

Poly Chlorure de Vinyle (PVC) Plastifié par des Mélanges des Plastifiants d'origine Biosourcés : Synthèse et Caractérisation

B. Bouchoul¹, M. T. Benaniba¹.

¹ Laboratoire des Matériaux Polymériques Multiphasiques (LMPMP), Faculté de Technologie, Université Ferhat ABBAS, Sétif-1, 19000, Algérie.

RESUME — L'huile de tournesol époxydée (HTE) avec un indice d'oxyrane de 4,5 a été synthétisée à partir de l'huile de tournesol vierge et l'eau oxygénée (H₂O₂) en présence de l'acide formique. L'HTE est utilisée avec le di esters isosorbide (DEI) comme un système plastifiant biosourcé dans le PVC en combinaison avec un plastifiant classique soit le di-éthyle-2-hexyle phthalates (DEHP). Après fabrication des films (0,5 mm d'épaisseurs) de différents pourcentages des plastifiants dans un mélangeur à deux cylindres, on a réalisé les essais de la migration et d'excudation des plastifiants des formulations obtenues. La migration des plastifiants biosourcés (DEI ou HTE) en combinaison avec le DEHP est suivie par les tests de volatilité, d'extraction et de lessivage. Les pertes des masses des formulations plastifiées réalisées obtenues par les différents modes de caractérisation à savoir: la volatilité, l'extraction dans l'eau distillée et dans la gazoline et le lessivage dépendent de la pression de vapeur, de la masse moléculaire, de la solubilité, de la compatibilité et de la structure chimique du plastifiant.

Keywords: PVC, Biosourcé, Epoxydation, plastifiants

I- Introduction

Le poly chlorure de vinyle (PVC) flexible est fait à partir des plastisols, qui se composent de la dispersion de la résine de PVC, des plastifiants, et d'autres additifs. Dû à l'excellente propriété et fluidité des plastisols, le PVC flexible se trouve dans large application tel que les jouets, la production de la papeterie et l'industrie pharmaceutique [1]. Le problème principal des produits flexibles de PVC est la migration progressive des plastifiants quand en contact avec d'autres objets dus aux grandes teneurs des plastifiants. Les plastifiants libérés peuvent être nocifs à la santé ou toxiques à l'environnement [2], ainsi des limitations strictes ont été imposées à l'utilisation de certains plastifiants à base de pétrole. Les plastifiants généralement utilisés pour le PVC peuvent être classés par catégorie dans deux groupes :

Les plastifiants de pétrole et les plastifiants

non. pétroliers, les bio plastifiants sont les matériaux les plus prometteurs pour le PVC flexible, dû à ses caractéristiques environnementales et renouvelables, mais également à sa basse toxicité et de l'acceptation public

Les plastifiants à base de citrate et huile de soja époxydée (ESO) sont les plus utilisés comme des plastifiants biosourcés.

La migration des plastifiants à partir du PVC flexible peut se produire dans différentes manières [3] :1- Volatilisation à l'air, 2- l'extraction à un liquide quand en contact avec elle, 3- la migration au solide quand en contact avec lui.

Pour cela plusieurs approches ont été établies pour suivre la migration des plastifiants l'approche de volatilisation mesure les pertes de poids d'échantillons à température élevée (393 K) dans un container. L'approche d'extraction immerge l'échantillon dans la gazoline ou l'eau distillée pendant une période et mesure sa perte de poids.

II. Méthodologie expérimentale

II.1. Préparation des mélanges

Corresponding author: Boussaha BOUCHOUL,
Adress. LMPMP, Faculté de Technologie, Université
de Sétif 1, 19000, Algérie.
E-mail: B_Bouchoul@yahoo.com

La préparation des formulations (PVC + additifs) est faite par malaxage sur mélangeur à deux cylindres à température de 160 °C pendant 12 min. La composition des formulations à base de PVC, Ca/Zn, DEHP ou /et DEI ou/et HTE sont présentés dans le tableau 1.

Table 1. Différentes formulations réalisées avec différentes mélanges des plastifiants.

Annotation des Formulation	Composition du mélange des plastifiants (pcr)		
	DEHP	DEI	HTE
F _{DEHP}	60	00	00
F _{DEHP/DEI (50/10)}	50	10	00
F _{DEHP/DEI (40/20)}	40	20	00
F _{DEHP/DEI (30/30)}	30	30	00
F _{DEHP/DEI (20/40)}	20	40	00
F _{DEHP/DEI (10/50)}	10	50	00
F _{DEI}	00	60	00
F _{DEI/HTE (50/10)}	00	50	10
F _{DEI/HTE (40/20)}	00	40	20
F _{DEI/HTE (30/30)}	00	30	30
F _{DEI/HTE (20/40)}	00	20	40
F _{DEI/HTE (10/60)}	00	10	50
F _{HTE}	00	00	60

II.2. Test de volatilité

Les films (25 x 25x 0,5 mm³) de PVC ont été placés dans une étuve de convection à 120 °C pendant 120 heures, puis par refroidissement à la température ambiante dans un dessiccateur pendant une heure [4]. Les pertes de masses ont été mesurées avant et après étuvage par une balance analytique à 0,1 mg de précision.

II.3. Test de l'extraction

La résistance d'extraction à l'essence (gazoline) et à l'eau distillée a été mesurée comme suit :

Les échantillons (30 x 30 x 0,5 mm³) ont été immergés dans l'essence ou dans l'eau distillée à 30°C pendant 24 heures. Après avoir été rincé avec de l'eau distillée, les échantillons ont été séchés à 50°C pendant 4 heures dans une étuve de convection [4], les pertes de poids avant et après l'immersion ont été mesurés.

II.4. Test de lessivage

Le lessivage des échantillons de PVC plastifié a été réalisé en utilisant la méthode décrite par Rahman et Brazel [1] dans une expérience typique, des échantillons rectangulaire (30 x 10 mm²) ayant un poids entre 0,14 et 0,24 g ont été placés dans 100 ml d'eau déminéralisée

dans des erlenmeyers et ont été agité à 100 cycles par minute pendant 10 jours, pour renforcer l'effet de lessivage afin que les observations pourraient être effectuées dans un court laps de temps. La température du bain d'eau a été élevée à 50 °C [5]. Les poids des échantillons ont été mesurés et enregistrés chaque jour.

III. Résultats et discussions

III.1. La volatilité

La figure 1 montre la perte de masse du plastifiant par volatilité des formulations plastifiées par différents systèmes plastifiants traitées dans l'étuve à T=120°C pendant 120 heures. Les résultats montrent que la perte de masse est petite (2,68%) dans le cas d' HTE, et augmente avec l'augmentation de taux de DEI (3,17%) ou DEHP (7,96%) dans le système plastifiant, la quantité perdue comportent la volatilité du plastifiant et le HCl due à la déshydrochloruration du PVC, la masse perdue dans le cas de l' HTE s'explique par l'absence de la quantité de HCl dégagée parce qu'il a réagi avec l'HTE et reste dans le polymère. Dans le cas du DEHP et DEI, le HCl se dégage sans réaction avec le plastifiant.

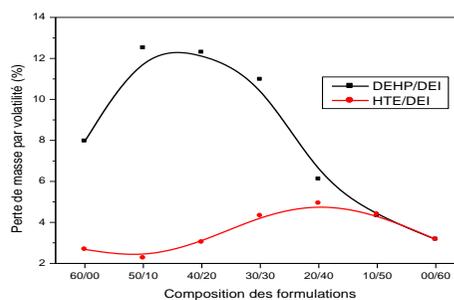


Fig. 1 Perte de masse du plastifiant par volatilisation dans l'étuve à T=120°C pendant 120 heures.

III.2. L'extraction

Les pertes de masses des plastifiants par extraction par l'eau distillée et par gazoline sont représentées respectivement dans les figures 2 et 3.

Nous remarquons que les trois plastifiants ont une grande résistance à l'extraction par l'eau distillée, les valeurs de la perte de masse de plastifiant sont entre 0,00 % et 1,05 % représentent respectivement le cas de DEHP seul et l'HTE seule.

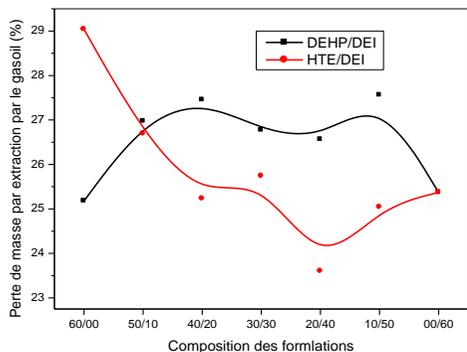


Fig.2 Perte de masse du plastifiant par l'extraction dans l'eau distillée dans l'étuve à T=30°C pendant 24 heures.

Par contre, la résistance à l'extraction des plastifiants par l'essence (gazoline) est très faible par rapport à l'extraction par l'eau distillée, la petite valeur de perte de masse réside dans le cas du (DEI/HTE ; 40/20 ; 23,60 %), et la grande valeur représente le cas de l'HTE seule (29,04 %), donc nous pouvons expliquer ceci par :

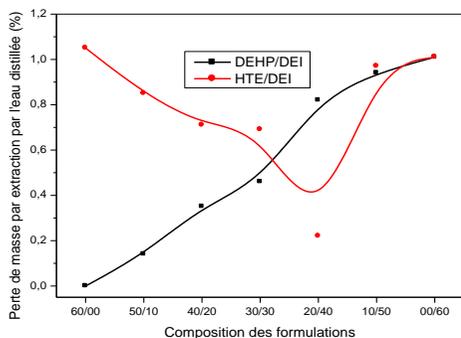


Fig. 3 Perte de masse du plastifiant par l'extraction dans la gazoline dans l'étuve à T=30°C pendant 24 heures.

- La polarité de la gazoline est plus grande que la polarité de l'eau distillée.
- La compatibilité de l'HTE avec le PVC est faible par rapport au DEHP et au DEI.
- Les forces physiques PVC-plastifiant sont faibles par rapport aux forces plastifiant-gazoline, mais elles sont fortes par rapport aux forces plastifiant-eau distillée.

III.3. Le lessivage

Les résultats du test de lessivage des plastifiants à partir des formulations plastifiées sont présentés dans la figure 4. Nous remarquons

que le taux de perte de masse du plastifiant par lessivage est presque constant durant les 10 jours, dans toutes les formulations. Le taux de perte de masse est considérable dans le cas de l'HTE est majoritaire (HTE /DEI ; 40/20 ; 17,80 %).

Dans le cas du DEI est majoritaire le taux de perte de masse du plastifiant est mineur (DEHP/DEI ; 00/60 ; 12,42 %). Même chose pour le DEHP (DEHP/DEI ; 60/00 ; 10,75 %). Le DEI et le DEHP sont très compatibles avec le PVC.

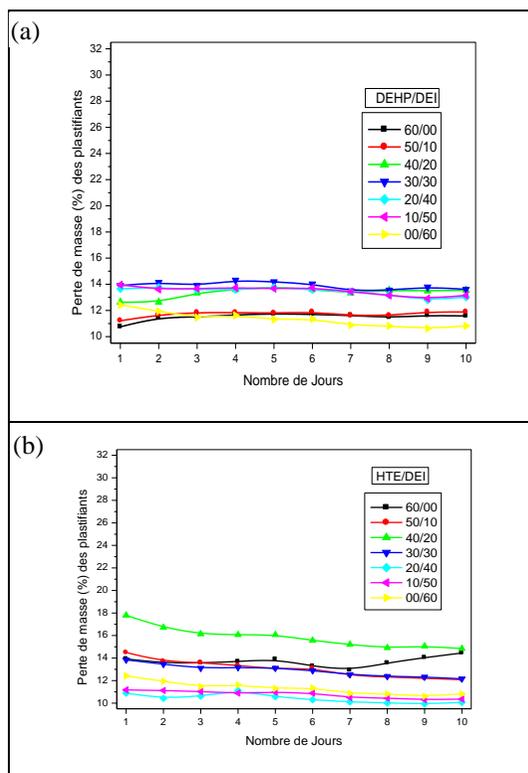


Fig. 4 Perte de masse par lessivage dans l'eau distillée, (a) DEHP/DEI, (b) HTE/DEI.

IV. Conclusion

L'étude de l'utilisation du diester isosorbide (DEI) et l'huile de tournesol époxydée (HTE) pour remplacer partiellement ou complètement le DEHP a permis de conclure ce qui suit :

La perte de masse par volatilité a montré que la perte diminue avec l'augmentation du taux de l'HTE, et augmente avec l'augmentation de taux de DEHP, donc la masse perdue comporte le plastifiant et le HCl produit par la déshydrochloruration.

La perte de plastifiant par extraction (eau distillée ou gazoline), indique que l'extraction dépend de la nature du milieu extracteur, où la perte de plastifiant est plus grande si l'extracteur est plus polaire, et dépend aussi de la compatibilité du plastifiant avec le PVC.

La perte de plastifiant par lessivage a montré que plus le taux de l'HTE augmente, plus la perte de plastifiant augmente.

Vu la toxicité du DEHP, le DEI avec un petit pourcentage de HTE peut le remplacer par éliminer tout effet de cancérogénicité et des effets indésirables sur l'environnement des produits plastifiés par les phthalates.

Références

- [1] M. Rahman et C.S. Brazel. The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges, *polymer degradation and stability*, 91 (2006) 3371-3378.
- [2] B.Y. Yu., A. R. Lee et S.Y. Kwak. Gelation/Fusion behavior of PVC plastisol with a cyclodextrin derivative and an anti-migration plasticizers in flexible PVC. *European polymer journal*, 48 (2012) 885-895.
- [3] A. Marcilla, S. Garcia et J. C. Garcia-Quesada. Migrability of PVC plasticizers. *Polymer testing*. 27 (2008) 221-233.
- [4] K. Sang-Woo et al. Synthesis of Glycidyl ethyl hexyl phthalate and its effects on poly vinyl chloride films as novel plasticizers, *Journal of applied polymer science*. 96 (2005) 1347-1356.
- [5] D. Belkose, T.O. Egbuchunam , F.E. Okieimen. Formulation and properties' evaluation of PVC / (Dioctyl phthalate) / (epoxidized rubber seed oil) plastigels. *Journal of vinyl and additive technology*. (2008) 65-72.