



Faculté des Sciences
Département de Chimie

Année 2006

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de **DOCTORAT D'ETAT**

POLLUTION CHIMIQUE DE LIQUIDES ALIMENTAIRES AU
CONTACT DE CONTENEURS PLASTIQUES .

Option

Bromatologie

Par

TOUBAL Abdelaziz

DIRECTEUR DE THESE : D. MESSADI

Pr.

U. Annaba

DEVANT LE JURY

PRESIDENT : R. MERDES

Pr.

U. Guelma

EXAMINATEURS: M. BACCOUCHE

Pr.

U. Annaba

D. E. KHATMI

Pr.

U. Guelma

INVITEE: M^{me} N. FERTIKH

CC

U. Annaba

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de sécurité environnementale et alimentaire, Université Badji Mokhtar – Annaba, sous la direction de Monsieur le Professeur D. MESSADI et Directeur de ce Laboratoire. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour la grande attention avec laquelle il a suivi la réalisation de ce travail. Je lui exprime mon plus grand respect.

Je remercie grandement Monsieur le Professeur R. MERDES, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury.

J'exprime toute ma gratitude à Messieurs :

M. BACCOUCHE (Professeur, UBM-ANNABA)

D. KHATMI (Professeur U- GUELMA)

Qui ont bien voulu accepter d'examiner ce travail et participer au jury.

Un vif remerciement pour mes compagnons de laboratoire, Mme N. FERTIKH et Mr. S.E. DJILANI, sans oublier Mr. et Mme LARKEME.

Résumé :

La mise en contact PVCplastifié / liquide peut se traduire par un double échange : le DOP peut migrer dans le liquide (alcanes, alcools, huiles comestibles) en contact, et le liquide peut diffuser dans la matrice du polymère. L'ampleur du transfert, qui peut avoir lieu ou non, dépend de la nature du liquide ; la solubilité de l'additif dans le liquide est un facteur important. Il faut également tenir compte des différents paramètres de solubilité qui expriment la compatibilité thermodynamique du système, et des facteurs qui favorisent la cinétique de transfert (taille de la molécule, viscosité, tension superficielle).

Un modèle simplifié en négligeant la pénétration de l'huile, mais en adoptant une loi de variation exponentielle du coefficient de diffusion en fonction de la concentration du plastifiant permet de retrouver à mieux que 20% les figures de migration du DOP.

La DOA, considéré comme plastifiant alimentaire, est proposé en remplacement du DOP. Des tests comparatifs montrent un grand écart dans le comportement de ces deux plastifiants vis-à-vis de l'iso-octane.

Mots clés :

Liquides alimentaires- Plastifiants- Echanges- Modèle mathématique simplifié- Evaluation.

ملخص

إن وضع اتصال اللدينة من نوع / السائل يمكن أن ينتج عنه تحول مضاعف . كما أن اللدينة من نوع يمكن أن تحدث لها هجرة في سوائل (الالكانات الكحولات الزيوت الصالحة للأكل) أثناء الاتصال. كما أن المذيب يمكن له الانتشار في قلب البوليمر. و توسع التحول من عدمه يعتمد أساسا على طبيعة السائل بحيث ذوبانية المادة في السائل هي العامل الأساسي لذلك اخذين بعين الاعتبار اختلاف قابلية الذوبانية التي بدورها تسرع نضام تناسق الحركية-الحرارية. أما العوامل التي تدعم حركات التحول منها (الحجم الجزيئي للزوجة و توتر السطح).

كما انه يمكن الحصول علي نتائج جيدة تزيد عن نسبة 20من أشكال هجرة و باستعمال ارتباط تغير اقل من أس لمعامل الانتشار من خلال تركيز اللدينة.

و اللدينة من نوع يعتبر غذاء من اللدائن ويمكن أن تستبدل ال كما وجد عند اختيارات المقارنة لهامش اللدنتين ضهور اختلافا كبيرا مقارنة ب ارواوكتان.

مفتاح الكلمات

سوائل التغذية اللدائن تبادلات نموذج رياضي مبسط تقدير.

Summary:

Setting into contact plasticized PVC / liquid can result in a double transfer : the DOP can migrate in the liquid (alkanes, alcohols, edible oils) in contact, and the liquid can diffuse in the matrix of polymer. The extent of the transfer, which can take place or not, depends on the nature of the liquid; the solubility of the additive in the liquid is a significant factor. It is also necessary to take account of the various parameters of solubility which express the thermodynamic compatibility of the system, and of the factors which support the kinetics of transfer (size of the molecule, viscosity, surface tension).

A model simplified by neglecting the penetration of oil, but while adopting a law of exponential variation of the coefficient of diffusion according to concentration of plasticizer, makes it possible to find with better than 20% the figures of migration of the DOP.

The DOA, considered as food plasticizer, is proposed to replace the DOP. The comparative tests show a great variation in these two plasticizer reaction f with respect to iso-octane.

Key words:

Food liquids. Plasticizers. Exchanges. Simplified mathematical model. Evaluation.

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES
LISTE DES TABLEAUX
INTRODUCTION GENERALE

PREMIERE PARTIE

MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

I- INTRODUCTION
II- LEGISLATION
III- METHODES ANALYTIQUES

BIBLIOGRAPHIE

DEUXIEME PARTIE

APPROCHES EXPERIMENTALES ET THEORIQUES

I- PREPARATION DES ECHANTILLONS DE PVC PLASTIFIE
 I- 1 Préparation du DOP marqué
 I- 2 Fabrication des plaques de PVC plastifié
II- METHODE D'ETUDE DU TRANSFERT ET ANALYSES
 II-1 Méthode d'étude de transfert
 II-2 Analyses
III- APPROCHE THEORIQUE
 III- 1 Généralités
 III- 1-1 Traversée de l'interface
 III- 1-2 Transport au sein des phases
 III- 1-3 Différents types de transport
 III- 2 Modèles utilisés
 III- 2-1 Interdiffusion plastifiant-liquide
 III- 2-2 Cinétique de désorption du DOP à travers le PVC immergé dans un volume limité de liquide, en agitation contrôlée, qui pénètre peu dans l'échantillon polymérique
 III -2-2-1 Traitement mathématique
 III- 2-2-2 Approximation aux différences finies explicite
 III- 2-2-2-1 Approximations aux différences finies pour les dérivées
 III- 2-2-2-2 Notation pour les fonctions à plusieurs variables
 III- 2-2-2-3 Méthode explicite
 III- 2-2-3 Analyse numérique
 III- 2-3 Détermination de la diffusivité
 III- 2-3-1 Méthode des temps courts
 III- 2-3-2 Méthode de demi-sorption (ou désorption)

- III- 2-3-3 Méthode des temps longs
- III- 3 Equation régissant l'équilibre thermodynamique au sein du système (PVC plastifié-liquide)

IV- REGRESSION LINEAIRE

- IV- 1 Définition de base
- IV- 2 Estimation de la droite de régression
- IV- 3 Analyse de variance en fonction de la régression
- IV- 4 Calcul de l'intervalle de confiance

BIBLIOGRAPHIE

TROISIEME PARTIE

RESULTATS ET DISCUSSION

I- INFLUENCE DE CERTAINS FACTEURS CONTROLANT LES PROCESSUS DE TRANSFERT

- I- 1 Nature du liquide
 - I- 1-1 PVC + DOP à 40% avec certains n-alcanes
 - I- 1-2 PVC + DOP à 40% avec certains alcools
 - I- 1-3 PVC + DOP à 40% dans l'huile d'arachide
 - I- 1-4 Conclusion
- I- 2 Teneur initiale en plastifiant
- I- 3 Température
- I- 4 Epaisseur

II- DISCUSSION DES RESULTATS

- II- 1 Mise en évidence du type de transfert
- II- 2 Interprétation du rétrotransfert du liquide
- II- 3 Conclusion

BIBLIOGRAPHIE

QUATRIEME PARTIE

VALIDITE DU MODELE SIMPLIFIE EN NEGLIGEANT LA QUANTITE D'HUILE MIGREE DANS L'ECHANTILLON DE PVC.

BIBLIOGRAPHIE

CINQUIEME PARTIE

CINETIQUES DE TRANSFERT DU DOP ET DU DOA DANS L'ISO-OCTANE

BIBLIOGRAPHIE

Liste des tableaux

Partie	Tableau	Titre	Page
2 ^{eme}	1	Racine de l'équation (II-8) , d'après H. S. Carslaw et J. C. Jaeger, Conduction of Heat in Solids, S nd Edition, Clarendon Press, Oxford, p. 492, 1978	48
3 ^{eme}	1	Constantes physiques des n-alcanes et alcools étudiés (T=20°C) : M=masse molaire(g.mol ⁻¹) ; V=volume molaire(cm ³ . mol ⁻¹) ; T _{eb} = Température d'ébullition (°C) ; φ=Viscosité(10 ⁻³ N.s.m ⁻²) ; γ = Tension interfaciale (10 ⁻³ N.m ⁻¹) ; δ=Paramètre de solubilité (J ^{1/2} .cm ^{3/2}).	68
	2	Pourcentage de DOP transféré dans différents n-alcanes à partir de PVC plastifié à 40%, à 35°C	70
	3	Pourcentage de n-alcane transféré dans la masse d'un disque de PVC plastifié à 40%, à 35°C.	70
	4	Pourcentage de DOP extrait en fonction du temps d'un PVC plastifié à 40% trempé dans différents alcanols maintenus à 35°C.	74
	5	Pourcentage de liquide absorbé par un disque de PVC plastifié à 40% trempé dans différents alcools maintenus à 35°C.	74
	6	Pourcentages, en fonction du temps, d'huile d'arachide et de DOP échangés lorsque des disques de PVC plastifié à 40% sont plongés dans l'huile à 35,5°C.	75
4 ^{eme}	1	Coefficients de diffusion du DOP (10 ⁹ D en cm ² /s)	123

2	Loi de variation de D avec la concentration du DOP [équation (IV-2)] pour différentes conditions	126
3	Profils de concentration (%) mesurés (m) et théorique (th) du DOP dans un disque de PVC d'épaisseur 3 mm en fonction du temps. Les abscisses relatives sont rapportées au plan médian (X=0) du disque qui est plan de symétrie. %DOP =30; huile de colza agitée; T= 30°C.	129
4	Profils de concentration (%) mesurés (m) et théorique (th) du DOP dans un disque de PVC d'épaisseur 3 mm en fonction du temps. Les abscisses relatives sont rapportées au plan médian (X=0) du disque qui est plan de symétrie. %DOP = 20; huile de colza agitée; T= 50°C	130
5	Détermination des paramètres a et b (lignes de régression (12)) et analyses de variance. 1) T=30°C ; %DOP = 30 2) T=50°C ; %DOP = 20. Cas de l'huile de Colza	131
6	Cinétiques de transfert du DOP dans l'huile de colza . Masses mesurées (m) et calculées (th) en g.	133
7	Détermination des paramètres a et b (lignes de régression (12)) et analyses de variance. Huile de Colza fortement agitée.	133

5 ^{eme}	1	Coefficients de diffusion du DOA dans l'isooctane ($C_0=20\%$). Influence de la température	150
	2	Coefficients de diffusion du DOP dans l'isooctane ($C_0=20\%$). Influence de la température	150
	3	Influence de la concentration initiale sur le coefficient de diffusion du DOA.	150

Liste des figures

Partie	Figure	Titre	Page
1ere	1	Monomère (VCM).	16
	2	Structure du polychlorure de vinyle pour cinq carbones	17
	3	Formule développée du DEHP.	18
2eme	1	Approximation de la différence centrale	51
	2	Diagramme espace-temps	52
	3	Diagramme espace-temps pour le calcul de la concentration du DOP dans la masse du PVC	55
3eme	1	Evolution du volume molaire V (\square) et du paramètre de solubilité δ (\bullet) des n- alcanols testés en fonction du nombre d'atomes de carbone.	72
	2	Pourcentage de DOP ou de n-heptane ayant migré en fonction du temps	78
	3	Pourcentage de DOP ou d'huile d'arachide ayant migré en fonction du temps.	79
	4	Influence de la teneur initiale en DOP sur la migration du DOP dans le PVC trempé dans le DOP en fonction du temps, à 30°C.	81
	5	Interdiffusion DOP – C ₇ (%), PVC plastifié à 35,5% plongé dans du n-heptane agité et maintenu à 35°C	83

6	Interdiffusion DOP – C ₇ (%) , PVC plastifié à 20% plongé dans du n-heptane agité et maintenu à 35°C.	84
7	Influence de la température sur la migration du DOP dans l'huile d'arachide à partir de PVC plastifié à 35,5%.	86
8	Influence de la température sur la migration (%) du DOP dans C ₇ pour différents pourcentages.	88
9	Influence de la température sur la migration (%) du DOP dans le n- nonane à partir de PVC plastifié à des concentrations initiales C ₀ différentes.	89
10	Influence de la température sur la migration (%) de l'heptane dans du PVC plastifié à 20% et 35,5% de DOP.	91
11	Influence de la température sur la migration (%) du nonane dans du PVC plastifié à 20% et 35,5% de DOP.	92
12	Influence de l'épaisseur du disque de PVC sur la migration du DOP (quantités exprimées en pourcentage par rapport au poids initial du disque). PVC plastifié à 20%, trempé dans le nonane à 35°C.	94
13	Influence de l'épaisseur du disque sur la migration du nonane dans du PVC plastifié à 20% de DOP, à 35°C.	95
14	Influence de l'épaisseur du disque de PVC sur la migration du DOP dans le nonane à partir de PVC plastifié à 35.5% ; 35°C	96

15	Influence de l'épaisseur du disque de PVC sur la migration du nonane dans du PVC plastifié à 35.5% ; 35°C.	97
16	Influence de l'épaisseur du disque de PVC sur la migration du DOP dans le nonane à partir de PVC plastifié à 50% ; 35°C.	98
17	Influence de l'épaisseur du disque de PVC sur la migration du nonane dans du PVC plastifié à 50% ; 35°C.	99
18	Quantités de matière transférées entre PVC plastifié à 50% et l'huile d'arachide à 30°C en fonction de la racine carrée du temps	103
19	Quantités de matière transférées entre PVC plastifié à 35,5% et l'huile d'arachide à 30°C en fonction de la racine carrée du temps	104
20	Quantités de matière transférées entre PVC plastifié à 30% et l'huile d'arachide à 30°C en fonction de la racine carrée du temps	105
21	Quantités de DOP transféré à 30°C dans certains alcools en fonction de la racine carrée du temps, à partir de PVC plastifié à 50%.	106
22	Quantités d'alcools migrés à 30°C dans du PVC plastifié à 50% en fonction de la racine carrée du temps	107
23	Quantités de matière transférées entre PVC plastifié à 20% et le nonane à 30°C en fonction de la racine carrée du temps.	108

	24	Quantités de matière transférées entre PVC plastifié à 20% et le nonane à 50°C en fonction de la racine carrée du temps.	109
	25	Quantités de matière échangées entre PVC plastifié à 36% et le nonane à 30°C en fonction de la racine carrée du temps.	110
	26	Quantités de matière échangées entre PVC plastifié à 36% et le nonane à 50°C en fonction de la racine carrée du temps.	111
	27	Quantités de matière échangées entre PVC plastifié à 50% et le nonane à 30°C en fonction de la racine carrée du temps.	112
	28	Figure III-28 Quantités de matière échangées entre PVC plastifié à 50% et le nonane à 50°C en fonction de la racine carrée du temps.	113
4 ^{eme}	1	Ln D en fonction de $1/C_0$ Huile de colza ; T=30°C.	124
	2	Ln D en fonction de $1/C_0$ Huile de colza ; T=50°C.	125
	3	Diffusion du DOP à travers le disque plan	127
	4	Ln D comme une fonction de (concentration locale en DOP) A/ T=30°C; concentration initiale en plastifiant: 30%. B/ T=50°C; concentration initiale en plastifiant: 20%. Huile de Colza fortement agitée.	132

	5	Variation de la migration du plastifiant (g/L) à partir d'un disque de PVC dans l'huile de colza en fonction du temps sous des conditions isothermes (30 et 50°C) pour différentes concentrations en plastifiant dans le PVC, avec l'huile végétale en agitation (Re=2000).	135
	6	Quantité (%) d'huile de colza transférée dans l'échantillon de PVC par rapport au poids initial du disque	136
5eme	1	Courbe d'étalonnage	142
	2	Cinétique de transfert de DOA et DOP dans l'isooctane. $C_0 = 20\%$; $T=20^\circ\text{C}$.	144
	3	Cinétique de transfert de DOA et DOP dans l'isooctane. $C_0 = 20\%$; $T=40^\circ\text{C}$.	145
	4	Courbe $\ln\left(\frac{M_\infty - M_t}{M_T}\right)$ en fonction du temps pour le DOA à 20 et 32%.	147
	5	Courbe $\ln\left(\frac{M_\infty - M_t}{M_T}\right)$ en fonction du temps pour le DOA ($C_0=20\%$) à différentes températures.	148
	6	Courbe $\ln\left(\frac{M_\infty - M_t}{M_T}\right)$ en fonction du temps pour le DOP ($C_0=20\%$) à différentes températures.	149

INTRODUCTION GENERALE

Le polychlorure de vinyle est très employé en Algérie. Sa production en Europe est supérieure à celle du polyéthylène basse densité. Le PVC est rarement employé seul; il est mélangé à des additifs qui améliorent ses propriétés intrinsèques ou permettent de le travailler plus aisément. Ainsi on emploie les plastifiants, les stabilisants, les lubrifiants, les charges, les colorants. Toutes les propriétés du "compound " PVC sont influencées par son poids moléculaire, mais aussi et surtout par les proportions de plastifiants incorporés. Ainsi l'addition de 30% de plastifiant réduit sa résistance à la traction de 400 à 270 bars, et augmente l'allongement à la rupture de 2 à 170%.

Le choix du plastifiant est important, car il conditionne les qualités du produit fini. Le nombre de plastifiants est assez important, mais les principaux appartiennent à la famille des phtalates, des adipates, sébaçates et phosphates. Le plus employé est de très loin le dioctylphtalate, le DOP. Certains plastifiants sont considérés de type alimentaire, et peuvent être utilisés pour les récipients contenant des liquides comestibles. On retrouve encore les phtalates et sébaçates considérés, jusqu'à une certaine époque, comme non toxiques.

Depuis une vingtaine d'années, des études ont été réalisées dans notre Laboratoire au sujet de la migration du DOP dans les liquides (huiles de table, méthanol, mélanges éthanol-eau, n-heptane, alcool benzylique, huile de lentisque, eau de fleurs d'orangers) avec lesquels ils sont mis en contact.

Nous nous intéresserons dans cette thèse à plusieurs liquides très différents : alcanes, alcools, huiles végétales comestibles. Certains, parce qu'ils sont considérés par la Food and Drug Administration comme simulants de produits alimentaires, d'autres pour leur intérêt. Nous comparerons également les comportements du DOP et du DOA (dioctyl adipate) vis-à-vis de l'iso-octane.

Notre thèse sera divisée en cinq parties :

- Nous ferons d'abord un examen des principaux résultats bibliographiques pour mettre en évidence les risques encourus, par l'exploitation des matériaux d'emballage, par l'être humain et son environnement. Puis nous passerons en revue, succinctement, les législations adoptées particulièrement par les USA et la CEE.
- Dans une deuxième partie nous décrivons le matériel utilisé ainsi que les méthodes expérimentales et les protocoles d'analyses, pour exposer ensuite l'approche théorique et les modèles utilisés.
- Dans la troisième partie nous rapporterons, en les discutant, les incidences de certains paramètres sur les processus de transfert.
- La partie suivante sera consacrée à la validation d'un modèle simplifié de transfert de matière.
- Dans la dernière partie, enfin, nous étudierons les cinétiques de transfert de deux plastifiants (DOP ; DOA) dans l'iso-octane.

PREMIERE PARTIE

MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

I – INTRODUCTION

II – LEGISLATION

III – METHODES ANALYTIQUES

I – INTRODUCTION

Les progrès réalisés, depuis une quarantaine d'années, dans la technologie des matières plastiques justifient leur emploi dans un nombre accru d'applications industrielles: emballage de produits alimentaires, câbles électriques, reins artificiels, poches utilisées en transfusion sanguine etc.... Si l'exploitation de ces nouveaux matériaux représente un progrès réel, elle n'est pas toutefois sans incidence fâcheuse pour l'être humain et son environnement.

Le polychlorure de vinyle (PVC) est le deuxième plastique utilisé dans le monde après le polyéthylène: 20% de l'ensemble des plastiques contre 32%. Utilisé seul, le PVC est rigide et cassant, ce qui nécessite l'incorporation, à la résine de base, de divers additifs afin de lui conférer la souplesse indispensable aux applications envisagées. Ces additifs, principalement des plastifiants, sont souvent ajoutés en fortes concentrations (jusqu'à 50% en poids du matériau final), ils ne sont pas liés chimiquement aux chaînes de PVC (plastifiants externes), mais sont inclus dans le réseau des fibres et y jouent le rôle de lubrifiants.

Les phtalates (diesters de l'acide o-phtalique) sont parmi les plastifiants externes les plus utilisés avec les vinyliques, et plus particulièrement le di-(2-ethylhexyl) phtalate ou DEHP (plastifiant primaire) et le di-(n-butyl) phtalate ou DBP (plastifiant secondaire). On a souvent signalé leur présence, comme contaminants, dans les tissus animaux tels que le foie de rat [1,2], le sang et le plasma humains conservés dans les poches en PVC [3-5]. Ils proviendraient, chez l'homme et les animaux, de la pollution atmosphérique [6], et la consommation d'aliments divers [6] tels que : lait [7,8], huiles de table [9,10], poissons et eau [11,12].

Tout au long des processus de production, d'emballage, de stockage et dans sa préparation finale pour la consommation, l'aliment est mis en contact avec des matériaux et articles divers. Comme exemples de matériaux de contact utilisés dans l'industrie alimentaire nous pouvons citer les conteneurs plastiques, les conteneurs métalliques avec ou sans revêtement intérieur (couches d'époxy), et les tubes en caoutchouc et plastique, les emballages en verre, papier, métal peint à la laque et les plastiques, sont couramment utilisés en quantités importantes. Il est évident qu'une utilisation, sur une grande échelle, de matériaux efficaces pour l'emballage des aliments est indispensable dans la vie moderne. La qualité requise pour un matériau d'emballage repose sur son efficacité à emballer l'aliment, tout en constituant une barrière étanche vis-à-vis des contaminations microbiologiques et chimiques extérieures. L'emballage est conçu pour être d'utilisation pratique, tout en fournissant une information essentielle sur la valeur nutritionnelle et les additifs de l'aliment, ainsi que le prix du produit. La santé du consommateur peut être altérée par les substances chimiques invisibles libérées dans l'aliment par le matériau d'emballage.

Par le passé, plusieurs matériaux d'emballage ont montré, à l'usage, une migration très élevée de quelques constituants toxiques. Au vu du large emploi de ces matériaux, il est essentiel de limiter la migration des substances chimiques vers l'aliment à un niveau sécurisant.

En prenant l'exemple des plastiques, on remarque que la formulation d'un matériau d'emballage peut dériver de milliers de composés individuels de départ et d'additifs. A côté des monomères, d'autres groupes de composés sont nécessaires, que ce soit dans la production du polymère lui-même, la transformation du matériau plastique ou bien pour

l'amélioration de la performance finale de ce matériau. On distingue les initiateurs, les catalyseurs, les inhibiteurs, les retardateurs, les lubrifiants, les plastifiants, les stabilisants, les antioxydants, les pigments et colorants.

Les adjuvants (plastifiants, stabilisants, antioxydants et lubrifiants) modifient les propriétés des matières plastiques, et tous ces éléments peuvent migrer de façon spécifique car ils entrent dans la composition du matériau à l'état de mélange.

Les coadjuvants (catalyseurs, accélérateurs, rupteurs et limiteurs de chaînes) disparaissent au cours de la fabrication par transformation chimique, ou bien s'intègrent à la macromolécule.

Par polymérisation du chlorure de vinyle monomère (VCM) C_2H_3Cl (Fig.1)

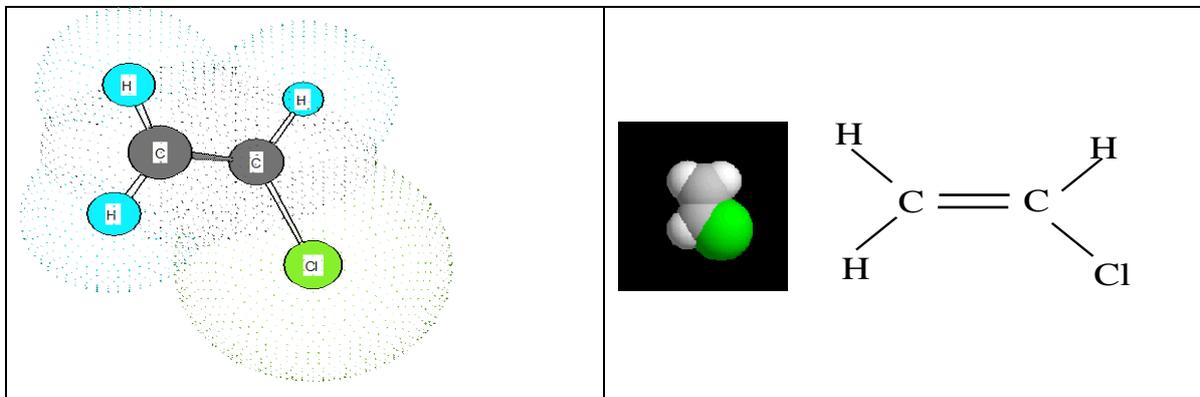


Figure I-1 Monomère (VCM)

en présence d'un catalyseur on obtient le polychlorure de vinyle (PVC), constitué uniquement de macromolécules synthétisées par des réactions de polymérisation, polycondensation ou polyaddition. Le PVC (Fig. I- 2) est un matériau à haut poids moléculaire, que l'on considère

comme chimiquement inerte et pratiquement insoluble dans l'eau, la très grande majorité des solvants organiques, dans les huiles et les graisses. Une certaine quantité de monomères résiduels peut rester incluse dans le haut polymère, soit par solubilité réciproque monomère / polymère, soit du fait du procédé de transformation utilisé avec les granulés ou la poudre à mouler.

Pour les applications générales, la concentration résiduelle du VCM dans le PVC ne doit pas excéder 5ppm, alors qu'elle doit être inférieure à 1ppm lors des applications alimentaires et médicales [13]. Les procédés de fabrication du VCM et du PVC ont été sans cesse améliorés ces dernières années, en vue de restreindre leur impact sur l'environnement.

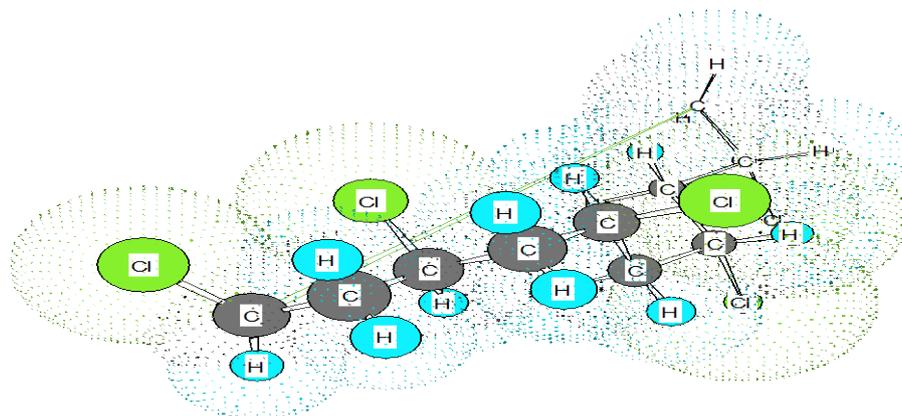
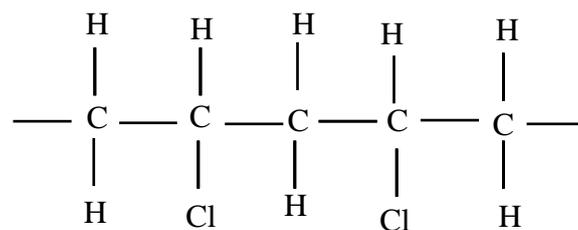


Figure I-2 Structure du polychlorure de vinyle pour cinq carbones.

L'industrie européenne du PVC reconnaît, néanmoins, que de nouvelles améliorations doivent être recherchées avec des objectifs sans cesse revus et élargis.

Les constituants des matières plastiques peuvent être présents en grandes quantités, atteignant parfois 50% en poids du matériau final. Il faut insister sur le fait que les plastifiants ne sont pratiquement ajoutés qu'au PVC, lorsqu'on veut lui donner une souplesse permanente. Ce sont généralement des esters d'acides gras, qui migrent facilement vers les huiles et les graisses.

Le di-(2-ethylhexyl) phtalate (DEHP) est exploité majoritairement comme plastifiant du PVC. C'est un ester ramifié de la famille des phtalates, avec pour formule chimique $C_{24}H_{38}O_4$ et pour numéro CAS 117-81-7 (CAS : Chemical Abstracts Service). Sa formule développée est :



Figure I-3 Formule développée du DEHP

Le di-(2-ethylhexyl) phtalate est obtenu par estérification de l'anhydride phtalique en présence d'un excès d'alcool (2-ethylhexanol). C'est un liquide visqueux, transparent, légèrement odorant, doué d'une très faible solubilité et d'une volatilité peu élevée (exsudation

lente du plastifiant à partir des produits qui le contiennent). Sa pression de vapeur croît toutefois avec la température, accélérant ainsi sa migration.

Plus de 95% du DEHP consommé est employé comme plastifiant dans l'industrie des polymères, particulièrement dans la production de produits intermédiaires ou finis en PVC souple. Très apprécié pour les propriétés mécaniques qu'il confère au PVC, ce qui facilite sa transformation, il présente un très bon rapport qualité / prix. Il est considéré, depuis plus de trente ans, comme le produit standard du marché des plastifiants (European Council For Plasticizers and Intermediates). La part de marché du DEHP est cependant en décroissance : de 80% en 1960, elle chute à 30% en 2002. Cette évolution pourrait cependant s'atténuer, suite aux clarifications récentes apportées quant au risque pour la santé humaine lié à l'emploi de cette substance [14,15].

L'utilisation, largement répandue, du PVC plastifié dans de nombreux domaines techniques et comme matériau de contact alimentaire, justifie le tonnage très élevé des phtalates produits.

Le «Conseil Européen pour les Plastifiants et les Intermédiaires» estime cette production à près d'un million de tonnes / an, en 2002, pour l'Europe de l'Ouest, alors que la production mondiale annuelle est de plusieurs millions de tonnes. Les phtalates, comme le DEHP, sont présents dans l'air, l'eau et le sol, de même (mais en faibles concentrations) dans les habitations et leurs alentours immédiats.

Ils font preuve de persistance dans l'environnement, mais pas à un degré comparable avec celui des contaminants persistants classiques tels que les PCB. La présence universelle

des phtalates dans l'environnement est liée, incontestablement, à leur production importante et continue dans le temps.

Les plastifiants ont pour fonction d'améliorer la flexibilité et la maniabilité des matériaux polymères, c'est-à-dire qu'ils permettent de transformer un PVC brut, dur, en un polymère apte à être utilisé dans la production de films et de revêtements. Cependant, comme déjà signalé, le DEHP n'est pas lié chimiquement aux chaînes de PVC, mais se trouve inséré dans le volume inoccupé par les chaînes (volume libre), et ainsi, au cours du cycle de vie du produit (production, utilisation, abandon), le plastifiant peut s'en libérer et diffuser dans l'environnement.

Les applications du PVC souple sont multiples : santé (poches de sang, équipements de dialyse,...); agroalimentaire (films alimentaires); bâtiment (câbles et fils électriques; revêtements pour toiture et sol ...) etc....

Les films plastifiés de PVC cèdent aux denrées alimentaires des quantités de migrants plus importantes que celles transférées par d'autres matériaux d'emballage aux mêmes aliments en contact. Ils offrent en contrepartie une gamme d'avantages techniques (haute perméabilité à l'oxygène, transparence optique, soudabilité, résilience...) appréciables dans le conditionnement moderne. En particulier, le film en PVC permet une conservation plus longue des denrées emballées, ainsi qu'une protection efficace vis-à-vis des contaminations extérieures lors de leur stockage ou leur transport.

L'usage domestique des films plastifiés est déconseillé, de peur qu'une mauvaise utilisation ne se traduise par une exposition incontrôlée, aux substances indésirables. Ils sont actuellement, remplacés par des films de polyoléfinés. On trouve également sur le marché des

films de chlorure de polyvinylidène (PVDC), à faibles teneurs en plastifiants monomériques (inférieures à 2% en poids) qui ne posent pas de problèmes de migrations. Pour une teneur de 22%, un film enveloppant une grande surface d'un aliment gras, conduit, inéluctablement, à une contamination sérieuse [16].

L'emploi du di-(2-éthylhexyl)adipate pour les films de PVC destinés à être au contact d'aliments de tous types est toléré, pour autant que la migration spécifique de $3\text{mg}/\text{dm}^2$ soit respectée [17].

La teneur en plastifiant monomérique des films de PVC destinés à l'emballage manuel des denrées alimentaires ne doit pas dépasser 10% en poids, et l'épaisseur du film ne doit pas excéder 11 microns [18]. La teneur en plastifiant monomérique des films en PVC et PVDC, destinés à l'emballage des aliments gras, ne doit pas dépasser 10% en poids sauf si le conditionnement de l'aliment se fait en barquette [19], auquel cas la concentration est tolérée à 15% maximum, à la condition que l'épaisseur du film ne dépasse pas 14 microns avant étirage.

La teneur en plastifiant monomérique de tous les films en PVC destinés à l'emballage de la viande fraîche, de fruits et légumes, et de toute autre denrée alimentaire de type non gras, ne doit pas dépasser 22% en poids [19].

Pour tous les films, la migration globale mesurée avec un aliment de simulation doit être inférieure à $10\text{ mg}/\text{dm}^2$ après application du facteur de correction [18] correspondant au type d'aliment à emballer.

En vue de sauvegarder la santé publique et respecter les caractères propres à l'aliment, il importe d'élaborer une réglementation.

*Le premier objectif peut être atteint en n'envisageant l'élaboration de matériaux d'emballages alimentaires qu'à partir de constituants reconnus sans risque pour la santé. Ces constituants ont été dressés en listes de produits autorisés. C'est le rôle des listes positives qui sont arrêtées autant pour les monomères, que pour les adjuvants.

*Le second objectif implique l'inertie des matières plastiques, et de leurs constituants, vis-à-vis des denrées alimentaires.

La mise en contact d'un aliment avec son emballage ou son conteneur, dans des conditions définies de temps, de température et de surface relative, entraîne presque inéluctablement une éventualité de migration réciproque. Pour limiter ce phénomène, un seuil de migration globale a été défini comme "la totalité des éléments constitutifs des matériaux d'emballage susceptibles de migrer dans l'aliment en contact". Parmi ces éléments constitutifs, il se peut que la migration de certaines substances soit plus spécialement à surveiller. On a alors recours à des tests de migration spécifiques, contrôlés par des méthodes spécialement établies à cet effet.

Si le taux de migration peut être déterminé directement dans l'eau et l'huile, par exemple, il en va autrement avec les aliments complexes qui nécessitent, au préalable, des extractions compliquées.

Pour contourner les difficultés d'analyses on a proposé des tests conventionnels visant à reproduire, dans la mesure du possible, les figures de migration pouvant résulter du contact objet plastique / aliment, en ayant recours à des liquides de simulation utilisés dans des conditions d'essai standards.

Des liquides de simulation comme l'eau, les solutions alcooliques et acides, l'huile d'olive, servent à étudier la tenue des matériaux avec le temps, pour des températures convenables. Les migrations globales et spécifiques pouvaient ainsi être établies avec une meilleure précision. Les essais sont effectués sur dix jours à 40°C, ou deux heures à 70°C.

La valeur limite de la migration globale est de 60 mg / kg (60 ppm), ou bien 10mg/dm² de surface de contact, lorsque les récipients ont une capacité inférieure à 250ml, ou bien pour des objets non remplissables dont on ne peut calculer le rapport : surface du matériau /quantité de denrée alimentaire en contact.

Lorsqu'on parle de risque potentiel de migration des constituants du plastique vers l'aliment, on vise les additifs ou leurs produits de dégradation qui ont des poids moléculaires suffisamment faibles pour se déplacer par diffusion dans l'enchevêtrement des chaînes de PVC. Pour les polyoléfines les plus utilisées (polyéthylène et polypropylène), les additifs ne représentent que quelques pour cents du poids total du plastique. Il n'en est pas ainsi pour le PVC plastifié dont la concentration en additifs (principalement des plastifiants) peut représenter 50% en poids du matériau final. Les additifs sont utilisés en accord de la réglementation existante, qui évolue sans cesse, notamment sous l'influence des analyses de risque.

II – LEGISLATION

La législation européenne dans le domaine « des matériaux et articles conçus pour être en contact des aliments » est exprimée en termes généraux dans la directive d'orientation

89/109/EEC, alors qu'elle est plus détaillée dans les directives spécifiques (EEC/1989) [20]. Une législation nationale existe dans plusieurs pays, souvent en termes tout à fait généraux, à l'exception des législations allemande (BGVV, 2002), hollandaise (SDU, 2002) et américaine (Code of Federal Regulation) (FDA, 2002) qui comportent des spécifications utiles à connaître lors de l'évaluation de matériaux qui ne sont pas traités dans les directives européennes particulières.

En plus de la libre circulation des marchandises dans l'Union Européenne le "Traité Européen" de référence vise à une protection poussée de la santé publique. Pour ce faire, l'article 2 de la directive 89/109/EEC [20] pose, pour les matériaux d'emballage, la norme suivante :

Les articles et les matériaux dont ils sont issus doivent être fabriqués avec pour objectif de ne pas céder leurs constituants aux aliments en quantités telles qu'elles pourraient :

- Nuire à la santé humaine ;
- Altérer la composition des aliments ;
- Détériorer les caractéristiques organoleptiques.

Il est à noter que le respect et la mise en conformité avec la législation en vigueur incombent tout à la fois à l'industriel et au distributeur.

La législation sur les matériaux de contact repose sur des listes positives de composés qui peuvent entrer dans leurs formulations, après évaluation individuelle préalable par les toxicologues du Comité Scientifique de l'Union Européenne pour l'Aliment (SCF). On y trouve également quelques valeurs limites spécifiques de migration.

La limite globale de migration, qui est la Quantité Maximale Admissible de constituants pouvant être cédée aux aliments est fixée à 60 ppm, ou encore à 10 mg / dm² de surface du plastique : c'est une limite hygiénique globale sans relation avec la toxicité des composés.

Les études de transfert pouvant durer plusieurs mois, et difficiles, du fait des difficultés d'analyses des milieux complexes, des tests conventionnels ont été prévus : remplacement de l'aliment par un liquide de simulation ; temps et température des essais correspondant aux conditions d'essais les plus défavorables.

L'accord entre les différents pays membres a porté sur les liquides de simulation suivants : eau distillée ; solution d'acide acétique à 3%, et d'éthanol (10 à 15%) dans l'eau ; huile d'olive. Lorsque les limitations ne sont pas précisées, le produit doit être capable de soutenir un test de migration de 4 heures avec les liquides de simulation (solution d'acide acétique à 3%, et d'éthanol à 10%) maintenus à la température de 100°C, et un test de migration de 2 heures avec l'huile d'olive maintenue à 175°C. Cependant, pour certains produits destinés à être utilisés à la température ambiante, il est prévu un test unique de migration dans les aliments de simulation maintenus à 40°C pendant 10 jours.

Il est impossible, pratiquement, de mesurer la totalité de toutes les espèces migrantes, c'est-à-dire la migration globale, excepté dans un liquide de simulation. Cependant, pour des composés particuliers, la concentration mesurée réellement dans l'aliment lui-même ne concordera pas avec celle obtenue pour le liquide de simulation.

III – METHODES ANALYTIQUES

Il est établi que les méthodes analytiques préconisées pour contrôler au laboratoire les transferts dans les aliments deviennent très rapidement obsolètes.

Pour cette raison la collaboration avec la Commission Européenne de Normalisation (CEN) est recherchée en vue du développement de méthodes analytiques de plus en plus fines, que l'on fait alors figurer dans les directives. La Commission Technique 194 et la Commission Scientifique 1 s'occupent particulièrement des «méthodes chimiques générales associées aux tests à mettre en œuvre avec les matériaux destinés à venir en contact des aliments». La norme EN (V) 1186 comporte toutes les méthodes à mettre en œuvre pour mesurer la migration globale, alors que la norme EN (V) 13130 fait ressortir les quelques méthodes destinées à la mesure de la migration spécifique (CEN, 2002).

Aux composés des listes positives pour les plastiques on associe des limites de transfert global et spécifique. Les limites sont basées sur l'évaluation toxicologique systématique de tous les composés, qui est réalisée par la Commission de Sécurité Alimentaire de l'Union Européenne. Une condition préalable pour qu'un nouveau produit soit porté sur la liste positive est que l'on connaisse bien ses propriétés physiques et chimiques, et que les données de migration soient disponibles pour le composé lui-même, le composé obtenu après transformation, et ses produits de réaction éventuels. Le SCF évaluera alors la « prise journalière admissible » (ADI), ou la « prise journalière tolérée » (TDI). La première étape consiste à établir l'effet critique du composé considéré, en principe sur l'organisme humain, mais en pratique sur les rongeurs. L'étape suivante consiste à trouver la concentration la plus élevée du composé qui n'aura pas d'impact négatif sur la partie la plus sensible de l'organisme : on l'exprimera en masse de composé rapportée à un kg du corps, par

jour. Les toxicologues font alors intervenir, par mesure de sécurité, un facteur de correction égale à 10 pour tenir compte des différences entre les humains et les rongeurs, et d'un deuxième facteur 10 pour exprimer les différences entre les humains eux-mêmes. Bien que des écarts à cette procédure peuvent parfois survenir, on utilise le plus souvent un facteur de sécurité égal à 100 pour obtenir la valeur d'une TDI.

Certains composés utilisés dans la production des polymères sont des espèces réactives pouvant se révéler néfastes pour la santé publique ; on soupçonne même certains d'être cancérogènes. On ne peut, pour de tels composés, établir de TDI, aussi on leur affecte des valeurs limites a priori parce qu'ils ne sont ni détectables dans le polymère, ni dans l'aliment ou son liquide de simulation. D'autres composés ne nécessitent pas l'établissement d'une TDI car auto-limitants du fait de leurs propriétés organoleptiques, ou parce que le seuil de migration est très faible ($< 0,05 \text{ mg.kg}^{-1}$) et que le composé n'est utilisé qu'en très petites quantités.

Pour les composés vraiment nuisibles à l'Homme, on impose des seuils tels qu'ils soient en quantités aussi faibles que possible dans le matériau et dans l'aliment en contact. Ces limites imposées aux composés doivent permettre leur détection avec une précision suffisante dans les laboratoires des Etats membres.

Pour les composés moins dangereux on utilise les procédures conventionnelles pour établir les limites globales ou spécifiques de migration, en tenant compte des recommandations suivantes :

- La personne de référence a un poids de corps de 60kg ;
- La personne de référence consomme 1kg d'aliment emballé par jour ;

- Le kg d'aliment est conservé dans un conteneur cubique ;
- La surface totale du cube est : $6.1\text{dm}.1\text{dm} = 6\text{dm}^2$.

Ces conventions ne sont pas précises, mais sont très pratiques pour les calculs. Remarquons qu'une personne de 60 kg qui consomme 1kg d'aliment par jour s'apparente à une limite globale de migration de 60 mg.kg^{-1} d'aliment de simulation.

Au milieu des années 70 on s'est rendu compte d'une fréquence anormalement élevée d'une forme rare de cancer du foie (liver angiosarcome) chez les travailleurs impliqués dans la production de PVC. La raison immédiate en a été attribuée à une concentration élevée de VCM dans l'atmosphère des ateliers de production de PVC. On a également constaté des concentrations importantes de VCM, jusqu'à 100mg par kg de plastique, dans les produits finis en PVC tels que bouteilles et films destinés à l'emballage de denrées alimentaires, ce qui se traduit par des migrations mesurables du VCM dans des denrées tels que l'huile de table, le beurre et les aliments liquides. Une telle situation était inacceptable, et il a fallu, en quelques années, mettre en œuvre des procédés de fabrication améliorés visant à la réduction du VCM résiduel dans le polymère. Dans l'Union Européenne la norme actuelle est de 1mg de VCM par kilogramme de plastique. On admet que, dans le Royaume Uni, la réduction de $1,3 \mu\text{g}$ à $0,02 \mu\text{g}$ de la prise maximale journalière de VCM par personne est la conséquence directe de cette amélioration des procédés de production.

On s'intéresse, parallèlement, aux monomères d'autres plastiques destinés à l'emballage, monomères qui présentaient des effets indésirables pour la santé publique et dont la prise maximale journalière estimée a été réduite de $2,5$ à $0,2 \mu\text{g}$ avec l'amélioration des

techniques de production. Notons que les quantités résiduelles de monomère dans le polystyrène et le chlorure de polyvinylidène reste suffisamment basse, et que ces plastiques peuvent être utilisés directement en toute sécurité.

La migration des phtalates à partir des matériaux d'emballage contenant ces plastifiants vers les matières grasses est une source établie de contamination. De nos jours, l'utilisation des phtalates, comme plastifiants externes, et du PVC lui-même a été repensée; on leur a substitué d'autres composés et d'autres types de plastiques. Cependant, les processus de production dans l'industrie alimentaire mettent toujours en jeu des équipements en PVC plastifié (tubes en PVC plastifié, revêtements de surface, joints etc...), ce qui est une autre source possible de contamination.

Depuis de nombreuses années on soupçonne le DEHP d'altérer la santé humaine. Bien que les impacts résultant de l'exposition au DEHP n'aient pas été étudiés sur l'Homme, les conclusions rapportées se fondent sur des études réalisées sur des animaux et dont on considère les résultats transposables, a priori, aux humains. Plus encore, le DEHP est produit en grandes quantités en Europe et de par le monde, aussi est-il inscrit par l'Union Européenne sur la liste prioritaire des substances chimiques qui nécessitent une estimation complète des risques. En 1997, l'Union Européenne a sollicité la Suède et son Inspection Nationale des Produits Chimiques (KEMI) pour une estimation approfondie des risques, et l'élaboration d'une stratégie de leur réduction.

L'estimation des risques a révélé que le DEHP pose problème pour plusieurs groupes de personnes, d'où la nécessité d'en limiter la portée pour les travailleurs, les

consommateurs, les enfants, les personnes malades et celles qui y sont directement exposées via l'environnement.

Les résultats les plus essentiels et les conclusions les plus importantes de la stratégie de réduction des risques ont été diffusés en janvier 2003 par le KEMI, et sont résumés par « Health Care Without Harm » (HCWH).

Le DEHP a été localisé partout dans l'environnement : le sol et les sédiments, l'air et l'eau; cette présence a été détectée même dans les endroits les plus reculés. Cette contamination globale de l'environnement est la conséquence de l'utilisation massive du DEHP. L'évaluation des risques pour l'environnement a fait ressortir un déficit d'informations relatifs à certains scénarios d'exposition, comme par exemple celui de l'empoisonnement secondaire (exposition via la chaîne alimentaire). Notons cependant, que de nombreuses études scientifiques font ressortir la bioaccumulation du DEHP chez les invertébrés.

L'évaluation des risques pour la santé publique a mis en évidence quelques sujets de préoccupation pour ce qui concerne les effets critiques sur les reins, la fertilité et le développement humains etc.... Compte tenu des effets néfastes du DEHP sur la fertilité et le développement humains, ce plastifiant a été classé parmi les substances dangereuses pour la reproduction.

Autre conclusion de l'étude sur l'estimation des risques : les travailleurs des entreprises productrices de DEHP (inhalation et absorption par la peau), les consommateurs potentiels tels que les malades soumis à des séances d'hémodialyses et des transfusions sanguines fréquentes, et les enfants contaminés par contact direct, par voie dermique ou buccale, avec

des objets (jouets et autre articles pour enfants) contenant du DEHP, sont identifiés comme groupes à risques.

La dangerosité du DEHP pour la reproduction humaine est considérée comme particulièrement alarmante (classé dans la catégorie 2), il implique des risques de type R60 (peut affecter la fertilité) et R61 (peut nuire au fœtus).

Au vu de ce qui précède, le parlement européen a publié, en 2000, une résolution (sur les problèmes environnementaux liés au PVC) qui suggère l'emploi des phtalates, particulièrement dans les équipements médicaux qui contiennent 20 à 40% de DEHP. En outre, le parlement a appelé la Commission Européenne à examiner l'alternative à l'utilisation des phtalates en tant que plastifiants.

L'expérience montre qu'il est possible, à des coûts plus ou moins élevés, de remplacer le DEHP par d'autres composés.

D'un point de vue purement technique, une telle substitution reste, cependant, délicate dans la mesure où le DEHP intervient dans bon nombre de domaines et qu'il s'agit de rechercher des substances :

- compatibles avec le PVC,
- présentant des propriétés plastifiantes et des caractéristiques mécaniques et techniques satisfaisantes,
- qui ne soient pas, susceptibles d'être extraites, sinon très peu, par l'eau ou par tout autre liquide, ou de migrer vers les produits en contact avec le PVC souple.

Les produits de substitution disponibles sur le marché sont d'un usage moins général que le DEHP, et correspondent seulement à des emplois spécifiques.

BIBLIOGRAPHIE

- 1- P.W. ALBRO, B.MOORE, J.Chromatogr. ,94,209(1974).
- 2- A .TANAKA, T..ADACHI, T, TANAKACHI, T.YAMAHA, Toxicol. , 4,253(1975).
- 3- R.J.JAEGER, R .J.RUBIN, New England J.Med., 287, 1114(1972)
- 4- J.J. PIECHOCKY, W.C.PURDY, Chem.Acta, 48,385(1973).
- 5- G.THOMAS. Environ. Health Perspect., 3,23(1973).
- 6- I.TOMITA , Y.NAKAMURA, Y.YAGI, Ecotoxicol. And Environ. Safety, 1,275(1977).
- 7- J.CERBULIS, J.S.ARD, J. Assoc.Off. Amal.Chem., 50,646(1976).
- 8- G.WILDBRETT, Environ. Health Perspect. , 3,26(1973).
- 9- G.PERKINS, J.Amer.Oil Chem. Soc., 44,197(1967).
- 10- K.S. ANDERSEN, J.LAM, J.Chromatogr., 169,101(1979).
- 11- D.L.STALLING, J.W.HOGAN, J.L. JOHNSON, Environ. Health Perspect., 3,159(1973).
- 12- S.MORI, J.Chromatogr., 129,53(1976).
- 13- Charte 1995 de ECVM: Conseil Européen des Producteurs de PVC.
- 14- EU Technical meeting III, 2003. Experts confirm an general risk to human health from the plasticizer DEHP.
- 15- Scientific Committee on toxicity, Ecotoxicity and the Environment. 2004. Opinion on the results of a second risk assessment on Bis (2-ethylhexyl)phthalate. Human health part.
- 16- M.L. Binderup, G.A. Petersen, A..M. Vinggaard, T. Cederberg,, Food Additives and Contaminants, Supplement, 19,13(2002).
- 17- SCF/CS/PM 3276 Final/31920 (2000).

18- Manuel Suisse des denrées alimentaires, J.P.F. D'MELLO, Editeur, CAB

International (2003).

19- Recommandations de l'Office Fédéral de la Santé Publique (OFSP) décrites dans la circulaire n^o 12 du 31 Août 1995.

20- EEC (1989)- Directive 89/109/EEC Council Directive of 21 December 1988 on the approximation of the laws of the Member States relating to materials and articles intended to come into contact with foodstuffs. Official Journal of the European Communities L40,38 (11.2.89).

DEUXIEME PARTIE

APPROCHES EXPERIMENTALES ET THEORIQUES

I – PREPARATION DES ECHANTILLONS DE PVC PLASTIFIE

II – METHODE D'ETUDE DU TRANSFERT ET ANALYSES

III – APPROCHE THEORIQUE

IV – REGRESSION LINEAIRE

I – PREPARATION DES ECHANTILLONS DE PVC PLASTIFIE

I-1 Préparation du DOP marqué

Le procédé de préparation relevé dans la littérature s'étant avéré inopérant, une méthode mise au point au laboratoire a été exploitée. Nous la rappelons brièvement.

Un ballon à trois cols de 250 ml est utilisé. Il est équipé d'un agitateur, d'une ampoule à brome contenant un mélange octanol-1 : toluène (V/V) qui est ajouté périodiquement dans le milieu réactionnel dès l'apparition des premières gouttes de distillat, de deux thermomètres, et d'un réfrigérant.

On y mélange l'anhydride phtalique marqué [74 mg ; $7\text{-}^{14}\text{C}$; 0,5 mCi; CEA (Paris)], à 5g d'anhydride phtalique froid dissous dans 50 ml d'acétone. Le mélange, en agitation continue, est d'abord chauffé légèrement pour éliminer complètement l'acétone. On ajoute alors 45 g d'anhydride phtalique froid, 200 ml d'octanol-1, 60 ml de toluène et 0,6 ml d'acide sulfurique concentré. On fait circuler un courant d'azote et on chauffe graduellement le ballon au bain d'huile. La masse d'anhydride phtalique est complètement dissoute après 70-80 minutes (température du ballon : 95°C). Après 110 minutes, la température de la vapeur se stabilise, pendant 50 minutes, vers 82°C qui est la température d'ébullition de l'azéotrope toluène-eau (façon simple et efficace d'éliminer l'eau apparue et de déplacer l'équilibre vers la formation du DOP), puis augmente de nouveau indiquant l'arrêt de la réaction.

A la fin de la manipulation, le mélange est refroidi puis dilué avec 200 ml de diétyl éther ; la solution étherée est d'abord lavée avec deux fois 50 ml d'une solution de carbonate de sodium à 10%, ensuite avec deux fois 500 ml d'eau distillée, et enfin traitée pendant douze heures avec du CaCl_2 anhydre.

La solution est alors filtrée et finalement évaporée pour éliminer le diéthyl éther, le toluène, et l'octanol qui n'a pas réagi. Le diester formé est purifié par distillation sous vide.

Le rendement est de 92% ; les produits avec de plus basses radioactivités sont obtenus par dilution avec du DOP pur froid.

I-2 Fabrication des plaques de PVC plastifié [1]

Les plaques sont fabriquées à partir d'une poudre de PVC obtenu par polymérisation en masse, mélangée aux quantités adéquates de DOP, ou de DOA (dioctyl adipate) en vue d'obtenir des compounds avec des taux de plastification déterminés, et d'une quantité fixe (0,5%) d'un stabilisant à base de Ba-Cd-Zn [Irgastab BC 447 (ENPC ; Algérie)]. Deux résines commerciales de masses différentes [LUCOVYL (Rhône-Poulenc ; France) K :76 ; SICRON 540 HV (Sonatrach ;Algérie) K :70] ont été utilisées.

Chaque mélange sec (dry blend) obtenu après malaxage (malaxeur Rheomix ; type Elec. Model 600) est plastifié dans la cuve d'un Brabender, maintenue à 135°C, pour une vitesse de pâles de 33 tours/minute. Le produit gélifié et homogénéisé est obtenu après 7 minutes de malaxage, lorsque la balance indique un couple de friction constant, qui varie de 1,26 à 0,30 kg.m , quand le taux de plastification est compris entre 20 et 50% en poids.

La masse idone (selon le moule utilisé et le taux de plastification) de PVC plastifié est transformée par compression en plaque de 3 mm environ d'épaisseur.

Le choix de l'épaisseur de la plaque est fait avec le souci de disposer d'un nombre de points expérimentaux suffisants, permettant d'établir avec précision les profils de concentration dans la masse du polymère.

Les précautions d'usage [1] pour éviter les inconvénients d'un tel mode de fabrication (dégradation du polymère, effet de peau, modification de la surface) ont été observées.

La plaque récupérée est conditionnée pendant trois semaines à température ambiante.

L'homogénéité de la plaque (en plastifiant) est vérifiée globalement [$F_{\text{observé}}=1,35$; $F_{0,95}(9 ; 30) = 2,21$] en analysant 5 disques (échantillons) de 6 mm de diamètre prélevés aux quatre coins et au centre de la plaque (même nombre de dosages pour tous les échantillons). Par contre, l'homogénéité entre les couches internes et externes d'un disque particulier, découpé selon le protocole décrit en II-1 (10 échantillons) n'est pas toujours assurée. Cependant, les gradients mis en évidence étant assez plats, ils seront négligés dans le traitement des résultats, puisqu'il est plus facile de commencer avec une concentration uniforme, et du fait que pour les temps importants l'effet d'un gradient initial est insignifiant [1].

II – METHODE D'ETUDE DU TRANSFERT ET ANALYSES

II-1 Méthode d'étude du transfert

Des disques de PVC plastifié sont prélevés dans la plaque à l'aide d'un découpe-joints. Les disques qui ne présentent pas une différence de poids supérieure à 5% sont groupés par lots de 20. Chaque lot est immergé dans 200 ml de liquide alimentaire situé dans un flacon en verre clos de 250 ml.

Les expérimentations sont réalisées en isotherme en portant les flacons dans un bain d'eau thermostaté à 1° près.

Les échantillons sont prélevés à des temps différents, un disque de PVC pour 10 cm³ de liquide au contact, de façon à maintenir constant le rapport (volume de solvant)/(nombre de disques).

Pour l'établissement des profils de concentration on opère comme suit. Le disque retiré est fixé sur le mandrin d'un tour d'atelier. Le PVC est durci à l'azote liquide, puis découpé à l'aide d'un outil à tournage intérieur, en tranches de 0,200 mm d'épaisseur, parallèlement aux faces planes du disque. Les copeaux provenant d'une section sont récupérés dans une boîte et transférés dans un pilulier numéroté est taré. La masse de l'échantillon est alors déterminée à l'aide d'une balance analytique (au dixième de milligramme). Les différences de masse constatées n'excèdent pas 10%.

Les quantités de liquide alimentaire qui diffusent dans un disque de PVC sont, généralement, déterminées par différence de poids.

II-2 Analyses

Deux techniques analytiques ont été utilisées selon la complexité du liquide alimentaire soumis à l'investigation.

II-2-1 La chromatographie gazeuse , isotherme ou à température programmée, est la plus adaptée pour l'analyse de mélanges simples : liquide de simulation-DOP. La colonne est montée sur un chromatographe [IGC-16 (Intersmat) ou Philips (modèle PU-304) ou Shimadzu GC14A] travaillant à débit constant, muni d'un intégrateur et équipé d'un détecteur à ionisation de flamme.

Les facteurs de réponse sont contrôlés chaque jour.

Les conditions de travail (paramètres de colonnes, température du four...) ainsi que les précautions éventuelles pour la protection de la colonne seront précisées ultérieurement pour chaque cas.

Le dosage du plastifiant (DOP; DOA) est réalisé en injectant une solution de plastifiant récupéré par la méthode de dissolution – précipitation.

La séparation quantitative (récupération du plastifiant à mieux que 95%) des plastifiants des autres additifs mélangés au PVC constitue la première et la plus importante étape de l'analyse [2].

D'après Robertson et Rowley [3] l'extraction à l'aide d'un solvant approprié, en utilisant un soxhlet reste la méthode de séparation la plus efficace. Cependant, les résultats rapportés par ces deux auteurs, ainsi que par d'autres [4], montrent que la masse résiduelle de plastifiant dans le polymère dépasse de beaucoup et très souvent le seuil admis pour une extraction quantitative. De plus, cette technique ne s'applique qu'à des films fins ou à du matériel pulvérulent et nécessite un échantillon d'au moins 0,5 g [5].

Nous avons préféré la méthode de dissolution-précipitation pour la récupération de plastifiant pour différentes profondeurs dans la matrice de PVC au contact du méthanol.

Nous la rappelons brièvement.

Une masse connue (de l'ordre de 100 mg) de produit, finement coupé, est dissoute dans un mélange volume à volume de sulfure de carbone et d'acétone. L'emploi de ce mélange présente certains avantages pratiques, ce qui justifie son choix même s'il ne constitue pas le meilleur solvant du PVC, ni le plus utilisé..

La dissolution se poursuit pendant une nuit.

Du méthanol est alors ajouté jusqu'à précipitation totale du PVC (précipité pulvérulent). La décantation est rapide et totale permettant la récupération du seul liquide surnageant sans présence, gênante, de résine.

Après centrifugation, le liquide surnageant est recueilli dans un pilulier.

La masse solide est lavée, plusieurs fois, au méthanol.

La liqueur finale est concentrée pendant trois heures à l'étuve maintenue à 70°C.

Nous avons contrôlé la fiabilité de la méthode en dosant les plastifiants de mélanges plus ou moins complexes préparés au laboratoire : plastifiants en présence de PVC seul sans mélange préalable ; mélanges complexes soit malaxés uniquement, soit malaxés puis transformés en feuilles.

Nous pouvons résumer les résultats essentiels comme suit :

- La masse de plastifiant primaire (DOP) n'est pas affectée par la présence de la résine ni par celle du plastifiant secondaire (DBP).
- Les différents additifs [stabilisant (Sanduvor VSU) ; lubrifiant (Cire PA 130-Hoechst) ; charge (Craie) ; pigments (Macro-Lexrot Cr-Bayer AG)] influent peu sur la détermination de la masse de plastifiant primaire.
- La précision des mesures est, généralement, de l'ordre de 2%. La précision moins bonne, de l'ordre de 6%, obtenue pour les mélanges malaxés et laminés est due à la perte de plastifiant constatée au niveau du plastographe
- L'écart-type estimé, pour cinq mesures, est de l'ordre de 2,5%, ce qui est une bonne répétabilité pour ce genre d'analyses.

II-2-2 La technique des traceurs radioactifs , avec correction automatique de Quenching , associée à la méthode de standardisation externe (compteur β -LS 2800 ; Beckman) est plus indiquée que la chromatographie gazeuse pour l'analyse du DOP dans les huiles comestibles qui sont des mélanges complexes.

Pour mesurer l'enrichissement en DOP de 10 ml d'huile au contact du disque de PVC, on prélève 0,5 ml de solution que l'on transfère dans une fiole de mesure en plastique (essai en double) contenant 10 ml de liquide scintillateur (Ready solv.NA-Beckman). Après homogénéisation, on porte les 2 flacons dans le compteur. La radioactivité est mesurée sur une période de 10 min et partant la concentration du DOP (5 mesures pour chaque échantillon).

L'analyse radiochimique du DOP marqué, pour un temps et une profondeur donnés (évolution temporelle des profils de concentration), est réalisée dans les mêmes conditions que précédemment sur 0,5 ml d'un liquide obtenu en dissolvant une tranche de PVC dans 3 ml de THF.

L'influence sur l'efficacité de comptage des agents quencheurs éventuels (huile, PVC, THF) a été contrôlée. La coloration de l'huile en diminuant le trajet moyen des photons qui parviennent au niveau des photocathodes, diminue l'efficacité de comptage ; cette variation demeure cependant faible. L'influence de la résine est due certainement à la longueur des chaînes de PVC qui gênent le déplacement ; elle peut être réduite en diminuant la quantité de PVC et / ou en augmentant la durée de mesure.

III – APPROCHE THEORIQUE

III-1 Généralités

D'après les principes de la thermodynamique des processus irréversibles [6,7], les forces qui donnent naissance à un transfert de matière d'un point à un autre d'un système (avec ou sans changement de phase) résultent d'un gradient de potentiel chimique.

La plupart du temps ceci revient à dire qu'il y aura transfert de matière s'il y a gradient de concentration. C'est la seconde loi de Fick

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div}(D \overrightarrow{\text{grad}} C) \quad (\text{II-1})$$

Presque tous les modèles mathématiques proposés dans la littérature ont cette équation pour origine, même si elle est plus ou moins modifiée, selon que D est considéré constant ou non constant.

Lors du transfert, la substance qui migre d'une phase A vers une phase B, doit successivement passer par les étapes suivantes:

- Transfert au sein de la phase A
- Traversée de l'interface
- Transport au sein de la phase B.

Il y a donc deux processus distincts: transport au sein des phases et traversée de l'interface.

III-1-1 Traversée de l'interface

On peut caractériser la vitesse de franchissement de l'interface par la conductance interfaciale de transfert ou coefficient de transfert. On peut définir ce coefficient K [8] d'après la relation suivante:

$$K = \frac{F}{C_b - C_a} \quad (\text{II-2})$$

avec $C_b - C_a$: différence entre les concentrations de chaque côté de l'interface;

F : quantité de matière transférée par unité de temps et par unité de surface.

Tant que l'équilibre n'est pas établi à l'interface, la vitesse de transfert est commandée par la traversée de l'interface.

Au delà de ce temps d'induction, ce sont les phénomènes de transport au sein des deux phases qui imposent leur vitesse et on peut considérer à ce moment que la conductance interfaciale est infinie.

Dans la plupart des cas le temps d'induction est très court.

III-1-2 Transport au sein des phases

Le transport au sein d'une phase est dû à la diffusion moléculaire, c'est-à-dire à la possibilité qu'ont les molécules de se déplacer les unes par rapport aux autres. Ce déplacement des particules élémentaires tend à homogénéiser le milieu en diminuant les gradients de concentration des divers constituants.

La diffusion est caractérisée par la diffusivité moléculaire D ou coefficient de diffusion qui exprime la mobilité des espèces qui migrent.

Il peut être défini selon la première loi de Fick.

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{II-3})$$

F: flux de diffusion par unité de surface.

C: concentration de l'espèce à l'abscisse x .

Si la diffusion a lieu en régime permanent, on peut considérer D comme constant. Par contre en régime transitoire, il dépend presque toujours de la concentration. Et comme la concentration varie en fonction du temps et de l'espace, D est donc aussi une fonction du temps et de l'espace.

L'accès aux valeurs de D est souvent difficile, en particulier dans les systèmes qui nous préoccupent. En effet, dans la plupart des polymères la diffusion ne peut pas être décrite de façon adéquate par les lois de Fick et des conditions aux limites constantes, surtout lorsque des liquides pénètrent à l'intérieur de la matière plastique en provoquant un gonflement (rétrodiffusion).

III-1-3 Différents types de transport

Les processus de transport sont classés, arbitrairement, selon deux types [9] fickien et non fickien selon que le transport dans le système considéré peut être décrit ou non par l'équation (II-3).

Une autre classification utile a été proposée [10]: elle tient compte des vitesses relatives de diffusion et de relaxation du polymère.

III-2 Modèles utilisés.

III-2-1 Interdiffusion plastifiant-liquide

Des disques de PVC plastifié sont immergés dans un volume fini du liquide. Des hypothèses simplificatrices sont formulées.

a / Des disques de PVC d'épaisseur $2L$ sont utilisés: nous considérons uniquement la diffusion perpendiculaire aux deux faces. Cette approximation est justifiée par l'étude de l'influence de l'épaisseur de l'échantillon [11].

b / Le liquide est constamment en agitation turbulente, aussi la conductance de transfert dans cette phase est infinie, et les concentrations ne dépendent que du temps .

c / Les transferts du liquide et du DOP sont contrôlés au sein du polymère, par la diffusion en régime transitoire, avec des coefficients de diffusion indépendants de la concentration.

La variation du coefficient de diffusion D avec la concentration locale de la substance est une caractéristique de la diffusion dans les polymères. Lorsqu'il en est ainsi, la transformation de Boltzmann [C en fonction de $x / 2 t^{0,5}$] permet, en général, de réduire l'équation de diffusion unidirectionnelle à une équation différentielle ordinaire. Cependant, dans les conditions de notre étude (diffusion dans un disque fini d'épaisseur $2L$, pour les conditions aux limites $C = cste$, pour $x = \pm L$) cette transformation est inapplicable [12, p. 106]. L'hypothèse d'un coefficient de diffusion constant est surtout une approximation destinée à simplifier le développement des calculs.

Les coefficients de diffusion pour différentes profondeurs x dans l'épaisseur du disque de PVC, ont été estimés en supposant que les transferts du liquide et du DOP sont indépendants, et en abordant séparément les 2 étapes du transport du liquide [13].

L'équation suivante [13]:

$$\frac{\pi}{4} \frac{C_0 - C_t}{C_0} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \cos \frac{(2n+1)\pi x}{2L} \exp \left[- \frac{(2n+1)^2 \pi^2 D}{4L^2} t \right] \quad (\text{II-4})$$

a été utilisée pour les départs du liquide et du DOP, alors que les équations:

$$C(x,t) = C_{\infty} \left[1 + \sum \frac{2(1+\alpha)}{1+\alpha+\alpha^2 q_n^2} \frac{\cos q_n x/L}{\cos q_n} \exp \left((-q_n x/L)^2 D t \right) \right] \quad (\text{II-5})$$

et

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 1 - \sum_n \frac{2\alpha(1+\alpha)}{1+\alpha+\alpha^2 q_n^2} \exp \left[- \frac{q_n^2}{L^2} D t \right] \quad (\text{II-6})$$

conviennent mieux pour l'entrée du liquide.

Les concentrations C_0 , C_t et C_{∞} sont mesurées.

les grandeurs mesurées M_t et M_{∞} ont chacune la signification suivante:

- M_t est la masse de liquide localisée dans le disque de PVC après un temps t ;
- M_{∞} est, soit la masse correspondante après un temps infini (absorption sans maximum), soit la masse de liquide localisée dans un disque de PVC au maximum d'absorption.

Le paramètre α est calculé [7] à partir de l'équation:

$$\frac{M_{\infty}}{2aC_0} = \frac{1}{1+\alpha} \quad (\text{II-7})$$

où $2aC_0$ représente la masse de 10 ml de liquide. Enfin, les q_n sont les racines strictement positives (Tableau -1) de l'équation:

$$\text{tg} q_n = -\alpha q_n \quad (\text{II-8})$$

Tableau II-1: Racine de l'équation (II-8) , d'après H. S. Carslaw et J. C. Jaeger, Conduction of Heat in Solids, 5nd Edition, Clarendon Press, Oxford, p. 492, 1978

La migration dans une solution de volume fini par les faces d'un disque contenant la substance diffusante répartie de manière homogène, est le problème complémentaire de celui abordé précédemment; les solutions établies conviennent encore dans ce cas, à condition d'interpréter correctement les différents paramètres.

III-2-2 Cinétique de désorption du DOP à travers le PVC immergé dans un volume limité de liquide, en agitation contrôlée, qui pénètre peu dans l'échantillon polymérique.

III-2-2-1 Traitement mathématique

On introduit deux nouvelles hypothèses en plus de celles posées en III-2-1

d / Le transfert de liquide dans l'échantillon de PVC est minime, et sa concentration dans la masse du polymère est négligeable [11].

e / Le transport du DOP dans la matrice du PVC, se fait par diffusion en régime transitoire; la diffusivité variant avec la teneur du plastifiant.

En régime transitoire, le transfert est décrit par l'équation de Fick [12]

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad \text{pour } -L < x < L \quad (\text{II-9})$$

Avec:

$$\begin{cases} C(x,0) = C_0, \text{ pour } -L \leq x \leq L \\ C(x,0) = 0, \text{ pour } x < -L \text{ et } x > L \end{cases} \quad (\text{II-10})$$

et
$$C(-L,t) = C(+L,t) = C_\infty \quad \text{à } t > 0 \quad (\text{II-11})$$

où C(x,t) désigne la concentration du plastifiant à l'abscisse x et au temps t; C_∞ étant la concentration du plastifiant à l'équilibre. La variation du coefficient de diffusion D avec la

concentration locale de la substance diffusante est une caractéristique de la diffusion dans les polymères.

Nous avons pris une loi de diffusion du type:

$$D(x,t) = D_0 \exp(-A/C) \quad (\text{II-12})$$

où C est la concentration du plastifiant. Les coefficients A et D_0 déterminés expérimentalement en utilisant les mesures de DOP transféré pour les temps courts, à partir d'échantillons de PVC diversement plastifiés (20,30,40 et 50% en poids).

Dans ces conditions l'équation (II-9) n'a pas de solution analytique. Nous utiliserons une résolution numérique basée sur une méthode aux différences finies explicite.

III-2-2-2 Approximation aux différences finies explicite [14]

III-2-2-2-1 Approximations aux différences finies pour les dérivées

Si une fonction U de x et ses dérivées sont des fonctions continues, à une seule détermination finie, on a d'après le théorème de Taylor:

$$U(x+h) = U(x) + hU'(x) + \frac{1}{2}h^2U''(x) + \frac{1}{6}h^3U'''(x) \quad (\text{II-13})$$

et

$$U(x-h) = U(x) - hU'(x) + \frac{1}{2}h^2U''(x) - \frac{1}{6}h^3U'''(x) \quad (\text{II-14})$$

L'addition de ces deux développements nous donne, en utilisant la notation de Landau

$$U(x+h) + U(x-h) = 2U(x) + h^2U''(x) + O(h^4) \quad (\text{II-15})$$

où $O(h)$ sert à désigner les puissances de h supérieures ou égales à 4. En supposant que ces termes soient négligeables par rapport aux puissances inférieures de h il s'ensuit que

$$U''(x) = \frac{d^2U}{dx^2} \approx \frac{1}{h^2} [U(x+h) - 2U(x) + U(x-h)] \quad (\text{II-16})$$

avec une erreur principale sur le membre de droite de l'ordre de h^2 . En retranchant (II-14) de (II-13) et en négligeant les termes d'ordre $\geq h^3$, il vient

$$U'(x) = \frac{dU}{dx} \approx \frac{1}{2h} [U(x+h) - U(x-h)] \quad (\text{II-17})$$

avec une erreur de l'ordre de h^2 .

Il est clair que l'équation (II-17) permet d'approximer la pente de la tangente au point P par celle de la corde AB, et on la désigne par "approximation de la différence centrale" (Figure II-1)

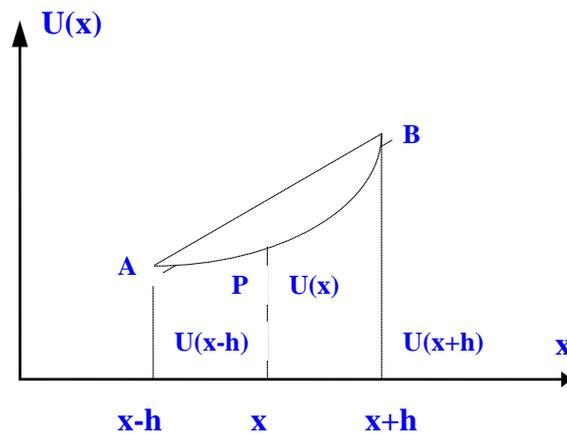


Figure II -1

On peut également approximer la pente de la tangente au point P soit par la pente de la corde PB, ce qui conduit à la formule de la différence antérieure

$$U'(x) \approx \frac{1}{h}[U(x+h) - U(x)] \quad (\text{II-18})$$

soit par la pente de la corde AP conduisant ainsi à la formule de la différence postérieure

$$U'(x) \approx \frac{1}{h}[U(x) - U(x-h)] \quad (\text{II-19})$$

Les deux équations (II-18) et (II-19) peuvent être déduites immédiatement des équations (II-13) et (II-14) respectivement, en supposant négligeables les puissances de h supérieures ou égales à 2.

Ce qui montre que les erreurs principales dans les formules des différences antérieures et postérieures sont toutes deux égales à O(h).

III-2-2-2-2 Notation pour les fonctions à plusieurs variables

Supposons que U soit une fonction des variables indépendantes x et t. Divisons le plan x-t en un ensemble de rectangles égaux de côtés $\delta x = h$, $\delta t = k$, (Figure II-2), et supposons que les coordonnées (x,t) d'un nœud représentatif soient $x = ih$; $t = jk$, où i et j sont des entiers.

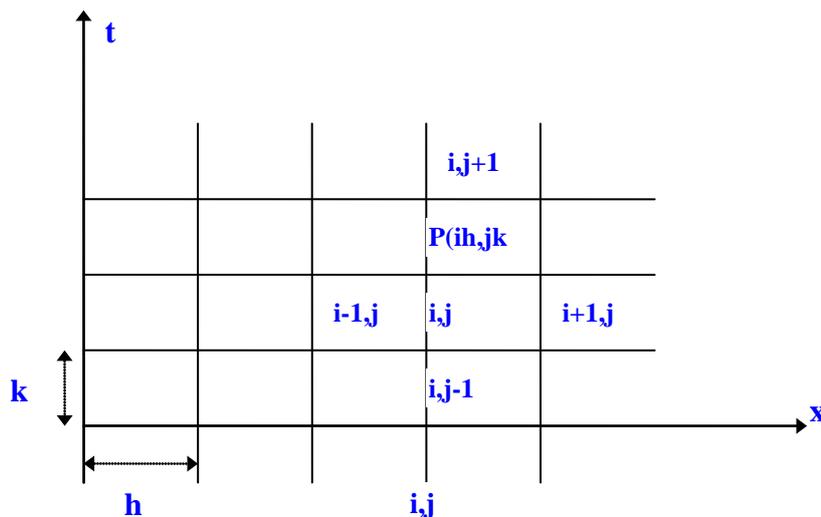


Figure II-2 Diagramme espace-temps

Notons la valeur de U au point P par:

$$U_p = U_{(ih,jk)} = U_{i,j}$$

L'équation (II-16) permet alors d'écrire:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial x^2}\right)_p = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x^2}\right)_{i,j} \cong \frac{U[(i+1)h, jk] - 2U[ih, jk] + U[(i-1)h, jk]}{h^2}$$

c'est-à-dire:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial x^2}\right)_{i,j} \cong \frac{U_{i+1,j} - 2U_{i,j} + U_{i-1,j}}{h^2} \quad (\text{II-20})$$

avec une erreur principale de l'ordre de h^2 .

Pareillement:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial t^2}\right)_{i,j} \cong \frac{U_{i,j+1} - 2U_{i,j} + U_{i,j-1}}{k^2} \quad (\text{II-21})$$

avec une erreur principale de l'ordre de k^2 .

Avec ces notations l'approximation de la différence antérieure pour $\frac{\partial U}{\partial t}$ au point P

est:

$$\frac{\partial U}{\partial t} \cong \frac{U_{i,j+1} - U_{i,j}}{k} \quad (\text{III-22})$$

avec une erreur principale de $O(k)$

III-2-2-2-3 Méthode explicite

Les équations (II-19) et (II-20) permettent d'exprimer une différence finie pour:

$$\frac{\partial U}{\partial t} = \frac{\partial U^2}{\partial x^2} \quad (\text{II-23})$$

soit

$$\frac{U_{i,j+1} - U_{i,j}}{k} = \frac{U_{i+1,j} - 2U_{i,j} + U_{i-1,j}}{h^2}$$

où: $x = ik$ ($i = 0,1,2,-----$) et $t = jh$ ($j = 0,1,2,-----$)

ce qui l'on peut mettre sous la forme

$$U_{i,j+1} = U_{i,j} + r(U_{i-1,j} - 2U_{i,j} + U_{i+1,j}) \quad (\text{II-24})$$

Où: $r = \delta t / (\delta x)^2 = k/h^2$, et qui fournit une formule pour la "concentration" inconnue $U_{i,j+1}$ au nœud $(i, j+1)$ en fonction des "concentrations" connues de la j -ième ligne temporelle (Figure II-2). Ainsi nous pouvons calculer les valeurs pivots inconnues de U le long de la première ligne temporelle, $t = k$, en fonction des valeurs initiales et aux limites le long de $t = 0$, puis les valeurs pivots inconnues le long de la seconde ligne de temps en fonction des valeurs pivots calculées le long de la première, etc----Une telle formule qui exprime une valeur pivot inconnue, directement en fonction des valeurs pivots connues est appelée formule explicite.

III-2-2-3 Analyse numérique

L'analyse mathématique appliquée à l'équation (II-46) permet d'écrire :

$$\frac{[C(x, t + \Delta t) - C(x, t)]}{\Delta t} = \frac{D(x + \Delta x/2, t)[C(x + \Delta x, t) - C(x, t)]}{\Delta x^2} - \frac{D(x - \Delta x/2, t)[C(x, t) - C(x - \Delta x, t)]}{\Delta x^2} \quad (\text{II-25})$$

Si on fait l'approximation :

$$D(x + \Delta x/2, t) \approx D(x, t) \text{ et } D(x - \Delta x/2, t) \approx D(x, t) \quad (\text{II-26})$$

On aboutit à :

$$C(x, t + \Delta t) = \frac{[C(x - \Delta x, t) + C(x, t)(M - 2) + C(x + \Delta x, t)]}{M} \quad (\text{II-27})$$

où M est un nombre sans dimension, égal à :

$$M = \frac{(\Delta x)^2}{\Delta t \cdot D(x, t)} \quad (\text{II-28})$$

On peut donc calculer la concentration à l'intérieur du disque à l'abscisse x et au temps (t+Δt), connaissant les concentrations au temps t, à l'abscisse (x-Δx), x et (x+Δx). Le diagramme espace-temps de la fig.-3 permet de visualiser cette méthode de calcul.

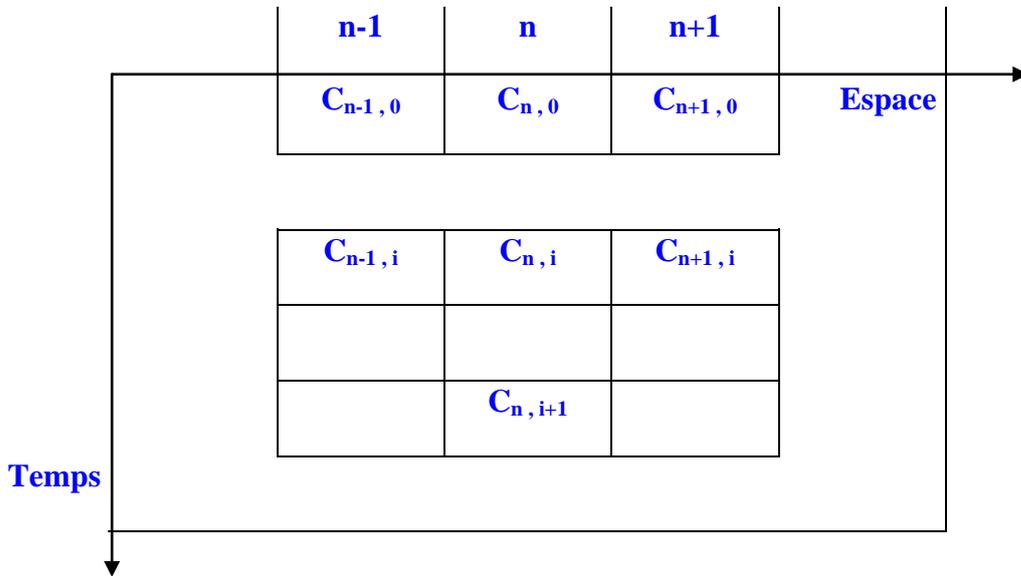


Figure II-3: Diagramme espace-temps pour le calcul de la concentration de plastifiant dans la masse du PVC.

De ce profil de concentration nous pouvons déduire [15] la quantité globale de plastifiant transférée au cours du temps; on calculera la concentration moyenne du DOP restant dans le polymère en utilisant la méthode des trapèzes:

$$M_t = 2\Delta x \left[\frac{3}{8} C(0) + \frac{9}{8} C(1) + C(2) + C(3) + \dots + C\left(\frac{N}{2} - 1\right) + \frac{1}{2} C\left(\frac{N}{2}\right) \right] \quad (\text{II-29})$$

N= nombre de tranches ; Mt= masse par unité de surface du disque .

La concentration du plastifiant disparue étant évidemment la concentration initiale diminuée de cette concentration moyenne, calculée d'après le profil.

La concentration moyenne du DOP qui reste dans le polymère au temps $i\Delta t$ est obtenue en sommant la concentration , à cet instant, des N tranches, de même épaisseur Δx , provenant d'une section droite de l'échantillon, soit:

$$M_t = \frac{1}{N} \left(C_{0,i} + \sum_1^{n-1} C_{n,i} \right) \quad (\text{II-30})$$

III-2-3 Détermination de la diffusivité

Les solutions analytiques de l'équation (II-9) peuvent servir de base pour la détermination de la diffusivité, en utilisant diverses méthodes.

III-2-3-1 Méthode des temps courts

Pour des temps courts, lorsque la quantité M_t de matière transférée est inférieure à 50%, on a [16]:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{L} \left[\frac{Dt}{\pi} \right]^{0,5} \quad (\text{II-31})$$

cette équation nous permet de déterminer la valeur de la diffusivité à partir de la pente de la portion linéaire de la courbe

$$\frac{M_t}{M_\infty} = f \left(t^{\frac{1}{2}} \right)$$

II-2-3-2 Méthode de demi-sorption (ou désorption)

A 50% de matière transférée la valeur de la diffusivité est donnée par la relation suivante

$$D = 0,04919 \left(\frac{t}{L^2} \right)^{0,5} \quad (\text{II-32})$$

III-2-3-3 Méthode des temps longs

Au delà de 70% de quantité de matière M_t transférée, la valeur de D est déduite [13] de la portion linéaire du graphe:

$$\text{Ln} \frac{M_\infty - M_t}{M_\infty} = \text{Ln} \frac{8}{\pi^2} + \frac{D\pi^2}{4L^2} t \quad (\text{II-33})$$

Lorsqu'on obtient des valeurs différentes de la diffusivité alors nous admettrons que la diffusivité est dépendante de la concentration.

III-3 Equation régissant l'équilibre thermodynamique au sein du système (PVC plastifié-liquide)

Les potentiels chimiques des deux espèces migrantes dans le liquide et dans le solide sont égaux à l'équilibre. C'est ce qu'expriment les deux équations (II-34) et (II-35):

$$(\mu_L^0)_L + RT \text{Log}(a)_L^L = (\mu_L^0)_S + RT \text{Log}(a)_L^S \quad (\text{II-34})$$

$$(\mu_P^0)_L + RT \text{Log}(a)_P^L = (\mu_P^0)_S + RT \text{Log}(a)_P^S \quad (\text{II-35})$$

Avec:

$(\mu_L^0)_L$ et $(\mu_L^0)_S$ [respectivement $(\mu_P^0)_L$ et $(\mu_P^0)_S$] potentiels chimiques du liquide [respectivement du plastifiant] dans le liquide et dans le solide, dans l'état de référence.

Evidemment:

$$(a)_L^L = \frac{\gamma_L^L N_L^L}{N_L^L + N_P^L} = X_L^L \gamma_L^L \quad (\text{II-36})$$

et

$$(a)_L^S = \frac{\gamma_L^S N_L^S}{N_L^S + N_P^S + N_{PVC}} = X_L^S \gamma_L^S \quad (\text{II-37})$$

Avec:

γ_L^L [respectivement γ_L^S] coefficient d'activité du liquide dans le liquide [respectivement dans le solide].

N_L^L et N_L^S [respectivement N_P^L et N_P^S] nombre de moles du liquide [respectivement du plastifiant] dans le liquide et dans le solide.

N_{PVC} : nombre de moles de PVC.

R est la constante des gaz parfaits et T la température donnée en Kelvin.

IV – REGRESSION LINEAIRE

IV-1 Définitions de base

L'espérance mathématique d'une variable aléatoire discrète x , notée $E(x)$, est définie par la relation:

$$E(x) = \sum_i x_i p_i \quad (\text{II-38})$$

où p_i est la probabilité associée au résultat x_i .

La dispersion de la variable aléatoire x est décrite par la variance $V(x)$ définie par la relation :

$$V(x) = \sum_i [x_i - E(x)]^2 p_i \quad (\text{II-39})$$

qui peut être réécrite :

$$V(x) = E(x)[x - E(x)]^2 \quad (\text{II-40})$$

La racine carrée de la variance, définit l'écart- type :

$$\sigma_i = [V(x)]^{0,5} \quad (\text{II-41})$$

Considérons maintenant les écarts $x - E(x)$ et $y - E(y)$. Si la probabilité pour que l'écart $x - E(x)$ admette une valeur donnée n'est, en aucune façon altérée par la valeur prise par l'écart $y - E(y)$, et réciproquement, les variables aléatoires x et y sont dites statistiquement indépendantes.

Si, par ailleurs, la probabilité pour un certain écart $x - E(x)$ est altérée par la valeur prise par $y - E(y)$, et réciproquement, les variables x et y sont statistiquement dépendantes.

La covariance de deux variables aléatoires est couramment utilisée comme mesure de l'association statistique. Formellement la covariance des variables aléatoires x et y , notée $\text{cov}(x,y)$, est définie comme l'espérance mathématique du produit de : $[x - E(x)]$ par $[y - E(y)]$.

$$\text{cov}(x,y) = E[x - E(x)] \cdot E[y - E(y)]$$

Le coefficient de corrélation de x et y, noté r(x,y), est défini par :

$$r(x,y) = \frac{\text{cov}(x,y)}{\sigma_x \cdot \sigma_y} \quad (\text{II-42})$$

IV-2 Estimation de la droite de régression

Nous cherchons à représenter par une fonction $y = f(x)$ la relation qui existe entre les concentrations calculées selon le modèle adopté ($y = C_{th}$) et les concentrations mesurées ($x = C_m$).

Nous établirons la droite de régression de y en x:

$$y = a + bx$$

par la méthode des moindres carrés à partir de l'échantillon formé par N-couples de résultats:

$$x_1 y_1 ; x_2 y_2 ; \dots ; x_N y_N$$

Le calcul des paramètres a et b et l'analyse de variance qui s'ensuit se font à partir des grandeurs définies ci-après:

$$\begin{aligned} T_x &= \sum_{i=1}^N x_i & ; & & T_y &= \sum_{i=1}^N y_i \\ \bar{x} &= T_x / N & ; & & \bar{y} &= T_y / N \\ S_{xx} &= \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 = \sum_{i=1}^N x_i^2 - \frac{T_x^2}{N} \\ S_{yy} &= \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2 = \sum_{i=1}^N y_i^2 - \frac{T_y^2}{N} \\ S_{xy} &= \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) = \sum_{i=1}^N x_i y_i - \frac{T_x T_y}{N} \end{aligned}$$

On trouve [17] en utilisant ces quantités:

$$b = \frac{S_{xy}}{S_{xx}} & ; & a = \bar{y} - b\bar{x}$$

D'où la droite des moindres carrés:

$$Y = a + bx = \bar{y} + b(x - \bar{x})$$

IV-3 Analyse de variance en fonction de la régression

Les valeurs $x = C_m$ sont considérées comme valeurs certaines, non aléatoires (modèle à effets fixes). Les fluctuations des valeurs $y_i = C_{th}$ peuvent alors être décomposées en deux parties: d'une part les variations de y dues à la régression (variation de y avec x) et d'autre part les fluctuations résiduelles autour de la droite de régression, ce qui revient à séparer $(y_i - y)$ en deux termes $(Y_i - \bar{y})$ et $(y_i - Y_i)$.

A chacun des écarts est associée une variance: variance totale, variance due à la régression et variance résiduelle.

Les fluctuations totales de y sont caractérisées par la variance de y , s_y^2 qui peut être estimée par la formule générale:

$$s_y^2 = \sum_{i=1}^N (Y_i - \bar{y})^2 / (N - 1) = S_{yy} / (N - 1) \quad (\text{II-43})$$

Cette estimation obéit à une loi de distribution à $(N-1)$ degrés de liberté, puisque entre les N différences du numérateur, il y a une seule relation (leur somme est nulle).

Pour estimer la variance due à la régression, il faut considérer la somme des carrés:

$$s_1^2 = \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{Y})^2 = b^2 S_{xx} = S_{xy}^2 / S_{xx} \quad (\text{II-44})$$

Le nombre de degrés de liberté correspondant est égal à 1, puisque y étant fixe, il suffit d'une seule valeur ajustée Y_i pour tracer la droite de régression passant par les points (x,y) et (x_i, y_i) donc pour connaître les (N-1) autres valeurs de Y_i .

La variance résiduelle autour de la droite de régression est estimée en considérant la somme des carrés:

$$\sum_{i=1}^N (y_i - Y)^2 = S_{yy} - S_{xy}^2 / S_{xx} \quad (\text{II-45})$$

cette somme obéit à une loi à (N-2) degrés de liberté puisque la détermination des valeurs de Y_i nécessite une relation pour déterminer y et une autre pour déterminer b. La variance résiduelle sera estimée par:

$$S_2^2 = \sum_{i=1}^N (y_i - Y_i)^2 / (N - 2) = \frac{S_{yy} - \frac{S_{xy}^2}{S_{xx}}}{N - 2} \quad (\text{II-46})$$

s_2^2 mesure la dispersion des valeurs de y_i autour de la droite de régression.

On a:

$$F_{obs} = s_1^2 / s_2^2 \quad (\text{II-47})$$

IV-4 Calcul de l'intervalle de confiance

La valeur s_2 permet de calculer les écarts-types $s_2(a)$ et $s_2(b)$ des paramètres a et b, de la droite de régression:

$$s_2(a) = s_2 \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{\bar{X}}{S_{xx}}} \quad (\text{II-48})$$

$$s_2(b) = \frac{s_2}{\sqrt{S_{xx}}} \quad (\text{II-49})$$

Ces quantités servent à mesurer la précision avec laquelle les paramètres a et b ont été obtenus si l'on tient compte du nombre de degrés de liberté (N-2). De cette façon on définit les limites de confiance entre lesquelles se situeront avec une probabilité prédéterminée les paramètres a et b.

Les limites de confiance supérieures et inférieures ($a_{\text{sup}}/a_{\text{inf}}$) et ($b_{\text{sup}}/b_{\text{inf}}$) sont définies ci-dessous:

$$\begin{aligned} a_{\text{sup}} &= a + t_{p,N-2} \cdot s_2(a) \\ a_{\text{inf}} &= a - t_{p,N-2} \cdot s_2(a) \\ b_{\text{sup}} &= b + t_{p,N-2} \cdot s_2(b) \\ b_{\text{inf}} &= b - t_{p,N-2} \cdot s_2(b) \end{aligned} \quad (\text{II-50})$$

où $t_{p,N-2}$ est la valeurs de la variable de Student en fonction de la probabilité P, compte tenu du nombre (N-2) degrés de liberté.

BIBLIOGRAPHIE

- 1- D. MESSADI, Thèse de Doctorat d'Etat ès-Sciences, N°25, Mai 1981, Saint-Etienne, France
- 2-T. R. Crompton, " Chemical Analysis of Additives in Plastics ", Pergamon Press, 1975.
- 3-M. W. Roberston et R. M. Rowley , " British Plastics "January 26, 1960.
- 4-A. D. Clarke et G. Bazill, British Plastics, February 74, 1964.
- 5-P. Brun et F. Pellerin, " L'analyse des plastiques " 2^{ème} partie ; Mises au point de chimie analytique ; 19 ème série ; Masson ; Paris, 1970, p. 67.
- 6- P. Blais, Canadian Research, 13, June, July (1981).
- 7- I. Prigogine, Introduction à la thermodynamique des processus irréversibles, Monographie Dunod, Paris, N° 69 (1968).
- 8- R. Defives, Rev. Inst. Franç. Pétrol. ,15 (1960) 1192.
- 9- W. L. Kores et H. B. Hoffenberg, Food. Techn., April (1979) p. 56.
- 10- A. Alfrey, E. F. Gurnee et W. G. Lloyd, J. Polym. Sci., 12 (1966) 24.
- 11- D. Messadi, N. Fertikh et A. E. H. Gheid, Eur. Polym. J., 27 (1991) 1187.
- 12- J; Crank, " The Mathematics of Diffusion", Clarendon Press, Oxford, 1976
- 13- D. Messadi, Thèse de Doctorat d'Etat ès-Sciences, N° 25, Mai 1981, Saint-Etienne, France.
- 14- G. D. Smith, Numerical solution of partial differtial equations, Oxford University Press, Glasgow (1975).
- 15-J. M. Vergnaud, Liquid transport process in polymeric materials, Prentice Hall, New Jersey 1991.
- 16- D. Messadi et J. M. Vergnaud, J. Appl. Polym. Sci.,26, (1981) 2315.
- 17- Méthodes Statistiques en Chimie Analytique – CETAMA – Dunod, Paris (1969).



TROISIEME PARTIE

RESULTATS ET DISCUSSION

I – INFLUENCE DE CERTAINS FACTEURS CONTROLANT

LES PROCESSUS DE TRANSFERT

II - DISCUSSION DES RESULTATS

Dans cette partie nous étudierons l'influence sur les transferts de matière entre PVC plastifié et liquides :

- de la nature du liquide
- de la teneur initiale en plastifiant
- de la température du transfert
- de l'épaisseur du disque de PVC
- de l'agitation du liquide

Etant donné le grand nombre de paramètres intervenant dans ce type de transfert, nous nous sommes limités à l'étude :

- du PVC plastifié qui est une matière plastique très utilisée en Algérie ;
- d'un seul adjuvant : le plastifiant (en l'occurrence le DOP qui est le plus employé avec les vinyliques) parce que c'est l'additif qui a toujours la concentration la plus importante dans la matière plastique donc celui qui risque d'avoir la migration la plus grande ;
- de quelques liquides
 - une huile de table et un de ses agents simulants : le n-heptane ;
 - de certains n-alcanes
 - de certains alcools

Les familles de produits ont été choisies dans le but de mieux voir les corrélations entre ces transferts.

Les critères à la base du choix des liquides utilisés sont les suivants :

- Si l'on veut faire des corrélations entre les propriétés physico-chimiques des liquides utilisés et les processus de transfert, il faut essayer de ne faire varier qu'un seul de ces paramètres à la fois. Ceci peut être réalisé en partie dans une même famille de produits, ou en

comparant des composés différents par leur fonction, mais identiques par leur nombre d'atomes de carbone.

- Utiliser des liquides formés de molécules simples, afin de faciliter les analyses, mais aussi d'obtenir des résultats aussi précis que possible.

- Comparer le comportement d'un aliment et celui d'un produit préconisé pour simuler cet aliment dans ce type de processus.

Après avoir exposé et commenté l'effet de chacun des facteurs de transfert, nous essaierons de caractériser ces derniers, c'est –à-dire de voir s'ils sont contrôlés par la diffusion ou par la traversée de l'interface.

Enfin nous interpréterons certains faits expérimentaux constatés au cours de ce travail.

I – INFLUENCE DE CERTAINS FACTEURS CONTROLANT LES PROCESSUS DE TRANSFERT.

I - 1 Nature du liquide

En faisant varier la nature, on modifie beaucoup de paramètres à la fois : taille de la molécule, types de liaisons intermoléculaires, tension interfaciale, viscosité, paramètres de solubilité.....(tableau III-1).

Afin de nous affranchir partiellement de cet inconvénient, nous avons choisi d'utiliser des liquides qui diffèrent le moins possible les uns des autres, avec une structure simple et des propriétés physiques bien connues. L'étude des liquides organiques comme les n-alcanes répond à cette nécessité.

Tableau III-1 Constantes physiques des n-alcanes et alcools étudiés (T=20°C) : M=masse molaire($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) ; V=volume molaire($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) ; T_{eb} = Température d'ébullition (°C) ; φ =Viscosité($10^{-3} \text{ N}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-2}$) ; γ = Tension interfaciale ($10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$) ; δ =Paramètre de solubilité ($\text{J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{3/2}$).

	M	V	T_{eb}	φ	γ	δ
n-pentane	72,13	114,4	36	0,24	-	14,4
n-hexane	86,17	130,5	69	0,29	18,43	14,8
n-heptane	100,21	146,6	98	0,39	20,30	15,2
n-octane	114,23	162,6	126	0,51	21,14	15,6
n-nonane	128,27	178,7	151	0,71	-	15,3
Méthanol	32,04	40,4	65	0,55	22,61	29,2
Ethanol	46,07	58,4	78	1,08	22,75	26
Propan-1ol	60,09	74,7	97	1,91	23,78	24,4
Butan-1ol	74,12	91,5	118	2,46	24,6	23,1
Pentan-1ol	88,15	108,2	138	3,1	25,6	21,7
Hexan-1ol	102,15	124,9	158	-	-	20,7
Heptan-1ol	116,21	141	176	-	-	20,2
Octan-1ol	130,15	157	194	10,6(à 15°C)	27,53	19,9

Par ailleurs, nous avons utilisé également un liquide plus complexe, l'huile d'arachide, qui est un aliment, et qu'il nous paraissait intéressant de comparer son comportement à celui du n-heptane considéré comme un simulant des huiles comestibles.

Il est utile de noter que tous les liquides utilisés solubilisent largement le DOP.

Dans toutes les expériences exposées dans ce paragraphe, seule la nature du liquide variera ; les paramètres suivants seront maintenus constants.

- PVC plastifié à 40% en poids
- disque de 3mm d'épaisseur
- température 35°C
- agitation constante et identique (~2000Re).

I-1-1 PVC + DOP à 40% avec certains n-alcane

5 n-alcane ont été utilisés : n-pentane et n-hexane (de qualité Normapur) ; n-heptane, n-octane et n-nonane (de qualité Purum).

Les tableaux III-2 et III-3 résument les transferts entre ces liquides et le PVC plastifié à 40%.

Nous constatons :

- qu'il y a transfert simultané du plastifiant dans le liquide en contact, et de celui-ci dans la matrice du PVC ; la pénétration du liquide semble s'amortir pour des temps de contact supérieurs à 5 heures (tableau III-3).
- que la vitesse de migration du DOP et du liquide augmentent en même temps que le nombre d'atomes de carbone diminue Ceci s'explique aisément quand on considère les propriétés physiques de ces liquides (tableau III-1).

Tableau III-2 Pourcentage de DOP transféré dans différents n-alcanes

à partir de PVC plastifié à 40%, à 35°C.

n-alcanes	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉
1 h	13,72	12,43	11,14	9,86	8,57
3 h	23,57	21,43	19,72	17,57	16,72
5 h	29,57	27,43	26,57	24,00	23,14
8 h	31,72	30,43	29,57	27,00	25,72
12 h	34,92	33,43	32,57	30,43	29,57
16 h	36,42	35,14	34,28	33,01	32,14
20 h	36,86	35,14	34,72	33,86	33,07

Tableau III-3 Pourcentage de n-alcane transféré dans la masse

d'un disque de PVC plastifié à 40%, à 35°C.

n-alcanes	C ₅	C ₇	C ₉
0,5 h	6,43	5,36	4,07
1 h	7,93	7,28	5,78
1,5 h	9,22	8,57	6,64
2 h	10,28	9,64	8,57
3 h	11,36	11,14	10,50
4 h	12	11,78	11,57
5 h	12,10	11,78	11,68

En effet, seul le volume molaire, c'est-à-dire l'encombrement stérique de la molécule, varie de façon importante. Ainsi, il paraît logique que le liquide ayant la plus petite molécule pénètre plus facilement dans le polymère.

Par contre ce qui est remarquable c'est que cette augmentation de la pénétration du liquide s'accompagne d'une augmentation de la migration du plastifiant. Ce qui semble montrer que le DOP sort d'autant plus facilement qu'il y a plus de liquide dans la matrice de PVC.

I-1-2 PVC + DOP à 40% avec certains alcools

Les alcools utilisés sont répertoriés dans le tableau -1.

D'après les tableaux III-4 et III-5, nous remarquons que le comportement des alcools est assez différent de celui des alcanes bien qu'il existe toujours une interdiffusion comme dans les cas précédents.

En effet, jusqu'au propanol, la vitesse de transfert du plastifiant et du liquide augmentent avec le nombre d'atomes de carbone. Du propanol au pentanol, il n'y a pratiquement pas de différence (c'est pourquoi nous n'avons reproduit que les résultats du n-propan-1ol), tandis qu'à partir de l'hexanol, on retrouve les mêmes caractéristiques qu'avec les alcanes, à savoir que les transferts sont ralentis, au fur et à mesure que la chaîne carbonée s'allonge.

On peut essayer d'interpréter ce maximum de migration pour les alcools en C₃, C₄, C₅ en s'appuyant sur les données du tableau -1 et sur la figure -1 qui représente l'évolution du volume molaire et du paramètre de solubilité en fonction du nombre d'atomes de carbone.

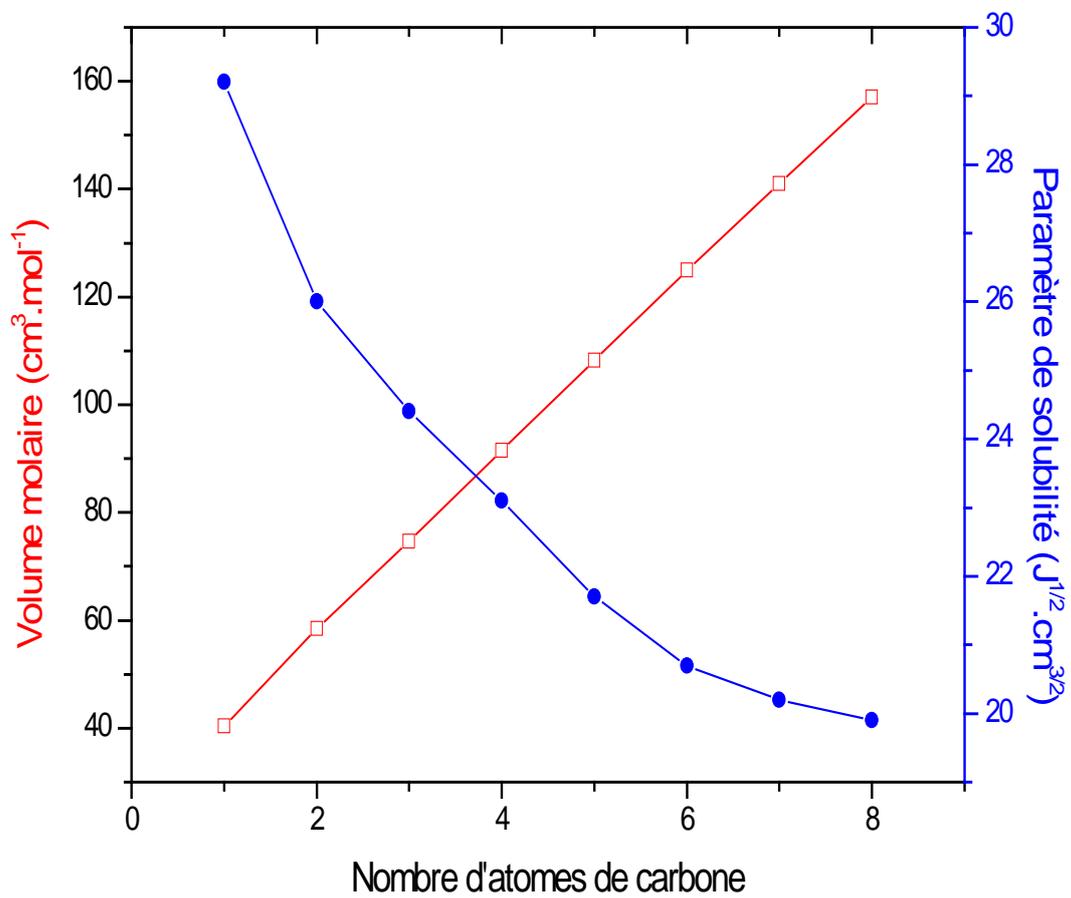


Figure III-1 Evolution du volume molaire V (\square) et du paramètre de solubilité δ (\bullet) des n- alcanols testés en fonction du nombre d'atomes de carbone.

On constate que la plupart des paramètres physico-chimiques évoluent de façon à peu près linéaires avec l'allongement du squelette carboné, sauf le paramètre de solubilité. En effet ce dernier diminue très rapidement du méthanol au propanol de (29,2 à 24,4 puis à 21,7 J^{1/2} cm^{3/2}), et très lentement à partir du pentanol.

Il semble donc que l'abaissement de la valeur du paramètre de solubilité favorise la pénétration de l'alcool et aussi la migration du DOP. Ceci est en accord avec d'autres résultats indiquant par exemple [1] que l'eau ($\delta = 48 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{3/2}$), liquide très polaire, est un très mauvais extractant pour le PVC.

Entre le propanol et le pentanol, l'abaissement de δ est à peu près compensé par l'augmentation de l'encombrement stérique et de la viscosité, ce qui justifie le comportement semblable de ces 3 alcools.

Par contre, à partir de l'hexanol, l'augmentation du volume molaire et de la viscosité, sans que d'autre compensation importante n'apparaisse, explique le ralentissement des transferts.

Nous avons relevé le fait que les disques de PVC contenant de l'alcool sont beaucoup plus souples que ceux contenant des alcanes à quantité égale. Ce qui semble montrer que les alcools testés, de paramètre de solubilité beaucoup plus proche du PVC plastifié (environ 20-22 J^{1/2} cm^{3/2} selon la teneur en plastifiant), que ceux des alcanes établissent avec le polymère des liaisons plus solides.

I-1-3 PVC + DOP à 40% dans l'huile d'arachide

Le tableau III-6 qui réunit le pourcentage de DOP ayant quitté le disque de PVC, et le pourcentage d'huile ayant pénétré dans la matrice du polymère en fonction du temps, montre

que dans ce cas encore il y a transferts simultanés, mais que les vitesses de transfert sont nettement inférieures à celles observées, précédemment, avec les alcanes et les alcools.

Ceci s'explique facilement dans la mesure où l'huile a un encombrement stérique et une viscosité nettement supérieurs à ceux des autres liquides déjà utilisés.

Tableau III-4 Pourcentage de DOP extrait en fonction du temps d'un PVC plastifié à 40% trempé dans différents alcanols maintenus à 35°C.

Alcanols	Méthanol	Ethanol	n-Propan-1ol	n-Hexan-1ol	n-Octan-1ol
1 h	1,20	2,40	3,15	2,78	2,62
3 h	2,40	4,50	6,00	5,55	4,95
5 h	2,92	5,40	7,58	6,98	6,08
8 h	3,82	6,82	9,68	9,00	7,50
12 h	4,72	8,10	11,62	10,80	9,03
16 h	5,25	9,08	12,90	12,15	9,82

Tableau III-5 Pourcentage de liquide absorbé par un disque de PVC plastifié à 40% trempé dans différents alcools maintenus à 35°C.

Alcanols	Méthanol	Ethanol	n-Propan-1ol	n-Hexan-1ol	n-Octan-1ol
1 h	2,48	2,70	3,38	3,15	2,92
3 h	4,20	4,50	5,96	5,55	5,02
5 h	5,70	5,93	7,80	7,44	6,55
8 h	7,15	7,50	9,68	9,15	8,25
12 h	8,33	8,85	11,40	10,65	9,68
16 h	9,15	9,75	12,82	11,93	10,65

Tableau III-6 Pourcentages, en fonction du temps, d'huile d'arachide et de DOP échangés

lorsque des disques de PVC plastifié à 40% sont plongés dans l'huile à 35,5°C.

Temps	% d'huile migrée	% DOP transféré
24 h	1,33	6
50 h	4,07	12
10 h	5,33	15,37
150 h	6,67	18,34
200 h	7,67	20,67
250 h	8,34	22,67

Des travaux antérieurs, réalisés dans le laboratoire, ont montré [2] que le n-heptane, utilisé comme liquide de simulation, ne permettait pas de reproduire les figures de migration des huiles de tournesol, olive et colza. Il en est de même avec l'huile d'arachide. Ce que l'on peut mettre en évidence en prenant comme critère la grande différence qu'il y a entre la vitesse de migration du DOP dans l'heptane et celle du DOP dans l'huile. En effet, deux (2) jours suffisent pour que l'équilibre soit atteint dans le cas du n-heptane, alors qu'il faut presque quatre (4) mois avec l'huile d'arachide.

I-1-4 Conclusion

La mise en contact PVC plastifié / liquide, courante dans le domaine de l'emballage, peut se traduire par un double échange: le plastifiant (DOP) peut migrer dans le liquide en contact, et le liquide peut diffuser dans la matrice du polymère.

Les résultats relevés dans la littérature, comme ceux obtenus par nous-mêmes dans le laboratoire, montrent que l'ampleur du transfert, qui peut avoir lieu ou non, dépend de la nature du liquide ; la solubilité de l'additif dans le liquide est un facteur important.

Dans les expériences décrites précédemment, tous les liquides utilisés solubilisent largement le DOP, et pourtant l'amplitude du transfert varie beaucoup d'un liquide à l'autre.

La solubilité du DOP dans le liquide ayant été considérée, on peut penser qu'il faudra tenir compte :

- Des différents paramètres de solubilité qui expriment la compatibilité thermodynamique du système (δ du liquide et δ du PVC plastifié).
- Des facteurs qui favorisent la cinétique du transfert : taille de la molécule, viscosité, tension superficielle.

Cependant, comme le montrent les résultats rapportés précédemment, il est très difficile de corréler quantitativement tous ces paramètres entre-eux.

La difficulté essentielle réside dans le fait qu'en faisant varier la nature du liquide, on fait varier plusieurs paramètres à la fois.

Ainsi, parce qu'avec les alcanes, les différents facteurs varient très peu et linéairement avec le nombre d'atomes de carbone, il était facile de prévoir que le pentane pénétrerait plus facilement dans le PVC que le nonane, mais il était moins évident d'imaginer que le méthanol migrerait moins vite que le pentanol.

La difficulté sera encore plus grande lorsque l'on veut comparer des liquides, différents par leur structure et par leurs fonctions chimiques (cf par exemple, les résultats obtenus avec le PVC plastifié trempé d'une part dans le pentane, d'autre part dans le pentanol).

En conclusion, il semble bien difficile de trouver des corrélations quantitatives entre les différentes propriétés physiques du liquide et leur influence sur les transferts. En conséquence, si l'on veut simuler ces phénomènes, il faudra que le modèle prenne en compte les paramètres physico-chimiques du liquide utilisé réellement. Autrement dit, les coefficients qui caractérisent le transfert doivent être déterminés expérimentalement à partir du liquide réel.

I - 2 Teneur initiale en plastifiant

Dans cette partie nous donnerons et commenterons les résultats obtenus avec des échantillons de PVC plastifié à différents pourcentages de DOP (20%-35,5%-50%) trempés dans l'heptane et l'huile d'arachide fortement agités. L'épaisseur des disques de PVC était de 3mm et la température de 35°C.

Les figures III-2 et III-3 qui représentent les pourcentages de plastifiant ou de liquide ayant migré en fonction du temps, indiquent bien que la teneur initiale en plastifiant est un facteur important dans ce type de processus. En effet, quel que soit le liquide ambiant, l'élévation du taux de plastification provoque une augmentation considérable à la fois de la migration du plastifiant et celle du liquide. Ceci montre l'interdépendance entre le transfert du liquide et du DOP.

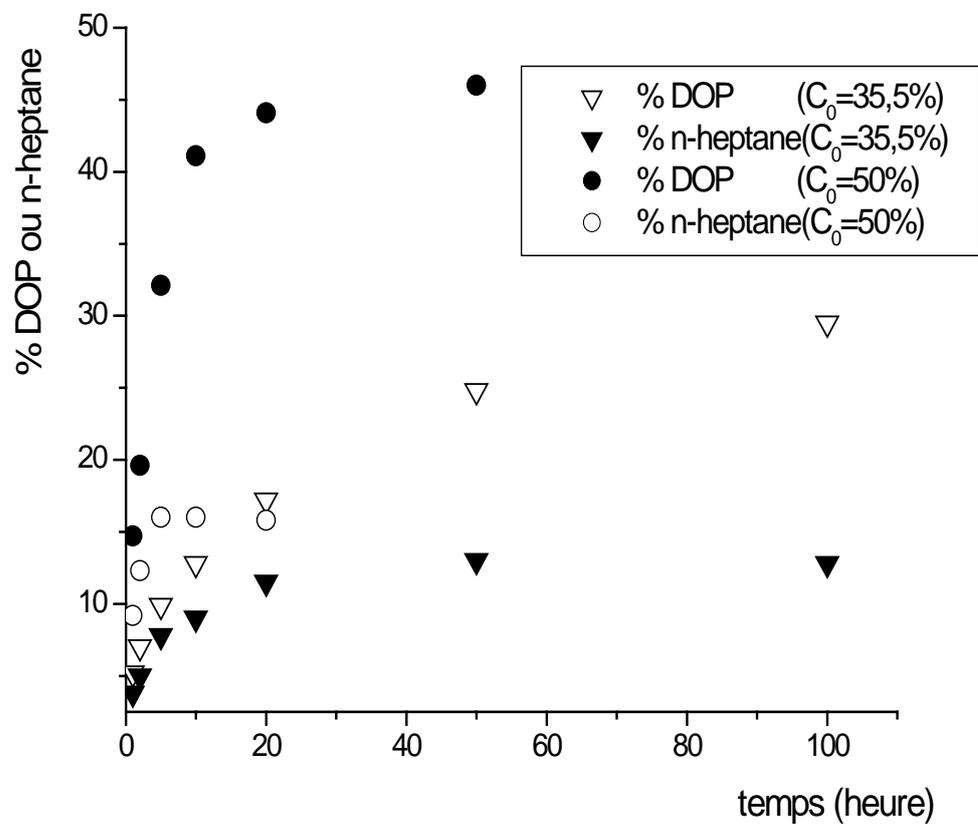


Figure III-2 Pourcentage de DOP ou de n-heptane ayant migré en fonction du temps.

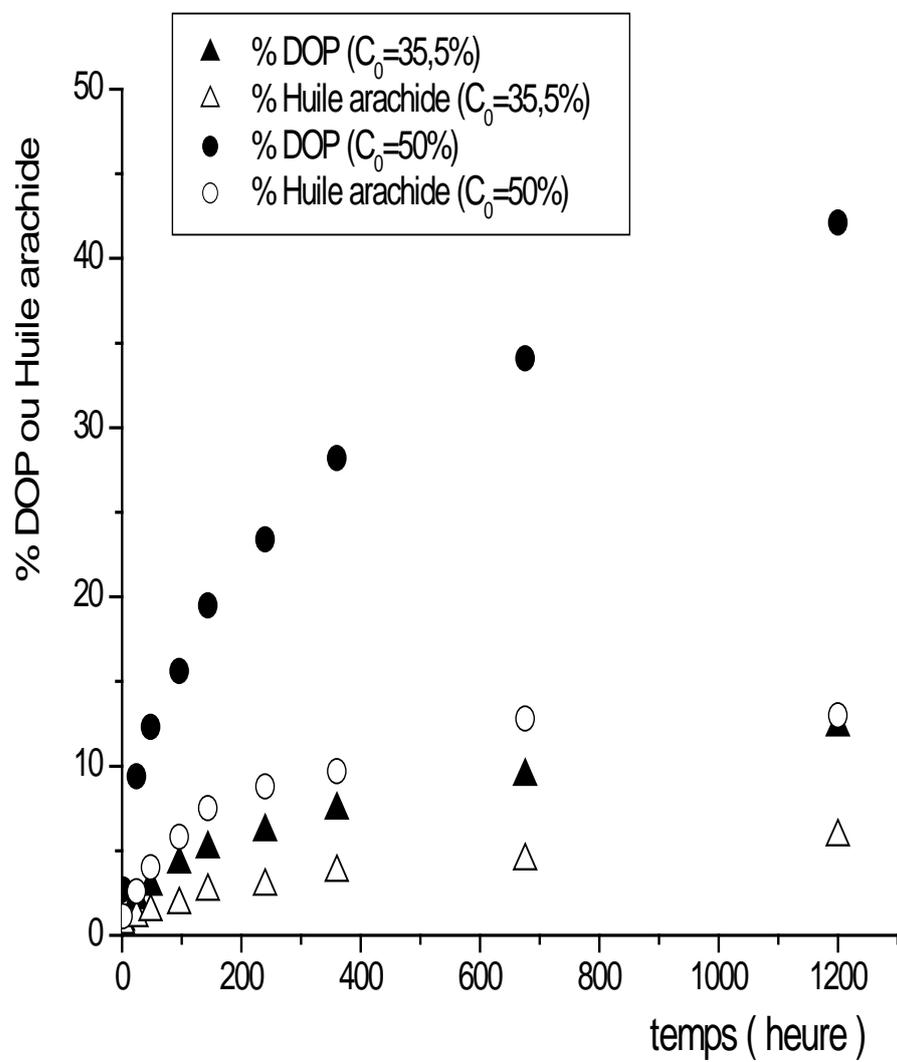


Figure III-3 Pourcentage de DOP ou d'huile d'arachide ayant migré en fonction du temps.

La migration est amplifiée pour 2 raisons lorsque la plastification du PVC augmente [2].

La première raison est que le gradient de concentration (force motrice du transfert) du DOP entre le solide et le liquide devient plus grand.

La deuxième raison est due au fait que la résistance globale de transfert est plus faible. En effet si nous trempons du PVC plastifié au DOP dans du DOP, le plastifiant pénètre dans le polymère, avec une vitesse et une amplitude qui dépendent aussi fortement de la teneur initiale en plastifiant. Et une fois encore, plus la teneur en plastifiant est grande, et plus la migration est importante, bien que cette fois, le gradient de concentration entre le solide et le liquide diminue. La figure III-4 rend compte de ce résultat.

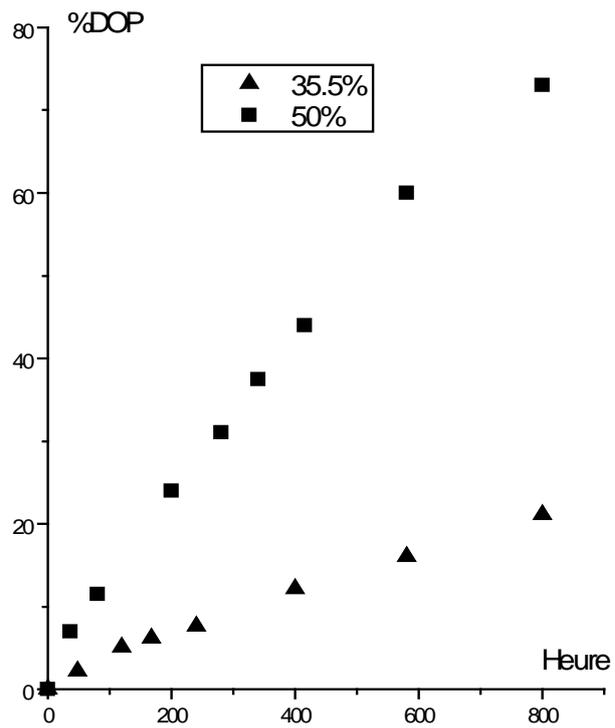


Figure III-4 Influence de la teneur initiale en DOP sur la migration du DOP dans le PVC trempé dans le DOP en fonction du temps, à 30°C.

Signalons aussi que la quantité transférée à l'équilibre est beaucoup plus importante avec un disque plastifié à 50% qu'avec du PVC plastifié à 35,5%.

Avec les alcanes, la vitesse de transfert du DOP peut être supérieure ou inférieure à celle du liquide au début du transfert.

Ainsi pour les pourcentages supérieurs ou égaux à 35%, le disque de PVC perd du poids, tandis que pour les pourcentages inférieurs il en gagne. Donc l'augmentation du taux de plastification favorise davantage la sortie du DOP que la rentrée de l'alcane.

Les alcanes pénètrent dans la matière plastique jusqu'à une certaine concentration puis ressortent partiellement. Ce phénomène très marqué lorsque la concentration en plastifiant est inférieure à 35% (figures III-5 et III-6) est à peine visible pour des teneurs initiales supérieures ou égales.

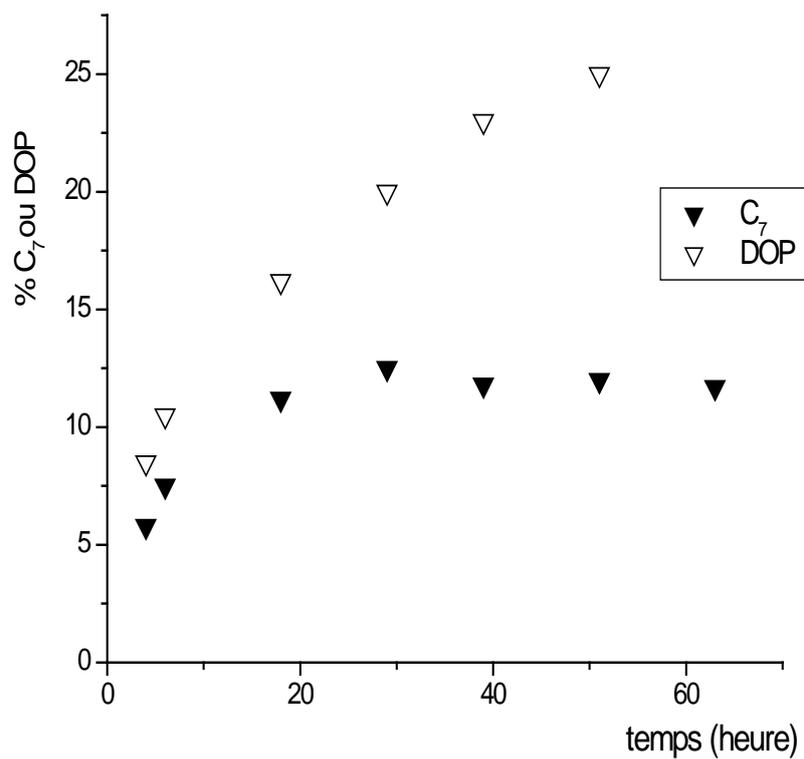


Figure III-5 Interdiffusion DOP – C₇ (%), PVC plastifié à 35,5% plongé dans du n-heptane agité et maintenu à 35°C.

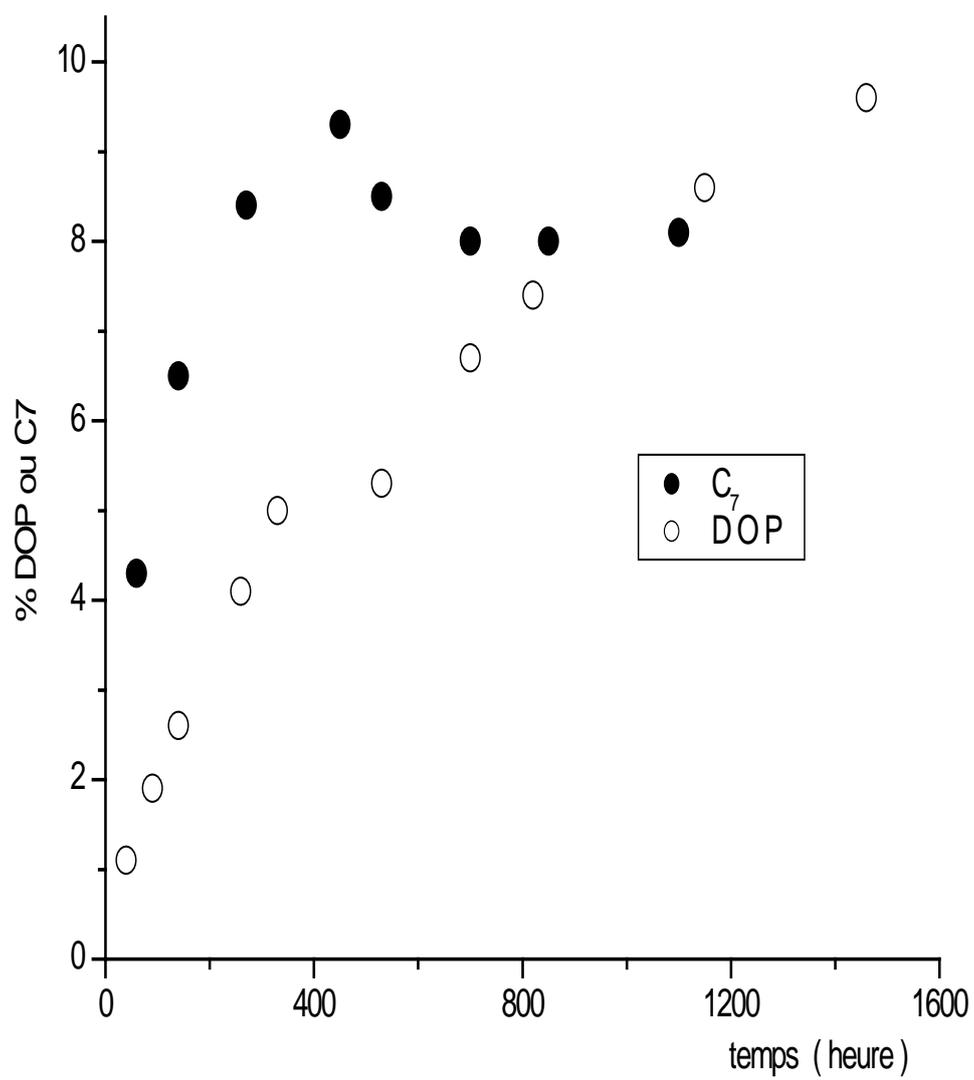


Figure III-6 Interdiffusion DOP – C₇ (%), PVC plastifié à 20% plongé dans du n-heptane agité et maintenu à 35°C.

Avec l'huile d'arachide, bien que la teneur initiale en plastifiant et la migration augmentent simultanément, nous n'avons pas constaté de ressortie d'huile, ce qui différencie encore son comportement de celui de l'heptane.

I - 3 Température

Généralement une élévation de la température, en favorisant les phénomènes physiques, accélère le transfert. Messadi [3] a mis ce fait en évidence en étudiant les échanges entre PVC plastifiés et des alcools, comme le méthanol, l'éthanol ou l'alcool benzylique.

La figure III-7 qui représente la migration du DOP dans l'huile d'arachide à 35°C et 55°C confirme cette tendance. Nous avons affaire, dans ces conditions, à un processus activé et le coefficient de diffusion suit une loi de type Arrhénius, ce qui permet d'en déduire l'énergie d'activation [3].

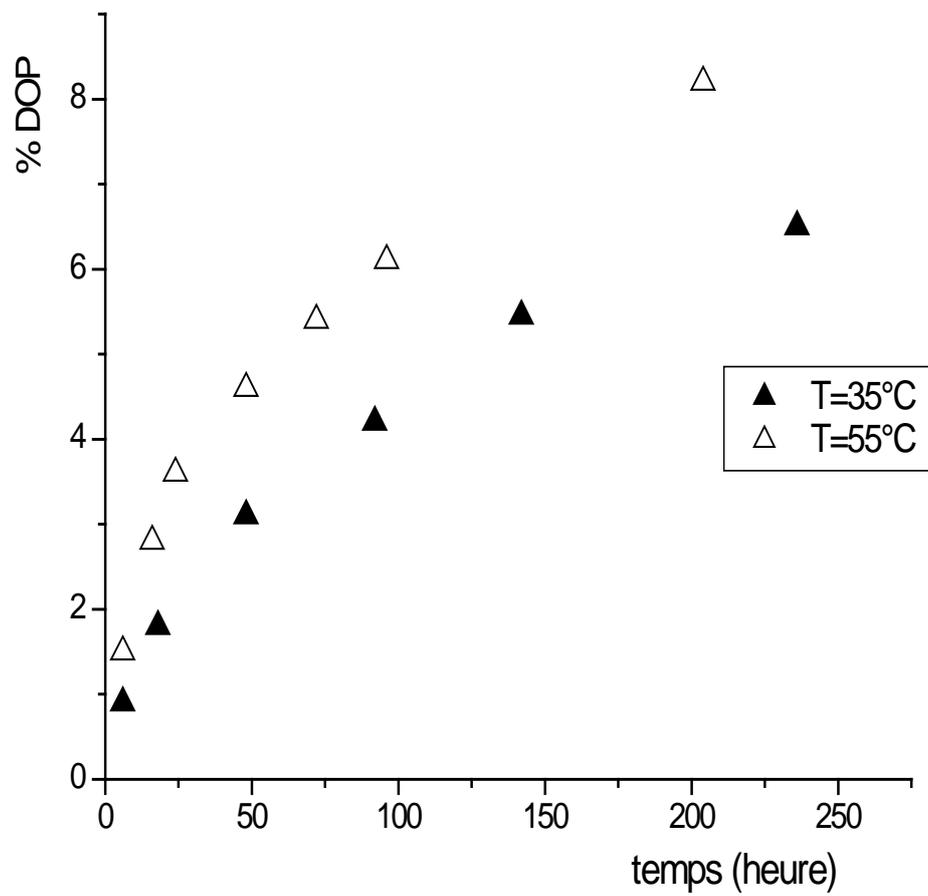


Figure III-7 Influence de la température sur la migration du DOP dans l'huile d'arachide à partir de PVC plastifié à 35,5%.

Par contre avec l'heptane et le nonane nous avons constaté que l'élévation de la température favorise systématiquement la pénétration du liquide mais que son effet sur la migration du DOP dépend de la teneur initiale en plastifiant.

Les figures III-8 et III-9 montrent que pour des pourcentages inférieurs ou égaux à 20%, la quantité de DOP qui migre au bout d'un temps donné, augmente avec la température, alors qu'avec des pourcentages supérieurs la vitesse de migration du plastifiant diminue quand la température s'élève.

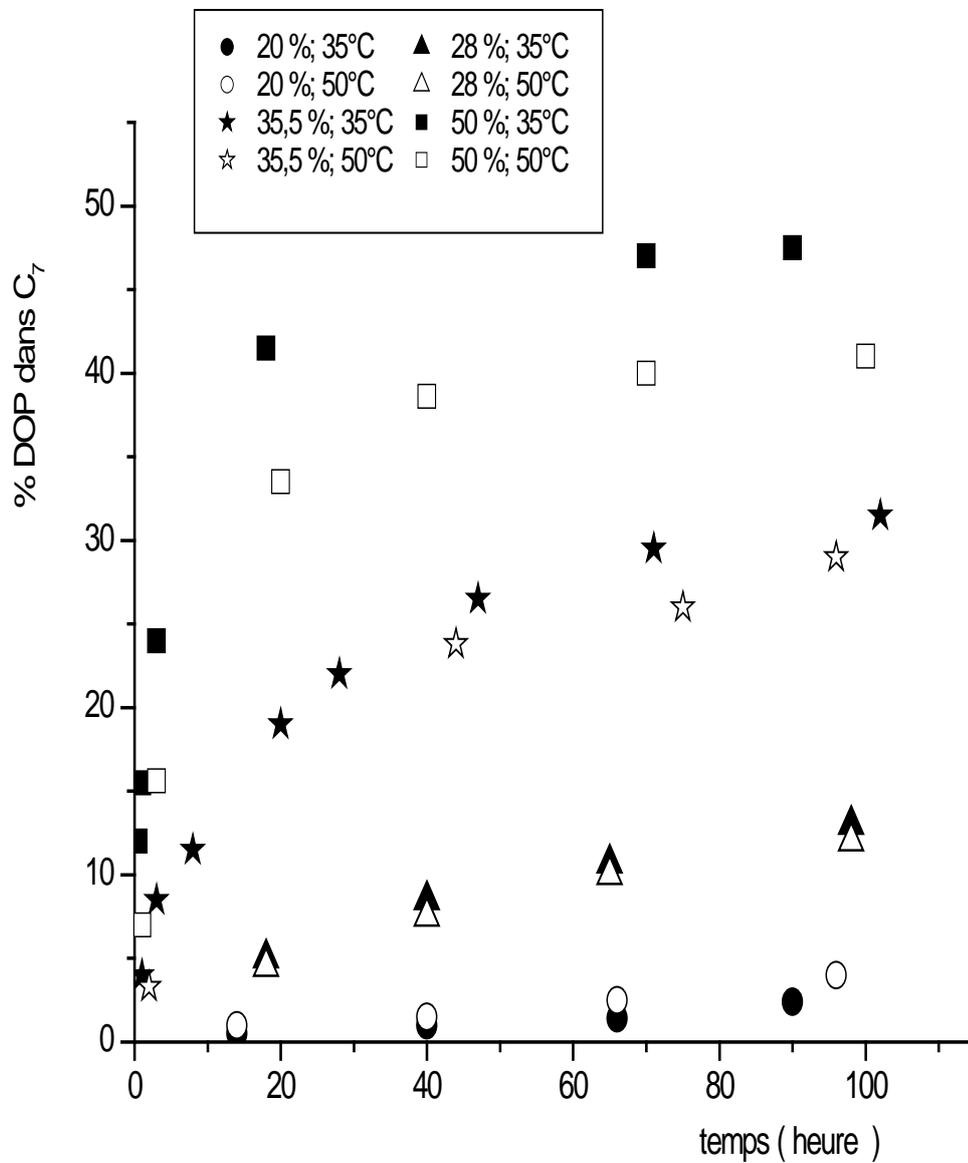


Figure III-8 Influence de la température sur la migration (%)
du DOP dans C₇ pour différents pourcentages.

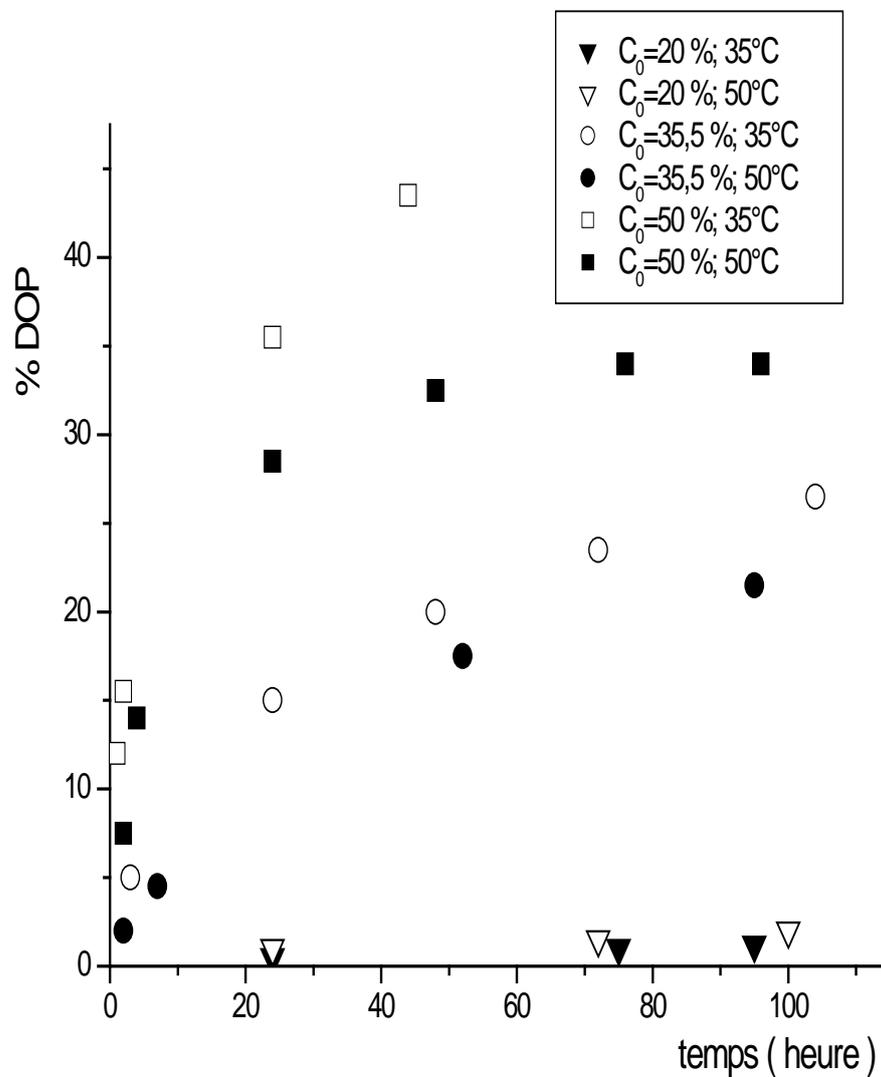


Figure III-9 Influence de la température sur la migration (%) du DOP dans le n- nonane à partir de PVC plastifié à des concentrations initiales C_0 différentes.

Par contre, les figures III-10 et III-11 qui représentent le pourcentage de liquide rentré en fonction du temps dans le PVC, aux températures 35 et 50°C, pour les deux taux de plastification 20% et 35,5%, montrent bien que le polymère absorbe plus rapidement et en quantité plus grande le liquide.

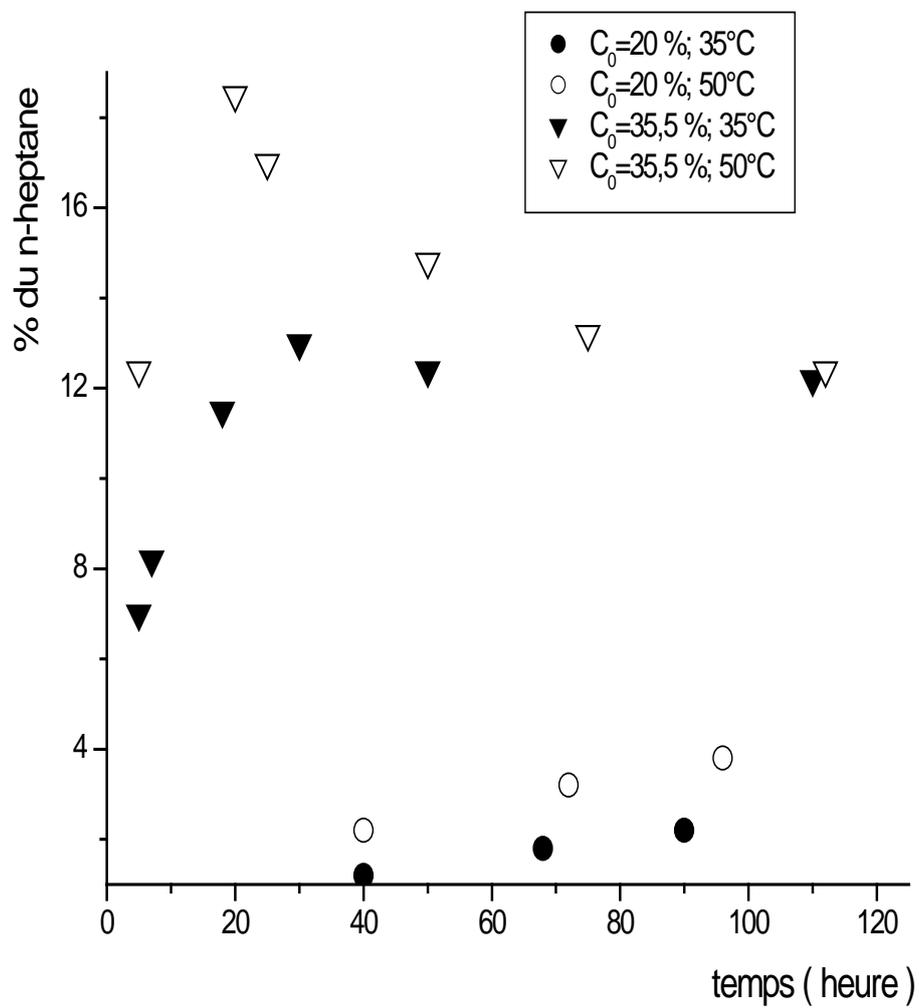


Figure III-10 Influence de la température sur la migration (%) de l'heptane dans du PVC plastifié à 20% et 35,5% de DOP.

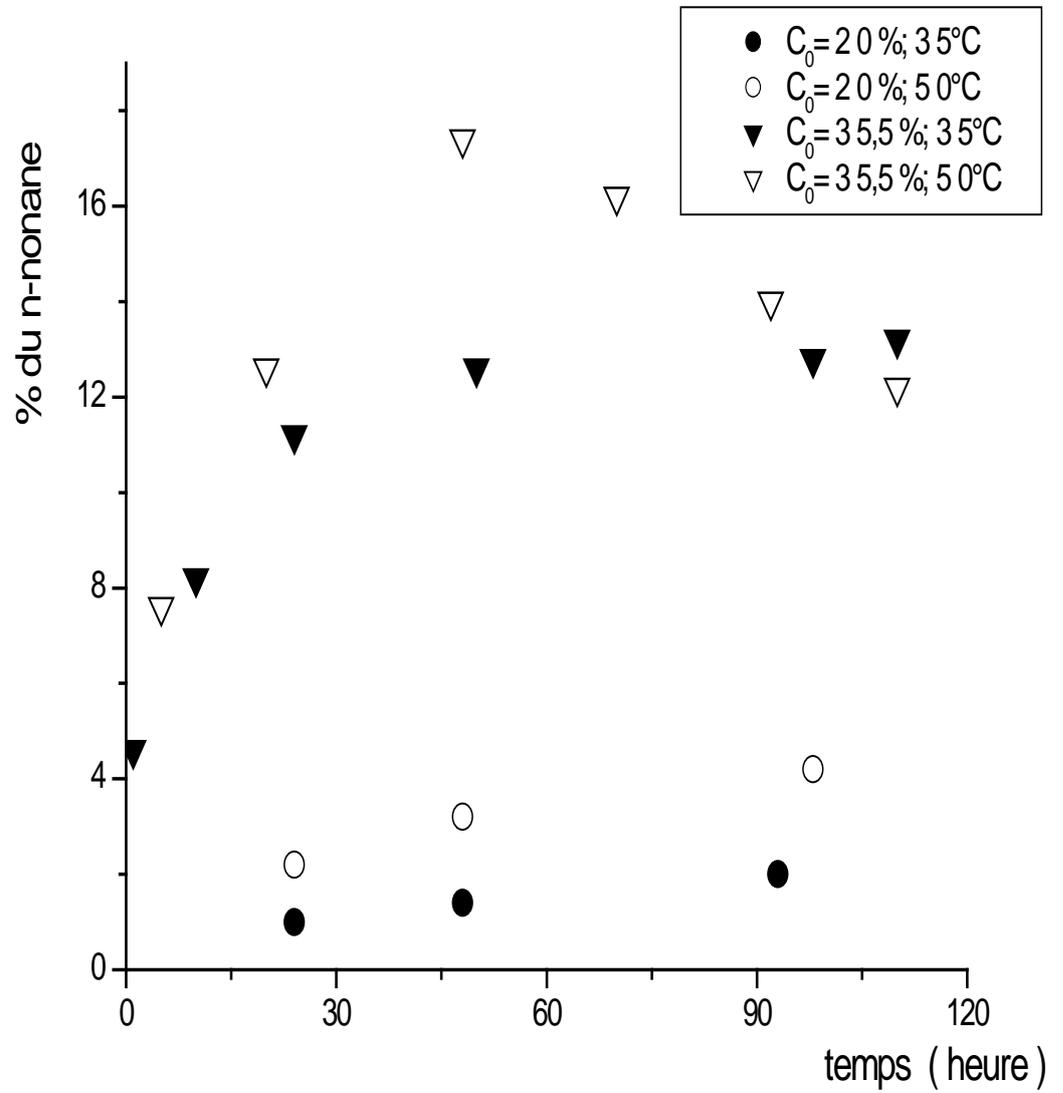


Figure III-11 Influence de la température sur la migration (%) du nonane dans du PVC plastifié à 20% et 35,5% de DOP.

De plus on peut remarquer, qu'avec un PVC plastifié à 35,5% à 50°C, il apparaît un maximum dans la concentration du liquide, qui n'était pas décelable à 35°C.

Par contre à l'équilibre, et indépendamment du taux de plastification, la quantité fixée par le polymère est plus petite. En revanche la concentration du DOP à l'équilibre est fonction de la concentration initiale en plastifiant : pour des concentrations supérieures à 20%, la quantité de DOP restant dans le PVC augmente lorsque la température augmente. Avec des teneurs initiales inférieures, c'est l'inverse.

I - 4 Epaisseur

Les essais ont été effectués avec des disques de PVC de 3 à 1mm d'épaisseur, plastifiés à 20%, 35,5% et 50%, immergés dans le nonane normal.

Les résultats sont réunis dans les figures III-12 à III-17, qui représentent la perte en plastifiant ou la quantité de liquide qui diffuse dans la matrice du polymère en fonction du temps obtenues avec des disques de PVC d'épaisseur soit de 1mm, soit 3mm.

En exprimant les concentrations en pourcentage massique par rapport à la masse initiale du disque de PVC, nous constatons :

- que les vitesses de migration, du n-nonane et du DOP sont considérablement amplifiés, entraînant un équilibre plus rapide pour le disque le plus mince ;
- que les valeurs des concentrations maximales du n-nonane dans chaque type de disque sont pratiquement les mêmes suggérant ainsi que la concentration en liquide serait homogène dans la masse du polymère au moment du maximum.

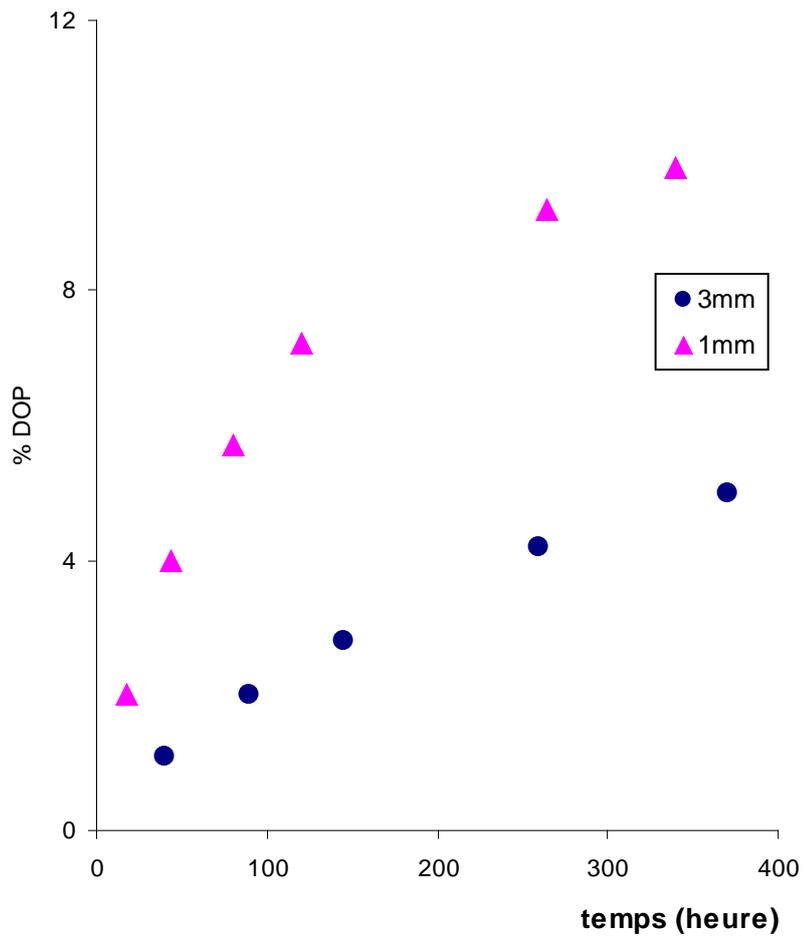


Figure III-12 Influence de l'épaisseur du disque de PVC sur la migration du DOP (quantités exprimées en pourcentage par rapport au poids initial du disque). PVC plastifié à 20%, trempé dans le nonane à 35°C.

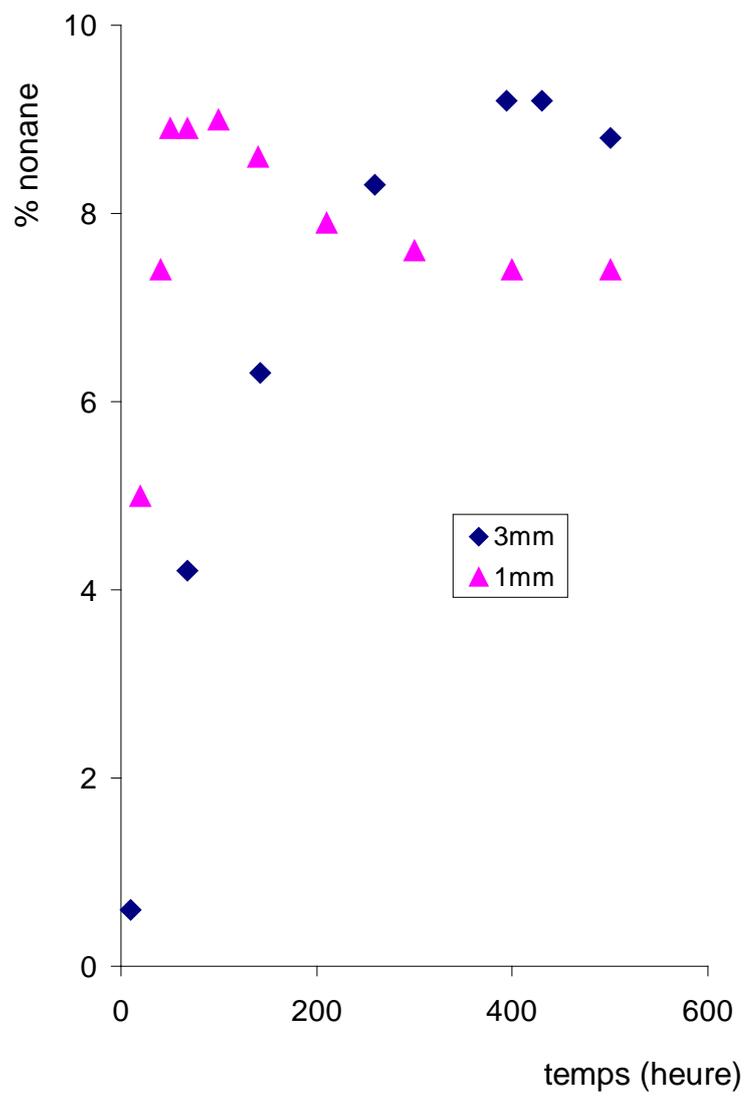


Figure III-13 Influence de l'épaisseur du disque sur la migration du nonane dans du PVC plastifié à 20% de DOP, à 35°C.

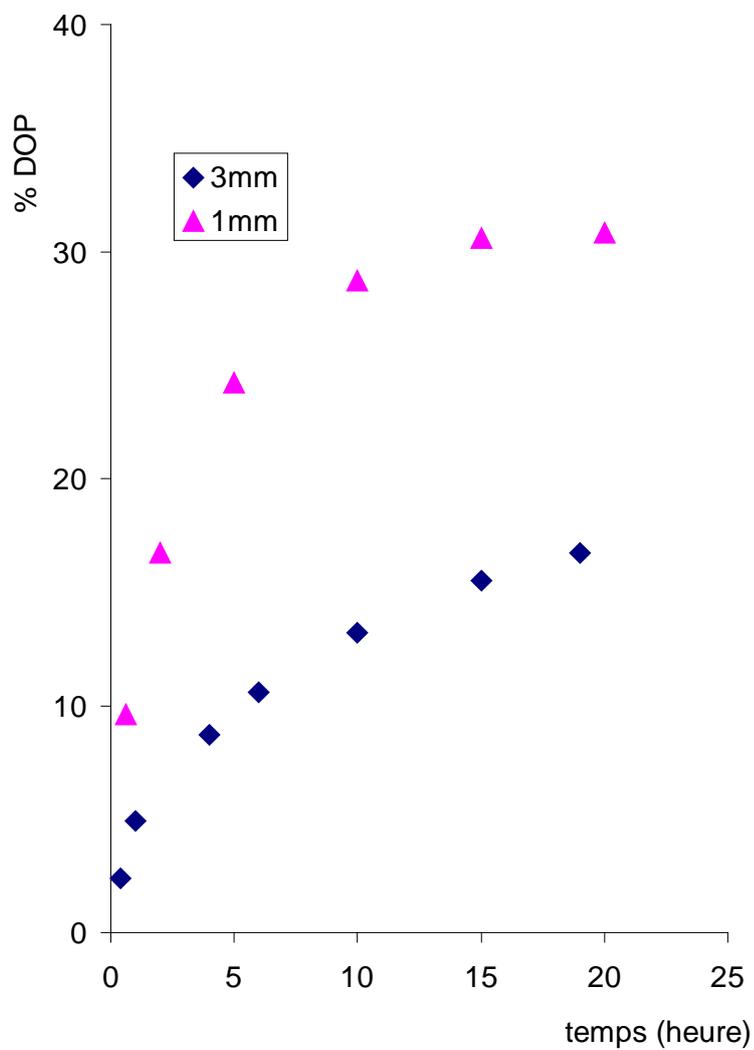


Figure III-14 Influence de l'épaisseur du disque de PVC sur la migration du DOP dans le nonane à partir de PVC plastifié à 35.5% ; 35°C.

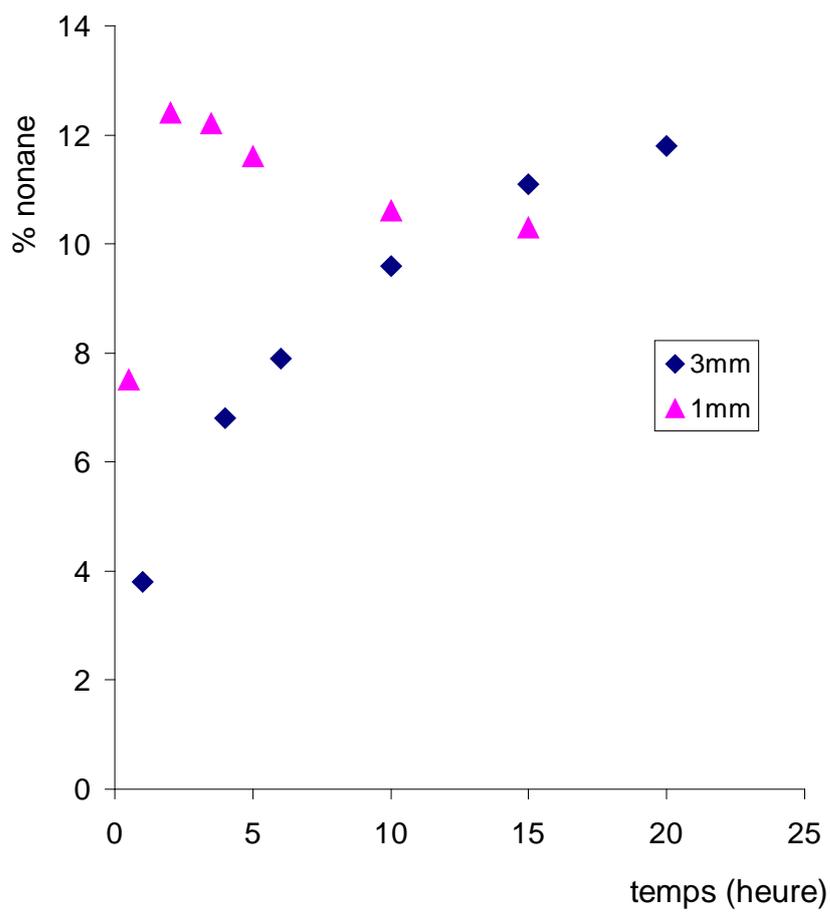


Figure III-15 Influence de l'épaisseur du disque de PVC sur la migration du nonane dans du PVC plastifié à 35.5% ; 35°C.

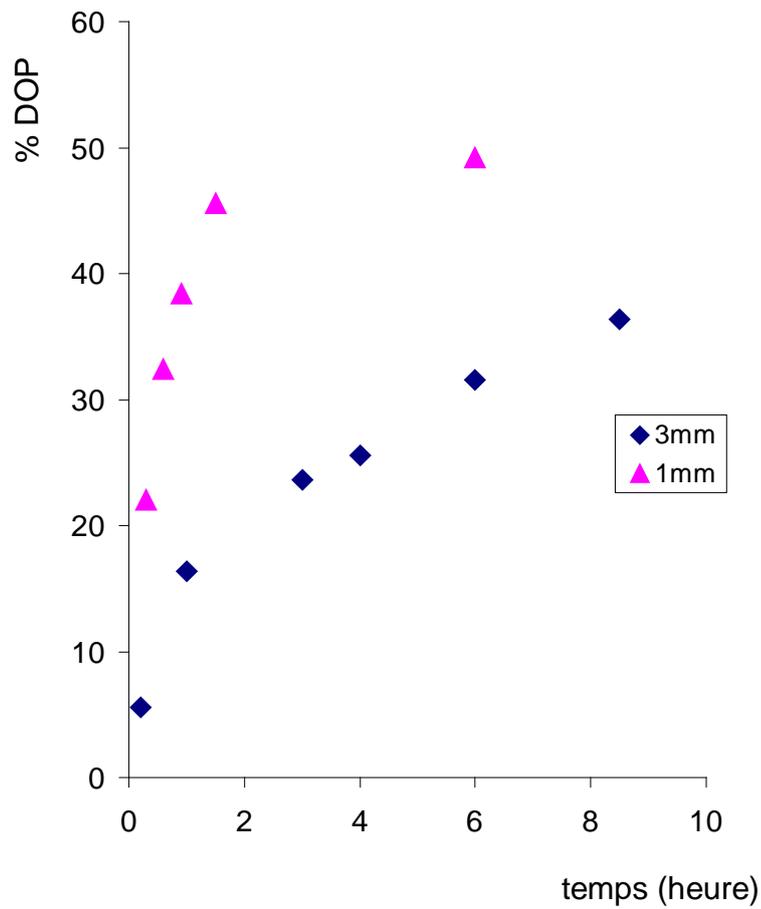


Figure III-16 Influence de l'épaisseur du disque de PVC sur la migration du DOP dans le nonane à partir de PVC plastifié à 50% ; 35°C.

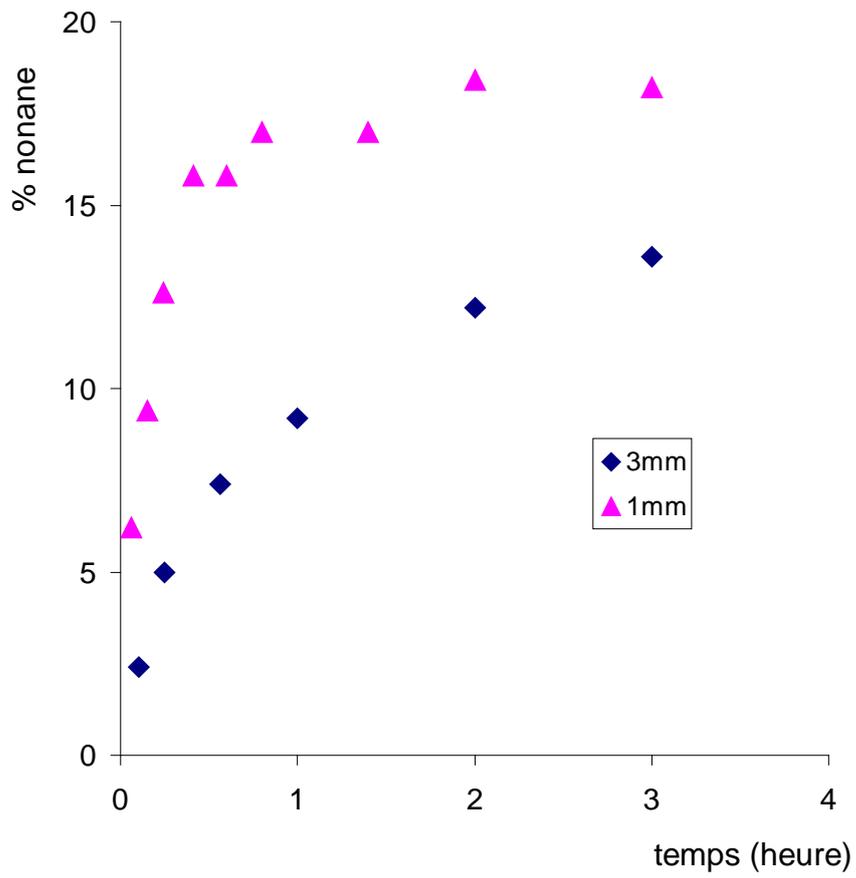


Figure III-17 Influence de l'épaisseur du disque de PVC sur la migration du nonane dans du PVC plastifié à 50% ; 35°C.

Par contre si nous exprimons les quantités de liquide et de DOP échangées au cours du temps, avec une unité absolue de masse (gramme, par exemple), nous nous apercevons que :

- les vitesses de transfert obtenues à partir du disque de faible épaisseur sont très voisines de celles obtenues avec le disque de 3mm, au début du transfert.

- La migration du DOP et du liquide diminue fortement avec le PVC de faible épaisseur par rapport à celle obtenue avec l'autre disque, au fur et à mesure que le temps augmente.

Ces deux résultats, qui ne sont pas surprenants, permettent d'indiquer que la migration qui peut avoir lieu sur le pourtour du disque n'est pas très importante et peut être négligée en première approximation.

II - DISCUSSION DES RESULTATS.

L'étude phénoménologique précédente a mis en évidence un certain nombre de faits, que nous avons essayé d'interpréter au fur et à mesure de leur énoncé.

Cependant, il reste à élucider le type de transfert qui contrôle ces processus et essayer de comprendre pourquoi dans certains cas il existe un rétrotransfert du liquide.

II - 1 Mise en évidence du type de transfert.

Pour les systèmes (polymère / liquide) on peut distinguer, selon Crank [4], 3 types de diffusion :

- Diffusion fickienne ou pseudo-fickienne lorsque la vitesse de diffusion est plus petite que la vitesse de relaxation du polymère. La diffusion est fickienne ou pseudo-fickienne si les quantités de matière échangées varient linéairement en fonction de la racine carrée du temps, respectivement, pratiquement jusqu'à l'équilibre ou jusqu'à une concentration voisine de celle de la moitié de l'équilibre.

- Diffusion non-fickienne ou anormale, lorsque les vitesses de diffusion et de relaxation sont comparables.

Une courbe représentant la quantité de matière migrée en fonction de la racine carrée du temps d'allure sigmoïdale est caractéristique d'une diffusion anormale.

- Enfin un dernier type de diffusion où la vitesse de diffusion est très rapide comparée à la vitesse de relaxation.

Dans ce cas l'allure de la courbe représentant la quantité de matière transférée en fonction de la racine carrée du temps est très différente des précédentes.

Le transfert peut être contrôlé, soit par la traversée de l'interface, soit par le transfert au sein d'une phase, c'est-à-dire par diffusion si on néglige les transports par convection.

Remarque : En fait on ne doit prendre en compte que la diffusion à l'intérieur du polymère.

En effet, on peut négliger la résistance au transfert au sein de la phase liquide qui est constamment agitée. Grâce à quoi, on peut considérer que dans le liquide, la concentration du DOP ne dépend que du temps.

Si le transfert est contrôlé par l'interface, on admet généralement que la quantité transférée varie linéairement avec le temps, par contre si c'est la diffusion qui détermine la vitesse globale, alors la courbe représentant la masse transférée en fonction de la racine carrée du temps, sera l'un des cas évoqués auparavant.

Dans le cas général, les quantités échangées ne varient pas linéairement avec le temps, aussi les avons-nous représentées en fonction de la racine carrée du temps.

Les résultats obtenus sont illustrés par les figures III-18 à III-28.

Puisque les systèmes considérés mettent en jeu simultanément une migration du liquide et du plastifiant, nous discuterons les résultats obtenus en ce qui concerne le liquide et le DOP séparément bien qu'ils soient dépendants en réalité.

D'après les figures citées, nous constatons :

-que la diffusion du liquide est toujours fickienne, du moins tant qu'il pénètre dans le PVC.

Ceci est vrai quelle que soit la nature du liquide étudié, le taux de plastification, la température du transfert.

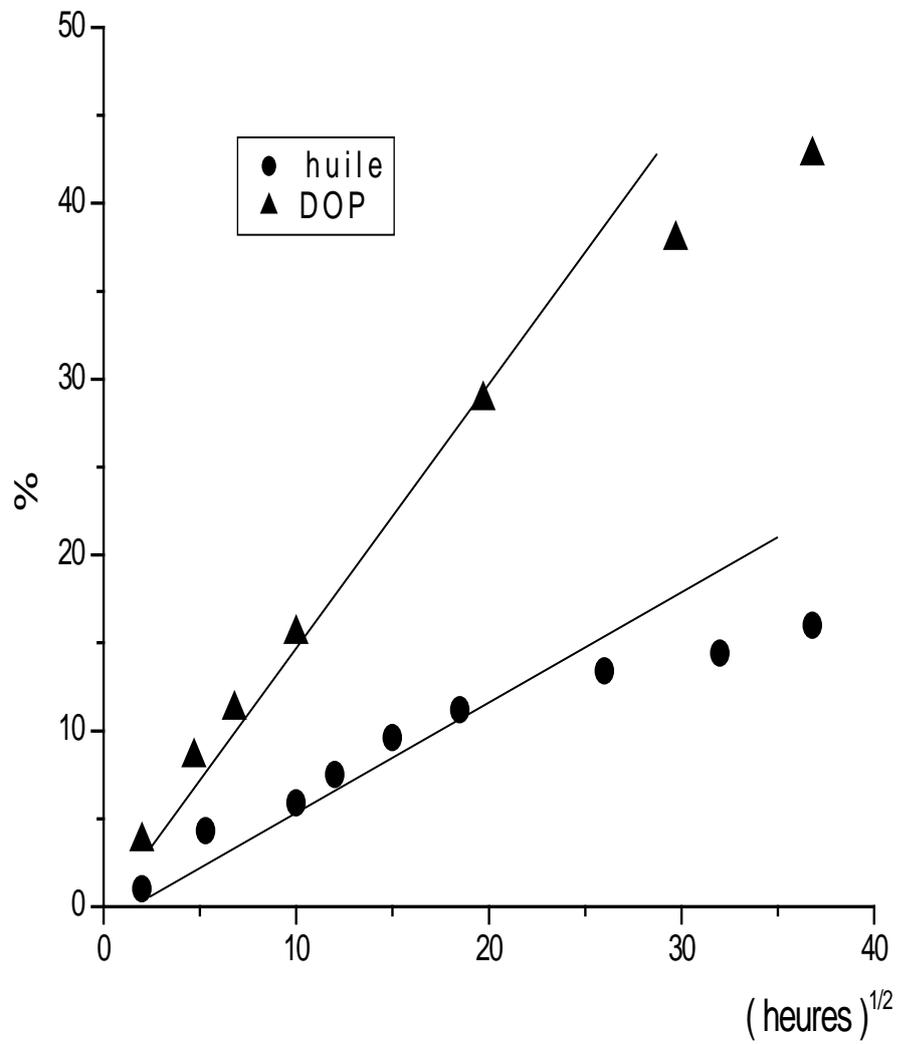


Figure III-18 Quantités de matière transférées entre PVC plastifié à 50% et l'huile d'arachide à 30°C en fonction de la racine carrée du temps

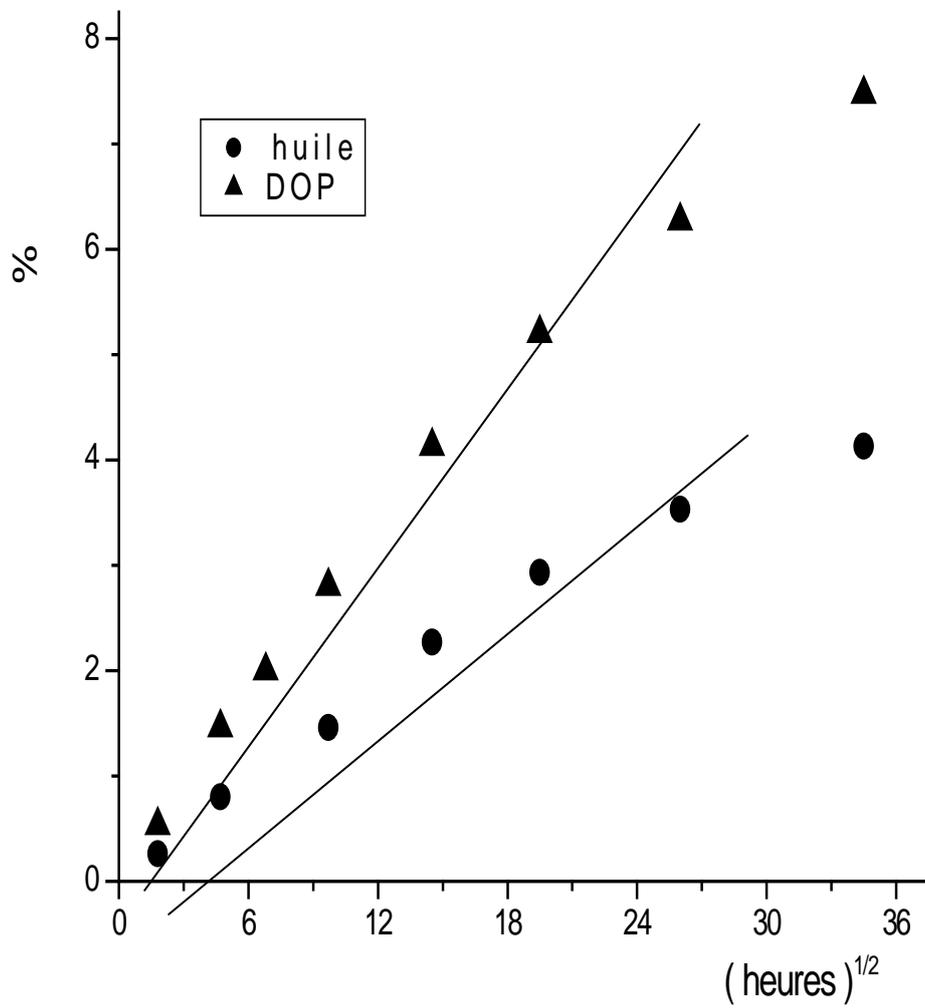


Figure III-19 Quantités de matière transférées entre PVC plastifié à 35,5% et l'huile d'arachide à 30°C en fonction de la racine carrée du temps

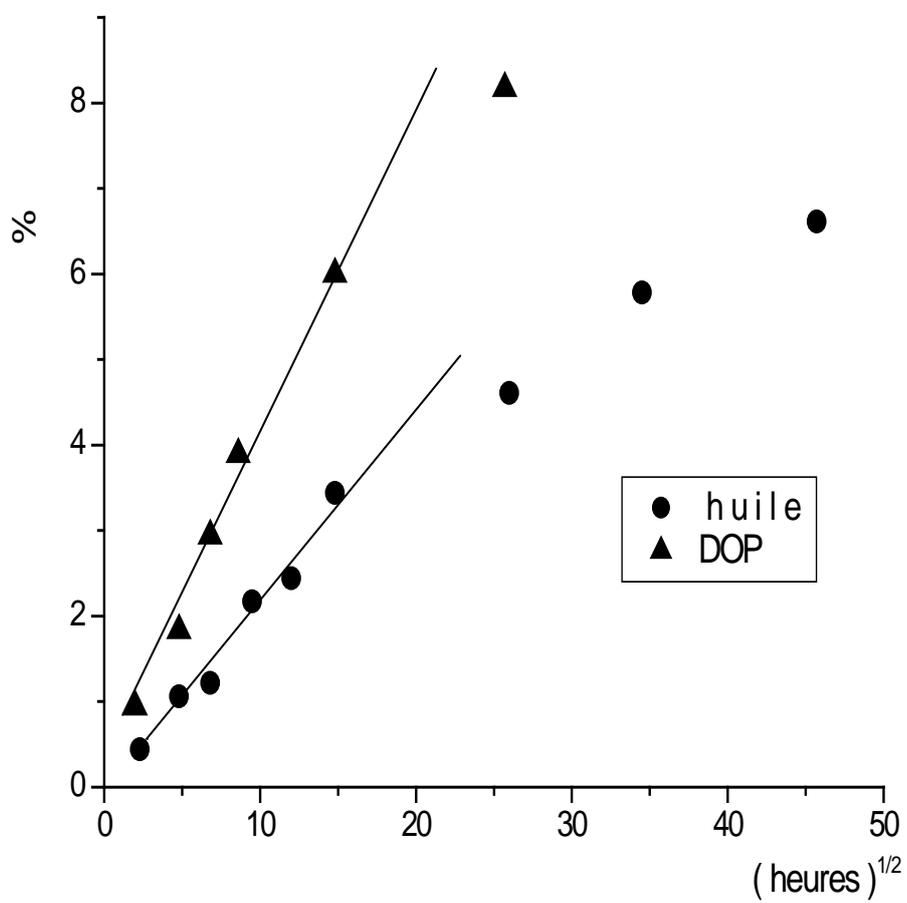


Figure III-20 Quantités de matière transférées entre PVC plastifié à 30% et l'huile d'arachide à 30°C en fonction de la racine carrée du temps

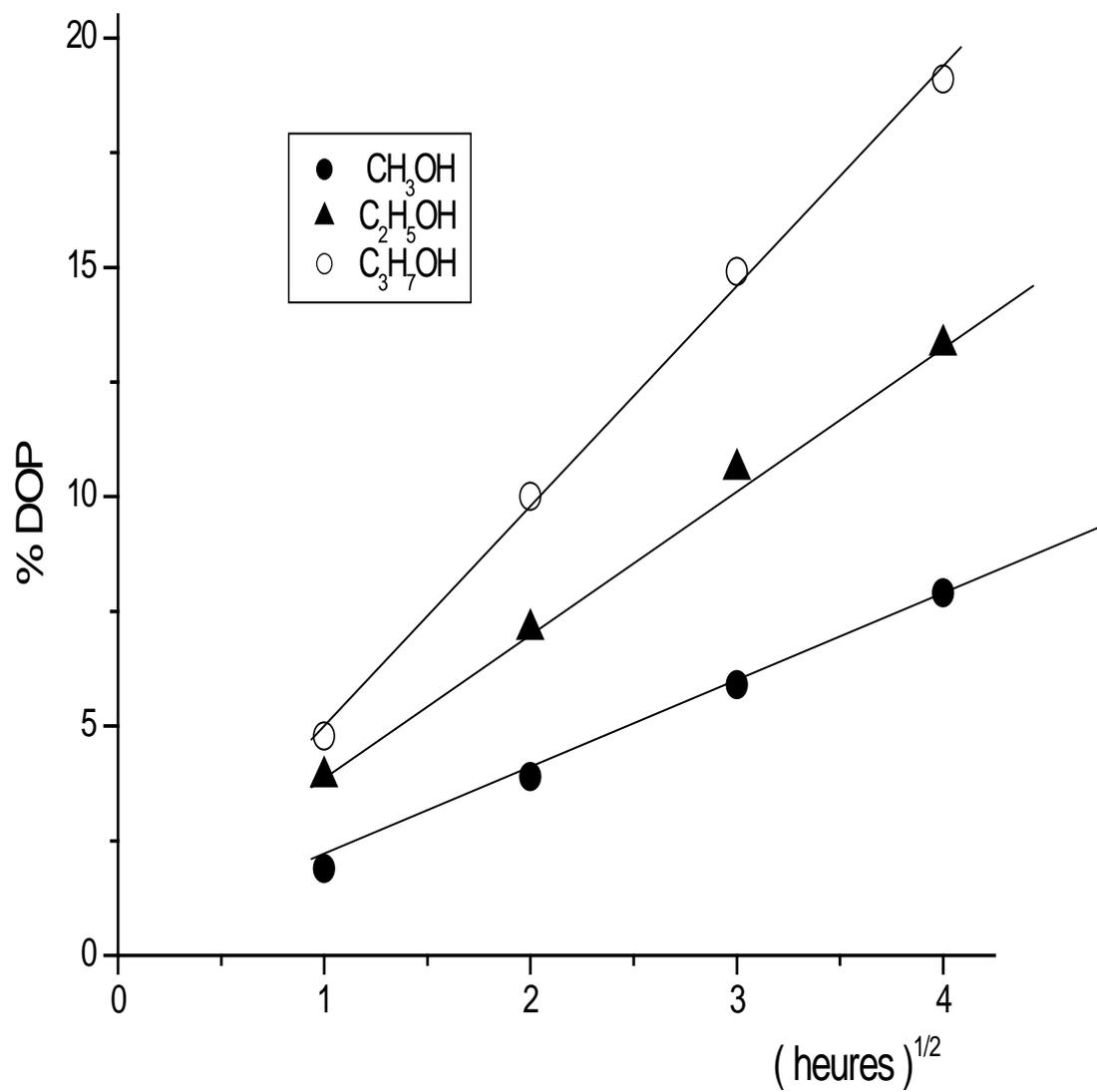


Figure III-21 Quantités de DOP transféré à 30°C dans certains alcools en fonction de la racine carrée du temps, à partir de PVC plastifié à 50%.

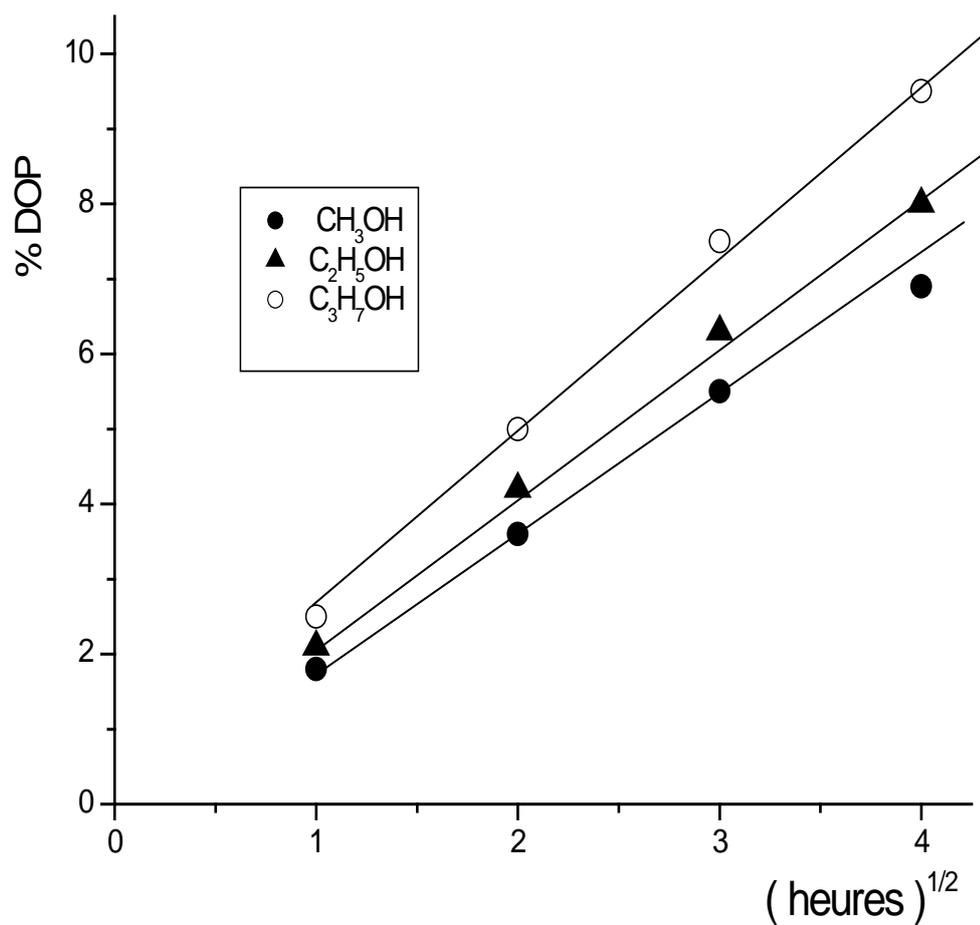


Figure III-22 Quantités d'alcools migrés à 30°C dans du PVC plastifié à 50% en fonction de la racine carrée du temps

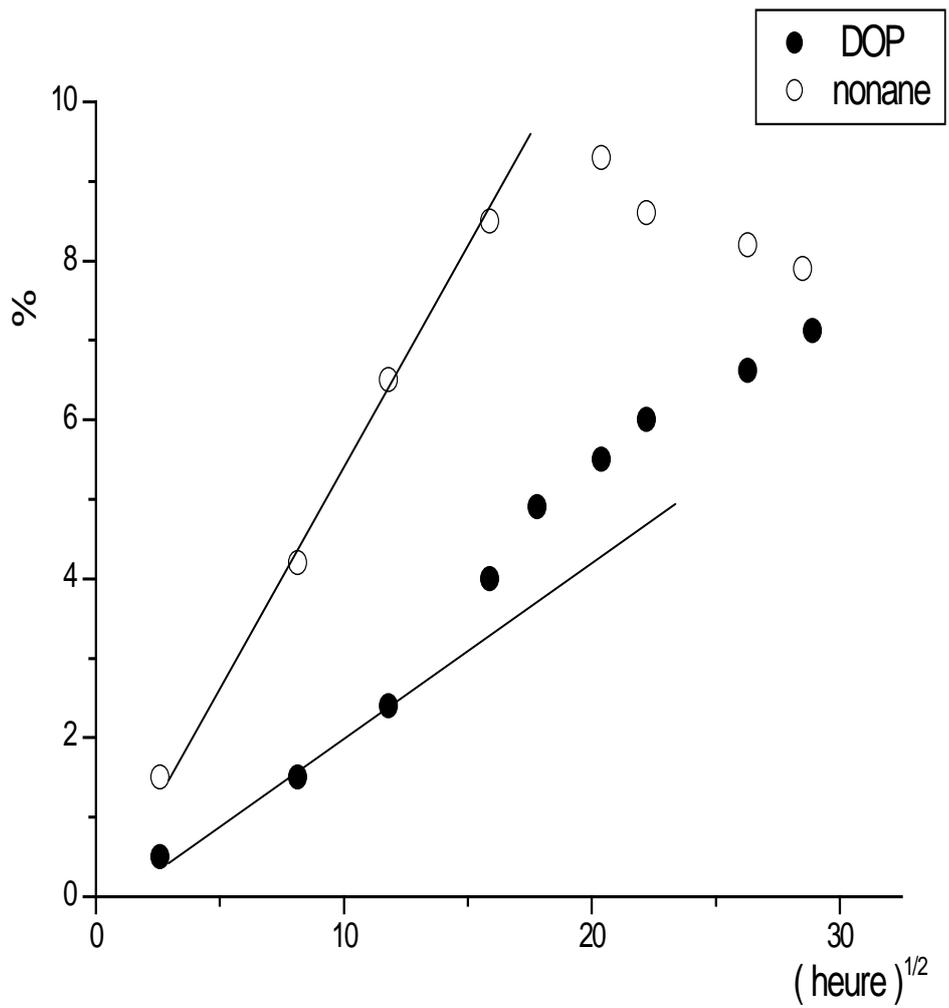


Figure III-23 Quantités de matière transférées entre PVC plastifié à 20% et le nonane à 30°C en fonction de la racine carrée du temps.

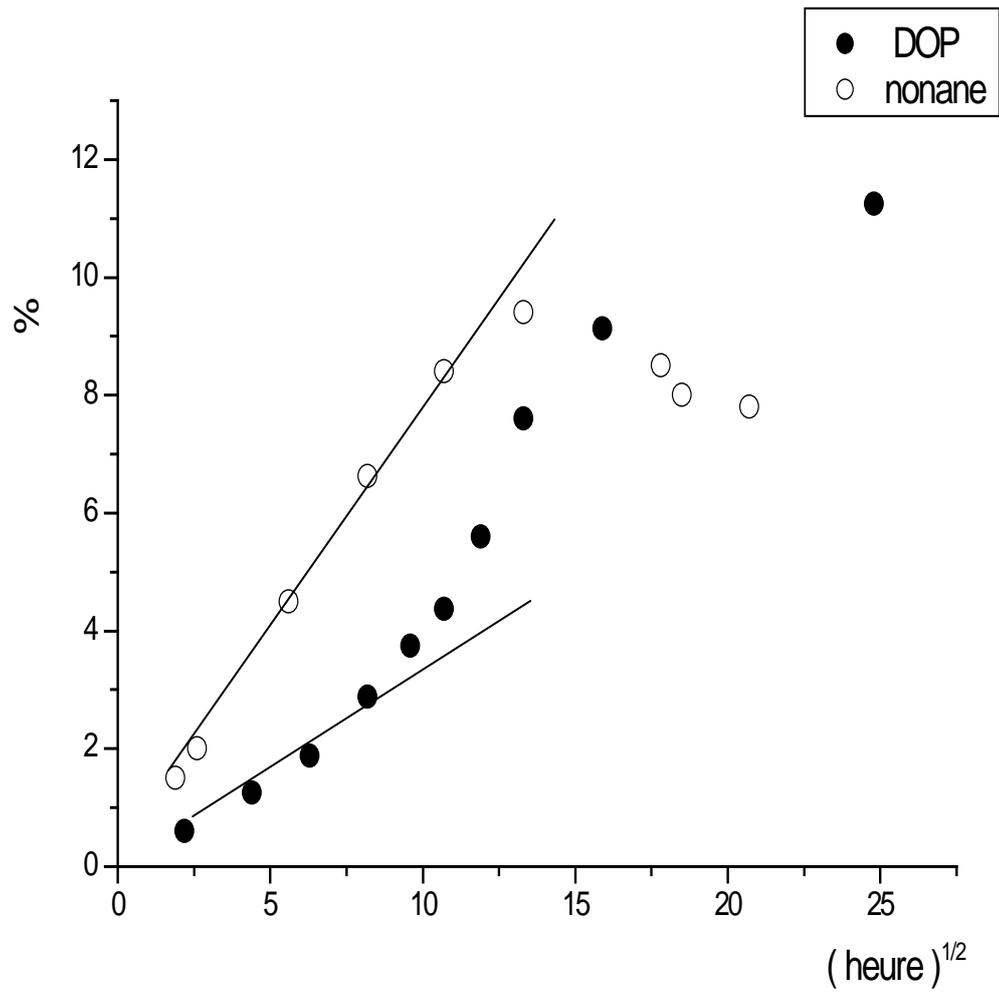


Figure III-24 Quantités de matière transférées entre PVC plastifié à 20% et le nonane à 50°C en fonction de la racine carrée du temps.

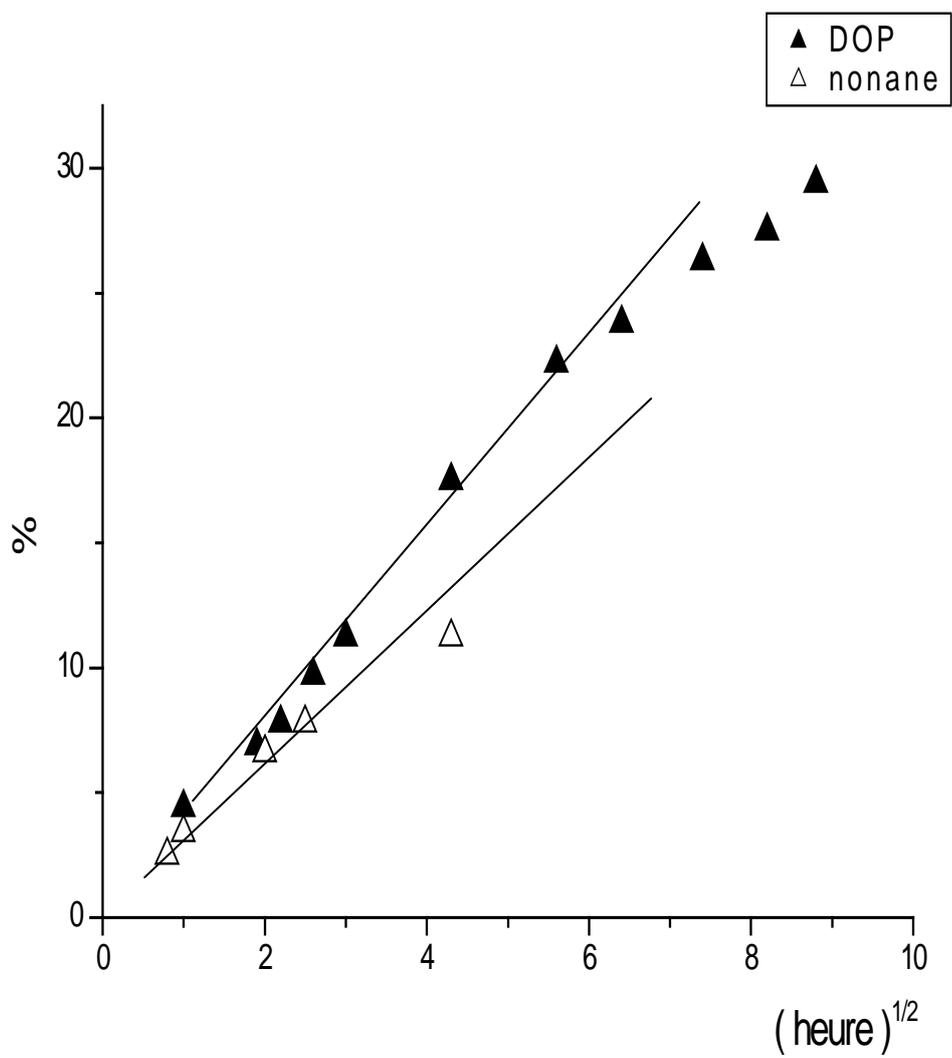


Figure III-25 Quantités de matière échangées entre PVC plastifié à 36% et le nonane à 30°C en fonction de la racine carrée du temps.

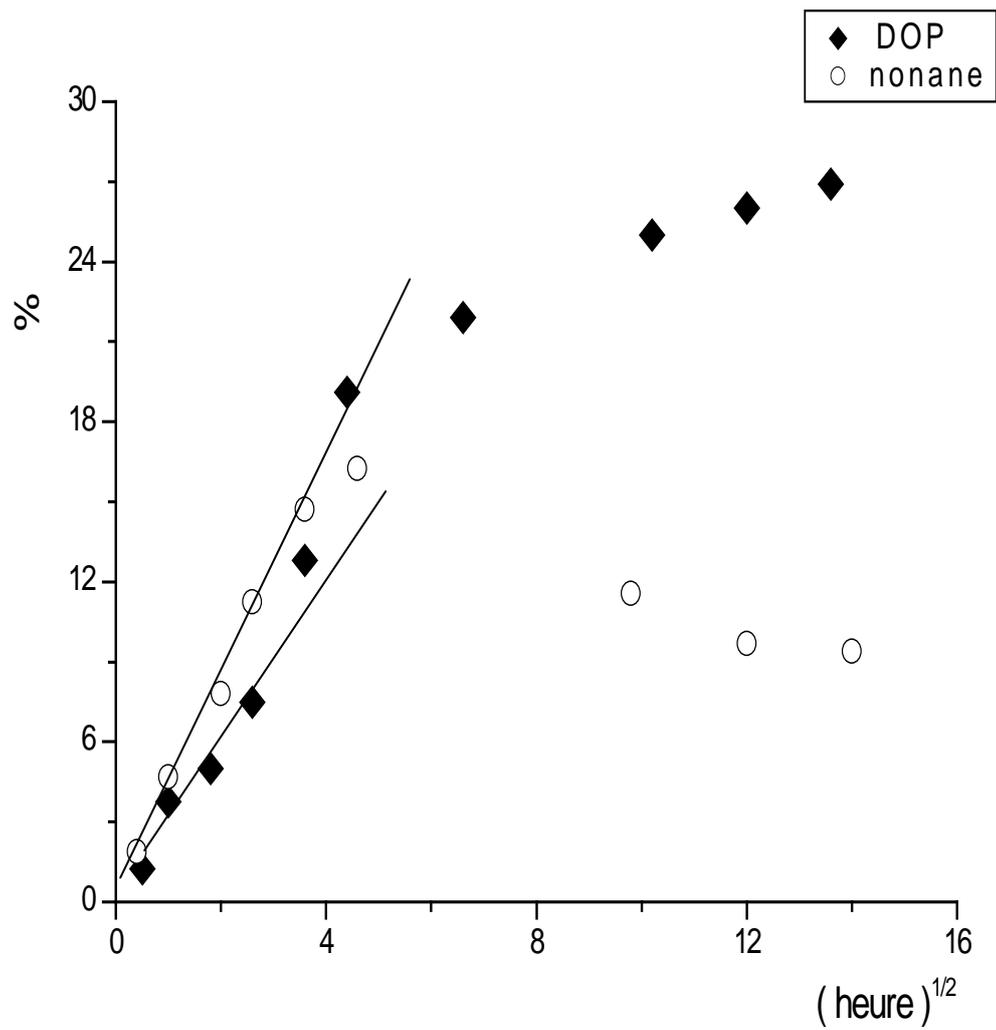


Figure III-26 Quantités de matière échangées entre PVC plastifié à 36% et le nonane à 50°C en fonction de la racine carrée du temps.

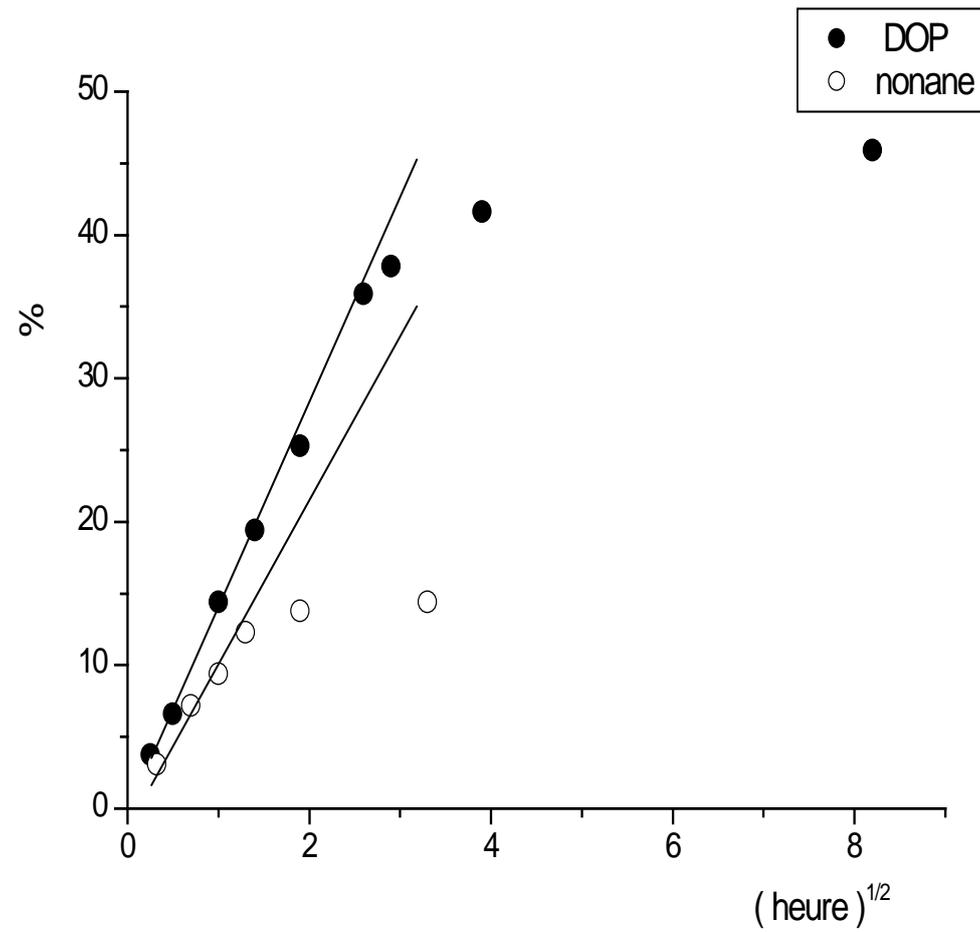


Figure III-27 Quantités de matière échangées entre PVC plastifié à 50% et le nonane à 30°C en fonction de la racine carrée du temps.

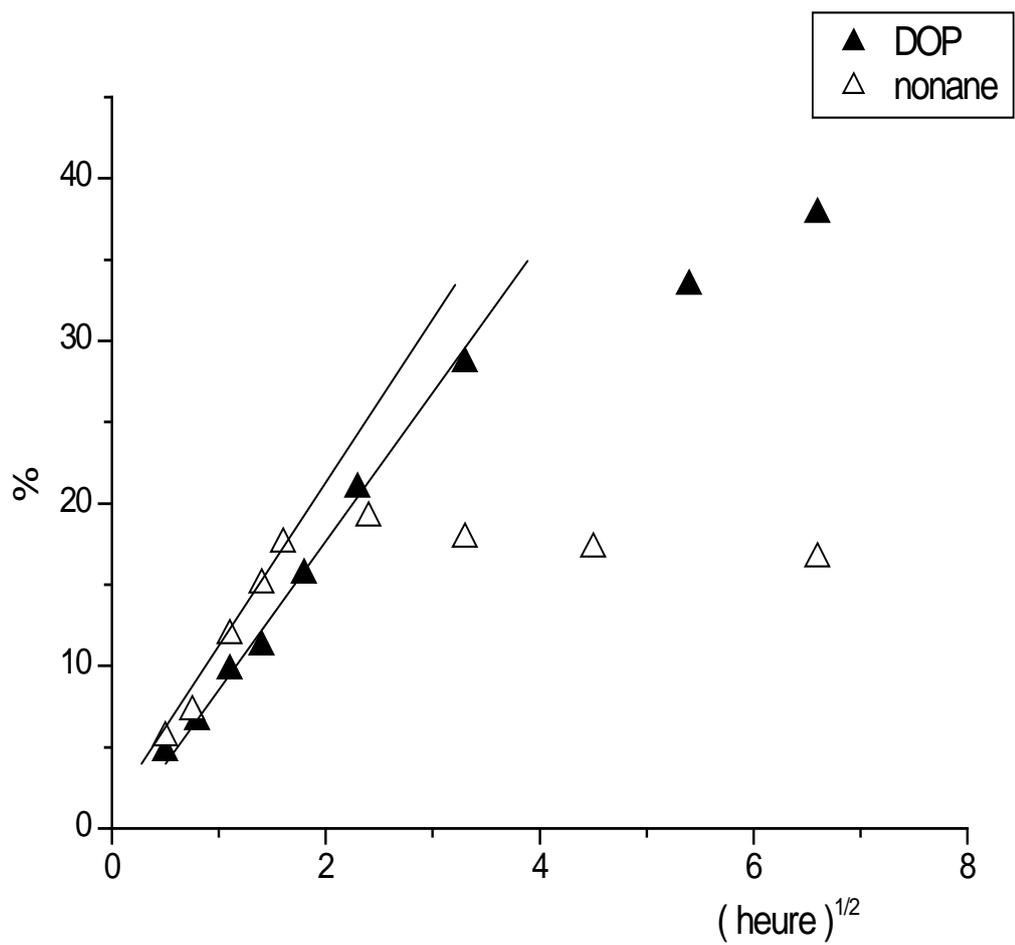


Figure III-28 Quantités de matière échangées entre PVC plastifié à 50% et le nonane à 50°C en fonction de la racine carrée du temps.

- qu'avec le DOP il existe 2 types de courbes, c'est-à-dire 2 types de diffusion.

Premier type : La diffusion est fickienne ou pseudo-fickienne, c'est-à-dire que les quantités de DOP échangées varient linéairement en fonction de la racine carrée du temps, respectivement, pratiquement jusqu'à l'équilibre (cas des figures 25 et 27) ou jusqu'à une concentration voisine de celle de la moitié de l'équilibre. C'est le cas avec l'huile, quel que soit le taux de plastification, avec les alcools en contact avec du PVC plastifié à 50%.

Deuxième type : La courbe représentant la quantité de DOP migré en fonction de la racine carrée du temps a une allure sigmoïdale, caractéristique d'une diffusion anormale, souvent mise en évidence dans les polymères (figures : III-23, III-24, III-26).

On rencontre ce type de diffusion dans les systèmes où la vitesse massique de pénétration du liquide est beaucoup plus grande que la vitesse massique de sortie du DOP. C'est le cas des systèmes alcanes / PVC, où le polymère est peu plastifié C'est le cas aussi avec des teneurs en DOP plus élevées, mais seulement lorsque la température augmente (figures III-26 et III-28). On a vu en effet que l'élévation de température favorisait la diffusion du liquide mais ralentissait celle du DOP.

En conclusion nous dirons que ces transferts sont contrôlés par la diffusion à l'intérieur du polymère. En effet on peut négliger la résistance au transfert au sein de la phase liquide qui était constamment en agitation. Grâce à quoi, on peut considérer que dans le liquide, la concentration en DOP ne dépend que du temps.

II - 2 Interprétation du rétrotransfert du liquide [5,6]

Les faits observés à ce sujet au cours de ce travail peuvent être résumés comme suit:

Nous avons remarqué que l'existence d'un maximum dans l'absorption du liquide semblait être dépendant :

- de la nature du liquide. Ce maximum se manifeste avec les alcools, les alcanes, mais pas avec l'huile.

- De la teneur initiale en plastifiant : avec le n-heptane ou le nonane, le maximum est inexistant ou du moins peu visible si la teneur initiale en DOP est de 50%. Par contre ce maximum apparaît nettement lorsque le PVC est peu plastifié.

- De la température : une élévation de température amplifie les maximums. Parfois le rétrotransfert n'existe que si la température augmente. C'est le cas avec les alcanes lorsque le PVC est initialement plastifié à 50% ou à 35,5%.

Cependant ces facteurs ne semblent pas être les vrais responsables du rétrotransfert du liquide. En effet, avec le même liquide (les alcanes par exemple) le maximum existe ou n'existe pas.

A teneur égale en plastifiant, il y a ou non rétrotransfert du liquide.

L'élévation de la température implique une rétrodiffusion de l'alcane dans le système heptane -PVC plastifié à 50% de DOP, tandis que cette même élévation de température ne produit pas le même phénomène avec le même polymère, mais cette fois trempé dans l'huile.

Par contre ce qui est remarquable, c'est que chaque fois qu'il y a maximum, la quantité de liquide transférée en fonction du temps est beaucoup plus importante que celle du DOP, du moins jusqu'au maximum. Cette rétrodiffusion semble donc liée à la mobilité relative du liquide et du plastifiant.

On peut interpréter ce résultat de la façon suivante :

Pratiquement, on considère que la force motrice du transfert de matière est le gradient de concentration. En réalité on devrait considérer le gradient de potentiel chimique, puisque à l'équilibre il y aura obligatoirement égalité des potentiels chimiques de l'espèce migrante dans les deux phases, mais pas forcément égalité des concentrations.

Dans le cas qui nous intéresse, tant que le liquide rentre, le potentiel chimique du liquide μ^L_L dans le liquide est supérieur à son potentiel chimique μ^L_S dans le polymère. Et le liquide migre bien dans le sens de la concentration la plus forte vers la concentration la plus basse.

Au moment où le liquide ressort du PVC, on peut dire qu'il y a eu inversion du gradient de potentiel chimique. Le potentiel chimique du liquide dans le liquide est cette fois inférieur à son potentiel dans le polymère. Mais dans ce cas le liquide diffuse dans le sens contraire du gradient de concentration.

La question qui se pose est de savoir pourquoi il y a eu inversion du gradient de potentiel.

Il semble que ceci soit dû au fait que les potentiels chimiques des espèces migrantes sont interdépendants. En effet l'équilibre final sera réalisé lorsque les deux équations suivantes seront satisfaites :

$$(\mu^0_L)_L + RT \ln (A_L)_L = (\mu^0_L)_S + RT \ln (A_L)_S \quad (\text{III-1})$$

$$(\mu^0_P)_L + RT \ln (A_P)_L = (\mu^0_P)_S + RT \ln (A_P)_S \quad (\text{III-2})$$

avec:

$(\mu^0_L)_L$ = potentiel chimique du liquide dans le liquide dans l'état de référence.

$(\mu^0_L)_S$ = potentiel chimique du liquide dans le solide dans l'état de référence.

$(\mu^0_P)_L$ = potentiel chimique du plastifiant dans le liquide dans l'état de référence.

$(\mu^0_P)_S$ = potentiel chimique du plastifiant dans le solide dans l'état de référence.

$(A_L)_L$ = activité du liquide dans le liquide.

$(A_L)_S$ = activité du liquide dans le solide.

$(A_P)_L$ = activité du plastifiant dans le liquide.

$(A_P)_S$ = activité du plastifiant dans le solide.

$$(A_L)_L = \frac{\gamma_L \times N_L}{N_L + N_P}$$

$$(A_L)_S = \frac{\gamma_S \times N_{LS}}{N_{LS} + N_{PS} + N_{PVC}}$$

γ_L = coefficient d'activité du liquide dans le liquide

γ_S = coefficient d'activité du liquide dans le solide

N_L = nombre de moles de liquide dans le liquide

N_{LS} = nombre de moles de liquide dans le solide

N_P = nombre de moles de plastifiant dans le liquide

N_{PS} = nombre de moles de plastifiant dans le solide

N_{PVC} = nombre de moles de PVC.

T = température

R = constante des gaz parfaits.

Or si le liquide a une vitesse de diffusion suffisamment grande par rapport à celle du DOP, il peut arriver que l'égalité (III-1) soit satisfaite avant que (III-6) ne le soit. Dans ce cas, comme le DOP n'aura pas atteint son équilibre, il continuera de migrer à l'extérieur du disque, ce qui aura pour effet d'augmenter le rapport :

$$X_{LS} = \frac{N_{LS}}{N_{LS} + N_{PS} + N_{PVC}} \quad (\text{donc } (A_L)_S)$$

et de diminuer le rapport:

$$X_{LL} = \frac{N_L}{N_L + N_P} \quad (\text{donc } (A_L)_L)$$

et ainsi d'inverser le gradient de potentiel chimique du liquide.

Donc afin de rétablir l'équilibre, c'est-à-dire l'égalité (III-1), il faut que du liquide ressorte. A ce moment X_{LS} diminuera, tandis que X_{LL} augmentera.

Cette explication indique en même temps que la ressortie du liquide est contrôlée par la diffusion du DOP, en ce sens que le gradient de potentiel du liquide sera modifié en fonction de la vitesse de diffusion du plastifiant.

Les faits observés au cours de cette étude expérimentale sont en bon accord avec cette interprétation.

En effet, la vitesse de rétrodiffusion du liquide est toujours beaucoup plus faible que la vitesse de la pénétration et elle est tout à fait comparable à celle de sortie du DOP.

II - 3 Conclusion

En ce qui concerne les échanges de matière entre PVC plastifié à différents pourcentages de DOP et certains liquides solubilisant largement le plastifiant mais pas le polymère, nous pouvons faire les remarques suivantes :

- il existe toujours une interdiffusion liquide-plastifiant ;
- ces transferts sont interdépendants ;
- les quantités échangées varient linéairement avec la racine carrée du temps, au moins au début du transfert ;
- ces processus sont contrôlés par la diffusion à l'intérieur du polymère ;
- il peut exister une rétrodiffusion du liquide lorsque sa mobilité est beaucoup plus grande que celle du plastifiant ;

- enfin ces échanges sont influencés par un grand nombre de facteurs et qu'il semble difficile de connaître et de quantifier l'incidence exacte de chacun de ces paramètres, sur ces processus. Par conséquent, il est souhaitable que les coefficients qui caractérisent la diffusion soient déterminés avec le liquide réellement mis en jeu, afin que tous les paramètres physico-chimiques du système soient pris en compte.

BIBLIOGRAPHIE

- 1-The Technology of Plasticizers- SEARS and DARBY (1982).
- 2- A. Toubal, N. Fertikh, S. Ali-Mokhnache, Iranian Polymer Journal, 14(8) 721-728(2005)
- 3- D. Messadi, Thèse, Université de Saint-Etienne, 1981.
- 4- J. CRANK , " The Mathematics of Diffusion", Clarendon Press, Oxford (1976).
- 5- D.Messadi, J.M. Vergnaud , Eur.Polym. J , 7, 1167 (1997)
- 6-S.Edjilani, A. Toubal, D. Messadi, J. Chim.Phys.9,1951(1998)

QUATRIEME PARTIE

*VALIDITE DU MODELE SIMPLIFIE EN
NEGLIGEANT LA QUANTITE D'HUILE
MIGREE DANS L'ECHANTILLON DE PVC*

Dans cette partie nous vérifierons la validité du modèle simplifié (exposé dans la Deuxième Partie), en comparant les résultats calculés aux valeurs expérimentales obtenues avec l'huile de colza du commerce.

I – METHODES MISES EN ŒUVRE POUR DETERMINER LES COEFFICIENTS DE DIFFUSION.

Nous avons vu que les quantités de matière échangées entre PVC plastifié et les liquides utilisés, variaient linéairement en fonction de la racine carrée du temps, au moins au début du transfert.

Nous avons utilisé cette propriété pour déterminer le coefficient de diffusion du plastifiant, en utilisant la solution analytique d'un modèle mathématique proposé par Crank [1].

Pour des temps très courts (compris entre 0,5h et 4,5 h) cette solution se résume à :

$$\frac{Mt}{M_{\infty}} = \frac{2}{L} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (\text{IV-1})$$

où M_{∞} est la masse transférée finale ; $2L$ est l'épaisseur d'un disque.

Cette équation nous permet d'évaluer la diffusivité tout au début du transfert, c'est-à-dire pendant un temps tel que l'on puisse considérer la concentration initiale en DOP comme constante.

Cette détermination est possible à condition de connaître la quantité de plastifiant transféré à l'équilibre. Celle-ci a été déterminée expérimentalement à chaque fois.

Les coefficients de diffusion obtenus avec l'huile de colza mise en contact avec du PVC plastifié à différentes teneurs initiales en DOP sont consignés dans le tableau IV-1.

Tableau IV-1 Coefficients de diffusion du DOP ($10^9 D$ en cm^2/s)

*30°C ; ** 50°C.

C_0 (%)	20	30	40	50
Huile de colza*	1,91	9,21	20,25	32,40
Huile de colza**	9,21	26,33	44,51	60,99

Les valeurs rapportées dans le tableau IV-1 montrent que ces diffusivités du plastifiant augmentent considérablement avec la teneur initiale en DOP du PVC.

La recherche de la loi de variation du coefficient de diffusion en fonction de la teneur en plastifiant semble indiquer que ce coefficient varie exponentiellement en fonction de l'inverse de la concentration en plastifiant.

Les droites (Figure IV-1) et (Figure IV-2) représentant le logarithme de la diffusivité en fonction de l'inverse de la concentration initiale en plastifiant (exprimée en pourcentage massique par rapport à la masse initiale du disque) dans le cas des systèmes PVC / huile de colza en témoignent.

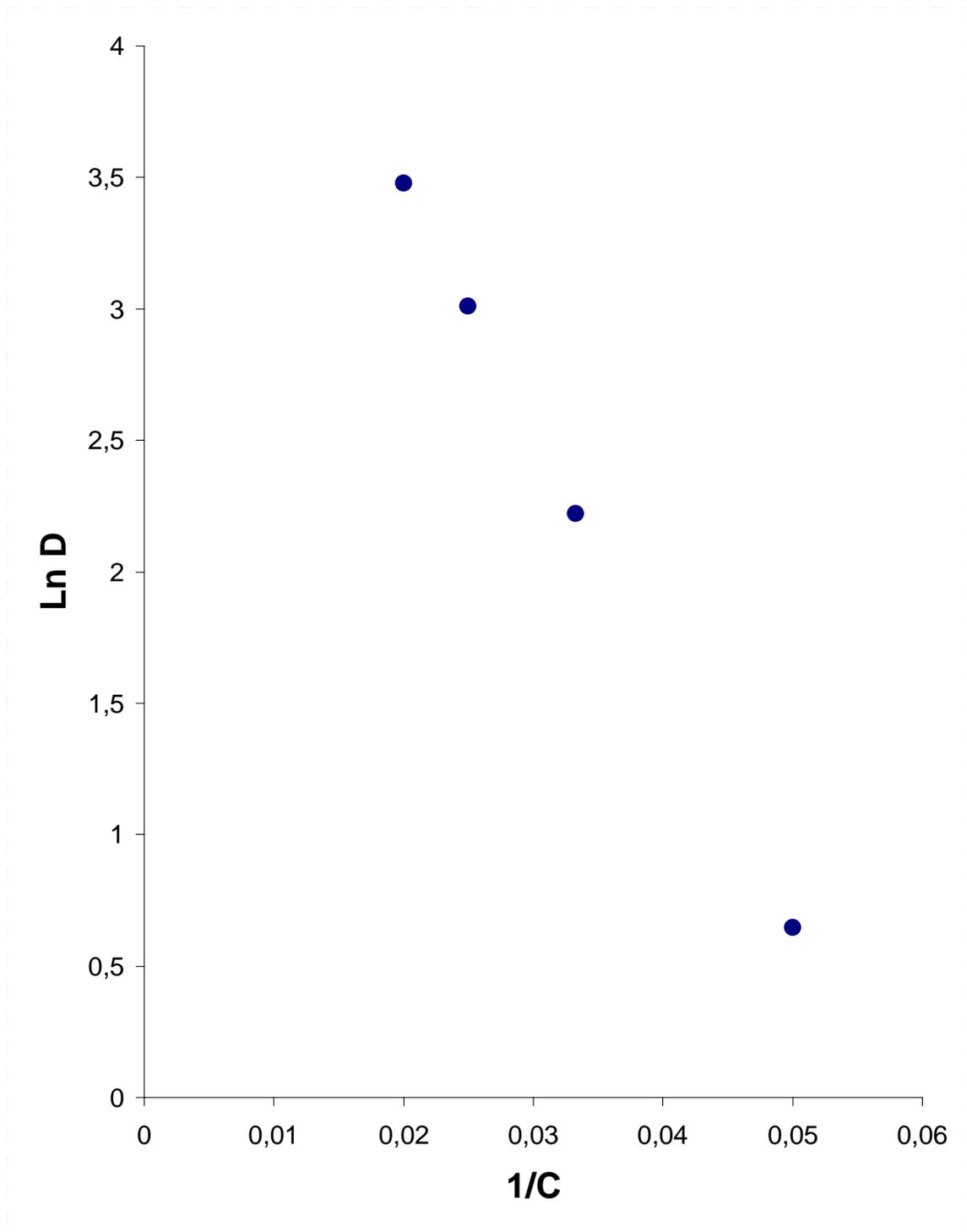


Figure IV-1 Ln D en fonction de $1/C_0$

Huile de colza ; $T=30^{\circ}\text{C}$.

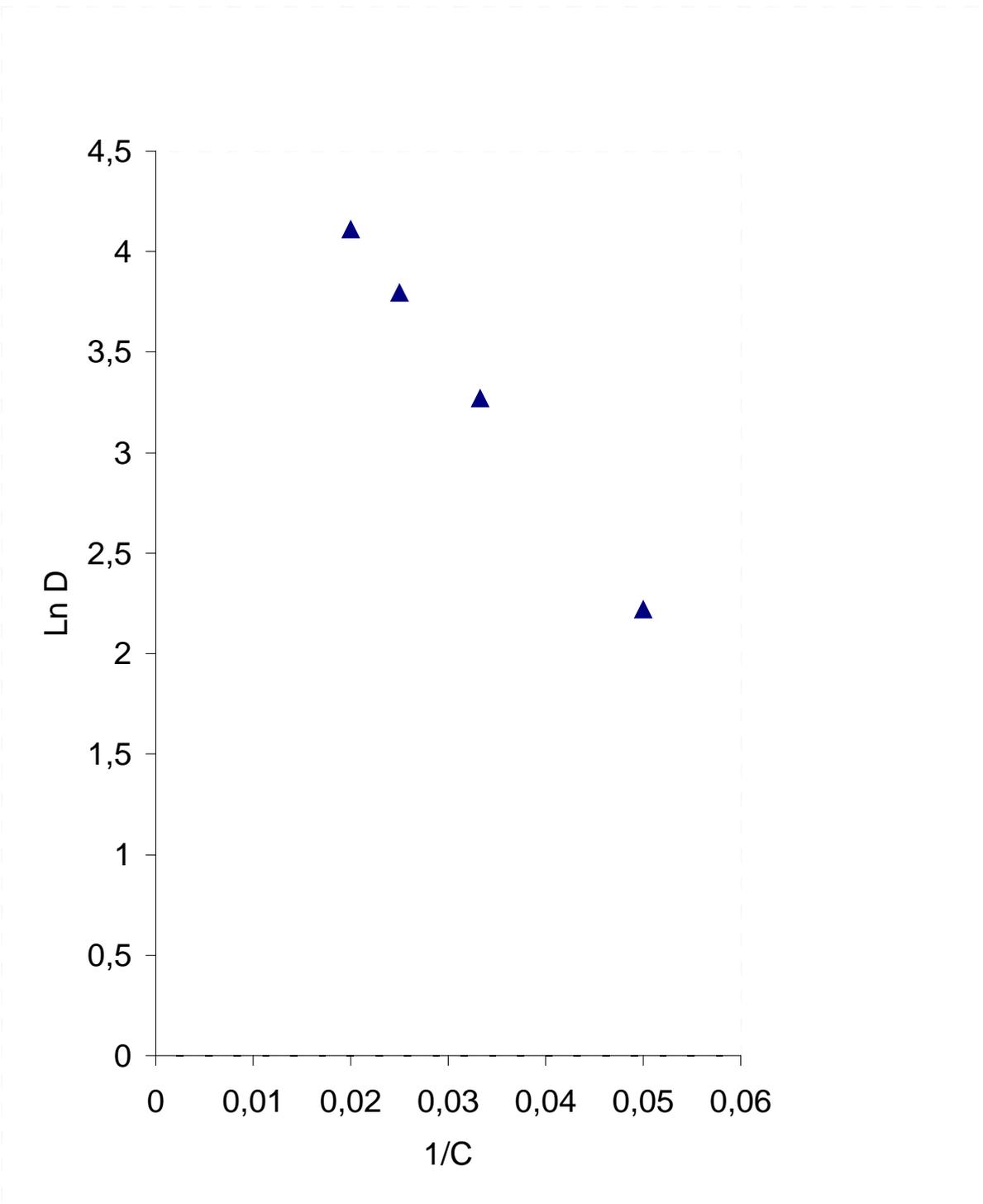


Figure IV-2 Ln D en fonction de $1/C_0$.

Huile de colza ; $T=50^{\circ}\text{C}$.

On peut donc écrire les coefficients de diffusion en fonction de la concentration initiale en plastifiant sous la forme :

$$Dp = \exp\left(-\frac{Ap}{Cp} - Bp\right) \quad \text{ou} \quad Dp = D_0 \exp(-Ap / C) \quad (\text{IV-2})$$

Les paramètres D_0 et Ap sont des constantes qui dépendent de la nature du liquide, et qui par conséquent prennent en compte les paramètres physico-chimiques du système.

Les valeurs de ces paramètres sont données dans le tableau suivant pour l'huile utilisée.

Tableau IV-2 Loi de variation de D avec la concentration du DOP [équation (IV-2)] pour différentes conditions.

Huile	T(°C)	$10^9 D_0$	A
Colza	30°C	215	94,5
	50°C	215	63

II - PROFILS DE CONCENTRATION DU DOP DANS LES DISQUES DE PVC

Conformément au protocole décrit précédemment, les disques prélevés à des temps déterminés sont découpés en de minces tranches de 200µm d'épaisseur. La position de chaque tranche dans le disque est fixée par celle de son plan médian avant découpage. Ainsi, si on prend comme origine le plan médian du disque parallèle aux faces planes, d'équation $X=0$, les abscisses relatives des tranches sont telles que: $-7 \leq X \leq 7$ (Figure IV-3).

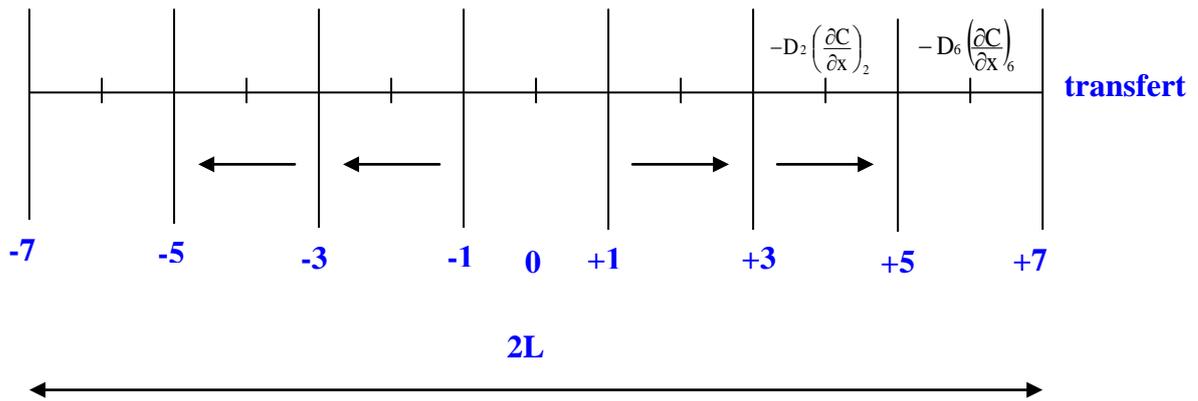


Figure IV-3 : Diffusion du DOP à travers le disque plan.

Les analyses du DOP dans les tranches de chaque disque de PVC, effectuées à des temps différents, ont permis de représenter le profil de concentration du plastifiant dans le PVC et sa variation avec le temps. Le plan $X=0$ étant plan de symétrie nous n'avons rapporté dans les tableaux IV-3 et IV-4 que les résultats relatifs à l'intervalle $0 \leq X \leq 7$.

Les paramètres de calcul suivants permettent le meilleur compromis possible entre une bonne précision et la stabilité des calculs:

incrément d'espace: $\Delta x = 0,01$ cm

épaisseur: $2L = 0,30$ cm

incrément de temps: $\Delta t = 3600$ secondes

Les concentrations ainsi calculées (C_{th}) en fonction du temps pour différentes profondeurs dans le disque, qui ont été comparées aux concentrations mesurées (C_m) correspondantes, sont réunies dans les tableaux IV-3 et IV-4.

Les droites de régression de C_{th} en C_m :

$$C_{th} = a + b C_m \quad (IV-3)$$

ont été établies par la méthode des moindres carrés [2]. Le calcul des paramètres a et b, et l'analyse de variance qui s'ensuit [3], ont été effectués pour chacune des expérimentations et en considérant globalement les résultats établis (Tableau IV-5).

Les écarts-types SE(a) et SE(b) mesurent la précision avec laquelle ont été obtenus les paramètres a et b si l'on tient compte du nombre de degrés de liberté (N-2); N désignant le nombre de couples (C_{th} , C_m) considérés.

$F_{obs} = s_1^2 / s_2^2$; s_1^2 est la variance due à la régression (variations de C_{th} avec C_m), et s_2^2 est la variance résiduelle autour de la droite de régression (mesure la dispersion des valeurs de C_{th} autour de la droite de régression). Les tables donnent pour un niveau de confiance de 99,9% , une limite $F_{0,999} (1; N-2)$ à chaque fois inférieure à la valeur F observée. Le test est donc significatif et il y a bien corrélation entre C_m et C_{th} .

Tableau IV-3 Profils de concentration (%) mesurés (m) et théorique (th) du DOP dans un disque de PVC d'épaisseur 3 mm en fonction du temps. Les abscisses relatives sont rapportées au plan médian (X=0) du disque qui est plan de symétrie.

%DOP = 30; huile de colza agitée; T= 30°C.

Abscisse relative X		0	1	2	3	4	5	6	7
Profondeur dans le disque (mm)		1.5	1.3	1.1	0.9	0.7	0.5	0.3	0.1
72 hr	m	28.40	27.10	26.60	25.90	23.10	21.60	20.40	18.00
	th	29.08	29.07	28.18	27.26	25.35	23.41	20.71	18.00
120 hr	m	26.60	25.30	24.00	22.50	21.90	20.10	18.60	16.50
	th	29.60	26.88	25.90	24.89	23.06	21.19	18.85	16.50
240 hr	m	22.40	22.30	21.00	20.10	19.50	18.00	17.10	15.90
	th	22.48	22.45	21.83	21.15	20.00	18.81	17.36	15.90
360 hr	m	18.90	18.60	18.30	18.00	17.40	16.80	16.20	15.30
	th	19.44	19.41	19.03	18.60	17.88	17.13	16.22	15.30

Tableau IV-4 Profils de concentration (%) mesurés (m) et théorique (th) du DOP dans un disque de PVC d'épaisseur 3 mm en fonction du temps. Les abscisses relatives sont rapportées au plan médian ($X=0$) du disque qui est plan de symétrie.

%DOP = 20; huile de colza agitée; T= 50°C.

Abscisse relative X		0	1	2	3	4	5	6	7
Profondeur dans le disque (mm)		1.5	1.3	1.1	0.9	0.7	0.5	0.3	0.1
72 hr	m	19.30	18.60	18.00	17.60	16.50	15.40	13.60	13.00
	th	19.47	19.46	18.94	18.40	17.29	16.15	14.58	13.00
120 hr	m	18.00	17.60	16.40	16.20	15.00	13.80	12.60	12.50
	th	18.28	18.27	17.72	17.16	16.14	15.11	13.80	12.50
240 hr	m	15.70	15.40	15.00	14.80	14.00	13.40	12.30	12.00
	th	15.74	15.72	15.36	14.98	14.30	13.65	12.83	12.00
360 hr	m	13.40	13.40	13.10	12.90	12.40	12.10	11.50	11.00
	th	13.53	13.53	13.28	13.02	12.58	12.12	11.56	11.00

Tableau IV-5 Détermination des paramètres a et b (lignes de régression (12)) et analyses

de variance. 1) T=30°C ; %DOP = 30 2) T=50°C ; %DOP = 20.

Cas de l'huile de Colza.

t(hr)		a	b	SE(a)	SE(b)	N	Fobs	F _{0.999(1,N-2)}
72	1	-1.008	1.094	1.969	0.082	8	177.873	5.041
	2	-0.473	1.068	5.103	0.307	8	286.270	5.041
120	1	-1.425	1.114	1.226	0.055	8	160.617	5.041
	2	1.182	0.979	1.454	0.094	8	107.419	5.041
240	1	1.521	1.014	1.332	0.074	8	224.538	5.041
	2	0.438	0.987	0.709	0.050	8	2536.569	5.041
360	1	-2.461	1.166	0.677	0.039	8	112.480	5.041
	2	-0.364	1.036	0.294	0.020	8	1349.398	5.041
Ensemble des résultats	1	-1.552	1.114	0.733	0.035	32	1467.917	3.646
	2	-0.825	1.088	1.153	0.078	32	1171.742	3.646

Pour mieux apprécier encore comment les profils de concentration vérifient la relation (IV-2), nous avons tracé, pour les différentes conditions expérimentales, les droites:

$$\ln D = \ln D_0 - A/C \quad (IV-2')$$

Les courbes de la figure IV-4 montrent que pour des conditions expérimentales déterminées, les droites obtenues pour des temps différents sont dans la plupart des cas confondues. Les valeurs des paramètres de régression linéaire, proches à chaque fois de l'unité, montrent que, contrairement à d'autres modèles [4], celui que nous avons utilisé est auto-cohérent.

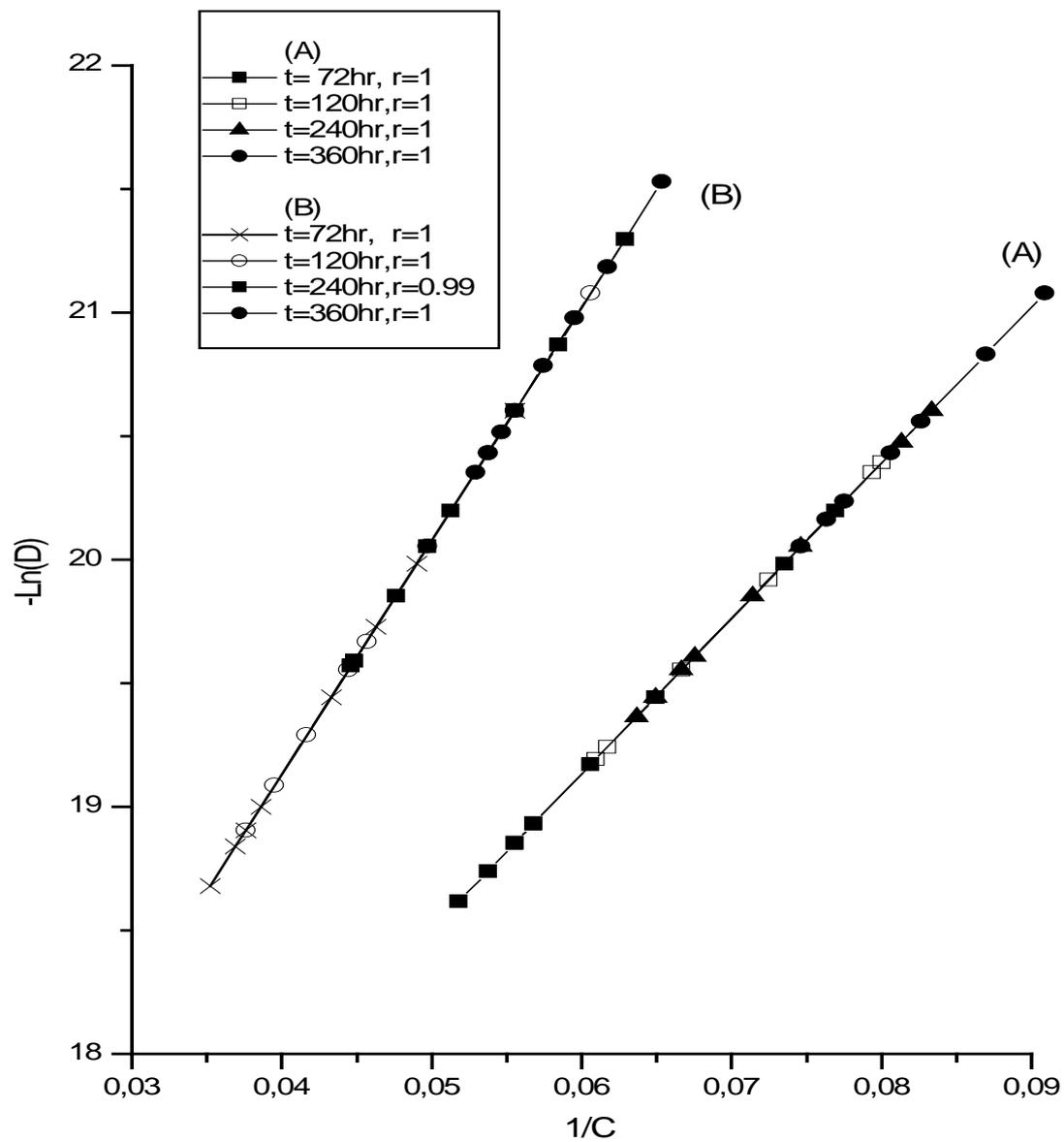


Figure IV -4 $\ln D$ comme une fonction de $(\text{concentration locale en DOP})^{-1}$

A/ $T=30^{\circ}\text{C}$; concentration initiale en plastifiant: 30%.

B/ $T=50^{\circ}\text{C}$; concentration initiale en plastifiant: 20%.

Huile de Colza fortement agitée.

III – CINÉTIQUE DE TRANSFERT DU DOP DANS L’HUILE

Nous avons réuni dans le tableau IV-6 les masses calculées et mesurées de DOP passé dans l’huile de colza pour différentes conditions.

Tableau IV-6 Cinétiques de transfert du DOP dans l’huile de colza.

Masses mesurées (m) et calculées (th) en g.

T(°C)	%DOP	t (hr)	6	24	48	120	240	360
30	30	m	0.0902	0.1290	0.1450	0.1690	0.1850	0.2050
		th	0.1172	0.1316	0.1412	0.1620	0.1796	0.1920
50	20	m	0.0604	0.1152	0.1202	0.1292	0.1322	0.1344
		th	0.0808	0.0966	0.0985	0.1030	0.1135	0.1239

L'analyse statistique montre (Tableau IV-7) que les masses ainsi mesurées et calculées sont en corrélation au seuil de 0,1%.

Tableau IV-7 Détermination des paramètres a et b (lignes de régression (12)) et

analyses de variance .

Huile de Colza fortement agitée.

T(°C)	%DOP	a	b	SE(a)	SE(b)	N	$10^4 S^2_2$	F _{obs.}	F _{0.99(1;N-2)}
30	30	0.056	0.636	0.017	0.035	6	1.121	33.30	4.60
50	20	0.039	0.551	0.012	0.100	6	0.322	30.14	4.60
Ensemble des résultats		0.020	0.802	0.017	0.116	12	2.267	48.03	3.17

Les courbes de la figure IV-5 montrent l'influence de la température et l'effet de la concentration initiale du DOP dans les disques de PVC sur la migration du plastifiant dans l'huile de colza agitée. Les conditions opératoires sont respectivement : **(1)** [DOP]=50% pour 30 et 50°C ; **(2)** T=30°C pour [DOP] 20 et 50%.

Les courbes indiquent l'importance de la température pour le début de migration. Toute augmentation dans la température favorise le procédé physique et augmente fortement la quantité du plastifiant qui a migré. D'autre part, la concentration initiale du DOP influence fortement le procédé de migration. La migration augmente résultant de l'augmentation de la plastification du PVC qui implique un plus grand gradient de concentration du DOP entre le disque en plastique et l'aliment liquide (gradient de transfert) et une réduction de la résistance au transfert. Ces deux paramètres (température et concentration initiale de DOP) affectent la quantité du plastifiant transférée dans l'huile de colza à l'équilibre (M_{∞}).

L'influence du temps était trouvée être d'importance lorsqu'il est < à 120h. Pour des périodes plus longues (>120h), le procédé de migration devient pratiquement in affecté par le temps. Ce comportement est commun pour les débits faibles de migration et lorsque la perte du plastifiant est couplée avec une très faible entrée de liquide dans les échantillons de PVC (voir figure IV-6).

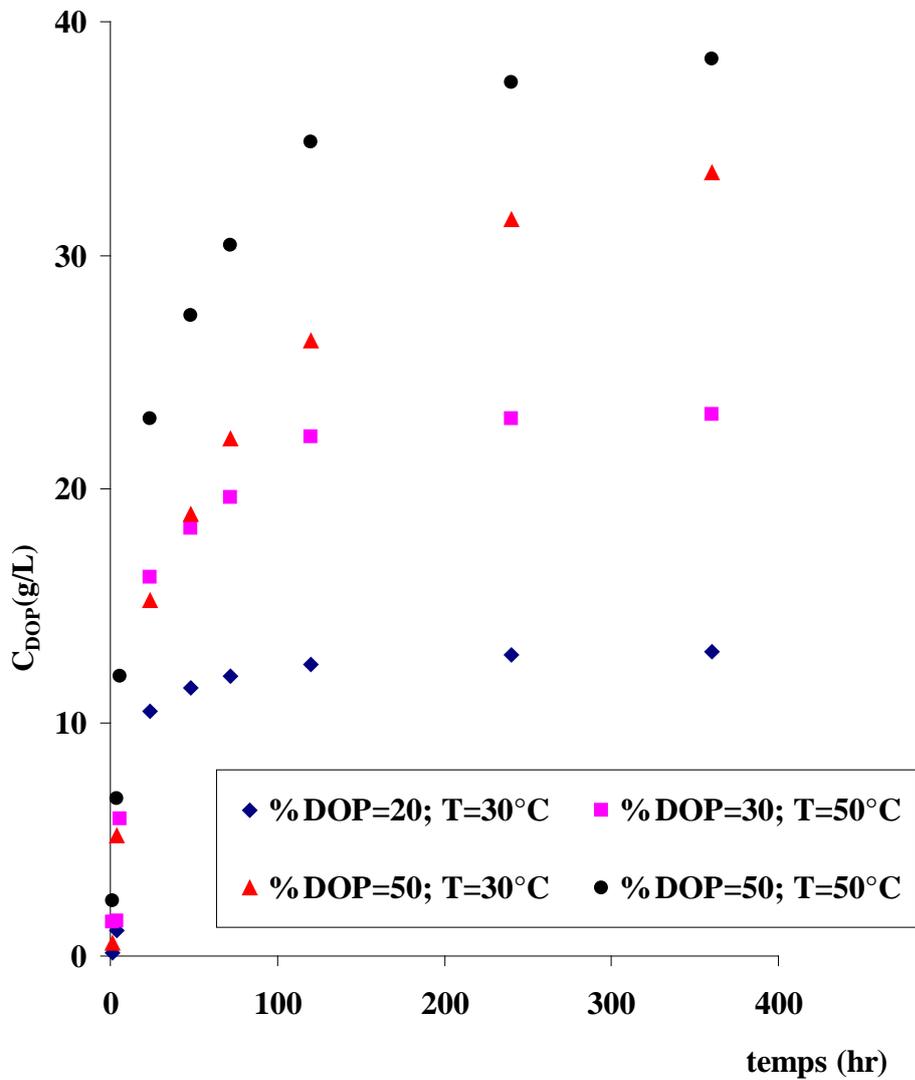


Figure IV-5 Variation de la migration du plastifiant (g/L) à partir d'un disque de PVC dans l'huile de colza en fonction du temps sous des conditions isothermes (30 et 50°C) pour différentes concentrations en plastifiant dans le PVC, avec l'huile végétale en agitation (Re=2000).

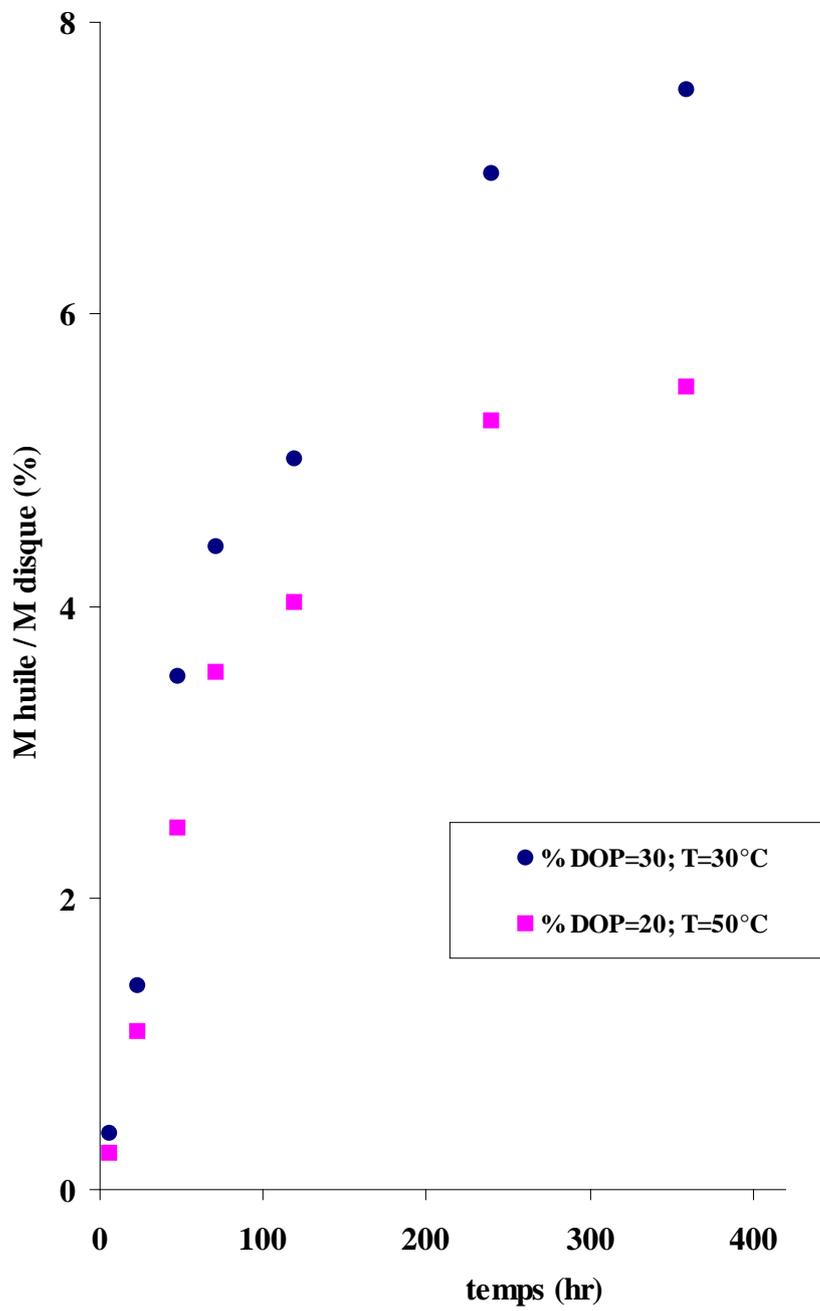


Figure IV-6 Quantité (%) d'huile de colza transférée dans l'échantillon de PVC par rapport au poids initial du disque.

Chimiquement, l'huile de colza utilisé est un mélange complexe de triacylglycérols qui comprend 98% d'huile et d'autres constituants mineurs tels que les stérols, les cétones, les aldéhydes, les hydrocarbures et les pigments.

Les triacylglycérols avec les groupes acyl contenant 12 ou d'avantage d'atomes de carbone ne peuvent pas diffuser dans le plastique [5]. Ainsi, le rôle des constituants mineurs peut être important.

Les courbes de la figure IV-6, obtenues sous des conditions expérimentales variées, montrent une faible pénétration de l'huile de colza dans les échantillons de PVC, à de petits débits.

BIBLIOGRAPHIE

- 1- J. CRANK , " The Mathematics of Diffusion", Clarendon Press, Oxford (1975).
- 2- Méthodes statistiques en chimie analytique, Vol. IV, Cetama, Dunod, Paris (1969).
- 3- Méthodes statistiques en chimie analytique, Vol.I, Fasc. 2, Cetama, Dunod, Paris(1969).
- 4- D. MESSADI et J.M. VERGNAUD, Eur.Polym. J.(sous presse).
- 5- FIGGE K., Migration of components from plastics packaging materials into packed foods.
Test methods and diffusion models. *Prog., Polym. Sci. Pergamon Press Ltd.*, 6, (187-252)
(1980).

CINQUIEME PARTIE

*CINETIQUES DE TRANSFERT DU DOP
ET DU DOA DANS L'ISO-OCTANE*

I- ETUDE DU TRANSFERT DU DOP ET DU DOA DANS L'ISO-OCTANE

La détermination de la migration dans les simulateurs de matières grasses demande une procédure extrêmement complexe [1]. Les études de l'interaction entre matière grasse et emballage sont réduites à l'analyse de migration sous diverses conditions de température et de temps [2,3].

Un nombre considérable de substances, tels que l'isooctane, le chloroforme, l'huile d'olive, le méthanol et l'éthanol ont été testés par divers chercheurs pour déterminer la substance qui simule le comportement de l'aliment dans des tests de migration. [4-7].

Ducruet et al. [8] proposèrent la substitution des triglycérides par des substances volatiles, tels que l'isooctane et des mélanges d'éthanol et d'eau, comme des simulateurs officiels de matières grasses. [8].

De Kruijf et al.[9,10], ont montré que la détermination de la migration dans l'isooctane, au delà de 2 heures à 40°C ou 2 jours à 20°C, peut être utilisée comme une méthode simple et rapide pour déterminer la migration dans les simulateurs conventionnels de matières grasses au-delà de 10 jours à 40°C.

En outre, des tests comparatifs utilisant l'huile d'olive, HB 307 (mélange de triglycérides synthétiques 10% C₁₀-50% C₁₂), l'huile de tournesol et l'isooctane ont montré que l'écart dans le comportement de migration entre l'isooctane et les autres simulateurs est de la même amplitude que celle entre l'huile d'olive, HB 307 et l'huile de tournesol. Dans le cas de la migration de plastifiants, on a trouvé des résultats comparables pour la migration du dioctyl-adipate dans l'isooctane par rapport à ceux dans le mélange de triglycérides (HB 307).

Notre travail a été focalisé sur la migration de plastifiants du PVC (DOA et DOP) dans l'isooctane.

I-1- Cinétique de transfert du DOA et du DOP dans l'iso-octane

I-1-1- Conditions d'analyse

Le dosage du DOP et du DOA passés dans l'iso-octane, en agitation contrôlée, est réalisé par chromatographie gazeuse isotherme [température : four(250°C) ; injecteur et détecteur (270°C)], sur les échantillons de liquide extraits à des temps différents. [chromatographe Shimadzu GC 14 équipé d'un intégrateur Shimadzu CR 6A].

La colonne en verre (longueur :2m ; D.I. 4mm) est garnie de Chromosorb- Q(60-80 mesh) imprégné à 3% , par rapport au support nu, de silicone SE-30.

La figureV -1 représente la courbe d'étalonnage pour la quantification du DOA.

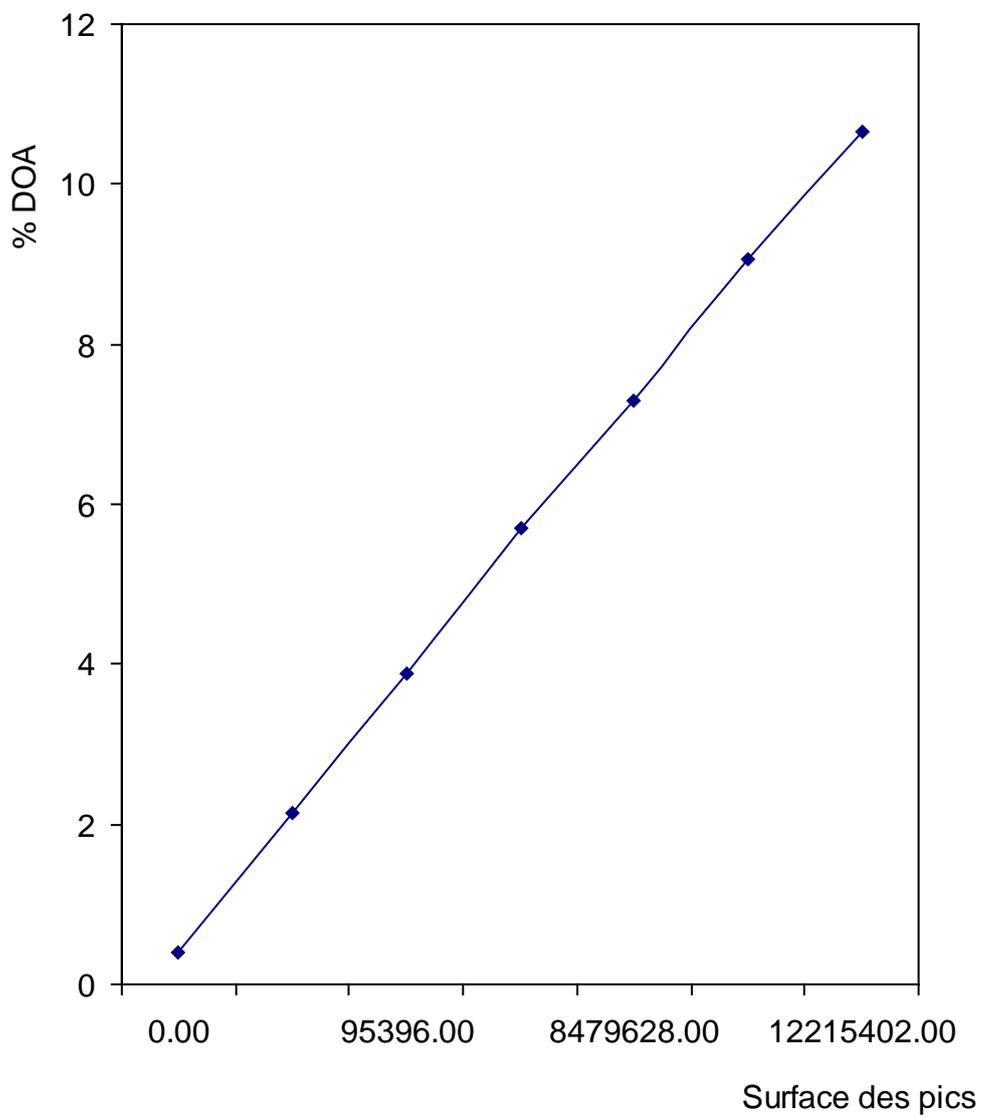


Figure V-1 Courbe d'étalonnage.

L'équation de cette courbe est de la forme :

$$Y = 8 \times 10^{-7} X - 0.0344$$

Le facteur de corrélation est $r = 0.9999$, pour le DOA.

Pour le DOP également nous avons trouvé un coefficient de corrélation de l'ordre de un.

II- RESULTATS ET DISCUSSION

Les résultats se rapportent essentiellement à l'étude des gradients de concentration et aux masses de DOP et DOA qui migrent à partir des disques de PVC (diamètre : 18mm, épaisseur : 3mm) dans l'isooctane en contact.

De tous les facteurs contrôlant le processus de transfert, la teneur initiale en plastifiant (paramètre interne) et la température de l'essai (paramètre externe) jouent un rôle très important.

Les figures V-2 et V-3 représentent les résultats des cinétiques de transfert des DOA et DOP dans l'isooctane respectivement aux températures, 20 et 40°C (influence de la température).

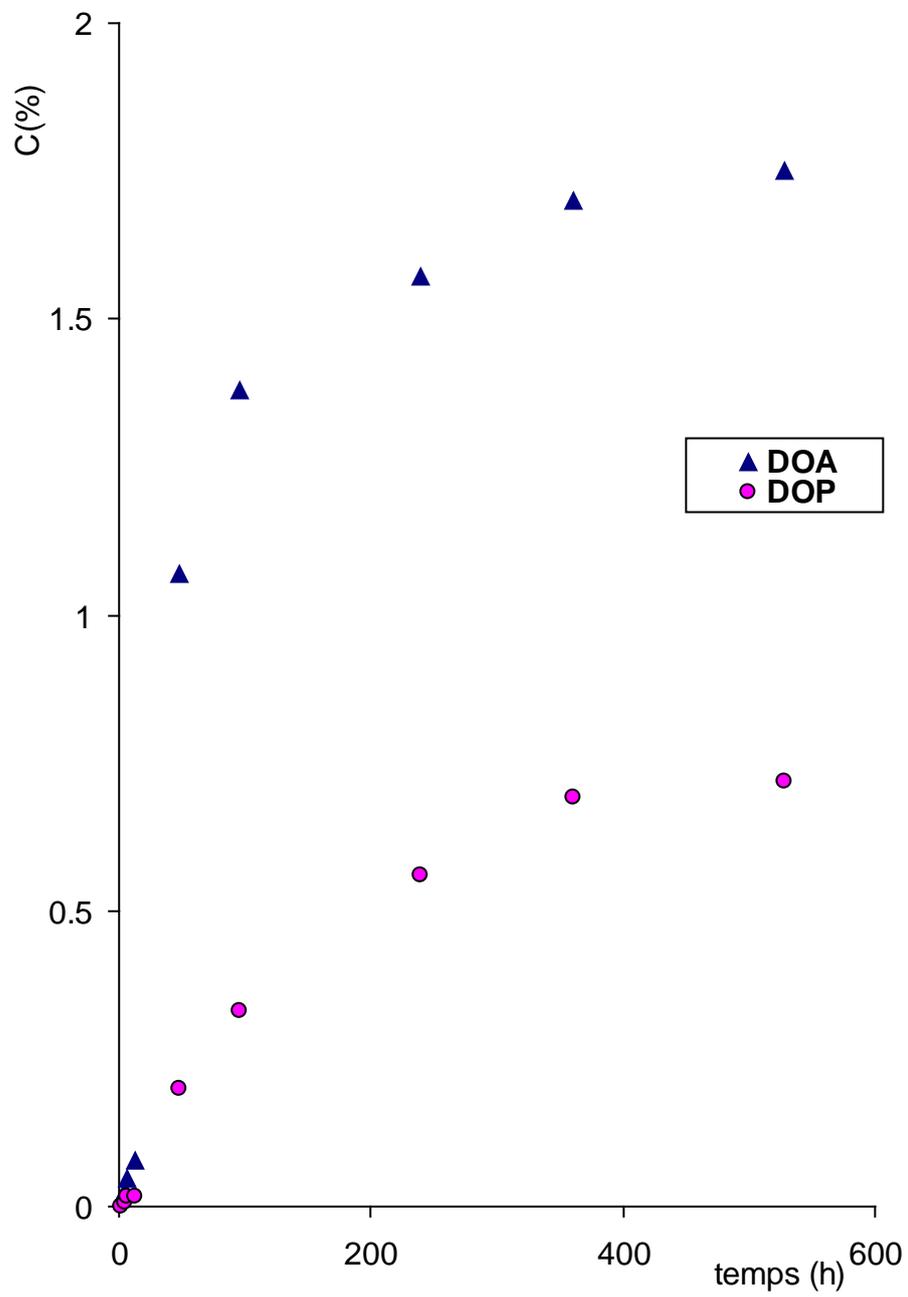


Figure V-2 Cinétique de transfert de DOA et DOP dans l'isooctane.

$C_0 = 20\%$; $T = 20^\circ\text{C}$.

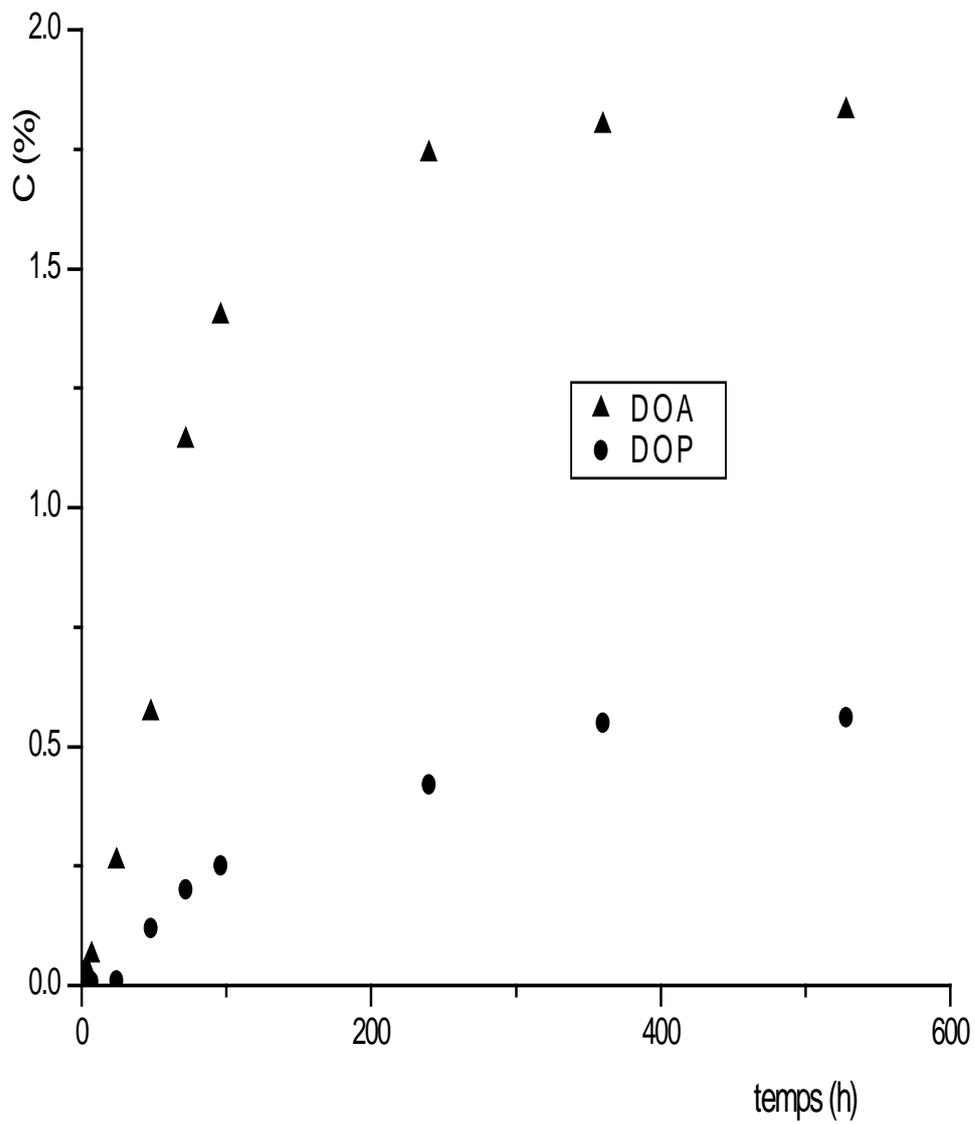


Figure V-3 Cinétique de transfert de DOA et DOP dans l'isooctane.
 $C_0 = 20\%$; $T = 40^\circ\text{C}$.

Les deux courbes tendent rapidement vers l'équilibre, et l'atteignent généralement en quelques jours.

L'élévation de la température, en favorisant le processus physique, accélère la migration du plastifiant. Le transfert se traduit à des différents temps selon deux parties :

- Dans la première où les temps sont très courts, on remarque que la migration est importante dans les deux cas, DOA et DOP.
- Dans la deuxième partie, la migration est faible, par rapport aux temps courts et les courbes de cinétique convergent rapidement vers l'équilibre.

Cependant, il est essentiel de remarquer que le plastifiant passé dans l'isooctane à l'équilibre est différent pour chacune des deux températures.

Par ailleurs, on remarque que la quantité qui a migré après 22 jours dans le cas du DOP est équivalente à celle du DOA après 2 heures seulement d'immersion, pour une même température de 20°C, ce qui nous permet de dire, que le DOA migre beaucoup plus rapidement par rapport au DOP ; la même remarque est faite pour T = 40°C.

Le coefficient de diffusion moyen est déterminé à partir de la partie linéaire de la courbe tracée en utilisant l'équation (V-1) :

$$\ln \frac{M_{\infty} - M_t}{M_{\infty}} = \ln \frac{8}{\pi^2} + \frac{D\pi^2}{4L^2} t \quad (\text{V-1})$$

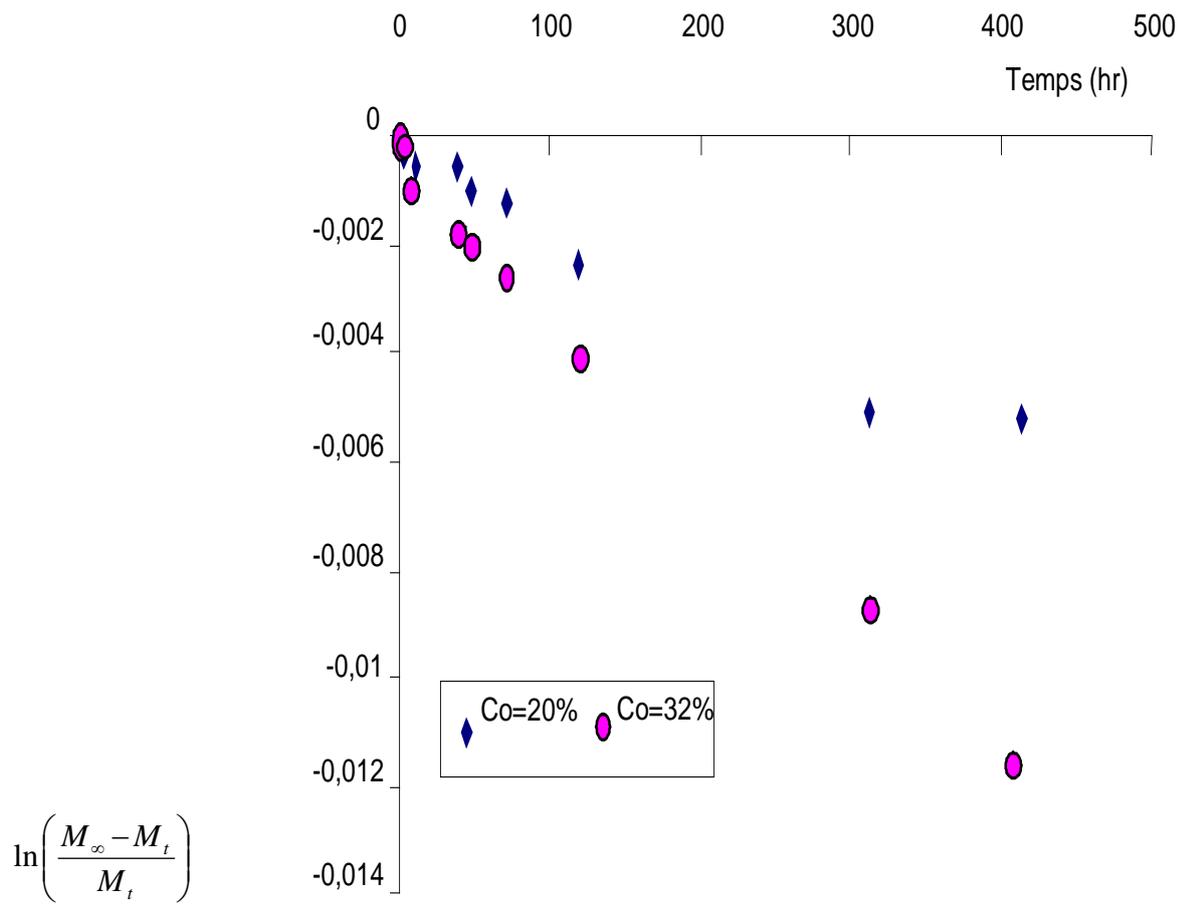
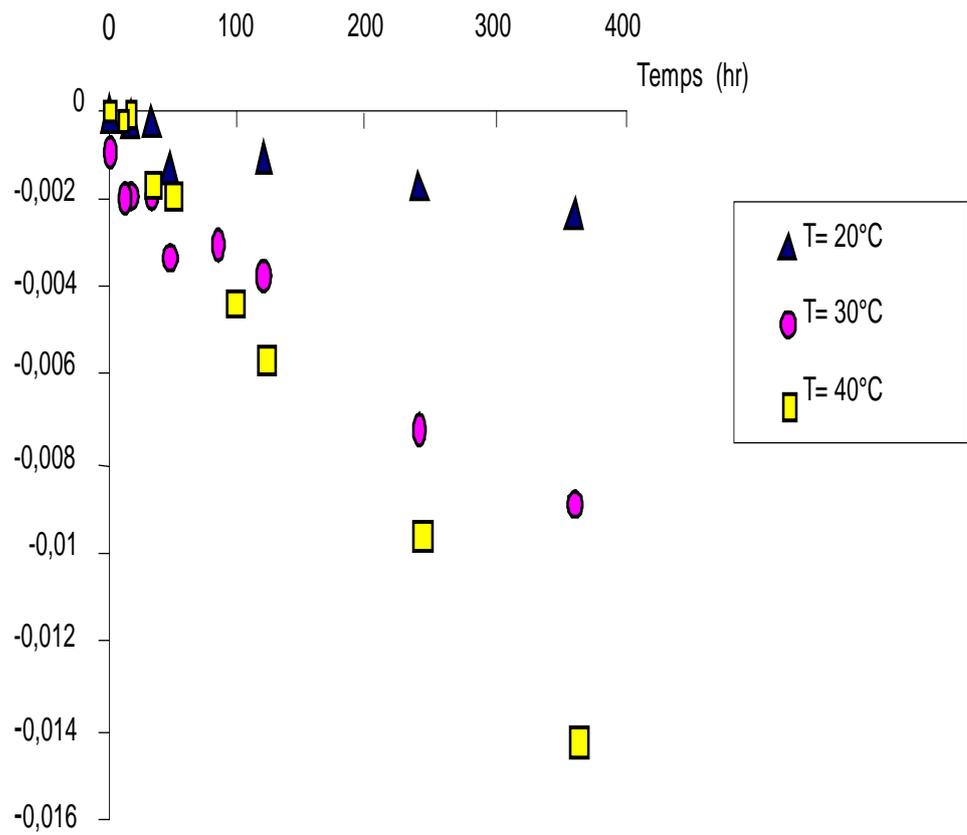
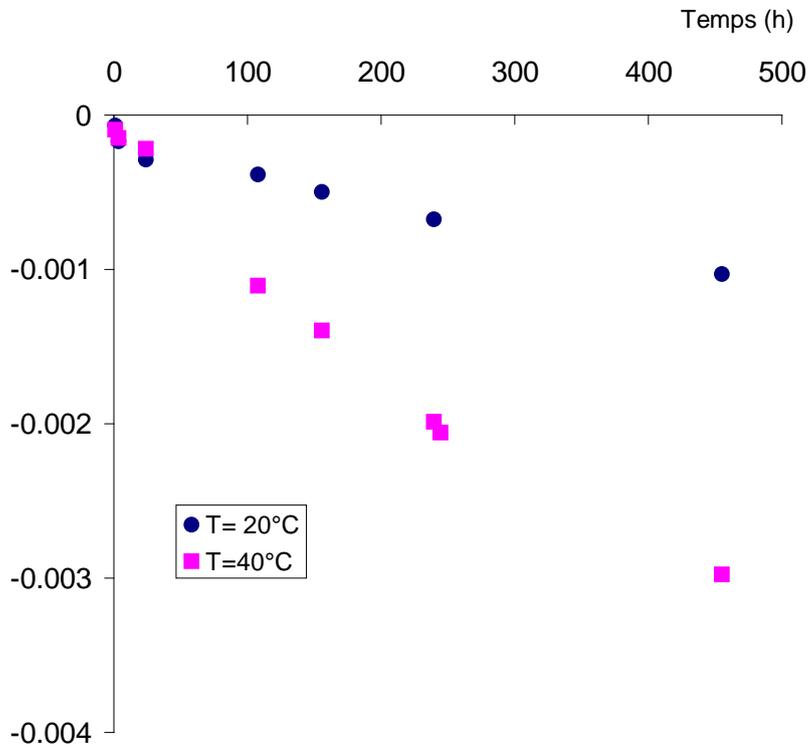


Figure V-4 Courbe $\ln\left(\frac{M_\infty - M_t}{M_t}\right)$ en fonction du temps pour le DOA à 20 et 32%.



$$\ln\left(\frac{M_\infty - M_t}{M_t}\right)$$

Figure V-5 Courbe $\ln\left(\frac{M_\infty - M_t}{M_t}\right)$ en fonction du temps pour le DOA ($C_o = 20\%$) à différentes températures.



$$\ln\left(\frac{M_\infty - M_t}{M_\infty}\right)$$

Figure V-6 Courbe de $\ln\frac{M_\infty - M_t}{M_\infty}$ en fonction du temps pour le

DOP ($C_0=20\%$) à différentes températures.

Nous obtenons bien une courbe linéaire aux temps courts et de là nous pouvons utiliser l'équation (V-1) pour déterminer les coefficients de diffusion. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans les tableaux V-1, V-2 et V-3.

Tableau V-1 Coefficients de diffusion du DOA dans l'isooctane ($C_o = 20\%$).
Influence de la température.

T (°C)	20	30	40
$10^8 \times D$ (cm ² /s)	5.4	9	27

Tableau V-2 Coefficients de diffusion du DOP dans l'isooctane ($C_o = 20\%$).
Influence de la température.

T (°C)	20	40
$10^8 \times D$ (cm ² / s)	1.8	6.3

Nous remarquons bien d'après les résultats ci-dessus que le coefficient de diffusion moyen augmente avec l'accroissement de la température. Nous constatons aussi que le DOP diffuse moins dans l'isooctane comparativement au DOA

Tableau V-3 Influence de la concentration initiale sur
le coefficient de diffusion du DOA.

C_o (%)	20	32
$10^8 \times D$ (cm ² / s)	9	27

Là également, nous constatons que la diffusion croît avec l'augmentation de la concentration initiale du plastifiant.

BIBLIOGRAPHIE

- 1- A. E. Feigenbaum, A. M. Riquet et D. Scholler, Fatty Food Simulants: Solvents to Mimic the Behavior of Fats in contact with Packaging Plastics. American Chemical Society, Chap. 7, pp. 71-81, (1999).
- 2-M. Hamdani et A. Feigenbaum, Migration from plasticized poly(vinyl-chloride) into fatty media: importance of simulant selectivity for the choice of volatile fatty simulants, Food Additives and Contaminants, 13 (1996), 717-729.
- 3-J. A. Garde, R. Catala et R. Gavara, Global and specific migration of antioxidants from polypropylene films into food simulants, Journal of Food Protection, 61 (1998), 1000-1006.
- 4-J. A. Garde, R. Catala et J. R. Hernandez, Characterizing the migration of antioxidants into fatty food simulants, Food and Additives Contaminants (in press), 2001.
- 5-R. Franz, M. Hubber, O. G. Piringer, A. P. Damant, S. M. Jickells et L. Castle, Study of functional barrier properties of multilayer recycled poly(ethylene terephthalate) bottles for soft drinks. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 44 (1996), 892-897.
- 6-I. Cooper, et P. A. Tice, Migration studies on fatty acid amide slip additives from plastics into food simulants, Food Additives and Contaminants, 12 (1995), 235-244.
- 7-M. Sarria-Vidal, J. De-La-Montana-Miguel et J. Simal-Gandara, Toward a test of overall migration from the coated recycled paperboard food contact material into fatty food, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 45 (1997), 2701-2707.
- 8-N. De-Kruijf et R. Rijk, The suitability of alternative fatty food simulants for overall migration testing under both low and high-temperature test conditions, Food Additives and Contaminants, 14 (1997), 775-789.

9-V. Ducruet, A. Riquet et A. Feigenbaum, Les liquides simulant le contact d'aliments gras avec les emballages alimentaires : interaction du PVC rigides avec des esters d'acides gras, *Revue Française des corps gras*, 39^e année, N° 11/12, Nov.-Dec. (1992), 317-324.

10-N. De-Kruijf et M. A. H. Rijk, Isooctane as fatty food stimulant: possibilities and limitation, *Food Additives and Contaminants*, Supplement I,5, 467-483, 5 (1988).

CONCLUSION GENERALE

Au cours de ce travail, nous avons d'abord passé en revue les législations nationales de plusieurs pays concernant les matériaux d'emballage, en particulier les législations allemande, hollandaise et américaine qui comportent des spécifications utiles à connaître.

Après avoir rappelé et classé les différents paramètres susceptibles d'influencer les transferts de matière entre matières plastiques et liquides, ainsi que les différents types de transport, nous avons étudié les échanges de matière entre du PVC plastifié au DOP et certains liquides, bons solvants du plastifiant, mais ne solubilisant pas le polymère.

Les résultats suivants sont à noter.

- Dans les systèmes étudiés, il existe un transfert simultané, d'une part du liquide dans le polymère et d'autre part du DOP dans le liquide.
- La migration du plastifiant est intimement liée à celle du liquide. La vitesse de transfert du DOP est d'autant plus grande que le liquide pénètre d'autant plus facilement dans le PVC.
- L'amplitude et la vitesse des transferts sont fonctions de certains paramètres physico-chimiques dont il est difficile de connaître l'incidence exacte. En effet lorsque l'on fait varier la nature du liquide, on fait varier en même temps plusieurs de ces facteurs, d'où la difficulté de quantifier leur influence.

- L'élévation de la température ne favorise pas systématiquement les vitesses de migration. C'est ce qu'on a constaté avec les systèmes PVC/ alcanes.

- Le n- heptane, préconisé par la F.D.A pour simuler les huiles de table, a un comportement assez différent de l'huile d'arachide dans ce type de processus. Les vitesses de migration ne sont pas comparables d'un liquide à l'autre, l'élévation de la température augmente l'extraction du DOP dans le cas de l'huile, alors qu'avec le n- heptane l'influence de la température dépend de la teneur initiale en plastifiant. Enfin on constate avec le n- heptane une rétrodiffusion du liquide, alors que ce n'est pas le cas avec l'huile.

- Un modèle simplifié en négligeant la pénétration de l'huile de colza, mais en adoptant une loi de variation exponentielle du coefficient de diffusion en fonction de la concentration du plastifiant, permet de retrouver à mieux que 20% les figures de migration du DOP.

- Le DOA, considéré comme plastifiant alimentaire, est proposé en remplacement du DOP. Des tests comparatifs montrent un grand écart dans le comportement de ces deux plastifiants vis-à-vis de l'iso-octane, un liquide de simulation des huiles.

Cependant, malgré les résultats positifs accumulés au cours de ce travail, il est évident qu'il reste encore beaucoup à faire pour élucider complètement les mécanismes des transferts se produisant entre matières plastiques et

liquides. En outre, la variété des matériaux qui peuvent être mis en jeu est infinie et le problème est donc loin d'être résolu globalement.