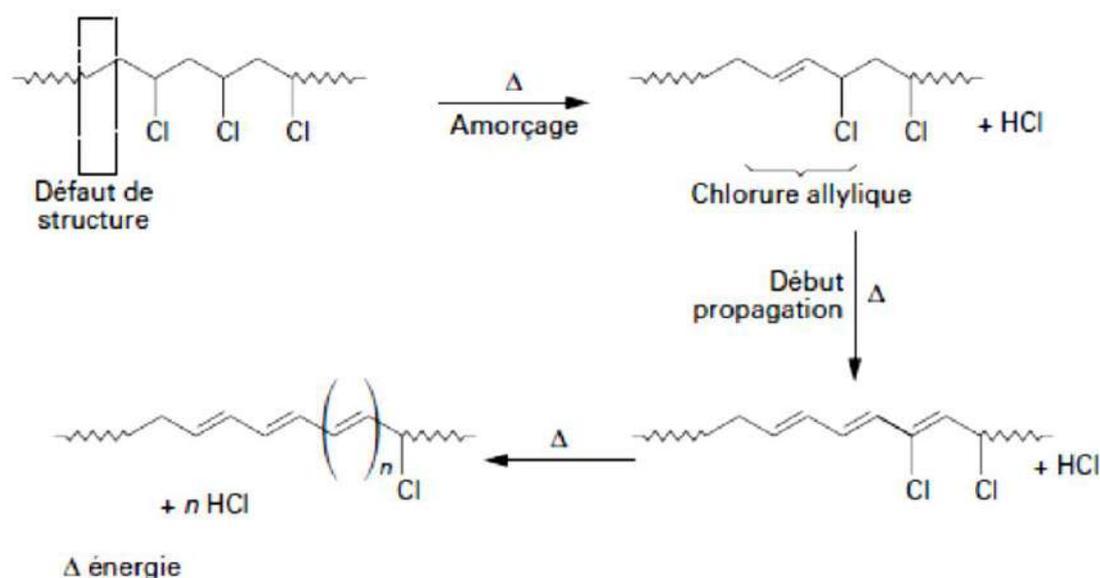


Figure 6 : Mécanisme simplifié de déshydrochloruration

et de formation de polyènes [29].

La double liaison créée se trouve en position a d'un atome de chlore, le plaçant en position allylique, ce qui le rend instable. Ceci entraîne l'élimination rapide d'une nouvelle molécule d'HCl, générant une nouvelle double liaison. La formation de cette molécule d'HCl libre est la cause du caractère auto-catalytique de la déshydrochloruration [30]. Seule la déshydrochloruration est observée et a été suivie par la détermination de la perte de masse correspondant à la perte d'HCl.

La principale réaction de la déshydrochloruration est l'apparition de doubles liaisons sur le PVC qui peut être suivie par spectrométrie UV-Visible. Ainsi, Veronelli et al. [31] ont montré la présence des séquences de doubles liaisons conjuguées en comparant le spectre UV

d'un PVC non plastifié et non dégradé et celui obtenu après dégradation thermique à 180 °C (Figure 7).

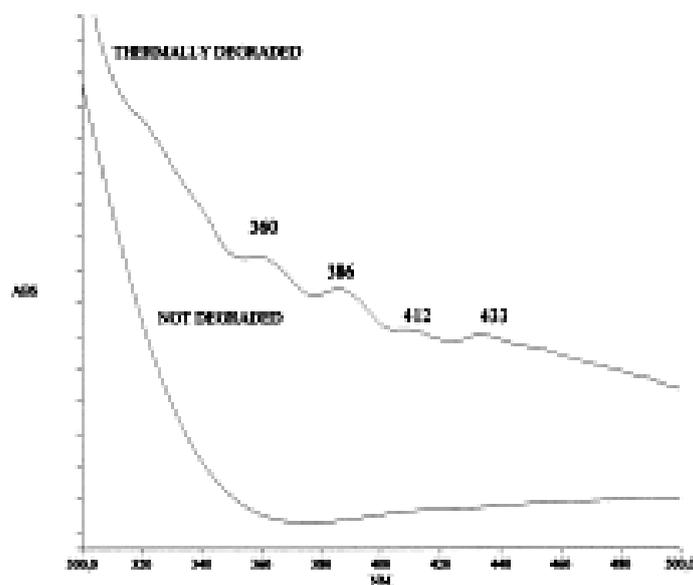


Figure 7 : Spectre UV-visible d'un film de PVC non dégradé et d'un PVC dégradé thermiquement [31].

Du spectre en voie que la déshydrochloruration est très faible, des bandes d'absorption apparaissent entre 300 et 500 nm. Celles-ci sont caractéristiques de doubles liaisons conjuguées. Plus les bandes sont à des longueurs d'onde λ élevées, plus la longueur de conjugaison augmente. Ainsi la longueur d'onde λ est liée à la longueur n de la conjugaison par Equation 1 [2, 32, 33] :

$$\text{Équation 1 : } \lambda = 700 - 537,7e^{-0,0768n}$$

L'apparition de groupements chromophores provoque une coloration du matériau se manifestant par un jaunissement ou un brunissement dans la présence ou l'absence du plastifiant [34]. Cet effet est visible à l'œil dès une conjugaison supérieure à 7 doubles liaisons [29].

Travaux d'énergies d'activation de déshydrochloruration ont été déterminés. Dans le cas d'un PVC non plastifié, Ttitzim-Demir et al. [35] ont calculé une énergie d'activation de 89,7 kJ.mol⁻¹ pour un PVC non plastifié soumis à un vieillissement entre 140 et 160 °C tandis que Fonseca et al.[36] ont calculé une énergie de 120 kJ.mol⁻¹ lors du vieillissement entre 170 et 250 °C en présence de 25, 50 et 75 % d'humidité relative. Pour un PVC plastifié avec un tau de 15 à 35 % de DOP, Gumargalieva et al. [37] ont déterminé une énergie d'activation de 113 kJ.mol⁻¹, valeur proche de celle trouvée par Tuzum-Demir et al. [35] pour un PVC

contenant 35,7 % de DEHP ($112,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Ces derniers ont mesuré des énergies différentes selon la nature du plastifiant et comprises entre $26,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $116,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour un PVC plastifié avec 35,7 % de (DINCH) et de DIDP [35]. L'énergie d'activation est dépendante de la formulation du PVC. Pour ralentir ce phénomène, des stabilisants étaient ajoutés.

a. Effet des stabilisants

L'addition du stabilisant dans les formulations du PVC pour empêcher l'HCl formé. Jiang et al. [38] ont étudié l'effet des stabilisants thermiques à base de calcium. Pour ceci, l'analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à la spectroscopie IRTF a été réalisée sur quatre formulation de PVC poudre : sans additif, avec du CaCO_3 , avec du CaO et avec du $\text{Ca}(\text{OH})_2$. L'analyse a été effectuée sous température entre 50 et $950 \text{ }^\circ\text{C}$ en présence d'azote suivant l'intensité de la bande de vibration à 2798 cm^{-1} , caractéristique du HCl gazeux. L'intensité de cette bande diminue d'un peu plus de 2/3 pour les PVC contenant du $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et du CaO, tandis qu'en présence de CaCO_3 , l'intensité baisse à partir d'environ 25 %. Cela démontre de fortes différences selon les stabilisants utilisés.

L'effet des stabilisants à base d'étain a été étudié par Arkis et al. [39] en comparant le dégagement d'HCl à $160 \text{ }^\circ\text{C}$ d'un PVC plastifié avec 37% de DOP en présence ou non de 1,2 % d'un stabilisant. En absence de stabilisant, la perte apparaît dans un temps de 5h alors qu'en sa présence, donc la perte est retardée et n'apparaît qu'après 15h de vieillissement.

Les stabilisants utilisés dans le PVC sont nombreux et leurs effets incontestables. Pour de prolonger la durée de vie du PVC, la recherche de nouveaux stabilisants est toujours en cours. Récemment, Fu et al. [40] ont développé un nouveau stabilisant thermique, demande (Zn-Man) et DOP a été soumis à un vieillissement à $180 \text{ }^\circ\text{C}$. Comme le montrent les photographies du Tableau 4, le PVC contenant le Zn-Man a une stabilité thermique résistante plus importante que les PVC stabilisés par des sels de plomb ou des acides gras. En effet, après 180 min, le PVC stabilisé avec le Zn-Man n'a pas bruné contrairement aux autres échantillons. Celui-ci est confirmé par Zhu et al. [41] qui ont également montré une amélioration de la stabilité thermique de PVC contenant des complexes Zn-Man avec différents taux de zinc. Ceci est imputé à la substitution des chlorures libérés de la chaîne de PVC par le Zn-Man ainsi il n'y a pas de formation de ZnCl_2 qui aurait pu conduire à une accélération de la réaction de déshydrochloruration.

Tableau 4: Evolution de couleur de PVC formulé sans additif et formulé avec différents stabilisants thermiques pendant un vieillissement à 180 °C [37].

Additives	0	1	2	3	4	5	6	8	10	12	15	18
No stabilizer												
CaSt ₂ /ZnSt ₂												
Mannitol												
Zn-Man												

b. Effet de l’environnement

Le suivi du comportement du PVC en fonction de la température autorisé d’apporter des indications sur le processus de déshydrochloruration. Benavides et al. [42] ont étudié des poudres de PVC formulé avec 3 pcr (partie pour cent de résine) d’additifs à base de stéarates de calcium (CaSt₂) ou de zinc (ZnSt₂). De même l’existence des stéarates retarde la déshydrochloruration, l’augmentation de la température accélère ce phénomène, avec un indice de jaunissement de 120 atteint en 2 heures à 160°C et accéléré seulement 10 minutes à 190 °C [2].

Hirschler [43] a étudié 5 PVC de formulations différentes en suivant l’évolution de l’acidité par chromatographie ionique pendant 50 semaines à 60, 72, 105 et 120 °C. Le tableau mentre le détail aussi que la quantité d’HCl formé pendant le vieillissement à chaque température sont présentés dans le **Tableau 5**.

A des faibles températures (60-72 °C), les taux en HCl obtenues sont très faibles quel que soit l’échantillon analysé. Une forte augmentation de la concentration est ensuite remarqué à partir de 90 °C. Ces résultats démontrent que pour des formulations de PVC différentes, la déshydrochloruration est très lente voire inexistante lorsque le PVC est soumis à une température inférieure à 90 °C, même après 50 semaines de vieillissement artificiel. Des variations sont également observées selon la formulation du PVC. En particulier, le PVC B, très stable à 90 °C, se dégrade beaucoup plus vite à 105 °C. Afin d’expliquer ce phénomène, les auteurs ont comparé les PVC B et E, de semble formulation. La différence très importante de vitesse de déshydrochloruration est expliquée par la différence de surface exposée, plus importante pour le PVC B que pour le E.

Tableau 5 : Taux d' HCl après 50 semaines de vieillissement des PVC à différentes températures [43].

Echantillon	60°C	66°C	72°C	90°C	105°C	120°C
A : Granule de PVC + stabilisant à base d'étain +calcium	0.00	3.11	6.55	23.62	822.4	/
B : poudre de PVC + stabilisant à base d'étain +calcium	0.00	0.00	/	0.00	4066	/
C : cube de PVC + stabilisant à base d'étain +calcium	0.00	0.00	2.62	9.15	37.30	/
D : câble en PVC +31% de DOP + stabilisant à base du plomb +calcium	0.00	0.00	1.49	10.16	159.0	462.5
E : socle de téléphone formulé avec le PVC B	2.24	4.37	6.17	19.71	158.6	/

En plus la température, l'oxygène une influence la déshydrochloruration du PVC [28, 44, 45]. W. C. Geddes [46] a démontré que la poudre de PVC sans plastifiant n'est pas stable malgré qu'il soumise à un traitement thermique à 182,5 °C pendant 300min a une vitesse de déshydrochloruration plus rapide en présence d'oxygène qu'en présence d'azote. La Figure 8 démontre qu'à 300min, les taux en HCl formé sont de 400 mmol par gramme de PVC en milieu inerte contre 1000 mmol sous oxygène. Cette accélération est due à l'oxydation radicalaire du PVC en présence d'oxygène qui augmente le taux de radicaux sur la chaîne de PVC et donc le nbre de sites d'amorçage possibles de déshydrochloruration.

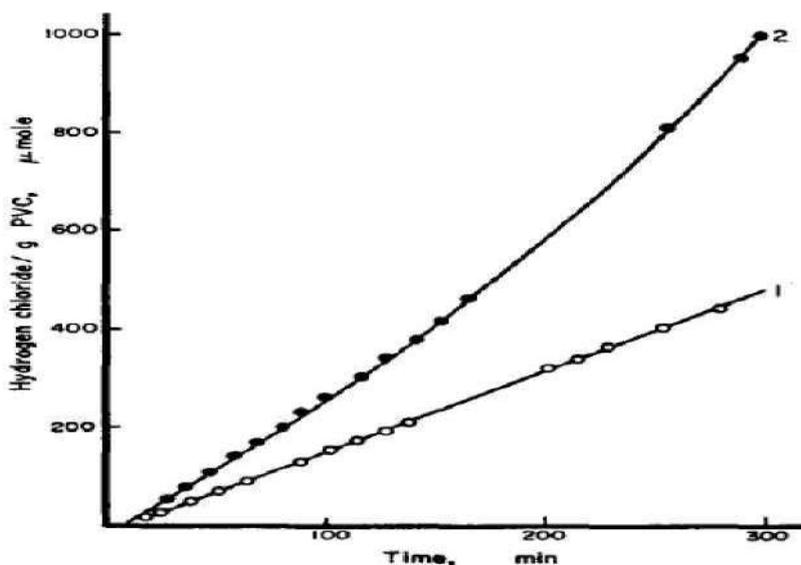


Figure 8 : Taux d' HCl formé par gramme de PVC à 182,5 °C sous azote (1) et sous oxygène (2) [46]

I.4.1.2 Oxydation

La déshydrochloruration, l'oxydation de la chaîne de PVC est favorisée en présence de l'oxygène. Contrairement à la déshydrochloruration qui provoque une libération d'HCl et la formation de doubles liaisons, l'oxydation attaque les chaînes macromoléculaires, en formant des sous-produits d'oxydation ou de la réticulation du PVC [2].

a. Mécanisme d'oxydation

Généralement le mécanisme d'oxydation découle de réactions en chaîne. Les radicaux sont produits après coupure de chaîne macromoléculaire, puis la propagation se fait par la présence de l'oxygène de l'air (Figure 9) [31]. L'attaque du d'O₂ sur les radicaux présents sur la chaîne de PVC provoque la formation de radicaux peroxydes. Certains peroxydes sont générés lors de la mise en œuvre du PVC, et leur quantité augmente avec la durée et la température de mise en œuvre [47]. Sous une source d'énergie, les peroxydes ou hydroperoxydes présents forment de nouveaux radicaux. Les chaînes de PVC ayant des radicaux sont alors dégradées, soit par déshydrochloruration, soit par oxydation, jusqu'à la stabilisation des chaînes du PVC mais change les propriétés mécaniques.

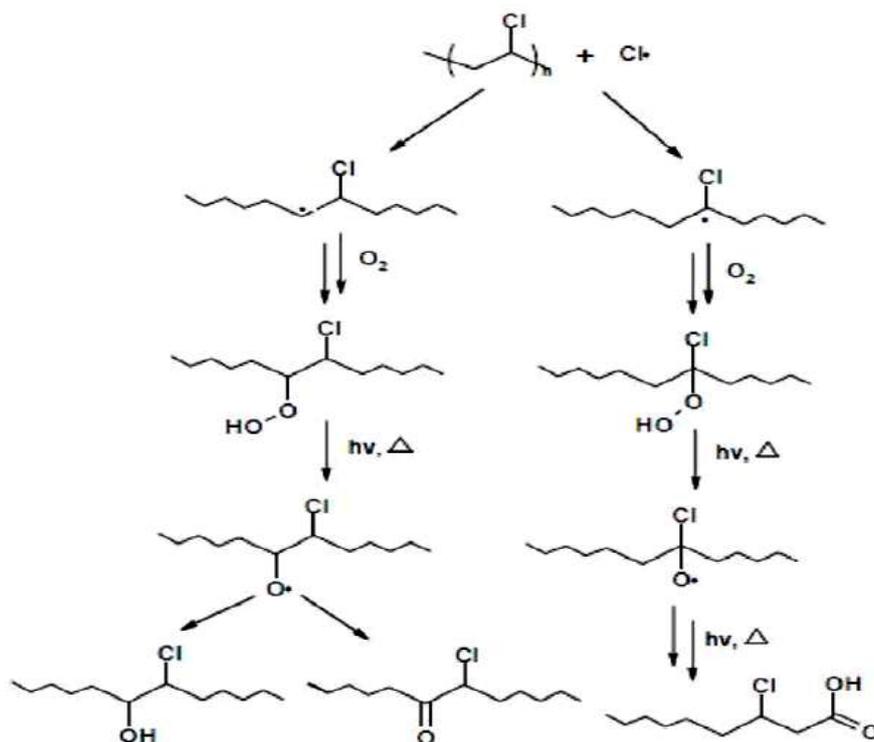


Figure 9 : Mécanisme d'oxydation du PVC [10].

Les produits résultants après l'oxydation, tels que des alcools, des acides carboxyliques ou des composés carbonyles, sont caractérisés par IRTF [33,48]. L'évolution des bandes caractéristiques des fonctions carbonyle entre 1500 et 1900 cm^{-1} ou des bandes caractéristiques des hydroperoxydes vers 3400 cm^{-1} est en effet remarquable [2, 27, 45, 49]. Cependant de la déshydrochloruration, l'apparition des doubles liaisons dans la chaîne de PVC. Qui sont responsables de la coloration, et l'étude de l'oxydation du PVC a souvent été effectuée par suivi en spectrométrie infrarouge et colorimétrique en plus du suivi par spectrométrie UV-Visible [2, 50].

b. Dépendance avec la déshydrochloruration

La ressemblance des mécanismes de déshydrochloruration et d'oxydation, tous les deux sont radicalaires et conduisant à des réactions en chaîne,. Toutefois, pourtant l'oxydation du PVC entraîne, par la présence de radicaux dans le matériau, un avancement du mécanisme de déshydrochloruration, une forte perte d'HCl n'entraîne pas l'accélération du processus d'oxydation [51, 52]. Veronelli et al. [31] ont étudié l'oxydation du PVC dont la déshydrochloruration a commencé, avec une perte d'HCl comprise entre 0 et 2 %. Ces PVC ont subi un vieillissement artificiel sous UV (313 = μm) à 40 °C pendant 453h. pendant ce vieillissement, des cycles lumière/faible humidité de 8h et obscurité/forte humidité de 4h se sont succédés. Le suivi par infrarouge de l'intensité des bandes caractéristiques des fonctions

carbonyle à 1716, 1741 et 1782 cm^{-1} apparues durant l'oxydation a été effectué. Aucune relation cohérente n'a été établie entre le taux de déshydrochloruration du PVC et la formation de produits d'oxydation. Ceci signifie que l'oxygène n'attaque pas préférentiellement les doubles liaisons formées lors de la déshydrochloruration, et qu'il s'agit bien de deux processus indépendants.

c. Effet de la température et de l'humidité

Plusieurs recherches ont été réalisées dans des conditions de vieillissement photochimique [27, 53], parfois comparées à un vieillissement naturel [54]. L'effet du vieillissement thermique sur l'oxydation du PVC a été étudié par quelques auteurs, à des températures assez élevées [2, 45, 49]. On a, Benavides et al. [42] ont suivi les grandeurs de produits d'oxydation formés lors du vieillissement de PVC à des températures 160, 170, 180 et 190 $^{\circ}\text{C}$, et ont résultant que l'oxydation est négligeable pour des températures inférieures à 190 $^{\circ}\text{C}$. Fonseca et al. [36] ont suivi la dégradation d'un PVC non plastifié déshydrochloré en présence de différentes humidités relatives (0 à 75 % HR) et à différentes températures (170 à 250 $^{\circ}\text{C}$). La déshydrochloruration, l'oxydation est détectée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), les résultats obtenus semble à ceux de déshydrochloruration et oxydation, l'apparition d'une large bande vers 3400 cm^{-1} caractéristique des fonctions OH d'alcools ou d'hydroperoxydes (Figure 10).

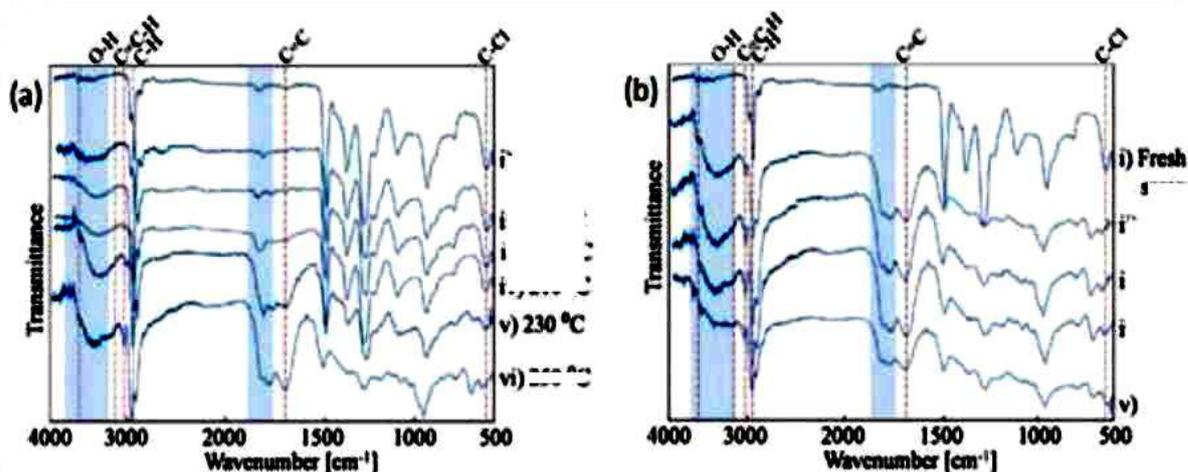


Figure 10 : Spectres IRTF d'une résine de PVC avant et après déshydrochloruration (a) après 1h de traitement à différentes températures et (b) après 1h de traitement 250 $^{\circ}\text{C}$ [36].

Quand la température augmente, l'intensité de la bande à 3400 cm^{-1} augmente. Une bande vers 1750 cm^{-1} , liée à la formation de fonctions carbonyle est également observée, avec une intensité croissante en fonction de la température. L'influence de l'humidité est également

mise en évidence par la variation de l'humidité relative à 250 °C (Figure 10b). Aussi, en l'absence d'humidité, une forte oxydation est observée. Lorsque l'humidité relative augmente, l'intensité des bandes caractéristiques de l'oxydation diminue. Pimentel Real et al. ont réalisé un vieillissement thermique à des températures variant de 65 à 110 °C de quatre films de PVC non plastifié possédant du CaCO₃, du TiO₂ et des stabilisants thermiques (Ca/Zn ou Sn solide) et UV (benzotriazole) [50].

L'oxydation a également été remarquée par IRTF à plusieurs reprises lors de vieillissement naturel, particulièrement par Pimentel Real et al. lors du vieillissement naturel d'un échantillon de PVC non plastifié durant 3 ans à Lisbonne (Portugal) [54] ou par P. Genova-Dimitrova lors du vieillissement de PVC plastifié pendant 1 an à Sofia (Bulgarie) [55]. Ceci confirme la capacité du PVC à s'oxyder naturellement à des températures moyennes.

Pendant son vieillissement, les dégradations chimiques observées sur le PVC sont principalement la déshydrochloruration et l'oxydation. Ces phénomènes, bien que proches du point de vue du mécanisme, ne sont pas liés mais conduisant à des dégradations similaires guident essentiellement à des coupures de chaînes et à la coloration du PVC lors de l'apparition de doubles liaisons. Dans les deux cas, l'ajout de stabilisant permet de retarder la dégradation, mais les conditions de vieillissement (température, humidité, oxygène) sont également des facteurs importants. Dans le cas des PVC plastifiés, aux dégradations de la chaîne de PVC peut s'ajouter un changement des propriétés physico-chimiques du matériau attaché à la migration du plastifiant.

I.4.2 Migration du plastifiant

La compatibilité entre le plastifiant et le PVC est un facteur important lors de la formulation du PVC plastifié. Mais, des phénomènes de migration du plastifiant sont remarqués à long terme. Cette migration provoque une perte de souplesse du matériau. Les variations de propriétés résultant de la migration du plastifiant dans les PVC ont été suivies aussi que les dégradations chimiques, mais cela reste un phénomène majeur lors du vieillissement des PVC plastifiés.

I.4.2.1 Perte de plastifiant

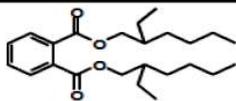
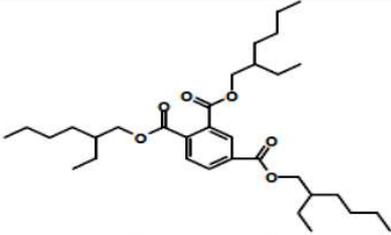
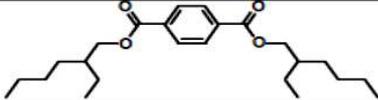
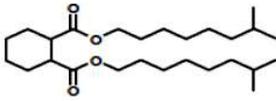
La perte de plastifiant peut être identifiée par différentes techniques. La méthode la plus utilisée est le suivi de la masse du matériau. Plusieurs chercheurs considèrent que, lors du vieillissement du PVC plastifié, la perte de masse est due à la perte de plastifiant, celle liée à la déshydrochloruration ou à la perte d'autres additifs [2, 56]. La perte de plastifiant peut être suivie par analyse thermogravimétrique (ATG) [37] ou par chromatographie gazeuse couplée

à la spectrométrie de masse (GCMS) [57, 58]. La vitesse de migration dépend de plusieurs facteurs, et en exclusif de la nature du plastifiant, de sa concentration et des conditions de vieillissement des PVC plastifiés [2, 59].

a. Influence de la nature et de la concentration du plastifiant

Plus récemment, la capacité à migrer du DEHP a également été comparée à celle d'autres plastifiants appartenant à plusieurs familles (ester, téréphtalate, carboxylate...). Les structures de ces plastifiants sont présentées dans le **Tableau 6**.

Tableau 6 : Structures des plastifiants étudiés [60].

Nom et abréviation	Structure
Phtalate de diéthylhexyle (DEHP) M = 391g.mol⁻¹	
Trimellitate de trioctyle (TOTM) M = 547g.mol⁻¹	
Téréphtalate de diéthylhexyle (DEHT) M = 390g.mol⁻¹	
Hexahydrophthalate de diisononyle (DINCH) M = 424g.mol⁻¹	

Au cours de cette étude, les formulations PVC sont immergées dans un mélange eau/éthanol 50/50, pareil à des produits alimentaires, pendant 24h, 72h et 10 jours à 40 °C. Quel que soit le temps d'immersion, la quantité de plastifiant ayant migré est bien plus importante dans le cas du DOP et du DINCH (1,3 % et 1 % après 24h respectivement). De plus la migration du DOP se poursuit au-delà de 24h d'immersion alors que celle des autres plastifiants reste stable. Ces différences sont attachées aux propriétés physico-chimiques des plastifiants. La stabilité du plastifiant au sein de polymère est favorisée lorsque sa masse molaire est élevée. La présence des groupements ester privilège ses interactions avec les chaînes de PVC et agir à la bonne stabilité du matériau.

Des effets analogues ont également été observés par Mrklic et al. [62] dans le cas de PVC plastifiés avec 10 à 37 % de DOP. Il apparait que la quantité initiale de plastifiant au sein du

PVC a un rôle important dans la vitesse de perte du plastifiant, avec une énergie d'activation qui augmente avec la quantité de plastifiant.

La totalité de ces études démontre clairement une tendance à la migration des plastifiants présents dans le PVC, avec différentes vitesses selon la famille du plastifiant utilisé, sa structure et sa masse molaire [2].

b. mécanisme de migration

La migration des plastifiants dans l'épaisseur du polymère est déterminé par deux faits principaux : la dispersion du fond vers la surface du film PVC, et l'évaporation. Ces deux processus ont lieu en même temps, mais contrôlé lentement. Audouin et al. [61] ont mis en certitude les deux phénomènes de migration en effectuant le suivi de la perte de masse en fonction du temps à différentes températures comprises entre 85 et 120 °C (Figure 11). Les processus de migration identifiés diffèrent selon la présence ou non du Co-plastifiant.

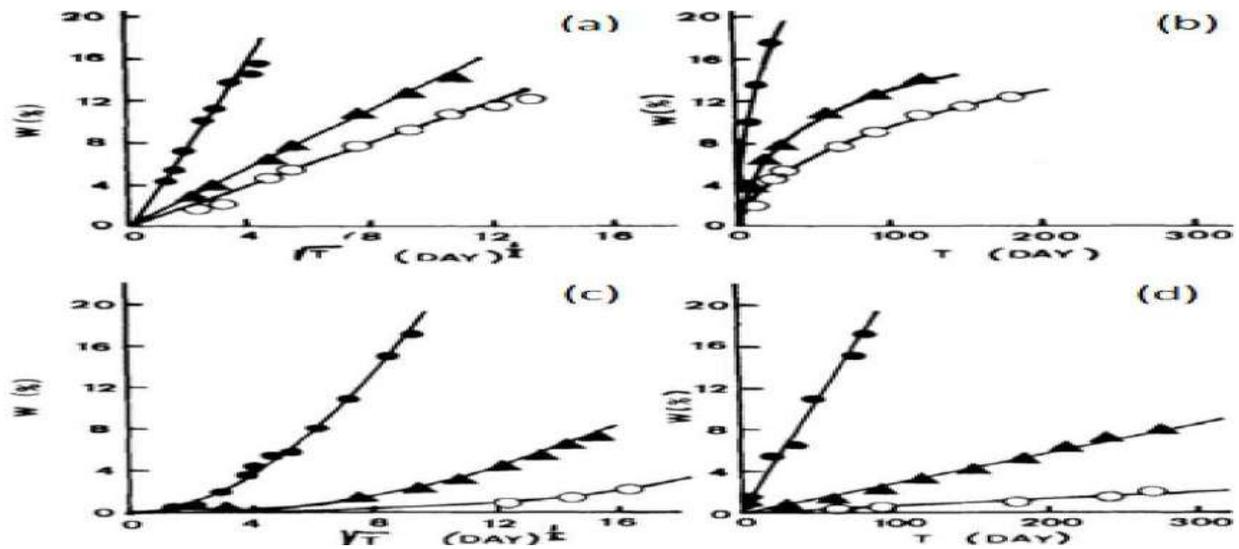


Figure 11 : Perte de masse d'un PVC (haut) avec Co-plastifiant et (bas) sans Co-plastifiant en fonction (a, c) de la racine carrée du temps et (b, d) du temps à 110 °C, 95 °C et 85 °C [61].

Dans le cas des PVC plastifiés le changement de la quantité en plastifiant suit une équation dérivée de la seconde loi de Fick66 (Équation 2), la perte de masse est linéaire en fonction de la racine carrée du temps (Figure 11a) :

$$\text{Équation 2 } \Delta m = 2M_0L \sqrt{Dt\pi}$$

Avec Δm la perte de masse après un temps t , M_0 la masse initiale en plastifiant, L la demi-épaisseur de l'échantillon et D le coefficient de diffusion.

Aussi, le processus de migration est mis au point par la diffusion, l'évaporation est rapide et une concentration élevée est montrée dans le film PVC comme schéma en Figure 12b le représente.

Dans le cas des PVC non plastifié, la perte de masse est gouvernée par la loi proposée par N.C. Billingham [64] (Équation 3) qui suit une approche cinétique d'ordre 1. La perte de masse est linéaire en fonction du temps (Figure 11d).

$$\text{Équation 3 } \Delta m .dt= HC_s$$

Avec H un paramètre de transport de masse caractéristique du couple polymère/plastifiant à la température considérée et C_s la concentration en plastifiant dans la couche superficielle.

La migration du plastifiant est contrôlée par l'évaporation. Le phénomène de diffusion est rapide ainsi la concentration en plastifiant est uniforme dans le matériau (Figure 14a).

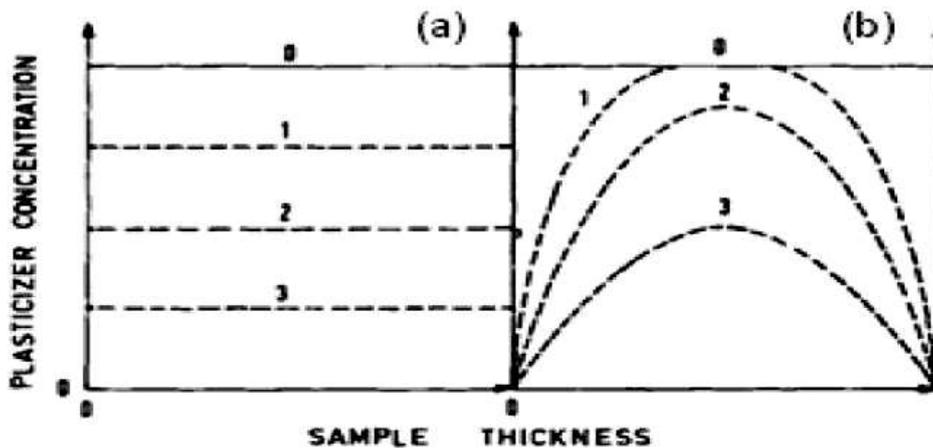


Figure 12 : distribution du plastifiant dans l'épaisseur du PVC pour des temps croissants symbolisés par les chiffres 0 à 3, pour un processus contrôlé par (a) L'évaporation et (b) la diffusion [65].

Pour le cas (a) de migration est contrôlé par l'évaporation, le film de plastifiant (couche superficielle) peut être présent en surface du PVC et introduire un caractère collant. Ceci a été montré par Ekelund et al. [66] qui ont suivi la dégradation d'un PVC plastifié avec 23 % de DEHP en plaçant des échantillons dans un four sous température entre 100 et 130 °C. les résultats obtenues que Pour des températures inférieures à 120 °C, la migration du plastifiant est maîtrisée par l'évaporation, identifiée par la perte de plastifiant linéaire en fonction du temps, et la présence d'une couche de plastifiant à la surface du PVC est détectée par ATR-IRTF. D'autre part ils ont également observé que lorsque la température est supérieure à 120 °C, la migration du plastifiant est maîtrisée par la diffusion.

Plusieurs recherches ont suivi la mesure du coefficient de diffusion de différents plastifiants à l'intérieur du film du PVC [2].

L'influence de la mise en contact de film PVC plastifiés avec des plastifiants différents sur les coefficients de diffusion des plastifiants a également été étudiée.

Tableau 7 : Coefficient de diffusion du plastifiant de la source vers le film en fonction de la concentration en DOP dans la source (Figure 12a) ou dans le film (Figure 12b) [67].

(a)		(b)	
Concentration en DOP dans la source (Figure 14a)	Coefficient de diffusion du DOP ($m^2.s^{-1}$)	Concentration en DOP dans le film (Figure 14b)	Coefficient de diffusion du DPIP ($m^2.s^{-1}$)
15%	1.61×10^{-14}	15%	0.90×10^{-14}
20%	2.62×10^{-14}	20%	1.82×10^{-14}
25%	2.72×10^{-14}	25%	2.74×10^{-14}
30%	2.57×10^{-14}	30%	3.83×10^{-14}

On remarque que les coefficients de diffusion du DOP, DPIP possèdent les mêmes valeurs lorsque le film a 25 % de plastifiant, ce qui est cohérent avec leurs masses molaires semblables. Dans le cas de la source contenant des quantités variables de DOP (Figure 12a), le coefficient de diffusion du DOP reste constant lorsque la quantité de DOP est proche de celle du DPIP dans le film (25 ± 5) et ne diminue que lorsque la quantité de DOP du PVC source est inférieure à 20 %. Dans le cas de la source contenant 25 % de DPIP (Figure 12b), le coefficient de diffusion du DPIP augmente lorsque la quantité de DOP dans le film augmente. Cette croissance s'explique par l'augmentation de la mobilité moléculaire lorsque le taux de DOP est plus important. Cette recherche met en évidence que les propriétés de diffusion de plastifiants entre deux types de PVC plastifiés dépendent de leur composition.

La distinction de distribution du plastifiant dans le matériau pour confirmer le processus de migration a fait l'objet de quelques études. Audouin et al. [65] ont mesuré la concentration en DOP dans un film PVC plastifié initialement avec 20 % de DOP et ayant subi un vieillissement thermique conduisant à un taux de plastifiant résiduel de 15 % [2]. Un taux de concentration de plastifiant du fond vers la surface du PVC est mis en évidence, indiquant un processus de migration contrôlé par la diffusion (Figure 13).

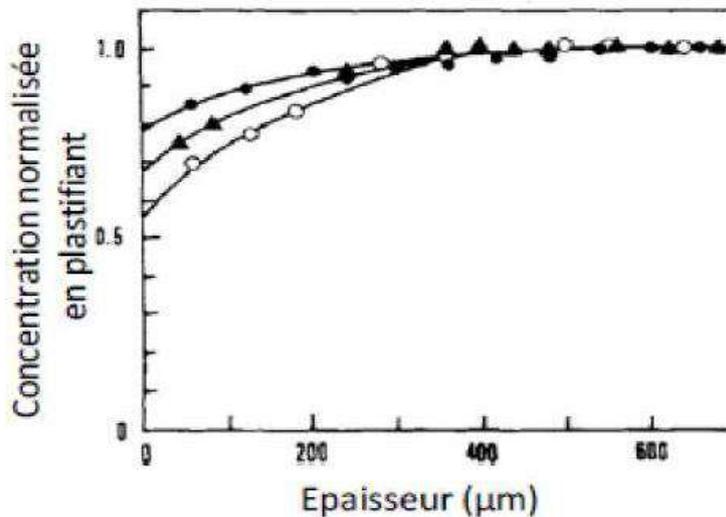


Figure 13 : évolution de concentration normalisée du plastifiant dans l'épaisseur du PVC, à 20 % de plastifiant, après la perte de 5 % de plastifiant à 120 °C, 105 °C et 95 °C [65].

De plus, le taux de variation de concentration diminue lorsque la température de vieillissement s'élève, aussi la concentration est plus hétérogène dans le film soumis à une température de 95 °C que dans le traité sous température 105°C. En effet, plus la température augmente, plus le coefficient de diffusion s'élève, le phénomène de diffusion devient de plus en plus rapide jusqu'à ce que la concentration soit pareil et la migration du plastifiant contrôlée par l'évaporation.

I.4.2.2 Influence de l'environnement

Plusieurs études réalisées sur le vieillissement des PVC, nombre d'entre elles ont mis en évidence le rôle important des conditions de vieillissement artificiel choisies [57].

Le flux d'air auquel est soumis un PVC plastifié peut affecter la perte de plastifiant et l'évolution de migration mis en jeu. Ekelund et al. [69] se sont par exemple concerné à la migration du plastifiant dans un film PVC plastifié à 23 % de DEHP placé dans un four ventilé à 100 °C durant 500h sous flux d'azote de débit variable (15 à 150 mL.min⁻¹). La perte de masse des PVC au cours du vieillissement est présentée en Figure 14 dans 3 gammes de flux d'azote : 50-55 mL.min⁻¹, 75-76 mL.min⁻¹ et 140 mL.min⁻¹.

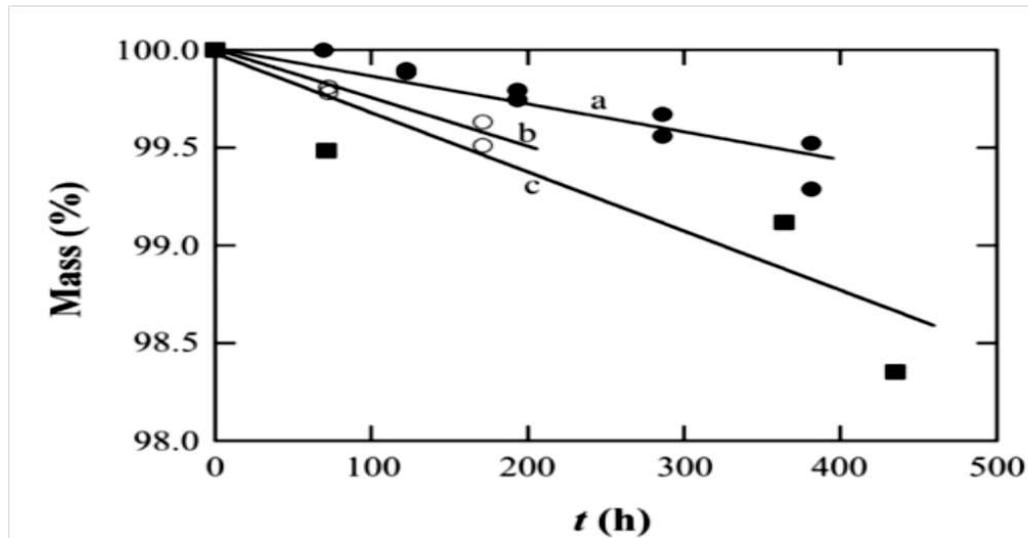


Figure 14 : Perte de masse du PVC plastifié en fonction du temps à 100 °C pour différents flux d'azote : 50-55 ml.min⁻¹ (ligne a) ; 75-76 ml.min⁻¹ (ligne b) ; 140 ml.min⁻¹ (ligne c) [66].

Pour le flux d'azote le plus faible, en a une perte de 0,5 % de la masse a été perdue en 400h, alors que cette perte atteint 1% dans le cas du flux le plus élevé. L'augmentation du flux d'azote engendre une accélération de la perte de masse, du plastifiant DEHP. Enfin, la perte de masse varie linéairement en fonction du temps, ce qui signifie un processus contrôlé par l'évaporation du plastifiant [2].

I.4.2.3 effet de la migration du plastifiant sur les propriétés physico -chimiques du PVC

a. Changement des propriétés mécaniques

La perte du plastifiant entraîne des modifications physiques et chimiques des films PVC. D'ou, l'ajout de plastifiant augmente la souplesse des PVC, sa perte est donc la cause d'un changement des propriétés mécaniques, phénomène largement suivi dans le cas des PVC plastifiés avec des phtalates [57, 69, 70]. La caractérisation des propriétés mécaniques au cours du vieillissement permet d'évaluer les performances de nouveaux plastifiants tels que l'acétate de cardanol [2, 68, 71].

Ito et al. [57] ont étudié le comportement de PVC plastifiés avec 26,4 % de DOP lors d'un vieillissement thermique réalisé à 100 °C pendant 300h. La perte de 22 % de DOP en fin de traitement s'accompagne d'une diminution de la résistance à la traction de 22 à 20 MPa, ainsi que de l'allongement à la rupture de 320 à 270 %. En parallèle, une augmentation de la température de transition vitreuse (T_g) d'environ 6 °C. Linde et al. [72] ont de plus mis en évidence la corrélation entre la perte de plastifiant et l'augmentation du module d'Young,

indépendamment de la température de vieillissement (110 °C et 120 °C) de câbles en PVC plastifié avec 25 % d'un mélange de DIDP et de DEHP (Figure 15).

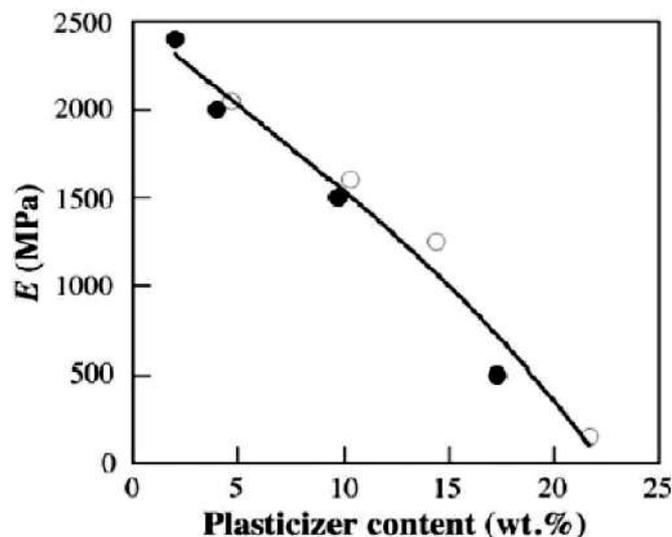


Figure 15: Evolution du Module d'Young des PVC plastifiés vieillis à 110 °C et à 120 °C en fonction du taux de plastifiant [72].

b. Taux de plastifiant et vitesse de déshydrochloruration

Tüzüm-Demir et al. [35] ont mis suivi l'effet du plastifiant sur la vitesse de déshydrochloruration de PVC plastifiés ou rigides lors de vieillissements isothermes à 140 et 160 °C. Plusieurs types de plastifiants ont été étudiées, comme : les phtalates, les Adipates, les maléates. En mesurant les variations de conductivité de l'eau captant le HCl dégagé, les temps de la déshydrochloruration est détectée ont été déterminés et sont présentés dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Temps d'induction de la déshydrochloruration de PVC à 140 et 160 °C [2, 35].

	140 °C	160 °C
PVC non plastifié	1.3h	0.3h
PVC plastifié	14h-26h	3.2h-10h

La déshydrochloruration apparaît après 1,3 h à 140 °C pour un PVC non plastifié contre 14 à 26 h pour un PVC plastifié, selon le plastifiant utilisé. Le même retard est observé à 160 °C, avec une déshydrochloruration débutant respectivement après 0,3h et entre 3,2 et 10h selon le plastifiant.

Lors d'un vieillissement thermique à 70 °C de PVC plastifiés avec du DEHP (33 à 50 %), Y.R. Shashoua [56] a également remarqué un noircissement accéléré pour des échantillons à des taux de plastifiant plus élevé.

Ces études approuvent que l'ajout des plastifiants retarde la déshydrochloruration. En cas de migration du plastifiant lors du vieillissement, la vitesse de déshydrochloruration sera donc accélérée, entraînant une coloration du PVC.

L'ensemble de ces études montre la compilation des paramètres contrôlant la vitesse et le processus de migration du plastifiant dans les PVC plastifiés ainsi que les différentes conséquences en termes de propriétés physico-chimiques du matériau. Cette compilation traitée dans le cadre d'applications industrielles se retrouve pour le PVC mis en œuvre dans la constitution des œuvres patrimoniales modernes et synchrones.

II.1 Corps gras

Les Corps gras sont également appelés aussi matière grasse. Ils appartiennent à un complexe de composés organiques naturels, lipides [73].

II.1.1 Lipide

Les lipides se particularisent par une densité inférieure à « 1 » et l'insolubilité dans l'eau. Les corps gras peuvent se présenter sous deux formes : graisse solide et huile liquide. On différencie généralement les huiles des autres graisses par leur point de fusion. Les huiles sont des corps gras liquides à la température de 15°C, tandis que les graisses sont plus ou moins solides à cette température. Les huiles et les graisses sont solubles dans de nombreux solvants organiques. En règle générale, la solubilité des huiles est plus grande que celle des graisses [74].

Les corps gras sont un des constituants de notre ration alimentaire quotidienne. On en parle souvent comme s'ils étaient tous semblables et équivalents. En fait, ils sont différents selon leur origine, leur consistance, leur composition, et leur rôle dans l'organisme.

Il existe 3 familles de corps gras :

- Les matières grasses d'origine animale (beurre, gras de bœuf, saindoux, graisse de bœuf...)
- Les matières grasses d'origine végétale (huiles pour assaisonnement, fritures et margarines végétales, olives, colza...)
- Les matières grasses mixtes : assemblage de graisses en 2 parties (margarine avec graisse d'origine végétale + graisse de poisson)

Certains aliments contiennent naturellement des matières grasses dites invisibles (ex : lardon). Ce sont les matières grasses extraites des matières premières qui forment les corps gras [73, 75].

II.1.2 Compositions et propriétés physico-chimiques des lipides

Les corps gras sont majoritairement constitués de lipides. Ces derniers sont composés :

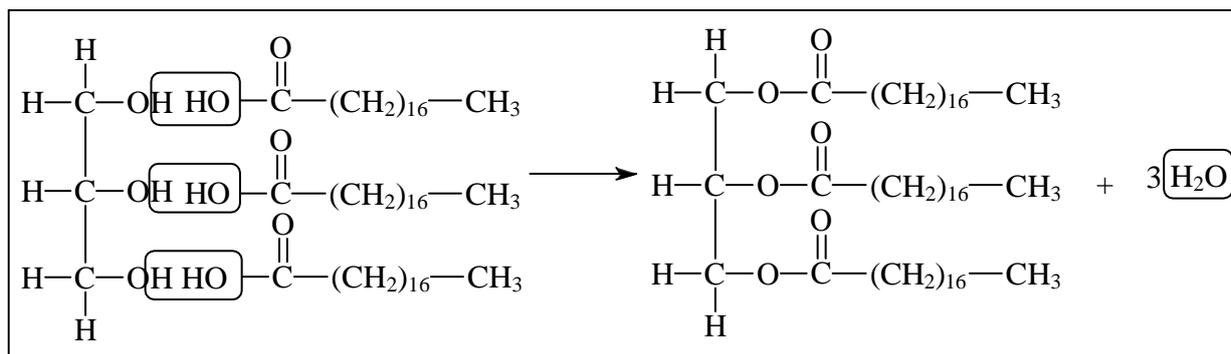
/ de triglycérides à raison de 95 à 98 %

/ de constituants “mineurs” tels que :

- Les acides gras libres,
- Les mono et diglycérides,
- Les phospholipides,
- Les tocophérols,
- Les stérols,
- Des colorants naturels,
- Des vitamines [75].

a - Triglycérides

Il est composé d'une molécule de glycérol (c'est une molécule qui présente trois fonctions alcool) estérifiée (ou combinée) à trois molécules d'acides gras semblables ou



différentes.

. Glycérol 3 acides gras Triacylglycérol (Acides stéariques)

Schéma II.1. Schéma d'une réaction d'estérification

b - Constituants mineurs

Il existe environ 20 acides gras différents dans la nature. Par le jeu de leurs nombreuses combinaisons possibles sur les trois branches (positions) du glycérol, on obtient beaucoup de triglycérides différents, d'où la variété de composition des corps gras naturels. La nature des acides gras et leur position sur le glycérol sont spécifiques d'une espèce végétale ou d'une espèce animale [75].

b - 1 Acides gras libres

Sont composés d'atomes de carbone (C), d'hydrogène (H), et d'oxygène (O). Les atomes de carbone sont disposés en ligne et forment le squelette de la molécule également appelé chaîne carbonée. Les atomes d'hydrogène saturer les liaisons disponibles sur chaque carbone. Les atomes d'oxygène sont fixés en bout de chaîne et confèrent le caractère acide.

Trois paramètres différencient les acides gras :

- **La longueur de la chaîne** : C'est à dire le nombre d'atomes de carbone. Ce nombre varie généralement entre 4 et 24. Les acides gras les plus courants en possèdent 16 ou 18.

- **Leur degré de saturation** : C'est à dire le type de liaison entre les atomes. Ceci permet de différencier deux grandes classes d'acides gras :

4Ls acides gras saturés: Lorsque chaque atome de carbone est lié avec 4 atomes voisins, la chaîne carbonée est dite saturée (le carbone est tétravalent).

4Ls acides gras insaturés: Il arrive que des atomes de carbone présentent entre eux une double liaison, la chaîne est alors insaturée.

- **Leur point de fusion** : en fonction de leur composition en acides gras, les corps gras ont une texture différente pour une même température, ainsi au réfrigérateur.

Les acides gras diffèrent par leur nombre de doubles liaisons [73, 75].

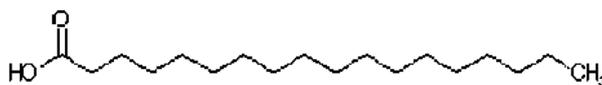
- **Les acides gras saturés** : Ils ne possèdent aucune double liaison.



Acide laurique (12 :0)



Acide palmitique (16:0)



Acide stéarique (18:0)

Tableau 9 Points de fusion en fonction du nombre d'atomes de carbone.

Désignation	Nombres d'atomes de carbone	Nombre de doubles liaisons	Point de fusion (°C)
Acide Butyrique	4	0	-7,6
Acide Stéarique	18	0	69,5

- Le point de fusion augmente avec le nombre d'atomes de carbone [75].

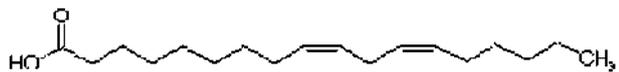
- **Les acides gras insaturés** : Ils possèdent une ou plusieurs doubles liaisons.

soit une seule : ce sont les acides gras monoinsaturés



Acide oléique (18:1 Δ 9)

- soit plusieurs: ce sont les acides gras polyinsaturés



Acide linoléique (18:2 Δ 9,12)



Acide alpha-linoléique (18:3 Δ 6, 9,12)



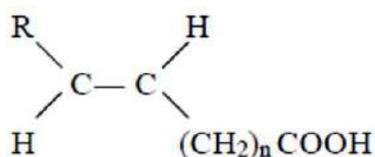
Acide gamma-linolénique (18:3 Δ 9, 12,15)

Tableau 10 Points de fusion en fonction du nombre de double liaison.

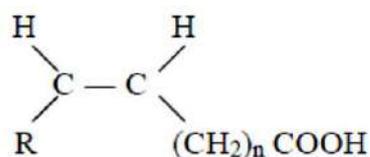
Désignation	Nombres d'atomes de carbone	Nombre de doubles liaisons	Point de fusion (°C)
Acide Oléique	18	1	13,4
Acide Linoléique	18	2	-5
Acide Linoléique	18	3	-11

• Le point de fusion diminue avec le nombre de doubles liaisons.

Les acides gras insaturés peuvent aussi être classés selon la structure de la double liaison : les acides gras (cis) et les acides gras (trans) [75].



Acide gras (trans)



Acide gras (cis)

Tableau 11 . Teneur des corps gras en acides gras (A. G.) saturés et insaturés (en %) [2, 73,75]

Aliment	A .G. saturés	A.G.monoinsaturés	A.G.polyinsaturés	
			linoléique	linoléinique
Huile d'olive	15	68	17	0,5
Huile de soja	15	22	56	7
Huile de tournesol	11	22	67	<0,1

b – 2. Mono et diglycérides

Le glycérol est dans ce cas combiné avec un ou deux acides gras. Avec leur(s) fonction(s) alcool(s) libre(s), ils présentent une certaine hydrophile (affinité avec l'eau), d'où leur emploi comme émulsifiant en margarinerie [75].

b – 3. Phospholipides

Les phospholipides sont des glycérides qui possèdent un pôle hydrophile et un pôle lipophile (affinité avec les lipides) d'où leurs rôles :

- d'émulsifiant en industrie agroalimentaire,
- de constituant des membranes cellulaires,
- et de transporteur d'acides gras dans l'organisme [75].

b – 4. Tocophérols

On reconnaît depuis longtemps aux tocophérols, dont la vitamine E, un rôle d'anti-oxydant naturel, particulièrement vis-à-vis des acides gras poly insaturés.

b - 5 .Stérols

Il s'agit de molécules complexes à plusieurs cycles avec une fonction alcool, dont le principal représentant est le cholestérol [73, 75].

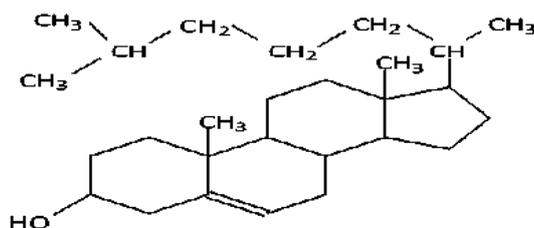


Schéma II - 2. Schéma d'un Cholestérol

b - 6 Colorants

L'huile de palme entre dans la composition de certaines margarines et permet de leur donner leur coloration, en plus du 1^{er} carotène introduit systématiquement lors de la fabrication [75].

b - 7 Vitamines

Les corps gras renferment également les vitamines A, D, E et K [73].

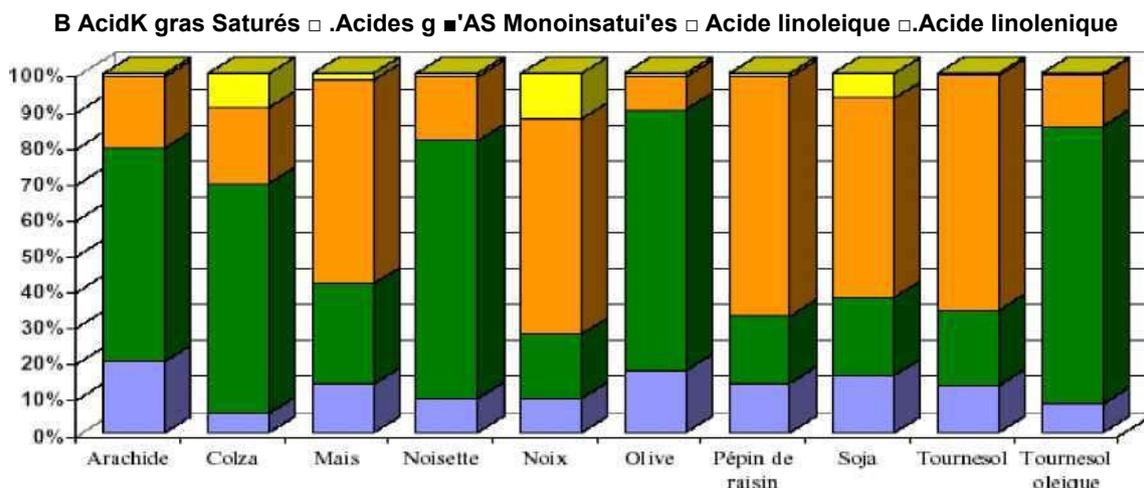


Schéma II - 3. Composition en acide des principales huiles végétales

II.1.3 Principaux critères chimiques des corps gras

a. Indice d'iode :

C'est le nombre de grammes d'iode fixé par 100g de corps gras. C'est une addition pure et simple d'iode sur les doubles (ou triples) liaisons, et qui caractérise l'insaturation du corps gras [76].

b. Indice d'acide :

C'est le nombre de mg de potasse (KOH) nécessaire pour neutraliser l'acidité de 1g de corps gras.

c. Indice d'oxyrane :

C'est le nombre de grammes d'oxygène sous forme d'oxyrane fixé par 100g d'huile époxydée.

d. Indice de peroxyde :

Il en existe plusieurs expressions suivant la nature des peroxydes, disons qu'il donne la quantité d'oxygène actif capable de libérer l'iode des iodures [76].

e. Indice de réfraction :

L'indice de réfraction d'une substance est le rapport des vitesses de la lumière dans le vide et dans la substance en question, cet indice qui est désigné par (n) est déterminé à l'aide d'un réfractomètre par rapport à la raie (D) du sodium [2] .

f. Indice de saponification :

C'est le nombre de mg de potasse (KOH) nécessaire pour transformer en savon les acides gras libres ou combinés d'un gramme de corps gras.

g. Insaponifiable :

C'est la matière qui n'est pas décomposée par le potasse (KOH) et qui reste soluble dans les solvants habituels [76].

II.2 Huile de tournesol

II.2.1 Caractéristiques de l'huile de tournesol

a - caractéristiques physiques

Densité à 20° C = 0,925, Viscosité (CST) à 20°C = 55 - 61, Point de fusion = - 16° / 18° [77].

b - Caractéristiques chimiques

L'huile de tournesol est un mélange composé à 95 % de triglycérides (formule $C_xH_yO_z$) et 5 % d'acides gras libres, de stérols, de cires et de diverses impuretés. C'est une huile di-insaturée (dite semi-siccative) caractérisée par un indice d'iode de 132 et d'acidité de 0,05 [77, 78].

Tableau 12 · Principaux critères chimiques de l'huile de tournesol.

Indice d'iode	132
Indice d'acide	0,05
Degré d'acidité	0,2
Indice de saponification	193,5
Indice de réfraction n D ⁴⁰	1.476

Tableau 13. Variation de la composition en % des acides gras dans l'huile de tournesol.

Nombre de carbone : instauration	Composition (%)
<14	< 0,4
14 :0	<0,5
16 :1	< 1,0
18 :0	1,0 - 10
18 :2	14 - 65
18 :3	20 - 65
20 :0	<07
20 :1	< 1,5
22 :0	< 1,0
22 :1	<0,5
24 :0	<0,5
24 :1	<0,5

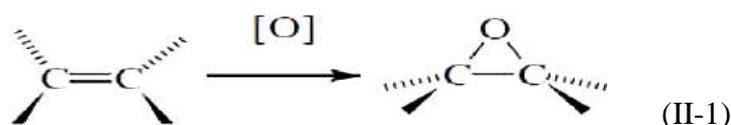
Tableau 14. Composition chimique de l'huile de tournesol et de l'huile de soja.

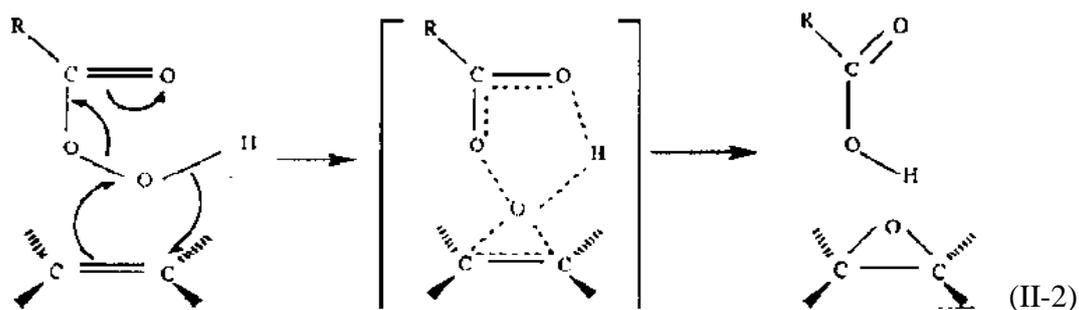
Acide gras (%)	C14	C16	C18	C20	C22	C24	7 Δ C18	9 Δ C18	3,6,9 Δ C18
Instauration	0	0	0	0	0	0	1	2	3
Huile de tournesol	0	6,5	3,8	0,6	0,8	0,1	28,0	59,5	0,3
Huile de soja	0,1	10,5	3,9	0,7	0,4	0,1	22,0	54,0	9,0

II.2.2 Epoxydation de l'huile de tournesol

La réaction d'époxydation est une réaction importante en synthèse organique car les époxydes sont des intermédiaires qui peuvent être convertis en toute une variété de produit. Ils présentent un large intérêt industriel qui couvre depuis la pétrochimie de base jusqu'à la chimie finie. L'époxydation est une des plus importantes réactions d'addition sur les doubles liaisons des acides gras insaturés [79]. L'époxydation est l'addition d'un oxygène à partir d'un peracide sur la double liaison.

La méthode la plus courante utilise des peracides comme dans la réaction suivante :





L'époxydation par les peracides est connue depuis plus de 80 ans et est très utilisée. La vitesse d'époxydation par les peracides n'est pas très sensible à l'encombrement stérique, mais elle l'est aux changements électroniques, augmenter la densité électronique de l'alcène ou diminuer celle des peracides augmente la vitesse de réaction [79].



a - Agent d'époxydation

L'eau oxygénée (H_2O_2) est le principal agent chimique utilisé dans les opérations commerciales d'époxydation, c'est un oxydant doux qui a l'habileté de se transformer à une forme active pour l'utilisation effective dans les réactions organiques.

Il existe cinq catégories de réactions impliquant l'eau oxygénée et son utilisation en chimie organique.

- Decomposition



- addition moléculaire



- Substitution



- Reduction :



- Oxydation



H_2O_2 intervient dans ces réactions soit par ionisation, soit par dissociation en radicaux libres, dans la plupart des cas, le mécanisme est extrêmement complexe et dépend du type de catalyseur ainsi que des conditions de réaction [79].

Références

- [1] Lavedrine B., Fournier, A., Martin, G. Eds., Preservation Of Plastic in ARTefacts in museum collections, Paris, **2012**.
- [2] Royaux. A, Compréhension des mécanismes de perte de plastifiant et d'exsudation des PVC plastifiés, Université de Cergy Pontoise, **2017**, 207.
- [3] Fontanille, M., Gnanou, Y., Chimie et physico-chimie des polymères, Dunod Ed., Paris, **2002**.
- [4] Plastics Europe, Annual Report, **2007**.
- [5] Plastics Europe, Plastics - the Facts, **2016**.
- [6] Allizé-Awards, La plasturgie se distingue par l'innovation sociale et technologique, **2009**, www.allize-plasturgie.org.
- [7] Hruska Z., Guesnet P., Salin C, Couchoud J.J., Poly (chlorure de vinyle) ou PVC, Techniques de l'ingénieur **2007**, consulté le 28 février **2017**.
- [8] Alsopp, M. W., Vianello, G., Vinyl Chloride Polymers, Mark H.F. Ed., Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 4th Edition, New-York, **2014**.
- [9] Starnes, W. H., Progress in Polym. Sci. **2002**, 27, 2133-2170.
- [10] Girois, S., Chabrol A., Stabilisation du PVC, *Techniques de l'ingénieur* **2004**, 33.
- [1] Wypych, G., Stabilizer groups, ChemTec Publishing Ed., PVC Degradation and Stabilization 3rd Edition, Toronto, **2015**.
- [12] Murphy, J. , Replacement of Heavy Metals, Elsevier Ed., Additives for Plastics Handbook, Second Edition, New-York, **2001**.
- [13] Leadbitter, J., Day, J.A., Ryan, J.L., Lubricants, Rapra Technology Limited Ed., PVC: Compounds, Processing and Applications, Shawbury, **1994**.
- [14] Hounsham, I.D., Titow, W. V., Fillers in PVC, Elsevier Ed., PVC Technology, New-York, **1984**.
- [15] Denizart, O., Verney, V., Polychlorure de vinyle, Carrega, M., Verney, V. et al. Eds, Matières plastiques - 3ème edition, Paris, **2012**.
- [16] Engelsmann, S., Spalding, V., Peters S., Types de plastiques et fabrication, Birkhuser Ed., Plastiques : en architecture et construction, Basel, **2010**.
- [17] Elicequi, A., Del Val, J., Polymer **1997**, 38, 1647-1657.
- [18] Schmeling, N., Konietzny, R., Sieffert, D., Rolling, P., Claudia Staudt, C., Beilstein Journal of Organic Chemistry **2010**, 6, 789-800.

- [19] Daniels, P. A Brief Overview of Theories of PVC Plasticization and Methods Used to Evaluate PVC Plasticizer Interaction, *Journal of Vinyl and Additive Technology* **2009**, 219-223.
- [20] Murphy, J., *Plasticizers, Plastics, Additives and Compounding* **1999**, 1(5), 12-17.
- [21] Saint-Laurent, L., Rhainds, M., Les phtalates : état des connaissances sur la toxicité et l'exposition de la population générale, communiqué de veille toxicologique, Institut National de Santé Publique du Québec, **2004**.
- [22] Chaffey, N., *Encyclopedia of Ecology*, S.E. Jorgensen, B. Fath Eds., Oxford, **2008**, 27332738.
- [23] Règlement REACH Annexe XVII, **2015**.
- [24] Wypych, G., *Plasticizer Types*, ChemTec Publishing Ed., *Handbook of plasticizers* 2nd Edition, Toronto, **2012**, 7-83.
- [25] *Plasticizers*, **2014**, Plasticizer and Flexible PVC information centre [En ligne] consulté le 13 février 2017.
- [26] Bacaloglu, R., Fisch, M., *Polym. Degr and Stab.*, **1995**, 47 (1), 33-57.
- [27] Pimentel Real, L. E., Ferraria, A.M., Botelho do Rego, A.M., *Polymer Testing* **2008**, 27, 743-751.
- [28] Braun, D., *Pure and Applied Chemistry* **1971**, 26, 173-192.
- [29] Close, L G., Gilbert, R.D., Fornes, R.E., *Polymer-Plastics Technology and Engineering* **1977**, 8 QA 177-198.
- [30] Hjertberg, T., Sorvik, E.M., *J. Appl. Polym. Sci* **1978**, 22(9), 2415-2426.
- [31] Veronelli, M., Mauro, M., Bresadola, S., *Polym. Degr and Stab.*, **1999**, 66, 349-357.
- [32] Quennehen, P., Royaud, I., Seytre, G., Gain, O., Rain, P., Espilit, T., François, S., *Polym. Degr and Stab.*, **2015**, 119, 96-104.
- [33] Gardette, J., Lemaire, J., *Polym. Degr and Stab.*, **1991**, 34, 135-167.
- [34] Hollande, S., Laurent, J.L., *Polym. Degr and Stab.*, **1997**, 55, 141-145.
- [35] Tüzüm Demir, A.P., Ulutan, S., *J. Appl. Polym. Sci* **2015**, 132(10), 1-12.
- [36] Fonseca, J.D., Grause, G., Kameda, T., Yoshioka, T., *Polym. Degr and Stab.*, **2015**, 117, 8-15.
- [37] Gumargalieva, K.Z., Ivanov, V.B., Zaikov, G.E., Moiseev, J.V., Pokholok, T.V., *Polym. Degr and Stab.*, **1996**, 52, 73-79.
- [38] Zhu, H.M., Jiang, X.G., Yan, J.H., Chi, Y., Cen, K.F., *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2008**, 82, 1-9.
- [39] Ark, E., Balkose, D., *Polym. Degr and Stab.*, **2005**, 88(1), 46-51.

- [40] Fu, M., Li, D., Liu, H., Zhang, J., J. Appl. Polym .Sci **2015**, 132(23), 42038.
- [41] Zhu, L, Wu, Y., Shentu, B., Weng, Z., Polym. Degr and Stab., **2016**, 133, 399-403.
- [42] Benavides, R., Castillo, B.M., Castaneda, A.O., Lopez, G.M., Arias, G., Polym. Degr and Stab., **2001**, 73(3), 417-423.
- [43] Hirschler, M.M., Fire and Materials **2005**, 29(6), 367-382.
- [44] Onozuka, M., Asahina, M., J. Macromol. Sci., Part C: Polymer Reviews **1969**, 3(2), 235-280.
- [45] Gupta, V.P., Pierre, L.E.S., J. Polym. Sci., **1979**, 17, 797-806.
- [46] Geddes, W.C., European Polymer Journal **1967**, 3 (2) 267-281.
- [47] Scott, G., Tahan, M., Vyvoda, J., European Polymer Journal **1978**, 14(5), 377383.
- [48] Gardette, J.L., Gaumet, S., Lemaire, J., Macromolecules **1989**, 22(6), 2576-2581.
- [49] Anandakumaran, K., Stonkus, D.J., Journal of Vinyl Technology **1992**, 14(D), 2428.
- [50] Pimentel Real, L.E., Gardette, J.L., Polymer Testing **2001**, 20(7), 779-787.
- [51] Talamini, G., Pezzin, G., DieMakromolekulare Chemie **1960**, 39(1), 26-38.
- [52] Abbas, K.B., Sorvik, E.M., J. Appl. Polym .Sci **1971**, 17, 3577-3594.
- [53] Anton Prinet, C., Mur, G., Gay, M., Audouin, L ., Verdu, J., Polym. Degr and Stab., **1998**, 60(2), 283-289.
- [54] Pimentel-Real, L., Gardette, J. L., Pereira Rocha, A., Polym. Degr and Stab., **2005**, 88, 357-362.
- [55] Genova-Dimitrova, P., Polym. Degr and Stab., **1991**, 33(3), 355-365.
- [56] Shashoua, Y. R., Polym. Degr and Stab., **2003**, 81, 29-36.
- [57] Ito, M., Nagai, K., Polym. Degr and Stab., **2007**, 92, 260-270.
- [58] Monney, L. Jamois-Tasserie, M., Dubois, C., Lallet, P., Villa, F., Renaud, C., Polym. Degr and Stab., **2001**, 72, 459-468.
- [59] Ekelund, M., Edin, H., Gedde, U.W., Polym. Degr and Stab., **2007**, 92(4), 617-629.
- [60] Bernard, L., Cueff, R., Breysse, C, Décaudin, B., Sautou, V., International Journal of Pharmaceutics **2015**, 485, 341-347.
- [61] Audouin, L., Dalle, B., Metzger, G., Verdu, J., J. Appl. Polym. Sci **1992**, 45, 2097-2103.
- [62] Mrklic, z., Kovacic T, Thermochemica Acta **1998**, 322, 129-135.
- [63] Wypych, G., Plasticizer Motion and Diffusion, ChemTec Publishing Ed., Handbook of plasticizers 2nd Edition, Toronto, **2012**, 165-185.
- [64] Billingham, N.C., Physical phenomena in the oxidation and stabilization of polymers, Pospisil, J., Klemchuck, P.P. Ed, Oxidation Inhibition in Organic Materials Vol 2, CRC Press Inc., Boca Ration, Floride, **1990**, 249-297.

- [65] Audouin, L., Dalle, B., Metzger, G., Verdu, J., J. Appl. Polym .Sci **1992**, 45, 2091-2096.
- [66] Ekelund, M., Azhdar, B., Gedde, U., Polym. Degr and Stab., **2010**, 95, 1789-1793.
- [67] Audouin, L, Andre, A., Verdu, J., Journal of Vinyl Technology **1994**, 16(1), 57-61.
- [68] Calo, E., Greco, A., Maffezzoli, A., Polym. Degr and Stab., **2011**, 96(5), 784-789.
- [69] Jakubowicz, I., Yarahmadi, N., Gevert, T., Polym. Degr and Stab., **1999**, 66, 415421.
- [70] Krongauz, V.V., Lee, Y.-P., Bourassa, A., J. Therm. Analysis and Calorimetry **2011**, 106, 139-149.
- [71] Chaudhary, B.I., Nguyen, B.D., Zamanskiy, A., J. Appl. Polym .Sci **2015**, 132(32), 42382.
- [72] Linde, E., Gedde, U., Polym. Degr and Stab., **2014**, 101, 24-31.
- [73] <https://lewebpedagogiae.com/ufastluc2016/files/2017/Q2/les-corps-gras.pdf>
- [74] T. Saoseng, P. Chety, Les corps gras, [en ligne]. Disponible sur
< <http://membres.lycos.fr/tsaoseng/rapports/Corpsgras.htm> > **2005**.
- [75] J. Cossut, B. Defrenne, C. Desmedt, Les corps gras : entre tradition et Modernité [en ligne] Disponible sur < [http://www.Infonutrition.org/lipides/gras mono insaturés.](http://www.Infonutrition.org/lipides/gras_mono_insaturés) > Lille, (2002).
- [76] F. Roger, Les industries des corps gras, Hachette, Paris, **1992**.
- [77] V. Sarl, Utilisation de l'huile de tournesol comme carburant, [en ligne]. Disponible sur
< <http://valenergol.free.fr/dossiers/protection2001.htm> >, **2001**.
- [78] J. C. Donald, H. Georges, The chemistry of natural fats, Second Ed. Academic Press, New York, **1964**.
- [79] M. T. Benaniba, Epoxydation de l'huile de tournesol et application à la stabilisation du polychlorure de vinyle, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas, Sétif, **2003**.

Partie

Expérimentale

Méthodes de Caractérisation Utilisées

III-1. Test de coloration

La détermination du degré de coloration a été effectuée à l'aide de l'échelle de couleurs SYNMERO qui été développée par OSCKAY et coll. [1].

Pour la mesure du degré de coloration en basent sur l'identification par comparaison; l'échelle contenant 5 nuances de couleurs: verte, orange, marron, rouge et grise, chaque nuance contenant dix degrés de coloration différents. La mesure est effectuée en plaçant l'échantillon dont on veut mesurer la couleur sous l'une des fenêtres de la carte de mesure à double fenêtre et cherchant avec l'autre, sur une des nuances, la couleur la plus proche. Le nombre indiqué sur l'échelle correspond au degré de coloration de l'échantillon.

III-2. Essai de traction

Des éprouvettes sous forme d'haltères de type HI (voir annexe I) normalisées sont testées à l'aide d'une machine de traction selon la norme NF ISO 037 [2].

L'appareil utilisé est équipé d'un dynamomètre et de deux mâchoires servant à la fixation de l'éprouvette. L'une est fixe et l'autre se déplace à une vitesse constante. Cette machine est assistée d'un micro-ordinateur.

Les éprouvettes sont soumises à une force de traction F à vitesse constante (vitesse de la traverse), dans le sens de la longueur, jusqu'à une rupture éventuelle (cas généralement observé). La courbe

$F = f(AL)$ est tracée, et le test nous permet de mesurer la contrainte à la rupture (σ_r), l'allongement à la rupture (ε_r), le module d'Young (E) et l'énergie absorbée à la rupture (e_r) [2] :

> La contrainte à la rupture (σ_r)

$$\sigma_r = F / S \quad \text{(III-1)}$$

Où :

σ_r : La contrainte à la rupture (Pa).

F : La force appliquée (N).

S : L'aire de la section droite (épaisseur x largeur) (mm^2).

> L'allongement à la rupture (ϵ)

$$\epsilon_r = [(L-L_0) / L_0] \cdot 100 \quad (\text{III -2})$$

Où :

ϵ_r : L'allongement à la rupture (%).

L : La longueur finale de l'éprouvette (partie linéaire étroite).

L_0 : La longueur initiale de l'éprouvette.

> Le module d'Young E (III -3)

$$E = (\sigma / \epsilon) \cdot 100$$

III-3. Essai de dureté

La dureté est la résistance d'une pièce à la pénétration d'un cône pointu (Shore D), ou d'un cône tronqué (Shore A). La face de l'éprouvette doit être plane, elle peut avoir une forme carrée, rectangle ou disque, l'épaisseur sera d'au moins 5 mm pour la détermination de la dureté Shore A, et d'au moins 3 mm pour celle de la dureté Shore D.

Un duromètre Shore comporte essentiellement les parties suivantes [3] :

- Un pied presseur, percé d'un trou de 2,5 à 3,5 de diamètre, centré au moins de 6 mm des bords du pied.
- Un pénétreur, constitué d'une barre d'acier trempé de diamètre compris entre 1,10 et 1,40 mm.
- Un appareil indicateur, permettant de lire directement la valeur de l'enfoncement du pénétreur au-delà de la face inférieure du pied presseur sur une échelle de zéro, pour la pénétration maximale de $2,5 \pm 0,04$ mm a pour une pénétration nulle obtenue en plaçant le pied presseur et le pénétreur en contact intime avec un morceau de verre plat.

III-4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Le phénomène d'absorption dans le domaine de l'infrarouge est lié aux vibrations de l'énergie de vibration moléculaire [4]. En fait, le domaine qui présente le plus grand intérêt pour le chimiste est très limité et s'étend de 4000 à 400 cm^{-1} [5].

La principale fonction des spectres infrarouges est de caractériser, d'une manière qualitative ou quantitative les groupements fonctionnels dans les molécules [6].

es fréquences de rayonnement absorbé en infrarouge sont reliées aux fréquences de vibration et de rotation des groupements fonctionnels [5].

La loi la plus simple d'absorption du rayonnement est la loi de B er-Lambert [7].

$$A = \lambda \cdot C \cdot l = \log [I_0 / I] \quad (1-4)$$

Où :

A : Absorbance

λ : Coefficient d'extinction de l'espèce absorbante ($l \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$).c

C : Concentration de l'espèce absorbante ($\text{mol} \cdot l^{-1}$).

l : Epaisseur de l'échantillon traversée par le faisceau (cm^{-1})

I_0 et I : Intensités des radiations incidente et émergente.

La spectroscopie infrarouge a connu, grâce au développement de l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), un nouvel essor qui lui permet d'occuper une place de choix, en particulier dans le domaine de l'analyse et de la caractérisation des matériaux polymères.

La spectroscopie IRTF est une spectroscopie multiplex. Le rayonnement infrarouge transmis par l'échantillon est reçu globalement par le détecteur après avoir été "codé" par un interféromètre, qui se substitue au classique monochromateur des spectromètres dispersifs. Le signal enregistré, ou interferogramme, s'exprime en fonction de la différence de marche entre les deux ondes de l'interféromètre. Le spectre infrarouge est calculé par transformée de Fourier à partir de l'interferogramme [7]. C'est une méthode rapide, directe et non destructive, qui nécessite de petites quantités d'échantillons.

Elle permet d'avoir des informations aussi bien sur la structure physique que chimique des produits à analyser comme par exemple [5, 7] :

- La distribution des constituants majeurs de la chaîne macromoléculaire.
- La détermination semi-quantitative de la stéréorégularité.
- La détection et la mesure de la cristallinité.
- La mesure des ramifications de la chaîne du polymère.
- La nature des interactions polymère-polymère dans le cas des mélanges.
- L'étude des modifications de structure des polymères résultant de traitements chimiques, de dégradations ou de vieillissements de diverses origines.

III-5. Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-visible est une méthode d'analyse beaucoup moins sensible que la spectroscopie infrarouge. En effet, contrairement aux spectres infrarouges, les spectres

UV-visible des polymères ne présentent généralement pas de bandes d'absorption suffisamment caractéristiques pour permettre l'identification des échantillons.

Les principales applications de la spectroscopie UV-visible dans le domaine des polymères concernent plus spécialement l'analyse d'adjuvants, colorants, pigments et l'analyse du vieillissement des polymères abordée sur un plan qualitatif (identification des chromophores par exemple: dans le cas de la dégradation thermique du PVC, la spectroscopie UV-visible est utilisée afin d'étudier la distribution des polyènes formés) ou purement quantitatif (mesure du jaunissement) [7]. Le domaine des UV rejoint celui de la lumière visible pour l'œil humain à 400 = λ nm; en raison d'effets biologiques différents, ce domaine est subdivisé en UV -A (400 - 320 nm), UV-B (320 - 280 nm) et UV-C (280 - 10 nm) [5].

Le principe du spectrophotomètre UV visible sur le plan optique est voisin de celui du spectrophotomètre IR en mode dispersif: il correspond schématiquement à l'ensemble formé par une source lumineuse, un système dispersif et un détecteur [7].

III-6. Test de migration de plastifiant

III-6-1 Perte de plastifiant dans l'étuve

Les échantillons de différentes formulations sont coupés sous forme carré (3 cm X 3 cm), ensuite déposés sur une plaque de verre, placés dans l'étuve à T=100°C. On procède à la mesure de poids initial et final après le temps t = 0, 24 et 168 heures (7 jours).

III-6-1 Perte de plastifiant dans le Solvant (Méthanol)

De même, les différents échantillons sont émergés dans le méthanol à la température ambiante. On procède à la mesure de poids initial et final après le temps t = 0, 1, 2, 7, 15, 22 et 30 jours.

Méthodologie Expérimentale

IV-1. Les Produits utilisés

IV-1-1. Polymère

Dans cette étude on a utilisé le polychlorure de vinyle (PVC 4000 M). C'est un produit commercialisé par l'Entreprise Nationale des Industries Pétrochimiques (ENIP) de Skikda. (PVC 4000M) est un polymère thermoplastique, fabriqué par le procédé de polymérisation en suspension. Il se présente sous forme de poudre blanche dont les caractéristiques essentielles sont définies dans le tableau suivant [8] :

Tableau IV-1. Caractéristiques du polychlorure de vinyle (PVC 4000 M).

Caractéristique	Unité	Spécification	Méthode de mesure
Aspect	-	Poudre blanche	-
Valeur K	-	65 à 67	-
Degré de Polymérisation	-	970 à 1070	-
Viscosité propre	Cs	0,89 à 01,95	ASTM D - 1243-58T
Matière Volatile	%	0,2	-
Densité apparente	g/ml	0,5 à 0,54	ASTM D-1895-67
Granulométrie 63-230	%	95 -0,3	-
Yeux de poisson	<u>Nbr</u>	20	MTC
Résistivité cubique	S/ cm ³	3,5 .10 ¹³	MTC
Temps d'absorption	Sec	60	MTC
Stabilité à la chaleur	Mn	65	ISO - R - 182
Impuretés	%	5	-
Teneur en cendres	%	0,03	-

IV-1-2. Additifs et solvants

Tableau IV-2. Les différents produits chimiques utilisés

Produit	Nature	Formules chimiques	Aspect	Producteur
Stabilisant thermique	Stéarate de Ca	$\text{Ca}(\text{OCOR})_2$, R: $\text{C}_{17}\text{H}_{35}$	Poudre blanche	BASF
Stabilisant thermique	Stéarate de Zn	$\text{Zn}(\text{OCOR})_2$, R: $\text{C}_{17}\text{H}_{35}$	Poudre blanche	Merck
Lubrifiant	Acide Stéarique	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)-\text{COOH}$	Ecailles blanche	Loxiol G20
Plastifiant	Phthalate de di (2-éthylehexyl)	$\text{C}_6\text{H}_4[\text{COO}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3]_2$	Liquide huileux limpide	Palatinol AH
Huile de tournesol Commerciale	Huile de tournesol Commerciale (100% tournesol)	$\begin{array}{c} \text{R}_1-\text{OCO}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{R}_2-\text{OCO}-\text{CH} \\ \\ \text{R}_3-\text{OCO}-\text{CH}_2 \end{array}$	Liquide huileux	CEVITAL Bejaia - Algérie
Co plastifiant	Huile de tournesol Epoxydée	$\begin{array}{c} \text{R}_1-\text{CH}-\text{CH}-\text{R}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ $\text{R}_1: \text{CH}_3(\text{CH}_2)_m$ $\text{R}_2: (\text{CH}_2)_n \text{CO}_2\text{CH}_3$	Liquide Jaune claire	Université de Sétif (Laboratoire)
Agent d'époxydation	Eau oxygénée	H_2O_2	Liquide	PROLABO
Solvant	Acide formique	HCOOH	Liquide	PROLABO
	Acide acétique	CH_3COOH	Liquide	PROLABO

IV-2. Epoxydation de l'huile de tournesol

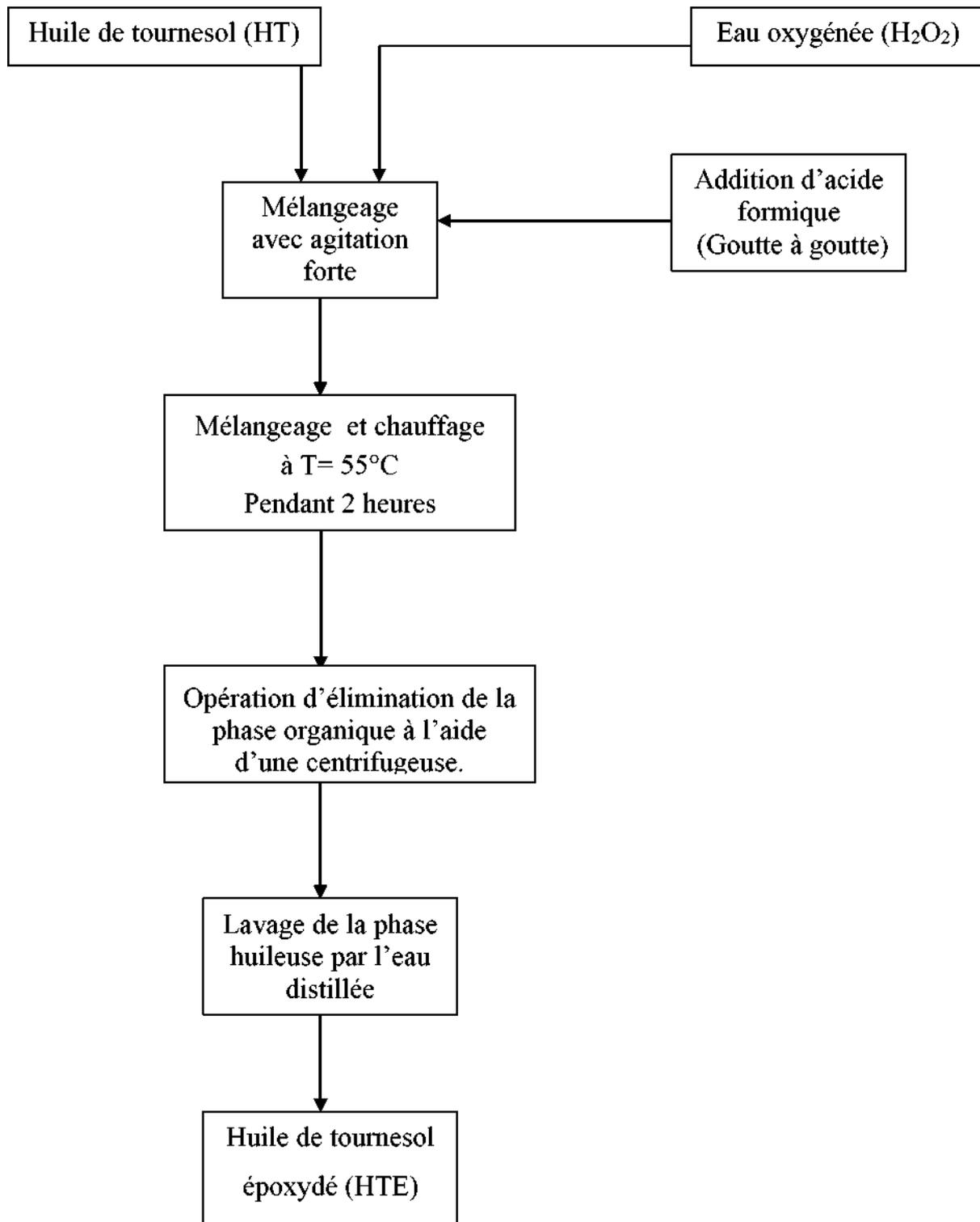
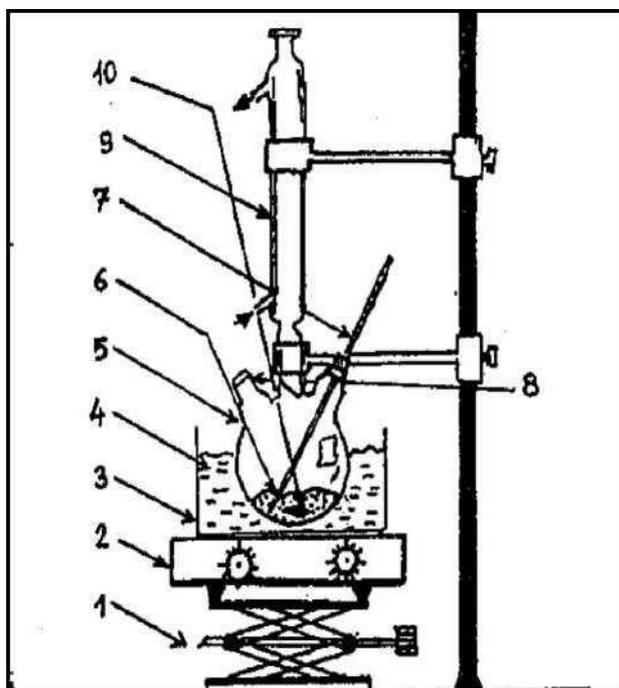


Schéma IV-1. Organigramme présentant la technique utilisée dans l'époxydation de L'huile de tournesol commerciale (HT).

IV-2-1. Principe de la réaction

IV-2-2. Montage expérimental



- 1- support
- 2- plaque chauffante
- 3- cristallisateur
- 4- Huile Diathermique
- 5- Ballon à 3 cols (250ml)
- 6- Milieu réactionnel
- 7- Thermomètre
- 8- Bouchon
- 9- Réfrigérant
- 10- Barreau Magnétique

Schéma IV- 2. Montage expérimental de l'époxydation de l'huile de tournesol commerciale.

IV-2-3. Composition des réactifs

- > 20 ml Huile de tournesol commercial (HT)
- > 20 ml Eau oxygénée (30%)
- > 7,6 ml acide formique (85 %)

IV-2-4. Mode opératoire

Dans un ballon tricol de 250 ml muni d'un réfrigérant, d'un agitateur mécanique, et d'un thermomètre. Introduire 20 ml de l'huile de tournesol commerciale (100%), 20 ml eau oxygénée (30%), puis ajouter 7,6 ml d'acide formique (goutte à goutte). Le milieu réactionnel est agité et chauffé (55 °C) pendant 2 heures.

Après décantation de la solution et élimination de la phase aqueuse puis lavage de la phase huileuse par l'eau distillée jusqu'à la purification de la phase acide (pH=7).

IV-2-5. Calcul de l'indice d'oxyrane

L'indice d'oxyrane de l'huile de tournesol époxydé a été mesuré selon la norme

(AOCS Cd 9-57).

Dans une burette, mettant HBr et dans un Erlen Meyer fermé mettant 10 ml d'acide acétique et de 0,3 à 0,4 g (HTE) ; puis on le dose par l'HBr goutte à goutte et le mélange s'agite jusqu'à l'obtention d'une couleur bleu verte, ensuite on calcul le volume consommé.

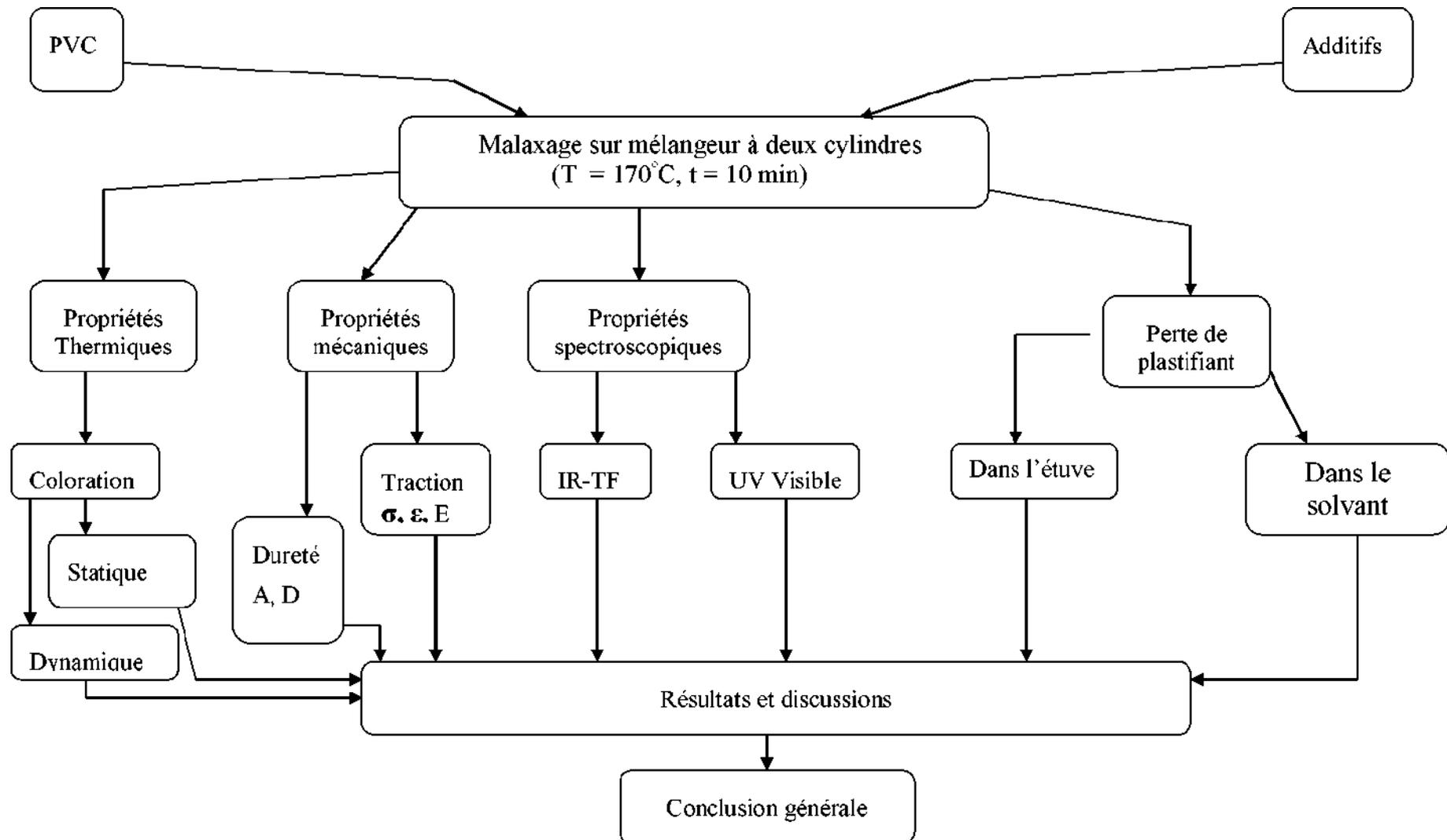
Avec la relation suivante on calcule l'indice d'oxyrane :

$$\% = [N \cdot 1,6 \cdot (V_f - V_i)]/m. \quad (\text{IV-4})$$

N : normalité 0,15N.

V_f , V_i : étant volume final et initial du HBr.

m : la masse d'HTE utilisée.



Schémas IV-3 : Organigramme déterminant la partie expérimentale

IV-3. Préparation des feuilles

La préparation des formulations (polymère+additifs) est faite par malaxage sur mélangeur à deux cylindres à l'aide d'un appareil de type (RODOLFO COMERIO, BUSTO.ARSIZIO).

- > La température de mise en œuvre (de mélangeage) est de 170°C.
- > L'indice d'oxyrane de l'huile de tournesol époxydé (HTE) est de 5,4%.

Les feuilles sont prélevées après 10 minutes de traitement. La composition des formulations à base de PVC, stéarate de Ca/Zn, DOP seul ou /et en présence de HTE pour différentes compositions sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau IV-3. Les différentes formulations réalisées dans lesquelles les additifs ont été maintenues constants.

Composition des formulations en (grammes)					
Système plastifiant (HTE/DOP)	PVC	Acide stéarique	Stéarate de Ca/Zn	DOP	HTE
00/60	100	1	1/1	60	00
10/50	100	1	1/1	50	10
15/45	100	1	1/1	45	15
16/44	100	1	1/1	44	16
17/43	100	1	1/1	43	17
18/42	100	1	1/1	42	18
19/41	100	1	1/1	41	19
20/40	100	1	1/1	40	20
30/30	100	1	1/1	30	30

IV-4. Caractérisation des formulations

IV-4-1. Propriétés Thermiques

IV-4-1-1. Analyse de la Coloration

- Sur mélangeur à deux cylindres (Coloration dynamique)

Les mélanges préparés contenant le polymère et les additifs de transformation sont laminés sur le mélangeur à deux cylindres à température de 170°C. Les échantillons sont prélevés après 10 minutes de traitement.

- Des plaques traitées dans l'étuve

Après avoir vieillis les échantillons dans l'étuve sous une température de 100°C durant

7 jours, Le degré de coloration des feuilles a été évalué par l'utilisation de l'échelle de couleurs Synmero.

IV-4-2. Propriétés mécaniques

IV-4-2-1. Essai de traction

Les courbes contrainte- déformation en mode traction ont été obtenues par la machine (Model instron 1011) à la vitesse de 20 mm/min.

IV-4-2-2. Essai de dureté Shore A et D

La dureté est définie par la résistance d'une pièce à la pénétration d'un cône pointu (Shore D) et aussi d'un cône tronqué (Shore A). La dureté shore A et D ont été utilise par l'utilisation de la norme ISO 7619 et l'appareil du type : (Zwick 7206 Hardness Tester).

IV-4-3. Propriétés spectroscopiques

IV-4-3-1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Le spectrophotomètre est du type: (Nicolet, model 410). Les formulations testées sous forme de films de 5000 à 400 cm^{-1} et de nombre de scans de 8.

IV-4-3-2. Analyse par spectroscopie UV Visible

Les spectres UV Visible des échantillons ont été obtenus par utilisation des films à l'aide du spectrophotomètre du type : UNICO-Logiciel vision 32-v1-10.

IV-4-4. La Perte de plastifiant

Dans ce test on a mesuré la quantité du plastifiant qui migre par évaporation ou par dissolution.

IV-4-4-1. La perte dans l'étuve

Sur une plaque de verre, les échantillons de différentes formulations sous forme carrée (3x3cm)sont vieillis dans l'étuve sous une température de 100 °C pendant 7 jours.

IV-4-4-2. La perte dans le solvant (méthanol)

Dans un Becher rempli de solvant (méthanol), mettant des échantillons de PVC (HTE/DOP) sous forme carrée (3x3cm), On calcul (A_m/m_0) (%) pour toutes les formulations après 1, 2, 7, 15, 22 et 30 jours.

Références

- [1] Ocskay. G, Nytrai. Z, Varfalvi. F, Wein. T; Eur. Polym. **1971**, J7; 1135.
- [2] Recommandation ISO R 527 : détermination des caractéristiques en traction; **1966**.
- [3] Norme française NFT-51-109; Détermination de la dureté Shore A ou D; **1972**.
- [4] Browning. D. R; Méthodes spectroscopiques; Masson; Paris; **1974**.
- [5] Hesse. M, Meier. H, Zeeh. B; Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique; Masson; Paris, **1995**.
- [6] Cram. D. J, Hammond. G. S; Chimie organique; Gauthier-Villars; Paris; **1968**.
- [7] Gardette. J. L, Caractérisation des polymères par spectrométrie optique; Techniques de L'ingénieur; Paris, **1998**, AM2762, 1-10.
- [8] Fiche Technique fournie par L'ENIP-Skikda.

Partie

Discussions Des Résultats

V.1 Propriétés optiques

V.1.1 Propriétés visibles ultraviolettes (UV-Visibles)

La figure .1 montre l'absorption UV-Visible de formulations de PVC plastifié. L'insert de la Fig. 1 représente le zoom de l'absorbance des différents films dans la gamme UV proche.

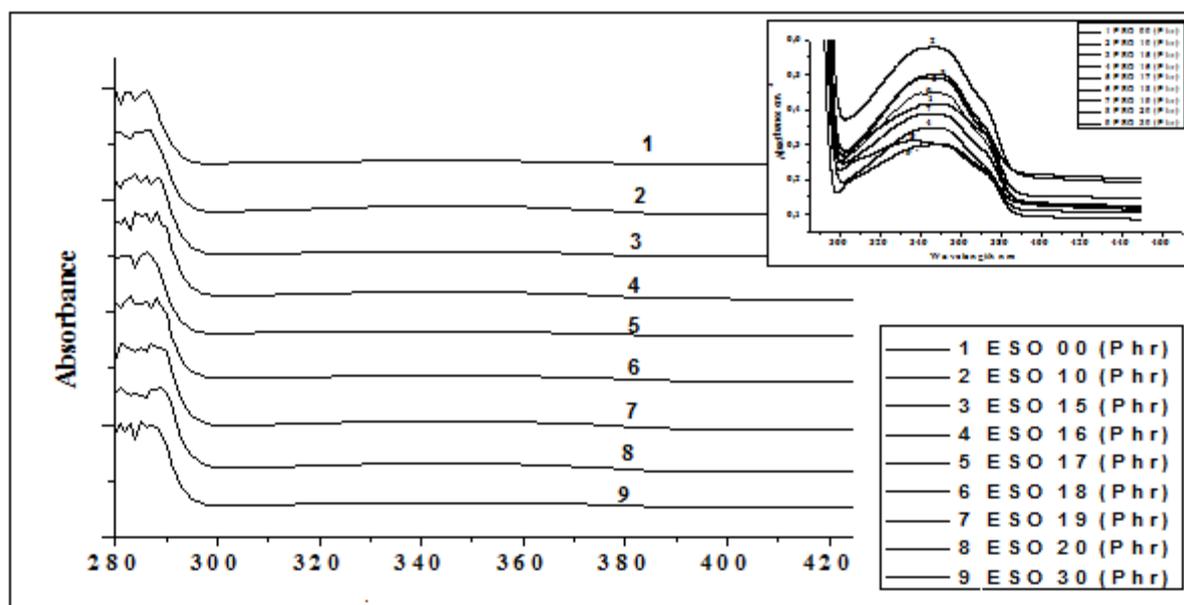


Figure V.1. 1 : spectres UV-Visibles des films en PVC.

On peut voir dans la partie principale de la figure 1 que seules de petites différences existent entre les spectres absorbance de tous les échantillons. Néanmoins, dans le zoom dans la gamme proche UV-Visible (fig. insert), nous observons l'apparition d'une bande large de faible intensité dans les spectres d'absorbance de tous les échantillons. Cette large bande est une combinaison de n contributions élémentaires qui peuvent être individuellement adaptées par un ensemble de n fonctions gaussiennes. Dans la Réf. [1], Hollande et al. ont mentionné que cette valeur n est la signature du nombre de doubles liaisons créées dans les séquences insaturées des polyènes de type $- (\sim \text{CH} = \text{CH}_2)_n$ par le processus de dégradation dans les spectres UV-Visibles. Ainsi, cette dégradation correspond à des apparitions dans la bande large de n pics individuels à des longueurs d'ondes spécifiques situées à 287 295 320 nm ... etc. Pour l'interprétation de nos résultats expérimentaux, nous considérons l'analyse rapportée par Arlman et al. Dans la réf. [2], qui ont montré que lorsque le nombre de doubles liaisons, n est inférieur à 7, alors, le film n'est pas dégradé. Dans le processus de dégradation, on sait généralement que l'apparition de "fermeture à glissière" comprend la perte du HCl et provoque une forte décoloration du polymère [schéma V.1.1]. Cependant, dans la région ci-

dessus, une perte aléatoire de HCl ne pourrait pas avoir cet effet car cela nécessiterait des séquences de sept ou plus de doubles liaisons conjuguées [2, 3].

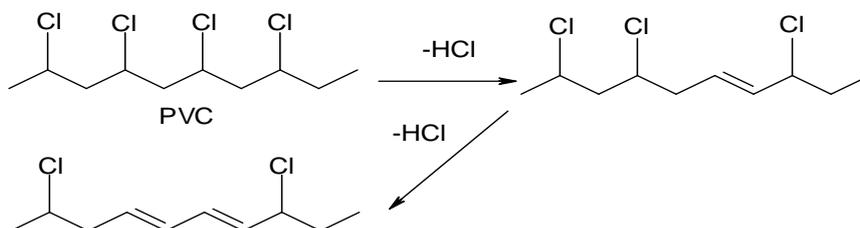


Schéma V.1. 1 : La déshydrochloration de zipper du PVC [2]

La dégradation des matériaux en PVC est due à la présence de HCl à l'origine de la formation et de la propagation de doubles liaisons le long de la chaîne. Dans nos échantillons, HTE agit comme stabilisateur de PVC plastifié en diminuant le nombre de HCl pouvant être libéré. En effet, le groupe époxy capture les ions Cl^- et H^+ dans la chaîne PVC [Schéma V.1.2]. Néanmoins, la libération d'une certaine quantité de HCl existe encore parce que le PVC reste sensible à la température.

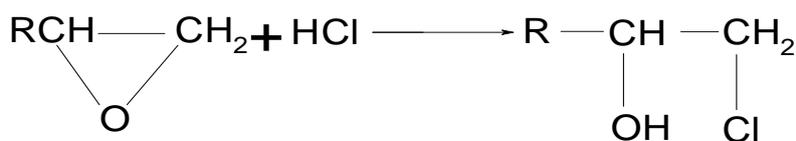


Schéma V.1.2 : réaction d'HTE avec HCl

Dans tous les spectres d'absorbance, on a noté deux pics situés à 286 ± 2 nm et 346 ± 2 nm. Les valeurs d'absorbance enregistrées à ces positions sont rapportées dans le tableau 2 et dans la figure V.1. 2 pour éclairer le comportement en fonction du taux d'HTE dans les films de PVC.

Tableau V.1.1 : Les valeurs maximales d'absorbance aux deux positions maximales, à $\lambda = 286\text{nm}$ et 346nm

N	Echantillons HTE (Pcr)	Absorbance $_{286\text{nm}}$ (cm^{-1})	Absorbance $_{346\text{nm}}$ (cm^{-1})
1	00	3.81	0.417
2	10	3.88	0.578
3	15	3.85	0.490
4	16	3.67	0.348
5	17	3.81	0.500
6	18	3.84	0.447
7	19	3.60	0.388
8	20	3.85	0.312
9	30	3.36	0.298

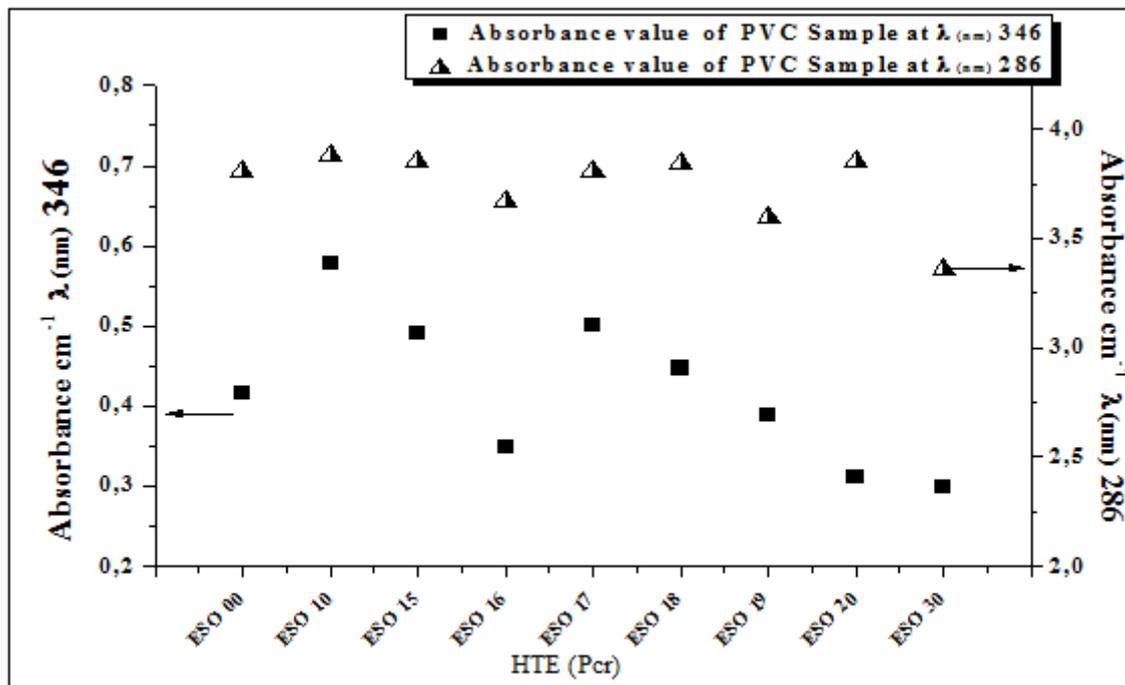


Figure V.1. 2 : Absorbance en fonction du niveau HTE (Pcr) pour la longueur d'onde

$\lambda = 286 \pm 2\text{ nm}$ et $346 \pm 2\text{ nm}$.

Au début, nous observons que le maximum d'absorbance pour les échantillons 1 et 4 est à un niveau d'intensité faible par rapport aux autres. Nous attribuons cet effet à la différence de l'épaisseur de l'échantillon, confirmée par les mesures, en raison du processus de fabrication, ce qui ne permet qu'une précision de seulement 10% dans les dimensions finales des films. Néanmoins, l'information principale indiquée par le comportement d'absorbance dans la Fig. 2 est que dans nos échantillons, l'intensité d'absorbance diminue avec le taux HTE. En raison de cela, le polymère serait très stable pour un taux HTE élevé. Dans les recherches précédentes [3], Abbas et al. A montré qu'une augmentation rapide de la quantité de polyènes est observée lorsque le taux d'HTE diminue dans le système plastifiant. L'apparition d'une coloration visible est liée à la formation des séquences de polyènes suffisamment longues pour absorber dans la zone visible. Ainsi, compte tenu de cette analyse, nos résultats confirment la faible présence des doubles liaisons dans les séquences non saturées de polyènes. Compte tenu de la stabilité optique du polymère, il confirme l'intérêt de l'incorporation d'HTE à un taux élevé. Néanmoins, avant de conclure, d'autres propriétés optiques et mécaniques doivent être prises en considération.

V.1.2. Analyse par infrarouge à Transformée Fourier (FTIR)

L'analyse par Fourier Transformé Infrarouge (FTIR) étudie la présence des différentes fonctions principales existantes dans les films de PVC plastifiés et leur transmittance sur un intervalle de 500 à 4000 cm^{-1} . Nous rapportons à la Fig. 3 les spectres de transmission des films. Nous rapportons également au tableau 2 les positions des principaux sommets et leur attribution par rapport au travail d'Abdelghany et al. [4].

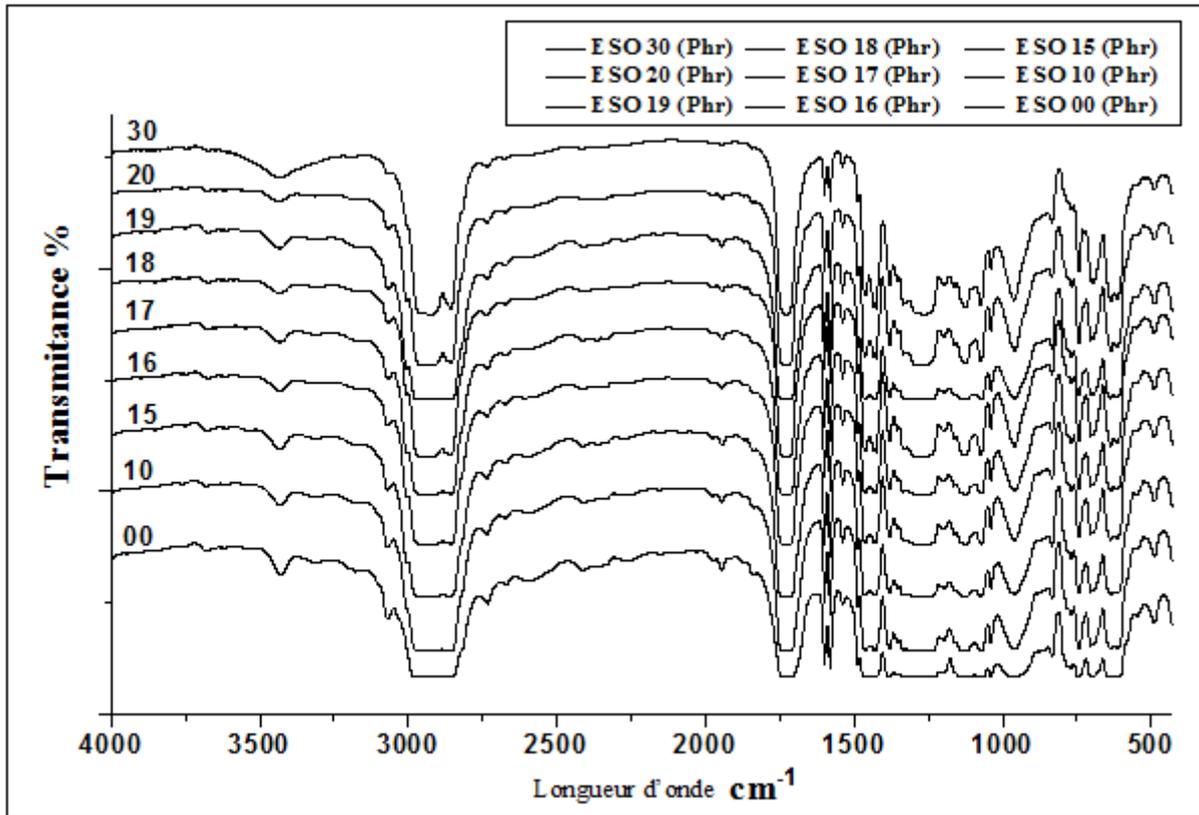


Figure. V.1. 3 : spectroscopie infrarouge (FTIR) des diverses formulations de PVC

Tous les spectres FTIR rapportés à la Figure V.1. 3 montrent les mêmes pics différents dans la transmittance relative aux différents composants et fonctions des formulations de PVC (HTE). Tous les principaux sommets et leurs attributions sont résumés dans le tableau V.1. 3.

Tableau V.1.2 : pics principaux présents dans les spectres infrarouges [5-10]

Longueur d'onde (cm ⁻¹)	Déformation / vibration d'élongation
3431	-C=O élongation de la fonction ester
3072	Elongation de la fonction epoxide de l'HTE 
2982-2848	- vibration d'élongation aliphatic -CH
1743-1703	élongation de -C=O du DEHP/HTE
1600	élongation de C=C
1576	élongation de la bande CO ₂ ⁻
1466	Vibration de déformation C-H du -CH ₃
1248-1301	Vibration de déformation du CH =CH ₂
1130	C-O déformation du DEHP/HTE
965	Vibration de déformation du C-C
741	élongation de la liaison C- Cl

À partir de 4000 cm⁻¹, on observe un pic à 3431 cm⁻¹ que nous associons à la fonction ester d'HTE et de DEHP car ce pic n'existe pas dans le PVC pur [7, 8 et 10]. Nous attribuons également la différence de la forme de ce pic pour l'échantillon 9 (HTE 30Pcr) à la présence additionnelle de la bande OH qui se produit à ce nombre d'onde, en raison de l'existence de taches H₂O dans le processus de séchage du film. Le pic de transmission de la fonction de cycle époxy de l'HTE, à 3072 cm⁻¹ est clairement observé [11]. L'intensité de ce pic diminue avec l'inflexion du taux d'HTE, qui est la signature de la diminution des possibilités pour le HCl de créer des doubles liaisons dans le matériau. La bande de transmission à 2982-2848 cm⁻¹ correspond à la liaison C-H de la chaîne aliphatique principale en PVC [4,5, 9 et 10]. Ensuite, la bande de transmittance 1743-1703 cm⁻¹ de la fonction C = O, présente dans les deux plastifiants HTE et DEHP, est observée [7, 9]. Le pic à 1600 cm⁻¹ correspond à la double liaison C = C du PVC [9]; Son comportement sera discuté dans ce qui suit.

Nous rapportons à la Fig. 4 un zoom des spectres de transmission de tous les échantillons dans la gamme 1660 cm⁻¹-1500 cm⁻¹ liés à la double liaison C = C du PVC.

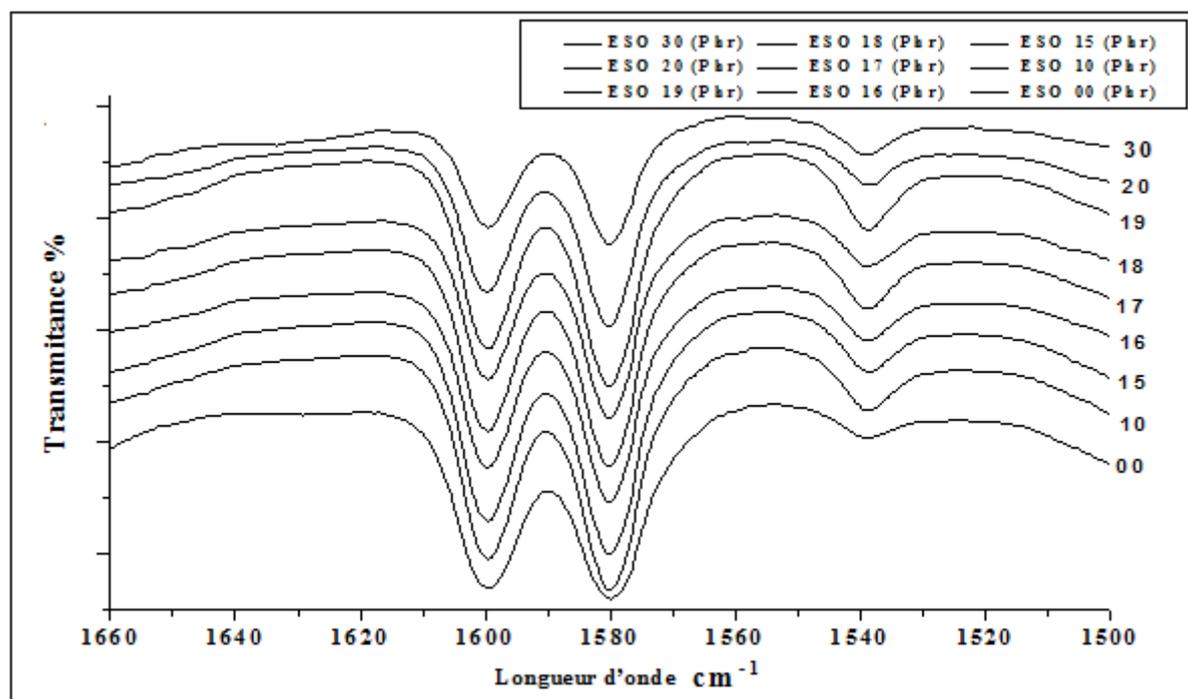


Figure V.1. 4 : spectroscopie infrarouge FTIR de la bande $1660-1500\text{ cm}^{-1}$ du PVC varié
Formulations

De la figure. V.1.4, nous notons une diminution de l'intensité des pics avec l'augmentation du taux d'HTE incorporé. Par conséquent, il nous informe qu'il a inhibé la propagation de la formation des doubles liaisons. En effet, c'est la signature d'une diminution du nombre d'obligations doubles grâce à la fixation des ions H^+ et Cl^- par HTE dans la chaîne PVC [9].

Dans la Fig. 3, à 1576 cm^{-1} , les spectres montrent le pic de la fonction carboxylique CO^{-2} existant dans HTE et DEHP [7], et à 1466 cm^{-1} , le pic relatif à la liaison CH de $-\text{CH}_3$. Ensuite, nous observons la bande $1248-1301\text{ cm}^{-1}$ de la liaison CH du groupe méthylène $-\text{CH}_2$ et le pic à 1130 cm^{-1} de la liaison CO d'HTE et de DEHP. Enfin, le pic à 965 cm^{-1} de la liaison C-C et le pic C-Cl 741 cm^{-1} sont observés dans la zone numérique [5, 6, 9, 10]. Ce pic de C-Cl à 741 cm^{-1} augmente avec le taux d'HTE, en raison de l'augmentation de la présence de chlore (Cl) dans la chaîne de film de PVC induisant la diminution du phénomène de déshydrochloration dans le PVC [9]. Ces spectres et analyses FTIR nous permettent de conclure que ESO est un stabilisateur thermique approprié pour le PVC plastifié.

Ces résultats obtenus par l'analyse FTIR sont entièrement compatibles avec ce que nous avons observé expérimentalement et présenté ci-dessus dans l'analyse UV-visible.

V.2 propriétés mécaniques

L'utilisation de PVC plastifié pour certaines applications comme emballage, tubage, gants ... etc. Nécessite des propriétés mécaniques spécifiques en tant que flexibilité et plasto-élasticité. À cette fin, l'étude de la dureté à la traction et de la dureté des propriétés D et A des films a été réalisée et présentée dans ce qui suit.

V.2.1 Résistance à la traction

La caractérisation du PVC plastifié par des études de traction fournit l'allongement à la rupture et la résistance aux forces appliquées des échantillons standardisés jusqu'au point de rupture. Dans cette mesure de la traction, nous avons également déterminé la flexibilité caractérisée par le module de Young [12].

La figure V.2.5 présente l'évolution du stress de rupture en fonction de l'augmentation de l'ESO.

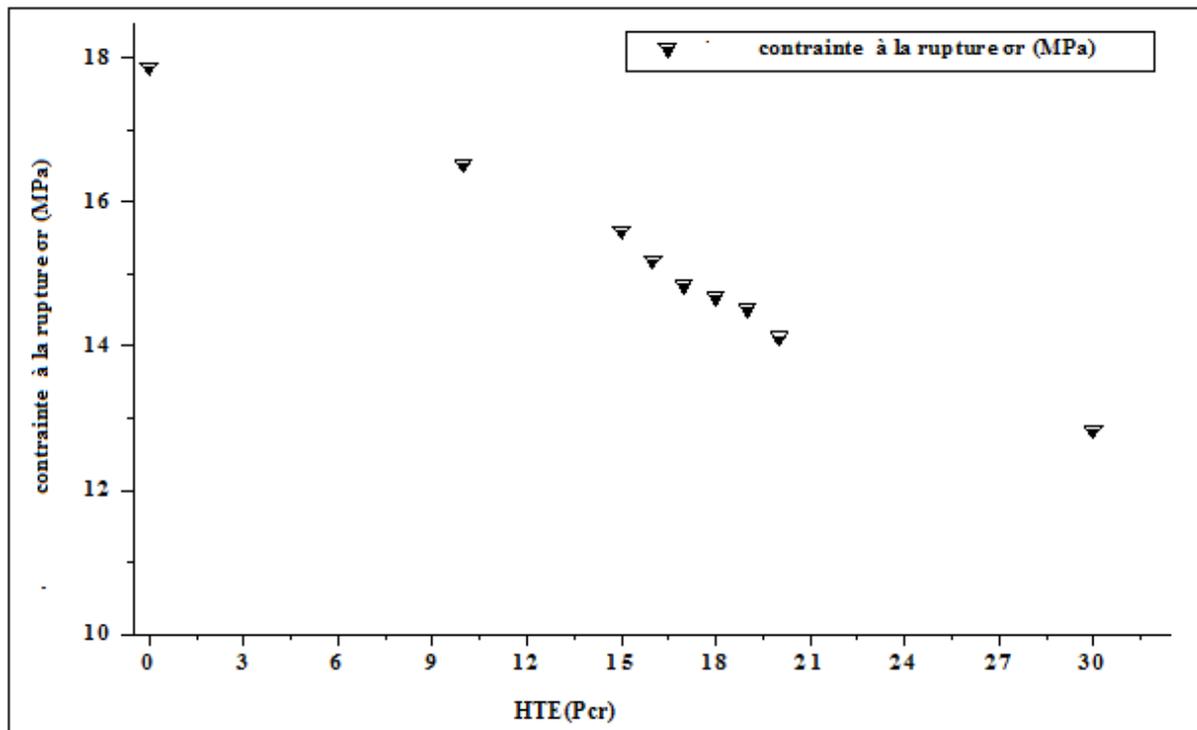


Figure V.2.5 : variation de la contrainte à la rupture σ_r (MPa)

Comme le montre la figure V.2.5, l'évolution des valeurs du contrainte a la rupture, de traction diminue continuellement avec l'augmentation du taux d'HTE (Pcr) à partir de $\sigma_r = 17,86$ MPa pour 0 (Pcr) à $\sigma_r = 12,91$ MPa pour 30 (Pcr) d'HTE. Ce résultat montre que

l'incorporation d'HTE diminue la flexibilité, induisant un caractère de rigidité du PVC qui le rend plus fragile [13].

De la même manière, La figure V.2. 6 montre la variation de l'allongement à la rupture en fonction du taux HTE.

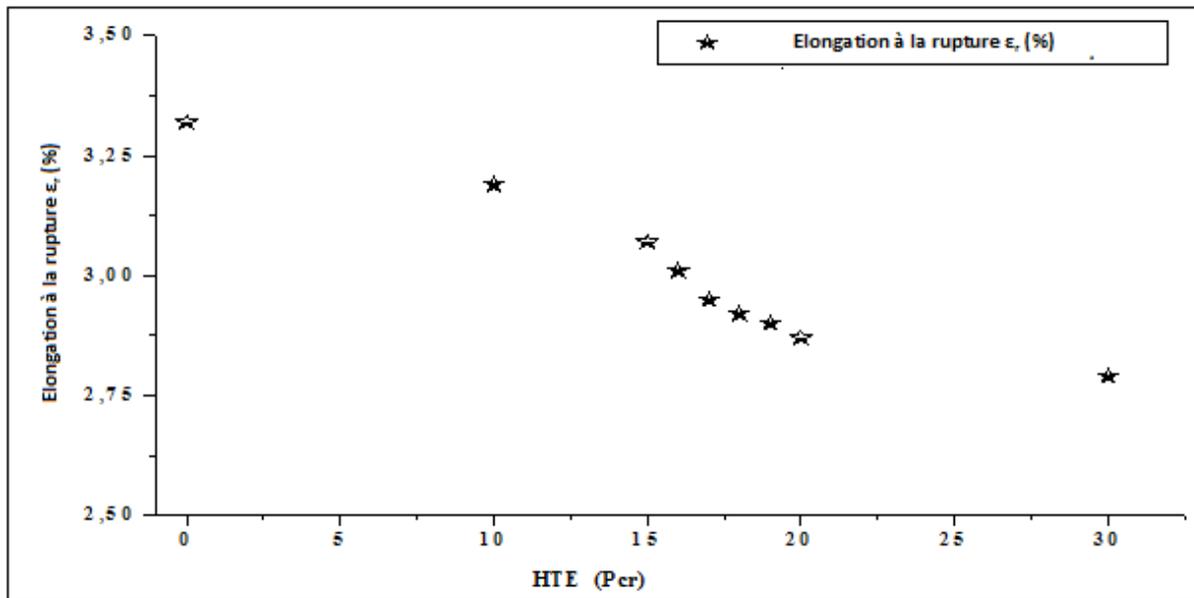


Figure V.2. 6 : variation de l'allongement à la rupture ϵ_r (%)

La figure V.2. 6 montre une diminution marquée de l'allongement à la rupture avec ϵ_r (%) = 3,32 pour 0 (Pcr) jusqu'à ϵ_r (%) = 2,79 pour HTE 30 (Pcr) [14]. Cette diminution de l'allongement avec la vitesse d'HTE des films de PVC, associée à la diminution de l'élasticité et à l'augmentation de sa rigidité, est attribuée au fait que l'HTE occupe le volume interstitiel libre entre les chaînes polymères. En effet, cette occupation limite la mobilité des chaînes induisant les changements susmentionnés dans les propriétés mécaniques.

La figure V.2.7 montre l'effet sur le module de Young (E) de la variation du niveau HTE incorporé dans la formulation de PVC.

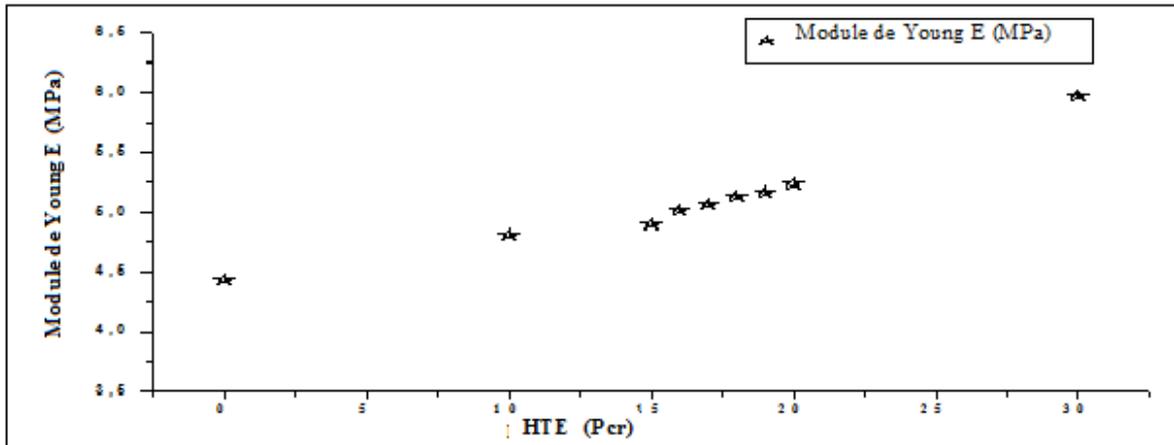


Figure V.2. 7:variation du module de Young E (MPa)

Du chiffre ci-dessus, on constate que la tendance générale de la courbe de module de Young (E) correspond à une augmentation avec le taux HTE. Pour les valeurs de 0 (Pcr) d'HTE, le module d'élasticité E est égal à 4,43 MPa en croissance à 5,97 MPa pour l'échantillon 30 Pcr d'HTE. Ce changement confirme définitivement la modification du comportement du PVC d'un état élastique à un état rigide [14].

V.2.2 Dureté Shore D et A

L'analyse du PVC plastifié par le test de dureté au rivage D et A a provoqué la rigidité des films à conduire [15].

Figure. V.2.8 montre l'évolution de la dureté D et A en fonction des niveaux d'HTE.

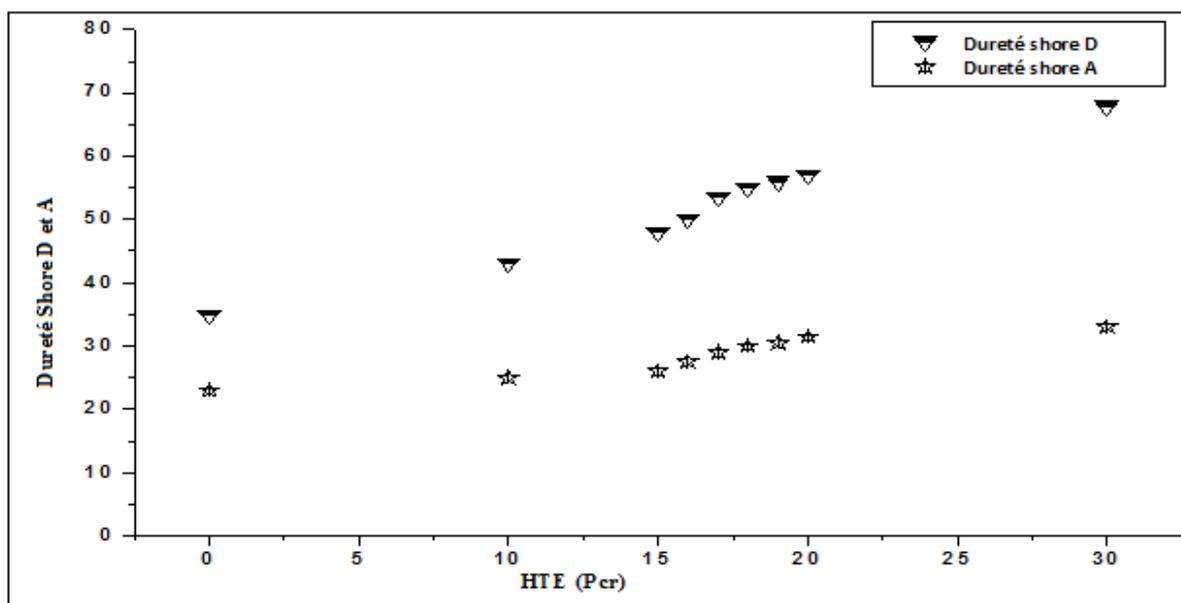


Figure V.2.8 : variation de la Dureté

Les résultats obtenus lors de la caractérisation des films de PVC plastifiés par le test de dureté au rivage montrent une augmentation de la résistance des films. Le changement apparent de la pente des courbes expérimentales signalées dans la Fig.III.2. 8 est attribué à la différence dans les dimensions finales des films donnés avec une précision de 10%. Néanmoins, l'ampleur de la dureté Shore D varie d'environ 50%, à partir de 35, correspondant à un état plasto-élastique pour l'échantillon avec HTE 0, à 68 correspondants à un état rigide dur pour l'échantillon HTE 30. De plus, La dureté au Shore A présente le même comportement mais ne varie que d'environ 20% de 23 à 33 en raison de la douceur du matériau.

Par conséquent, l'explication du phénomène du comportement du PVC passe d'un état élastique à un état rigide et le niveau HTE agissant comme Bio-plastifiant est attribué à son entreprise dans le volume interstitiel libre entre les chaînes polymères, réduisant ainsi leur propre mobilité [13, 16]. Ainsi, le PVC devient progressivement rigide en fonction de l'augmentation du taux HTE.

Ainsi, tous ces comportements indiquent qu'HTE remplaçant partiellement DEHP dans la structure offre d'énormes modifications des propriétés optiques et mécaniques avec un effet important pour les applications. En effet, en accord avec les résultats obtenus au cours de la FTIR et des caractérisations spectroscopiques UV-visibles, nous pouvons considérer que jusqu'à 20 Phr d'HTE, les films de PVC ont pu maintenir leur flexibilité sans subir de dégradation thermique.

V.3.Coloration thermique

Les feuilles à base de PVC plastifiées par le système binaire (HTE/DOP) sont préparées et traitées sur le mélangeur à deux cylindres, ensuite dans l'étuve à 100°C pendant 7 jours, sont évaluées du point de coloration thermique par l'utilisation de l'échelle de couleurs SYNEMERO [17]. La figure V-1 montre la variation du degré de coloration des formulations à base de PVC plastifiées par l'huile de tournesol époxyde (HTE) et le Dioctyle Phthalate DOP, dont la composition du système plastifiant (HTE/DOP) est : (00/60, 10/50, 15/45, 16/44, 17/43, 18/42, 19/41, 20/40, 30/30). La figure V-1 montre clairement que l'addition de l'huile de tournesol époxydé au plastifiant du type Dioctyle Phthalate (DOP) dans les formulations à base de PVC retarde l'apparition de la coloration jusqu'au degré 2 dont la composition HTE/DOP est 18/42. Au-delà de cette composition le degré de coloration augmente graduellement. Sur la même figure, nous avons aussi représenté le degré de coloration des mêmes formulations traitées dans l'étuve à 100°C pendant 7 jours. L'ajout de

l'HTE diminue le degré de coloration, il diminuât de 7,5 jusqu'à 5 quand la composition HTE/DOP varie de 00/60 à 18/42 respectivement. L'HTE agit comme retardateur de l'apparition de la coloration à l'état statique ou dynamique. [18, 19]

L'augmentation de taux de l'HTE dans les formulations correspondantes provoque une diminution du degré de coloration, ce qui explique l'effet associé de l'HTE comme plastifiant avec le DOP sur la stabilité de la couleur. Cette retardation est due au rôle de l'oxyrane qui réagit par blocage de l'effet auto catalytique de HCl dans le PVC.

Le groupement époxyde joue le rôle d'absorbeur d'HCl pour retarder la dégradation thermique du polymère et aussi pour minimiser l'apparition de la couleur. Ce phénomène est en accord avec ceux obtenus par Grenspan et Gall [20].

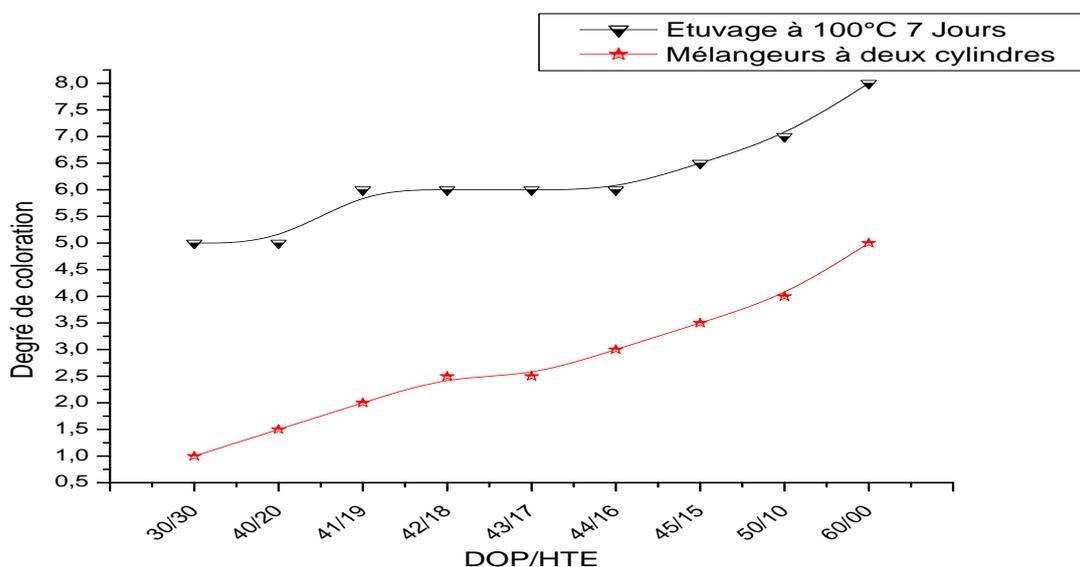


Figure V.3.9. Variation du degré de coloration des formulations plastifiées par le système l'huile de tournesol époxydé (HTE) et le Dioctyle Phthalate (DOP).

Donc on peut dire que la plastification du PVC par l'HTE combinée avec le DOP provoque une retardation de la coloration ; cela est clair par la diminution du degré de coloration surtout lorsque l'HTE est utilisée à des quantités inférieures à 20 pcr.

Le PVC est une matière thermoplastique.

La figure V.3.9 ci-dessus représente l'évolution du degré de coloration thermique des films PVC plastifié par le système plastifiant (DEHP/HTE)

a) du mélangeur à 2 cylindres à 180°C pour 12 min,

b) dans l'étuve 100°C pendant 7 jours :

Echantillons	DEHP / HTE (60/00)	DEHP / HTE (50/10)	DEHP/HTE (45/15)	DEHP/HTE (44/16)	DEHP / HTE (43/17)	DEHP / HTE (42/18)	DEHP/HTE (41/19)	DEHP/HTE (40/20)	DEHP/HTE (30/30)
Sur le mélangeur à deux cylindres a 180 °C pendant 12 min									
Dans l'étuve à T 100°C pendant 7 jours									

Figure V.3.10 : degré de coloration des formulations PVC (DEHP/HTE)

V.4. Perte de plastifiant :

Dans la vie quotidienne, l'être humain à besoin de beaucoup de choses, les parmi : l'emballage et dont ce qui sont en matières plastiques ; en effet le contact entre les produits couvrais et les films d'emballages risque d'avoir des interactions entre le plastique et surtout les aliments qui est inévitable, cela conduit à avoir une migration des constituants du plastiques et la matière alimentaire celui-ci risque d'être toxique après avoir consommé. [18]

A cet effet, le but de notre travail est d'étudier la perte (migration) du plastifiant dans différents milieux qui sont :

- Dans l'étuve pendant 7 jours sous température 100 °C.
- Dans l'éthanol pendant 1 mois.

V.4.1. Perte de plastifiant dans l'étuve

La figure V.4.11 représente la variation de la perte de plastifiant dans l'étuve à T=100°C après 24 heures (1 jour) et après 7 jours des formulations réalisées

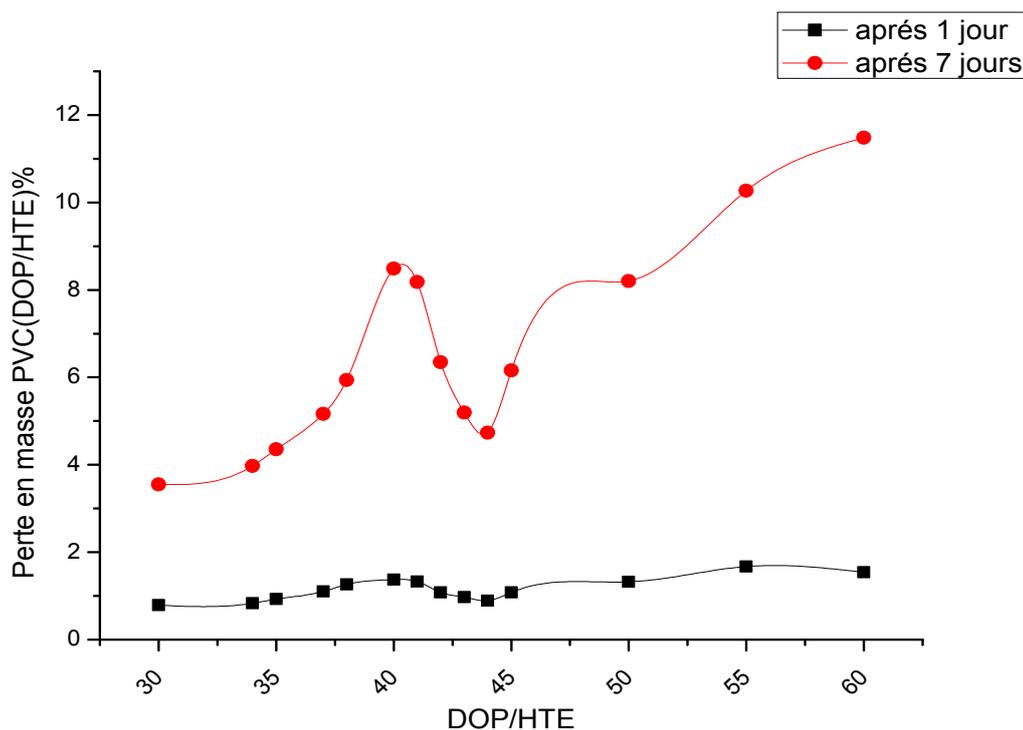


Figure V.4.11 variation de la perte du plastifiant Dans l'étuve 1 et 7 jours à 100 °C

La perte de plastifiant augmente avec le temps et la température d'exposition. La perte de plastifiant augmente avec l'ajout de HTE. Elle passe de 0.8 à 1,55 % et de 3.5 à 12 % après 1 et 7 jours respectivement. La formulation à base de PVC- HTE/DOP (17/43) présente une perte inférieure à 1%, même pour des temps prolongés par extrapolation au vieillissement naturel. Vu l'inconvénient sanitaire d'utilisation du DOP à des quantités élevées, donc l'HTE peut partiellement remplacer le DOP à la proportion de 18/42. [18, 19,21]

V.4.2. Perte de plastifiant dans le solvant (méthanol)

L'effet agressif du solvant sur la perte de plastifiant est observé. La perte du plastifiant augmente avec le taux d'incorporation de l'HTE. La vitesse de migration est très rapide pendant les premiers jours à l'exception des formulations qui contiennent de l'HTE à des taux de 5, 10 et 20% du système plastifiant. Après un mois le taux de migration de l'HTE de ces formulations tend vers une valeur commune aux alentours de 10%. La plastification dépend de la nature et de la concentration du plastifiant.

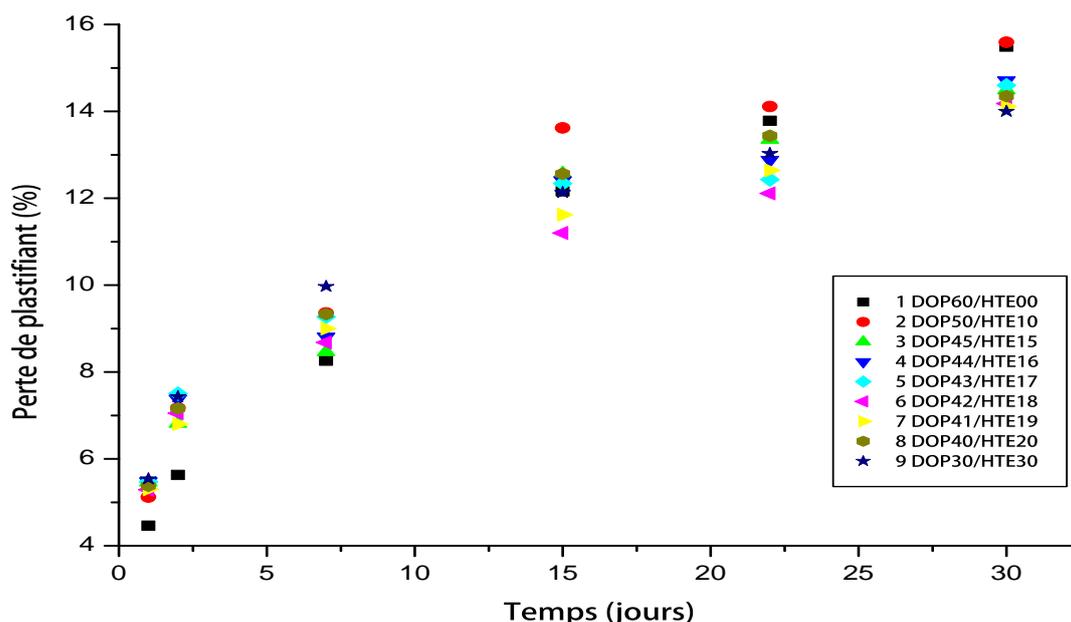


Figure V.4.12 : variation de la perte de plastifiant dans le méthanol pour 30 jours

. On observe que la perte de plastifiant est d'autant plus rapide que leurs poids moléculaire est faible. L'extraire par les carburants peut également poser des problèmes dans certains cas d'application, de même que la biodégradabilité. [18, 19,21]

Références

- [1] Hollande, S; Laurent, J, L; Polym. Degr and Stab., **1997**, 55, 141.
- [2] Arlmam, E, J; J. Polym. Sci, **1954**, XII, 547-558
- [3] Abbas, K, B ; Laurence, R, L ; J. Polym. Sci, Polym .Chem. Ed. **1975**, 13, 1889.
- [4] Abdelghany, A, M; Abdelrazek, E, M; ElShahawy, A; Al-Muntaser, A, A; Midd. East. J. Appl. Sci., **2015**; 5, 36-44
- [5] Beltran, M; Marcilla, A; Eur.Polym. J, **1997**, 33, N7, 1135-1142.
- [6] Ramesh, S; Yi, L,J; Ionics, Springer-Verlag, **2008**.
- [7] Larjane, N; Belhaneche-Bensemra, N; Massardier, V; J .Polym. Res, **2013**, 20, 209.
- [8] Xing, C, Matuana, L, M, J. Appl. Polym. Sci, **2015**, 133, App.43201, 1-8.
- [9] Taghizadeh, M, T; Nalbandi, V; Bahadori, A; Expre. Polym. Lett, **2008**, 2.N1, 65-76.
- [10] Atek, D; Belhaneche-Bensemra, N, Eur.Polym. J, **2005**, 41, 707-714.
- [11] Abbas, K. B ; Sorvik, E.M. J. Appl. Polym .Sci; **1975**, 19, 2991-3006.
- [12] Baltacioglu, H, Balkose, D; J. Appl. Polym. Sci, **1999**, 74, 2488-2498.
- [13] Hernandez, R, Pena, J,J; Irusta, L; Santamaria, A, Euro. Polym. J, **2000**, 36, 1011-1025
- [14] Fenollar, O; Garcia-Sanoguera, D; Sanchez-Nacher, L; Boronat ,T; López, J; Balart, R; Polym-Plas.Tech & Eng, **2013**, 52, 761–767,
- [15] Abu-Abdeen , M; Elamer, I; Mat. and Design, **2010**, 31 ,808-815.
- [16] Janajreh, J; Alshrah, M; Zamzam ,S; Sust .Cit & So, **2015**,18, 13-20.
- [17] Ocskay. G, Nytrai. Z, Varfalvi. F, Wein. T; Eur. Polym. **1971**, J7; 1135.
- [18] Rouane, A. Etude de l'huile de tournesol époxydée comme bio-plastifiant du PVC. Mémoire de Magister, Université de Sétif **2008**.
- [19] B. Bouchareb, M.T. Benaniba, J. Appl. Polym. Sci **2008**, 107, 3442–3450.
- [20] Grenspan. F. P, Gall. J, Ind. Eng. Chem, **1953**, 45, 2724.
- [21] Bouchareb, B. Etude de l'utilisation de l'huile de tournesol époxydée comme plastifiant du polychlorure de vinyle (PVC). Mémoire de Magister, Université de Sétif **2005**.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Au cours d'étude de l'utilisation de l'huile de tournesol époxydé (HTE) en remplacement partiellement le Dioctyle phthalate (DOP) en allons de (00HTE/60DOP) jusqu'aux (30HTE/30DOP) à permis de conclure ce qui suit :

L'époxydation de l'huile de tournesol (HT), permet d'obtenir un indice d'oxyrane de 6%.

La transestérification de l'HTE a pour but d'augmenter la polarité et l'interaction plastifiant-PVC sans ouverture du cycle d'époxyde.

* L'analyse de la coloration dynamique et statique a permis de montrer que les effets stabilisants de l'huile de tournesol époxydée sur le PVC en combinaison avec le DOP plus le taux d'HTE augmente il permet de retardé l'apparition de la coloration.

* Le taux de l'indice d'oxyrane de huile de tournesol époxydée' élevé (6 %) provoque une retardation progressive de l'apparition de la couleur. Ceci est du à la capture de l'HCl par l'HTE en réduisant son effet sur la dégradation thermique du polymère.

* Dans les essais mécaniques : l'augmentation du taux d'HTE en présence DOP provoque une diminution de la contrainte à la rupture qui se traduit par une augmentation de l'allongement à la rupture. Cette dernière augment avec l'augmentation de la quantité de HTE. Ces résultats peut être expliquée par le fait que les molécules du plastifiant influence par la pénétration entre les chaînes du polymère et minimise les interactions inter-chaînes. La dureté shore des formulations plastifiées présente une diminution des valeurs plus le taux d'HTE augmente inférieures par rapport aux formulations rigides.

L'analyse spectroscopique infrarouge à transformée de fourrier (IRTF) a montré l'apparition de tous les constituants du mélange PVC (HTE/DOP), mais avec différence d'intensité donc il lié à la proportion du système plastifiant HTE/DOP. Plus la quantité de plastifiant (HTE) augmente plus les spectres deviennent intenses.

➤ L'analyse UV Visible permet d'observer que tous les maximums d'absorbance se situent entre 300-380 nm. Les effets bénéfiques de l'HTE ont été accompagnés d'une absence de la coloration pendant toute la période de transformation. Le système plastifiant utilisé exerce un effet stabilisant sur le PVC lors de la transformation. Cet effet est lié à la

limitation du départ d'HCl en chaîne, d'où l'obtention de polyènes courts. Ce résultat rejoint ce qui a été trouvé par les essais mécaniques et par IRTF.

➤ la perte de plastifiant dans l'étuve a montré que plus le taux de l'HTE augmente, plus la perte de plastifiant augmente. Donc vu les inconvénients sanitaires d'utilisation du DOP seul, on peut le remplacer partiellement jusqu'à la proportion : (18/42).

➤ La perte du plastifiant dans le solvant (méthanol), indique que la plastification dépend de la nature et de la concentration du plastifiant, d'où la perte du ce dernier est d'autant plus rapide que leur poids moléculaire est faible.

Pour une application, il faut choisir un mélange qui peu résister au solvant (milieu d'utilisation), et d'autre part respecter l'environnement. Donc il faut respecter les conditions environnementales, telle que la biodégradabilité.

Perspectives

Comme ce sujet possède une importance technologique et environnementale a donné des résultats de valeurs nous proposant à suivre le résultat d'incorporations (HTE/DOP : 18/42) par d'autres test de caractérisation telque :

- DSC
- ATG
- DRX
- DMA
- MEB
- Test d'abrasion
- Test d'UV-Visible et IRTF après le test de perte de plastifiant et après coloration

Annexes



Spectroscopic and mechanical properties of PVC plasticized by bio-plasticizer ESO

Azeddine Rouane^{1,2} · Djamal Zerrouki¹ · Michel Aillerie^{2,3} · Abdellah Henni¹

Received: 15 July 2019 / Accepted: 20 November 2019
© The Polymer Society, Taipei 2019

Abstract

In this work, we describe the synthesis of epoxidized sunflower oil (ESO) and its incorporation as a bio-plasticizer of PVC by the partial substitution of bis (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP). The formulations are based on PVC and a plasticizer binary system (ESO/DEHP) varying from (00/60) Phr to (30/30) Phr. The epoxidation of the sunflower oil gives an oxyrane oxygen (O.O) in order of 6.2%. The optical properties of the so-obtained PVC formulations (ESO) are experimentally characterized by infrared Fourier transformer (FTIR) and Ultraviolet Visible (UV-Visible). The mechanical properties are determined using the tensile strength, Hardness shore D and A. The results show that after a partial substitution of DEHP by ESO (up to 20 Phr), the films maintaining the suppleness of the PVC and without reaching a stage of thermal degradation.

Keywords PVC · Bio-plasticizer · ESO · DEHP · Hardness · Tensile strength · FTIR

Introduction

Polyvinyl chloride (PVC) is one of the most widely produced and used plastics in the world. Until now, PVC is the plastic the most used in a wide range of applications in everyday life due to its low-cost biological activity, workability, facilities in its fabrication and manipulation [1–5]. Improved PVC processing involve various types of plasticizers and thermal stabilizers [6]. Several researches have focused on the development of plasticizers under film shapes for food contents needed better treatment of the polymer by reducing its toxicity. Recently, it was reported that phthalate plasticizers have demonstrated toxicity in animals and risk of adverse health effects in humans [7] which affects human health and the environment [8–12].

There are several types of plasticizer among Phthalates (DEHP) [13], Trimelellitates presenting high temperature resistance, and Adipates for low temperature applications [14]. For PVC applications such as packaging, toys, and medical and household products [15], elements of the phthalate family provide flexibility but for a good thermal stabilization properties, Vegetable oils produced from the nonedible sources have drawn much attention attributable to its abundant availability, low toxicity and intrinsic biodegradable nature [16] additional compound of epoxide type need to be added [17]. In the aim to increase these thermal properties, but also to reduce the toxicity of the PVC film, the Bio-Plasticizer are currently studied and seem to be a good scientific and applicative choice.

The Bio-Plasticizer family consists essentially of epoxidized vegetable oils (EVO) rich in unsaturated compounds. Among EVO, beside soya and rapeseed oils, epoxidized sunflower oil (ESO) is one of the newest plasticizers of organic origin [18, 19]. These oils have good plasticizing properties for use in high-tech applications [20–22], and additionally, in the environment they are readily biodegraded by microbial agents [23–27].

The main objective of this study is the realization of PVC-based formulations with a binary plasticizer system consisting of DEHP as the main plasticizer and ESO as a partial replacement up to a maximum of 30 Phr in ESO. It is to be noted that above this concentration rate, the film becomes brittle and it is very hard to manipulate it.

✉ Azeddine Rouane
rouane.azeddine@univ-ouargla.dz

✉ Abdellah Henni
henni.abdellah@gmail.com; henni.abdellah@univ-ouargla.dz

¹ Laboratory Dynamics, Interactions and Reactivity Systems DIRS, Departement of Process Engineering, University of Kasdi Merbah, 30000 Ouargla, Algeria

² Centrale Supélec, LMOPS, 57070 Metz, France

³ Université de Lorraine, LMOPS, EA 4423, 57070 Metz, France

In the following, we present the optical properties of the so-obtained PVC formulations (ESO) experimentally characterized by infrared Fourier transformer (FTIR), Ultraviolet Visible (UV-Visible) and the mechanical properties established by tensile strength, Hardness shore D and A.

Materials and methods

In this study, the initial polymer is the white powder commercial PVC 4000 M value (K65–67), (ENIP Company). The plasticizers are the bis (2-ethylhexyl) (DEHP) transparent liquid (Sigma-Aldrich), and the epoxidized sunflower oil (ESO) with an oxyrane oxygen rate of $O.O = 6.2\%$, prepared in our laboratory. In the preparation we have also added Ca/Zn (1/1) for thermal stabilization and stearic acid lubrication.

Preparation of the epoxidized sunflower oil (ESO)

The epoxidation of the sunflower oil were carried out on a stirring heating plate, at a temperature of $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ into a three-necked flask equipped with a magnetic bar; controlled with a thermometer. 20 ml of the sunflower oil and 20 ml of the oxygenated water (30%) are filled in the flask, then pouring 7.6 ml of formic acid dropwise with a stirring funnel. The total operating time corresponds to about 2 h. The obtained solution was purified with distilled water until obtaining a solution having a $\text{pH} = 7$. At the end of the experimental process, the Oxygen Oxyrane Index (O.O) of the ESO were calculated using the following equation [28]:

$$O.O (\%) = N \cdot 1.6 (V_f - V_i) / m$$

Where N is the normality (0.15), V_f is the final volumes, V_i is the initial volumes of the HBr, and m is the mass of obtained ESO (generally contained between 0.3–0.4 g).

Preparation of mixtures

The PVC (DEHP / ESO) formulations were prepared at $175\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 12 min on a two-roll mixer (RODOLFO COMERIO, BUSTO.ARSIZIO). The composition of the formulations is illustrated in the following Table 1. For all the samples, the mentioned dimensions are given within an error of $\pm 5\%$. This error considers the errors introduced by the measurement methods and the difference of thickness in the samples of the series linked to the preparation process yielding to small difference within the considered error bars.

Experimental methods for optical characterizations

The PVC formulations (DEHP / ESO) were pressed into rectangular films to a thickness equal to $100\text{ }\mu\text{m}$ and a surface equal to $1 \times 3\text{ cm}^2$. They are characterized by Ultraviolet-Visible using a UV-Probe spectrophotometer Shimadzu 2.4.2.

The same samples were also characterized by FTIR absorption spectroscopy, using the single beam Fourier transform spectrophotometer (Perkin Elmer 4000) at ambient temperature in the $4500\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ spectral range.

Experimental methods for mechanical characterizations

The stress and elongation at break and the Young modulus of the films were determined from a tensile test in an Instron universal dynamometer. The H2-type dumbbell-shaped specimen samples, ISO 527-1 ($153 \times 22 \times 1.2\text{ mm}^3$), were tested at ambient temperature using a 0.5 KN load cell with Test speed of 20 mm / min .

The shore D and A hardness test were carried out according to ISO 7619-1 using a hardness tester Shore Zwick Hardness Testers. This method is based on a penetration test of penetrator and requires relatively thick samples. The dimensions of the

Table 1 The composition of the PVC formulations

N	Composition of Formulations (Phr)				
	Samples ESO	Corresponding Plasticizing system (DEHP/ESO)	PVC	Stéaric Acid	Ca/Zn Stearate
1	00	60/00	100	1	1/1
2	10	50/10	100	1	1/1
3	15	45/15	100	1	1/1
4	16	44/16	100	1	1/1
5	17	43/17	100	1	1/1
6	18	42/18	100	1	1/1
7	19	41/19	100	1	1/1
8	20	40/20	100	1	1/1
9	30	30/30	100	1	1/1

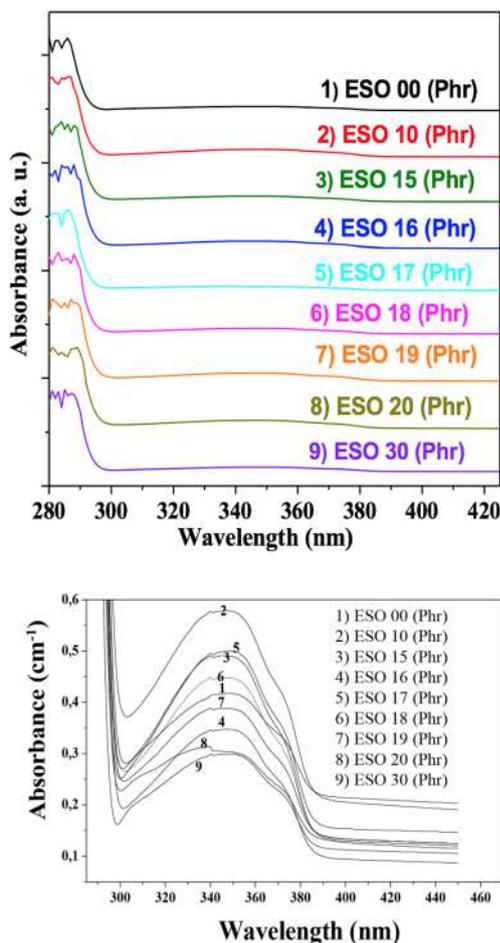


Fig. 1 UV-Visible spectra of PVC films

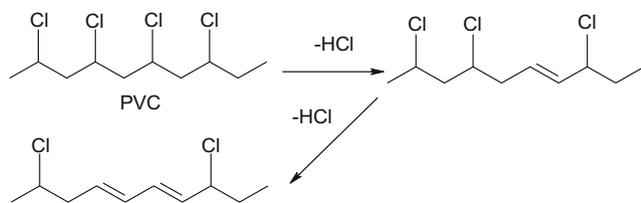
samples in plate form are equal to $3 \times 30 \times 30 \text{ mm}^3$. Five measurements were carried out on each type of sample.

Spectroscopic properties

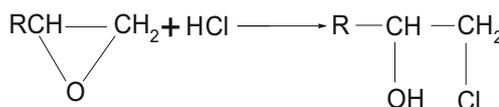
Ultraviolet visible (UV-visible) properties

Figure 1 shows UV-Visible absorption of plasticized PVC formulations with the zoom of the near UV range.

We can see in the main part of Fig. 1 that only small differences exist between the absorbance spectra of all samples. Nevertheless, in the zoom in the near UV-Visible range (Fig. 1) we observe apparition of a low intensity broad band in the



Scheme 1 The zipper dehydrochlorination of PVC [1].



Scheme 2 Reaction of ESO with HCl.

absorbance spectra of all samples. This broad band is a combination of n elementary contributions that can be individually fitted by a set of n Gaussian functions. Hollande et al. [29] have mentioned that this value n is the signature of the number of double-bonds created in the unsaturated sequences of the polyenes of type $(\sim \text{CH}=\text{CH}_2)_n$ by the degradation process in the UV-Visible spectra. Thus, this degradation corresponds to apparitions in the broad band of n individual peaks at specific wavelengths locating at 287, 295, 320 nm...etc. For the interpretation of our experimental results, we consider the analysis reported by Arlman et al. [30, 31], who have show that when the number of double bonds, n is inferior to 7, then, the film is not degraded. In the process of degradation, it is generally known that “zipper” apparition includes loss of the HCl and causes strong discoloration of the polymer (Scheme 1). However, in the above region a random loss of HCl could not possibly have this effect because it would require sequences of seven or more conjugated double bonds [30, 31].

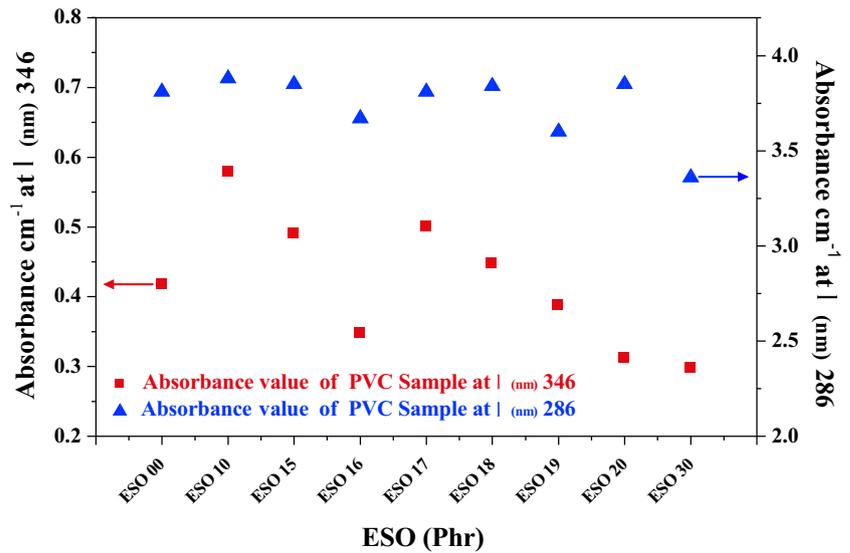
The degradation of PVC materials is due to the presence of HCl at the origin of the formation and propagation of double bonds along the chain. In our samples, ESO acts as stabilizer of plasticized PVC by decreasing the number of HCl that can be released. Indeed, the epoxide group captures the Cl^- and H^+ ions in the PVC chain (Scheme 2). Nevertheless, the release of a certain amount of HCl still exists because the PVC remains sensitive to temperature.

In the all absorbance spectra, we have noted two peaks located at $286 \pm 2 \text{ nm}$ and $346 \pm 2 \text{ nm}$. The absorbance values recorded at these positions are reported in Table 2 and in Fig. 2 to enlighten the behavior as function of the ESO rate in the PVC films.

Table 2 The peak absorbance values at the two maximum positions

N	Samples ESO (Phr)	Abs _{286nm} (cm ⁻¹)	Abs _{346nm} (cm ⁻¹)
1	00	3.81	0.417
2	10	3.88	0.578
3	15	3.85	0.490
4	16	3.67	0.348
5	17	3.81	0.500
6	18	3.84	0.447
7	19	3.60	0.388
8	20	3.85	0.312
9	30	3.36	0.298

Fig. 2 Absorbance as a function of the ESO level for wavelength at 286 ± 2 nm and 346 ± 2 nm



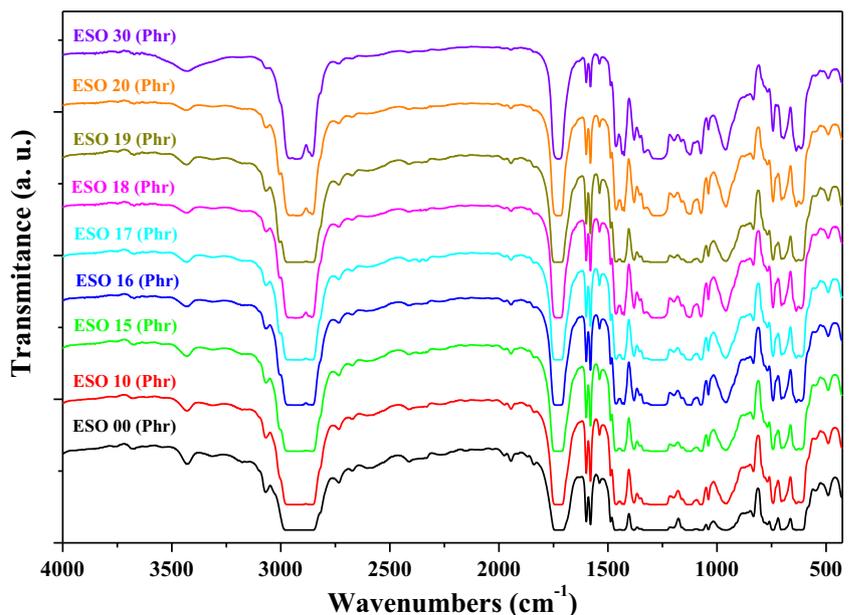
At first, we observe that the maximum of absorbance for samples 1 and 4 are at a low intensity level compared to the others. We attribute this effect to the difference in the sample thicknesses, confirmed by measurements, being due to the fabrication process, which can assume an accuracy of only 10% in the final dimensions of the films. Nevertheless, the main information pointed by the absorbance behavior in Fig. 2 is that in our samples, the absorbance intensity decreases with the ESO rate. Due to that, the polymer would be much stable for high ESO rate. In previous researches [31], Abbas et al. shown that due to dehydrochlorination a rapid increase in the amount of polyenes is observed when the ESO rate decrease in the plasticizer system. The appearance of a visible staining is linked to the formation of the polyene sequences long enough to absorb in the visible zone. Thus, considering

this analysis, our results confirm the low presence of the double bonds in the unsaturated sequences of polyenes. Considering the optical stability property of the polymer, it confirms the interest of the incorporation of ESO at a high rate. Nevertheless, before conclude, other optical and mechanical properties need to be considered.

Fourier transform infrared (FTIR) analysis

The Fourier Transform Infrared (FTIR) analysis investigates the presence of the different main functions existing within the plasticized PVC films and their transmittance over an interval from 500 to 4000 cm⁻¹. We report in Fig. 3 the transmittance spectra of the films. We also report in Table 3 the positions of

Fig. 3 Infrared spectroscopy (FTIR) of the various PVC formulations



the main peaks and their attribution relative to the work of Abdelghany and al. [5].

All the FTIR spectra reported in Fig. 3 show the same various peaks in the transmittance related to the different components and functions of the PVC formulations (ESO). All main peaks and their attributions are summarized in Table 3.

Scanning from the 4000 cm⁻¹, we observe a peak at 3431 cm⁻¹ that we associate to the ester function of ESO and DEHP as this peak does not exist in pure PVC. We also attribute the difference of the shape of this peak for the sample N°9 (ESO 30 Phr) to the additional presence of the OH⁻ band occurring at this wavenumber, due the existence of H₂O spots in the drying process of the film. The transmittance peak of the epoxy cycle function of ESO, at 3072 cm⁻¹ is clearly observed [1]. The intensity of this peak decreases with the increase of the ESO rate, which is the signature of the decrease of the possibilities for the HCl to create double bonds in the material. The transmittance band at 2982–2848 cm⁻¹ corresponds to the C-H bond of the main aliphatic chain of PVC [37]. Then, the 1743–1703 cm⁻¹ transmittance band of the C=O function, present in the two plasticizers ESO and DEHP, is observed [35]. The peak at 1600 cm⁻¹ corresponds to the double bond C=C of the PVC and its behavior will be discussed in the following.

We report in Fig. 4 a zoom of the transmittance spectra of all samples in the range 1660 cm⁻¹-1500 cm⁻¹ related to the double bond C=C of the PVC.

From Fig. 4, we note a decrease of the intensity of the peaks with the increase of the rate of incorporated ESO. Therefore, it informs us that it has inhibited the propagation of the formation of the double bonds. Indeed, this is the signature of a decrease of the number of double bonds due to the fixing of the H⁺ and Cl⁻ ions by ESO in the PVC chain.

In Fig. 3, at 1576 cm⁻¹, the spectra show the peak of the carboxyl function CO₂⁻ existing in both ESO and DEHP [34], and at 1466 cm⁻¹, the peak related to the CH bond of -CH₃. Then, we observe the 1248–1301 cm⁻¹ band of the CH bond

Table 3 Main peaks present in the infrared spectra [32–36]

Wavelength (cm ⁻¹)	bending /stretching vibrations
3431	-C=O stretching of function ester
3072	stretching of function epoxy of ESO 
2982–2848	-CH- aliphatic stretching vibrational band
1743–1703	-C=O stretching of DEHP/ESO
1600	C=C stretching bond
1576	CO ₂ ⁻ stretching bond
1466	Vibration deformation C-H of -CH ₃
1248–1301	Vibration deformation of CH=CH ₂
1130	C-O deformation of DEHP/ESO
965	Vibration deformation of C-C
741	C-Cl stretch bond

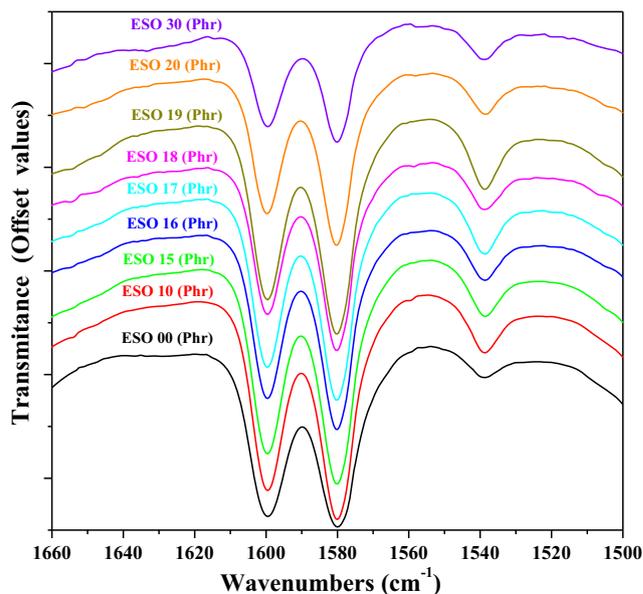


Fig. 4 FTIR infrared spectroscopy of the 1660–1500 band of the various PVC formulations

of the methylene group -CH₂, and the peak at 1130 cm⁻¹ of the CO bond of ESO and DEHP. Finally, the peak at 965 cm⁻¹ of the C-C bond and the 741 cm⁻¹ C-Cl peak is observed in the digital zone [32, 35, 36]. This C-Cl peak at 741 cm⁻¹ increases with the ESO rate, which is due to the increase of the presence of chlorine (Cl) in the PVC film chain inducing the decrease of the dehydrochlorination phenomenon in the PVC [35]. These FTIR spectra and analysis allow us to conclude that ESO is a suitable thermal stabilizer for plasticized PVC.

These results obtained by FTIR analysis are fully consistent with what we have experimentally observed and presented above within the UV-visible analysis.

Mechanical properties

The use of plasticized PVC for some applications such as packaging, tubing, gloves...etc. requires specific mechanical properties as flexibility and plasto-elasticity. For this purpose, the study of the tensile and shore hardness D and A properties of the films were performed and presented in the following.

Tensile strength

The characterization of the plasticized PVC by tensile studies provide the elongation at break and the resistance to applied forces of standardized samples up to the point of rupture. Within these tensile measurements, we also determined the flexibility characterized by the Young’s modulus [38]. Figure 5 presents the evolution of the rupture stress as a function of the increase in ESO.

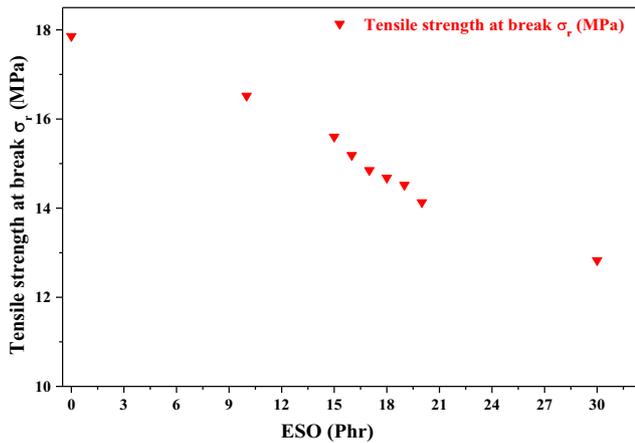


Fig. 5 Stress at break σ_r (MPa)

As shown in Fig. 5, the evolution of the values of the tensile stress continuously decreases with the increase of the ESO rate (Phr) starting from $\sigma_r = 17.86$ MPa for 0 (Phr) to $\sigma_r = 12.91$ MPa for 30 (Phr) of ESO. This result shows that the incorporation of ESO decreases the flexibility, inducing a rigidity character of the PVC making it more brittle [39].

In the same way, Fig. 6 shows the variation of the elongation at break as a function of the ESO rate.

Figure 6 shows a marked decrease of the elongation at break with ϵ_r (%) = 3.32 for 0 (Phr) down to ϵ_r (%) = 2.79 for ESO 30 (Phr) [40]. This decrease of the elongation with the rate of ESO of the PVC films, associated to the decrease of the elasticity and the increase of its rigidity is attributed to the fact that ESO occupy the free interstitial volume between polymer chains. Indeed, this occupation limits the mobility of the chains inducing the above-mentioned changes in the mechanical properties.

Figure 7 shows the effect on the Young's modulus (E) of the variation of the ESO level incorporated in the PVC formulation.

From the Fig. 7, it can be seen that the general trend of the Young's modulus curve (E) corresponds to an increase with the

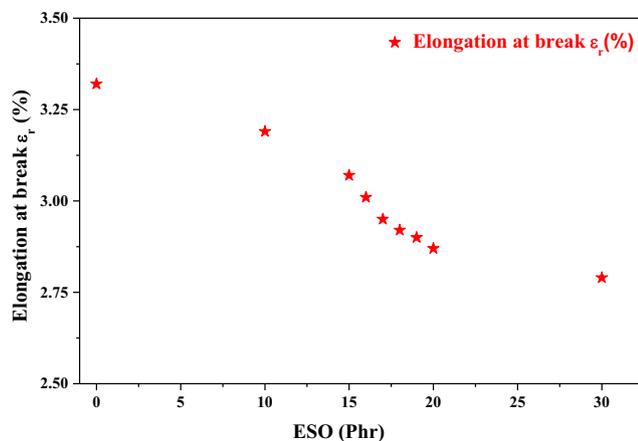


Fig. 6 Elongation at break ϵ_r (%)

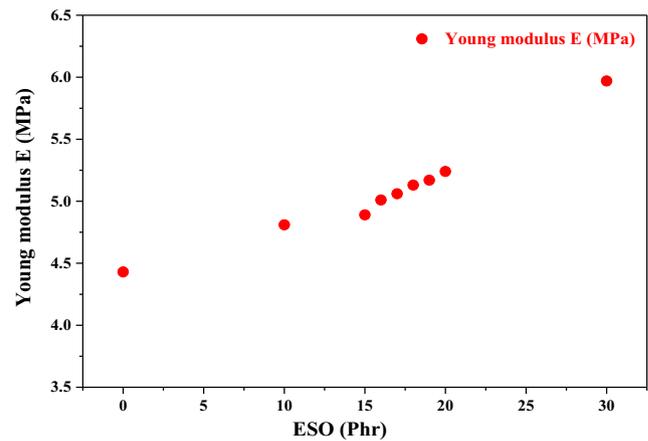


Fig. 7 Young Modulus E (MPa)

ESO rate. For values of 0 (Phr) of ESO, the modulus of elasticity E is equal to 4.43 MPa growing to 5.97 MPa for the sample 30 Phr of ESO. This change confirms definitely the change in the PVC behavior from an elastic state to a rigid state [40].

Hardness shore D and a

Analysis of the plasticized PVC by the shore hardness test D and A caused the rigidity of the films to behave [41]. Figure 8 shows the evolution of the shore hardness D and A as a function of the ESO levels.

The results obtained during the characterization of the PVC films plasticized by the shore hardness test show an increase of the resistance of the films. The apparent change in the slope of the experimental curves reported in Fig. 8 is attributed to the difference in the final dimensions of the films given with an accuracy of 10%. Nevertheless, the magnitude of the shore hardness D varies of about 50%, from 35, corresponding to a plasto-elastic state for the sample with ESO 0, to 68 corresponding to a hard-rigid state for the sample ESO 30. Moreover, the shore hardness A presents the same behavior

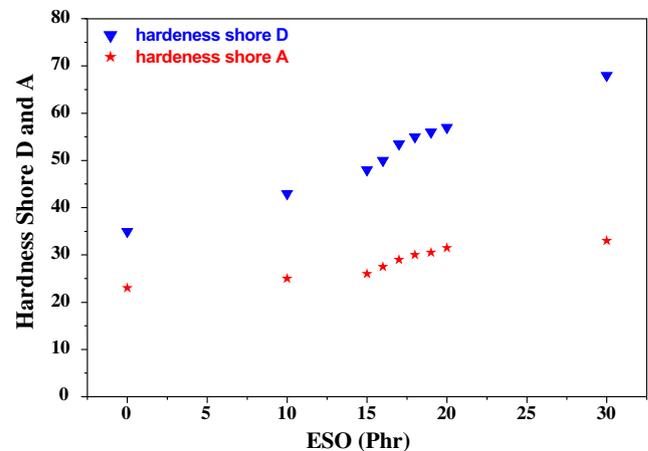


Fig. 8 Hardness Shore D and A

but only varies of about 20% from 23 to 33 due to the softness of the material.

Consequently, the explanation of the phenomenon of PVC behavior change from an elastic state to a rigid state with the ESO level acting as bio-plasticizer is attributed to its incorporation in the free interstitial volume between polymer chains, thus reducing their own mobility [39, 42]. So, PVC gradually becomes rigid as a function of the increase in the ESO rate.

Thus, all these behaviors point that ESO partially replacing DEHP in the structure offer huge modifications of the optical and mechanical properties with important effect for applications. Indeed, in agreement with the results obtained during the FTIR and UV-Visible spectroscopic characterizations, we can consider that up to 20 Phr of ESO, the PVC films have been able to maintain their flexibility without undergoing thermal degradation.

Conclusion

The incorporation of epoxidized sunflower oil into plasticized PVC formulations, partially replacing DEHP hugely influences its optical and mechanical properties. A straight correlation was found between these two families of properties. In optical properties, this incorporation induces a lowering of the UV-Visible absorbance for levels greater than 20 Phr in ESO. The presence of double bonds due to kneading time, but with small amounts ($n < 7$) was observed pointing out a good stability of the films. We have attributed the low amount of double bonds to the fact that the presence of ESO interacts on HCl ions, thus blocking their creation. Moreover, interesting mechanical properties, as the resistance to strain, elongation at break, modulus of elasticity and hardness, were observed in these films.

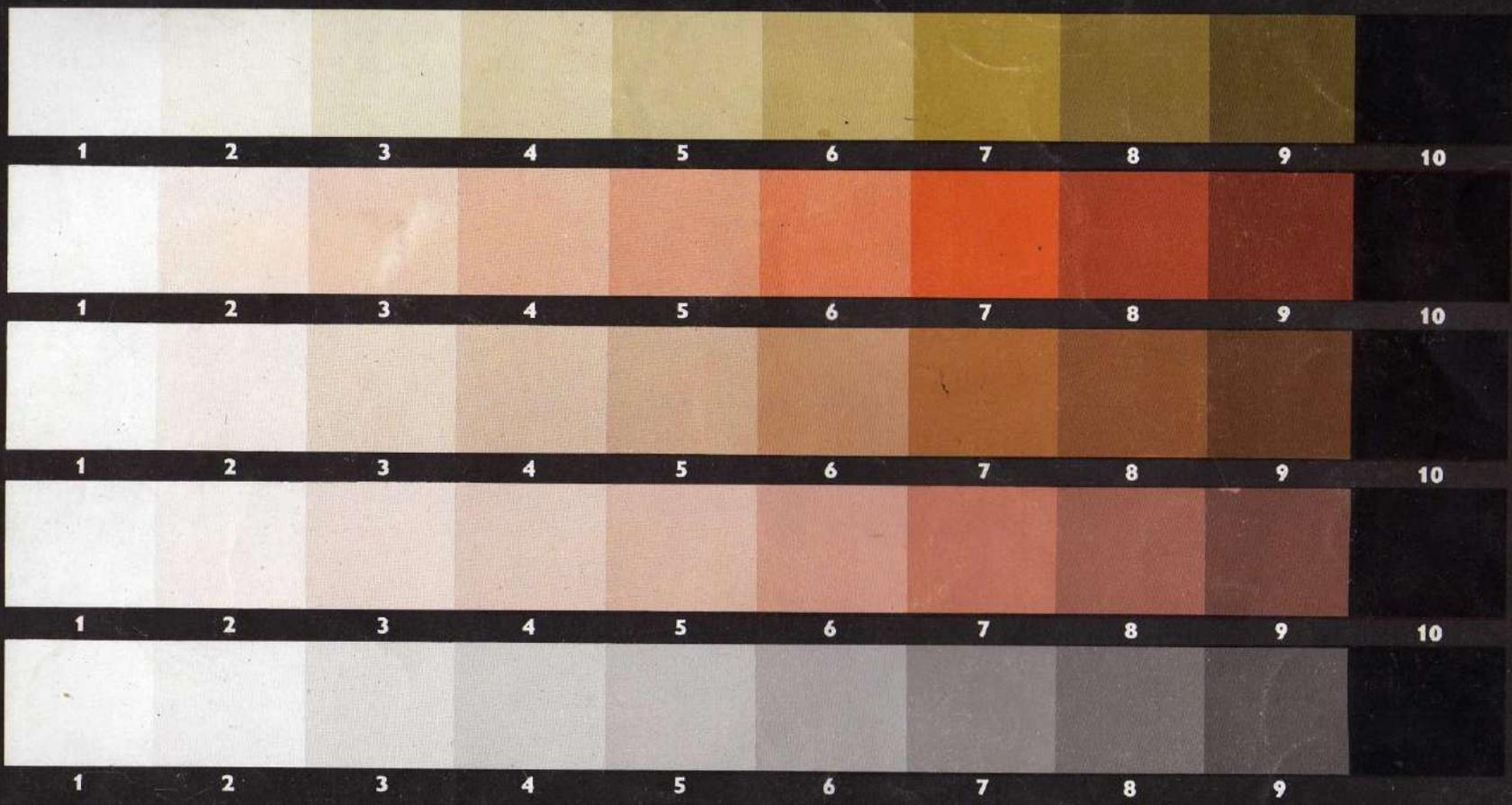
For this reason, it is concluded that the incorporation up to 20 Phr of ESO into plasticized PVC films improves the stability by maintaining the flexibility of PVC films, without undergoing thermal degradation and this for ESO rates higher than 20 Phr. As applications it used in packaging, tubing, gloves, curtains...etc.

References

- Rouane A, Zerrouki D, Benaniba MT (2014) Effect of sunflower oil on the mechanical permanence and the thermal properties of poly (vinyl chloride). *Energy Procedia* 50:285–289. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.06.035>
- Abdolmaleki A, Mallakpour S, Tabebordbar H (2016) Study on morphology, thermal, mechanical and Cd(II) adsorption properties of PVC/ α -MnO₂-stearic acid nanocomposites: production and application. *J Polym Res* 23:260–210. <https://doi.org/10.1007/s10965-016-1154-7>
- Yuan W, Cui J, Cai Y, Xu S (2015) A novel surface modification for calcium sulfate whisker used for reinforcement of poly(vinyl chloride). *J Polym Res* 22:1–9. <https://doi.org/10.1007/s10965-015-0813-4>
- Vymazal Z, Švorčík V, Volka K, Vymazalová Z (1985) Photodegradation of PVC stabilized by Ba, Ca, Cd and Zn stearates. *Eur Polym J* [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(85\)90046-1](https://doi.org/10.1016/0014-3057(85)90046-1)
- Abdelghany AM, Abdelrazek EM, ElShahawy A, Al-Muntaser AA (2015) FTIR and UV/Vis. Spectroscopy: a key for miscibility investigation of PVC/PMMA polymer blend. *Middle East J Appl Sci* 5:36–44
- Ma Y, Jia P, Hu L, et al (2019) Synthesis, characterization, and application of a bio-based plasticizer for PVC: epoxidized acetylation cardanol. *Iran J Chem Chem Eng Res Artic* 38:
- Chen J, Liu Z, Nie X, Zhou Y, Jiang J, Murray RE (2018) Plasticizers derived from cardanol: synthesis and plasticization properties for polyvinyl chloride(PVC). *J Polym Res* 25:128–114. <https://doi.org/10.1007/s10965-018-1524-4>
- Bensemra N, van Hoang T, Guyot A (1990) Thermal dehydrochlorination and stabilisation of poly(vinylchloride) in solution: part VI-Dihydropyridine as organic costabiliser with Zn-Ca stearates. *Polym Degrad Stab.* [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(90\)90029-7](https://doi.org/10.1016/0141-3910(90)90029-7)
- Okieimen FE, Ebhoaye JE (1993) Thermal dehydrochlorination of PVC in the presence of rubber seed oil. *Die Angew Makromol Chemie Appl Macromol Chem Phys* 206:11–20
- Benavides R, Edge M, Allen NS, Tellez MM (1998) Stabilization of poly (vinyl chloride) with preheated metal stearates and costabilizers. II Use of a polyol. *J Appl Polym Sci* 68:11–27
- Stepak J, Daoust H (2012) Additives for plastics. Springer Science & Business Media
- Okieimen FE, Sogbaike CE (1996) Stabilising effect of derivatives of Jatropa seed oil on the thermal degradation of poly(vinyl chloride). *Eur Polym J.* [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(96\)00075-4](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(96)00075-4)
- Al Salloum H, Saunier J, Třayli A, Yagoubi N (2016) Studying DEHP migration in plasticized PVC used for blood bags by coupling Raman confocal microscopy to UV spectroscopy. *Mater Sci Eng C* 61:56–62. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.12.008>
- Güngör S, Erdal MS, Özsoy Y, Luqman M (2012) Recent advances in plasticizers. By Luqman M, Intech, Rijeka 91–112
- Tomi IHR, Ali GQ, Jawad AH, Yousif E (2017) Synthesis and characterization of gallic acid derivatives and their utilized as organic photo-stabilizers for poly (vinyl chloride). *J Polym Res* 24:1–11. <https://doi.org/10.1007/s10965-017-1283-7>
- Suresh SS, Mohanty S, Nayak SK (2017) Bio-based epoxidised oil for compatibilization and value addition of poly (vinyl chloride) (PVC) and poly(methyl methacrylate) (PMMA) in recycled blend. *J Polym Res* 24:1–14. <https://doi.org/10.1007/s10965-017-1282-8>
- Minagawa M (1989) New developments in polymer stabilization. *Polym Degrad Stab* 25:121–141. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(89\)81004-3](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(89)81004-3)
- Doworkin RD (1989) PVC stabilizers of the past, present, and future. *J Vinyl Technol.* <https://doi.org/10.1002/vnl.730110106>
- Zhang H, Zhu F, Fu Q et al (2019) Mechanical properties of renewable plasticizer based on ricinoleic acid for PVC. *Polym Test.* <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.03.020>
- Galli F, Nucci S, Pirola C, Bianchi CL (2014) Epoxy methyl soyate as bio-plasticizer: two different preparation strategies. *Chem Eng Trans.* <https://doi.org/10.3303/CET1437101>
- Daniels VD, Rees NH (1974) Analysis of the ultraviolet/visible spectrum of degraded poly(vinyl chloride) to determine polyene concentrations. *J Polym Sci Polym Chem Ed* 12:2115–2122. <https://doi.org/10.1002/pol.1974.170120929>
- Kale RD, Gorade VG (2018) Preparation of acylated microcrystalline cellulose using olive oil and its reinforcing effect on poly(lactic

- acid) films for packaging application. *J Polym Res* 25:81–14. <https://doi.org/10.1007/s10965-018-1470-1>
23. Braun D, Sonderhof D (1985) Assignment of UV-absorption maxima of degraded PVC. *Polym Bull* 14:39–43. <https://doi.org/10.1007/BF00254913>
 24. Benavides R, Edge M, Allen NS, Tellez MM (1999) Polyene formation in poly(vinyl chloride) stabilised with pre-heated metal stearates. *Polym Bull* 42:273–279. <https://doi.org/10.1007/s002890050463>
 25. Anderson DF, McKenzie DA (1970) Mechanism of the thermal stabilization of poly(vinyl chloride) with metal carboxylates and epoxy plasticizers. *J Polym Sci part A-1 Polym Chem* 8:2905–2922. <https://doi.org/10.1002/pol.1970.150081016>
 26. Iida T, Kawato J, Maruyama K, Gotō K (1987) Stabilization of poly(vinyl chloride). VIII Synergisms between epoxy compounds and metal soaps. *J Appl Polym Sci*. <https://doi.org/10.1002/app.1987.070340702>
 27. Mohammed FS, Conley M, Saunders SR et al (2015) Epoxidized linolenic acid salts as multifunctional additives for the thermal stability of plasticized PVC. *J Appl Polym Sci*. <https://doi.org/10.1002/app.41736>
 28. AOCS (2009) AOCS official method. Off. Methods Recomm. Pract. Am. Oils Chem, Soc
 29. Hollande S, Laurent JL (1997) Study of discolouring change in PVC, plasticizer and plasticized PVC films. *Polym Degrad Stab*. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(96\)00165-6](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(96)00165-6)
 30. Arlman EJ (1954) Alleged catalytic effect of hydrogen chloride on decomposition of PVC at high temperature. *J Polym Sci*. <https://doi.org/10.1002/pol.1954.120120146>
 31. Abbas KB, Laurence RL (1975) Polyene sequence distribution in thermally degraded poly(vinyl chloride). *J Polym Sci Polym Chem Ed*. <https://doi.org/10.1002/pol.1975.170130813>
 32. Beltrán M, Marcilla A (1997) Fourier transform infrared spectroscopy applied to the study of PVC decomposition. *Eur Polym J*. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(97\)00001-3](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(97)00001-3)
 33. Ramesh S, Yi LJ (2009) FTIR spectra of plasticized high molecular weight PVC-LiCF₃SO₃ electrolytes. *Ionics (Kiel)* 15:413–420. <https://doi.org/10.1007/s11581-008-0279-z>
 34. Lardjane N, Belhaneche-Bensemra N, Massardier V (2013) Migration of new bio-based additives from rigid and plasticized PVC stabilized with epoxidized sunflower oil in soil. *J Polym Res* 20:1–10. <https://doi.org/10.1007/s10965-013-0209-2>
 35. Taghizadeh MT, Nalbandi N, Bahadori A (2008) Stabilizing effect of epoxidized sunflower oil as a secondary stabilizer for Ca/Hg stabilized PVC. *Express Polym Lett*. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2008.9>
 36. Atek D, Belhaneche-Bensemra N (2005) FTIR investigation of the specific migration of additives from rigid poly(vinyl chloride). *Eur Polym J*. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.10.043>
 37. Marcilla R, Alcaide F, Sardon H et al (2006) Tailor-made polymer electrolytes based upon ionic liquids and their application in all-plastic electrochromic devices. *Electrochem Commun*. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.01.013>
 38. Baltacioğlu H, Balköse D (1999) Effect of zinc stearate and/or epoxidized soybean oil on gelation and thermal stability of PVC-DOP plastigels. *J Appl Polym Sci* 74:2488–2498
 39. Hernández R, Peña JJ, Irusta L, Santamaría A (2000) The effect of a miscible and an immiscible polymeric modifier on the mechanical and rheological properties of PVC. *Eur Polym J* 36:1011–1025. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(99\)00146-9](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(99)00146-9)
 40. Fenollar O, Garcia-Sanoguera D, Sanchez-Nacher L et al (2013) Mechanical and thermal properties of polyvinyl chloride plasticized with natural fatty acid esters. *Polym - Plast Technol Eng*. <https://doi.org/10.1080/03602559.2013.763352>
 41. Abu-Abdeen M, Elamer I (2010) Mechanical and swelling properties of thermoplastic elastomer blends. *Mater Des*. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2009.07.059>
 42. Janajreh I, Alshrah M, Zamzam S (2015) Mechanical recycling of PVC plastic waste streams from cable industry: a case study. *Sustain Cities Soc*. <https://doi.org/10.1016/j.scs.2015.05.003>

Publisher's note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



SYNMEMO[®]

Copyright by Szerves Vegyipari Kutató Intézet Budapest, Hungary

ملخص:

يهدف هذا البحث إلى دراسة إمكانية استعمال زيت عباد الشمس المؤكسد جسرياً كمركب حيوي جديد لمادة البولي فنيل الكلور لهذا تم القيام بتحضير هذا الخليط كمركب مكون من مادة متعدد الفينيل الكلور إضافة إلى ثنائي أوكسيل الفثالات و زيت عباد الشمس المؤكسد، وذلك بمختلف تركيبات لهذين المركبين إضافة إلى الوزن تحت درجة حرارة 170 °م، ثم تم القيام بتحليلها و قمنا بتتبع كمية HTE/DOP بدراسة مختلف الخصائص، كاللون، والخصائص الميكانيكية باستعمال تجارب الجر و الصلابة، و وسائل التحليل الطيفي تحت الحمراء و فوق البنفسجية - المرئي والمسح التفاضلي الحراري، إلى جانب قياس كمية المركب الملدن (HTE/DOP) الصانع.

أثبتت النتائج انه كلما زادت كمية المركب (HTE/DOP) نقصت بعض الخصائص الميكانيكية وكذلك فعاليته على ضياع وتأخر ظهور خاصية اللون

كلمات المفاتيح:

PVC ، HTE ، DOP ، اللون ، الخصائص الميكانيكية ، فقدان الملدنات

Résumé

Ce travail a pour objet l'étude de la possibilité d'utiliser l'huile de tournesol époxydé comme bio plastifiant du PVC.

Pour cela, on a préparé un mélange se compose de : PVC ; DOP et HTE et les stabilisants pour différentes compositions sous une température de 170 °C, ensuite des analyses ont été effectuées suivi par l'étude des propriétés en fonction de la variation du taux de HTE/DOP par le test de coloration (étuve, mélangeur), les propriétés mécaniques (traction, dureté), IRTF, UV-Vis et la perte de plastifiant.

Les résultats obtenus montrent que l'augmentation du taux de HTE ajouté a une influence sur les propriétés mécaniques, retardant la coloration, aussi effet de sa migration fait limiter la migration du DOP à la surface.

Mots clés :

Perte de plastifiant, PVC, DOP, HTE, coloration, propriétés mécaniques

Abstract:

This work aims to study of possibility to use epoxidized sunflower oil as bio plasticizer of PVC.

For that impose mixture was prepared by PVC, DEHP and ESO; stabilizers, with different compositions under temperature of 170 °C, then an analysis was effected steady by study of properties with variations level of ESO/DEHP system, by the test of color, mechanical properties, IRTF, UV-Vis, and plasticizers loss.

The results obtained shown that the increase level of ESO added had influenced the mechanical properties, color retardant and his loss of plasticizer and the migration of DEHP at the surface.

Key words:

Loss of plasticizer, PVC, DEHP, ESO, Color, Mechanical Properties