

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ferhat Abbas-Sétif-1
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés

Thèse

présentée par :

Mr : BOUCHOUL Boussaha

pour l'obtention de:

Doctorat en Sciences

en Génie des Procédés

Option : Génie des Polymères

THEME

**ELABORATION ET CARACTERISATION DE
MELANGES A BASE DE PVC PARTIELLEMENT
BIO-SOURCES**

Soutenue le : 26/06/2018

Devant le jury :

Pr. D. BENACHOUR
Pr. M. T. BENANIBA
Pr. H. DJIDJELLI
Pr. F. REZGUI
Pr. S. NEKKAA
Dr. A.H. HELLATI

(UFA Sétif-1)
(UFA Sétif-1)
(UAM Bejaia)
(UAM Bejaia)
(UFA Sétif-1)
(UMBI BBA)

Président
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur
Examineur

Année Universitaire 2017-2018

Sommaire

	Page
Sommaire.....	i
Dédicaces.	iv
Remerciements	v
Liste des abréviations	vii
Liste des figures	viii
Liste des tableaux	x
Liste des schémas	xi
Introduction Générale	1
Références Bibliographiques.....	4
Chapitre I : Synthèse Bibliographique.....	6
I-1. Définition des plastifiants.....	6
I-2. Classification de plastifiants.....	6
I-3. Théories de plastification.....	7
I-3-1. Théorie de la lubrification.....	7
I-3-2. Théorie du gel.....	8
I-3-3. Approche empirique de Moorshead.....	9
I-3-4. Théorie du volume libre.....	11
I-4. Étapes de la plastification.....	12
I-5. Les concepts de compatibilité des plastifiants avec les polymères.....	13
I-5-1. Approche Thermodynamique.....	14
I-5-2. Paramètre d'Interaction.....	16
I-5-3. Effet de la structure chimique des plastifiants et de la matrice polymérique	16
I-5-4. Paramètre de solubilité.....	18
I-6. Effet anti-plastification d'un plastifiant.....	19
I-7. Migration des plastifiants.....	20
I-8. Interaction PVC- Plastifiant.....	21
I-9. Toxicité de phtalates.....	22
I-10. L'utilisation des esters d'alkyle des huiles végétales comme plastifiants pour le PVC.....	23
I-11. Les huiles végétales.....	23
I-11-1. Réactivités des triglycérides.....	24

I-11-2. Epoxydation des insaturations des huiles végétales.....	25
I-11-3. Transestérification des huiles végétales.....	27
Références Bibliographiques.....	29
Chapitre II : Travaux récents sur les nouveaux plastifiants du PVC.....	32
Références Bibliographiques.....	40
Chapitre III : Méthodologie Expérimentale.....	42
III-1. Produits chimiques utilisés.....	42
III-1-1. La Résine.....	42
III-1-2. Les additifs.....	42
III-2. Epoxydation de l'huile de tournesol.....	44
III-3. Transestérification de l'huile de tournesol époxydée.....	44
III-4. Calcul de l'indice d'oxyrane	45
III-5. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	45
III-6. Préparation et caractérisation des films	46
III-6-1. Préparation des mélanges.....	46
III-6-2. Formulations réalisées	46
III-6-3. Test de coloration.....	46
III-6-4. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	46
III-6-5. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	49
III-6-6. Analyse thermomécanique dynamique (DMTA).....	49
III-6-7. Propriétés mécaniques (Contrainte-Déformation).....	50
III-6-8. Observation par microscope électronique à balayage (MEB).....	51
III-6-9. Test de volatilité	51
III-6-10. Test de migration.....	51
III-6-11. Essai sur le mélangeur interne (plastographe Brabender).....	51
III-6-12. Transmission de la lumière.....	52
Références Bibliographiques.....	53
Chapitre IV : Résultats et Discussions.....	54
IV-1. Epoxydation de l'huile de tournesol	54
IV-2. Transestérification de l'huile de tournesol époxydée.....	54
IV-3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	55
IV-4. Test de coloration.....	56
IV-5. Analyse Thermogravimétrique (ATG).....	59

IV-6. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	62
IV-7. Analyse thermomécanique dynamique (DMTA).....	64
IV-8. Propriétés mécaniques (Contrainte- Déformation).....	68
IV-9. Observation par microscope électronique à balayage (MEB).....	70
IV-10. Test de volatilité	70
IV-11. Test de migration.....	74
IV-12. Essai sur le mélangeur interne (Plastographe Brabender).....	76
IV-13. Transmission de la lumière	78
Références Bibliographiques.....	83
Conclusion Générale.....	87
Annexes	89

Dédicaces

*Je dédie ce travail à la mémoire de mon cher père, que
Dieu ait pitié de son âme. À ma très chère mère, à mes
chers frères et sœurs, à mes chères nièces et neveux et
surtout à ma chère épouse ainsi qu'à mon cher fils
Anes et à ma chère petite fille Asaa.*

Boussaha

Remerciements.

Cette thèse a été réalisée au sein de notre laboratoire de Matériaux Polymériques Multiphasiques (LMPMP), Département de Génie des Procédés, Faculté de Technologie. Je tiens donc à remercier en premier lieu, mon Directeur de thèse, le Professeur Mohamed Tahar BENANIBA d'avoir bien voulu accepté de diriger ce travail ainsi que pour m'avoir encadré, pour la confiance qu'il m'a accordée et pour le soutien qu'il m'a apporté durant les années de préparation de cette thèse. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je tiens également à adresser mes vifs remerciements à Monsieur Djafer BENACHOUR, Professeur à l'Université Ferhat ABBAS de Sétif 1, pour le grand honneur qu'il me fait en présidant le jury de soutenance.

Je remercie également Monsieur DJIDJELLI Hocine, Professeur à l'Université de Béjaïa, Monsieur Farouk REZKI, Professeur à l'Université de Bejaïa, Madame NEKKA Sorya, Professeur à l'université de Sétif 1, Monsieur Abdelhak HELLATI, Maître de conférences à l'Université de Bordj Bou Arreridj, pour avoir accepté d'évaluer ce travail et d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

J'adresse mes sincères remerciements au professeur Djafer BENACHOUR, Directeur du laboratoire des matériaux polymériques multiphasiques (LMPMP) pour son aide pour réaliser mon premier stage à l'étranger. Un grand merci à Madame Valérie MASSARDIER, enseignante de l'institut national de sciences appliquées (INSA-Lyon) de m'avoir bien accueilli dans le laboratoire d'ingénierie des matériaux polymères (IMP), et de m'avoir facilité la tâche pour réaliser une grande partie de cette étude. Merci à GUILHEM Quintard, technicien à l'IMP, pour sa présence, son aide, et ses suggestions remarquables dans les essais mécaniques. Merci à Madame Isabelle POLO, Secrétaire pour sa présence, son aide et orientations durant tout mon séjour en France.

Je remercie vivement les ingénieurs du département de génie des procédés de l'Université Ferhat ABBAS de Sétif 1, Messieurs Moncef KHITAS et Abdelhakim BENMEKIDECHE pour leur présence et leur aide concernant les tests du plastographe et test de coloration.

Je remercie également les ingénieurs et techniciens du laboratoire de l'unité CALPLAST-ENPC, qui ont contribué directement ou indirectement à la réalisation d'une partie de ce travail, plus précisément Messieurs, Hacene BOULHAIA, Yassine GUIDOUM et Achraf CHERIFI.

Je remercie Mr. Hamza TALHI et Mr. Ishak REDDAB, responsable laboratoire EULYPLAST pour son aide lors de la réalisation des essais de migration des plastifiants.

Un grand merci à Mme Kamira AOUACHRIA et Mlle Fatima Zohra TALHI pour l'encouragement lors des stages à l'étranger.

Je remercie particulièrement, ma mère et mon épouse pour leur soutien sans faille depuis toujours. Leur contribution secrète n'en a pas moins été essentielle.

Je voudrais remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à ce travail.

Liste des abréviations

AS	: Acide Stéarique.
ATBC	: Acétylcitrate de tributyle.
ATG	: Analyse thermogravimétrique.
DEHP	: Di-2- éthylhexyle phtalate.
DEI	: Diesters d'isosorbide.
DOP	: Dioctyle phtalate.
DSC	: Calorimétrie différentielle à balayage.
DMTA	: Analyse thermomécanique dynamique.
E	: Module d'élasticité (Module d'Young).
E'	: Module de conservation dynamique.
E''	: Module de perte.
EMHTE	: Ester méthylique de l'huile de tournesol époxydée.
FTIR	: Infrarouge à transformé de Fourier.
FWHM	: Largeur à mi-hauteur.
HT	: Huile de tournesol.
HTE	: Huile de tournesol époxydée.
IOx	: Indice d'oxyrane.
MEB	: Microscope électronique à balayage.
pcr	: Parties pour cent parties de résine.
PVC	: Poly (chlorure de vinyle).
Tan δ	: Coefficient d'amortissement (Facteur de perte).
Tα	: Température de transition α .
Tg	: Température de transition vitreuse.
T_{1 max}	: Température de dégradation maximale dans le premier stade.
T_{2 max}	: Température de dégradation maximale dans le deuxième stade.
T_{1%}	: Température au début de perte.
T_{5%}	: Température à 5% de perte de poids.
T_{50%}	: Température à 50 % de perte de poids.
V_{1 max}	: Vitesse de dégradation maximale dans le premier stade.
V_{2 max}	: Vitesse de dégradation maximale dans le deuxième stade.
σ_r	: Contrainte à la rupture.
ϵ_r	: Allongement à la rupture.

Liste des figures

	Page
Figure I-1. Schémas représentant les deux différents plans de glissement entre le plastifiant (L) et les chaînes du polymère (P).....	8
Figure I-2. Points d'interaction entre le polymère et le plastifiant.....	10
Figure I-3. Les sources de volume libre utilisées pour la plastification.....	12
Figure I-4. Représentation d'un diagramme de phase I– région de mélange complète II –région de séparation de phase, III –région de la phase métastable.....	14
Figure I-5. L'effet de l'anti-plastification et de la plastification.....	20
Figure I-6. Variation du coefficient de diffusion en fonction de la concentration du plastifiant dans deux différents solvants (Isopropanol et Isooctane) à 60°C.....	21
Figure II-1. Courbes DSC des films du : 1- PVC rigide, 2- PVC plastifié par un plastifiant naturel et 3-PVC plastifié par un plastifiant naturel mélangé avec l'épichlorohydrine.....	34
Figure III-1. Montage expérimental de l'époxydation de l'huile de tournesol commerciale.....	44
Figure III-2. Montage expérimental de la transestérification de l'huile de tournesol époxydée.....	45
Figure III-3. Organigramme descriptif de la méthode de réalisation des mélanges pour les différentes caractérisations.....	48
Figure III-4. Détermination de la largeur à mi-hauteur (FWHM).....	50
Figure III-5. Variation du couple de rotation en fonction de temps de traitement sur Plastographe Brabender.....	52
Figure IV-1. Spectres infrarouge (FTIR) de (a) HT, (b) HTE et (c) EMHTE.....	56
Figure IV-2. Variation du degré de coloration de différents systèmes plastifiants en fonction de temps de chauffage dans l'étuve à 177 °C.....	58
Figure IV-3. Perte de masse par ATG en mode isotherme du PVC plastifié par DEI, ATBC et leurs mélanges avec HTE, EMHTE et par DEHP comme référence à T= 180 °C.....	61
Figure IV-4. Courbes DSC des films de PVC plastifiés avec: (a) DEI/ATBC (b) ATBC/DEI (c) DEI / HTE (d) ATBC / HTE (e) DEI / EMHTE (f) ATBC / EMHTE.....	63

Figure IV-5. Pics de Tan Delta ($\tan \delta$) de films de PVC plastifiés avec différents mélanges de plastifiants.....	66
Figure IV-6. Variation de : Température de relaxation ($T\alpha$), (b) largeur à mi-hauteur (FWHM) en fonction de la composition du système plastifiant.....	67
Figure IV-7. Variation de :(a) Contrainte à la rupture, (b) Allongement à la rupture et (c) Module de Young en fonction de la composition du système plastifiant.....	69
Figure IV-8. Images MEB (50 μ m) des formulations de PVC avec différents systèmes plastifiants.....	71
Figure IV-9. Images MEB (10 μ m) des formulations de PVC avec différents systèmes plastifiants.....	72
Figure IV-10. Images MEB (5 μ m) des formulations de PVC avec différents systèmes plastifiants.....	73
Figure IV-11. Perte de masse par volatilité des mélanges composés par différentes combinaisons de plastifiants à 100°C pendant 24, 48 et 96 heures.....	74
Figure IV-12. Perte de masse par migration dans :(a) l'éthanol, (b) l'éther du pétrole et(c) l'acide acétique des différentes compositions du système plastifiant.....	75
Figure IV-13. Variation du couple en fonction du temps pour les différentes compositions du système plastifiant.....	77
Figure IV-14. Evolution de :(a) temps de fusion (b) couple minimal et (c) palier de stabilité en fonction de la composition du mélange de plastifiants.....	79
Figure IV-15. Variation de la transmission de la lumière de différentes compositions des films de PVC en fonction de la longueur d'onde.....	82

Liste des tableaux

	Page
Tableau I-1. Composition en acides gras de principales huiles végétales	25
Tableau III-1. Caractéristiques essentielles du poly (chlorure de vinyle) (SE 950)	42
Tableau III-2. Additifs utilisés pour la réalisation des mélanges étudiés.....	43
Tableau III-3. Compositions des formulations réalisées	47
Tableau IV-1. Résultats de l'analyse thermogravimétrique (ATG) des formulations réalisées.....	60
Tableau IV-2. Résultats de l'analyse par DMTA.....	65
Tableau IV-3. Transmission de lumière de films de PVC.....	81

Liste des schémas

	Page
Schéma I-1. Représentation d'un triglycéride.....	24
Schéma I- 2. Epoxydation des insaturations d'un triglyceride.....	26
Schéma I-3. L'ouverture des fonctions époxyde.....	26
Schéma I-4. Les étapes successives de la réaction de transestérification d'un triglycéride.....	27
Schéma I-5. Mécanisme de la réaction de transestérification d'un triglycéride par le méthanol avec un catalyseur basique.....	28
Schéma II-1. Représentation de la réaction d'époxydation de l'huile de ricin (ECO)....	32
Schéma II-2. Représentation de la réaction de transestérification de l'huile de ricin époxydée.....	33
Schéma II-3. Structure chimique d'oligo (isosorbide suberate) (OSS).....	39
Schéma IV-1. Réaction de synthèse de l'EMHTE à partir de l' HTE.....	55

Introduction Générale

Introduction Générale

Le poly (chlorure de vinyle) (PVC) est très présent dans plusieurs applications de notre vie quotidienne en raison de ses propriétés diverses et de son faible coût [1, 2]. Ses propriétés dépendent des quantités et des types d'additifs incorporés dans le polymère, tels que les plastifiants, les charges, les stabilisants thermiques, les lubrifiants, les antioxydants, etc... [3]. Les plastifiants sont des additifs très importants pour le PVC; Ils peuvent améliorer la flexibilité du PVC sans modifier ses propriétés chimiques [3-6]. Les phtalates sont les plastifiants les plus utilisés dans le PVC avec des applications dans l'emballage alimentaire, les dispositifs médicaux, les jouets pour enfants, les matériaux de construction et d'autres produits communs [3]. Malheureusement, les phtalates sont toxiques pour l'être humain et contaminants pour l'environnement. Il a été rapporté par Bhakti et *al.* [3] que plusieurs phtalates et notamment le di-2- éthylehexyle phtalate (DEHP) également connu sous le nom de dioctyle phtalate (DOP) sont soupçonnés d'avoir des effets cancérogènes et toxiques. D'autres études [7] rapportent que les phtalates peuvent causer le diabète, les maladies cardiovasculaires, les troubles de la croissance fœtale, le risque accru de fausse couche, les réactions allergiques, les troubles respiratoires et les réactions inflammatoires. Récemment, plusieurs alternatives existent pour remplacer le DEHP dans des applications du PVC [3]. De nos jours, il existe un intérêt croissant pour l'utilisation de plastifiants d'origine biosourcé pour le PVC [8, 9]. L'un des produits bioplastifiants trouvés est l'huile de tournesol époxydée (HTE), qui a été habituellement utilisée comme plastifiant secondaire pour le PVC. Certaines études ont été faites sur l'utilisation de l'HTE comme plastifiant secondaire avec le DEHP pour le remplacer partiellement dans les formulations de PVC [10, 11]. La compatibilité des plastifiants avec le PVC doit être prise en considération [12]. Les paramètres de solubilité sont souvent utilisés pour prédire les interactions PVC/plastifiant. La diminution de la température de transition vitreuse (T_g) du PVC peut également être étudiée pour évaluer l'efficacité de la plastification [13].

La plastification du PVC par le diesters d'isosorbide (DEI) mélangé avec le DEHP, a été étudiée dans nos travaux antérieurs [14,15], sachant que l'acétylcitrate de tributyle (ATBC) et le DEI ont été étudiés auparavant par plusieurs chercheurs comme plastifiants individuels pour ce polymère [14-16].

Le but de notre travail consiste d'une part, à synthétiser l'huile de tournesol époxydée (HTE) et l'ester méthylique de l'huile de tournesol époxydée (EMHTE) et les caractériser par

la mesure de l'indice d'oxyrane et par spectroscopie infrarouge (FTIR), et d'une autre part, à étudier l'utilisation de ces nouveaux produits comme plastifiants secondaires, mélangés avec le DEI et l'ATBC, pour plastifier le PVC avec 60 pcr de mélange de plastifiants.

Pour valoriser nos résultats, plusieurs techniques comme la coloration, l'analyse thermogravimétrique (ATG), l'analyse thermomécanique dynamique (DMTA), l'analyse calorimétrique différentielle (DSC), la traction, la microscopie électronique à balayage (MEB), les propriétés de permanence de plastifiants, les essais sur le plastographe et la transmission de la lumière, ont été effectuées, pour étudier les propriétés thermiques, mécaniques, morphologiques, physicochimiques et rhéologiques, afin de chercher un synergisme de propriétés entre ces mélanges de plastifiants.

Les principaux objectifs de ce travail s'articulent autour de :

- La synthèse de l'huile de tournesol époxydée (HTE) à partir de l'huile de tournesol commerciale (HT) et la caractérisation du produit résultant.
- La transestérification de l'HTE pour obtenir l'ester méthylique de l'huile de tournesol époxydée (EMHTE) et la caractérisation du produit résultant.
- La mise en œuvre des formulations à base de PVC avec différents mélanges des plastifiants.
- La caractérisation des formulations réalisées par différentes méthodes (thermiques, mécaniques, morphologiques, physico-chimiques et rhéologiques).

Cette thèse est structurée en quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique sur :

Les plastifiants, les théories et les étapes de la plastification, les concepts de compatibilité, l'effet d'anti-plastification et la migration des plastifiants. L'interaction PVC-plastifiants, les problèmes toxicologiques des phtalates, l'utilisation des esters alkyliques des huiles végétales comme nouveaux plastifiants pour PVC, l'époxydation et la transestérification des huiles végétales.

Le deuxième chapitre a pour objectif d'effectuer un état de l'art sur l'étude de la plastification de PVC par des plastifiants d'origines végétales.

Le troisième chapitre présente les différentes méthodes du travail expérimental, les matériaux utilisés et leurs caractéristiques, la caractérisation de plastifiants secondaires synthétisés par l'indice d'oxyrane et par spectroscopie infrarouge.

La composition de différentes formulations, la méthode de malaxage de la résine de PVC avec les mélanges de plastifiants et de la caractérisation des films par différentes méthodes : Coloration, ATG, DSC, DMTA, Traction, MEB, Volatilité, Migration, Plastographe et transmission de la lumière.

Le quatrième chapitre est réservé aux résultats expérimentaux et discussions concernant les formulations de PVC plastifié par les différents mélanges de plastifiants.

Enfin, une conclusion générale terminera cette étude.

Références Bibliographiques

- [1] García-Quesada, J. C., Marcilla, A., and Gilbert, M. (2001). Study of the pyrolysis behaviour of peroxide crosslinked unplasticized PVC. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58, 651-666.
- [2] Zhang, K., Cao, W., and Zhang, J. (2004). Solid-phase photocatalytic degradation of PVC by tungstophosphoric acid: a novel method for PVC plastic degradation. *Applied Catalysis A : General*, 276(1), 67-73.
- [3] Bhakti, M., Mukesh, K., and Jitesh, M. (2014) Bio-based co- plasticizer for PVC in Addition with epoxidised soya bean oil to replace phthalates. *Journal of Engineering and Technology* 3 (4), 20-30.
- [4] David, R. M., Moore, M. R., Finney, D. C., and Guest, D. (2000). Chronic toxicity of di (2-ethylhexyl) phthalate in mice. *Toxicological Sciences*, 58(2), 377-385.
- [5] Blystone, C. R., Kissling, G. E., Bishop, J. B., Chapin, R. E., Wolfe, G. W., and Foster, P. M. (2010). Determination of the di-(2-ethylhexyl) phthalate NOAEL for reproductive development in the rat: importance of the retention of extra animals to adulthood. *Toxicological sciences*, 116(2), 640-646.
- [6] Swan, S. H. (2008). Environmental phthalate exposure in relation to reproductive outcomes and other health endpoints in humans. *Environmental research*, 108(2), 177-184.
- [7] Meeker, J. D., Sathyanarayana, S., and Swan, S. H. (2009). Phthalates and other additives in plastics: human exposure and associated health outcomes. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 364(1526), 2097-2113.
- [8] Mao, D., Chaudhary, B. I., Sun, B., Shen, C. Y., Yuan, D. M., Dai, G. C., and Cogen, J. M. (2015). Absorption and migration of bio-based epoxidized soybean oil and its mixtures with tri (2-ethylhexyl) trimellitate in poly (vinyl chloride). *Journal of Applied Polymer Science*, 132(19), 41966 (1-6).
- [9] Jia, P., Bo, C., Hu, L., Zhang, M., and Zhou, Y. (2016). Synthesis of a novel polyester plasticizer based on glyceryl monooleate and its application in poly (vinyl chloride). *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 22(4), 514-519.
- [10] Bouchareb, B., and Benaniba, M. T. (2008). Effects of epoxidized sunflower oil on the mechanical and dynamical analysis of the plasticized poly (vinyl chloride). *Journal of applied polymer science*, 107(6), 3442-3450.
- [11] Benaniba, M. T., and Massardier-Nageotte, V. (2010). Evaluation effects of biobased plasticizer on the thermal, mechanical, dynamical mechanical properties, and permanence of plasticized PVC. *Journal of applied polymer science*, 118(6), 3499-3508.

- [12] Krauskopf, L. G. (1999). Prediction of plasticizer solvency using Hansen solubility parameters. *Journal of vinyl and additive technology*, 5(2), 101-106.
- [13] Martin, T. M., and Young, D. M. (2003). Correlation of the glass transition temperature of plasticized PVC using a lattice fluid model. *Polymer*, 44(16), 4747-4754.
- [14] Bouchoul, B., Benaniba, M. T., and Massardier, V. (2014). Effect of biobased plasticizers on thermal, mechanical, and permanence properties of poly (vinyl chloride). *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 20(4), 260-267.
- [15] Bouchoul, B., and Benaniba, M. T. (2016). Poly chlorure de vinyle (PVC) plastifié par des mélanges des plastifiants d'origine biosourcés: Synthèse et caractérisation. *Journal of Materials, Processes and Environment*, 4(2), 77-80.
- [16] Gil, N., Saska, M., and Negulescu, I. (2006). Evaluation of the effects of biobased plasticizers on the thermal and mechanical properties of poly (vinyl chloride). *Journal of applied polymer science*, 102(2), 1366-1373.

Chapitre I

Synthèse Bibliographique

Synthèse Bibliographique

I-1. Définition des plastifiants

De nombreuses définitions des plastifiants sont utilisées, telles que [1]:

- un matériau est ajouté à des matériaux polymères tels que les peintures, les plastiques ou les adhésifs pour améliorer leur flexibilité.
- le plastifiant abaisse la température de transition vitreuse (T_g) et rend le matériel plus flexible ;
- le plastifiant interagit dans les chaînes polymériques pour augmenter leur mobilité ;
- une substance ajoutée aux matériaux d'emballage, pour améliorer leur souplesse, leur mise en œuvre et leur allongement ;
- le plastifiant externe est un plastifiant qui est ajouté à une résine ou composé, contrairement à un plastifiant interne qui est incorporé dans une résine lors du processus de polymérisation ;
- le plastifiant secondaire est moins compatible avec la résine par rapport à un plastifiant primaire. Il est utilisé conjointement avec ce dernier pour réduire les coûts ou pour améliorer certaines propriétés.

I-2. Classification des plastifiants

Toute classification est faite sur la base des propriétés des plastifiants, et cela pour faciliter leur utilisation dans des applications bien déterminées. La classification aide à gérer la complexité. Il y a trop d'objets à considérer individuellement. S'il existe des propriétés ou des comportements communs entre eux, des classes significatives peuvent aider à organiser les connaissances et simplifier le processus de prise de décision [1].

Les plastifiants sont généralement classés en fonction de leur composition chimique, car il est plus facile de comprendre l'influence des éléments structuraux (par exemple, différentes fonctions alcool dans une série homologue de phtalates, adipates, etc.) sur les propriétés des plastifiants et leurs effets sur les matériaux qui les contiennent. Pour cette raison, les plastifiants ont été regroupés par famille chimique (ou catégorie) tels que les esters, les phtalates, les paraffines chlorées. Il est important de considérer que la classification devrait aider à extraire une vérité objective plutôt que d'être utilisée pour des simplifications grossières [1]. Par exemple, le regroupement des paraffines selon la longueur de leur chaîne carbonée et la concentration de chlore, aide à comprendre leur effet écologique. De même, l'étude du taux de migration des phtalates ayant différents alcools ou de leurs solubilités dans différents solvants, permet de formuler de meilleurs produits. D'autre part, les appels à

l'élimination de tout un groupe de plastifiants sans comprendre les avantages ou les inconvénients des propriétés individuelles de chaque élément du groupe sont une simplification grossière qui ne devrait pas appliquer dans le domaine scientifique [1].

Les plastifiants affectent différentes propriétés physiques et chimiques des matériaux. Il est très probable que, dans de nombreuses applications, un concepteur de produit ait l'intention de changer les propriétés du matériau dans une certaine direction qui impose le choix d'un plastifiant particulier.

La définition d'un plastifiant est influencée par son application, la raison de son utilisation et, plus récemment, son effet néfaste sur l'être humain et sur l'environnement. Afin d'aider à l'étude des interactions, les plastifiants sont classés en fonction de leurs familles chimiques, car c'est le seul moyen facile de localiser les plastifiants individuels. La comparaison des propriétés est faite pour mettre en évidence leurs propriétés physiques, leur influence sur les propriétés des matériaux dans lesquels ils sont utilisés, et pour trouver la justification de leur sélection pour atteindre les propriétés désirées.

I-3. Théories de plastification

Les premières théories sur la plastification ont été présentées avant l'année 1950, pour mieux comprendre le mode d'action des plastifiants sur les polymères, mais il n'y a pas une seule théorie qui explique toutes les modifications de propriétés. Cependant, grâce à leur simplicité, les "théories" classiques sont utilisées pour comprendre la plastification [2].

I-3-1. Théorie de la lubrification

La théorie de la lubrification apparaît pour la première fois dans les travaux de Kirk Patrick [3] où il a établi que la plastification peut résulter par:

- l'action de solvation.
- la lubrification simple des micelles du polymère.
- la combinaison de ces deux actions.

L'insertion d'un plastifiant entre les chaînes polymériques, réduit les forces de liaisons physiques entre les chaînes macromoléculaires [4]. De sorte que l'action du plastifiant permet de lubrifier les chaînes polymériques où les molécules doivent glisser les unes contre les autres comme dans la figure I-1.

Cette conception conseille que les facteurs adéquats pour la plastification sont [3] :

- la présence de groupes qui produisent des points d'attraction mutuelle, entre le plastifiant et le polymère.

- le positionnement correct de ces groupes les uns par rapport aux autres pour permettre aux forces d'attraction de fonctionner.
- la forme convenable de la molécule de plastifiant afin de lui donner les caractéristiques physiques indispensables pour faire les résultats exacts désirés.

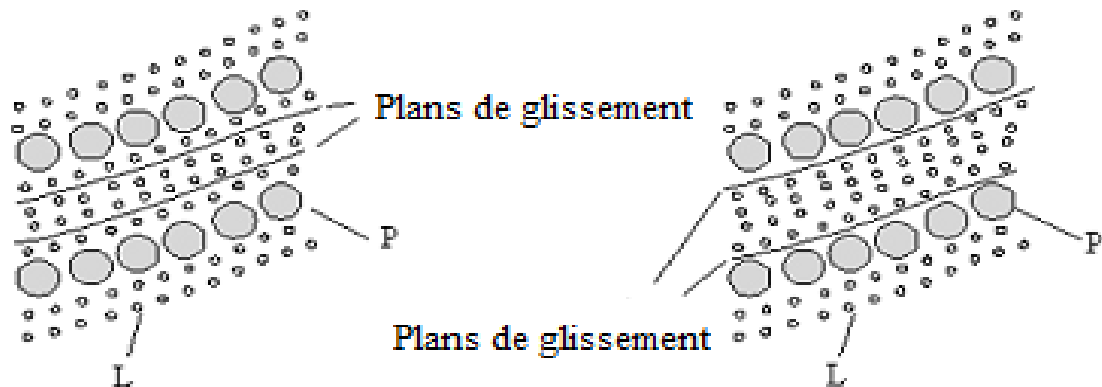


Figure I-1. Schémas représentant les deux différents plans de glissement entre le plastifiant (L) et les chaînes du polymère (P) [3].

I-3-2. Théorie du gel

La théorie du gel considère que la structure du polymère est soutenue par une structure tridimensionnelle interne sous forme de nid d'abeille ou un gel, formé par des attachements des macromolécules sur toute leur longueur. La rigidité d'une résine non plastifiée est due à ce réseau tridimensionnel. La résistance principale à la déformation dans un polymère est considérée comme la résistance élastique des segments inter verrouillés de la résine à glisser. La plastification réduit le nombre relatif des liaisons polymère-polymère, réduisant aussi la rigidité du polymère. Dans les polymères plastifiés, il existe un équilibre dynamique impliquant la solvation-désolvation du polymère par le plastifiant et par l'agrégation-désagrégation des chaînes de polymère elles-mêmes. Dans ces systèmes, les molécules du plastifiant et de la résine s'engagent dans un équilibre continu de solvation-désolvation tandis que les macromolécules de résine se joignent et se séparent les unes des autres dans un équilibre permanent d'agrégation-désagrégation. Le résultat obtenu par le plastifiant dépend à la fois de la puissance des forces d'attraction impliquées et de la mobilité des molécules de plastifiant [3].

I-3-3. Approche empirique de Moorshead

Moorshead [5] a proposé une approche empirique pour expliquer l'action des plastifiants, qui s'avère très utile pour prédire quel type de plastifiant est nécessaire pour répondre à une fonction particulière. Moorshead a essayé de justifier pourquoi certains polymères peuvent être plastifiés aussi efficacement que le PVC, tandis que d'autres ne le sont pas, pourquoi certains produits chimiques sont de bons plastifiants et pourquoi certaines structures dans les plastifiants confèrent des propriétés intéressantes. D'une certaine manière, l'approche de Moorshead compile les concepts des deux théories classiques discutées avant. Cette approche a été développée pour le PVC mais pourrait être appliquée à d'autres polymères polaires.

Les théories de plastification discutées avant; conviennent que les plastifiants pénètrent dans la masse du polymère, séparant les chaînes et réduisant ainsi les forces intermoléculaires entre elles. Dans ce concept, Moorshead a basé son approche sur les points suivants :

- Les chaînes de polymère doivent être suffisamment longues pour avoir des sites d'attraction entre elles malgré que le plastifiant a la tendance de les séparer.
- Dans les polymères hautement réticulés et/ou cristallins, les chaînes sont maintenues ensemble par des liens primaires et par des forces cristallines. Donc dans les deux cas, les forces sont trop fortes pour permettre au plastifiant de pénétrer dans le polymère.
- Les chaînes de PVC sont linéaires et la cristallinité du polymère est très faible. Les atomes de chlore séparent les chaînes en réduisant les forces de Van Der Waals et forment des dipôles qui agissent comme des points d'attraction entre les chaînes voisines.

Afin d'introduire un liquide dans la masse de tels polymères, les forces de cohésion dans les molécules liquides doivent être du même type que les forces de cohésion agissant dans la masse du polymère:

Si le liquide a le même ordre d'énergie de cohésion que le polymère, il restera stable entre les chaînes de polymère. Ni le polymère, ni les molécules de plastifiant n'ont tendance à s'associer préférentiellement à eux-mêmes. Il n'est donc pas surprenant que les plastifiants ayant une structure dipolaire appropriée soient ceux qui sont les plus compatibles avec le PVC.

Les groupes polaires dans un plastifiant sont essentiels pour une bonne compatibilité. Quand les molécules de plastifiant sont introduites dans la masse polymère, les chaînes polymères sont séparées par les petites molécules, qui sont capables d'aligner leurs dipôles avec les

dipôles polymères. Les dipôles alignés de cette manière sont des points d'attraction assez forte. Les molécules liquides peuvent avoir des structures cycliques (aromatiques) polarisables formant des points d'attraction mutuelle. Les chaînes de polymère séparées de cette manière sont beaucoup plus facilement déplacées les unes par rapport aux autres que lorsqu'elles sont collées. Ceci est illustré à la figure I-2. La structure de la molécule de plastifiant dans son ensemble a un effet profond sur les propriétés du composé plastifié. Les groupes polaires et polarisables dans un plastifiant améliorent la résistance à la traction, mais la flexibilité est seulement modérément améliorée puisqu'il y a des points de forte cohésion le long de la chaîne. Si le plastifiant contient également des particules non polaires et des groupes non polarisables, ces groupes séparent les dipôles polymères sans introduire de liaisons intermédiaires. Les dipôles de polymère opposés au groupe aliphatique sont "blindés", comme le montre la figure I-2. Les groupes non polaires dans les plastifiants fournissent une grande flexibilité dans les composés plastifiés. Ainsi, des groupes polaires et non polaires sont nécessaires dans un plastifiant si une bonne compatibilité et une bonne flexibilité doivent être obtenues. Par ailleurs, la diminution de la polarité conduit à un mauvais développement du processus de gélification, alors que les pertes par migration et par volatilité du plastifiant augmentent. Dans ce cas, l'extraction par des solvants aliphatiques augmente en conséquence de la plus faible proportion de groupes polaires dans les molécules. La ramification de la chaîne aliphatique d'un plastifiant réduit sa capacité à protéger les dipôles de polymère et une chaîne ramifiée est donc équivalente à une chaîne plus courte. En augmentant le poids moléculaire d'un plastifiant, la mobilité entre les chaînes de polymère est réduite et les propriétés de ramollissement sont réduites en conséquence [3].

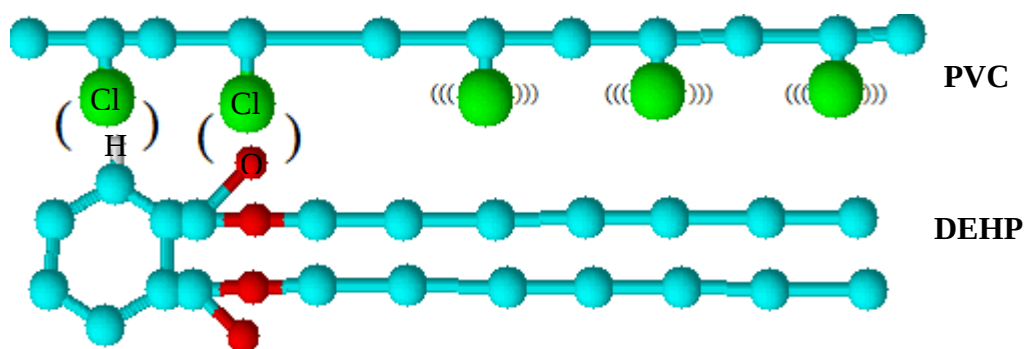


Figure I-2. Points d'interaction entre le polymère et le plastifiant [3].

I-3-4. Théorie du volume libre

Cette théorie a été postulée quelques années plus tard après la théorie de lubrification et la théorie de gel et était basée sur la relation entre le plastifiant et les différentes propriétés des polymères en fonction de la température, du volume libre, du coefficient d'expansion thermique, de la viscosité et de leurs structures, telles que le poids moléculaire ou la quantité en groupes terminaux.

Pour les polymères plastifiés, la théorie a tenté d'expliquer la diminution de la température de transition vitreuse avec la teneur en plastifiant. La théorie est encore utilisée pour expliquer certaines propriétés des polymères plastifiés, notamment les propriétés viscoélastiques.

Il a été confirmé par plusieurs études expérimentales [6-7] que le volume spécifique d'un polymère diminue linéairement avec la température jusqu'à la température de transition vitreuse T_g . Au-dessous de cette température, la diminution se poursuit mais à un taux plus faible.

Le volume libre provient de trois sources principales:

- Le mouvement des extrémités de la chaîne,
- Le mouvement des chaînes latérales,
- Le mouvement de la chaîne principale.

A des températures au-dessus de T_g , les molécules ont assez d'énergie pour se déplacer, se mélanger ou tourner, mais quand la température est au voisinage de T_g , les structures sont compactes et, par conséquent, les rotations et les translations sont très limitées [3,8]. Ces mouvements, et par conséquent, le volume libre d'un polymère peuvent être augmentés par :

1. L'augmentation du nombre de groupes terminaux (réduire le poids moléculaire).
2. L'accroissement du nombre ou de la longueur des chaînes latérales (plastification interne).
3. L'augmentation des possibilités de mouvement de la chaîne principale en incluant des segments de faible encombrement stérique et une faible attraction intermoléculaire (plastification interne).
4. L'inclusion d'un composé compatible d'un poids moléculaire plus bas qui agit comme dans les trois points précédents (plastification externe).
5. L'élévation de la température.

Selon ce qui précède et comme le montre la figure I-3-D, l'introduction de molécules de plastifiant dans le polymère implique non seulement l'addition de molécules avec une T_g inférieure à celle du polymère lui-même, mais les molécules de plastifiant relativement petites

ajoutent un grand volume libre au système. De cette manière, la théorie du volume libre clarifie la diminution de la température de transition vitreuse avec l'incorporation du plastifiant. Pour la même masse molaire, la structure ramifiée d'un plastifiant a un effet plastifiant mieux qu'une structure linéaire à cause de la branche concernée [4,8].

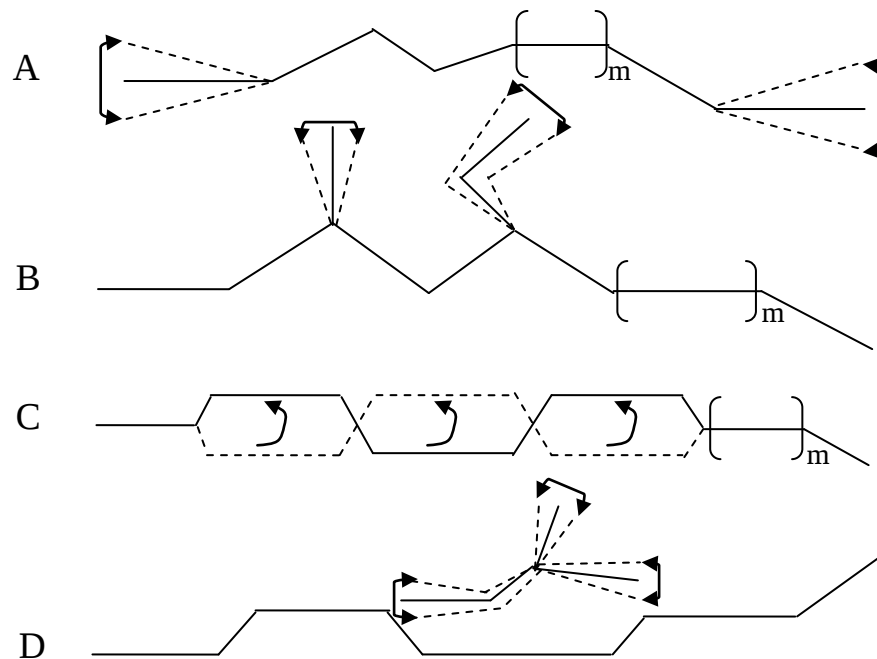


Figure I-3. Les sources de volume libre utilisées pour la plastification [2].

A : mouvements des groupes terminaux B : mouvements des chaînes latérales C : Mouvements « de la manivelle » de la chaîne principale D : mouvement d'un plastifiant externe inséré entre les chaînes principales « pour mélange »

I-4. Étapes de la plastification

La plupart des applications des matériaux plastifiés impliquent leur transformation d'un matériau solide en un matériau caoutchouteux sous l'effet de la température. Les composés de PVC plastifiés peuvent être obtenus soit à partir d'un plastisol, soit à partir d'un mélange sec de PVC avec des plastifiants. Dans les deux cas, le comportement de ces matériaux est assez similaire. Les interactions qui se produisent entre le PVC et le plastifiant ainsi que les changements de ces matériaux causés par l'effet de la température, sont responsables des comportements observés. Titow [9] a décrit deux étapes au cours de la plastification du PVC:

- La gélification, le processus où l'adsorption du plastifiant par des particules de PVC a lieu suite à une augmentation de la température et/ou d'un malaxage drastique. Après

le processus de gélification, un faible gel est obtenu, dans lequel les propriétés mécaniques sont encore développées.

- La fusion, le processus où, suite à un chauffage supplémentaire (généralement à des températures au-dessus de 150°C), les particules de PVC et le plastifiant fondent ensemble pour former un matériau homogène. Après refroidissement, le matériau est capable d'arriver à ses propriétés mécaniques maximales.

Au cours de la gélification et de la fusion, certaines étapes intermédiaires [9,10] ont été décrites. Sears et Darby [2] ont identifié six étapes décrites ci-dessous :

- 1- au début du processus de gélification, les molécules de plastifiant pénètrent de manière irréversible dans la structure poreuse du PVC. L'adsorption du plastifiant a lieu.
- 2- il y a une période d'induction où le plastifiant solvate lentement la surface de la résine, l'absorption du plastifiant a lieu.
- 3- Au cours de cette étape, les particules de PVC se gonflent alors que le volume total du matériau diminue. Un processus de diffusion a lieu avec une faible énergie d'activation.
- 4- Des changements drastiques dans cette étape ont lieu, qui transcendent avec une énergie d'activation élevée. Le plastifiant forme des agglomérats parmi les segments de polymère et pénètre dans les segments moléculaires du polymère, solvant la liaison hydrogène et les groupes polaires disponibles. Au cours de cette étape, les particules de PVC perdent leur identité, et le mélange peut être vu comme un matériau homogène fondu.
- 5- Si le chauffage continue, le matériau se comporte comme un fluide fondu. Les amas de molécules de polymère ou de plastifiant disparaissent et un matériau homogène se forme.
- 6- La sixième étape a lieu pendant le refroidissement. Le polymère durcit en raison de la cristallisation et de la création de forces de Van Der Waals et d'une liaison hydrogène entre les molécules de plastifiant et les segments de polymère.

I-5. Les concepts de compatibilité des plastifiants avec les polymères

Les développements de la science des polymères étaient en parallèle avec les développements de la description de l'interaction des polymères avec les solvants ou les plastifiants, qui sont des composants de systèmes ayant des concepts de compatibilité et un état de phase complexe (la théorie des solutions de polymères). C'est cette théorie qui a réellement favorisé le développement de théories de compatibilité. La règle "like dissolves alike" est parmi les premiers concepts de compatibilité. Ses lacunes ont avancé de nouvelles idées concernant la compatibilité avec les propriétés physiques des plastifiants et les polymères. Ce fil de pensée a conduit aux concepts d'énergie de cohésion et de paramètres de

solubilité. Les paramètres de solubilité sont un nouveau mode de conception de la règle "like dissolves alike" seulement sur un niveau de compréhension plus élevé. L'estimation des interactions donneur-accepteur a permis l'utilisation d'un concept de l'affinité thermodynamique utilisée dans la théorie des réactions chimiques. Les valeurs de l'énergie d'interaction donneur-accepteur occupent une position intermédiaire entre les énergies des réactions chimiques et les interactions de dispersion. La commodité d'utilisation des paramètres de solubilité est devenue la raison pour une intégration facile avec les concepts de compatibilité. Toute description des interactions dans les solutions de polymères nécessite l'utilisation de théories thermodynamiques et de paramètres d'interactions.

I-5-1.Approche thermodynamique

L'équilibre de phase est l'approche thermodynamique la plus générale pour évaluer un état de phase d'un système complexe. Les systèmes polymères-plastifiants sont décrits par les principes de l'équilibre de phase pour les systèmes réversibles. L'équilibre de phase est fréquemment caractérisé par des diagrammes de phase en coordonnées structure-température. Le schéma du système polymère-plastifiant amorphe de la figure I-4 comprend trois régions:

- I. le mélange complet.
- II. la ségrégation de phase.
- III. la métastabilité (zone où les phases incompatibles peuvent coexister pendant longtemps sans aucune séparation de phase visible).

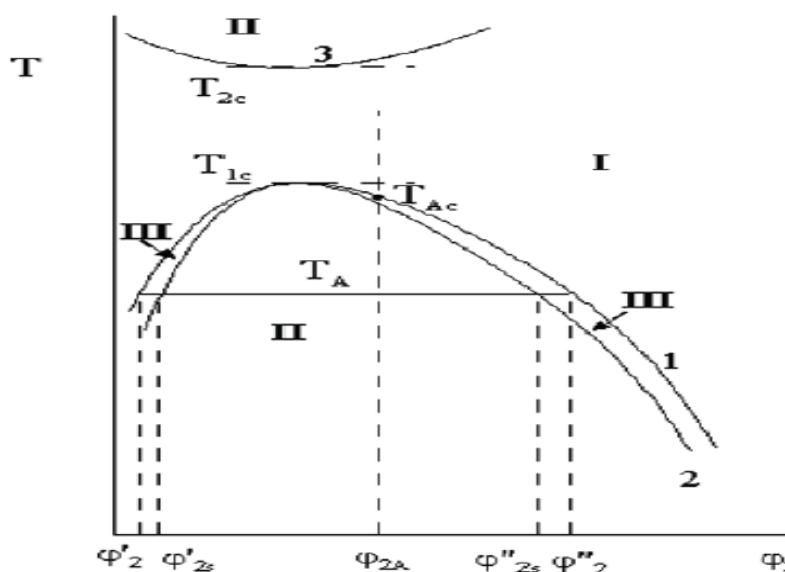


Figure I-4. Représentation d'un diagramme de phase I-région de mélange complet
II-région de séparation de phase, III-région de la phase métastable.

La viscosité élevée des mélanges polymère-plastifiant dans la zone de ségrégation de phase est la raison de faible taux de ces processus. Parfois, certain équilibre n'est pas atteint et le système reste comme un mélange hétérogène métastable. Les courbes limites 1,3 (binodales) séparent les zones homogènes et hétérogènes. La courbe limite 2 (spinodale) sépare les deux zones hétérogènes: métastable et instable. Pour une grande distribution de masse moléculaire, ces courbes se développent en une série de courbes proches.

Considérons le système à température T_A où la fraction volumique du polymère est ϕ_{2A} . Ce point se situe dans le domaine de la séparation de phase. Si la séparation de ce système en deux phases est complète, alors les fractions volumiques de polymère dans les phases coexistantes sont ϕ'_2 et ϕ''_2 . Dans le cas d'une séparation de phases incomplète, les fractions volumiques du polymère dans les phases coexistantes sont ϕ'_{2s} et ϕ''_{2s} , (ces phases apparaissent lorsqu'un système se trouve dans la zone des conditions métastables). Une phase est enrichie en plastifiant et une autre phase est enrichie en polymère.

Lorsque la température du système initial augmente, l'incompatibilité diminue et le système devient un système monophasé à la température T_{Ac} . La température de cette transition peut varier en fonction de la composition du système et elle atteint son maximum à un certain point T_{1c} . Au-dessus de T_{1c} , appelée "la température critique de dissolution supérieure", (UCST), les deux composants sont compatibles dans toutes les proportions. Les diagrammes des mélanges polymère-plastifiant diffèrent des diagrammes pour les mélanges liquides à faible masse moléculaire par le déplacement de la courbe vers la région du plastifiant. Il signifie que lors de la séparation de phase d'un système hétérogène, la fraction d'équilibre du polymère, ϕ'_2 , est très faible dans la phase enrichie en plastifiant [1].

Si la température dépasse T_{Ac} , il est probable qu'une autre zone d'incompatibilité apparaisse. Cette zone a été trouvée pour certains systèmes polymère-solvant et est caractérisée par une "température critique de dissolution inférieure", (LCST), T_{2c} . Dans la figure I-4, LCST est plus élevée que l'UCST. La dépendance négative de la compatibilité polymère-plastifiant sur la température indique une probabilité théorique que LCST se produise également dans des systèmes polymères-plastifiants tels que le PVC avec le di-isodécyle adipate, le di-butyle phtalate, ou le tri-butyle phosphate. La raison de la dépendance négative de la température et LCST est expliqué dans les théories de Prigogine [11] et Patterson [12] par la théorie du volume libre. Le liquide monomérique se dilate en chauffant plus que le polymère. Lors du mélange, il y a une diminution du volume qui provoque une diminution de l'entropie, ce qui peut être une raison de l'incompatibilité aux températures élevées.

I-5-2. Paramètre d'interaction

Les diagrammes de phase exposent les régions de compatibilité ou d'incompatibilité des systèmes polymère-plastifiant (généralement à la pression atmosphérique). Mais il est important d'estimer la compatibilité en utilisant n'importe quel critère thermodynamique numérique par rapport à des facteurs extérieurs tels que, par exemple, la pression. La théorie de Flory-Huggins offre de telles solutions. La théorie considère le mélange de polymère et de solvant (ou plastifiant) comme un processus déterminé par une combinaison de facteurs d'enthalpie et d'entropie. Le processus peut être décrit par l'énergie libre de Gibbs de l'équation de mélange [13] :

$$\Delta G/RT = x_1 \ln \phi_1 + x_2 \ln \phi_2 + \chi_1 \phi_1 \phi_2 (x_1 + x_2 \cdot V_2/V_1) \dots \dots \dots (\text{Eq. I-1.})$$

Où:

ΔG : Energie libre de Gibbs de mélange.

x_1, x_2 : Fractions molaires de plastifiant et de polymère, respectivement.

ϕ_1, ϕ_2 : Fractions volumiques de plastifiant et de polymère, respectivement.

χ_1 : Paramètre d'interaction de Huggins.

R : Constante des gaz parfaits.

T : Température absolue.

Les deux premiers termes résultent de l'entropie configurationnelle du mélange et sont toujours négatifs. Pour que ΔG soit négatif, la valeur χ_1 doit être aussi faible que possible. La théorie suppose que le paramètre χ_1 ne dépend pas de la concentration mais ceci n'est pas confirmé expérimentalement. χ_1 est une valeur adimensionnelle caractérisant la différence entre l'énergie d'interaction de la molécule de plastifiant immergé dans un polymère pur par rapport à l'énergie d'interaction de la même molécule dans un plastifiant pur [13].

I-5-3. Effet de la structure chimique des plastifiants et de la matrice polymérique

Les principaux facteurs déterminant la solvation du polymère par les plastifiants sont la structure chimique et la polarité de leurs molécules. Si la polarité des liaisons dans les chaînes de polymère et dans la molécule de plastifiant est proche, alors l'énergie d'interaction entre les molécules homogènes et hétérogènes est presque identique, et la solvation a lieu. Si la polarité des molécules de polymère et de plastifiant est très différente, la compatibilité n'est pas complète. Cela se reflète dans une règle empirique "like dissolves alike". Certes, cette règle a de nombreuses exceptions. Parfois, les polymères ne sont pas compatibles même avec

leurs monomères. Les scientifiques ont trouvé de nombreux faits expérimentaux montrant l'influence des particularités de la structure des plastifiants sur la compatibilité avec les polymères les plus utilisés [1].

Les plastifiants avec des groupes polaires peuvent souvent être compatibles avec des polymères non polaires mais seulement lorsque la teneur en groupes polaires est suffisamment petite. La compatibilité diminue lorsque le contenu du groupe polaire augmente. Souvent, la présence de cycles benzéniques dans une molécule de plastifiant favorise la compatibilité [14]. Ceci est dû à l'entropie. Il est très important pour un plastifiant polaire d'avoir des molécules à terminaison oléophile afin d'augmenter la compatibilité avec les polymères non polaires. Les polymères non polaires peuvent se dissoudre dans les solvants polaires si leurs molécules ont des groupes capables d'interaction polaire. Parfois, la compatibilité peut être améliorée si un polymère et un solvant (plastifiant) ont des groupes capables d'interaction donneur-accepteur.

Les polymères hautement polaires ne se mélangent pas avec tous les hydrocarbures et les esters, mais ils se dissolvent dans l'eau. Parfois, la compatibilité peut être améliorée si le polymère et le plastifiant ont des groupes donneur-accepteur capables d'interaction. Les polymères les plus polaires n'ont pas une valeur de paramètre de solubilité supérieure à 20 $(\text{MJ}/\text{m}^3)^{0,5}$.

Les polymères à moyenne polarité ont une valeur de paramètre de solubilité comprise entre 17 et 20 $(\text{MJ}/\text{m}^3)^{0,5}$. Le poly (chlorure de vinyle), et de nombreux autres polymères sont des représentants typiques de ce groupe. Ces polymères sont compatibles avec les liquides de polarité moyenne. Par exemple, le poly (chlorure de vinyle) n'est pas compatible avec l'eau et les huiles d'hydrocarbures, mais il est compatible avec certains plastifiants diesters (sébaçates, phtalates). L'augmentation du nombre de carbones dans les plastifiants diesters réduit leur compatibilité et la solubilité dans l'eau et améliore leur solubilité dans les huiles [15].

La règle «like dissolves alike» doit être complétée par le concept d'affinité thermodynamique. Cela signifie que l'énergie d'interaction entre les molécules hétérogènes des composants de la solution peut être plus forte que l'énergie des interactions entre les molécules homogènes. Par exemple, les molécules de polymère et de plastifiant ont des groupes polaires capables d'interactions fortes. Ceci indique que le concept de paramètre de solubilité peut être amélioré en introduisant de nouveaux paramètres [1].

La solvation du polymère par les plastifiants est liée à la flexibilité de la chaîne de polymère. Si une chaîne est flexible, sa dissolution demande moins d'énergie. L'énergie est compensée, dans ce cas, par l'interaction des chaînes avec les molécules du plastifiant.

La dissolution spontanée doit s'accompagner d'une diminution de l'énergie libre ($\Delta G < 0$), ce qui n'est possible qu'à certaines valeurs définies de ΔH et ΔS . À la dissolution des polymères hautement élastiques, $\Delta H \geq 0$, $\Delta S > 0$; alors $\Delta G < 0$. Par conséquent, les polymères hautement élastiques peuvent se dissoudre complètement dans les plastifiants. Leur dissolution est favorisée par une flexibilité de chaîne car les chaînes flexibles se diffusent en solution de façon fragmentaire. Ce processus s'accompagne d'une augmentation de l'entropie. La dissolution des polymères souples a un caractère diffusif [1].

Les chaînes rigides ne peuvent pas se déplacer progressivement car une grande quantité d'énergie est nécessaire pour séparer deux chaînes rigides. A la température ambiante, la valeur de l'énergie d'interaction entre les chaînes polymères et les molécules d'un plastifiant est trop faible pour la séparation totale des chaînes. Les polymères linéaires amorphes à chaînes rigides, contenant des groupes polaires, gonflent dans les liquides polaires mais ne s'y dissolvent pas à température ambiante. L'interaction entre polymère et plastifiant doit être plus forte pour dissoudre ces polymères. Les polymères vitreux à structure moléculaire dense gonflent dans les plastifiants avec l'absorption de chaleur $\Delta H > 0$. La valeur de ΔS dans ce cas est très faible. Par conséquent, $\Delta G > 0$ et la dissolution spontanée n'a pas lieu mais seulement un gonflement limité se produit. Dans une large mesure, cela concerne les polymères cristallins qui se dissolvent si $\Delta H < 0$ et $|\Delta H| > |T\Delta S|$. Avec l'augmentation de la masse moléculaire, ΔH des polymères élastiques ne change pas mais ΔS diminue. Alors ΔG devient moins négatif. L'augmentation de la masse moléculaire du polymère lors de la dissolution de certains polymères vitreux s'accompagne d'une diminution de ΔH et ΔS . ΔS croît plus vite que ΔH donc ΔG devient plus négatif. Cela signifie que la dissolution des homologues de polymère du poids moléculaire plus élevé devient moins favorable. Les polymères cristallins se dissolvent généralement beaucoup moins que les polymères amorphes. La dissolution de tels polymères nécessite la rupture simultanée d'un grand nombre de liaisons pour séparer les chaînes. Cela nécessite une grande dépense d'énergie.

I-5-4. Paramètre de solubilité

Il est pratique d'utiliser des corrélations semi-empiriques de la solubilité mutuelle des substances et des paramètres décrivant leurs propriétés physiques. Le paramètre le plus connu de ce type est le paramètre de solubilité reflétant l'interaction intermoléculaire. Il a été introduit dans la théorie des solutions. Le concept des paramètres de solubilité est basé sur les facteurs d'enthalpie de l'interaction entre le solvant ou bien le plastifiant et le polymère. On suppose que les facteurs d'entropie ont une valeur d'ordre proche.

Le paramètre de solubilité, δ , est la racine carrée de la densité d'énergie cohésive (CED),

$$\delta = (\text{CED})^{1/2} = (\Delta E_i/V_i)^{1/2} \dots\dots\dots (\text{Eq. I-2.})$$

Où:

ΔE_i : Energie cohésive en MJ ou en Cal.

V_i : Volume molaire en m^3 ou en cm^3 .

Les paramètres de solubilité sont mesurés en $(\text{MJ}/\text{m}^3)^{0,5}$ ou $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{0,5}$.
 $1(\text{MJ}/\text{m}^3)^{0,5} = 2,054(\text{cal}/\text{cm}^3)^{0,5}$.

L'énergie cohésive molaire est l'énergie associée à toutes les interactions moléculaires par une mole de matière, c'est-à-dire l'excès d'énergie potentielle d'un liquide en référence à sa vapeur idéale à la même température.

δ est le paramètre d'interaction intermoléculaire d'un liquide individuel.

I-6. Effet anti-plastification d'un plastifiant

Quand la quantité de plastifiant dans le polymère est réduite, ceci se traduira par l'augmentation de la dureté du polymère, la diminution de l'allongement et la diminution de la résistance aux chocs. Ce phénomène s'explique par l'effet de l'anti-plastification où la petite quantité de plastifiant rend la mobilité des chaînes polymère plus facile et favorise l'orientation et la cristallisation de la région amorphe [16]. (Voir la figure I-5).

Plusieurs études indiquent que l'anti plastification est produite par [17] :

- l'ajout de petites quantités de plastifiant qui augmente la mobilité des chaînes et conduit à l'accroissement de cristallisation et la diminution du volume libre.
- les interactions polymère-plastifiant qui diminuent la mobilité de la chaîne segmentaire et augmentent l'encombrement stérique.

On sait qu'il y a des vides volumiques libres qui se forment à proximité des extrémités de la chaîne. Ces vides sont d'abord remplis par un plastifiant. Un polymère de faible poids moléculaire a plusieurs fois plus d'extrémités de chaînes (et relativement beaucoup plus de volume libre) qu'un polymère de masse moléculaire élevée.

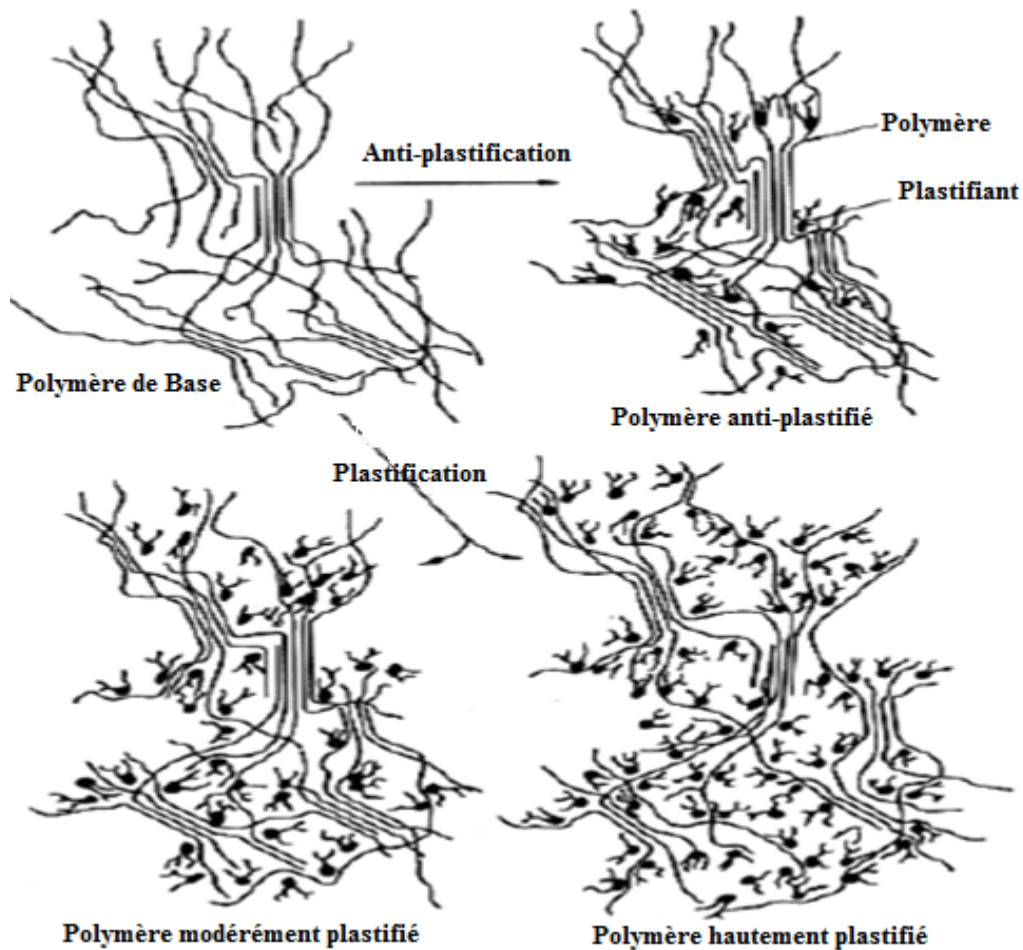


Figure I-5. L'effet de l'anti-plastification et de la plastification [2].

I-7. Migration des plastifiants

La migration est définie comme étant la diffusion d'un additif d'un polymère à un autre matériau avec lequel il est en contact [18-20]. Plusieurs hypothèses ont été faites pour expliquer et interpréter les tests de migration. On peut les citer [1, 21,22] :

- le coefficient de diffusion du plastifiant est considéré comme indépendant de la concentration.
- le milieu environnant est considéré comme ayant un volume infini.
- la migration peut impliquer plus d'un composant de la formulation.
- la contre-diffusion est un phénomène fréquent lorsque le plastifiant est perdu par extraction.
- le processus de diffusion est bien décrit par la deuxième loi de la diffusion de Fick.

- les spécimens sont considérés comme des feuilles planes très minces, la migration s'effectuant principalement à travers les faces (les bords des feuilles sont négligeables).

Mais certaines de ces hypothèses sont correctes et certaines autres sont erronées. Parce que si on prend la première hypothèse et on la compare avec les travaux de Papaspyrides [23] où il montre que les vitesses de diffusion du plastifiant provenant d'échantillons de PVC, varient en fonction de différentes concentrations de plastifiant, en isopropanol et isooctane (figure I-6). Les spécimens de cette étude ont été immergés dans un liquide à 60°C et le coefficient de diffusion a été obtenu à partir de cette équation:

$$M_t/M_\infty = 2(Dt/\pi l^2)^{1/2} \dots\dots\dots (Eq. I-3.)$$

Où:

M_t : la quantité totale du plastifiant désorbée à l'instant t .

M_∞ : la quantité totale de plastifiant désorbée après un grand temps d'extraction.

D : le coefficient de diffusion.

t : temps.

l : la moitié de l'épaisseur de l'échantillon.

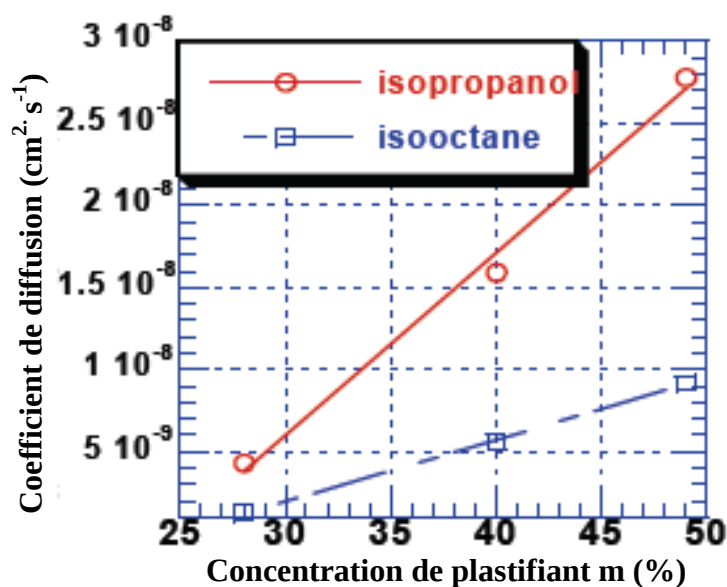


Figure I-6. Variation du coefficient de diffusion en fonction de la concentration du plastifiant dans deux différents solvants (Isopropanol et Isooctane) à 60°C [23].

I-8.Interaction PVC-Plastifiant

L'étude de la plastification du PVC a connu plusieurs explications et interprétations de ce phénomène, où certains auteurs rapportent qu'il n'y a pas d'interaction entre les plastifiants

(phtalates) et le polymère (PVC). Pour cela, la migration des plastifiants est facile de sorte que le PVC absorbe le plastifiant sans interaction entre eux [24], mais d'autres chercheurs disent le contraire en confirmant leur idée par les résultats de la spectroscopie infrarouge, qui affirment que dans le mélange PVC-plastifiant, la fréquence de liaison du groupe carbonyle d'ester est réduite [25].

Les phtalates présentent généralement un pic d'absorption correspondant à la liaison C=O à 1730 cm^{-1} , mais quand ils sont mélangés avec le PVC, il y a un déplacement de ce pic de 5 à 10 cm^{-1} [24], à cause de l'interaction entre le groupe carbonyle d'ester et la chaîne macromoléculaire du PVC. Comme le groupe carbonyle d'ester possède une forte charge négative sur l'atome d'oxygène, il y a une interaction entre cet atome et toute charge positive sur la chaîne polymérique. Tant que, le PVC est un polymère moyennement polaire, pour la forte électronégativité du chlore. Donc, les charges positives sont situées sur les atomes de carbone attachés à des atomes de chlore, avec un effet d'attraction entre le groupe carbonyle d'ester du plastifiant et la liaison C-Cl du PVC, cela influe sur la force de la liaison C=O et par conséquent, il y a une diminution de la fréquence d'absorption de cette dernière. L'interaction entre liaison C=O de phtalates et la liaison C-Cl du PVC explique que les phtalates ne peuvent pas plastifier les polymères non polaires tels que le poly éthylène (PE) [24].

Howick et ses collaborateurs [24] ont confirmé que la force de l'interaction est proportionnelle à la polarité du plastifiant, et qu'il est nécessaire d'avoir un emplacement « stratégique » des groupes carbonyle pour arriver à la plastification. Des études par RMN ont montré qu'à basse température, le PVC et le plastifiant se comportent de façon indépendante, sans interaction, alors qu'à haute température, il y a des interactions au niveau moléculaire [26], ce qui confirme l'existence d'une interaction entre le plastifiant et le PVC.

I-9. Toxicité des phtalates

Le marché des plastifiants est en croissance à un taux annuel de plus de 5 %, et plus de 100 plastifiants sont commercialisés dans le marché mondial, y compris les phtalates, qui représentent plus de 80% du marché [27]. 80 % de ces plastifiants sont utilisés dans le PVC. Parmi les plastifiants les plus généralement utilisées pour le PVC, on trouve les phtalates, qui composent plus de 90 % de la demande, et dans ce groupe, les phtalates les plus couramment utilisés sont le di-2-éthylhexyle phtalate (DEHP ou DOP), le di-isodécyle phtalate (DIDP) et le di-isononyl phtalate (DINP) [27]. Ces composés ont une performance exceptionnelle

comme plastifiants, mais certaines recherches ont montré que le DEHP peut causer des effets toxiques et cancérogènes [27].

Des nouvelles recherches ont montré que de faibles quantités de phtalates ont causé un cancer du foie, une toxicité embryonnaire et affectent négativement le système de reproduction [28].

D'autres travaux [29] rapportent que l'exposition aux phtalates pourrait favoriser la survenue de cancers, comme elle pourrait être la cause des troubles du métabolisme glucido-lipidique (diabète, obésité), des pathologies cardiovasculaires (athérosclérose), des troubles du développement de la croissance foetale, un risque de fausse-couche accru ainsi que des réactions allergiques, des troubles respiratoires et des réactions inflammatoires. Cette toxicité a influé sur les marchés de ces produits qui exigent maintenant des plastifiants sans phtalates, mais avec des propriétés comparables ou supérieures à ces esters [27].

I-10. L'utilisation des esters d'alkyle des huiles végétales comme plastifiants pour le PVC

La compatibilité des esters de phtalate avec le PVC est attribuée aux groupes ester, tandis que les chaînes latérales du plastifiant séparent les chaînes du polymère et l'effet combiné est responsable de la plastification [30]. Donc, on peut prévoir un effet identique de plastification pour une molécule d'ester alkylique d'une huile végétale, où la compatibilité serait une suite des interactions entre le PVC et les groupes de forte densité électronique qui ont l'aptitude de se polariser, tandis que les chaînes d'acides gras augmentent le volume libre. Ainsi, les esters alkylique des huiles végétales, produits des sources renouvelables avec des performances convenables comme plastifiants ont l'avantage d'être à la place des phtalates, et sur cette base, pourraient être exploités malgré leur coût plus élevé que celui des phtalates. D'autre part, l'utilisation de cycles aromatiques dans la structure des esters ne peut inclure aucune toxicité, ces produits ont été testés dans des études antérieures, concluant qu'ils ne sont pas nocifs pour les êtres humains, même à un taux élevé [31].

I-11. Les Huiles végétales

Les huiles végétales (grasses) sont composées des triglycérides (composés de trois molécules d'acides gras et une de glycérol, (Schéma I-1), qui se trouvent sous forme liquide à la température ambiante. Le nombre de carbone qui composent la chaîne principale des acides gras, le degré d'insaturation et la stéréochimie des doubles liaisons sont les paramètres qui différencient les huiles entre elles et affectent leurs propriétés physico-chimiques [32].

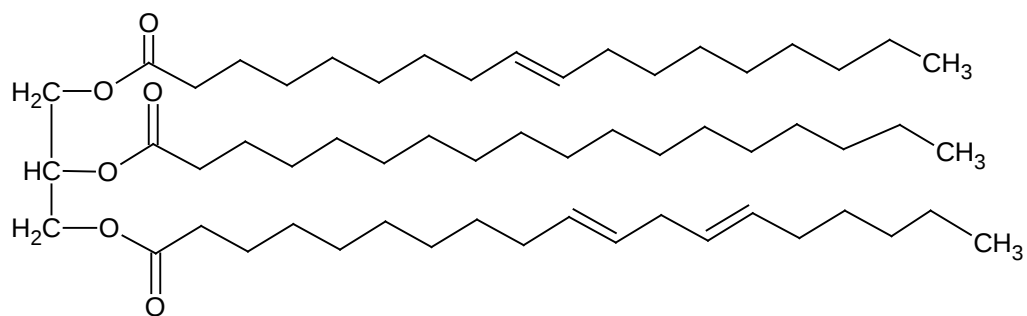


Schéma I-1. Représentation d'un triglycéride.

Le degré d'insaturation est déterminé par la mesure de l'indice d'iode qui correspond à la masse d'halogène exprimée en grammes, calculée en I_2 fixé sur les doubles liaisons de 100g de corps gras. A partir de cet indice, les huiles grasses sont classées en trois catégories :

- 1- Les huiles siccatives : possèdent un indice d'iode supérieur à 150 (exemple : huile de lin),
- 2- Les huiles semi-siccatives : possèdent un indice d'iode compris entre 125 et 150 (exemple : huile de soja ou de tournesol),
- 3- Les huiles non-siccatives : possèdent un indice d'iode inférieur à 125 (exemple : huile de palme, d'olive ou de colza).

Les acides gras saturés, tel que l'acide palmitique (C16 :0) et l'acide stéarique (C18 :0) et insaturés comme l'acide oléique (C18 :1), linoléique (C18 :2) et linolénique (C18 :3) représentent la composition la plus dominante dans les huiles végétales (Tableau I-1.).

Le premier nombre du code « C18 :3 » définit le nombre de carbones qui composent l'acide gras et le second (3) montre le nombre d'insaturations. L'absence de conjugaison entre ces doubles liaisons diminue leur réactivité. A cause du taux élevé (74 %) de double insaturations (C18 :2) (Tableau I-1), l'huile de tournesol possède une bonne réactivité pour être modifiée chimiquement.

I-11-1. Réactivités des triglycérides

Les triglycérides ne peuvent pas être utilisés à leur état originel et doivent être modifiés chimiquement via les insaturations et les fonctions ester. Les sites réactifs présents dans un triglycéride sont principalement les doubles liaisons [33] et les fonctions ester [32-33]. La réactivité des doubles liaisons permet d'introduire des fonctions particulières (hydroxyle, époxyde, etc.). Comme on trouve des réactions au niveau des fonctions ester telle que la réaction de transestérification.

Tableau I-1. Composition en acides gras de principales huiles végétales [32].

Huile Végétale	Composition des acides gras (%)								
	14 :00	16 :00	18 :00	20 :00	22 :00	24 :00	18 :1	18 :2	18 :3
Maïs	0	12	2	<i>traces</i>	0	0	25	60	<i>Traces</i>
Coton	0	28	1	0	0	0	13	58	0
Lin	0	5	2	0	0	0	20	18	55
Arachide	0,1	11,1	2,4	1,3	3	1,2	48	32	1
Colza	<i>traces</i>	3,7	1,2	0	0	0	64	22	8
Soja	<i>traces</i>	12	3,9	0	0	0	23	55	6
Tournesol	0	6	3	0	0	0	17	74	0

I-11-2. Epoxydation des insaturations des huiles végétales.

La méthode la plus utilisée pour époxyder une double liaison est d'utiliser un peracide formé *in situ*, généralement du peroxyde d'hydrogène (l'eau oxygénée), en présence d'un acide carboxylique (acide formique ou acétique) (Schéma I-2.) [34]. Les acides minéraux tels que l'acide phosphorique (H_3PO_3) ou l'acide sulfurique (H_2SO_4) sont utilisés comme catalyseurs mais leur utilisation entraîne des réactions parasites non désirées comme l'ouverture de l'époxyde durant la réaction [35], Il est aussi possible d'utiliser des peracides beaucoup plus réactifs et efficaces à température ambiante, permettant ainsi de diminuer l'ouverture précoce des fonctions époxyde. Il y a d'autres méthodes d'époxydation utilisent des catalyseurs hétérogènes comme les résines échangeuses d'ions ou la catalyse enzymatique [36]. L'époxydation est effectuée dans les conditions normales, pour éviter l'apparition de réactions non désirées (parasites). Une étude de l'optimisation des conditions opératoires, réalisée par Petrovic et ses collaborateurs [37], où ils constatent que la transformation des doubles liaisons en époxydes peut atteindre 90% quand la température de la réaction est au voisinage de 50°C dans le toluène.

Les taux de conversion des doubles liaisons en époxydes peuvent atteindre 100 % [33]. Il est également possible d'utiliser les micro-ondes pour l'époxydation des acides gras. Ce procédé très intéressant, permet l'obtention des dérivés époxydés avec des rendements supérieurs à 90% avec un temps de réaction n'excédant pas 5 minutes [38].

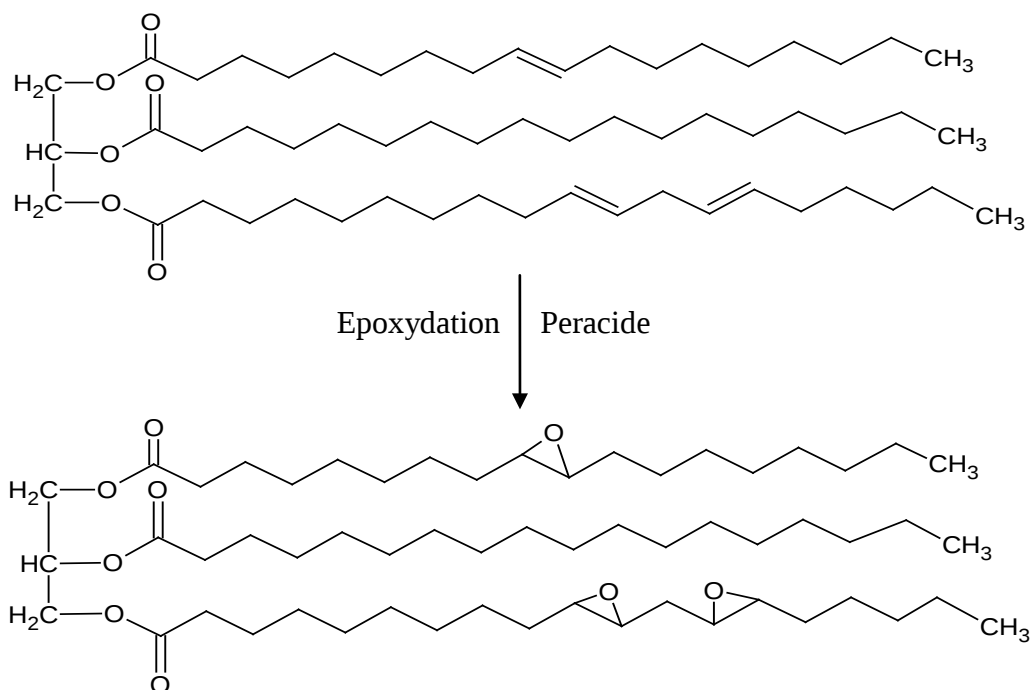


Schéma I- 2.Epoxydation des insaturations d'un triglycéride

La réaction la plus courante sur les huiles végétales est l'ouverture de la fonction époxyde par des composés nucléophiles. L'attaque nucléophile se fait sur l'époxyde, dans un milieu acide. Les ouvertures de cycles époxydes sont schématisées dans le schéma I-3.

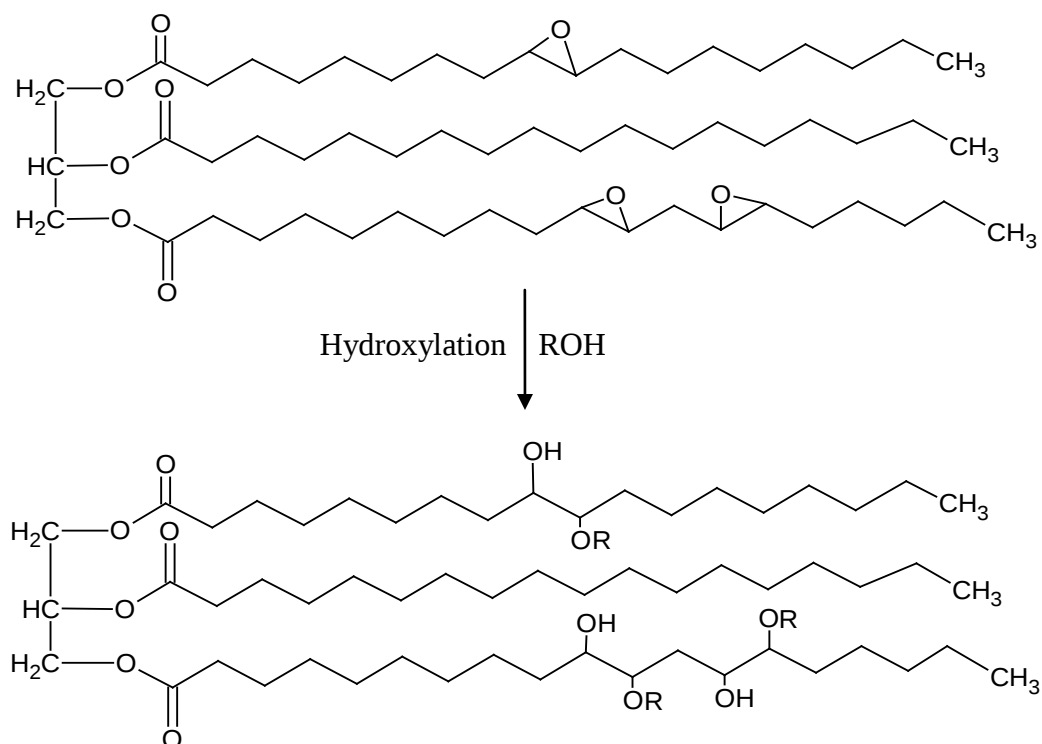


Schéma I-3. Les ouvertures des fonctions époxyde.

I-11-3. Transestérification des huiles végétales

La transestérification des fonctions ester des huiles végétales est une réaction généralement utilisée pour la synthèse de précurseurs comme les oléates de méthyle, pour la modification des triglycérides ou la production de biodiesel [32]. Cette réaction a été l'objet de grands travaux de recherches à cause des diverses utilisations de leurs produits qui entrent dans la synthèse des polyesters dans l'industrie des polymères [39], la fabrication des intermédiaires pour la fabrication des produits pharmaceutiques [40], le durcissement des résines pour la fabrication de peintures, et dans la production du biodiesel pour remplacer le diesel classique de sources fossiles.

La réaction de transestérification se déroule en trois étapes consécutives (Schéma I-4) :

La première étape est la transformation des triglycérides (TG) en diglycérides (DG) ; suivie de la conversion des diglycérides en deuxième étape et en monoglycérides (MG) comme dernière étape, et à la fin de chaque étape une molécule d'esters d'acide gras (ester d'alkyl) est formée [41].

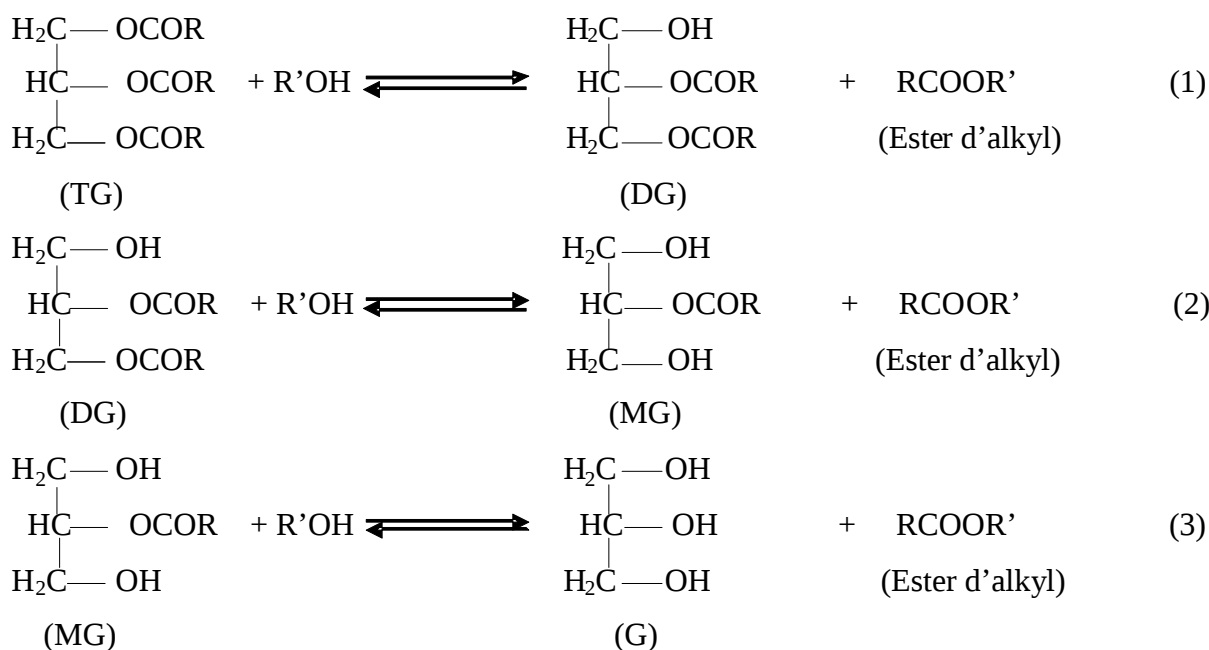


Schéma I-4. Les étapes successives de la réaction de transestérification d'un triglycéride.

La réaction est équilibrée chimiquement. Les vitesses de réaction dans les étapes (1) et (2) sont plus grandes que celle dans la dernière étape car les fonctions ester primaires sont transestérifiées en premier [40].

Le mécanisme de la réaction de transestérification (Schéma I-5) [33] dépend de la nature du catalyseur utilisé (acide ou basique), le catalyseur basique est plus préféré parce qu'il est très rapide et les réactions sont complètes [42].



Cette réaction comporte trois phases successives : phase d'addition où un carbanion intermédiaire a été formé à travers l'attaque nucléophile du carbonyle (du triglycéride) par l'anion alcoolate. Puis, la phase d'élimination où il y a un départ nucléofuge lors du rabattement du doublet de l'oxygène. L'alcoolate est régénéré dès qu'une fonction alcoolique du glycérol apparaît. La troisième phase (mono donne l'ester) semble être le stade déterminant de la réaction car les monoglycérides sont des intermédiaires plus stables que les diglycérides [43].

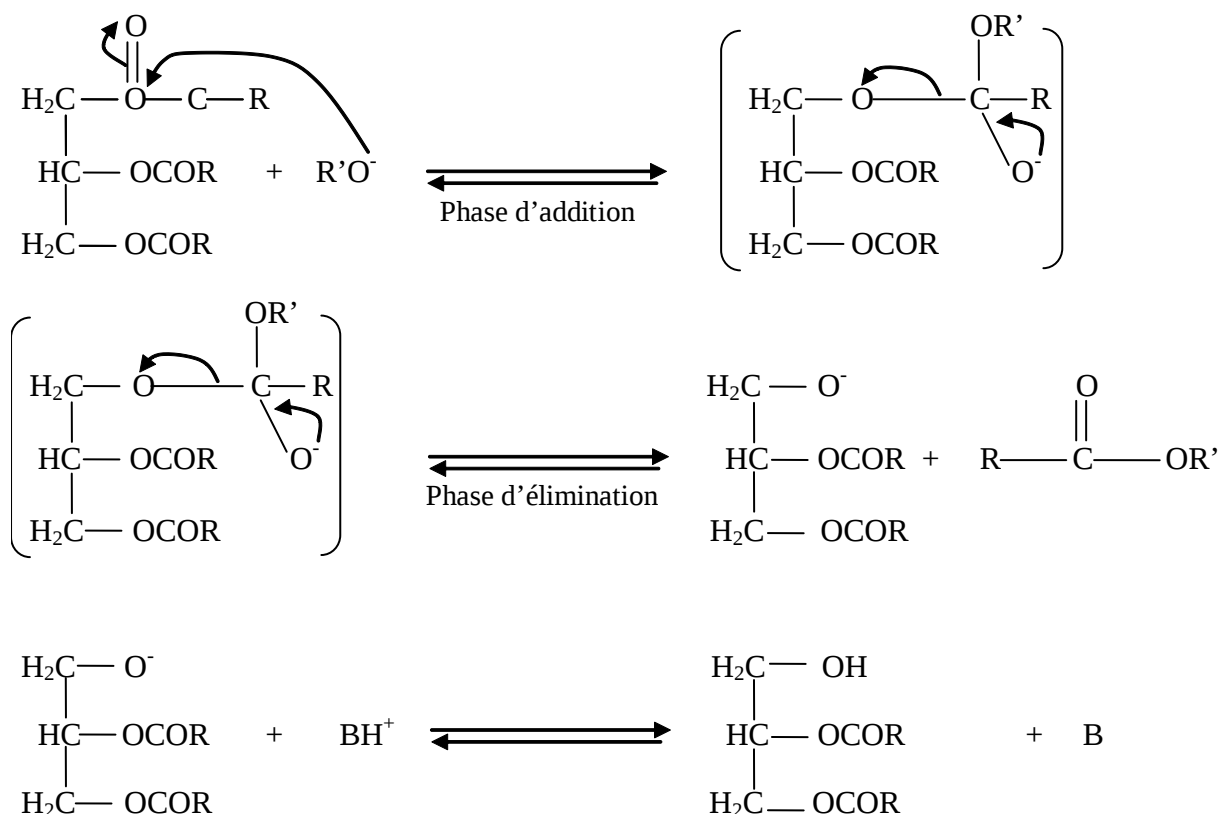


Schéma I-5. Mécanisme de la réaction de transestérification d'un triglycéride par le méthanol avec un catalyseur basique.

Le méthanol a été utilisé dans les réactions d'estérification d'acides gras ou de transestérification de triglycérides, pour son pouvoir de solvation, son faible encombrement stérique et son caractère acide par rapport aux autres alcools linéaires ou ramifiés, ainsi que pour son taux de conversion et son rendement très élevé [40].

Références Bibliographiques

- [1] Wypych, G. (2017). *Handbook of plasticizers*. Chem Tec Publishing. Third edition, Toronto.
- [2] Sears, J. K., and Darby, J.R (1982). *The Technology of Plasticizers*. John Wiley and Sons, New York.
- [3] Marcilla, A., and Beltran, M. (2004). Mechanisms of plasticizers action. *Handbook of plasticizers*, 107-120.
- [4] Verrier, P. (2005). *Plastifiants*. Ed. Techniques Ingénieur. A3 231.
- [5] Moorshead, T. C. (1962). Some thoughts on PVC plasticization. In *Advances in PVC compounding and processing* (pp. 20-31). Maclaren, London.
- [6] Flory, P. J. (1940). Viscosities of linear polyesters. An exact relationship between viscosity and chain length. *Journal of the American Chemical Society*, 62(5), 1057-1070.
- [7] Fox Jr, T. G., and Flory, P. J. (1948). Viscosity—molecular weight and viscosity—temperature relationships for polystyrene and polyisobutylene^{1,2}. *Journal of the American Chemical Society*, 70 (7), 2384-2395.
- [8] Suárez Palacios, O. Y. (2011). *Production et modélisation de glycérol-esters comme plastifiants pour le PVC* (Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Université de Nancy, France).
- [9] Titow, W. V. (2012). *PVC plastics: properties, processing, and applications*. Springer Science & Business Media.
- [10] Marcilla, A., and Garcia, J. C. (1998). Qualitative model for viscoelastic measurement during gelation and fusion of PVC plastisols. *European polymer journal*, 34(9), 1341-1348.
- [11] Prigogine, I., Bellemans, A., and Mathot, V. (1957). *The molecular theory of solutions* (Vol. 4). Amsterdam : North-Holland.
- [12] Delmas, G., Patterson, D., and Somcynsky, T. (1962). Thermodynamics of polyisobutylene–n-alkane systems. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 57(165), 79-98.
- [13] Senichev, V. Y., and Tereshatov, V. V. (2004). Theories of compatibility. *Handbook of plasticizers*. Toronto : Chem Tec Publishing, 121-50.
- [14] Mirci, L. E. (1996). Ester-type plasticizers for PVC, based on some aromatic content alcohols. 8. Global technological aspects interpretation. *Materiale plastice*, 33(3), 160-167.
- [15] Garcia, J. C., and Marcilla, A. (1998). Rheological study of the influence of the plasticizer concentration in the gelation and fusion processes of PVC plastisols. *Polymer*, 39(15), 3507-3514.

- [16] Hu, B. J., Shen, J., Fu, J. H., and Gu, L. X. (2012). Study on Dipenta erythritol Multi-acid Ester Used in Ca-Zn Composite Heat Stabilizer. *China Plastics Industry*, 4, 028.
- [17] Anderson, S. L., Grulke, E. A., De Lassus, P. T., Smith, P. B., Kocher, C. W., & Landes, B. G. (1995). A model for antiplasticization in polystyrene. *Macromolecules*, 28(8), 2944-2954.
- [18] Atek, D., Belhaneche-Bensemra, N., and Turki, M. (2010). Migration of epoxidized sunflower oil and dioctyl phthalate from rigid and plasticized poly (vinyl chloride). *International Journal of Polymeric Materials*, 59(5), 342-352.
- [19] Gamage, P. K., and Farid, A. S. (2011). Migration of novel epoxidized neem oil as plasticizer from PVC: Experimental design approach. *Journal of Applied Polymer Science*, 121(2), 823-838.
- [20] Marcilla, A., García, S., and Garcia-Quesada, J. C. (2008). Migrability of PVC plasticizers. *Polymer Testing*, 27(2), 221-233.
- [21] Messadi, D., and Djilani, S. E. (1998). Simulation mathématique du transfert du DOP à partir d'échantillons de PVC plastifié plongés dans de l'huile d'olive : Comparaison des profils calculés et expérimentaux. *European Polymer Journal*, 34(5), 815-818.
- [22] Brouillet, S., and Fugit, J. L. (2009). Solutions to reduce release behavior of plasticizers out of PVC-made equipments: binary blends of plasticizers and thermal treatment. *Polymer bulletin*, 62(6), 843-854.
- [23] Papaspyrides, C. D., and Tingas, S. G. (1998). Comparison of isopropanol and isooctane as food stimulants in plasticizer migration tests. *Food Additives & Contaminants*, 15(6), 681-689.
- [24] Howick, C. (1995). Studies of molecular interactions between PVC and plasticisers. *Plastics, Rubber & Composites Processing and Appl.*, 1(23), 53-60.
- [25] Tabb, D. L., and Koenig, J. L. (1975). Fourier transform infrared study of plasticized and unplasticized poly (vinyl chloride). *Macromolecules*, 8(6), 929-934.
- [26] Garnaik, B., and Sivaram, S. (1996). Study of Polymer– Plasticizer Interaction by ¹³C CP/MAS NMR Spectroscopy: Poly (vinyl chloride) – Bis (2-ethylhexyl) Phthalate System. *Macromolecules*, 29(1), 185-190.
- [27] Rahman, M., and Brazel, C. S. (2004). The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges. *Progress in Polymer Science*, 29(12), 1223-1248.
- [28] Saillenfait, A. M., and Laudet-Hesbert, A. (2005). Phthalates. *EMC-Toxicologie-Pathologie*, 2(1), 1-13.
- [29] Meeker, J. D., Sathyanarayana, S., and Swan, S. H. (2009). Phthalates and other additives in plastics: human exposure and associated health outcomes. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 364(1526), 2097-2113.
- [30] Daniels, P. H. (2009). A brief overview of theories of PVC plasticization and methods used to evaluate PVC-plasticizer interaction. *Journal of vinyl and additive*

technology, 15(4), 219-223.

- [31] Norby, K. K., Beltoft, V. M., Lund, P., Binderup, M. L., and Frandsen, H. L. (2012). *EFSA Panel on Food Contact Materials, Enzymes, Flavourings and Processing Aids (CEF); Scientific Opinion on Flavouring Group Evaluation 20, Revision 4 (FGE. 20Rev4): Benzyl alcohols, benzaldehydes, a related acetal, benzoic acids, and related esters from chemical groups 23 and 30*. European Food Safety Authority.
- [32] Boyer, A. (2010). *Design de nouveaux synthons dérivés de l'acide oléique : application à la synthèse de polyuréthanes* (Thèse de Doctorat, Ecole doctorale des sciences chimiques, Université de Bordeaux 1, France).
- [33] Desroches, M. (2011). *Fonctionnalisation d'huiles végétales et de leurs dérivés pour la formulation de nouveaux revêtements polyuréthanes agro-ressourcés* (Thèse de Doctorat, Ecole nationale supérieure de chimie, Montpellier, France).
- [34] Campanella, A., and Baltanás, M. A. (2006). Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils in liquid-liquid heterogeneous reaction systems. *Chemical Engineering Journal*, 118(3), 141-152.
- [35] Petrović, Z. S., Zlatanić, A., Lava, C. C., and Sinadinović-Fišer, S. (2002). Epoxidation of soybean oil in toluene with peroxoacetic and peroxoformic acids—kinetics and side reactions. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 104(5), 293-299.
- [36] Goud, V. V., Patwardhan, A. V., and Pradhan, N. C. (2007). Kinetics of in situ epoxidation of natural unsaturated triglycerides catalyzed by acidic ion exchange resin. *Industrial & engineering chemistry research*, 46(10), 3078-3085.
- [37] Vlček, T., and Petrović, Z. S. (2006). Optimization of the chemo enzymatic epoxidation of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 83(3), 247-252.
- [38] Jie, M. S. L. K., and Yan-Kit, C. (1988). The use of a microwave oven in the chemical transformation of long chain fatty acid esters. *Lipids*, 23(4), 367-369.
- [39] Meyer, U., and Hoelderich, W. F. (1999). Transesterification of methyl benzoate and dimethyl terephthalate with ethylene glycol over basic zeolites. *Applied Catalysis A : General*, 178(2), 159-166.
- [40] Barrault, J., Pouilloux, Y., Clacens, J. M., Vanhove, C., and Bancquart, S. (2002). Catalysis and fine chemistry. *Catalysis Today*, 75(1), 177-181.
- [41] Richard, R. (2011). *Transestérification éthanolique d'huile végétale dans des microréacteurs: transposition du batch au continu* (Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, Université de Toulouse, France).
- [42] Freedman, B. E. H. P., Pryde, E. H., and Mounts, T. L. (1984). Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 61(10), 1638-1643.
- [43] Demirbas, A. (2009). Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy conversion and management*, 50(1), 14-34.

Chapitre II

Travaux de Recherche

Travaux récents sur les nouveaux plastifiants du PVC

Durant ces dernières années, plusieurs travaux de recherche [1-16] ont été effectués pour contribuer à synthétiser et développer des plastifiants issus de ressources renouvelables, tels que les dérivés des acides gras des huiles végétales, qui peuvent être utilisés comme alternatifs des plastifiants classiques issus des ressources fossiles qui sont toxiques pour l'être humain et polluants pour l'environnement, comme ceux à base de phtalates,

Parmi ces travaux, nous avons pu regrouper les plus récents et intéressants pour notre objectif, et cela comme suit :

Les études de G. S. Sudha *et al.* [1] ont montré que, l'huile de ricin (CO) a été modifiée par un procédé d'époxydation, de transestérification et d'acrylation. L'époxydation a été réalisée *In situ* dans l'acide acétique et le peroxyde d'hydrogène en présence du Seralite SRC-120 comme catalyseur pour l'obtention de l'huile de ricin époxydée (ECO) (Schéma II-1). L'huile de ricin époxydée transestérifiée (TECO) a été synthétisée à partir de la réaction du méthanol en présence d'un catalyseur du type méthoxyde de sodium, comme il est représenté dans le Schéma II-2.

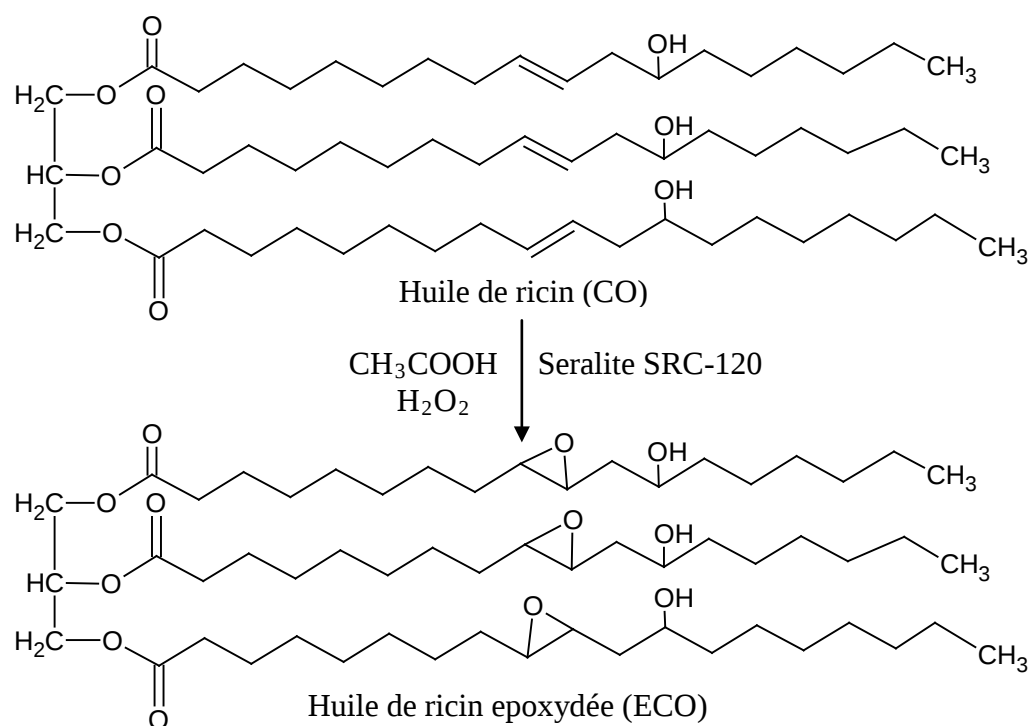


Schéma II-1. Représentation de la réaction d'époxydation de l'huile de ricin (ECO).

L'huile de ricin époxydée acrylée (AECO) a été synthétisée à partir de la réaction de l'huile de ricin époxydée (ECO) avec de l'acide acrylique contenant de l'hydroquinone. Les structures chimiques des huiles de ricin (CO) modifiées ont été analysées par FTIR et par RMN ^1H .

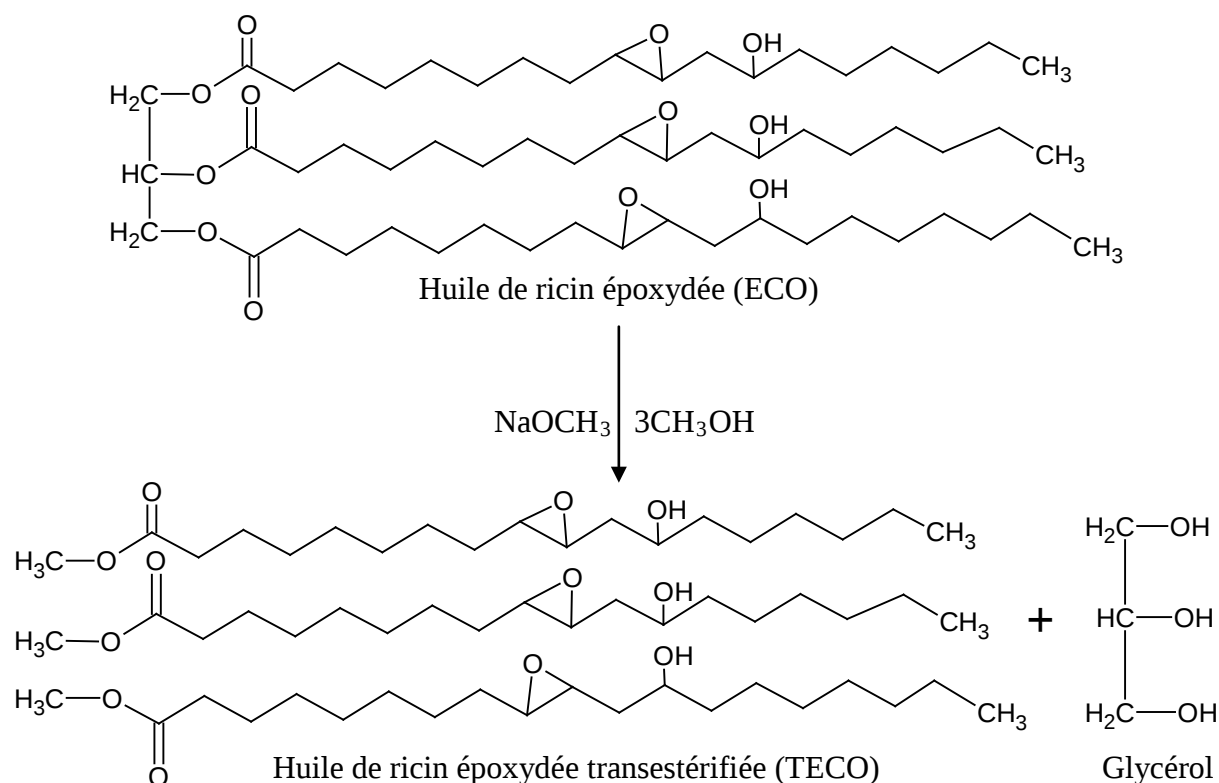


Schéma II-2. Représentation de la réaction de transestérification de l'huile de ricin époxydée.

Amanda Stuart *et al.* [2] ont étudié la plastification du PVC par l'utilisation d'une série de plastifiants à base de succinates tels que le di-octyle de succinate (DOS), le di-hexyle succinate (DHS), le di-butyle succinate (DBS) et le di-éthyle succinate (DES) pour remplacer le di-2-éthylhexyle phthalate (DEHP). Ces nouveaux plastifiants ont été mélangés avec le PVC. Ils ont trouvé que l'interaction de l'ester carbonyle du plastifiant avec le PVC montre un déplacement moyen du pic de l'énergie d'absorption du carbonyle de 5 cm^{-1} . Les températures de transition vitreuse (T_g) ont été mesurées par la DSC et par la DMTA. Les valeurs de T_g des échantillons plastifiés à faible pourcentage massique de DOS et DHS sont significativement inférieures à celle de l'échantillon plastifié par DEHP. D'autre part, les formulations à base de PVC plastifié par DBS ou DES ont montré presque les mêmes valeurs de T_g que celui du PVC plastifié par DEHP.

Mariana Altenhofen da Silva *et al.* [3] ont synthétisé un plastifiant naturel par l'estérification des acides gras de riz et les polyols. Ils ont utilisé le produit résultant comme un plastifiant dans les films de PVC et dans les films de latex de caoutchouc naturel (5% en masse). Les propriétés mécaniques des films, ainsi que les tests de migration et d'exsudation du plastifiant, ont été réalisés afin d'évaluer l'efficacité de la plastification du PVC. La microscopie optique (OM), la DRX, la FTIR, l'ATG et la DSC, ont été utilisées pour caractériser le polymère rigide et plastifié. Les essais mécaniques ont indiqué que l'addition du plastifiant naturel a entraîné une augmentation de l'allongement à la rupture et une diminution conséquente de la contrainte à la traction des films. L'effet plastifiant induit par le plastifiant naturel a également été confirmé par un changement de la température de transition vitreuse (T_g) vers des températures plus basses dans les films plastifiés comme le montre la figure ci-dessous (Figure II-1.).

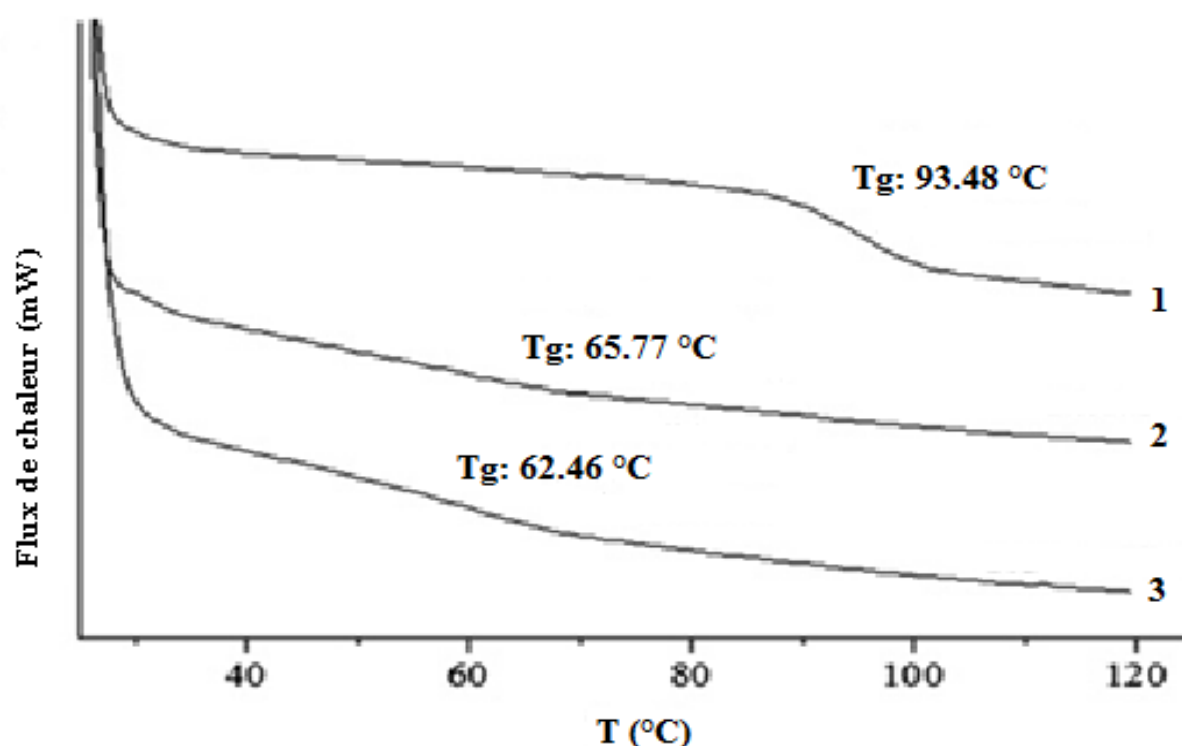


Figure II-1. Courbes DSC des films du : 1- PVC rigide, 2- PVC plastifié par un plastifiant naturel et 3- PVC plastifié par un plastifiant naturel mélangé avec l'épichlorohydrine [3].

Leda Coltro *et al.* [4] ont étudié la performance des films extensibles de PVC plastifiés par des plastifiants de ressources renouvelables et non renouvelables, destinés pour l'emballage.

A cet effet, plusieurs films ont été préparés, le premier étant la référence, a été préparé avec le di-2-éthylhexyle adipate (DEHA) et l'huile de soja époxydée (ESBO), le second a été préparé avec l'acétylcitrate de tributyle (ATBC) et le polyadipate, le troisième sous forme de mélanges d'acétates de glycérine et d'esters d'acide acétique de mono- et di- glycérides d'acides gras, et le dernier avec un autre plastifiant utilisé dans les applications de jouets et de garde d'enfants à base de di-2-éthylehexyle-1,4-benzene dicarboxylate (DEHT). Ces films ont été caractérisés par les différentes techniques à savoir : la dureté, la contrainte et l'allongement à la rupture et la spectroscopie infrarouge. L'étude a montré que tous les plastifiants ont amélioré les propriétés mécaniques des films de PVC avec différents degrés, ce qui favorise l'utilisation de ces plastifiants dans des applications d'emballage. Néanmoins, les plastifiants à base de mélanges des dérivés des huiles végétales, ont montré de meilleures performances mécaniques par rapport au DEHA.

B. L. Shah et V. V. Shertukde [5] ont suivi les effets de trois différents plastifiants et leurs mélanges avec le di-2-éthylehexyle phtalate (DEHP) sur la stabilité thermique, l'inflammabilité, les propriétés mécaniques, électriques et la migration des formulations du PVC étudiées. Les différents plastifiants utilisés étaient le DEHP, le butyle-benzyle phtalate (BBP), l'isodécyle di-phényle phosphate (IDDP), et polybutylène adipate (PBA) à des taux allant jusqu'à 40 pcr. Ces études ont montré que la mise en œuvre et la plasticité du polymère étaient améliorées par l'incorporation du BBP. L'augmentation du contenu d'IDDP a amélioré les propriétés électriques et l'inflammabilité, alors que les compositions avec PBA présentent les meilleures résistances à la migration.

L'équipe de W. Waskitoaji [6] a consacré son travail à la synthèse d'un ester à base de l'huile de palmier (PO) par l'estérification de l'acide oléique de l'huile de palmier par l'alcool (1,4-butanediol, iso-butanol et 2-éthyle hexanol) en utilisant de l'acide sulfurique comme catalyseur. Les effets des paramètres de réaction d'estérification ont été étudiés en variant la température, le temps de la réaction et la quantité du catalyseur. Les conversions de l'acide oléique en esters ont été déterminées. Les produits obtenus ont été caractérisés par l'indice d'acide, l'indice d'iode, l'indice d'estérification, la densité et la viscosité. L'analyse du groupe fonctionnel a également été réalisée en utilisant la spectroscopie FTIR et la résonance RMN-¹H. Ces composés esters ont été utilisés comme plastifiants secondaires dans le PVC. Les échantillons du PVC ont été formulés en utilisant le plastifiant commercial et couramment utilisé (DEHP) et les plastifiants secondaires à base d'huile de palmier. Les effets d'addition de ces plastifiants secondaires sur les films du PVC ont été analysés par la mesure du module

d'élasticité et l'allongement à la rupture. Cette équipe a conclu que l'isobutyle oléate peut substituer le DEHP à 80% du plastifiant total.

C. Bueno-Ferrer et ses collaborateurs [7] ont plaidé contre l'utilisation de phtalates dans des formulations plastifiées de poly (chlorure de vinyle) à cause de leur toxicité potentielle et leur forte migration vers des denrées alimentaires. Ils ont trouvé que les phtalates peuvent être remplacés par d'autres plastifiants non nocifs pour la santé et non polluants pour l'environnement, tels que l'huile de soja époxydée (ESBO), qui a également été un stabilisant efficace pour le PVC, contribuant à prévenir la dégradation thermique pendant la mise en œuvre. Les formulations à base de PVC avec différentes quantités de l'ESBO (de 30 à 50% en poids) ont été complètement caractérisées, ce qui présente une bonne compatibilité et une nette augmentation de la stabilité thermique. Une évaluation de l'utilisation de l'ESBO pour la stabilisation du PVC dans les couvercles commerciaux a été effectuée par l'utilisation de l'analyse thermogravimétrique. La présence de l'ESBO dans les formulations augmente significativement la température de la dégradation thermique. La stabilité thermique dépend fortement de la concentration du plastifiant, ce qui permet d'utiliser ce type de plastifiant dans les couvercles des flacons de conditionnement des aliments à haute température sans risque de dégradation.

Bhakti Mehta *et al.* [8] ont pu synthétiser un plastifiant biosourcé à partir de l'huile de ricin (CO), ce dernier possède des caractéristiques respectueuses de l'environnement, et lui permettent d'être une bonne alternative aux plastifiants à base de phtalate utilisé pour le PVC surtout dans le domaine médical. La préparation de ce plastifiant était par la réaction d'estérification en deux étapes de l'acide gras d'huile de ricin (COFA) avec l'alcool benzylique et de l'acide octanoïque en présence de catalyseur (dilaure de dibutyle étain). Le produit synthétisé (OE) a été analysé par la résonance magnétique nucléaire, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, l'indice d'acide et l'indice d'hydroxyle. L'ajout de ce nouveau produit (OE) dans le PVC comme plastifiant secondaire pour remplacer partiellement le DOP a montré une bonne résistance à la traction, un allongement proportionnel, une bonne stabilité thermique et une bonne résistance chimique en raison de la présence de longues chaînes carbonées de COFA. Cependant L'incorporation de l'OE a montré une réduction de la transparence en raison de la présence de doubles liaisons conjuguées dans la structure.

Puyou Jia *et al.* [9] ont indiqué que l'utilisation de plastifiants polymères biosourcés pourrait élargir la gamme d'applications de poly (chlorure de vinyle) plastifié (PVC-P). Dans leur étude, un nouveau bioplastifiant de polyester à base de poly (acide glutarique-glycéryl monooléate) (PGAGMO) a été synthétisé à partir d'acide glutarique (GA) et de monomère de glycéryle (OGM) par voie d'estérification directe et de polycondensation. Le plastifiant de polyester a été caractérisé par GPC, RMN ^1H et FTIR. Le comportement à l'état fondu, les propriétés thermiques et les propriétés mécaniques des mélanges de PVC ont été étudiés. Les résultats ont montré que le PGAGMO substituant les phtalates peut améliorer la stabilité thermique et réduire la température de transition vitreuse du PVC. La température de dégradation thermique (T_d) des mélanges de PVC augmente de 251,1°C à 262,7°C et la température de transition vitreuse (T_g) a diminué de 49,1°C à 40,2°C. Les mélanges de PVC plastifiés ont démontré une meilleure compatibilité. Tous les résultats ont démontré que le PGAGMO peut substituer partiellement les phtalates en tant que plastifiant potentiel du PVC.

Subbarao Kandula *et al.* [10] ont synthétisé et évalué la combinaison de divers groupes fonctionnels tels que l'époxy, l'acétoxy, méthoxy, thiirane, aziridine sur la chaîne des esters alkyliques d'acides gras de l'huile de soja. Ils l'ont utilisé comme plastifiants dans le PVC. De nombreuses procédures de synthèse telles que l'époxydation, la méthoxylation, l'acétylation, la thiiration et l'aziridation ont été utilisées pour synthétiser des esters alkyliques d'acides gras de l'huile de soja multifonctionnels. Les formulations polymériques étaient entièrement caractérisées et leurs propriétés physiques ont été déterminées. La viscosité élevée et la couleur plus foncée des dérivés de l'aziridine et du thiirane limitent leur utilisation, alors que les propriétés physiques des autres dérivés étaient acceptables. L'évaluation du plastifiant d'esters méthoxy, acétoxydes d'acide gras de l'huile de soja a démontré une bonne compatibilité avec le PVC. Les bonnes propriétés de la dureté (Shore) et de la gélification étaient comparables aux propriétés du plastifiant commercial du type di-iso-nonyl phtalate (DINP). La disponibilité et la faisabilité de synthétiser les dérivées d'esters d'acides gras de l'huile de soja, contribuent au remplacement des phtalates dans la plastification du PVC.

Zuolong Yu *et al.* [11] ont synthétisé des esters de 2,5-furane di-carboxylate (c'est-à-dire le dibutylefurane-2,5-dicarboxylate, le di-isoamyle furane-2,5-di-carboxylate et le di (2-éthyle hexyle) furane-2,5-di-carboxylate) et ont étudié leur application potentielle comme plastifiants de produits commerciaux du PVC. L'analyse par FTIR, les essais mécaniques, la microscopie électronique à balayage (MEB), la DSC, l'analyse thermomécanique dynamique (DMTA), l'ATG, et les tests de migration du plastifiant ont été utilisées pour évaluer les

propriétés globales des mélanges du PVC. Les résultats des essais de traction montrent que les mélanges présentent une anti-plastification et des comportements flexibles à 10 et à 50 pcr en PVC, respectivement. En outre, les résultats de test de flexion et le test de choc indiquent que les trois types de mélanges présentent une tendance similaire, la dureté a diminué de façon continue à mesure que la quantité de plastifiant augmente. Leur morphologie indique que tous les plastifiants ont une bonne compatibilité avec le PVC. La température de transition vitreuse résultante des plastifiants étudiés était inférieure à celle du PVC rigide, et la réduction était plus importante pour le plastifiant ayant le poids moléculaire le plus élevé. Enfin, l'ATG a révélé que la dégradation thermique des polymères mélangés s'est produite en trois étapes et que tous les mélanges étaient stables jusqu'à 180°C. Mais les plastifiants ont migré plus facilement à partir des mélanges. Par conséquent, la dérivée biosourcée de l'acide 2,5-furane di-carboxylique a un effet potentiel comme plastifiant du PVC.

L'équipe de Yuanhui Ou [12] a travaillé sur les esters d'acide dicarboxylique du cyclohexane qui sont des plastifiants non toxiques et non polluants pour l'environnement et ont des performances similaires avec ceux à base de phtalates qui présentent une toxicité potentielle pour la santé humaine. Dans ses travaux, le di-carboxylate de di (2-éthylehexyle)-1,2-cyclohexane (DEHCH) a été synthétisé par estérification de l'anhydride hexa hydro phtalique (HHPA) par l'isooctanol par l'utilisation de l'acide sulfurique concentré en tant que catalyseur. Les effets des paramètres de la réaction sur l'estérification ont été étudiés en suivant l'effet de la température, le temps de la réaction, le rapport molaire de l'isooctanol à HHPA et la teneur en catalyseur. Les conversions de HHPA en esters ont été déterminées. L'analyse du groupe fonctionnel a été réalisée en utilisant l'IRTF et la RMN-1H. Les composés de PVC après addition du plastifiant synthétisé DEHCH, ont présenté une performance plastifiante similaire avec DEHP et DINCH. Comme étude comparative des résultats des propriétés mécaniques, de la transparence et des essais de volatilisation et de la migration obtenus pour les composés de PVC plastifiés. Le DEHCH peut également être considéré comme un plastifiant alternatif du DEHP.

Lindström et Hakkarainen [13-14] ont tenté d'améliorer des plastifiants à base de poly (butylene adipate) (PBA), en introduisant différents degrés de ramification et différents groupes terminaux. Ils ont trouvé que le PBA ramifié présente une meilleure efficacité plastifiante et une meilleure résistance à la migration que le PBA linéaire ou fortement ramifié. Dans cette étude, les alcools acycliques utilisés pour la synthèse des PBA sont remplacés par l'isosorbide cyclique et l'oligo d'isosorbide adipate (OSA), l'oligo (isosorbide

suberate) (OSS) et l'isosorbide di hexanoate (SDH) qui ont été synthétisés [15]. A titre d'exemple, la structure de l'OSS est représentée par le schéma II-3. Ces esters d'isosorbide ont ensuite été évalués en tant qu'alternative de ressources renouvelables aux plastifiants traditionnels à base de phtalate. La structure de ces plastifiants synthétisés a été confirmée par RMN et le poids moléculaire a été déterminé par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). Les plastifiants mélangés avec le PVC montrent une bonne miscibilité. Les propriétés thermiques des mélanges ont été évaluées par FTIR et DSC et corrélées aux propriétés mécaniques. Les mélanges plastifiés avec SDH présentent un comportement similaire à celui des mélanges contenant la même quantité de plastifiant phtalate traditionnel. Dans le cas des films de PVC plastifiés avec des plastifiants oligomères, les mélanges PVC/OSS ont des propriétés légèrement meilleures que les mélanges de PVC/OSA. Tous les plastifiants d'isosorbide synthétisés peuvent avoir un potentiel en tant que plastifiants alternatifs du PVC.

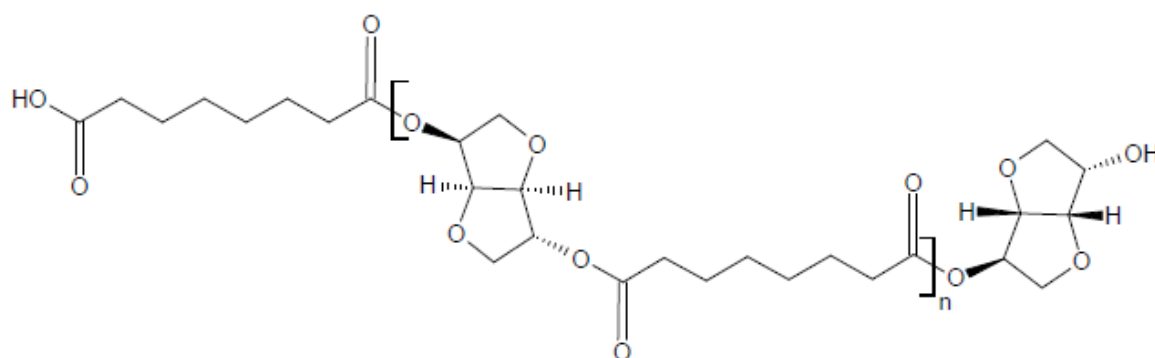


Schéma II-3. Structure chimique d'oligo (isosorbide suberate) (OSS).

Alfredo Carbonell-Verdu et son équipe [16] ont étudié l'utilisation de l'huile de grain de coton époxydée comme plastifiant pour le poly (chlorure de vinyle). La teneur en plastifiant a été fixée à 70 pcr dans les conditions optimales de traitement isotherme de température qui ont été comprise entre 160 et 220°C avec des temps variables de 7,5 à 17,5 min. L'influence des conditions de traitement sur les performances globales des plastisols a été suivie par l'évolution des propriétés mécaniques (essai de traction avec mesures de la contrainte, l'allongement à la rupture et le module d'élasticité), le changement de couleur, le changement de surface des échantillons fracturés par microscopie électronique (MEB), les transitions thermiques par calorimétrie différentielle à balayage, et la migration dans le n-hexane. Les caractéristiques mécaniques optimales des plastisols traités sont obtenues pour des températures de traitement dans la plage de 190-220°C.

Références Bibliographiques

- [1] Sudha, G. S., Kalita, H., Mohanty, S., and Nayak, S. K. (2017). Castor Oil Modified by Epoxidation, Transesterification and Acrylation Process: Spectroscopic Characteristics. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 22(6), 519-525.
- [2] Stuart, A., McCallum, M. M., Fan, D., LeCaptain, D. J., Lee, C. Y., and Mohanty, D. K. (2010). Poly (vinyl chloride) plasticized with succinate esters: synthesis and characterization. *Polymer bulletin*, 65(6), 589-598.
- [3] Da Silva, M. A., Vieira, M. G. A., Maçumoto, A. C. G., and Beppu, M. M. (2011). Polyvinylchloride (PVC) and natural rubber films plasticized with a natural polymeric plasticizer obtained through polyesterification of rice fatty acid. *Polymer Testing*, 30 (5), 478-484.
- [4] Coltro, L., Pitta, J. B., and Madaleno, E. (2013). Performance evaluation of new plasticizers for stretch PVC films. *Polymer Testing*, 32(2), 272-278.
- [5] Shah, B. L., and Shertukde, V. V. (2003). Effect of plasticizers on mechanical, electrical, permanence, and thermal properties of poly (vinyl chloride). *Journal of applied polymer science*, 90(12), 3278-3284.
- [6] Waskitoaji, W., Triwulandari, E., and Haryono, A. (2012). Synthesis of plasticizers derived from palm oil and their application in polyvinyl chloride. *Procedia Chemistry*, 4, 313-321.
- [7] Bueno-Ferrer, C., Garrigós, M. C., and Jiménez, A. (2010). Characterization and thermal stability of poly (vinyl chloride) plasticized with epoxidized soybean oil for food packaging. *Polymer Degradation and Stability*, 95(11), 2207-2212.
- [8] Bhakti, M., Mukesh, K., and Jitesh, M. (2014) Bio-based co- plasticizer for PVC in addition with epoxidised soyabean oil to replace phthalates. *Journal of Engineering and Technology*, 3 (4), 20-30.
- [9] Jia, P., Bo, C., Hu, L., Zhang, M., and Zhou, Y. (2016). Synthesis of a novel polyester plasticizer based on glyceryl monooleate and its application in poly (vinyl chloride). *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 22(4), 514-519.
- [10] Kandula, S., Stolp, L., Grass, M., Woldt, B., and Kodali, D. (2017). Functionalization of soy fatty acid alkyl esters as bioplasticizers. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 23(2), 93-105.
- [11] Yu, Z., Zhou, J., Zhang, J., Huang, K., Cao, F., and Wei, P. (2014). Evaluating effects of biobased 2, 5-furandicarboxylate esters as plasticizers on the thermal and mechanical properties of poly (vinyl chloride). *Journal of Applied Polymer Science*, 131(20), 40938 (1-10).

- [12] Ou, Y., Ding, X., and Zhang, L. (2014). Synthesis and application of an alternative plasticizer Di (2-Ethylhexyl) -1, 2-cyclohexane di carboxylate. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(2), 39763 (1-5).
- [13] Lindström, A., and Hakkarainen, M. (2007). Migration resistant polymeric plasticizer for poly (vinyl chloride). *Journal of applied polymer science*, 104(4), 2458-2467.
- [14] Lindström, A., and Hakkarainen, M. (2006). Environmentally friendly plasticizers for poly (vinyl chloride)—Improved mechanical properties and compatibility by using branched poly (butylene adipate) as a polymeric plasticizer. *Journal of applied polymer science*, 100(3), 2180-2188.
- [15] Yin, B., and Hakkarainen, M. (2011). Oligomeric isosorbide esters as alternative renewable resource plasticizers for PVC. *Journal of Applied Polymer Science*, 119(4), 2400-2407.
- [16] Carbonell-Verdu, A., Garcia-Sanoguera, D., Jordá-Vilaplana, A., Sanchez-Nacher, L., and Balart, R. (2016). A new biobased plasticizer for poly (vinyl chloride) based on epoxidized cottonseed oil. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(27), 43642 (1-10).

Chapitre III

Méthodologie Expérimentale

III. Méthodologie Expérimentale

III-1. Produits chimiques utilisés

III-1-1. La résine

Le poly (chlorure de vinyle) (PVC) utilisé dans de cette étude est le PVC SE 950, fabriqué par l'entreprise SHINTECH (Houston, USA). C'est un thermoplastique, obtenu par polymérisation en suspension. Les caractéristiques essentielles sont répertoriées dans le tableau III-1.

Tableau III-1. Caractéristiques essentielles du poly (chlorure de vinyle) (SE 950)

Caractéristique	Unité	Spécification	Méthode de mesure
Aspect	-	Poudre blanche	-
Valeur K	-	65 - 67	-
Degré de Polymérisation	-	970 - 1070	-
Viscosité propre	Cs	0,89 - 1,95	ASTM D – 1243-58T
Matière Volatile	%	0,2	-
Densité apparente	g/ml	0,5 - 0,54	ASTM D-1895-67
Granulométrie 63 ; 230	%	95 ; 0,3	-
Yeux de poisson	Nbr	20	MTC
Résistivité cubique	S/ cm ³	3,5 ,10 ¹³	MTC
Temps d'absorption	Seconde	60	MTC
Stabilité à la chaleur	Min.	65	ISO – R – 182
Impuretés	%	5	-
Teneur en cendres	%	0,03	-

III-1-2. Les additifs.

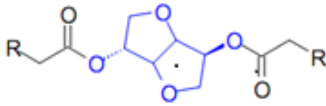
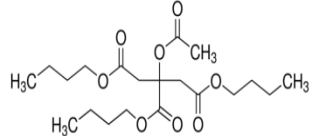
Trois types d'additifs sont utilisés à savoir : Les plastifiants, les stabilisants et les lubrifiants.

Le diesters d'isosorbide (DEI) (POLYSORB® ID 37) est un produit fourni de la Direction Recherche Innovation Développement de la société Roquette, France. Ce nouveau produit, issu en totalité de matières premières renouvelables est considéré comme une alternative «verte» aux plastifiants traditionnels, tels les phtalates, et est notamment destiné à la fabrication du PVC souple. Les études scientifiques réalisées prouvent que le

POLYSORB® ID 37 ne présente aucune toxicité pour la santé humaine et l'environnement et qu'il peut être utilisé en toute sécurité.

L'acétylcitrate de tributyle (ATBC) est un liquide incolore soluble dans les solvants organiques. Il est préparé par acétylation du tributyle citrate, où il est utilisé comme plastifiant en tant qu'un remplaçant potentiel du DEHP et du DINP [1]. On le trouve dans le vernis à ongles et d'autres produits cosmétiques.

Tableau III-2. Additifs utilisés pour la réalisation des mélanges étudiés.

Produit	Nature	Formule chimique	Aspect	Producteur
Stabilisant thermique	Stéarate de calcium/zinc	$C_{17}H_{35}COOCa/$ $C_{17}H_{35}COOZn$	Poudre blanche	Betaquimica, Espagne
Lubrifiant	Acide stéarique	$CH_3-(CH_2)_{16}-COOH$	Ecailles blanches	Henkel, Allemagne
Plastifiant	Di-2-ethylehexyle phtalate (DEHP)	$C_6H_4[COO(CH_2)_7CH_3]_2$	Liquide huileux limpide	Plastimed, Tunisie
Bio-Plastifiant Primaire	Diesters d'isosorbide (DEI)		Liquide huileux limpide	Roquette Frères, France
Bio-Plastifiant Primaire	Acétylcitrate de tributyle (ATBC)		Liquide huileux incolore	Sigma Aldrich, USA
Huile de tournesol Commerciale	Huile de tournesol commerciale (100% tournesol)	$\begin{array}{c} R_1-OCO-CH_2 \\ \\ R_2-OCO-CH \\ \\ R_3-OCO-CH_2 \end{array}$	Liquide huileux jaune	CEVITAL Algérie
Bio-Plastifiant Secondaire	Huile de tournesol époxydée (HTE)	Voir Schéma IV-1	Liquide visqueux jaune clair	Laboratoire (LMPMP)
Bio-Plastifiant Secondaire	L'ester méthylique de l'huile de tournesol époxydée (EMHTE)	Voir Schéma IV-1	Liquide huileux faiblement coloré	Laboratoire (LMPMP)

III-2. Epoxydation de l'huile de tournesol

L'huile de tournesol (HT) et l'acide formique ont été introduits dans un ballon tri-col de 250 mL, équipé d'un agitateur magnétique, un reflux condensateur et un thermocouple. Le ballon a été immergé dans un bain d'huile diathermique et chauffé à 55°C. Pour commencer l'époxydation, le peroxyde d'hydrogène (30%) a été alors ajouté goutte-à-goutte dans le mélange pendant les 30 premières minutes de la réaction. Le rapport molaire des doubles liaisons de carbone de l'HT au peroxyde d'hydrogène ($C=C : H_2O_2$) est 1/1,5. Après que l'alimentation du H_2O_2 ait été accomplie, la réaction a continué à une vitesse d'agitation de 700 tr/min en gardant la température à 55°C pendant deux heures. Le produit de la réaction a été refroidi et décanté pour la séparation des composés organiques solubles (huile époxydée) de la phase hydrosoluble. L'huile de tournesol époxydée (HTE) a été alors lavée avec de l'eau chaude pour enlever les contaminants résiduels. L'éther di éthylique a été utilisé pour améliorer la séparation de l'eau [2]. La couche organique lavée a été également séchée avec la centrifugation pour enlever les traces d'eau dans l'huile de tournesol époxydée. La quantification de la fonction époxyde (indice d'oxyrane) a été déterminée en utilisant la méthode du Cd 9-57 de l'AOCS [3].



Figure III-1. Montage expérimental de l'époxydation de l'huile de tournesol commerciale.

III-3. Transestérification de l'huile de tournesol époxydée

La réaction a été réalisée dans un erlenmeyer de 250 ml. L'huile de tournesol époxydée (100 ml) a été versée. Le catalyseur méthoxide de sodium (1g) a été dissous dans 22 ml de méthanol puis ajouté à l'huile de tournesol époxydée [4]. Le mélange a été chauffé à l'aide d'une plaque chauffante à 50°C avec une vitesse d'agitation de 700 tr/min. La réaction a été arrêtée après 2 heures et le mélange de la réaction a été transféré à un entonnoir

séparateur pour récupérer les produits. L'indice d'oxyrane est mesuré pour confirmer la non ouverture du cycle époxyde.

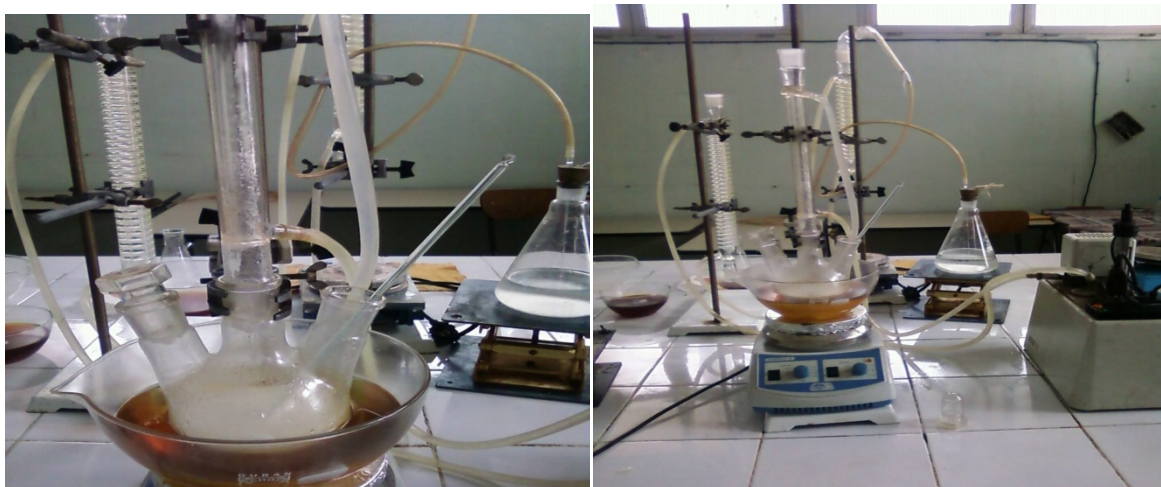


Figure III-2. Montage expérimental de la transestérification de l'huile de tournesol époxydée.

III-4. Calcul de l'indice d'oxyrane

L'indice d'oxyrane de l'huile de tournesol époxydée a été mesuré selon la norme (AOCS Cd 9-57) [3]. Dans une burette graduée, contenant du HBr et un erlenmeyer fermé contenant 10 ml d'acide acétique et entre 0,3 - 0,4 g de l'HTE, auquel on ajoute 3 gouttes de l'indicateur violet, puis on titre par le HBr goutte à goutte en agitant le mélange jusqu'à obtention d'une couleur bleu verte, ensuite on mesure le volume consommé.

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

$$\text{Indice d'oxyrane (\%)} = N \cdot 1,6 \cdot (V_f - V_i) / m$$

N : normalité du HBr (égale à 0,15N).

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

m : la masse de l'HTE utilisée en grammes.

III-5. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les échantillons ont été identifiés en utilisant la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode ATR (Attenuated Total Reflectance), avec un Thermo Spectromètre Nicolet 680 (Scientifique Thermo, Etats-Unis) équipé d'une cellule en cristal de diamant, Angle 45°. Les spectres ont été acquis dans la gamme de 4000-500 cm^{-1} à une résolution de 4 cm^{-1} et le signal a été ramené à une moyenne plus de 32 balayages. Les spectres ont été obtenus directement par le logiciel de l'appareil (Omnic).

III-6. Préparation et caractérisation des films

III-6-1. Préparation des mélanges

La préparation des mélanges a été faite dans un mélangeur à deux cylindres de type Rodolfo Comero Arsizo à 160°C pendant 10 minutes. La résine du PVC et les additifs (les plastifiants, le stabilisant et le lubrifiant) ont été manuellement mélangés dans des récipients, puis introduits dans le mélangeur jusqu'à l'homogénéisation totale de la résine, pour obtenir ainsi des feuilles, qui sont refroidies à l'air libre.

III-6-2. Formulations réalisées

Le tableau III-3 regroupe les différentes formulations réalisées dans lesquelles les teneurs en additifs ont été maintenues constantes :

- 100 g de la résine PVC.
- 1g pour le lubrifiant qui est l'acide stéarique (AS).
- 2 g pour le stabilisant thermique qui est les stéarates de Calcium/Zinc.
- 60 g pour le système plastifiant contient le DEI, l'ATBC, le HTE et/ou l'EMHTE.

Les différentes formulations plastifiées sont obtenues soient en présence de plastifiant seul, DEI ou ATBC soit avec leurs combinaisons binaires avec l'HTE et l'EMHTE, plus une formulation de référence qui contient le DEHP comme plastifiant.

III-6-3. Test de coloration

Dans une étuve munie d'un ventilateur on met les échantillons sous forme circulaire (1,9 cm de diamètre) à $177^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ et on fait des prélèvements à 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 80, 100, 130, 160 et 200 min. On mesure le degré de coloration (C) de chaque échantillon en utilisant l'échelle de SYNZERO de 1 à 10, comme il a été reporté par Ockay et al [5].

III-6-4. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une technique qui permet de suivre la variation de masse de l'échantillon résultant des changements physico-chimique du matériau comme l'oxydation ou la décomposition en fonction de température ou en fonction de temps. L'échantillon en mode dynamique où la température augmente avec une vitesse constante (rampe de température), ou en mode isotherme où la température est fixe (température maintenue constante) sous atmosphère inerte (N_2) ou oxydante (O_2) [6].

Tableau III-3. Compositions des formulations réalisées

Matériaux (pcr)	N° des formulations réalisées																			
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
PVC	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Ca/Zn	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
AS	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
DEI	-	60	50	40	30	20	10	00	50	40	30	-	-	-	50	40	30	-	-	-
ATBC	-	00	10	20	30	40	50	60	-	-	-	50	40	30	-	-	-	50	40	30
HTE	-	-	-	-	-	-	-	-	10	20	30	10	20	30	-	-	-	-	-	-
EMHTE	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	20	30	10	20	30
DEHP	60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

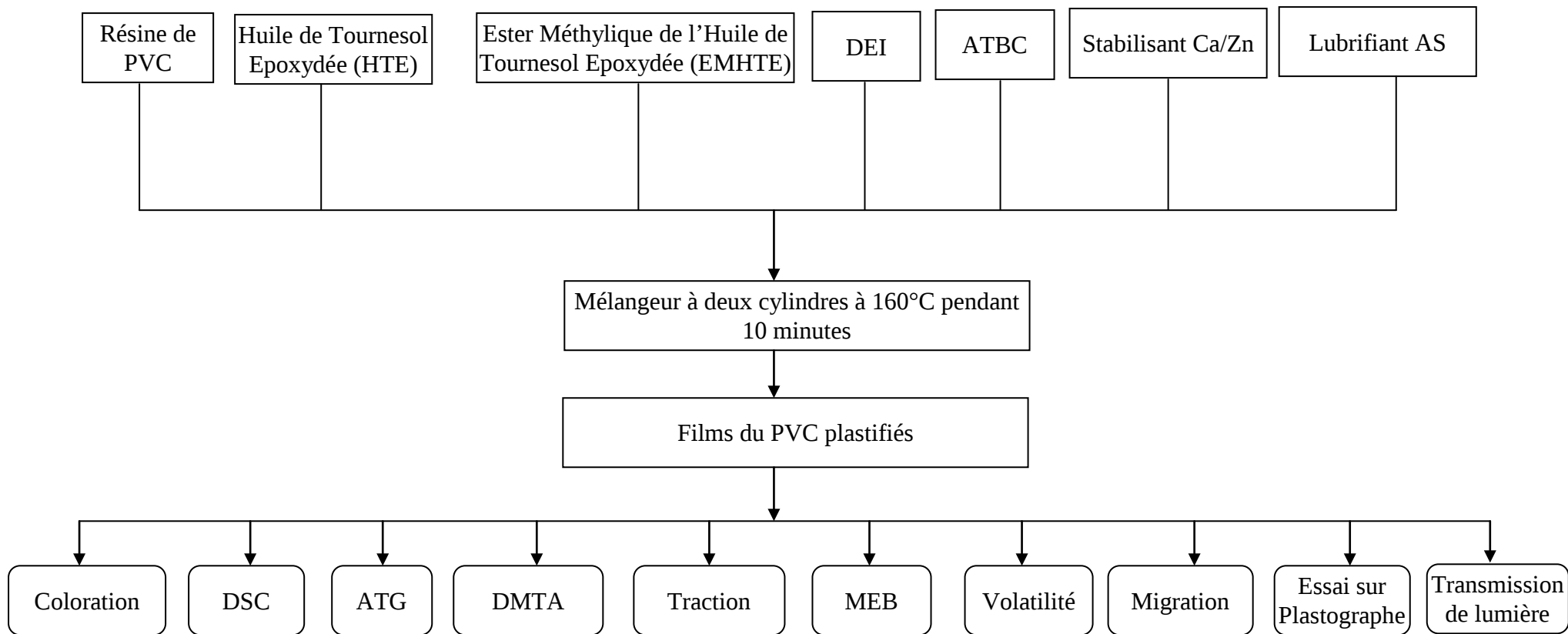


Figure III-3. Organigramme descriptif de la méthode de réalisation des mélanges pour les différentes caractérisations.

Les essais de dégradation thermique en mode dynamique ont été réalisés à l'aide d'un analyseur de thermogravimétrie TGA (Q500 TA Instruments, USA). Chaque échantillon de 10 ± 2 mg est déposé dans une nacelle en platine. Tous les échantillons ont été testés de la température ambiante à 500 °C sous débit d'azote de 40 mL/min avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min.

Les essais de perte de poids en mode isotherme ont été réalisés à 180°C pendant 90 minutes. Chaque échantillon est chauffé de la température ambiante à la température sélectionnée avec une vitesse de chauffage constante de 100°C/min. Nous relèverons les évolutions de masse en fonction du temps.

III-6-5. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La température de transition vitreuse a été déterminée par la calorimétrie différentielle à balayage en utilisant un appareil de Q10 (TA Instruments, USA). Les échantillons d'environ 7 à 8 mg ont été conditionnés dans des creusets en aluminium, sous atmosphère inerte de N₂ (50 ml/min), laquelle permet d'empêcher toute réaction d'oxydation de l'échantillon lorsque des risques potentiels sont encourus. Le chauffage de la température ambiante 25°C à 220°C d'une vitesse de 20°C/min. Ensuite, les échantillons ont été refroidis à -50°C à la même vitesse et enfin on les chauffe de nouveau à 220 °C à 10°C/min. Un creuset vide a été utilisé comme référence. L'azote a été utilisé pour le refroidissement de l'échantillon avant les courses. Les résultats qui sont pris en considération sont ceux du deuxième cycle.

III-6-6. Analyse thermomécanique dynamique (DMTA)

Elle consiste à appliquer une déformation sinusoïdale de très faible amplitude dans un intervalle de température. Les propriétés viscoélastiques de nos matériaux ont été caractérisées en traction dynamique à l'aide d'un appareil de type RSA, pour des températures allant de -60°C à 80°C à 3°C/min et aux différentes fréquences 1, 3, 5 et 10 Hz. Les grandeurs mesurées sont le module de conservation dynamique (E'), le module de perte (E''), le coefficient d'amortissement (facteur de perte) $\tan \delta = E''/E'$ ainsi que la largeur à mi-hauteur (FWHM) qui détermine l'intervalle de températures T1 et T2, présenté dans la figure III-4. Les échantillons utilisés sont des éprouvettes de dimensions 0,5 mm x 7mm x 30 mm. La déformation imposée est choisie après avoir déterminé le domaine linéaire à la plus basse et la plus haute température. Dans notre cas, elle est souvent proche de 0,05%.

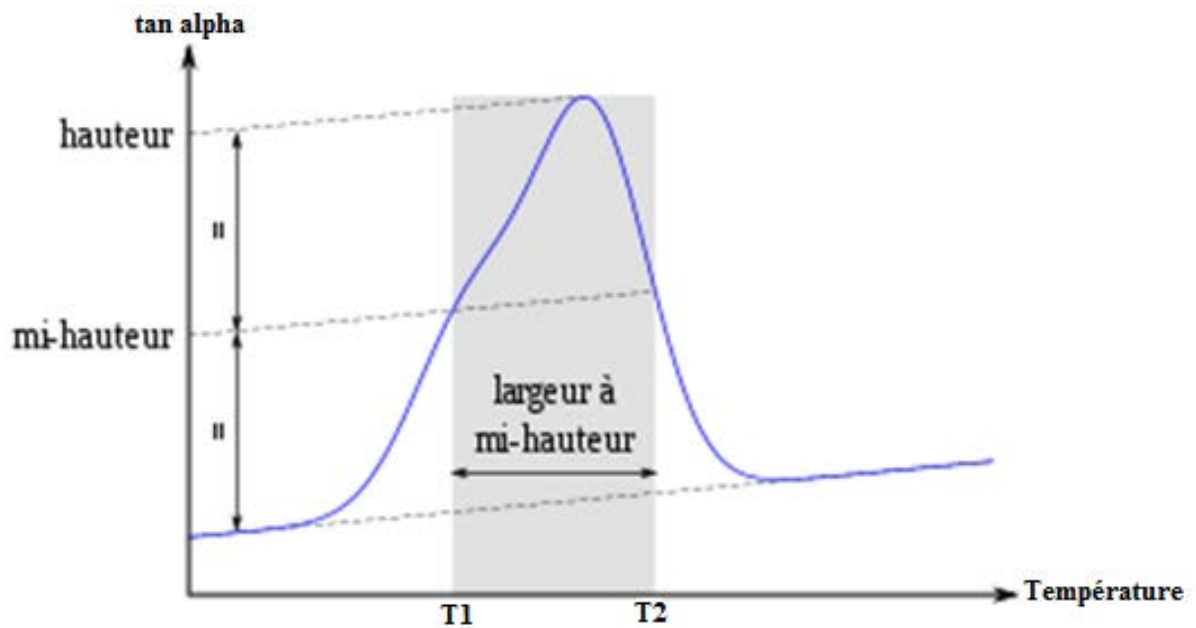


Figure III-4. Détermination de la largeur à mi-hauteur (FWHM).

L'enthalpie d'activation est calculée par la loi d'Arrhenius :

$$K = A. e^{-E_a/RT}$$

Où :

K : Coefficient de vitesse.

A : Facteur de fréquence appelé aussi le facteur pré-exponentiel.

E_a : Energie d'activation ou l'enthalpie d'activation.

R : Constante des gaz parfait.

T : Température.

III-6-7. Propriétés mécaniques

Des éprouvettes sous forme d'haltères découpées par un appareil de type CEAST 8010-020 selon la norme NF-T 51- 034 H, sont testées à l'aide d'une machine de traction (Instron, ref. 33R4469, USA). Les éprouvettes sont soumises à une force de traction F en utilisant un capteur de force de 0.5 kN à une vitesse constante de 50 mm/min, dans le sens de la longueur, jusqu'à la rupture. Les courbes tracées $\sigma = f(\epsilon)$ nous permet de mesurer la contrainte à la rupture (σ_r), l'allongement à la rupture (ϵ_r), le module de Young E.

III-6-8. Observation par microscope électronique à balayage (MEB)

La morphologie des échantillons a été observée par microscope électronique à balayage (MEB) JEOL (modèle JFM-6360 LV). L'observation a été réalisée sur des surfaces de rupture des échantillons préparés sur mélangeur à deux cylindres sous forme de films après fracture à très basse température (trempe dans l'azote liquide). Une métallisation à l'or à une épaisseur de 10 nm a été ensuite réalisée pour rendre le matériau plus conducteur en facilitant l'écoulement des charges électriques qui résultent de l'action du faisceau électronique sur le matériau. Le MEB a été équipé d'un cristal d'hexaborure de lanthane (LaB6) en tant que source d'émetteur d'électrons. Une tension d'accélération de 13 kV a été utilisée pour collecter les images du MEB.

III-6-9. Test de volatilité

La perte de masse des plastifiants à partir des films de PVC par volatilité a été déterminée selon la norme ISO 176-2005. Les échantillons (25x25 mm² en triple) sont pesés puis ont été placés dans une étuve à 100 °C. Après 24, 48 et 96 heures, les films ont été laissés refroidir à la température ambiante. Les masses ont été mesurées par une balance analytique à 0,1 mg de précision et les pourcentages moyens de pertes de masses par volatilité ont été déterminés.

III-6-10. Test de migration

La migration des plastifiants à partir des formulations du PVC a été effectuée dans trois différents solvants (acide acétique, éthanol et éther de pétrole) à 25°C [7]. Les échantillons (25x25 mm² en triple) ont été pesés puis immergés dans 150 mL de chaque solvant pour 48 et 96 heures, puis ont été séchés. Les films ont été pesés et les pertes de masse moyennes ont été déterminées.

III-6-11. Essai sur le mélangeur interne (plastographe Brabender)

Le plastographe est un mélangeur interne qui permet de suivre le couple de rotation en fonction du temps. On obtient en général une courbe (Figure III-5.), sur laquelle on peut déterminer le temps de fusion de la matière, le couple maximal lors de l'introduction de la matière (encore solide) et le couple minimal (fusion totale) qui est une indication directe de la viscosité suivi d'un palier de stabilité [8] et qui sera pris en considération pour toutes les compositions afin d'évaluer la quantité et la nature de plastifiants. La transformation du polymère entraîne une augmentation de la viscosité qui a été détectée facilement au

plastographe [9], cet équipement de marque Brabender, (Germany) permet de suivre en continu la variation du torque en fonction du temps. On a introduit 63 g du mélange de PVC et ses additifs (coupons des films déjà mélangés dans le mélangeur à deux cylindres) dans la chambre préchauffé à 180 °C, avec une vitesse de rotation de 40 tours par minute, une pression est appliquée sur le matériau fondu par descente d'un piston, et on a suivi l'évolution du torque en fonction du temps pendant 40 minutes.

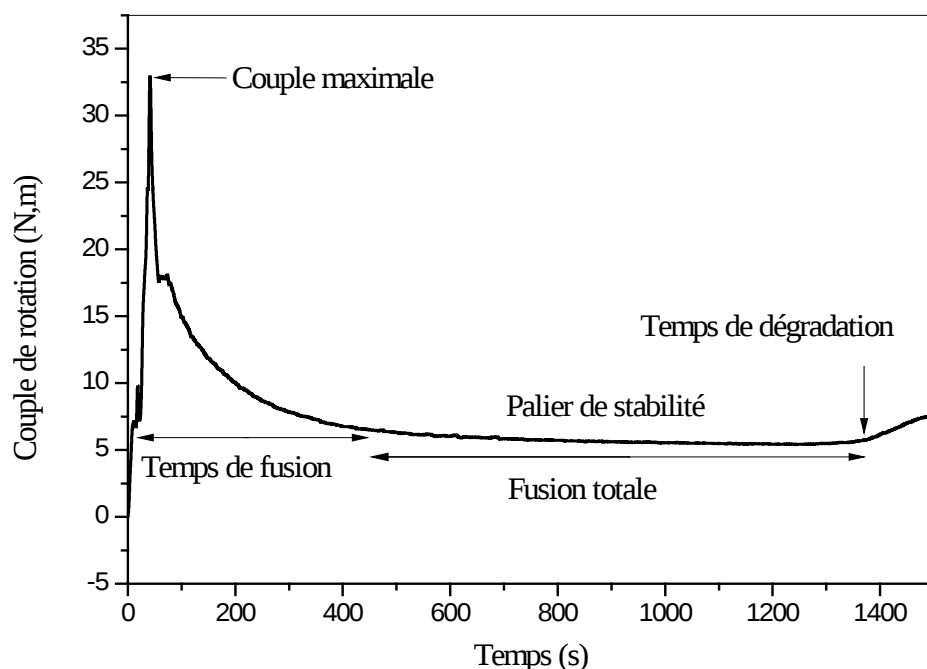


Figure III-5. Variation du couple de rotation en fonction de temps de traitement sur plastographe Brabender.

III-6-12. Transmission de la lumière

La transmission de la lumière dans les composés de PVC ont été mesurées à l'aide d'un UV spectrophotomètre (SHIMADZU UV-1800, Japon). Les échantillons de forme carrée de 2,5 x 2,5 cm² et d'épaisseur de 0,5 mm présentaient des surfaces sensiblement planes-parallèles exemptes de poussière et de vides internes [7]. Les résultats ont été acquis dans la gamme de longueur d'onde de 200 à 1100 nm à une résolution de 1 nm. Les pourcentages de transmission ont été obtenus directement par le logiciel de l'appareil UV Probe.

Références Bibliographiques

- [1] Erickson, B. E., and Washington, C. (2015). Pressure on plasticizers. *Chemical Engineering News*, 93(25), 11-15.
- [2] Meyer, P. P., Techaphattana, N., Manundawee, S., Sangkeaw, S., Junlakan, W., and Tongurai, C. (2008). Epoxidation of soybean oil and Jatropha oil. *Thammasat International Journal of Science and Technology*, 13, 1-5.
- [3] Americans oil chemists Society (1979), *Sampling and analysis of commercial fats and oils: AOCS official method Cd 9.57*. Urbana, IL,(USA).
- [4] Holser, R. A. (2008). Transesterification of epoxidized soybean oil to prepare epoxy methyl esters. *Industrial crops and products*, 27(1), 130-132.
- [5] Ocskay, G., Nyitrai, Z., Varfalvi, F., and Wein, T. (1971). Investigation of degradation processes in PVC based on the concomitant colour changes. *European Polymer Journal*, 7(8), 1135IN31137-11361145.
- [6] Mkacher, I. (2012). *Vieillissement thermique des gaines PE et PVC de câbles électriques* (Thèse de doctorat, Arts et Métiers ParisTech, Paris, France).
- [7] Ou, Y., Ding, X., and Zhang, L. (2014). Synthesis and application of an alternative plasticizer Di (2-Ethylhexyl)-1, 2-cyclohexane dicarboxylate. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(2).
- [8] Gouissem, L. (2015). *Etude de l'effet des paramètres de transformation et des extenseurs de chaînes sur les propriétés du poly (éthylène téréphtalate) (PET) recyclé*, (Thèse de doctorat en sciences, Université Ferhat ABBAS, Sétif-1).
- [9] Benaniba, M. T. (2003). *Epoxydation de l'huile de tournesol et application à la stabilisation thermique du polychlorure de vinyle* (Thèse de doctorat d'état, Université Ferhat ABBAS, Sétif).

Chapitre IV

Résultats et Discussions

IV-Résultats et Discussions

IV-1. Epoxydation de l'huile de tournesol

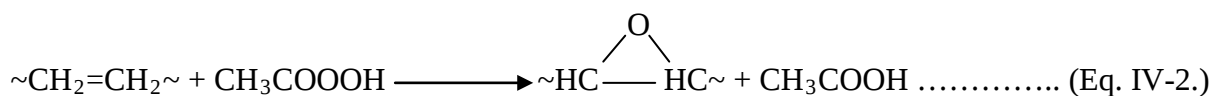
Il existe deux étapes principales impliquées dans la réaction d'époxydation comme mentionné ci-dessous, Au cours de la première, le peroxyde d'acide est formé à partir de la réaction de l'acide formique et du peroxyde d'hydrogène tandis que, dans une deuxième étape, l'huile de tournesol époxydée est produite à partir de la réaction entre le peracide et les doubles liaisons dans l'huile de tournesol [1].

Le schéma de la réaction suivante considère le peroxyde d'hydrogène comme donneur d'oxygène et l'acide acétique comme support d'oxygène [2]:

Etape 1: Formation du peroxyde d'acide formique



Etape 2: Réaction d'époxydation



L'huile de tournesol (HT) a un indice d'iode (I_{iod}) de 130g I_2 /100g. L'huile de tournesol époxydée (HTE) a un indice d'oxyrane de 6,1 % (taux de conversion = 80,5 %,).

IV-2. Transestérification de l'huile de tournesol époxydée

Afin d'augmenter la polarité des acides gras de l'huile de tournesol époxydée et obtenir une bonne interaction avec le PVC, on a soumis cette huile à la réaction de transestérification, ceci fait réagir la fonction carboxylique avec le méthanol [3] pour limiter le taux de migration de la matrice du PVC.

Dans la transestérification, l'HTE réagit avec le méthanol en présence de NaOH et produit un mélange d'esters alkyls, d'acides gras époxydés et de glycérol (schéma IV-1). Schuchardt et ses collaborateurs [4], ont rapporté que le processus global est une séquence de trois réactions consécutives et réversibles, dans lesquelles les mono et les di-glycérides sont formés comme intermédiaires, La réaction stœchiométrique nécessite 1 mole d'HTE et 3 moles de

méthanol. Cependant, un excès d'alcool est utilisé pour augmenter les rendements des esters d'alkyle époxydés et pour permettre la séparation de phases par rapport au glycérol formé [4].

L'indice d'oxyrane reste 6,1% et la viscosité est diminuée par rapport à celle de l'HTE.

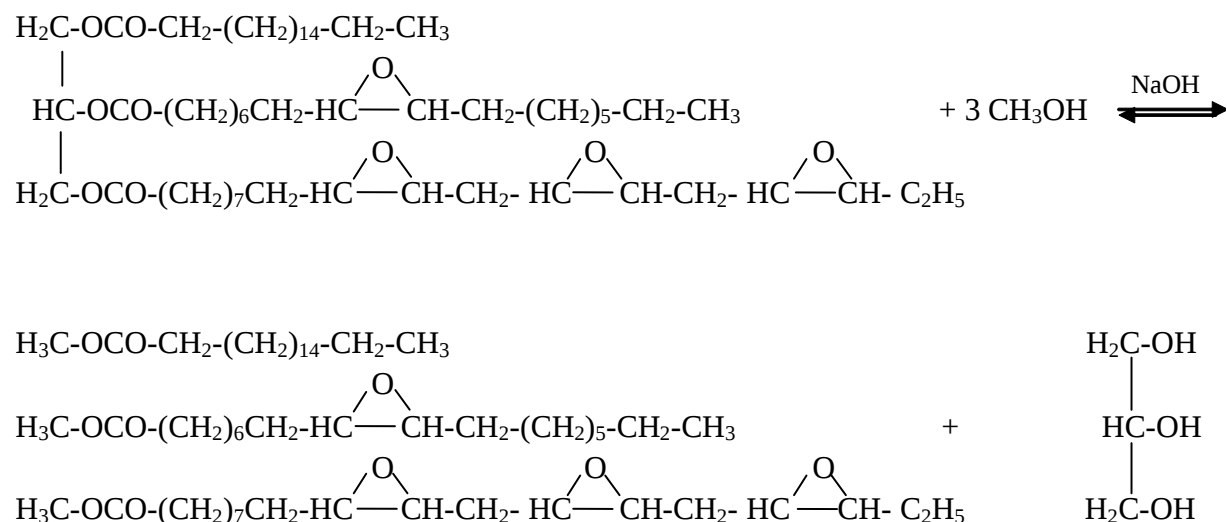


Schéma IV-1. Réaction de synthèse de l'EMHTE à partir de l'HTE.

IV-3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les produits ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) afin de suivre la disparition des doubles liaisons et la formation de groupes époxyde (Figure IV-1). Pour l'huile de tournesol, les pics caractéristiques à 3008 cm^{-1} et 721 cm^{-1} sont attribués à la vibration d'élongation des doubles liaisons $=\text{CH}_2$ et $-\text{CH}=\text{CH}-$, respectivement. Le spectre FTIR affiche des pics de l'HTE à 863 cm^{-1} et de l'EMHTE à 845 cm^{-1} , caractéristique de l'élongation d'oxyrane C-O-C et la disparition de la double liaison à 3008 cm^{-1} , indique que la conversion des insaturations C=C en groupes époxyde est presque complète et confirme le succès de la réaction d'époxydation de l'HTE [5-7] sur les chaînes d'acides gras.

Les autres nouveaux pics situés au-dessus de 3300 cm^{-1} pour l'HTE et l'EMHTE sont attribués au groupe fonctionnel hydroxyle, dérivé du groupe fonctionnel époxyde par réaction d'ouverture partielle du cycle époxyde. La réaction d'ouverture du cycle époxyde peut se produire par catalyse acide en présence d'eau associée à une solution aqueuse de H_2O_2 utilisée [8]. Les pics dans le spectre de l'EMHTE à 1739 cm^{-1} et à 1027 cm^{-1} indiquent la bande d'absorption C=O du groupe carbonyle d'ester [9], ces résultats indiquent que le groupe fonctionnel a été converti en $-\text{ROOR}'-$ pour les trois fonctions ester [7,10].

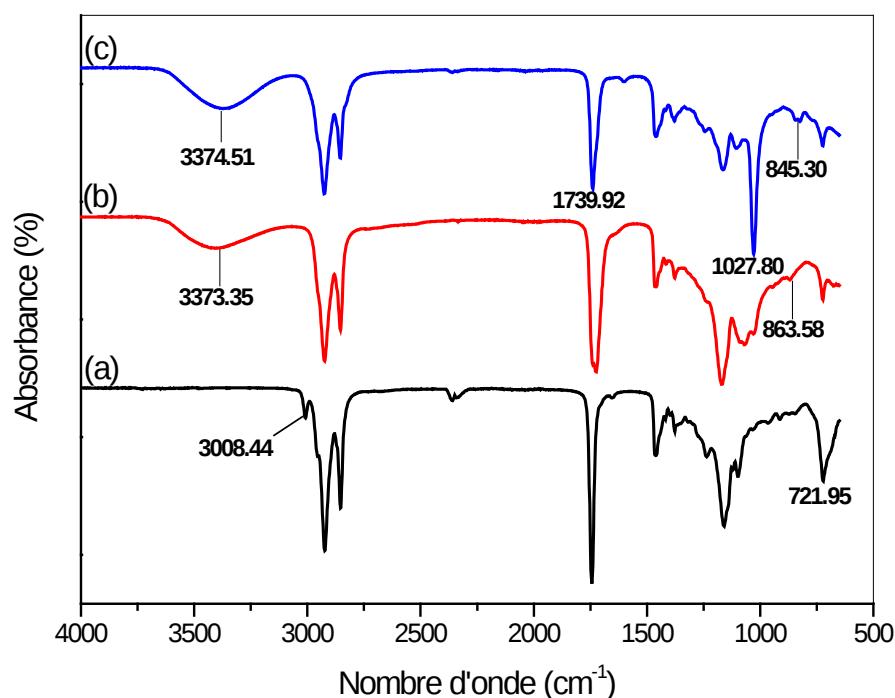


Figure IV-1. Spectres infrarouge (FTIR) de (a) HT, (b) HTE et (c) EMHTE.

IV-4. Test de coloration

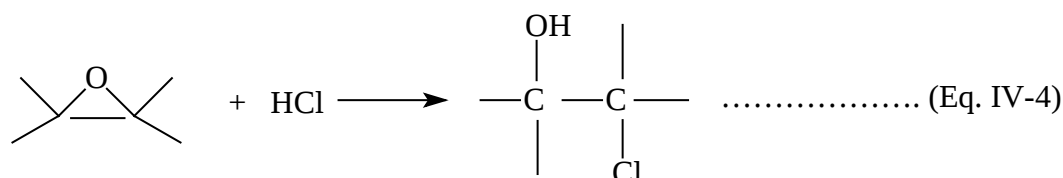
L'étude du changement de la coloration est une méthode importante pour étudier les performances stabilisantes des plastifiants dans le PVC. La variation de la couleur du PVC du transparent vers le jaune au brun puis au noir indique l'évolution de l'état de dégradation des feuilles de PVC [11-12].

Le degré de coloration des échantillons de PVC avant et après la dégradation a été déterminé en utilisant l'échelle SYNZERO [11]. Les échantillons sont colorés en raison de la déshydrochloruration qui cause la formation de doubles liaisons conjuguées dans des feuilles de PVC [13] selon le mécanisme général présenté dans la réaction (Eq.IV-3). Au cours de la déshydrochloruration, des molécules de HCl sont dégagées sous forme de gaz, ce qui déclenche la formation de doubles liaisons conjuguées et de polyènes dans les chaînes de PVC et le changement de la couleur notable du jaune au noir, lorsque les séquences de polyène conjuguées contiennent plus de quatre à cinq doubles liaisons [14,15].



La figure IV-2 montre le degré de coloration des films contenant différents mélanges de plastifiants. Toutes les feuilles sont colorées en brun avec un degré de coloration ($C \approx 5$) après 40 minutes. Les feuilles contenant le DEI (Figure IV-2 (a)) où l'ATBC (Figure IV-2 (b)) étaient noircies après 120 minutes. Mais le degré de coloration diminue en augmentant le taux de l'HTE, soit mélangé avec le DEI (Figure IV-2 (c)) soit avec l'ATBC (Figure IV-2 (d)) dans le système plastifiant. Dans le cas de l'EMHTE, (Figure IV-2 (e)) et (Figure IV-2 (f)), les feuilles ont une couleur jaune où le degré de coloration ne dépasse pas 5, durant tout le temps de séjours dans l'étuve de 0 à 200 minutes.

Cette coloration jaune est liée à la formation de polyène due à la déshydrochloruration du PVC avec la réaction du HCl et de l'EMHTE [16]. Ainsi, la combinaison de l'HTE ou de l'EMHTE avec le DEI ou avec l'ATBC augmente la stabilité thermique des formulations par rapport aux échantillons contenant le DEI ou l'ATBC seuls. Les degrés de coloration étaient minimales dans les feuilles de PVC plastifiées en présence de l'HTE ou de l'EMHTE, parce que les groupes époxydes de l'HTE et de l'EMHTE neutralisent le HCl dégagé par déshydrochloruration du PVC. Ainsi, l'autocatalyse de la déshydrochloruration par le HCl dégagé est empêchée car il est capturé par les groupes époxydes. En raison de ces groupes époxydes, l'HTE et l'EMHTE, peuvent réagir avec HCl, généré à partir du PVC [17], comme c'est indiqué dans la réaction (Eq. IV- 4).



Les formulations de PVC qui sont plastifiées par le DEHP sont plus stables que celles plastifiées par le DEI ou l'ATBC seuls, mais l'insertion de l'HTE et surtout l'EMHTE dans le système plastifiant augmente beaucoup le temps de coloration des échantillons en comparaison avec le DEHP. Donc, on peut conclure que l'HTE et l'EMHTE mélangés avec le DEI ou l'ATBC présentent une meilleure stabilité thermique par rapport au plastifiant à base de phtalates.

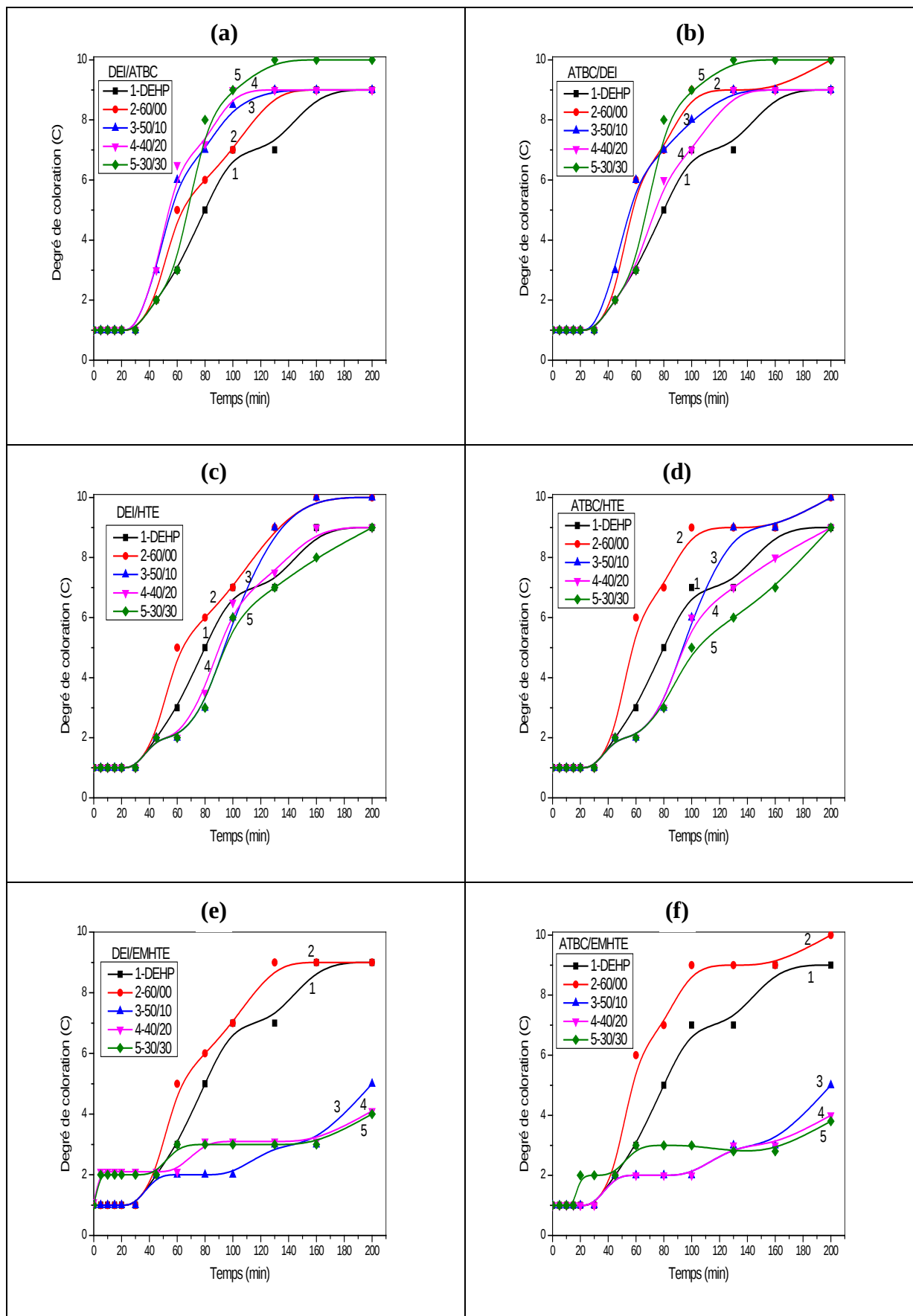


Figure IV-2. Variation du degré de coloration de différents systèmes plastifiants en fonction de temps de chauffage dans l'étuve à 177 °C.

IV-5. Analyse Thermogravimétrique (ATG)

Le tableau IV-1 résume les données de l'ATG et de la DTG du PVC plastifié par les différents systèmes plastifiants au premier et au deuxième stade. Les caractéristiques thermiques étudiées ont été, la température à 1% de perte poids ($T_{1\%}$), qui est la température au début de la dégradation, les températures de dégradation maximale ($T_1 \text{ max}$ et $T_2 \text{ max}$), qui sont les températures de la dégradation thermique maximales obtenues à partir des pics de DTG dans le premier et le deuxième stade respectivement. Les vitesses maximales de dégradation sont désignées par $V_1 \text{ max}$ et $V_2 \text{ max}$, la température à 5% de perte de poids ($T_{5\%}$), la température à 50% de perte de masse ($T_{50\%}$) et le résidu qui est la masse restante à la fin du test fixé à 480 °C. L'élimination d'une grande quantité de HCl s'est produite aux environs de 200 °C. Cela pourrait être attribué à la première étape de dégradation thermique. La deuxième étape supérieure à 400 °C est attribuée à la réticulation de chaînes contenant des liaisons C=C, car le processus de dégradation thermique des polyènes implique la cyclisation et le fractionnement des chaînes [18,19]. Les résultats obtenus dans cette gamme montrent que le PVC mélangé avec l'ATBC commence à perdre du poids à une température inférieure à celle avec le DEI, cela peut être lié à la température d'ébullition de ces plastifiants (T_{eb} de l'ATBC est de 173°C par contre T_{eb} du DEI est de 375 °C) (voir l'annexe 1 et 2). Cependant, les formulations qui contiennent l'HTE (formulation numéro 10, 13) ou EMHTE (formulation numéro 16, 19) présentent la perte de poids minimale dans la première étape. Dans cette étape, la présence de 30 pcr de l'HTE ou de l'EMHTE avec le DEI ou avec l'ATBC retarde la température de la dégradation à 5% de perte de poids de 224°C et 193°C à 242°C et 208°C respectivement et diminue la perte de poids totale de 73% et 74% à 67% et 67% respectivement. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de Joseph et ses collaborateurs[20]. A partir du tableau IV-2, on constate que la valeur de la température de dégradation maximale ($T_1 \text{ max}$) augmente avec l'addition de l'HTE ou de l'EMHTE dans le système plastifiant. D'autre part, la vitesse de dégradation maximale ($V_1 \text{ max}$) a diminué.

La deuxième étape de la dégradation commence à des températures supérieures à 400 °C. La dégradation thermique des séquences de polyène par la cyclisation intermoléculaire des séquences conjuguées qui se produisent au cours de cette étape génère des composés aromatiques et aliphatiques volatils [6, 21].

Cependant, le deuxième stade de dégradation se produit sans variation marquée dans la plage de température et de résidu, ce dernier varie entre 10% pour la formulation N° 17 qui contient

(ATBC/EMHTE) (50/10) et 14 % pour la formulation N° 1 avec le DEI seul. Le résidu est d'environ 11% pour les autres systèmes plastifiants qui contiennent l'HTE ou l'EMHTE et même pour la formulation de référence (DEHP).

Tableau IV-1. Résultats de l'analyse thermogravimétrique (ATG) des formulations réalisées.

Numéro de Formulation	1 ^{er} Stade						2 ^{ème} Stade		
	T1 % (°C)	T ₁ max (°C)	V ₁ max (%/°C)	T 5% (°C)	T 50% (°C)	Perte de masse (%)	T ₂ max (°C)	V ₂ max (%/°C)	Résidu à 480 °C (%)
0 (Réf.)	181	287	1,36	214	287	75	463	0,30	11
1	184	292	1,58	224	293	73	459	0,41	14
2	181	289	1,65	219	291	74	463	0,31	11
3	175	287	1,89	212	288	74	463	0,30	12
4	169	285	1,54	206	285	74	460	0,37	13
5	167	285	1,48	202	285	74	463	0,33	12
6	165	284	1,87	198	284	73	464	0,29	13
7	161	282	1,39	193	282	74	465	0,29	12
8	193	293	1,12	231	297	72	459	0,35	11
9	197	298	0,84	236	304	69	460	0,38	11
10	204	303	0,85	242	312	67	457	0,39	12
11	165	285	0,87	199	290	72	461	0,34	11
12	166	303	0,75	201	303	69	461	0,37	11
13	169	306	0,79	208	309	67	459	0,40	11
14	196	292	1,18	232	296	72	460	0,33	11
15	198	295	0,95	237	302	69	460	0,37	11
16	198	302	0,85	242	307	67	460	0,39	11
17	164	285	1,00	197	288	73	460	0,35	10
18	167	252	0,90	204	301	69	461	0,38	11
19	172	254	0,84	217	306	68	457	0,42	11

En comparaison avec la formulation de référence qui contient le DEHP seul ; (T1% =180°C, T1max =287°C et T50% =287°C), le film qui contient le DEI est plus stable (T1%=184°C, T1 max =292°C et T50%=293°C), mais l'échantillon de PVC plastifié par l'ATBC est moins stable (T1%=161°C, T1 max =282°C et T50%=282°C),

Par conséquent, l'incorporation de l'HTE et l'EMHTE (formulation N° 10 , 13 , 16 et 19) dans le système plastifiant améliore la stabilité thermique des mélanges de PVC mieux que le DEI ou ATBC seuls et mieux que le DEHP.

La figure IV-3 montre les profils thermogravimétriques du PVC plastifié par le DEI ou par l'ATBC et ses mélanges avec l'HTE ou l'EMHTE à 180 °C. Les échantillons de PVC contenant l'HTE ou l'EMHTE dans leurs systèmes plastifiants présentent une perte inférieure après 90 minutes par rapport aux plastifiants contenant le DEI ou l'ATBC seuls. Ainsi, l'HTE et l'EMHTE améliorent la stabilité de nos formulations à base de PVC. Cet effet est attribué aux fonctions époxyde présentées dans la structure des plastifiants secondaires [22].

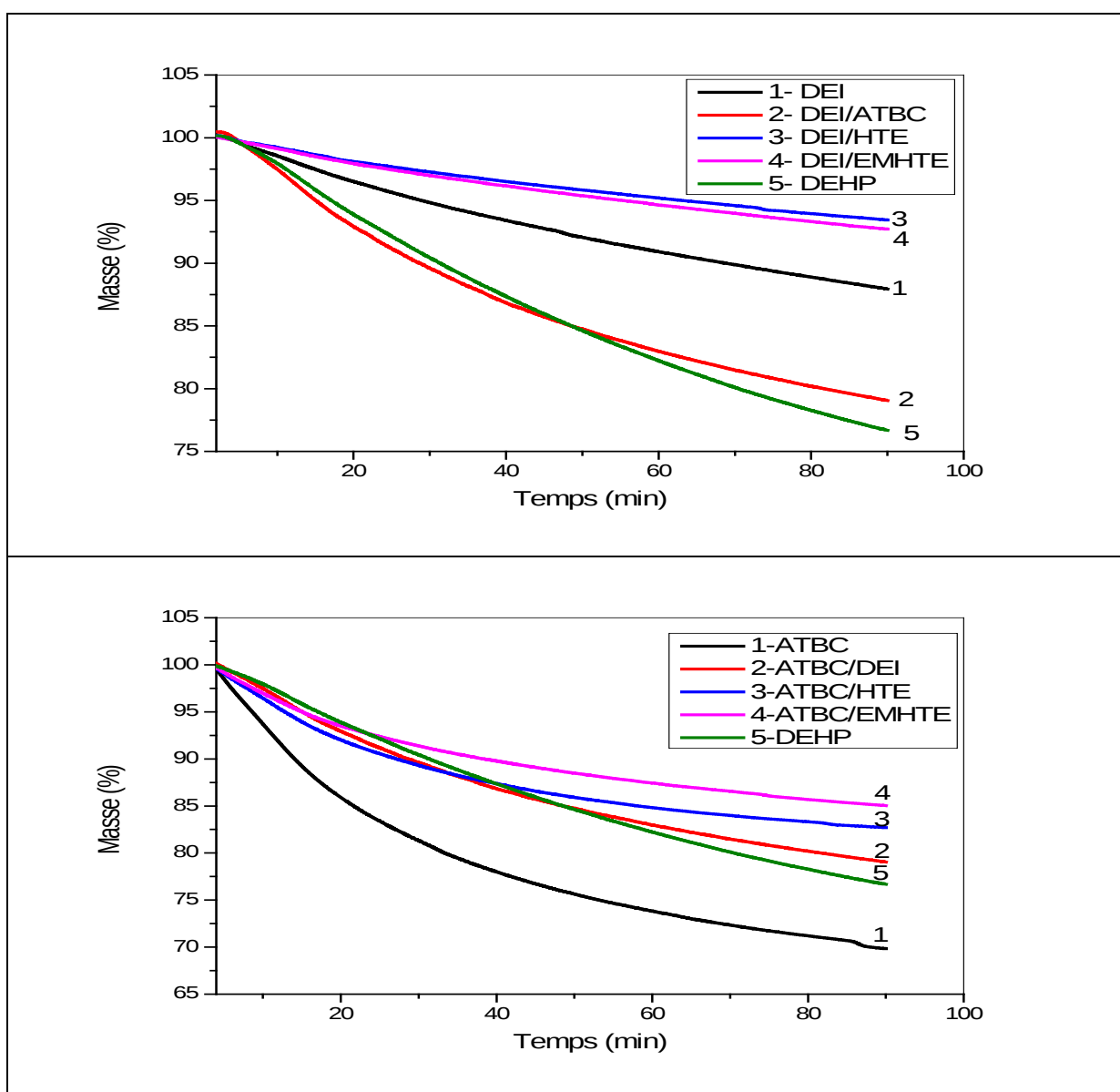


Figure IV-3. Perte de masse par ATG en mode isotherme du PVC plastifié par DEI, ATBC et leurs mélanges avec HTE, EMHTE et par DEHP comme référence à T= 180 °C.

En se basant sur les expériences précédemment discutées [21], il est clair que les cycles d'oxyrane réagissent avec le HCl généré thermiquement à une vitesse supérieure à la vitesse de volatilisation du HCl à partir de l'échantillon de PVC (Eq. IV-4). Le point ou bien la plage à laquelle la volatilisation du HCl domine sur les réactions par l'ouverture du cycle ne peut être déterminée pendant la période de 90 minutes [22]. Par conséquent, le maintien de l'intégrité de l'HTE ou de l'EMHTE comme plastifiant secondaire est primordial à cause des cycles époxydes et les fonctions ester qui limitent la décomposition des échantillons de PVC[6,23]. Les résultats thermogravimétriques sont en accord avec les résultats obtenus par le test de coloration.

IV-6. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les températures de transition vitreuse (T_g) de tous les échantillons avec différentes combinaisons des plastifiants ont été déterminées en utilisant la DSC. La T_g est un paramètre important dans la caractérisation du polymère pour évaluer l'effet plastifiant des mélanges de plastifiants incorporés dans le polymère. Les courbes de DSC des formulations réalisées sont représentées dans la figure IV-4. Tous les échantillons montrent une seule T_g déterminée par la déviation endothermique sur la ligne de base de la courbe. Les feuilles de PVC plastifiées analysées présentent des valeurs de T_g comprises entre 62,1°C et 65,5°C. Le PVC non plastifié (non montré) présente une température de transition vitreuse (T_g) à 81,0°C. Nous avons observé qu'avec l'incorporation de systèmes plastifiants, les valeurs de T_g diminuent jusqu'à 62 °C. Ceci indique l'excellent effet plastifiant des mélanges de plastifiants avec 60 pcr [24,25].

Les données présentées dans la figure IV-4 indiquent que les valeurs de T_g évoluent légèrement avec le DEI ou avec l'ATBC et que la quantité de l'HTE ou de l'EMHTE augmente de 10 à 30 pcr dans le système plastifiant, ce qui correspond à une bonne compatibilité du DEI, l'ATBC et ses mélanges contenant l'HTE et l'EMHTE avec le PVC.

La valeur maximale de T_g est observée dans la formulation qui contient l'ATBC seul (65,5 °C), mais elle diminue délicatement en ajoutant 30 pcr de l'HTE ou l'EMHTE à 63,6°C et 64,6°C respectivement. La faible valeur est obtenue avec le DEI seul (62,1°C) et elle augmente légèrement en ajoutant l'HTE et l'EMHTE de 10 pcr à 20 pcr. Donc, toutes les valeurs de T_g des spécimens plastifiés par les différents systèmes plastifiants sont plus proches à celle de PVC plastifié par le DEHP (64,30 °C), ce qui indique que ces mélanges de plastifiants ont même effet plastifiant ou meilleur par rapport à ceux du DEHP.

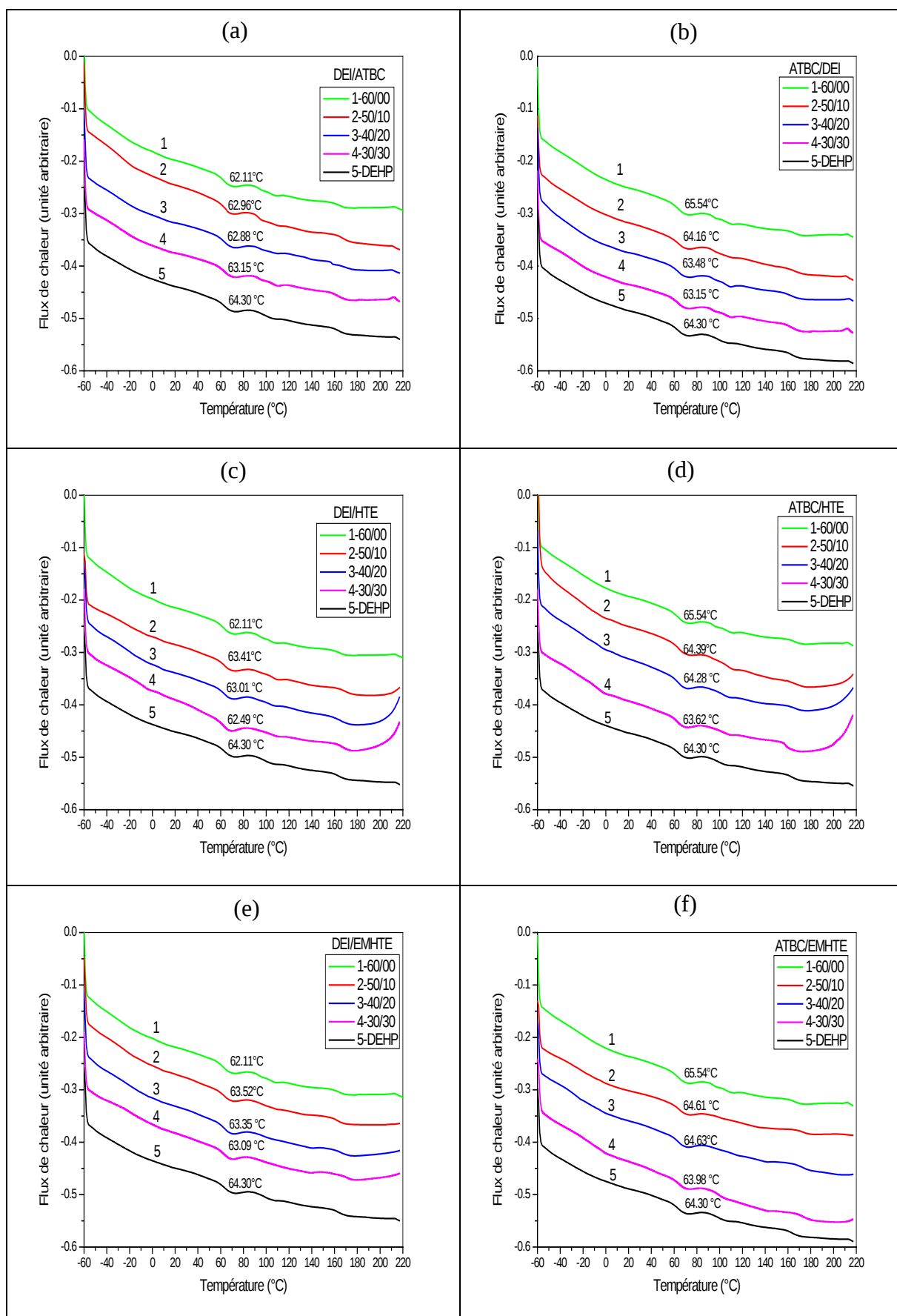


Figure IV-4. Courbes DSC des films de PVC plastifiés avec : (a) DEI/ATBC (b) ATBC/DEI (c) DEI / HTE (d) ATBC / HTE (e) DEI / EMHTE (f) ATBC / EMHTE.

IV-7. Analyse thermomécanique dynamique (DMTA)

L'analyse thermomécanique dynamique a été utilisée pour étudier la compatibilité des plastifiants avec le PVC. La variation de $T\alpha$ est un facteur très important pour évaluer l'effet du plastifiant. Généralement, pour un mélange partiellement miscible, la courbe de $\tan \delta$ montre un large pic. Pour un système plastifiant hautement compatible, la courbe montre un pic étroit [26, 27]. Les données de $\tan \delta$ et la largeur à mi-hauteur (FWHM) [28] des formulations réalisées sont présentées dans le tableau IV-2.

L'addition des plastifiants affaiblit les interactions intermoléculaires des chaînes de PVC et augmente le volume libre du PVC, donc, la mobilité des chaînes de PVC devient plus facile [19]. Toutes les courbes de $\tan \delta$ montrent une seule température de relaxation ($T\alpha$) correspondant à la température au point maximal, ce qui indique que toutes les formulations ont formé des matériaux homogènes et thermodynamiquement compatibles [19, 29, 30].

Les données de DMTA indiquent que le pic de la transition de la relaxation α définie par ($T\alpha$) se déplace vers les basses températures en augmentant les concentrations du DEI ou de l'ATBC dans les mélanges plastifiés (figure IV-5). Sur la base des données du tableau IV-2, par exemple, le pic $T\alpha$ pour le mélange de DEI/HTE diminue de 23,0°C à 11,4°C lorsque la concentration du DEI augmente de 30 à 60 pcr, on remarque aussi que les valeurs $T\alpha$ des formulations avec 60 pcr du DEI ou 60 pcr de l'ATBC sont respectivement de 11,4°C et 6,8°C. Cela signifie que tous les mélanges de plastifiants présentent une bonne plastification du PVC. Les valeurs de $T\alpha$ avec des formulations contenant 60 pcr de l'ATBC ou 60 pcr du DEHP (5 °C non représenté) sont très proches avec très peu de différence (écart de 1,8 °C). Cependant, on sait que le DEHP est nocif pour la santé de l'être humain et pour l'environnement [27], donc l'ATBC a un potentiel pour être utilisé dans les compositions à base de PVC.

Le tableau IV-2 montre que les valeurs de la largeur du pic à mi-hauteur (FWHM) du PVC mélangé avec l'ATBC ou avec le DEI seuls sont inférieures à celles des systèmes plastifiants qui contiennent l'HTE ou l'EMHTE. Lorsque la quantité du DEI ou de l'ATBC augmente dans les systèmes plastifiants, les valeurs FWHM diminuent ; Ce qui indique la bonne compatibilité du DEI et de l'ATBC avec le PVC.

Les valeurs de l'énergie d'activation sont déterminées à partir de la courbe $\tau = f(1000/T)$ selon la loi d'Arrhenius. Le Tableau IV-2 récapitule les grandeurs d'énergie d'activation déterminées et les valeurs $T\alpha$ en fonction des différentes fréquences où on remarque que $T\alpha$

augmente proportionnellement avec la fréquence car les matériaux polymères sont des matériaux visqueux, ce qui signifie que leur comportement mécanique dépend de la vitesse de sollicitation. Les caractéristiques thermomécaniques sont distinctes suivant la fréquence de sollicitation et la température (selon la superposition temps (fréquence)-température), donc certaines transitions, telle que la transition vitreuse, peut avoir une multitude de valeurs, chacune correspondant à une certaine fréquence [26,31]. Les valeurs d'énergie d'activation (E_a) dans les mélanges contenant DEI/HTE, ATBC/HTE et DEI/EMHTE peuvent être liées à la compatibilité avec le PVC où les points correspondant aux échantillons de PVC plastifiés sont déplacés vers des valeurs inférieures de l'énergie d'activation [32].

Tableau IV-2. Résultats de l'analyse par DMTA.

Numéro de Formulation	FWHM (°C) 1 Hz	T α (°C)				Energie d'activation E $_a$ kcal, mol ⁻¹
		1 Hz	3 Hz	5 Hz	10 Hz	
0 (Réf)	49,39	5,01	-	-	-	-
1	51,6	11,4	15,6	18,4	19,0	45,02
2	49,6	10,2	-	-	-	-
3	47,5	7,9	-	-	-	-
4	49,0	6,3	-	-	-	-
5	45,2	5,9	-	-	-	-
6	44,5	6,8	-	-	-	-
7	45,1	6,8	12,7	13,7	15,9	39,10
8	52,7	18,3	-	-	-	-
9	58,5	21,7	-	-	-	-
10	60,6	23,0	31,6	33,5	35,7	30,88
11	48,9	10,2	-	-	-	-
12	53,0	17,2	-	-	-	-
13	54,8	21,6	27,5	30,9	35,0	30,50
14	52,7	14,1	-	-	-	-
15	53,0	19,9	-	-	-	-
16	56,8	23,4	28,7	30,3	35,3	35,70
17	47,3	11,1	-	-	-	-
18	47,4	15,0	-	-	-	-
19	49,4	19,5	23,1	24,7	28,3	46,57

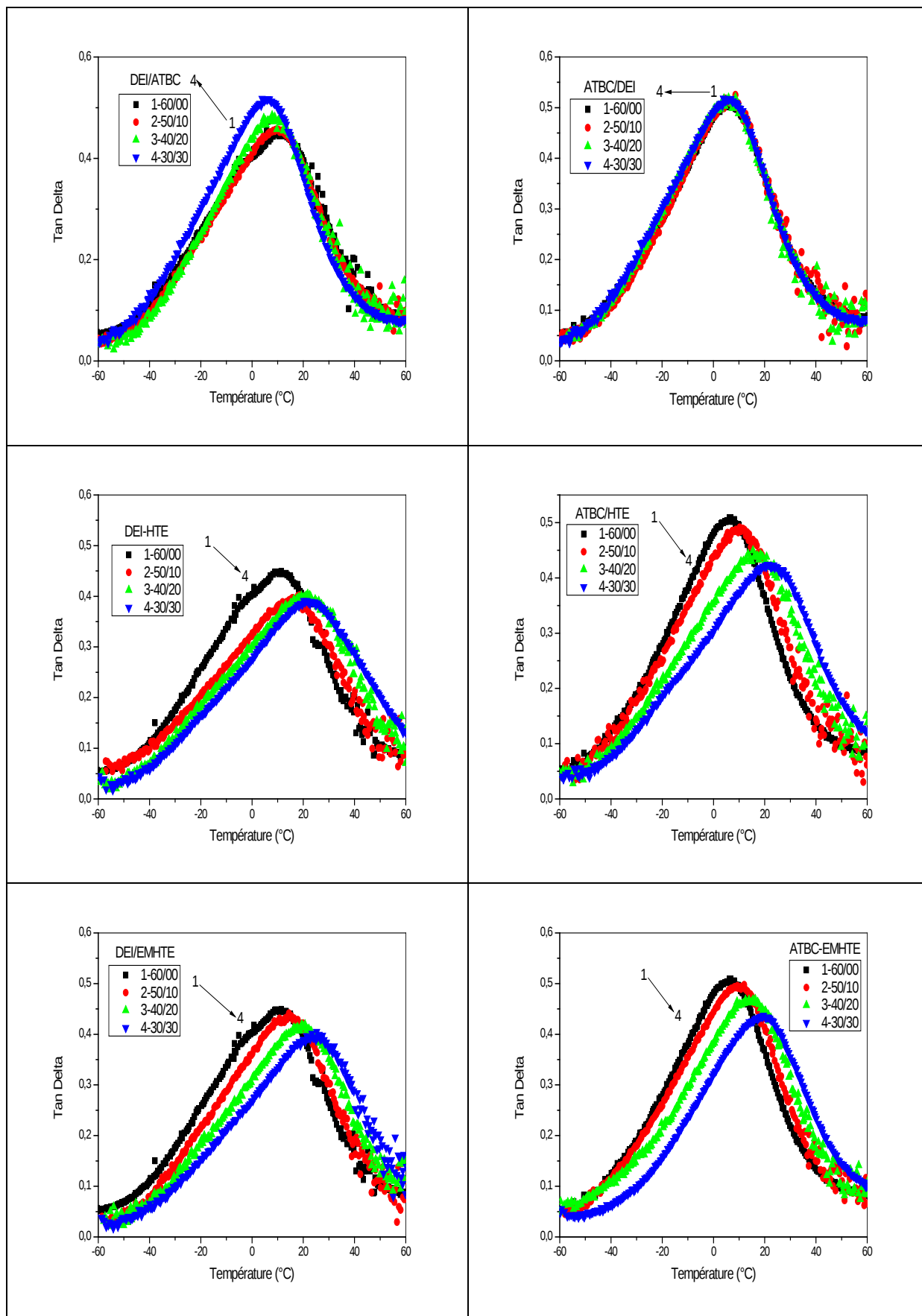


Figure IV-5. Pics de Tan Delta ($\tan \delta$) de films de PVC plastifiés avec différents mélanges de plastifiants.

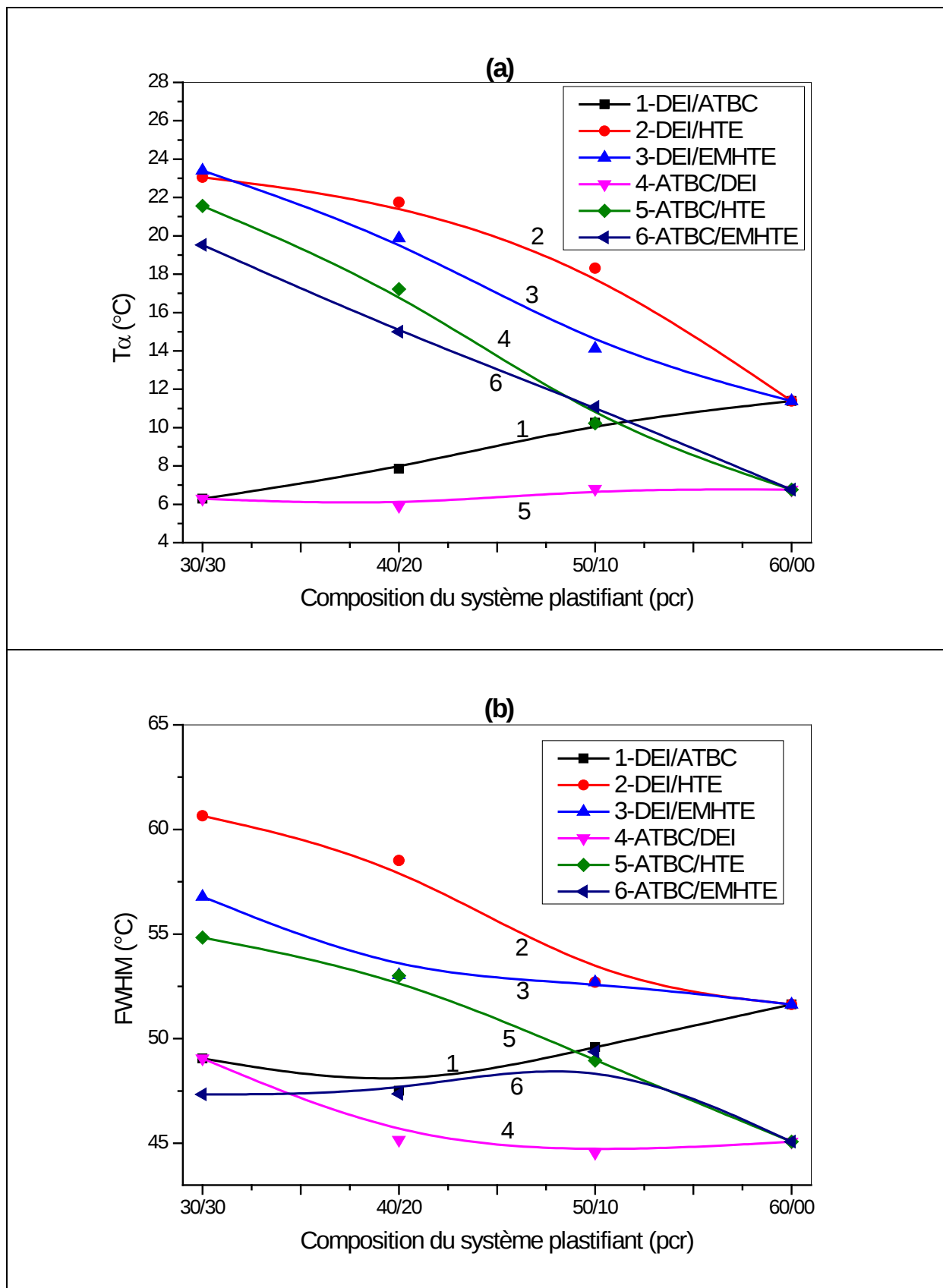


Figure IV-6. Variation de : Température de relaxation (T_α), (b) largeur à mi-hauteur (FWHM) en fonction de la composition du système plastifiant.

IV-8. Propriétés mécaniques (Contrainte- Déformation)

La résistance à la traction des films dépend de la résine (PVC) et des additifs utilisés dans leur composition. Par conséquent, cette propriété avec l'allongement à la rupture est une bonne manière d'évaluer l'efficacité des plastifiants [33].

La figure IV-7 montre l'effet de la composition du système plastifiant sur la contrainte, l'allongement à la rupture et le module d'élasticité (module de Young) des formulations de PVC. Comme ils sont classés par la société américaine des essais et des matériaux (ASTM), les matériaux polymères sont considérés comme rigides si le module de Young est au-dessus de 700 MPa (le cas de PVC rigide), semi-rigide s'il est entre 70 et 700 MPa, et souple s'il est en-dessous de 70 MPa [26-34]. Donc, en comparaison avec cette classification, tous nos mélanges sont souples avec un module variant de 4,5 MPa à 10 MPa.

La rigidité du PVC est perdue par l'insertion de ces petites molécules de plastifiants entre les longues chaînes du PVC qui les séparent, En outre, l'agrandissement du volume libre diminue en grande partie le module et la contrainte à la rupture [19].

La contrainte à la rupture de toutes les formulations varie entre 17 et 24 MPa par rapport à celle du PVC plastifié par le DEHP qui égale à 15 MPa où on trouve les petites valeurs de la contrainte dans les formulations qui contiennent l'ATBC seul ou mélangé avec le DEI alors que l'allongement à la rupture se trouve entre 700 % et 870 % qui sont supérieurs que celle du DEHP (625%). L'augmentation du module d'élasticité avec l'EMHTE dans les systèmes plastifiants est attribuée à la polarité accrue du plastifiant, qui augmente la densité d'énergie cohésive (intensité des attractions intermoléculaire) [23, 35], de sorte qu'avec une polarité plus élevée, les matériaux tendent à se tenir ensemble plus étroitement [36]. En conséquence, la mobilité des chaînes et donc la flexibilité des composés sont réduites, mais aussi bien que l'augmentation du module avec l'HTE peut être attribuée à sa viscosité élevée. La réduction de la contrainte avec l'augmentation du contenu de l'ATBC ou du DEI (60 pcr) éventuellement résulte de l'efficacité élevée de la plastification de ces derniers plastifiants par rapport aux autres plastifiants secondaires (HTE et EMHTE) [37], qui permet un glissement facile de chaînes polymériques les unes par rapport aux autres [36]. Par conséquent, les systèmes plastifiants composés de : ATBC/EMHTE (40/20) et DEI/EMHTE (50/10) donnent les allongements à la rupture les plus élevés 860% et 870% respectivement et donnent des modules de Young (5,5MPa et 4,5 MPa) inférieurs à ceux du PVC avec le DEHP (5,7 MPa).

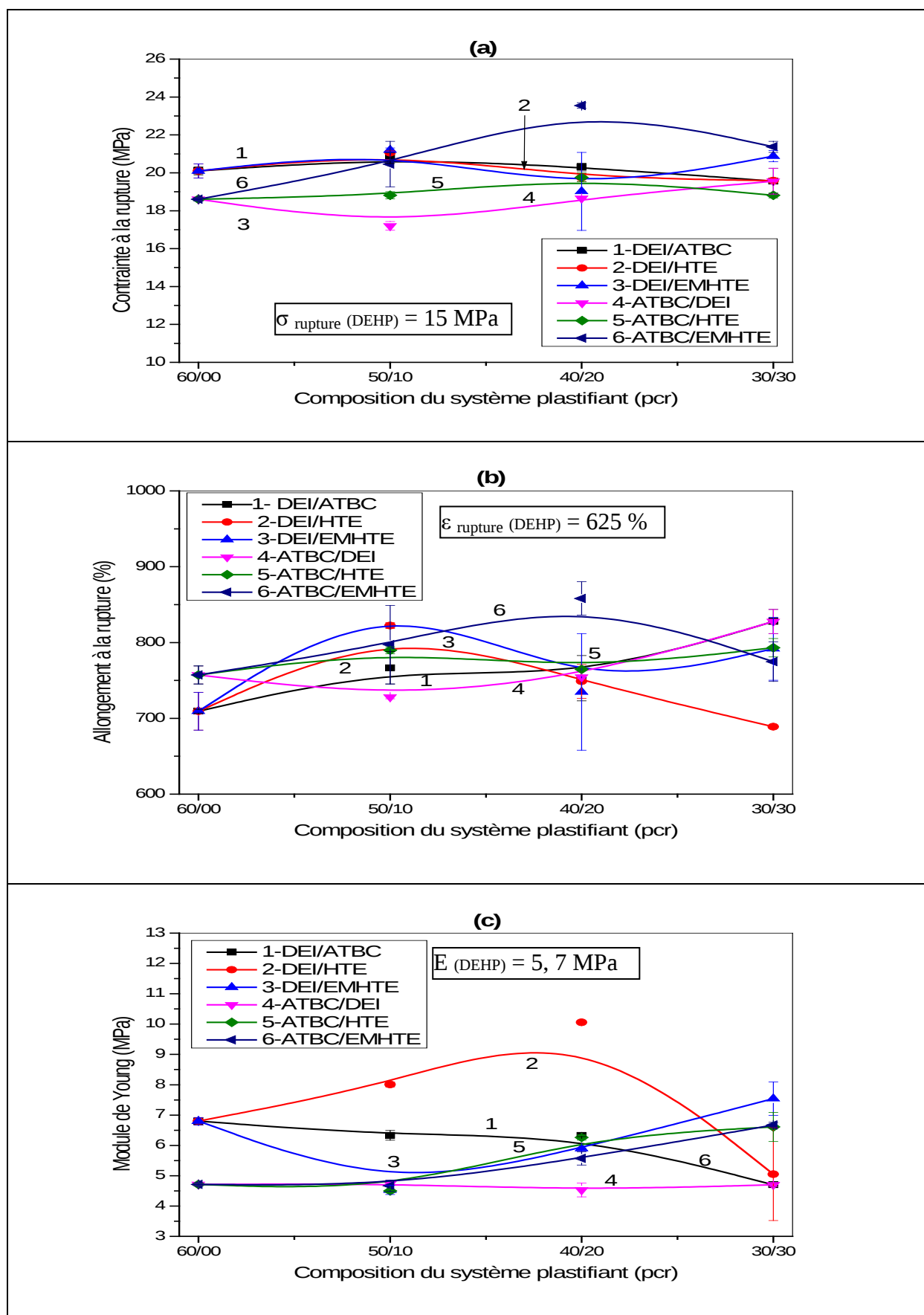


Figure IV-7. Variation de : (a) Contrainte à la rupture, (b) Allongement à la rupture et (c) Module de Young en fonction de la composition du système plastifiant.

IV-9. Observation par microscope électronique à balayage (MEB)

Les surfaces fracturées des formulations sélectionnées ont été étudiées par microscope électronique à balayage. Les structures microscopiques des sections transversales des films de PVC plastifiées par les différents mélanges des plastifiants sont représentées dans les figures IV-8, IV-9 et IV-10 avec une échelle de 50 μm , 10 μm et 5 μm respectivement. Un aspect homogène et régulier a été obtenu, sans présence d'agrégats de PVC, lorsque le DEI ou l'ATBC sont utilisés seuls ou avec l'HTE et l'EMHTE (30/30) ce qui indique une bonne miscibilité entre les systèmes plastifiants et le PVC, responsables des niveaux de performances mécaniques supérieurs des films [38]. Les surfaces obtenues sont plutôt homogènes et lisses avec peu de rugosité. Cette influence sur la morphologie des mélanges plastifiés (avec DEI, ATBC, HTE et EMHTE) peut être attribuée à une diminution de la viscosité de la matrice et indique une bonne dispersion des plastifiants dans la matrice de PVC [39]. Dans la figure IV-9 et la figure IV-10 pour l'échantillon de l'ATBC/EMHTE (30/30), on peut observer des particules sur la section transversale; ces particules apparaissant peuvent être le résultat d'un certain excès du système plastifiant, qui a été dispersé en dehors de la matrice de PVC. Cette apparence est causée par la migration de ces plastifiants pendant le traitement [9].

IV-10. Test de volatilité

La volatilité des plastifiants du polymère dépend fortement du poids moléculaire, de la solubilité, de la compatibilité, et de la structure chimique des plastifiants. Elle est un paramètre important pour évaluer la migration des plastifiants [12]. La figure IV-11 montre les pertes de masse par volatilité. À température élevée, les plastifiants migrent de la résine de PVC à la surface où la perte de masse par volatilité du plastifiant entraînera des effets négatifs sur les propriétés mécaniques des films de PVC [40]. Les formulations de PVC plastifié par l'ATBC présentent les valeurs de perte de masse les plus grandes (2,5%, 4,61% et 8,22 %) au cours de toute la période expérimentale (24 h, 48 h et 96 h à 100°C). Par contre, les pertes de poids diminuent très significativement avec l'intégration de l'HTE (1,53%, 2,66% et 4,50%) ou bien de l'EMHTE (2,07%, 3,65% et 6,19%). D'une autre part, on remarque que les pertes des masses dans le cas du DEI seul (0,95%, 1,62% et 2,4%) sont comparables à celles de DEHP (0,83 %, 1,15% et 1,93%), et elles diminuent avec l'incorporation de l'HTE dans le système plastifiant avec le DEI à 0,11%, 0,27% et à 0,35% et avec l'insertion de l'EMHTE à 0,29% et 0,32%.

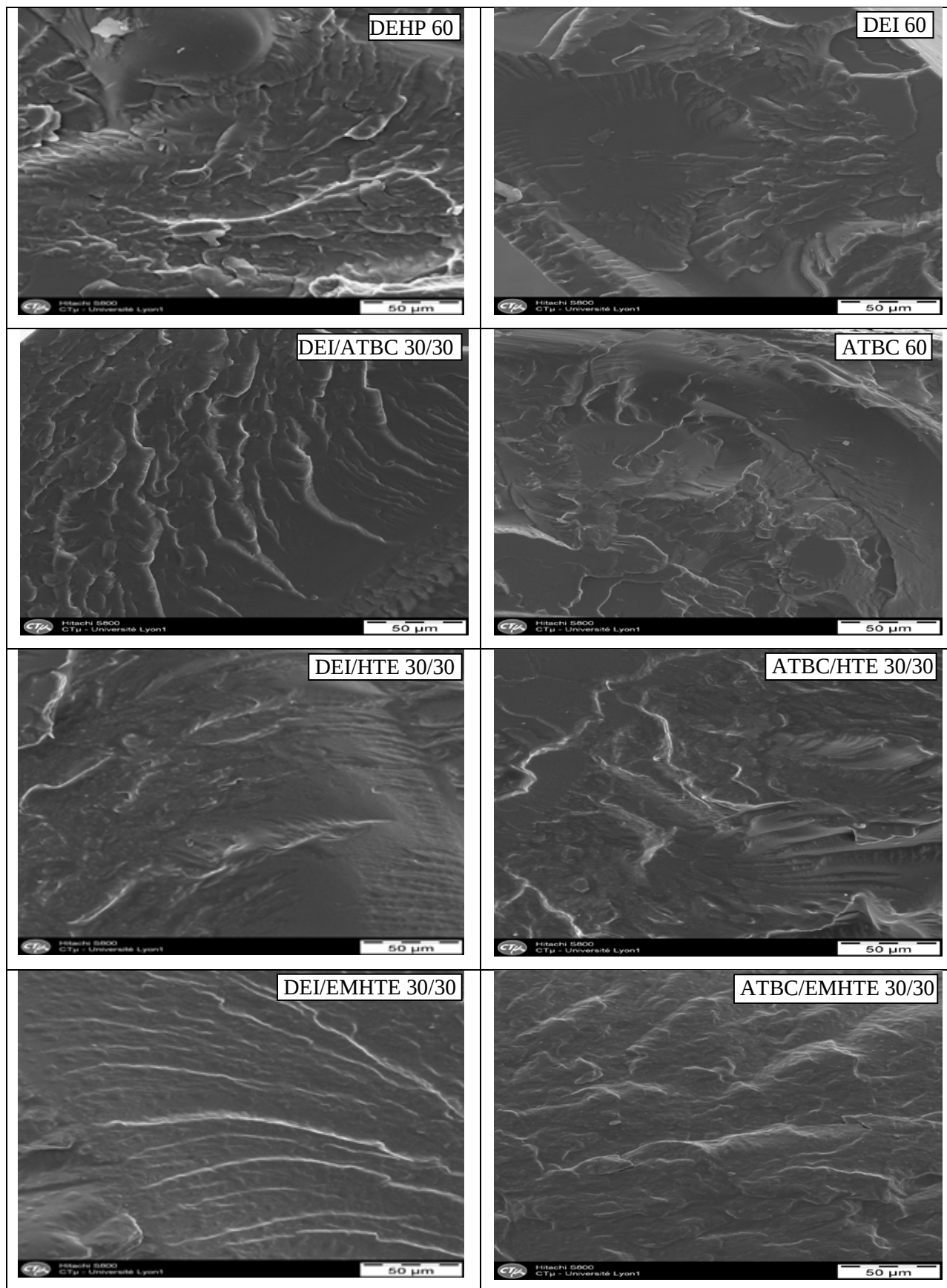


Figure IV-8. Images MEB (50µm) des formulations de PVC avec différents systèmes plastifiants.

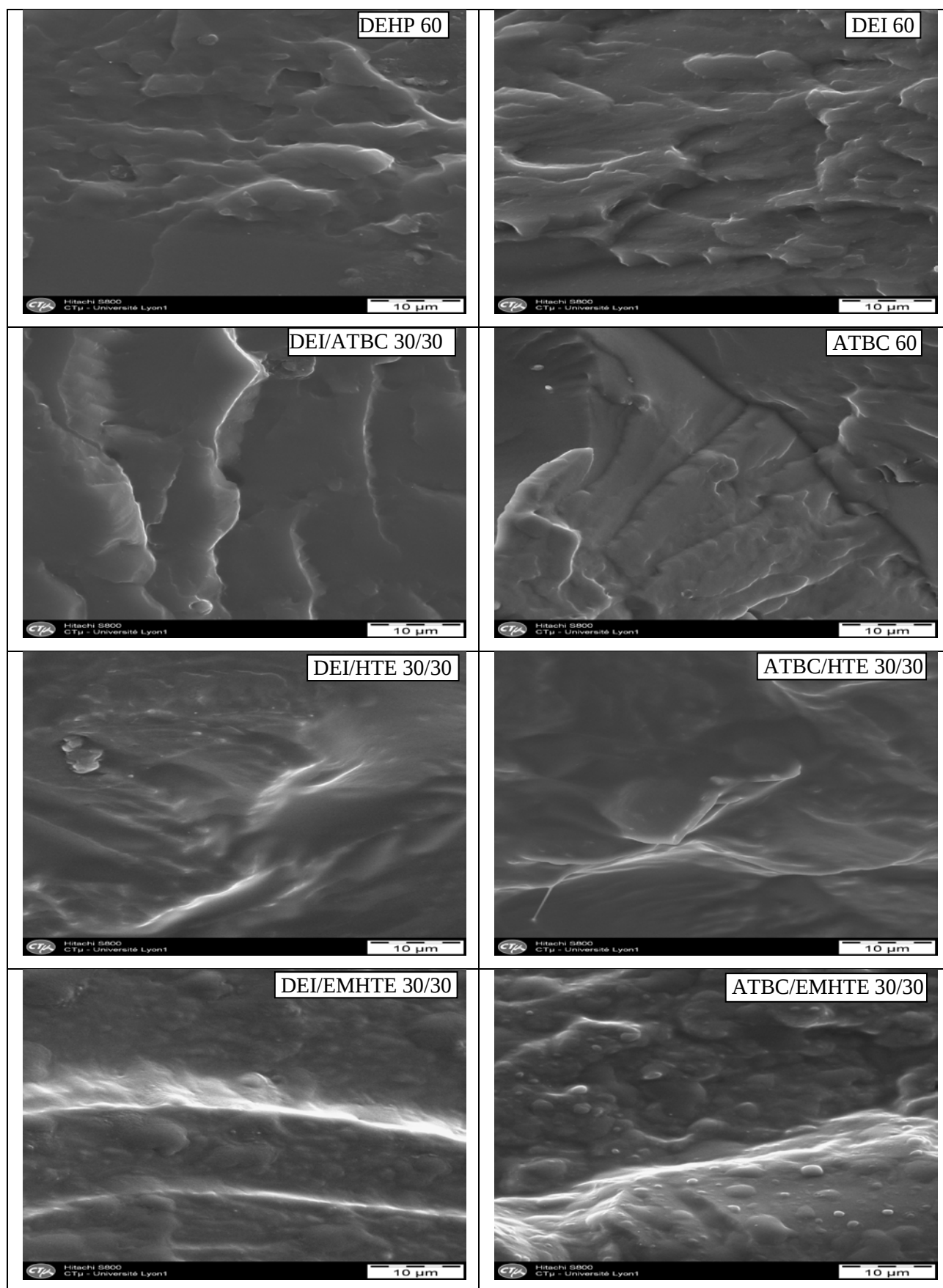


Figure IV-9. Images MEB (10 µm) des formulations de PVC avec différents systèmes plastifiants.

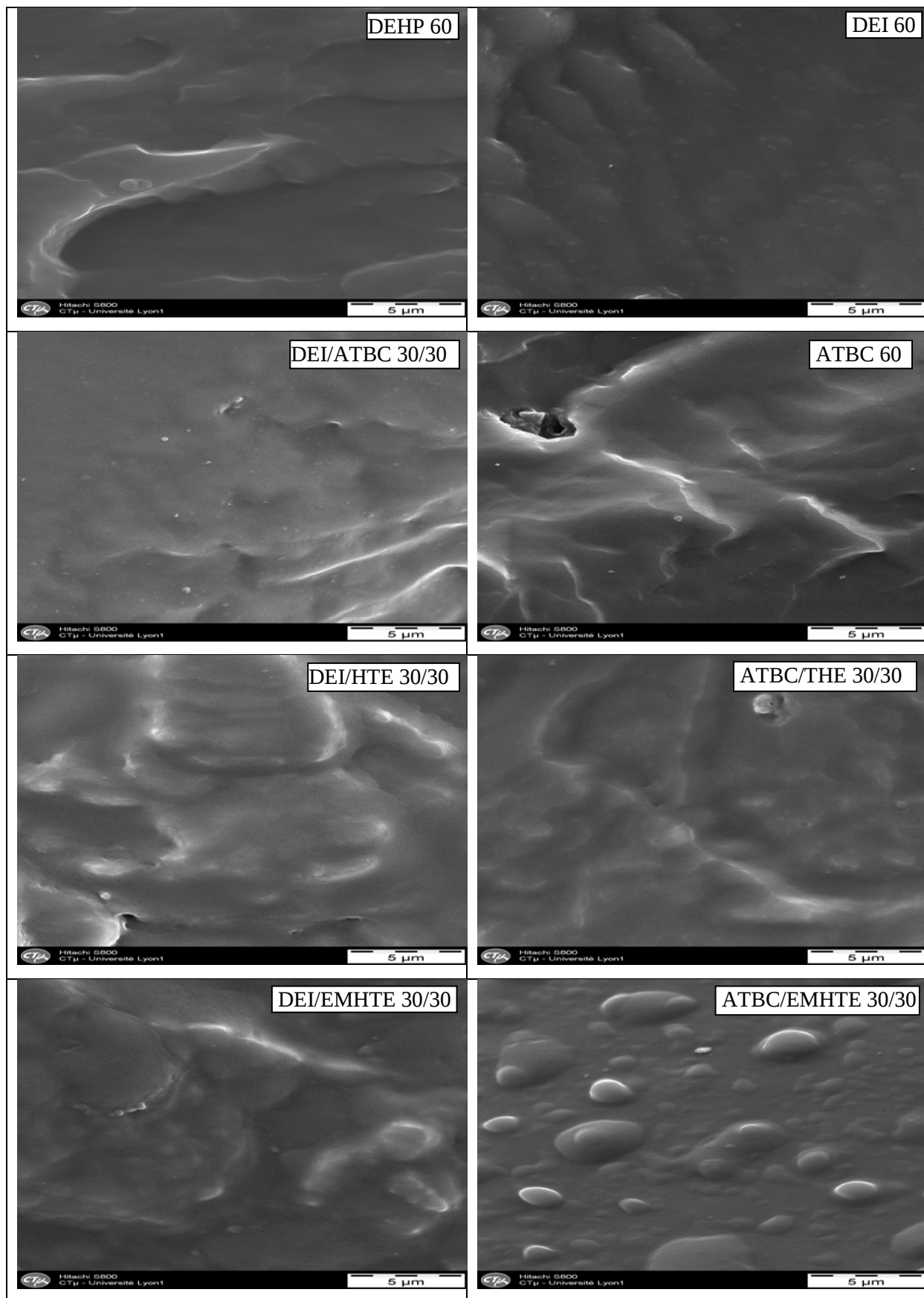


Figure IV-10. Images MEB (5μm) des formulations de PVC avec différents systèmes plastifiants.

On peut expliquer la diminution de la perte de masse par volatilité dans les formulations qui contiennent l'HTE ou l'EMHTE dans leur système plastifiant, par la réaction de la fonction époxyde et le HCl produit par la déshydrochloruration du PVC. Par contre, dans le cas du DEI ou de l'ATBC et même du DEHP, il n'y a pas de réaction entre le plastifiant et le HCl. En supposant que la masse perdue par volatilisation aux températures élevées contient le plastifiant volatilisé et le HCl dégagé par le PVC [19, 41]. La plus grande perte de masse, dans le cas de l'ATBC, peut s'expliquer par sa température d'ébullition (173°C) qui est très inférieure à celle du DEI (375°C) et du DEHP (385°C) (voir Annexe 1 et 2). Donc l'utilisation de l'HTE et l'EMHTE comme plastifiants secondaires, est recommandée pour diminuer les pertes de masses par volatilité et maintenir les propriétés mécaniques des films pendant une durée de vie plus longue.

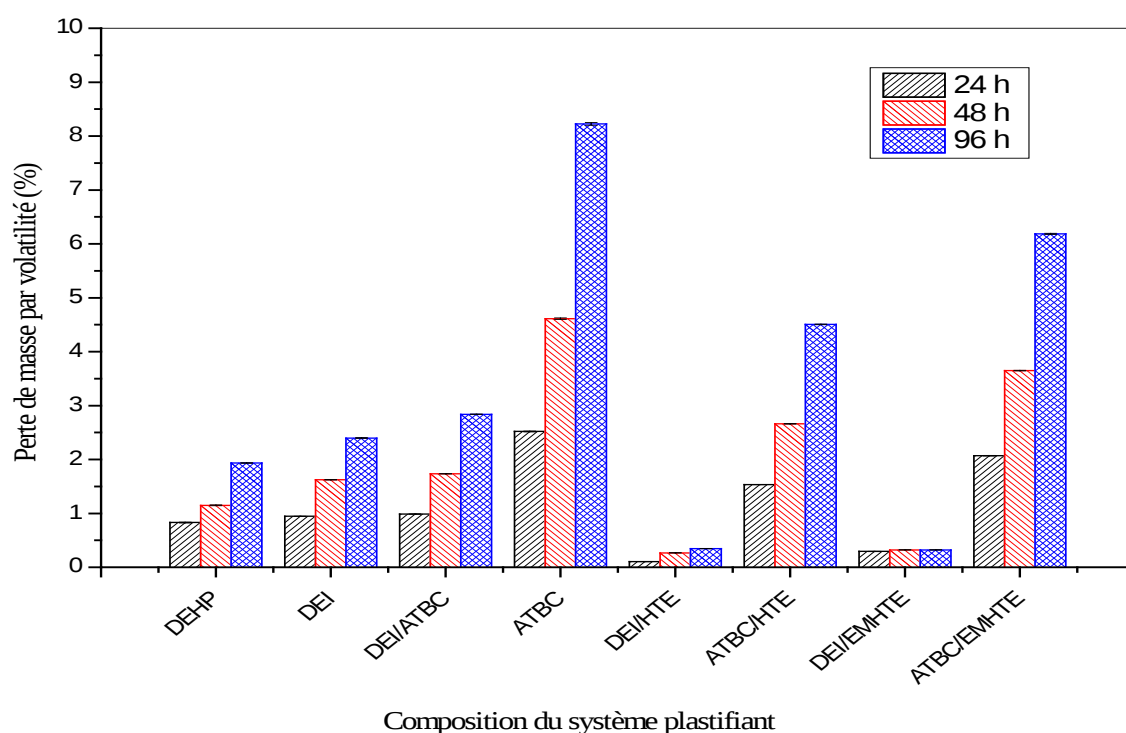


Figure IV-11. Perte de masse par volatilité des mélanges composés par différentes combinaisons de plastifiants à 100°C pendant 24, 48 et 96 heures.

IV-11. Test de migration

Si un matériau polymère entre en contact avec des liquides (solvants), la probabilité d'extraction du plastifiant augmente [25]. La résistance à la migration de différents systèmes plastifiants dans des mélanges de PVC a été étudiée par l'essai de migration en utilisant trois différents solvants.

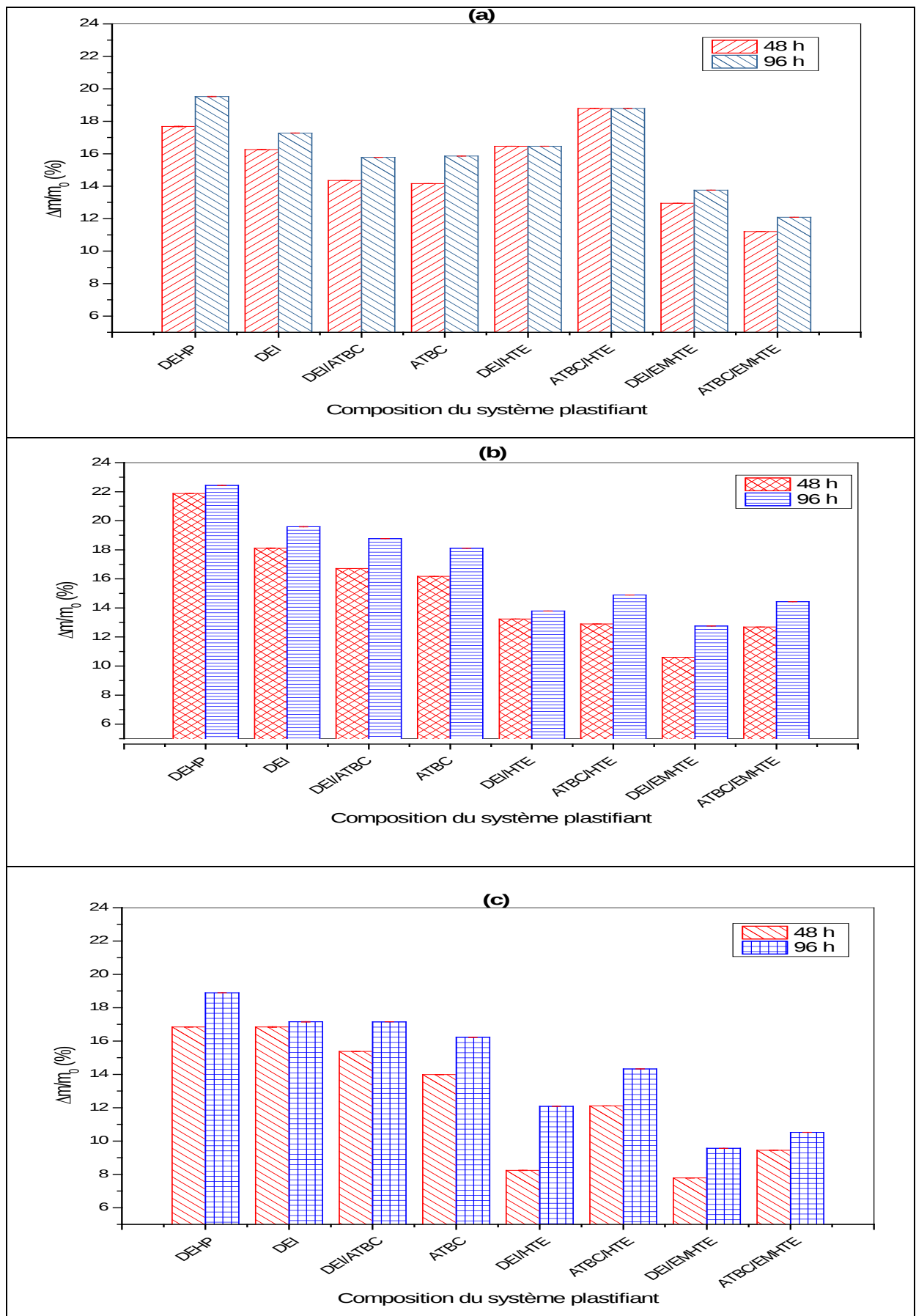


Figure IV-12. Perte de masse par migration dans : (a) l'éthanol, (b) l'éther du pétrole et (c) l'acide acétique des différentes compositions du système plastifiant.

La figure IV-12, représente la perte de masse par migration dans l'éthanol, l'éther de pétrole et dans l'acide acétique à partir des feuilles de PVC après 48 et 96 heures où chaque valeur était la moyenne de trois mesures. On remarque que le taux de migration de tous les systèmes plastifiants dans tous les solvants est inférieur à celle du DEHP. Les mélanges des plastifiants ont des taux de migration plus faibles par rapport à un plastifiant unique comme le cas du DEI et l'ATBC. Donc, la combinaison de différents plastifiants dans la plastification du PVC réduit la migration. En effet, les interactions créées entre les plastifiants empêchent leur migration facile à partir du matériau vers le milieu qui est en contact [42], c'est-à-dire le plastifiant qui migre avec une vitesse plus lente limite la vitesse du plastifiant qui diffuse plus rapidement. Il a été prouvé que l'utilisation des mélanges de plastifiants dans des échantillons de PVC réduit la migration par rapport à ceux contenant un seul plastifiant [43]. On trouve aussi, que l'EMHTE a de faible taux de migration par rapport au HTE, l'augmentation de la polarité de l'EMHTE due aux fonctions ester qui permet de créer des interactions avec le PVC, (interaction entre la fonction C=O et la liaison C-Cl) [44] ce qui est responsable de la diminution du taux de migration. En général, la migration des plastifiants est influencée par la polarité du plastifiant et du solvant avec lequel le PVC est en contact, ce qui influe sur la compatibilité du plastifiant avec le PVC, c'est-à-dire plus les forces d'interactions plastifiant-PVC sont grandes par rapport à celles plastifiant-solvant plus le taux de migration est faible et vice versa.

IV-12. Essai sur le mélangeur interne (plastographe Brabender)

La figure IV-13 représente l'évolution du torque (couple) en fonction du temps pour les différentes compositions du système plastifiant. On trouve que les courbes du DEHP, DEI et de l'ATBC ont la même allure. Toutes les formulations se dégradent après 15 minutes, mais avec l'incorporation de l'HTE ou de l'EMHTE dans la composition du système plastifiant, la stabilité du PVC augmente très significativement. Là on trouve que le temps de dégradation dépasse 40 minutes. La figure IV-14 montre l'évolution de temps de fusion, couple minimal et palier de stabilité en fonction de la composition du mélange de plastifiants. On observe que le temps de fusion des formulations est minime dans le cas de l'ATBC et de DEI seul, mais il augmente avec l'augmentation du taux de l'HTE ou de l'EMHTE dans les mélanges des plastifiants où il atteint au point maximal à 9 minutes avec ATBC/HTE (40/20), cette augmentation du temps de fusion dans le cas de l'HTE peut s'expliquer par le grand nombre de carbone dans le triglycéride qui réduit un peu sa compatibilité avec le PVC comme il a été rapporté par Garcia, G.C *et al.*[45].

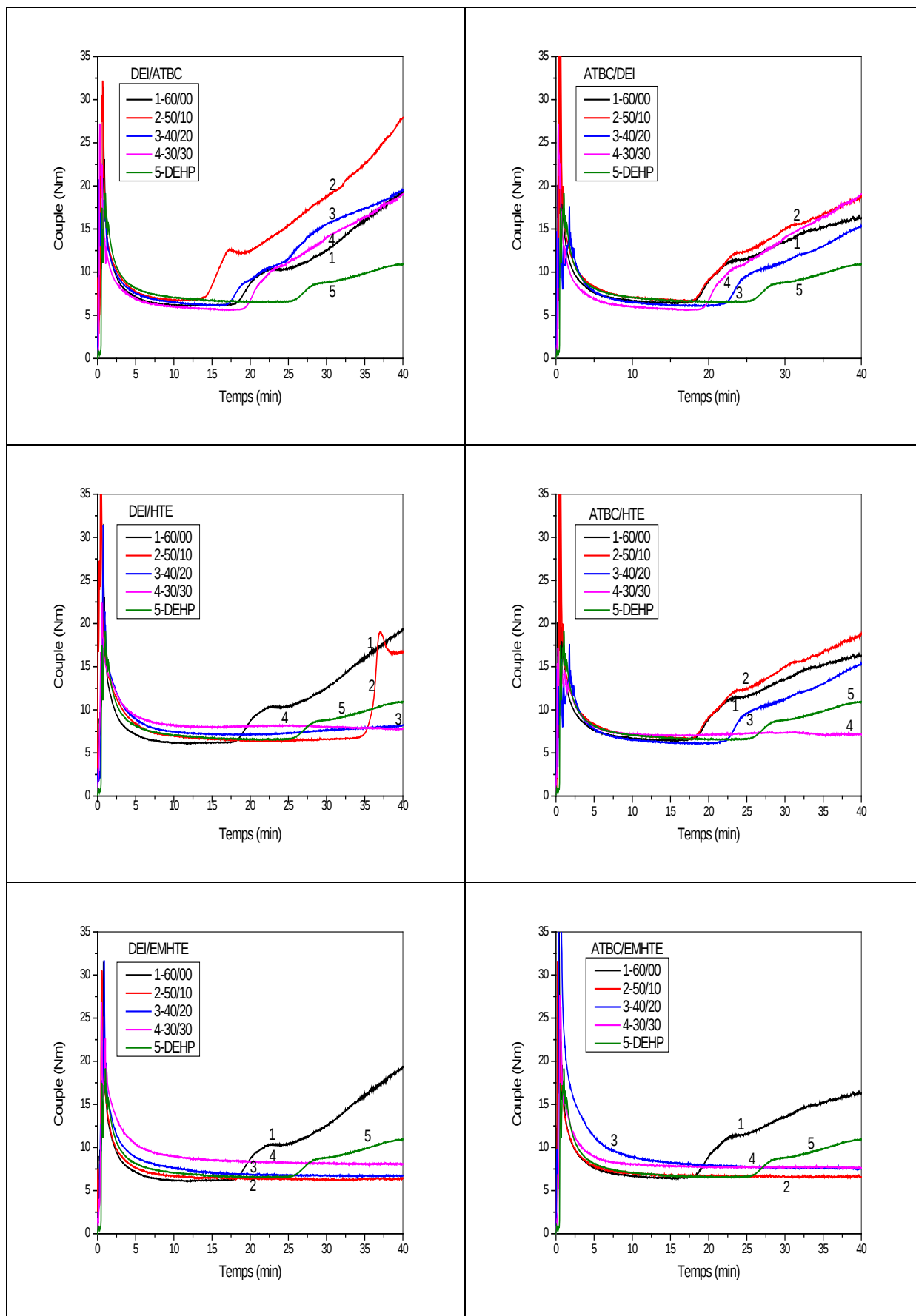


Figure IV-13. Variation du couple en fonction du temps pour les différentes compositions du système plastifiant.

A l'exception de la formulation qui a été mentionnée précédemment (ATBC/HTE (40/20)), toutes les formulations ont un temps de fusion inférieur à ceux du DEHP (8 minutes), ce qui indique une meilleure compatibilité du PVC avec ces mélanges de plastifiants par rapport au DEHP. La même chose pour le couple minimal où il augmente avec l'augmentation du taux de l'HTE ou de l'EMHTE dans le système plastifiant ce qui s'explique par la viscosité élevée de ces plastifiants secondaires par rapport au DEI et l'ATBC.

Concernant le palier de stabilité, plus le HTE ou l'EMHTE augmente plus le temps de stabilité augmente. Ce qui confirme les résultats du test de coloration et de l'ATG, où la fonction époxyde réagit avec le HCl dégagé par la réaction de désydrochloruration du PVC et limite le rôle autocatalytique du HCl dans la dégradation du PVC. Par conséquent, le palier de stabilité thermique augmente.

IV-13. Transmission de la lumière

La transmission de la lumière est l'étude de la diffusion des radiations électromagnétiques à travers les films de PVC plastifiés sur une partie du spectre : dans l'ultraviolet (longueurs d'onde de 200 à 400 nm), le domaine du visible (de 400 à 750 nm) et l'infrarouge très proche (de 750 à 1000 nm). Pour cela on a sélectionné la transmission presque à la moitié de chaque domaine pour voir la différence entre les différentes formulations, c'est dire qu'on prend la transmission à 300 nm pour l'UV, 550 nm pour le domaine visible et 900 pour l'IR comme le montre le tableau IV-3.

Dans la figure IV-15, la transmission de la lumière des mélanges de PVC a été tracée en fonction de la composition du système plastifiant et en fonction de la longueur d'onde. On remarque que les courbes de transmission ont la même allure pour tous les mélanges de PVC/plastifiants. Les résultats montrent que la transmission dans le cas du DEI (84,63%, 80,65 %, 11,34 %) ou de l'ATBC (84,94%, 81,37 %, 17,64%) est supérieure à celle dans le cas du DEHP (83,92%, 79,62%, 2,78%) pour le domaine infrarouge, visible et le ultraviolet, alors que l'incorporation du HTE ou de l'EMHTE a conduit à une différence de transmission où elle a diminué dans le cas des mélanges avec l'incorporation des plastifiants secondaires dans le système plastifiant, mais tous les films montrent une transmission supérieure à celle du PVC plastifié par le DEHP sauf dans les cas où l'un des plastifiants secondaires représente la moitié du système plastifiant.

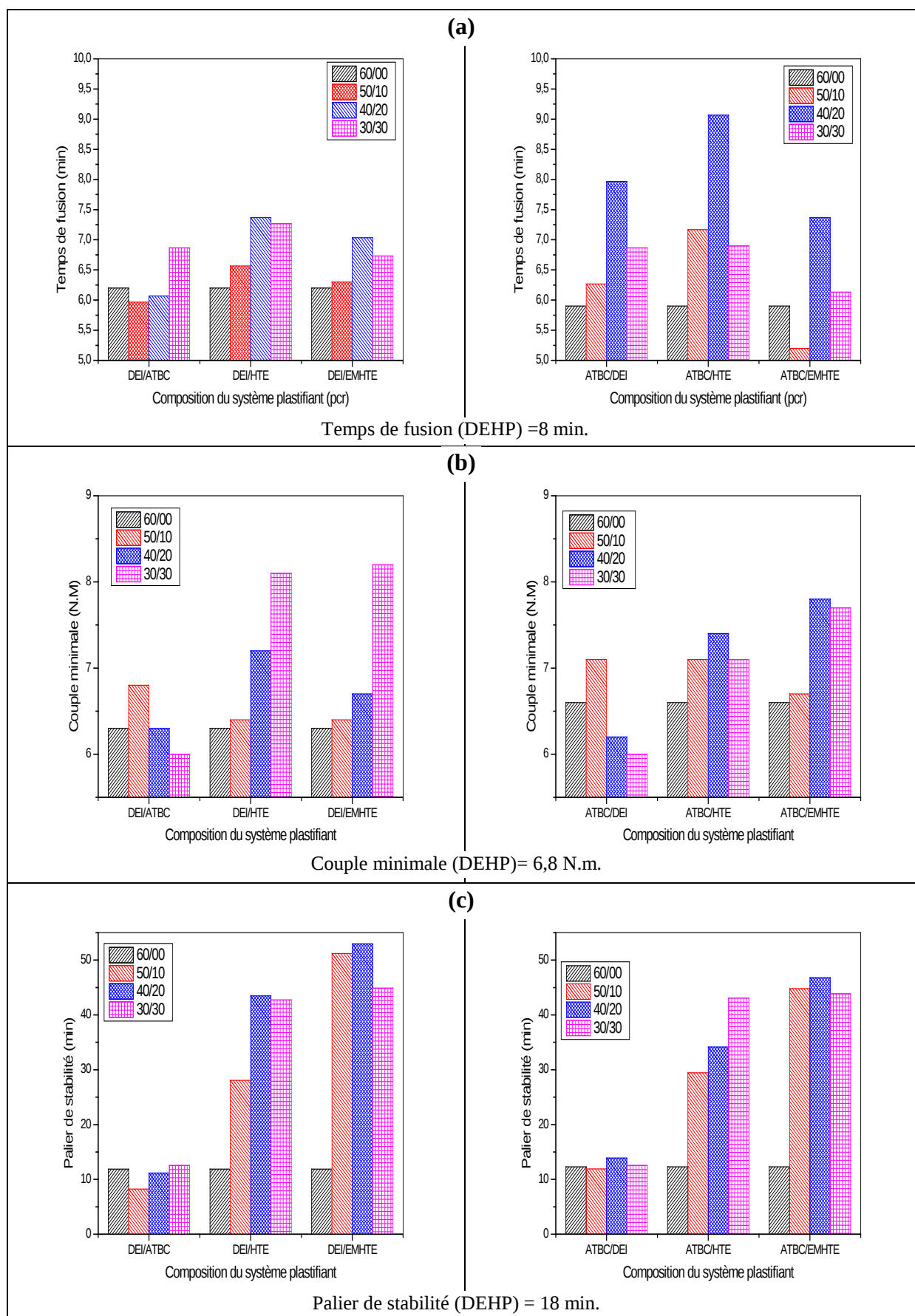


Figure IV-14. Evolution de : (a) temps de fusion (b) couple minimal et (c) palier de stabilité en fonction de la composition du mélange de plastifiants.

Cette diminution de transmission de la lumière est probablement due au type de la composition du système plastifiant utilisé dans la formulation du film, en raison du groupe époxyde, ou de la longueur de la chaîne du plastifiant secondaire [33].

Tous les échantillons montrent une diminution brusque de transmission à 380 nm mais une bande de transmission d'environ 280 nm est observée pour toutes les formulations, cette augmentation significative de la transmission en-dessous de 300 nm est associée à la liaison C-Cl du PVC [46].

Tableau IV-3. Transmission de la lumière de films de PVC.

Composition du système plastifiant (pcr)		Transmission (%)		
		UV (300nm)	Visible (550 nm)	IR (900 nm)
DEHP	60	2,78	79,62	83,92
DEI/ATBC	60/00	11,34	80,65	84,63
	50/10	11,09	80,92	84,60
	40/20	15,17	83,56	86,86
	30/30	10,42	84,30	87,37
ATBC/DEI	60/00	17,64	81,37	84,94
	50/10	13,02	83,78	86,85
	40/20	13,50	81,94	85,56
	30/30	10,42	84,30	87,37
DEI/HTE	60/00	11,38	80,65	84,63
	50/10	5,18	80,99	85,39
	40/20	6,85	82,35	86,90
	30/30	3,57	73,91	82,92
ATBC/HTE	60/00	17,64	81,37	84,94
	50/10	7,21	84,18	87,14
	40/20	6,39	81,81	86,09
	30/30	4,08	68,96	79,72
DEI/EMHTE	60/00	11,34	80,65	84,63
	50/10	1,58	73,74	82,80
	40/20	1,01	70,77	82,82
	30/30	1,28	68,77	83,28
ATBC/EMHTE	60/00	17,64	81,37	84,94
	50/10	2,802	82,405	87,43
	40/20	5,362	83,533	88,61
	30/30	1,083	69,194	79,74

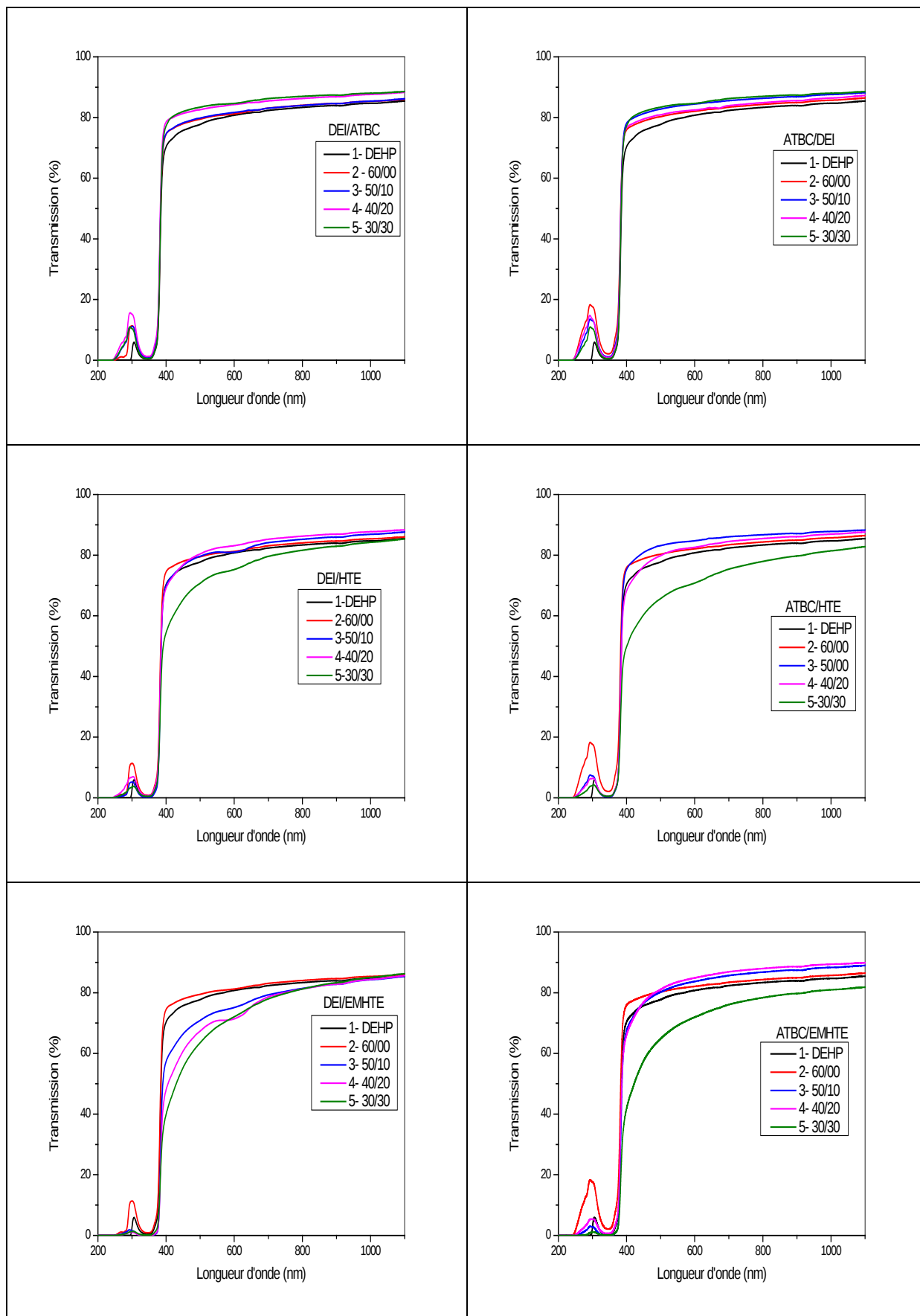


Figure IV-15. Variation de transmission de la lumière de différentes compositions des films de PVC en fonction de la longueur d'onde.

Références Bibliographiques

- [1] Gan, L. H., Goh, S. H., and Ooi, K. S. (1992). Kinetic studies of epoxidation and oxirane cleavage of palm olein methyl esters. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 69(4), 347-351.
- [2] Purwanto, E. (2010). *The synthesis of polyol from rice bran oil (RBO) through epoxidation and hydroxylation reactions* (Mémoire de Master, School of Chemical Engineering, Université d'Adelaide, Australie).
- [3] Hinault, R., and Barbier, J. (2012). *U.S. Patent No. 8,093,319*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [4] Schuchardt, U., Sercheli, R., and Vargas, R. M. (1998). Transesterification of vegetable oils: a review. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 9(3), 199-210.
- [5] Nihul, P. G., Mhaske, S. T., and Shertukde, V. V. (2014). Epoxidized rice bran oil (ERBO) as a plasticizer for poly (vinyl chloride) (PVC). *Iranian Polymer Journal*, 23(8), 599-608.
- [6] Jia, P., Zhang, M., Hu, L., Feng, G., Bo, C., and Zhou, Y. (2015). Synthesis and application of environmental castor oil based polyol ester plasticizers for poly (vinyl chloride). *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 3(9), 2187-2193.
- [7] Sammaiah, A., Padmaja, K. V., and Prasad, R. B. N. (2014). Synthesis of epoxy jatropha oil and its evaluation for lubricant properties. *Journal of oleo science*, 63(6), 637-643.
- [8] Meyer, P., Techaphattana, N., Manundawee, S., Sangkeaw, S., Junlakan, W., and Tongurai, C. (2008) Epoxidation of soybean oil and jatropha oil. *Thammasat International Journal of Sciences and Technology*, 13 (Special edition), 1-5.
- [9] Jia, P., Bo, C., Hu, L., Zhang, M., and Zhou, Y. (2016). Synthesis of a novel polyester plasticizer based on glyceryl monooleate and its application in poly (vinyl chloride). *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 22(4), 514-519.
- [10] Waskitoaji, W., Triwulandari, E., and Haryono, A. (2012). Synthesis of plasticizers derived from palm oil and their application in polyvinyl chloride. *Procedia Chemistry*, 4, 313-321.
- [11] Ocskay, G., Nyitrai, Z., Varfalvi, F., and Wein, T. (1971). Investigation of degradation processes in PVC based on the concomitant colour changes. *European Polymer Journal*, 7(8), 1135-1145.
- [12] Chen, J., Liu, Z., Li, K., Huang, J., Nie, X., and Zhou, Y. (2015). Synthesis and application of a natural plasticizer based on cardanol for poly (vinyl chloride). *Journal of Applied Polymer Science*, 132(35).

- [13] Xie, L., Li, D., Fu, M., Zhang, J., Zhang, L., Zhang, Y., and Zhao, P. (2017). Study on lanthanum-pentaerythritol alkoxide as a thermal stabilizer for rigid polyvinyl chloride. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 23(1), 55-61.
- [14] Sun, B., Chaudhary, B. I., Shen, C. Y., Mao, D., Yuan, D. M., Dai, G. C., and Cogen, J. M. (2013). Thermal stability of epoxidized soybean oil and its absorption and migration in poly (vinyl chloride). *Polymer Engineering & Science*, 53(8), 1645-1656.
- [15] Li, M., Liang, Y. D., Wu, Y.X., and Li, K. S. (2017). Synergistic effect of complexes of ethylenediamine double maleamic acid radical and lanthanum (III) with pentaerythritol on the thermal stability of poly (vinyl chloride). *Polymer degradation and stability*, 140, 176-193.
- [16] Bueno-Ferrer, C., Garrigós, M. C., and Jiménez, A. (2010). Characterization and thermal stability of poly (vinyl chloride) plasticized with epoxidized soybean oil for food packaging. *Polymer Degradation and Stability*, 95(11), 2207-2212.
- [17] Gamage, P. K., Farid, A. S., and Karunanayake, L. (2009). Kinetics of degradation of PVC-containing novel neem oil as stabilizer. *Journal of applied polymer science*, 112(4), 2151-2165.
- [18] Jia, P., Bo, C., Hu, L., Zhang, M., and Zhou, Y. (2016). Synthesis of a novel polyester plasticizer based on glyceryl monooleate and its application in poly (vinyl chloride). *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 22(4), 514-519.
- [19] Yang, Y., Huang, J., Zhang, R., and Zhu, J. (2017). Designing bio-based plasticizers: Effect of alkyl chain length on plasticization properties of isosorbide diesters in PVC blends. *Materials & Design*, 126, 29-36.
- [20] Joseph, R., Madhusoodhanan, K. N., Alex, R., Varghese, S., George, K. E., and Kuriakose, B. (2004). Studies on epoxidised rubber seed oil as secondary stabilizer for polyvinyl chloride. *Plastics, Rubber and Composites*, 33(5), 217-222.
- [21] Bouchoul, B., Benaniba, M. T., and Massardier, V. (2014). Effect of biobased plasticizers on thermal, mechanical, and permanence properties of poly (vinyl chloride). *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 20(4), 260-267.
- [22] Mohammed, F. S., Conley, M., Saunders, S. R., Switzer, J., Jha, R., Cogen, J. M., and Liotta, C. L. (2015). Epoxidized linolenic acid salts as multifunctional additives for the thermal stability of plasticized PVC. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(13).
- [23] Lee, S., Park, M. S., Shin, J., and Kim, Y. W. (2018). Effect of the individual and combined use of cardanol-based plasticizers and epoxidized soybean oil on the properties of PVC. *Polymer Degradation and Stability*, 147, 1-11.

- [24] Stuart, A., Le Captain, D. J., Lee, C. Y., and Mohanty, D. K. (2013). Poly (vinyl chloride) plasticized with mixtures of succinate di-esters–synthesis and characterization. *European Polymer Journal*, 49(9), 2785-2791.
- [25] Faria-Machado, A.F., da Silva, M. A., Vieira, M. G. A., and Beppu, M. M. (2013). Epoxidation of modified natural plasticizer obtained from rice fatty acids and application on Polyvinylchloride films. *Journal of applied polymer science*, 127 (5), 3543-3549.
- [26] Gil, N., Saska, M., and Negulescu, I. (2006). Evaluation of the effects of biobased plasticizers on the thermal and mechanical properties of poly (vinyl chloride). *Journal of applied polymer science*, 102(2), 1366-1373.
- [27] Cadogan, D. F. (1991). Plasticizers: A consideration of their impact on health and the environment. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 13(2), 104-108.
- [28] Ghiou, N., and Benaniba, M. T. (2010). The effect of epoxidized sunflower oil on the miscibility of plasticized PVC/NBR blends. *International Journal of Polymeric Materials*, 59(7), 463-474.
- [29] Wang, M., Jiang, J., Xia, J., Li, S., and Li, M. (2018). Phosphate ester groups-containing ricinoleic acid-based Ca/Zn: Preparation and application as novel thermal stabilizer for PVC. *Journal of Applied Polymer Science*, 135(10).
- [30] Ourique, P. A., Gril, J. M., Guillaume, G. W., Wanke, C. H., Echeverrigaray, S. G., and Bianchi, O. (2015). Synthesis and characterization of the polyols by air oxidation of soybean oil and its effect on the morphology and dynamic mechanical properties of poly (vinyl chloride) blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(24).
- [31] Le Saux, V. (2010). *Fatigue et vieillissement des élastomères en environnements marin et thermique : de la caractérisation accélérée au calcul de structure* (Thèse de doctorat, Université de Bretagne occidentale-Brest, France).
- [32] Bouchareb, B., and Benaniba, M. T. (2008). Effects of epoxidized sunflower oil on the mechanical and dynamical analysis of the plasticized poly (vinyl chloride). *Journal of applied polymer science*, 107(6), 3442-3450.
- [33] Coltro, L., Pitta, J. B., and Madaleno, E. (2013). Performance evaluation of new plasticizers for stretch PVC films. *Polymer Testing*, 32(2), 272-278.
- [34] Stuart, B. (2002). *Polymer Analysis*, John Wiley & Sons LTD, New York, USA, Vol. 30, 304 pages.
- [35] Lee, S., Ko, K. H., Shin, J., Kim, N. K., Kim, Y. W., and Kim, J. S. (2015). Effects of the addition of dimer acid alkyl esters on the properties of ethyl cellulose. *Carbohydrate polymers*, 121, 284-294.

- [36] Shah, B. L., and Shertukde, V. V. (2003). Effect of plasticizers on mechanical, electrical, permanence, and thermal properties of poly (vinyl chloride). *Journal of applied polymer science*, 90(12), 3278-3284.
- [37] Chaudhary, B. I., Nguyen, B. D., Smith, P., Sunday, N., Luong, M., and Zamanskiy, A. (2015). Bis (2-ethylhexyl) succinate in mixtures with epoxidized soybean oil as bio-based plasticizers for poly (vinyl chloride). *Polymer Engineering & Science*, 55(3), 634-640.
- [38] Fenollar, O., Garcia-Sanoguera, D., Sanchez-Nacher, L., Boronat, T., López, J., and Balart, R. (2013). Mechanical and thermal properties of polyvinyl chloride plasticized with natural fatty acid esters. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 52(8), 761-767.
- [39] Yu, Z., Zhou, J., Zhang, J., Huang, K., Cao, F., and Wei, P. (2014). Evaluating effects of biobased 2, 5-furandicarboxylate esters as plasticizers on the thermal and mechanical properties of poly (vinyl chloride). *Journal of Applied Polymer Science*, 131(20).
- [40] Ou, Y., Ding, X., and Zhang, L. (2014). Synthesis and application of an alternative plasticizer Di (2-Ethylhexyl) -1, 2-cyclohexane dicarboxylate. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(2).
- [41] Bouchoul, B., et Benaniba, M. T. (2016). Poly (chlorure de vinyle) (PVC) plastifié par des mélanges des plastifiants d'origine biosourcés: synthèse et caractérisation. *Journal of Materials, Processes and Environment*, 4(2), 77-80.
- [42] Boussoum, M. O. (2012). *Etude de méthodes de traitement pour diminuer la migration à partir des emballages en PVC* (Thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure polytechnique, Alger).
- [43] Brouillet, S., and Fugit, J. L. (2009). Solutions to reduce release behavior of plasticizers out of PVC-made equipments: binary blends of plasticizers and thermal treatment. *Polymer bulletin*, 62(6), 843-854.
- [44] Howick, C. (1995). Studies of molecular interactions between PVC and plasticisers. *Plastics, Rubber & Composites Processing and Appl.*, 1(23), 53-60.
- [45] Garcia, J. C., and Marcilla, A. (1998). Rheological study of the influence of the plasticizer concentration in the gelation and fusion processes of PVC plastisols. *Polymer*, 39(15), 3507-3514.
- [46] El Sayed, A. M., El Sayed, S., Morsi, W.M., Mahrous, S., and Hassen, A. (2014). Synthesis, characterization, optical, and dielectric properties of poly (vinyl chloride)/cadmium oxide nanocomposites films. *Polymer composites*, 35(9), 1842-1851.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Le but de cette étude était de fournir des alternatives aux phtalates par l'utilisation de l'huile de tournesol époxydée et l'ester méthylique de l'huile de tournesol époxydée, mélangés avec des plastifiants d'origine biosourcée tels que le diesters d'isosorbide et l'acétyle citrate de tributyle, pour plastifier le PVC et chercher à obtenir des propriétés similaires ou même meilleures que celles du di-2-éthylhexyle phtalate.

L'époxydation de l'huile de tournesol (HT), permet d'obtenir un indice d'oxyrane de 6,1 % et un taux de conversion égal à 80,5 %.

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

La spectroscopie infrarouge et la mesure de l'indice d'oxyrane indiquent que la conversion des insaturations C=C en groupes époxyde est presque complète et confirment le succès de la réaction d'époxydation de l'HTE comme elles indiquent la conversion de l'huile de tournesol époxydée en trois fonctions ester par la réaction de transestérification.

Le test de coloration montre que les groupes époxyde de l'HTE et de l'EMHTE neutralisent le HCl dégagé par déhydrochloruration du PVC et empêchent l'effet auto catalytique de HCl.

D'après l'analyse thermogravimétrique, les formulations qui contiennent l'HTE ou EMHTE à 30 pcr présentent des pertes de poids minimales. Par conséquent, l'incorporation de ces plastifiants secondaires dans le système plastifiant améliore la stabilité thermique des mélanges de PVC mieux que le DEI ou ATBC seul.

La DSC montre que les valeurs de la Tg diminuent par rapport à celle du PVC rigide, et varient légèrement dans les différentes compositions du système plastifiant, ce qui correspond à une bonne miscibilité des mélanges plastifiants avec le PVC.

La diminution de la température de relaxation α (T_α) avec 60 pcr du DEI ou de l'ATBC signifie que ces plastifiants présentent une bonne plastification du PVC.

T_α varie proportionnellement avec la fréquence à cause de l'effet inverse de la vitesse de sollicitation sur la température de relaxation T_α .

L'augmentation de la contrainte et la diminution de l'allongement à la rupture avec l'incorporation de l'HTE ou de l'EMHTE dans les systèmes plastifiants sont attribuées à la grande polarité de l'EMHTE, qui augmente la densité d'énergie cohésive et la viscosité élevée de l'HTE.

Le microscope électronique à balayage montre un aspect homogène et régulier sans présence d'agrégats de PVC avec peu de rugosité, ce qui indique une bonne miscibilité entre les systèmes plastifiants et le PVC.

On peut expliquer, la diminution de la perte de masse par volatilité dans les formulations qui contiennent l'HTE ou l'EMHTE dans leur système plastifiant, par la réaction de la fonction époxyde et le HCl produit par la déshydrochloruration du PVC.

La combinaison de différents plastifiants dans la plastification du PVC réduit la migration. En effet, les interactions créées entre les plastifiants empêchent la migration. On trouve aussi, que l'EMHTE a de faible taux de migration par rapport au HTE, l'augmentation de la polarité de l'EMHTE due aux fonctions ester qui permet de créer des interactions avec le PVC, en général, la migration des plastifiants est influencée par la polarité du plastifiant et du solvant avec lequel le PVC est en contact, ce qui influe sur la compatibilité du plastifiant avec le PVC.

Concernant le palier de stabilité dans les courbes du plastographe, plus le taux de l'HTE ou de l'EMHTE augmente plus la stabilité thermique s'améliore. Ce qui confirme les résultats du test de coloration et de l'ATG, où la fonction époxyde réagit avec le HCl dégagé par la réaction de désydrochloruration du PVC et limite le rôle autocatalytique du HCl dans la dégradation du PVC.

Le test de la transmission de la lumière montre que l'incorporation de l'HTE ou de l'EMHTE conduit à une différence de transparence, où la transmission de la lumière a diminué avec l'augmentation du taux de ces derniers dans le système plastifiant en raison du groupe époxyde ou de la longueur de la chaîne du plastifiant secondaire.

En conclusion, les mélanges de l'HTE et de l'EMHTE avec le DEI et avec l'ATBC dérivés de ressources renouvelables, montrent une efficacité de plastification et peuvent être appliqués comme plastifiants alternatifs des plastifiants classiques à base d'une source fossile telle que le DEHP.

Annexes

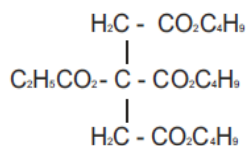
Annexe 1

Fiche technique de l'ATBC



ACETYL TRIBUTYL CITRATE (ATBC) Primary Plasticizer for PVC and PVC copolymers

Chemical Nature Citric acid and acetic acid ester of c4 alcohol
 Chemical Name :- 2-acetyl-1,2,3-Propane tri carboxylic acid Tributyl Ester
 Trade Name :- ATBC
 Molecular Formula :- $C_{20}H_{34}O_8$
 Molecular Weight :- 402.5



CAS Number :- 77-90-7
 UN. NO :-
 EINECS NO :- 201-070-7

Specification	Characteristics	Unit	Test Method	Value
	Colour	HU	ASTM-D-1045-86	40 max.
	Refractive Index (27°C)		ASTM-D-1045-86	1.441 ± 0.003.
	Volatile Loss (130°C/3Hrs)	wt. %	KLJTM	0.30 max.
	Ester Value	mg KOH/g	ASTM-D-1045-86	559 ± 3.
	Acidity	wt. %	ASTM-D-1045-86	0.02 max.
	Moisture	wt. %	ASTM-E-203	0.25 max.
	Specific Gravity (27°C)		ASTM-D-1045-86	1.050 ± 0.005.
	Ester content	wt. %	ASTM-D-1045-86	99.00 min.
	Heat Stability (150°C/2Hrs)	HU	ISI-9591-96	50 hu max.
	Acidity after heat treatment	%	ASTM-D-1045-86	0.03.
	Plasticizing Esters by GC	% by area	KLJTM	99.00 min.
	Residual alcohol	% by area	KLJTM	0.10 max.

Typical Properties

Boiling Point @ 1.33 mbar	°C	lit.	173.
Pour point	°C	lit.	59.
Viscosity at 20°C	cp	KLJTM	34 ± 1.
Flash Point (COC)	°C	KLJTM	204.

Annexe 2

Fiche technique du DEI

Fiche de données techniques et de sécurité

Réf : J08-510P
Octobre 08 – p2/4
Selon 91/155/CEE

Produit : ISOSORBIDE DI N-OCTANOATE – LAB. 3822

7. MANIPULATION ET STOCKAGE :

- 7.1 Manipulation
Mesures techniques..... : respecter les consignes de protection individuelles § 8
Précautions..... : manipuler avec précaution
Conseils d'utilisation..... :
7.2 Stockage
Mesures techniques..... : pas de mesure spécifique
Conditions de stockage..... : stocker dans un endroit frais et sec
Matières incompatibles..... : oxydants puissants
Matériaux d'emballage..... : Polyéthylène Haute Densité (PEHD)

8. CONTRÔLE DE L'EXPOSITION / PROTECTION INDIVIDUELLE :

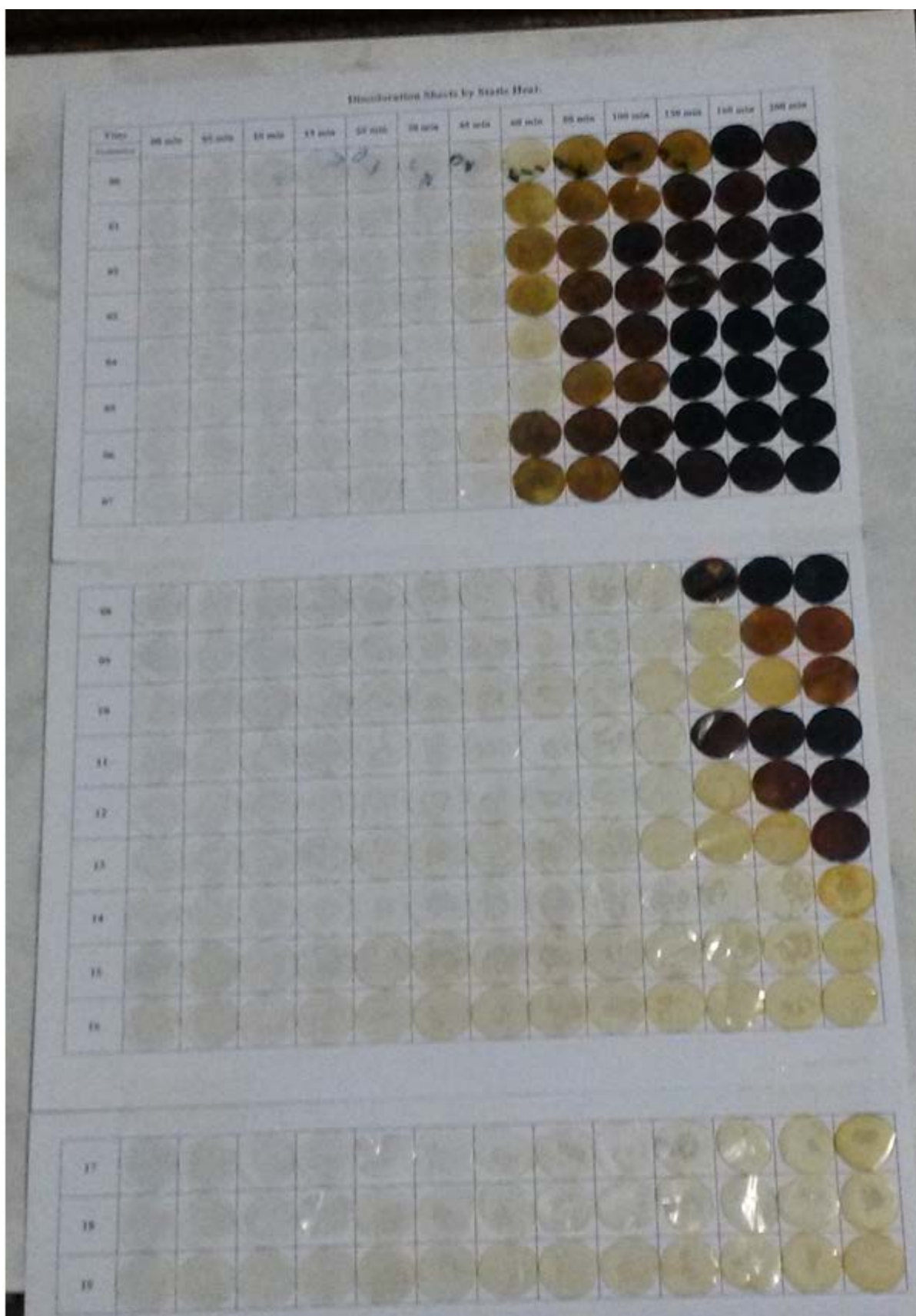
- 8.1 Mesures techniques..... :
8.2 Paramètres d'exposition..... :
8.3 Équipement de protection individuelle
Protection respiratoire..... :
Protection des yeux..... : port de lunettes appropriées
Protection des mains..... : gants
Protection de la peau..... :
8.4 Mesure d'hygiène spécifique..... : mesures générales d'hygiène relatives à la manipulation des produits chimiques

9. PROPRIETES PHYSIQUES ET CHIMIQUES :

- 9.1 Etat physique..... : liquide
Couleur..... : incolore – reflet jaune
Odeur..... :
9.2 pH (concentration)..... : non applicable
9.3 Température d'ébullition..... : 375°C (OCDE 103)
Température de fusion..... : non applicable
Température de décomposition..... :
Point d'éclair..... : 201°C à 101.3 KPa
(Directive 92/69/CE Méthode A9)
Température d'auto-inflammation..... : 357°C (Directive 92/69/CE Méthode A15)
9.4 Caractéristiques d'explosivité..... : aucune propriété explosive identifiée
(Directive 92/69/CE Méthode A14)
9.5 Pression de vapeur..... : 3.10^{-2} Pa à 25°C (OCDE n° 104)
9.6 Densité..... : 1,02-1,03
9.7 Masse volumique..... :
9.8 Solubilité..... : hydrosolubilité faible ≤ 5 mg/l (OCDE n° 105) – soluble dans l'éthanol
9.9 Coefficient de partage n-octanol/eau : le produit présente des propriétés de tension de surface. Pour cette raison, la valeur de > 2.9 est donnée à titre indicatif (OCDE n° 107)
9.10 Autres données..... : tension de surface : 50.8 mN/m (OCDE n° 115)

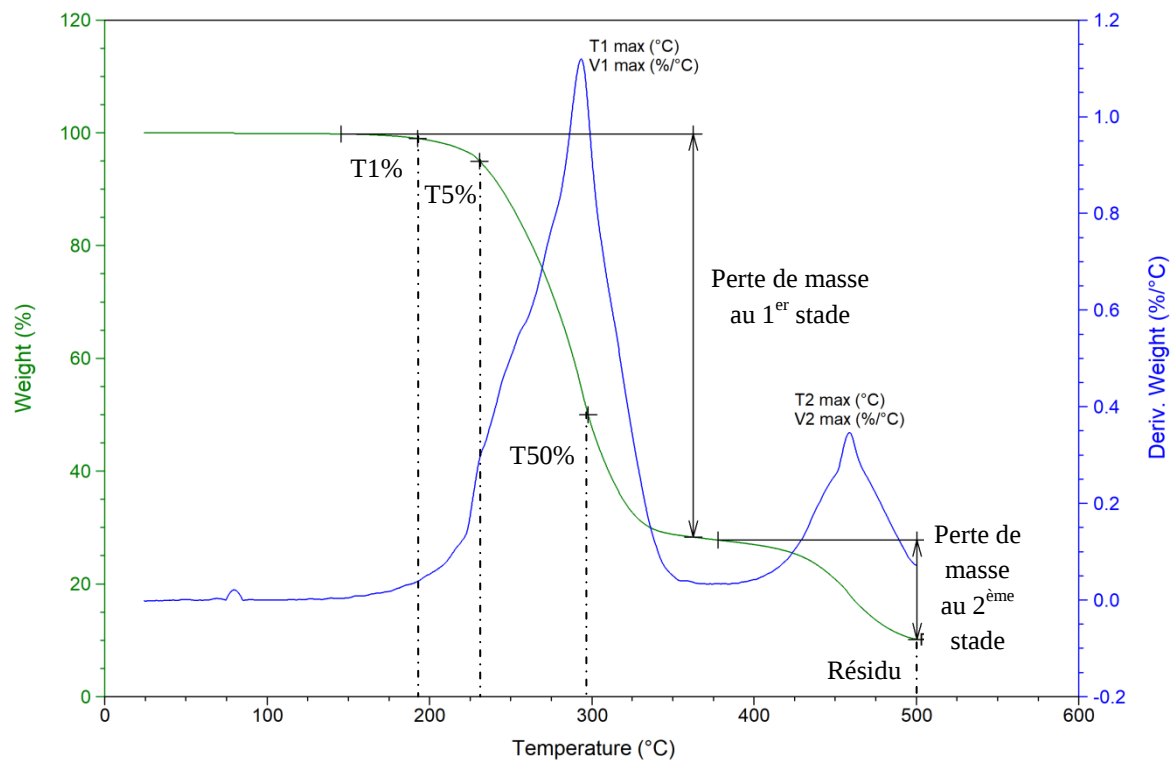
Annexe 3

Coloration de films de différentes formulations en fonction de temps



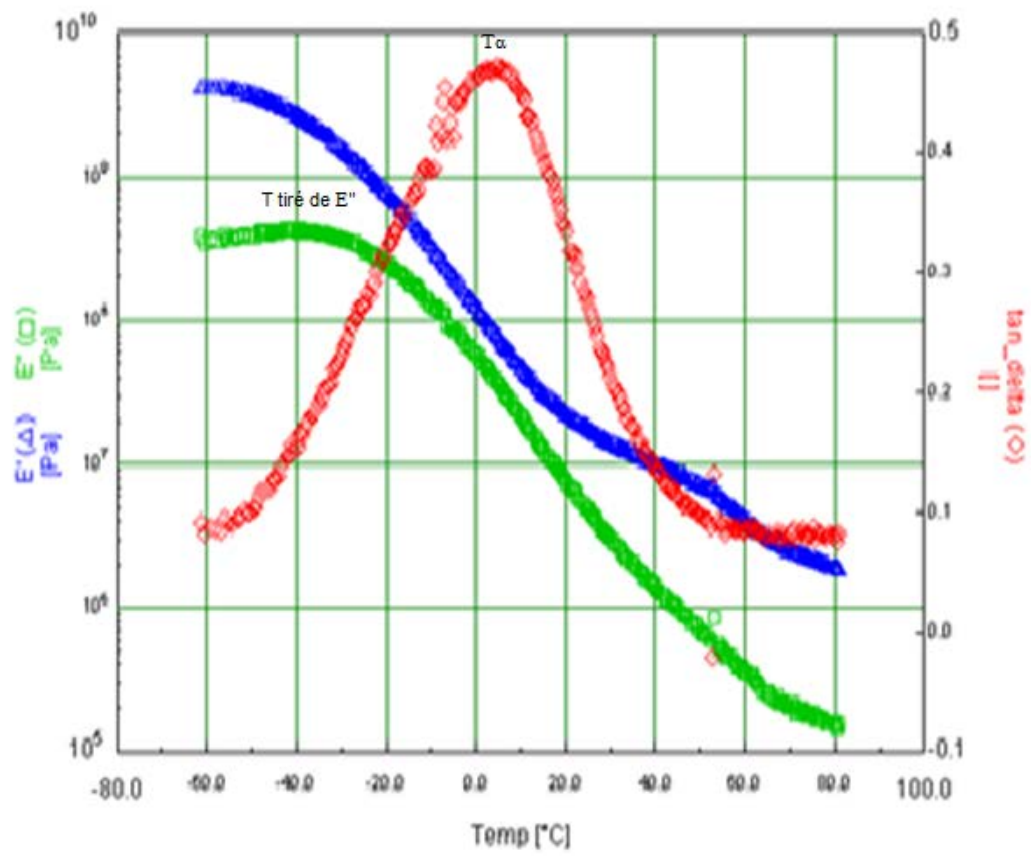
Annexe 4

Thermogramme typique présente les différents paramètres tirés des courbes de l'ATG/DTG



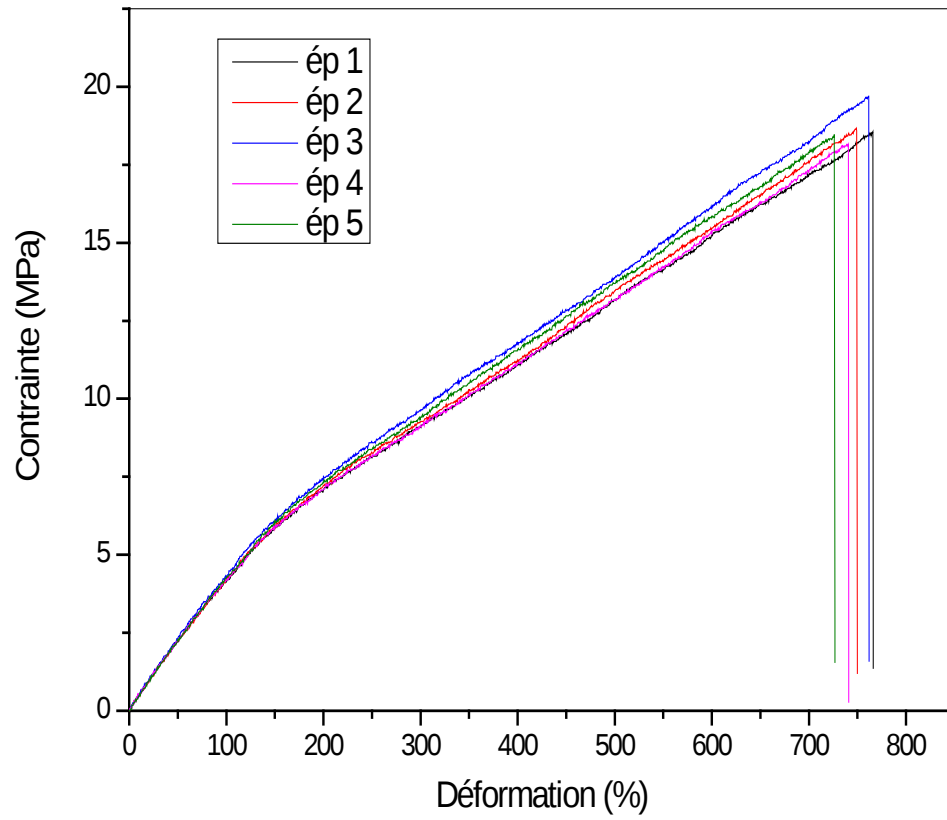
Annexe 5

Les différentes courbes de DMTA ($\tan\alpha$, E' et E'')



Annexe 6

Courbe de traction (contrainte-déformation) de 5 éprouvettes,



Annexe 7

Masses obtenues dans le test de volatilité

Numéro de Formulation	Composition du système plastifiant	Masse d'échantillon (g)			
		Initiale	Après 24 heures	Après 48 heures	Après 96 heures
0	DEHP	0,4527	0,4447	0,4428	0,4403
		0,4268	0,4249	0,4238	0,4212
		0,4279	0,4267	0,4255	0,4204
1	DEI	0,3812	0,3786	0,3772	0,3757
		0,3176	0,3145	0,3124	0,3089
		0,2790	0,2757	0,2729	0,2706
4	DEI/ATBC	0,3989	0,3946	0,3918	0,3864
		0,4507	0,4459	0,4422	0,4374
		0,3904	0,3872	0,3844	0,3809
7	ATBC	0,2908	0,2802	0,2727	0,2591
		0,4075	0,3990	0,3910	0,3768
		0,4327	0,4248	0,4173	0,4057
10	DEI/HTE	0,2336	0,2336	0,2333	0,2333
		0,2310	0,2307	0,2301	0,2301
		0,2115	0,2111	0,2109	0,2104
13	ATBC/HTE	0,3887	0,3822	0,3777	0,3700
		0,4053	0,3994	0,3959	0,3891
		0,3528	0,3476	0,3428	0,3362
16	DEI/EMHTE	0,4231	0,4210	0,4210	0,4210
		0,4648	0,4630	0,4630	0,4630
		0,4713	0,4713	0,4709	0,4709
19	ATBC/EMHTE	0,2414	0,2354	0,2315	0,2246
		0,2580	0,2542	0,2505	0,2446
		0,2436	0,2381	0,2340	0,2280

Annexe 8

Masses obtenues dans le test de migration des plastifiants dans les solvants

A/ Ethanol

Numéro de Formulation	Composition du système plastifiant	Masse d'échantillon (g)		
		Initiale	Après 48 heures	Après 96 heures
0	DEHP	0,3886	0,3097	0,3056
		0,3994	0,3332	0,3232
		0,3556	0,2981	0,2911
1	DEI	0,2728	0,2279	0,2262
		0,2609	0,2151	0,2118
		0,2562	0,2184	0,2154
4	DEI/ATBC	0,4368	0,3696	0,3644
		0,4217	0,3605	0,3548
		0,4184	0,3634	0,3561
7	ATBC	0,3239	0,2744	0,2706
		0,3827	0,3288	0,3225
		0,4288	0,3725	0,3628
10	DEI/HTE	0,2294	0,1898	0,1898
		0,2677	0,2227	0,2227
		0,2310	0,1956	0,1956
13	ATBC/HTE	0,2713	0,2181	0,2181
		0,2826	0,2306	0,2306
		0,2646	0,2160	0,2160
16	DEI/EMHTE	0,3553	0,3061	0,3039
		0,4037	0,3507	0,3475
		0,4258	0,3752	0,3709
19	ATBC/EMHTE	0,3850	0,3396	0,3362
		0,4240	0,3757	0,3691
		0,4172	0,3736	0,3728

B/ Ether de pétrole

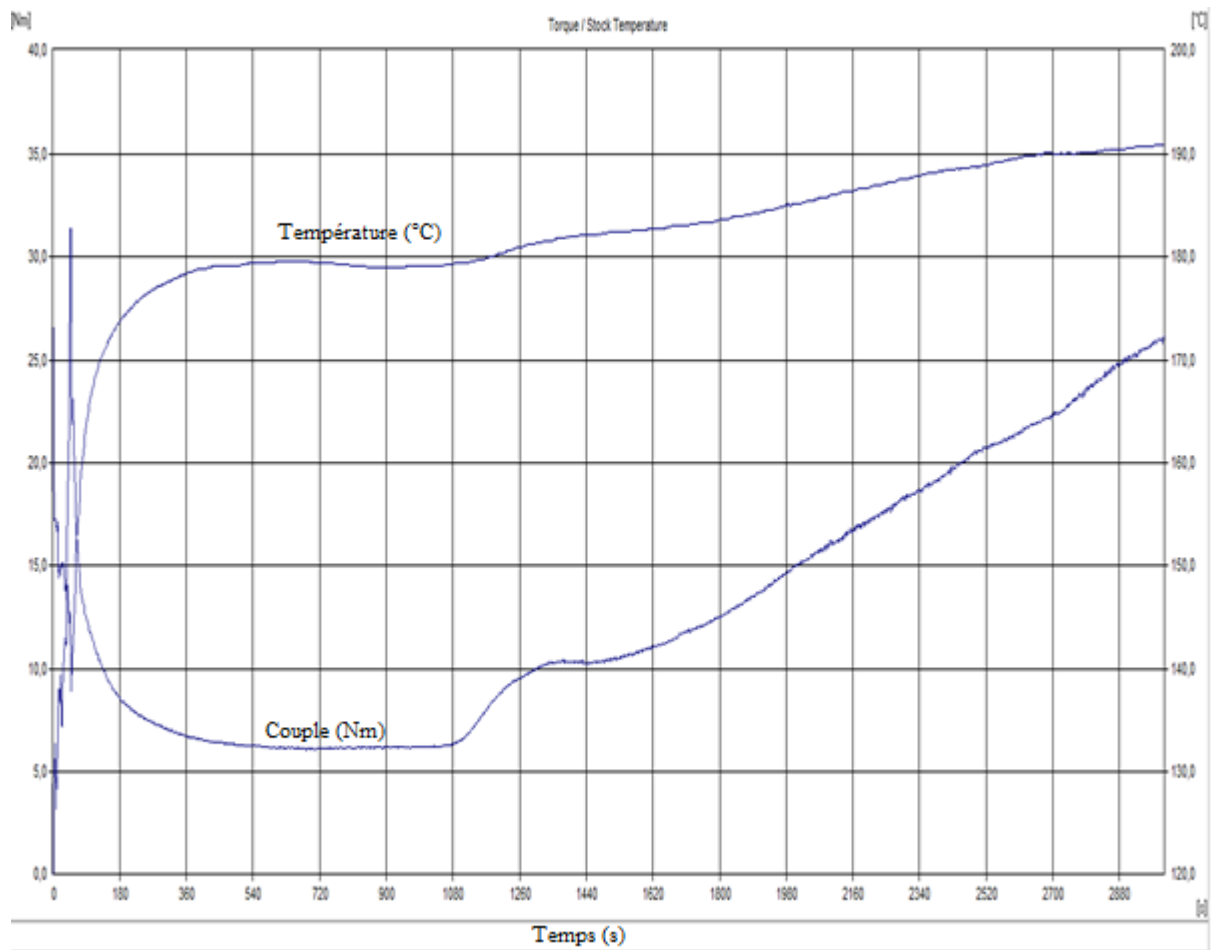
Numéro de Formulation	Composition du système plastifiant	Masse d'échantillon (g)		
		Initiale	Après 48 heures	Après 96 heures
0	DEHP	0,4078	0,3190	0,3161
		0,4260	0,3315	0,3292
		0,4025	0,3153	0,3136
1	DEI	0,2573	0,2173	0,2131
		0,2605	0,2110	0,2076
		0,2461	0,1974	0,1937
4	DEI/ATBC	0,4155	0,3455	0,3366
		0,3821	0,3188	0,3111
		0,3693	0,3075	0,3001
7	ATBC	0,3396	0,2836	0,2772
		0,3619	0,3033	0,2964
		0,3860	0,3249	0,3171
10	DEI/HTE	0,1910	0,1650	0,1638
		0,2232	0,1954	0,1931
		0,1979	0,1709	0,1709
13	ATBC/HTE	0,3180	0,2799	0,2736
		0,3671	0,3147	0,3078
		0,3611	0,3162	0,3085
16	DEI/EMHTE	0,4449	0,3979	0,3883
		0,4396	0,3933	0,3838
		0,4058	0,3623	0,3536
19	ATBC/EMHTE	0,2706	0,2337	0,2291
		0,2861	0,2479	0,2430
		0,2909	0,2587	0,2534

C/ Acide acétique

Numéro de Formulation	Composition du système plastifiant	Masse d'échantillon (g)		
		Initiale	Après 48 heures	Après 96 heures
0	DEHP	0,3700	0,3033	0,2965
		0,4148	0,3489	0,3401
		0,4015	0,3348	0,3259
1	DEI	0,3299	0,2745	0,2714
		0,2550	0,2058	0,2065
		0,3427	0,2932	0,2970
4	DEI/ATBC	0,4573	0,3893	0,3816
		0,4297	0,3628	0,3542
		0,4124	0,3477	0,3409
7	ATBC	0,4115	0,3484	0,3385
		0,3521	0,3020	0,2970
		0,4228	0,3704	0,3582
10	DEI/HTE	0,2611	0,2354	0,2305
		0,2563	0,2360	0,2244
		0,2126	0,1978	0,1869
13	ATBC/HTE	0,3174	0,2770	0,2749
		0,3183	0,2779	0,2722
		0,2924	0,2605	0,2482
16	DEI/EMHTE	0,3770	0,3442	0,3406
		0,3863	0,3543	0,3477
		0,3955	0,3703	0,3597
19	ATBC/EMHTE	0,4466	0,4072	0,4027
		0,3383	0,3055	0,3014
		0,3493	0,3150	0,3115

Annexe 9

Variation de torque et de la température en fonction du temps dans le mélangeur interne
(plastographe Brabender)



Valorisation des travaux de recherche de thèse

Les travaux de thèse ont fait l'objet d'une publication internationale dans "**Polímeros: Ciência e Tecnologia**", en 2017.

BOUCHOUL, B., BENANIBA, M. T., & MASSARDIER, V. (2017). Thermal and mechanical properties of bio-based plasticizers mixtures on poly (vinyl chloride). *Polímeros*, 27(3), 237-246. <http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.14216>.

De plus, les résultats des travaux de recherche de thèse ont fait objet de communications nationales et internationales :

B. BOUCHOUL*, M. T. BENANIBA "Study of Plasticized Poly (vinyl chloride) using Biobased Plasticizers Mixtures" *First International Workshop on Chemical Engineering (IWCE'17)* 02-03 Décembre 2017, Sétif, Algérie.

B. BOUCHOUL*, M. T. BENANIBA "Alternatives Plasticizers Mixtures for Poly (Vinyl Chloride)" Séminaire National sur la Chimie des Matériaux (SNCM'2017) 24-25 Avril 2017, Boumerdès, Algérie.

B. BOUCHOUL*, M. T. BENANIBA "Plasticization and Characterization of Poly (Vinyl Chloride) using Biobased Plasticizers Mixtures". *Congrès international sur les matériaux et l'énergie (CIMATEN 2016)*, 17-19 Décembre 2016, Sousse, Tunisie.

B. BOUCHOUL, M. T. BENANIBA, V. MASSARDIER-NAGEOTTE* "Thermal Stabilization and Flexibility Improvement of Plasticized Poly (vinyl chloride) using Biobased Plasticizers" *The 32nd International Conference of the Polymer Processing Society (PPS-32)*, 25-29 Juillet 2016, Lyon, France.

B. BOUCHOUL*, M. T. BENANIBA, V. MASSARDIER-NAGEOTTE "Synthesis and characterization of biobased plasticizers combination with poly (vinyl chloride) PVC". *Science and engineering of polymeric materials (SEPM 2016)*, 24-27 Mars 2016, Monastir, Tunisia.

B. BOUCHOUL*, M. T. BENANIBA, O. KOLLI " l'effet d'un mélange bio-plastifiant sur les propriétés thermiques et mécaniques de poly chlorure de vinyle" *5^{ème} séminaire national sur les polymères (SNP-5)*, 02-03 Décembre 2015, Bejaïa, Algérie.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو استبدال الملدنات السامة المشتقة من الفثالات بخلائط من ملدنات حيوية نباتية المصدر، في تشكيلات متعدد الفينيل الكلور (PVC)، لهذا الغرض تمت الأكسدة الجسرية لزيت دوار الشمس (HTE) ثم إخضاعه لتفاعل الأسترة لإنتاج الأستر الميثيلي لزيت دوار الشمس المؤكسد جسريا (EMHTE)، تفاعلات الأكسدة الجسرية و الأسترة تم إختبارها بقياس دليل الأكسدة الجسرية والأشعة تحت الحمراء (IRTF)، تم استعمال خلائط من HTE و EMHTE مع ثنائي أستر ايزوسوربيد (DEI) و الأستيل ثلاثي البتيل سترات (ATBC) مستخدمين عدة تركيبات من هذه الملدنات في تشكيلات ال PVC، وقد تم دراسة الخصائص الحرارية، الميكانيكية، المورفولوجية، الريولوجية والفيزيوكيميائية عن طريق استعمال اختبار التلويين، التحليل الحراري الثقلي، المسح التفاضلي المسعري، التحليل الحراري الميكانيكي الديناميكي، اختبار الشد، المسح بالمجهر الإلكتروني، قابلية التطاير، الاستخراج، اختبار الخلط الداخلي (plastograph) و اختبار مرور الضوء. وقد أظهرت الدراسات ان الإستقرار الحراري تحسن بإضافة HTE أو EMHTE في تشكيلات الملدنات الحيوية مقارنة مع ثنائي اوكتيل الفثالات (DEHP). DEI و ATBC يخفضان درجة حرارة التلدين (Tg) و الاجهاد عند القطع ويزيدان نسبة الاستطالة عند القطع لأشرطة ال PVC، فقدان الكتلة بالتطاير و الاستخراج ينخفض في حالة الخليط من الملدنات مقارنة بملدن واحد، نسبة مرور الضوء تنخفض في حضور HTE أو EMHTE.

الكلمات المفتاحية: متعدد الفينيل الكلور، الأكسدة الجسرية، الأسترة، التلدين، HTE، EMHTE، ATBC، DEI.

Abstract

The objective of this work is to replace the toxic phthalate plasticizers by biobased plasticizers mixtures in poly (vinyl chloride) (PVC) formulations. For this reason, epoxidized sunflower oil (HTE) was synthesized from sunflower oil (HT), Then HTE is transesterified to produce the methyl ester of epoxidized sunflower oil (EMHTE). Epoxydation and transesterification are confirmed by the measurement of oxirane index and infrared spectroscopy (IRTF). HTE and EMHTE mixtures with isosorbide diesters (DEI) and acetyl tributyl citrate (ATBC) have been used to make different combinations of these plasticizers in PVC-based formulations. The thermal, mechanical, morphological, rheological and physicochemical properties were studied using different techniques as discoloration test, thermal gravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), dynamic thermal mechanical analysis (DMTA), traction, scanning electron microscopy (SEM), volatility, migration, internal mixer test (plastograph), and light transmission. These characterizations showed that the stabilization of PVC is improved by the addition of HTE or EMHTE in plasticizer mixtures compared to DEHP. DEI and ATBC decrease Tg and stress at break and they increase the elongation at break of PVC films. The weight loss by volatility and migration decreases in the plasticizer mixtures compared to a single plasticizer. The light transmission decreases with the presence of the HTE and the EMHTE.

Key words: PVC, Epoxydation, Transesterification, Plasticization, HTE, EMHTE, ATBC, DEI.

Résumé

L'objectif de ce travail est de remplacer les plastifiants toxiques à base de phtalate par des mélanges de plastifiants d'origine biosourcés dans les formulations de poly chlorure de vinyle (PVC). A cet effet, l'huile de tournesol époxydée (HTE) a été synthétisée à partir de l'huile de tournesol (HT). Ensuite l'HTE est transestérifiée pour produire l'ester méthylique de l'huile de tournesol époxydée (EMHTE). L'époxydation et la transestérification sont confirmées par la mesure de l'indice d'oxyrane et par la spectroscopie infrarouge (IRTF). Les mélanges de l'HTE et de l'EMHTE avec le diesters d'isosorbide (DEI) et l'acétylcitrate de tributyle (ATBC) ont été utilisés pour réaliser différentes combinaisons de ces plastifiants dans des formulations à base de PVC. Les propriétés thermiques, mécaniques, morphologiques, rhéologiques et physico-chimiques ont été étudiées en utilisant différents techniques comme la coloration, l'analyse thermogravimétrique (ATG), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), l'analyse thermomécanique dynamique (DMTA), la traction, la microscopie électronique à balayage (MEB), la volatilité, la migration, l'essai sur le mélangeur interne (plastographe) et la transmission de la lumière. Ces caractérisations ont montré que la stabilisation du PVC est améliorée par l'addition de l'HTE ou de l'EMHTE dans les mélanges de plastifiants par rapport au DEHP. Le DEI et l'ATBC diminuent la Tg et la contrainte et ils augmentent l'allongement à la rupture des films de PVC. La perte de masse par volatilité et par migration diminue dans les mélanges plastifiants par rapport à un seul plastifiant. La transmission de la lumière diminue avec la présence de l'HTE et l'EMHTE.

Mots clés : PVC, Epoxydation, Transestérification, Plastification, HTE, EMHTE, ATBC, DEI.