

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

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



DEPARTEMENT : GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

PROJET DE FIN D'ETUDE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME D'INGENIEUR
D'ETAT EN GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

Présenté par : M^{elle} BOUCHAKOUR KAHINA

THÈME :

ETUDE DE LA MIGRATION DU PLASTIFIANT DI-OCTYLE PHTALATE (DOP)
DANS LA SALIVE

Soutenu le : 21/06/2008 devant le jury suivant :

Président :	M ^r R.KERBACHI	Professeur à l'ENP
Examineurs :	M ^r H.GRIB	Maître de conférence à l'ENP
	M ^r A.CHERGUI	Chargé de cours à l'ENP
Promoteur :	M ^r M.O.BOUSSOUM	Doctorant à l'ENP
Co- promotrice	M ^{eme} N.BELHANECHÉ	Professeur à l'ENP

PROMOTION 2008

**Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement
ENP.10, Avenue Hassen-Badi, El Harrach, Alger**

Dédicaces

Je remercie Dieu le tout puissant de m' avoir donné le courage et la patience pour mener à bien ce modeste travail.

Je tiens à exprimer ma plus grande gratitude et ma profonde affection à mes grands parents, que j' aime tant pour leur encouragement et leur grand soutien, que dieu vous protège et vous prête longue vie.

Je remercie mes chers parents, qu' ils trouvent à travers ce mémoire tout mon respect et ma gratitude.

Un grand merci pour mes frères qui m' ont soutenu tout au long de cette année (Massinissa, Aghiles et au petit Amine que j' aime tant).

Je voudrais remercier particulièrement ma tante Mimi, pour son aide, ses encouragements et ses conseils, qu' elle puisse trouver dans ce modeste mémoire mon profond amour.

Une attention particulière est adressée à mes meilleurs amis (Yasmina, Imen, Hakima et Djalil) pour leur compréhension, leur soutien permanent, et leurs conseils, à vous tous merci.

Remerciements

Ce travail a été effectué au niveau du laboratoire des sciences et techniques de l'environnement (LSTE) du département de Génie de l'environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique (ENP) sous la direction du **Pr. N.Belhaneche**.

Je tiens à lui exprimer mes remerciements les plus respectueux pour sa gentillesse, sa disponibilité et pour ses directives judicieuses qui m'ont permis de mener à bien cette étude.

Mes vifs remerciements s'adressent à **M.O.BOUSSOUM**, pour son aide précieuse depuis mon arrivée au laboratoire ainsi que pour sa disponibilité, sa patience, ses compétences et la motivation apportée, qui ont rendu possible l'entreprise de ce travail.

Ma reconnaissance va à l'égard du **Pr. R.KERBACHI**, professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire ainsi que pour m'avoir permis d'effectuer l'analyse par spectroscopie d'absorption atomique.

Je remercie les membres du jury de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'examiner mon travail.

Je suis reconnaissante à toute personne ayant contribué à la réalisation de ce travail, particulièrement les ingénieurs et étudiants en post graduation du département du Génie de l'Environnement (Nadia, Malika, Dalila, Okba,) pour leur soutien et toute l'aide qui m'ont apportée.

Je tiens également à remercier mes amis et camarades de promotion (Hassiba, wassila, ninette, Hamza, Yacine, Raouf, Houcine, Karim, Sief et Abderahmen) pour leur sincère amitié et leur précieux soutien.

Table des matières

Liste des abréviations.....	i
Liste des figures et des schémas.....	..ii
Liste des tableaux.....	..iii
Introduction générale.....	1

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LE POLYCHLORURE DE VINYLE ET LES PLASTIFIANTS

I.1- Introduction.....	3
I.2- Préparation du PVC.....	3
I.2.1- Procédé en émulsion.....	4
I.2.2- Procédé en masse.....	4
I.2.3- Procédé en suspension.....	4
I.3- Mise en œuvre.....	4
I.4- Propriétés du PVC.....	8
I.4.1- Propriétés physicochimiques.....	8
I.4.2- Propriétés mécaniques.....	9
I.5- Applications du PVC.....	9
I.6- PVC : santé et environnement.....	10
I.7- Les plastifiants.....	10
I.7.1- Définition des plastifiants.....	10
I.7.2- Mécanismes d'action des plastifiants.....	12
I.7.3- Propriétés exigées de l'association polymère -plastifiant.....	12
I.7.4- Principaux types de plastifiants.....	13
I.7.5- Les phtalates.....	13
I.7.6- Réglementation concernant les phtalates.....	14
I.7.7- Di-octyle phtalate (DOP).....	14

CHAPITRE II : PHENOMENE DE MIGRATION

II.1- Introduction.....	16
II.2- Phénomène de migration.....	16
II.3- Processus de migration.....	17

Table des matières

II.4- Modes de transfert.....	17
II.4.1- Diffusion moléculaire.....	17
II.4.2- Diffusion turbulente.....	17
II.5- Essais de migration.....	18
II.6- Paramètres influençant la migration des additifs.....	19
II.6.1- Nature du milieu simulateur.....	19
II.6.2- Mobilité des additifs.....	19
II.6.3- Concentration initiale en plastifiant.....	19
II.6.4- Conditions opératoires.....	20
II.7- Migration du plastifiant DOP.....	20

CHAPITRE III : DESCRIPTION DES TECHNIQUES D'ANALYSES UTILISEES

III.1- Introduction.....	22
III.2- La spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier.....	22
III.3- La spectrométrie d'absorption atomique.....	24
III.4- La microscopie électronique à balayage.....	25
III.5- La chromatographie en phase gazeuse.....	27
III.6- La spectrométrie de masse.....	29
III.7- Couplage CG/SM.....	29

CHAPITRE IV : METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

IV.1- Produits utilisés.....	30
IV.1.1- Le plastifiant.....	31
IV.1.2- Milieu simulateur de salive.....	31
IV.2- Formulations réalisées et préparation.....	32
IV.3- Mode opératoire des essais de migration.....	33
IV.4- Evolution du pH.....	34
IV.5- Variation de masse.....	34
IV.6- Variation du taux d'humidité.....	35
IV.7- Analyses spectroscopiques.....	35
IV.7.1- Spectrométrie d'absorption atomique (SAA).....	35
IV.7.2- Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (IRTF).....	36

Table des matières

IV.7.3- Microscopie électronique à balayage (MEB).....	37
IV.7.4- Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse...	37

CHAPITRE V : RESULTATS ET INTERPRETATIONS

V.1- Introduction.....	40
V.2- Etude de l'évolution du pH.....	40
V.3- Etude de la variation du taux d'humidité.....	42
V.3.1- Effet de l'agitation.....	42
V.3.2- Effet de la teneur initiale en plastifiant.....	43
V.4- Etude de la variation de masse.....	45
V.4.1- Effet de l'agitation.....	45
V.4.2- Effet de la teneur initiale en plastifiant.....	46
V.4.3- Estimation des taux de migration globale.....	48
V.5- Analyse de la morphologie.....	48
V.6- Analyse par spectrométrie d'absorption atomique.....	51
V.6.1- Détermination de la teneur en métaux des additifs et du milieu simulateur.....	51
V.6.2- Détermination de la teneur en métaux dans les deux formulations utilisées lors des essais de migration.....	51
V.7- Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	53
V.7.1- Identification des additifs à partir des films de PVC.....	53
V.7.2- Analyse des films de PVC en contact avec le milieu simulateur.....	55
V.7.3- Etude du phénomène de migration spécifique à partir des éprouvettes ayant été en contact avec la salive.....	57
V.7.3.1- Estimation semi quantitative de la migration du DOP.....	57
V.7.3.2- Estimation semi quantitative de la migration des autres additifs.....	59
V.8- Application de la CG/SM à l'étude de la migration spécifique.....	61
V.8.1- Etude qualitative du DOP.....	61
V.8.2- Etude quantitative du DOP.....	63
Conclusion générale.....	64

Références bibliographiques

Annexe

AA : Avec agitation

CEE : Commission des communautés européennes

CG/SM : Chromatographie phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

CVM : Chlorure de vinyle monomère

DBP : Dibutyle phtalate

DEHP : Di-(-2-éthylehexyle)phtalate

DIDP : Diisodécyle phtalate

DINP : Diisononyle phtalate

DOP : Di-octyle phtalate

F15 : Formulation à 15 % en DOP

F45 : Formulation à 45 % en DOP

HTE : Huile de tournesol époxydée

I : Intensité de la lumière transmise

I₀ : Intensité de la lumière incidente

IRTF : Spectroscopie IR à transformée de Fourier

MEB : microscope à balayage électronique

mg : Milligramme

ml : Millilitre

SA : Sans agitation

PVC : Polychlorure de vinyle

SAA : Spectrométrie d'absorption atomique

THF : Tétrahydrofurane

UE : Union européenne

Schéma I.1 : Polymérisation du chlorure de vinyle monomère (CVM).....	3
Schéma I.2 : Mécanisme de la plastification.....	11
Schéma I.3 : Structure chimique des phtalates.....	13
Schéma I.4 : Structure chimique du DOP.....	14
Schéma II.1 : Migration spécifique et migration globale.....	17
Figure III.1 : schéma d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier.....	23
Figure III.2 : Schéma de base d'un appareil de spectrométrie d'absorption atomique....	25
Figure III.3 : Schéma de base d'un microscope électronique à balayage.....	26
Figure III.4 : Schéma d'un appareil de chromatographie en phase gazeuse.....	28
Figure III.5 : Schéma d'un appareil de couplage CG/SM.....	29
Figure IV.1 : Schéma représentatif d'une cellule de migration spécifique.....	33
Figure IV.2 : Installation expérimentale des essais de migration.....	34
Figure IV.3 : Schéma d'un appareil de SOXHLET.....	38
Figure V.1 : Influence de l'agitation et la teneur initiale en plastifiant sur l'évolution du pH en fonction du temps de contact, dans le cas des deux formulations à 37°C.....	41
Figure V.2 : Influence de l'agitation sur le taux d'humidité des éprouvettes plastifiées en contact avec la salive à 37° C.....	42
Figure V.3 : Influence de l'agitation sur le taux d'humidité des éprouvettes semi rigides en contact avec la salive à 37° C.....	43
Figure V.4 : Influence de la concentration initiale en plastifiant sur la variation du taux d'humidité des éprouvettes en contact avec la salive à 37° C (sans agitation).....	44

- Figure V.5 :** Influence de la concentration initiale en plastifiant sur la variation du taux d'humidité des éprouvettes en contact avec la salive à 37° C (avec agitation).....44
- Figure V.6 :** Effet de l'agitation sur la variation de masse des éprouvettes plastifiées en contact avec la salive à 37° C.....45
- Figure V.7 :** Effet de l'agitation sur la variation de masse des éprouvettes semi rigides en contact avec la salive à 37° C.....46
- Figure V.8 :** Effet de la concentration initiale en plastifiant sur le taux de variation de masse des éprouvettes des deux formulations en contact avec la salive à 37° C47
- Figure V.9 :** Analyse par microscope électronique à balayage des éprouvettes de PVC plastifiées à 15 % ayant été au contact de la salive avec agitation.....49
- Figure V.10 :** Analyse par microscope électronique à balayage des éprouvettes de PVC plastifiées à 45 % ayant été au contact de la salive avec agitation.....50
- Figure V.11 :** Spectres infra rouge de la résine de PVC et des formulations F15 et F45.....54
- Figure V.12 :** Spectres infra rouge des éprouvettes de PVC de la formulation F45 ayant été en contact avec la salive pendant différents temps sans agitation.....55
- Figure V.13 :** Spectres infra rouge des éprouvettes de PVC de la formulation F45 ayant été en contact avec la salive pendant différents temps avec agitation.....56
- Figure V.14 :** Spectres infra rouge des éprouvettes de PVC de la formulation F15 ayant été en contact avec la salive pendant différents temps sans agitation.....56

Figure V.15 : Spectres infra rouge des éprouvettes de PVC de la formulation F15 ayant été en contact avec la salive pendant différents temps avec agitation.....	57
Figure V.16 : Variation du rapport d'absorbance A1723/ A1427 en fonction du temps de contact avec le milieu simulateur dans le cas de la formulation F45.....	58
Figure V.17 : Variation du rapport d'absorbance A1723/ A1427 en fonction du temps de contact avec la salive dans le cas de la formulation F15.....	59
Figure V.18 : Produit d'extraction de l'éprouvette de PVC témoin de F45.....	61
Figure V.19 : Décomposition du DOP.....	62

Tableau I.1 : Principaux additifs du PVC.....	7
Tableau I.2 : Les marchés du PVC dans le monde.....	9
Tableau I.3 :Structure et utilisation des principaux phtalates.....	13
Tableau I.4 : Caractéristiques physico-chimiques du DOP.....	15
Tableau II.1 : Liquides simulateurs utilisés dans les essais de migration.....	18
Tableau II.2 : Etude toxicologique pour l'admission d'une nouvelle substance en liste positive de la CEE.....	19
Tableau II.3 : Valeurs de migration de six phtalates dans la salive selon les travaux de la CSTEE.....	21
Tableau IV.1 : Produits chimiques utilisés.....	30
Tableau IV.2 : Caractéristiques du plastifiant (DOP) utilisé.....	31
Tableau IV.3 : Composition de la salive synthétique.....	31
Tableau IV.4 : Composition des formulations réalisées.....	32
Tableau IV.5 : Gammes de concentrations des solutions étalons.....	36
Tableau IV.6 : Conditions opératoires pour l'analyse CG/SM	39
Tableau V.1 : Valeurs des migrations globales en mg/dm ²	48
Tableau V.2 : Teneur en métaux des additifs utilisés et du milieu simulateur.....	51
Tableau V.3 : Teneur des métaux lourds dans le cas de la formulation F45.....	52
Tableau V.4 : Teneur des métaux lourds dans le cas de la formulation F15.....	52
Tableau V.5 : Bandes caractéristiques des additifs utilisés dans les formulations F15 et F45.....	54
Tableau V.6 : Evaluation du rapport A1460/A1427.	59
Tableau V.7 : Evaluation du rapport A1539/A1427.....	60
Tableau V.8 : Evaluation du rapport A1578/A1427.....	60
Tableau V.9 : Taux des additifs extraits à partir des formulations.....	63

Introduction générale

Le PVC est un matériau thermoplastique très utilisé dans le monde, dans des secteurs aussi variés que : l'agroalimentaire, l'industrie pharmaceutique, le bâtiment et les jouets pour enfants. Afin d'améliorer ses propriétés (mécaniques, physiques et chimiques), sa résistance au vieillissement mais aussi de faciliter sa transformation, il est nécessaire de lui ajouter des additifs : plastifiants, anti-UV, lubrifiants..., malheureusement ces additifs ont tendance à s'échapper de la matrice du polymère soit par évaporation, soit par extraction liquide ou par diffusion dans un autre solide. De plus si le PVC est en contact avec un liquide, ce dernier peut pénétrer dans la matrice et modifier ses propriétés [1,2].

Près de 10 % [3] des jouets pour enfants sont fabriqués en PVC plastifié ; les plastifiants les plus utilisés sont les phtalates. Les bébés et les jeunes enfants mordent et lèchent les jouets mis à leur disposition. Ils subissent ainsi un contact direct et sont soumis à une exposition plus au moins prolongée aux divers constituants du plastique. L'exposition est donc plus importante et chronique chez les enfants comparativement aux adultes du fait qu'ils soient dans une phase importante de leur croissance [3].

Au cours de ces dernières années, une attention particulière a été accordée aux jouets à base de PVC plastifié. Les recherches effectuées dans ce sens ont permis de mettre en évidence que [3,4] :

- Les jouets en PVC souples contiennent des quantités importantes de phtalates ;
- Les bébés et les jeunes enfants sucent et mâchouillent leurs jouets de sorte que les phtalates se dissolvent et s'en échappent pour se retrouver dans la salive de l'enfant, l'exposant ainsi aux risques éventuels de ces derniers ;
- Certains phtalates peuvent provoquer des dommages rénaux et hépatiques et des cancers chez les animaux de laboratoire ; il s'agit d'effets reliés à l'exposition, cependant aucun de ces effets n'a été observé chez les enfants.

Par contre, ce que est ignoré :

- Les quantités précises de plastifiants migrants. On ne dispose pas du même niveau d'information pour chacun ; certains ayant été très étudiés comme le (2-di ethylhexyle phtalate : DEHP) ou le (di-isononyl phtalate : DINP), d'autres moins ;
- La durée d'exposition précise des enfants aux plastifiants (le temps que les enfants passent à sucer doit être évalué en profondeur) ;
- La nature précise des dommages causés aux enfants exposés au PVC souple.

Notre travail s'inscrit dans l'optique de mettre en évidence la migration du plastifiant Di-octyle phtalate (DOP) contenu initialement dans le polychlorure de vinyle (PVC) stabilisé à l'huile de tournesol époxydée dans la salive synthétique, d'étudier les facteurs favorisant ce processus et de quantifier la substance migrante.

L'huile de tournesol époxydée (HTE) a été obtenue par époxydation de l'huile de tournesol commerciale ; cette réaction d'époxydation a été mise au point dans le cadre d'un projet de recherche faisant partie des programmes nationaux de recherche (PNR). Son principal objectif est l'obtention d'un additif (stabilisant thermique) non toxique, renouvelable, biodégradable à partir d'une matière première locale qui est l'huile de tournesol. Cet additif est destiné à l'industrie des matières plastiques [5].

Dans le cadre de ce travail, deux formulations à des taux de plastifiants différents (15 % et 45 % de DOP) ont été réalisées. Des essais de migration dans la salive synthétique avec et sans agitation à 37 °C ont été effectués.

Les échantillons utilisés sont des éprouvettes de dimensions (5×2) cm immergés dans la salive synthétique. Les cinétiques de migration ont été suivies pendant des durées déterminées (1, 3 et 6) heures.

Le phénomène de migration est analysé en se basant sur une étude préliminaire basée sur la variation de masse des éprouvettes de PVC en contact avec le milieu simulateur, la variation du pH et du taux d'humidité en fonction du temps de contact ainsi qu'à l'aide des techniques physico-chimiques d'analyses à savoir : l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la spectrométrie d'absorption atomique (SAA), la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM). Enfin la caractérisation de la morphologie des éprouvettes a été réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB).

Le présent mémoire s'articule autour de deux grandes parties :

La première partie consiste en une étude bibliographique qui se compose de trois chapitres. Le premier traite du polychlorure de vinyle et les plastifiants, le deuxième est basé sur le phénomène de migration et le troisième décrit les différentes techniques expérimentales utilisées.

Dans la seconde partie, la méthodologie expérimentale est présentée suivie par la présentation des résultats obtenus et de leur interprétation. Enfin une conclusion générale est donnée.

**Chapitre I. Généralités sur le polychlorure de vinyle et
les plastifiants**

I.1 INTRODUCTION :

Nous nous intéresserons dans la première partie de ce chapitre au polychlorure de vinyle « PVC » qui actuellement occupe une place importante dans l'industrie des matières plastiques, la seconde est consacrée à l'étude des plastifiants qui sont des additifs incorporés à la résine de PVC dont le rôle est de contribuer à donner au plastique final les qualités requises pour son usinage ouvrant ainsi de nouveaux champs d'applications industrielles.

I.2 PREPARATION DU PVC :

Le PVC est une matière thermoplastique de synthèse constituée de chlore (à 57 % en poids) et d'éthylène (à 43 %). Ce dernier est composé de carbone et d'hydrogène issus du pétrole. Le chlore quant à lui, est obtenu par électrolyse du sel (chlorure de sodium : NaCl).

Par réaction entre le chlore et l'éthylène, on obtient le monomère chlorure de vinyle (CVM) qui, par polymérisation, donne le polychlorure de vinyle (PVC). La polymérisation est la réaction chimique par laquelle les molécules s'additionnent successivement les unes aux autres pour former une chaîne macromoléculaire de grande longueur. Le schéma I.1 décrit le processus de polymérisation [6].

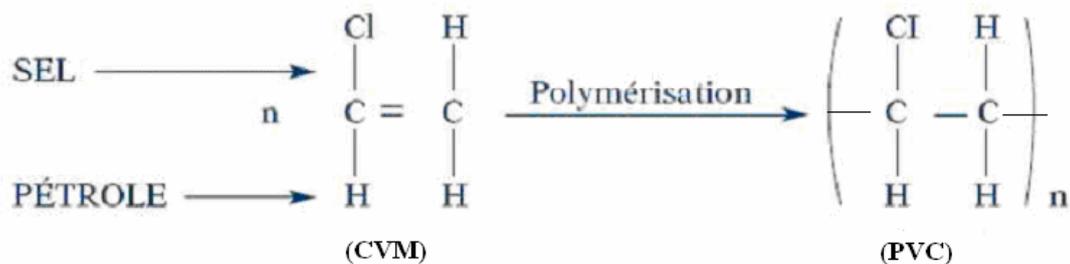


Schéma I.1 : Polymérisation du chlorure de vinyle monomère (CVM) [6].

Actuellement, il existe plusieurs procédés industriels de polymérisation du PVC:

- Procédé en émulsion (à 80 %) ;
- Procédé en masse (à 10 %) ;
- Procédé en suspension (à 10 %) [7].

I.2.1 Procédé en émulsion :

La réaction a lieu dans un milieu aqueux où le monomère est maintenu en émulsion à l'aide d'agents tensioactifs. La polymérisation est réalisée au moyen d'initiateurs solubles dans l'eau. Après séchage de l'émulsion, on obtient des grains de PVC ayant la forme de sphères de faible diamètre (10 à 100 μm) [7].

I.2.2 Procédé en masse :

Il consiste à polymériser le monomère (CVM) en l'absence totale d'eau et d'agents dispersants. Un initiateur est ajouté au chlorure de vinyle monomère. Le PVC, insoluble dans son monomère, précipite dans le milieu réactionnel au fur et à mesure de sa formation. La difficulté de cette méthode réside dans le fait que cette réaction est très exothermique et qu'il faille évacuer la chaleur dégagée afin d'éviter la formation de points chauds au sein du milieu réactionnel. Néanmoins le PVC ainsi fabriqué présente une structure avantageuse pour la mise en œuvre [8].

I.2.3 Procédé en suspension :

Le monomère est dispersé en de fines gouttelettes dans l'eau, la réaction de polymérisation est activée par des amorceurs solubles dans le monomère. En fin de réaction, on obtient des grains de PVC de diamètre moyen (environ 120 à 150 μm).

Après récupération du monomère non transformé, le PVC est séparé de l'eau, par essorage ou décantation, puis séché et tamisé [9].

I.3 MISE EN OEUVRE :

Le PVC doit sa polyvalence aux propriétés avantageuses du polymère ; ces propriétés peuvent être modifiées en faisant varier les conditions de production et par adjonction de substances diverses appelées additifs qui, incorporés en faible concentration à la résine de PVC, permettent de modifier les propriétés : physiques, chimiques ou électriques de la résine, à faciliter sa mise en œuvre ou à abaisser le prix de revient [10,11].

Cet ensemble donne naissance à une composition vinylique appelée « compound », son homogénéisation est réalisée au cours d'un traitement mécanique ou thermomécanique qui permet de fabriquer des mélanges prêts à l'emploi se présentant sous forme : de poudres sèches, granulés ou pâtes plus au moins visqueuses [11].

La part des additifs varie entre 10 et 25 % en poids par rapport à la résine pour les produits rigides et peut atteindre près de 50 % pour les produits souples [12], les additifs associés au PVC sont :

- Stabilisants :

Sous l'action de la lumière, de l'oxygène de l'air et de la chaleur, le PVC peut subir certaines dégradations. Pour limiter ces attaques, on a recours à des stabilisants et antioxydants. Leur rôle est de ralentir, retarder ou inhiber le processus d'altération. Ils sont incorporés à des taux de 1 à 8 % [13].

- Plastifiants :

Ils se présentent généralement sous forme de liquides. Ce sont des produits organiques de haut point d'ébullition qui, incorporés aux polymères, détruisent partiellement les interactions entre chaînes responsables de la cohésion mécanique et contribuent à changer les propriétés du PVC qui devient mou, souple et tenace alors qu'il était rigide, cassant et vitreux. La proportion de plastifiant ajoutée à la résine de PVC est comprise entre 15 et 50 % [14].

- Lubrifiants :

La mise en œuvre du PVC à température élevée fait intervenir des forces de frottement entre le polymère et les parois métalliques des machines de transformation et entre les grains ou les macromolécules du polymère lui-même.

Le rôle du lubrifiant est donc d'assurer une lubrification externe et interne, les plus utilisés actuellement sont : les cires organiques, les alcools gras, les esters, les acides gras et les sels métalliques. Ils sont ajoutés à la résine à des doses variables de (1 à 5 %) [15].

- Charges :

Ce sont des substances inertes, minérales qui sont ajoutées à la résine, n'établissant pas de liaisons chimiques avec celle-ci et qui ont pour rôle de modifier certaines propriétés (mécaniques, électriques, thermiques), améliorer l'aspect de surface, ils servent souvent à abaisser le prix de la matière. Ils sont ajoutés en proportion variant de 5 à 60 % [16].

- Pigments et colorants :

Les pigments sont additionnés au PVC à des concentrations de 0.1 à 4 %, en général, ils permettent d'obtenir une gamme de coloris très étendue. Contrairement aux colorants, les pigments sont insolubles dans le polymère et se retrouvent sous forme de suspension dans le produit fini [17].

- Ignifugeants :

Des substances ignifugeantes sont ajoutées au PVC car l'adjonction de plastifiant augmente son inflammabilité. Les ignifugeants ne peuvent pas empêcher le PVC de brûler mais ils peuvent retarder sensiblement sa combustion, pour cela on utilise des composés phosphorés, halogénés, des oxydes et des hydrates d'aluminium [18].

Pour répondre à des exigences particulières, on peut incorporer au PVC des produits tels que : des antichoc destinés à améliorer la résistance aux chocs du PVC, en particulier à basse température, fongicides pour protéger le PVC contre les agressions de micro-organismes, les antistatiques qui permettent d'éviter l'accumulation de charges électriques à la surface du polymère. La nature et la composition des principaux additifs du PVC sont données dans le tableau I.1.

Tableau I.1 : Principaux additifs du PVC [6,9].

Types d'additifs	Effets	Nature
Renforts	Accroître la résistance mécanique	Fibres de verre Fibres de carbone
Charges	-Diminuer le prix de revient -Affecter une propriété particulière : -Résistance à la chaleur -Résistance aux chocs et à l'abrasion -Résistance chimique	Craie, Ca CO ₃ Farine de bois Kaolin, mica, silice Cellulose Farine de bois, graphite
Plastifiants	Donner de la souplesse et réduire la fragilité	Phtalates, phosphates, adipates, sebaçates, stéarates
Stabilisants : anti UV Anti chaleur	Résister au vieillissement sous l'effet de la chaleur et des UV	Sels de plomb, de Ba, Ca, Sn, stéarates, huile de soja époxydée
Stabilisants : anti oxydants	Lutter contre l'oxydation	Amines aromatiques Dérivés phénoliques
Colorants	Conférer un bel aspect	Pigments minéraux et organiques Oxydes métalliques
Lubrifiants	Faciliter la mise en œuvre du polymère	Dérives d'alcools, esters d'acides gras

I.4 PROPRIETES DU PVC :

Le PVC est un matériau de choix pour ses nombreuses caractéristiques parmi lesquelles on peut citer :

I.4.1 Propriétés physico-chimiques :

- La masse volumique du PVC varie en moyenne entre 1,0 et 2,0 g/cm³ à température ambiante (1,4 g/cm³ pour les mélanges non plastifiés et 1,3 g/cm³ pour les mélanges souples) ;
- La valeur de l'indice de viscosité pour les résines de PVC les plus commercialisées varie entre 60 et 70 K (ou K-wert) [9] ;
- Le PVC rigide, ignifuge par constitution et son comportement au feu limite les risques d'incendies, les compositions plastifiées ont un comportement au feu différent ;
- En raison de la forte énergie de liaison entre le carbone et le chlore dans le PVC, ce dernier présente une grande résistance à la dégradation thermique, mais les défauts de structure formés pendant la polymérisation le rendent parfois instable ;
- Le PVC a une résistance exceptionnelle à l'ozone, il possède une résistance moyenne aux hydrocarbures aliphatiques, aux acides et aux bases, il résiste au fluage à température élevée, mais il est fragile aux basses températures ;
- Le PVC résiste bien aux agents chimiques inorganiques, il est soluble dans les cétones, le cyclohexane et le dichloroéthylène ;
- Le PVC présente une bonne résistance photochimique qui peut être encore améliorée par l'addition d'agents de protection anti UV [19].

1.4.2 Propriétés mécaniques :

- La dureté du PVC varie selon la teneur initiale en plastifiant , elle est entre 40 et 80 unité shore A, pour les mélanges plastifiés et 30 à 80 unité shore D pour des mélanges peu ou non plastifiés [9] ;
- Le PVC a une bonne résistance à la traction : 5.5 à 6 N/mm² ;
- L'allongement à la rupture est généralement de l'ordre de 100 % pour les produits non plastifiés et de 200 à 400 % pour les compositions plastifiées ;
- Les propriétés mécaniques sont fortement dépendantes de la température. Au dessus de 140 à 150 °C, le PVC perd toutes ses propriétés mécaniques [19].

I.5 APPLICATIONS DU PVC:

Le PVC est aujourd'hui présent dans tous les domaines de notre vie quotidienne, sous de multiples formes, en fonction des utilisations recherchées.

La diversité de ses propriétés et son aptitude à répondre favorablement à plusieurs exigences, font qu'en 2004 ce matériau représentait 14 % en tonnage de la production mondiale soit une consommation de 28 millions de tonnes, il se place au deuxième rang après le polyéthylène. Hors emballages, cette consommation augmente en moyenne de 1 à 3 % par an et se répartit en 2/3 d'applications rigides et 1/3 d'applications souples [20]. Associé aux grandes innovations technologiques du XX^e siècle telles que la carte à puce, le conditionnement technique des produits pharmaceutiques (sang, sérum, etc.), le PVC atteste de sa haute fiabilité et s'impose comme le matériau de demain [9]. Le tableau I.2 illustre la distribution du PVC dans les différents secteurs

Tableau I.2 : Les marchés du PVC dans le monde [9].

Utilisation/ application	Proportion
Construction	60
Emballage	11
Santé et biens de consommation	10
Industrie électrique	9
Agriculture	5
Transports	3
autres	2

I.6 PVC : SANTE ET ENVIRONNEMENT

Le PVC est inerte et non toxique, par contre le chlorure de vinyle monomère et les additifs à base de plomb et de cadmium et les phtalates s'avèrent être toxiques. Chaque type d'additif a sa propre action sur le corps humain. Des travaux ont montré que certains dérivés organiques d'étain qui sont des stabilisants renfermant plusieurs liaisons étain-soufre sont présents à l'état de traces dans le système nerveux [21].

Cependant l'impact du PVC sur l'environnement a suscité beaucoup d'interrogations compte tenu de sa non biodégradabilité. C'est pour cela qu'une attention a été portée sur sa destruction, certaines solutions ont été adoptées comme : l'incinération avec récupération de chaleur et le recyclage thermomécanique, le chauffage pour la récupération des produits (emballages perdus), les choix à faire dépendent évidemment des aspects économiques, technologiques, écologiques et énergétiques afin de rechercher les voies les plus raisonnables pour atteindre les objectifs visés [10].

I.7 LES PLASTIFIANTS :

De tous les additifs énoncés dans la première partie de ce chapitre, nous nous intéresserons au di-octyle phtalate, plastifiant appartenant à la famille des phtalates. Pour se faire nous allons préalablement définir les plastifiants, expliquer leur mode d'action et énoncer leurs différents types.

I.7.1 Définition des plastifiants :

Selon la norme ISO 472, le plastifiant est « *une substance de volatilité faible ou négligeable, destinée à abaisser son intervalle de ramollissement, faciliter sa mise en œuvre et augmenter sa flexibilité ou son extensibilité* » [22].

I.7.2 Mécanismes d'action des plastifiants :

Certaines théories ont été proposées pour expliquer les mécanismes de l'action des plastifiants, parmi lesquelles on peut citer [23] :

- La théorie des gels : postule que la rigidité d'un polymère provient d'une structure tridimensionnelle, le plastifiant brise un certain nombre d'interactions intermoléculaires en masquant les centres de forces attractives et en solvatant les chaînes de polymères en ces points.
- La théorie de la lubrification : postule que le plastifiant, par insertion entre deux chaînes de polymères, réduit les interactions intermoléculaires.
- La théorie du volume libre : explicite le fait que le volume d'un cristal réel inclut des trous permettant des mouvements limités de la structure maillée. La plastification consiste alors à augmenter le volume libre en agissant sur les différentes sources :
 - a) augmenter le nombre de chaînes ;
 - b) augmenter la longueur des chaînes latérales par réaction avec le plastifiant (plastification interne) ;
 - c) faciliter le mouvement des chaînes principales en introduisant des segments de faibles empêchements stériques (plastification interne) ;
 - d) insérant entre les chaînes du polymère un composé ayant une bonne affinité pour elles.

Le schéma I.2 illustre le mécanisme de la plastification.

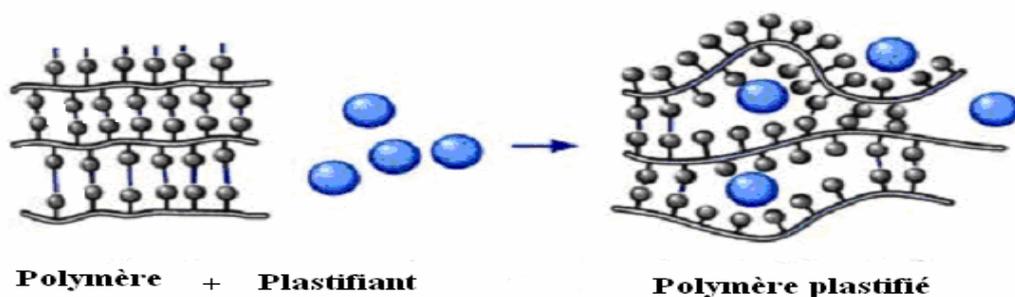


Schéma I.2 mécanisme de la plastification [14].

I.7.3 Propriétés exigées de l'association polymère - plastifiant:

Un plastifiant est jugé à ses qualités, essentiellement en fonction de l'usage que l'on veut faire du plastique dans lequel il est incorporé, dans tous les cas, les propriétés suivantes sont indispensables [22] :

- Excellente compatibilité plastifiant- polymère ;
- Action plastifiante efficace ;
- Permanence raisonnable de façon à maintenir les propriétés désirées pendant la durée de vie du produit ;
- Stabilité suffisante (thermique, oxydative,UV,...) pour assurer, d'une part, une mise en œuvre sans décomposition notable du plastifiant et, d'autre part, la longévité souhaitée pour le produit plastifié ;
- Un bon plastifiant ne doit pas se volatiliser, exsuder ou migrer du polymère l'incorporant ;
- Performances électriques (résistance d'isolement) ;
- Facilité de mise en œuvre ;
- Faible odeur ; non toxicité

Cependant il est évident qu'un composé chimique idéal qui réunirait toutes ces qualités n'existe pas, et qu'en conséquence il n'y a pas un seul mais plusieurs plastifiants catégorisés dans des familles de plastifiants bien distinctes [22].

I.7.4 Principaux types de plastifiant :

Selon leur compatibilité avec le polychlorure de vinyle, les plastifiants sont divisés en deux classes [18,22] :

- les plastifiants primaires ;
- les plastifiants secondaires.

Les plastifiants secondaires ou extendeurs, sont des produits qui, lorsqu'ils sont employés seuls, conduisent à des polymères plastifiés ayant de mauvaises performances. Leur principal inconvénient est une mauvaise compatibilité avec le polymère qui se traduit par un phénomène d'exsudation, cela peut être corrigé par l'addition d'un plastifiant primaire qui augmente la compatibilité du plastifiant secondaire.

I.7.5 Les phtalates :

Les phtalates forment la famille de plastifiants primaires la plus utilisée pour assouplir le PVC. En effet, 93 % des plastifiants utilisés dans le monde sont des phtalates, soit une production mondiale de trois millions de tonnes par an. Ce sont des esters dérivés de l'acide phtalique et d'alcools à chaînes plus au moins ramifiées, pouvant aller de C₁ à C₁₃. Leur structure chimique est donnée dans le schéma I.3 [24].

Les phtalates les plus importants sont : le DBP, BBP, DnOP, DINP, DIDP et le DEHP et sont donnés dans le tableau I.3.

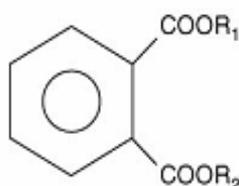


Schéma I.3 : Structure chimique des phtalates [24].

Tableau I. 3 : Structure et utilisation des principaux phtalates [22,24].

Phtalate de....	R ₁	R ₂	Exemples d'utilisations
Di-n-butyle (DBP)	(CH ₂) ₃ CH ₃	(CH ₂) ₃ CH ₃	Fixatif pour cheveux, vernis à ongle....etc.
Butylebenzyl (BBP)	(CH ₂) ₃ CH ₃	CH ₂ -(C ₆ H ₅)	Adhésifs et colles
Di-octyle (DOP)	(CH ₂) ₇ CH ₃	(CH ₂) ₇ CH ₃	Produits flexibles à base de plastiques
Di-isononyle (DINP)	C _x H _{2x+1} x variant de 8 à 10	C _x H _{2x+1} x variant de 8 à 10	Jouets pour enfants, matériaux d'emballages gants
Di-isodecyle (DIDP)	C _x H _{2x+1} x variant de 9 à 11	C _x H _{2x+1} x variant de 9 à 11	Tuyaux, câbles électriques, fenêtres
Di-(2 éthylehexyle) (DEHP)	CH ₂ CH(C ₂ H ₅)(CH ₂) ₃ CH ₃	CH ₂ CH(C ₂ H ₅)(CH ₂) ₃ CH ₃	Produits flexibles en PVC, articles pour enfants

I.7.6 Réglementation concernant les phtalates :

- Les jouets qui peuvent être mis en bouche par les enfants ne doivent pas contenir plus de 0,1 pour cent en masse (valeur limite cumulative) des esters de phtalate suivants : di-isononyl phtalate (DINP), di-isodecyl phtalate (DIDP) et di-n-butyle phtalate (DBP) [24].
- Depuis 1997, l'union européenne (UE) a adopté une décision prévoyant l'interdiction de l'utilisation de deux phtalates (DEHP et DBP) dans les jouets et articles de puériculture destinés à être portés dans la bouche par des enfants de moins de trois ans [24].
- Depuis 2001, le DEHP fait l'objet d'une interdiction d'emploi dans les produits de cosmétiques. En 2003 il a été classé par l'UE comme substance cancérigène, mutagène et toxique [25].
- Les phtalates présents dans les plastiques alimentaires tels que : DINP, DEHP, DBP et BBP font actuellement l'objet d'une évaluation afin de déterminer leur éventuelle toxicité pour l'être humain [26].

I.7.7 Di-octyle phtalate (DOP) :

Le di-octyle phtalate est un ester de la famille des phtalates, c'est l'isomère non ramifié du di-(2-éthylehexyle) (DEHP). Il est obtenu par estérification de l'anhydride phtalique sur un excès d'alcool (2 éthyl hexanol). Il entre dans la composition de mélanges de phtalates ayant des chaînes esters de six à dix carbones. Sa structure chimique est présentée dans le schéma I.4 [27].

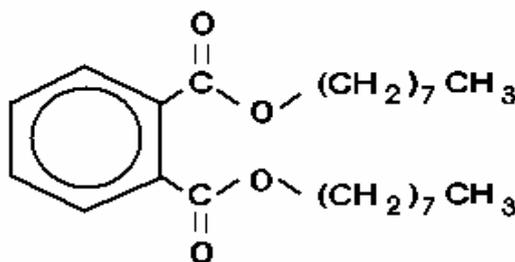


Schéma I.4 : Structure chimique du DOP [27].

Le DOP couvre un grand nombre d'usages grâce à ses propriétés diverses comme [27] :

- Grande compatibilité avec le PVC ;
- Présente des propriétés mécaniques et thermiques très intéressantes ;
- Faible volatilité aux hautes températures et faible solubilité dans l'eau ;
- Prix de revient assez faible ;
- Le DOP ne fait preuve d'aucune classification vis-à-vis de sa toxicité selon les récentes publications de l'UE [28] ;
- Bonnes propriétés électriques.

Propriétés physico-chimiques du DOP :

A température ambiante, le di-octyle phtalate se présente sous l'aspect d'un liquide transparent, visqueux et très peu volatil, insoluble dans l'eau. Les caractéristiques physico-chimiques sont données dans le tableau I.4 [17, 27].

Tableau I.4 : Caractéristiques physico-chimiques du DOP [17,27].

Aspect	Liquide incolore, inodore et huileux
Masse molaire (g/l)	390
Point d'ébullition (°C)	384
Point d'éclair (°C)	210
Point d'inflammation (°C)	241
Point de congélation (°C)	-50
Solubilité dans l'eau (g/l)	<0,01
Tension de vapeur (Pa)	0,02
Densité	0,9840-0,9865

Chapitre II. Phénomène de migration

II.1 INTRODUCTION :

On entend par le terme *migration* le transfert d'un constituant d'un système depuis une région de l'espace où sa concentration est élevée vers une autre région où sa concentration est moindre [29].

Dans le domaine des matières plastiques, les liens entre polymère et additifs sont faibles, ce problème est d'autant plus observé avec les plastifiants qui constituent jusqu'à 50 % de la masse totale du matériau, car ils ont tendance à s'échapper de la matrice du polymère, permettant au liquide simulateur de pénétrer dans le polymère et d'altérer ses propriétés. C'est pour cela que l'étude de la migration des plastifiants du PVC est d'une grande importance du fait de leur impact sur la santé humaine puisqu'on les retrouve dans les emballages (denrées alimentaires, eau) ou encore dans les jouets pour enfants et articles de puériculture (anneaux de dentition, sucette, brosse à dent) [30,31].

Les plastifiants du PVC peuvent être relargués dans le milieu simulateur par différentes voies [31] :

- Migration vers le milieu simulateur en contact avec lui (gaz, solide, liquide) ;
- Volatilisation à partir de la surface du PVC dans l'air ;
- Exsudation sous pression.

II.2 PHENOMENE DE MIGRATION :

La migration désigne une masse de l'élément migrant par unité de masse d'aliment (mg/kg) ou par unité de surface (mg/cm²). On distingue deux types de migrations [32] :

La migration spécifique : est la diffusion d'une substance donnée vers un simulant avec lequel elle est en contact. C'est un critère toxicologique ; cette migration doit être telle que le consommateur n'ingère pas chaque jour une quantité supérieure à la dose journalière tolérable (10 mg/cm² ou 60 mg/kg).

La migration globale : est la masse totale cédée d'un matériau dans le milieu simulant. Elle est donc égale à la somme des migrations spécifiques de toutes les substances migrantes.

Le schéma II.1 représente la migration spécifique et la migration globale [33].

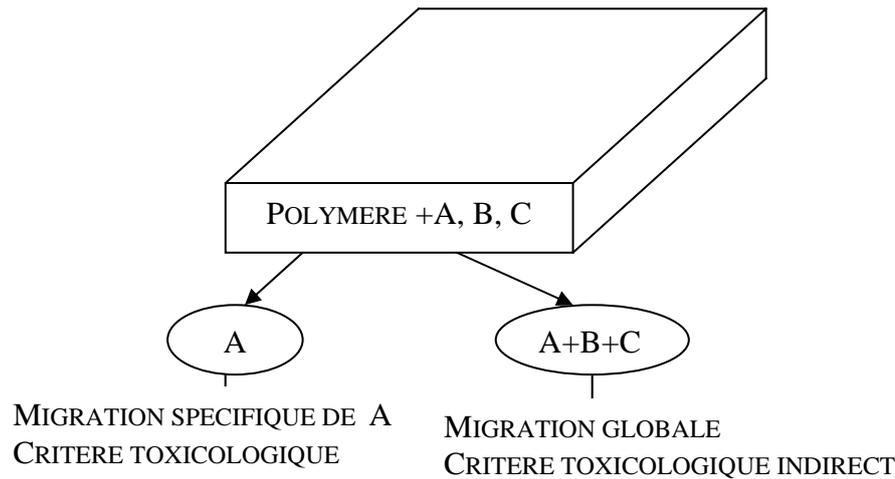


Schéma II.1 : Migration spécifique et migration globale [33].

II.3 PROCESSUS DE MIGRATION :

La migration est un phénomène de diffusion thermodynamique résultant d'un gradient de potentiel chimique. On peut résumer en trois « étapes » le processus de migration [34] :

- Les substances migrantes se déplacent du cœur du matériau vers sa surface ;
- Il se produit alors un transfert des molécules du matériau vers le milieu simulant ;
- Enfin une répartition ou une dispersion dans ce dernier.

II.4 MODES DE TRANSFERT :

La migration peut avoir lieu soit sous l'action du mouvement brownien, on parle dans ce cas d'une diffusion *moléculaire*, soit sous l'influence d'une turbulence à l'intérieur du fluide qui est la diffusion *turbulente* [35].

II.4.1 Diffusion moléculaire :

Elle se réalise à l'échelle moléculaire, les molécules se déplacent les unes par rapport aux autres, dans le but d'homogénéiser le gradient de concentration dans le milieu. On observe ce type de diffusion lorsque la substance en transfert se déplace au sein d'une phase au repos ou animée d'un mouvement laminaire.

II.4.2 Diffusion turbulente :

On observe ce type de diffusion lorsque la substance en transfert se déplace au sein d'une phase en mouvement turbulent, le déplacement de matière dans ce cas peut être favorisé par un système extérieur comme l'agitation.

II.5 ESSAIS DE MIGRATION :

La migration des composés vers le milieu simulant constitue un risque important du point de vue santé humaine. Consciente des risques toxicologiques, la communauté européenne a établi des directives où sont définies les conditions opératoires pour la détermination des migrations. Pour se faire une liste de milieux simulateurs a été donné lorsqu'il y'a impossibilité d'effectuer des essais sur le produit lui-même (dans le cas des produits alimentaires). Le tableau II.1 regroupe les milieux simulateurs utilisés dans les essais de migration [36].

Tableau II.1 : Liquides simulateurs utilisés dans les essais de migration [36].

Produits alimentaires :

- Eau distillée
- Acide acétique à 30 %
- Alcool éthylique à 15 %
- L'huile d'olive ou l'huile de tournesol

Salive synthétique.

En ce qui concerne les tests toxicologiques, ils doivent être réalisés préalablement par le fabricant du matériau conformément à des procédures bien établies, le dossier toxicologique des substances migrantes est donné dans le tableau II.2 [37].

Tableau II.2 : Etude toxicologique pour l'admission d'une nouvelle substance en liste positive de la CEE [37].

Migration spécifique <0.05 mg/kg
<ul style="list-style-type: none"> • Etude de mutagenèse
Migration spécifique comprise entre 5 et 0.05 mg/kg
<ul style="list-style-type: none"> • Etude de bioaccumulation • Etude de mutagenèse • Etude de toxicité à 90 jours
Migration spécifique >5mg/kg
<ul style="list-style-type: none"> • Sont requises toutes les études mentionnées au préalable

II.6 PARAMETRES INFLUANÇANT LA MIGRATION DES ADDITIFS :

Un matériau idéal possède une parfaite inertie chimique, cependant cette inertie est rarement totale du fait des interactions des formulations du polymère qui dépendent à la fois de la composition du matériau et de la nature du milieu simulateur [38].

II.6.1 Nature du milieu simulateur :

Les expériences montrent que *la nature du milieu simulateur* influe sur la migration spécifique du plastifiant et même des autres additifs. Ainsi, les taux de migration sont plus importants dans les simulants gras par rapport à l'eau distillée, l'éthanol pour une même durée de contact [39].

II.6.2 Mobilité des additifs :

La mobilité des additifs est influencée par la longueur des chaînes moléculaires qui diminue la vitesse de migration [40].

Il existe des liaisons qui présentent plus au moins d'affinités pour certains milieux. Les substances à caractère lipophile vont migrer plus facilement vers un milieu apolaire comme les huiles et inversement très difficile vers un milieu polaire comme l'eau ou l'acide [29].

II.6.3 Concentration initiale en plastifiants :

De nombreux travaux ont montrés que la migration est importante pour le PVC plastifié notamment dans les milieux gras tels que l'huile d'olive, ainsi que dans l'heptane et l'hexane [30,41]. Les principaux facteurs favorisant la migration des plastifiants sont [31] :

- Nature du polymère, son poids moléculaire et sa compatibilité avec le plastifiant ;
- Type et concentration initiale en plastifiant, son poids moléculaire, présence de ramifications et polarité ;
- Processus de plastification et l'homogénéité du produit fini.

II.6.4 Conditions opératoires :

Le processus de migration est nettement plus rapide à température élevée qu'à température plus basse ;

L'augmentation de la *température* favorise la mobilité des additifs qui désorbent facilement du matériau vers le milieu simulateur ;

L'*agitation* favorise la solubilité ce qui permet le renouvellement de la couche du milieu simulateur en contact avec le matériau ;

Le facteur *temps* déterminera la quantité des substances migrantes vers le milieu simulateur [32].

II.7 MIGRATION DU PLASTIFIANT DOP :

Près de 10 % des jouets et articles pour enfants sont fabriqués en PVC plastifié, une attention particulière a été accordée aux phtalates à cause de leur impermanence dans la matrice du polymère à laquelle ils ne sont pas liés et d'où ils peuvent migrer. La migration augmente avec, la température, l'agitation, la friction et la concentration en plastifiant, conditions susceptibles d'être toutes réunies lorsqu'un enfant s'amuse avec un jouet ou le mordille [42, 43, 44].

Leur omniprésence dans l'environnement de l'enfant, a suscité l'inquiétude d'organismes de santé publique tels que : « le Bureau européen des substances chimiques », « the European Standard Organization », « l'Institut National de Santé Publique du Québec » et « the Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment : CSTEE ».

Des études effectuées par le groupe de CSTEE ont permis de mettre en évidence que la méthode de simulation des conditions physiologiques de migration par un modèle de salive synthétique était préférable du fait de l'incapacité d'utiliser au laboratoire pour des raisons d'hygiène la salive humaine ; les résultats des études ont permis d'établir une première approche de quantification de la migration de six phtalates pendant 3 heures sur des articles de 10 cm² par un modèle de salive synthétique [45, 46]. Les résultats sont regroupés dans le tableau II.3.

Tableau II.3 : Valeur de migration de six phtalates dans la salive selon les travaux de la CSTEE [46].

Substances	Concentration limite (mg/10cm ² /3h)
DBP	0,8
DOP	3,0
DEHP	0,3
DINP	1,2
DIDP	2,0
BBP	1,6

Chapitre III. Description des techniques d'analyses
utilisées

III.1 INTRODUCTION :

Ce chapitre est consacré aux différents types de techniques physiques d'analyses utilisées afin de détecter et de quantifier la migration du plastifiant DOP. Nous nous proposons de faire cette étude par l'intermédiaire d'une approche pluridisciplinaire basée sur les méthodes de caractérisations décrites ci-dessous.

III.2 LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER :

La technique infrarouge à transformée de Fourier est un développement ultérieur de la spectroscopie IR, c'est une technique de choix d'analyse et de caractérisation des polymères, elle permet ainsi d'obtenir des informations sur [47] :

- La structure chimique des macromolécules et la composition du polymère ;
- L'identification de l'unité de base et des ramifications ;
- L'analyse des extrémités des chaînes ;
- La détermination de la nature et de la concentration des additifs, des défauts de structure, des impuretés, etc.

Principe :

Cette méthode est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Lorsqu'une longueur d'onde apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infra rouge entre 4000 et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibrations des molécules [48].

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infra rouge et mesure les longueurs d'ondes auxquelles le matériau absorbe. Pour chaque matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant de l'identifier. Le signal du détecteur apparaît comme interférogramme c'est-à-dire une signature de l'intensité. Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infra rouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier [47]. Les informations apportées par cette méthode sont de deux types :

Qualitatives : les longueurs d'ondes auxquelles l'échantillon absorbe sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau à analyser.

Quantitatives : l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe responsable de l'absorption, cette absorption est régie par la lois de Beer – Lambert [49].

$$DO = A = \text{Log} (I_0/I) = \epsilon.C.I \quad \dots\dots\dots(III.1)$$

A : absorbance (densité optique) ;

C : concentration du milieu ;

ϵ : coefficient d'absorption molaire ;

I: trajet optique ;

I_0 et I : intensités du rayonnement incident et transmis ;

La figure III.1 illustre le schéma d'un appareil IRTF [48].

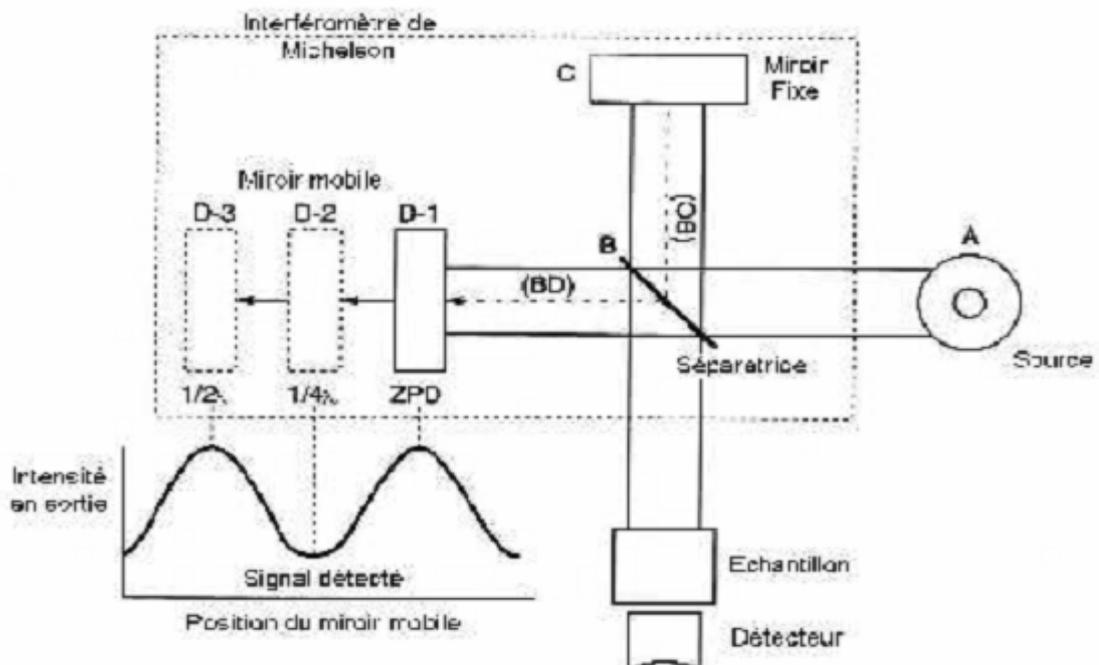


Figure III.1 : Schéma d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier [48].

III.3 LA SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE :

La spectroscopie d'absorption atomique (SAA) permet de doser une soixantaine d'éléments chimiques à l'état de traces, cette méthode est quantitative et relative (nécessité de faire une courbe d'étalonnage) [50].

Principe :

La SAA est basée sur le principe qu'un atome initialement à l'état fondamental peut passer à un état excité à condition qu'on lui fournisse un quantum d'énergie égal à la différence d'énergie entre les deux états, cette énergie peut être fournie par une source lumineuse. La détermination spectroscopique d'espèces atomiques peut seulement être réalisée à partir d'un échantillon à l'état gazeux dans lequel les atomes individuels comme l'Ag, l'Al, l'Au, le Fe et le Mg sont nettement séparés les uns des autres [51].

Une estimation du nombre de photons absorbés peut être alors reliée à la concentration de l'élément analysé selon la loi de Beer Lambert.

$$|E_1 - E_0| = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda \quad \dots\dots\dots (III.2)$$

h : constante de Planck ($6,6260755 \cdot 10^{-34}$ J.s) ;

ν : fréquence de l'onde lumineuse (s^{-1}) ;

c : vitesse de la lumière dans le vide ($3 \cdot 10^8$ m s^{-1}) ;

λ : longueur d'onde (m) .

Appareillage :

Tout instrument d'absorption atomique comprend trois parties principales [51] :

- Le brûleur pulvérisateur, qui sert à porter l'élément à doser à l'état de vapeur monoatomique ;
- Une source lumineuse : qui produit une radiation lumineuse à la longueur d'onde caractéristique de l'élément à doser, on utilise essentiellement les lampes à cathodes creuses ;

- Un atomiseur : son rôle est de produire un nuage d'atome à l'état fondamental, on distingue deux types : les flammes et les fours graphites ;
- Le système optique et le détecteur.

La figure III.2 représente le schéma de base d'un appareil de spectrométrie d'absorption atomique [50].

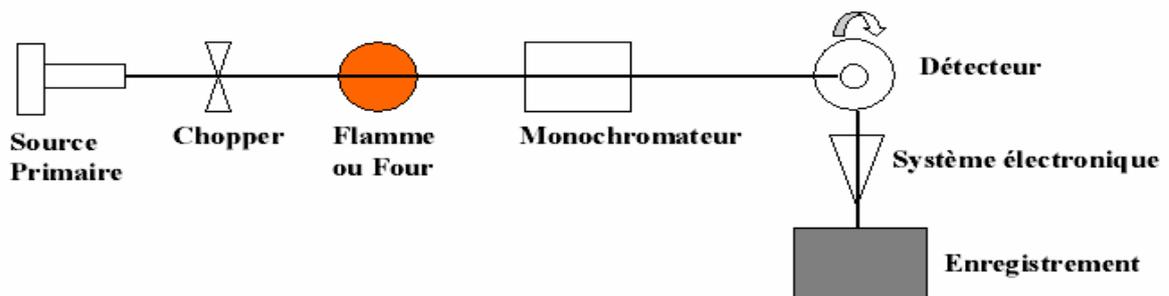


Figure III.2 : Schéma de base d'un appareil de spectrométrie d'absorption atomique [50].

III.4 LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE :

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour scanning electron microscopy) occupe une position privilégiée dans le domaine de la caractérisation microstructurale des matériaux. Elle permet de donner sur l'échantillon non seulement des renseignements relatifs à la morphologie et à la répartition des constituants mais aussi des informations cristallographiques et compositionnelles [52].

Cette technique est basée sur le principe des interactions électron - matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui en réponse, réémet certaines particules. Des détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstruire l'image de la surface de l'échantillon. L'intensité des émissions varie d'un point à un autre de l'échantillon et apporte des informations localisées.

Donc le MEB, associé à tous ses périphériques, permet de recueillir des informations à caractères :

- Cristallographiques : identification de la structure cristalline ;
- Structurale : étude de l'organisation de la structure atomique ;

- Morphologique : taille et forme de poudre ultrafine, présence d'hétérogénéités ou d'inclusions ;

Pour les échantillons peu conducteurs comme les polymères, les électrons s'accumulent sur la surface et ne sont pas évacués. Pour cela, on travaille sur le MEB avec un vide partiel c'est-à-dire à une pression de 2 mPa au lieu de 10^{-4} dans les conditions normales [53].

Appareillage :

Un microscope électronique à balayage est constitué d'une enceinte sous vide secondaire où un faisceau électronique est mis en forme par des lentilles électro - magnétiques pour exciter l'objet à étudier (figure III.3). Le faisceau d'électrons est focalisé sur la surface de l'échantillon sous forme d'une tache (*spot*), déplacée ligne par ligne de façon à balayer une surface rectangulaire.

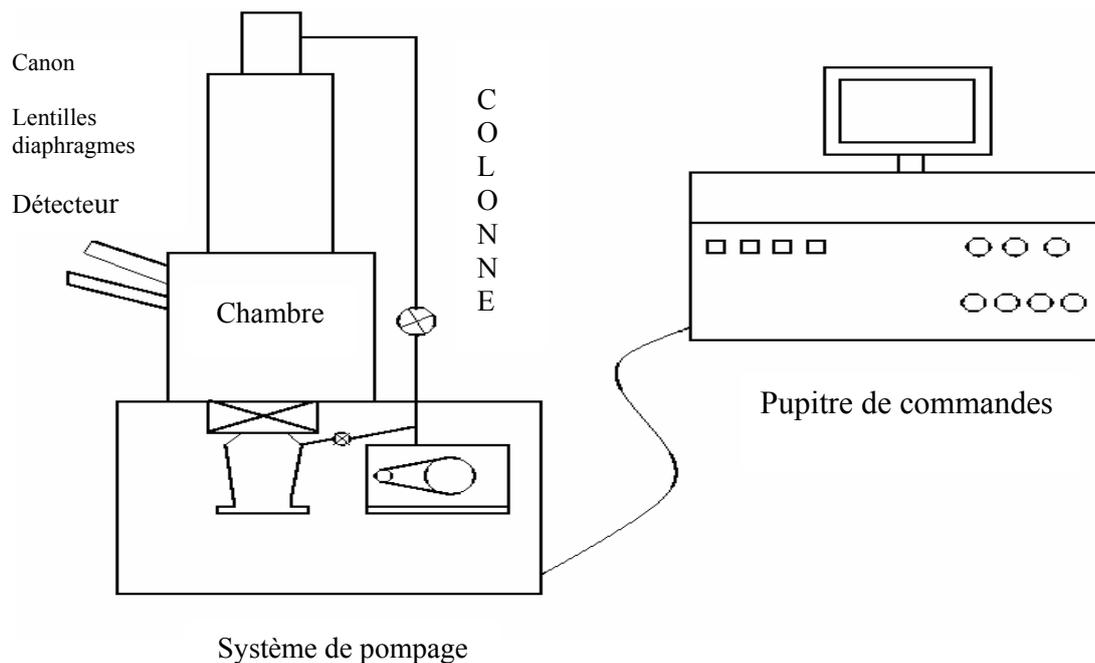


Figure III.3 : Schéma de base d'un microscope électronique à balayage [54].

III.5 LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE :

La chromatographie en phase gazeuse (CPG ou CG) est une technique d'analyse physico-chimique qui a pour rôle de séparer les constituants d'un mélange susceptibles d'être vaporisés par chauffage (sans décomposition) [55].

La séparation se fait dans une colonne soit par partage soit par adsorption. Elle permet :

- la microanalyse (du μg au mg) ;
- la séparation de mélanges complexes ;
- une analyse qualitative et quantitative aisées ;
- des analyses dans de nombreux domaines d'applications.

Ses limites d'applications : elle ne convient pas pour les produits

- qui se décomposent à chaud (thermolabiles) ;
- qui sont peu volatils ;
- ionisés.

Principe :

Le principe de séparation par CPG consiste à partager l'échantillon entre deux phases : une phase stationnaire qui est un liquide uniformément reparti sous forme d'une pellicule mince sur un solide inerte de grande surface spécifique, tandis que l'autre phase est un gaz mobile qui s'écoule à travers l'ensemble stationnaire.

Le mélange à analyser est injecté sous forme d'un fluide et est vaporisé dans l'injecteur. Le gaz vecteur l'entraîne dans la colonne de séparation thermostatée.

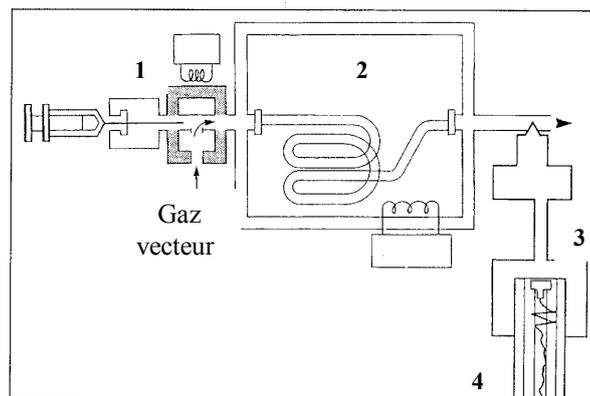
Les composés se répartissent différemment dans les 2 phases, se déplacent donc à des vitesses différentes puis sortent à des temps différents, c'est ainsi qu'on peut mesurer le temps de rétention : une grandeur expérimentale caractéristique de chaque composé qui permet de l'identifier. Elle est définie comme étant le temps qui s'écoule entre l'injection de l'échantillon et l'apparition du pic du composé dans le détecteur. Ce dernier nous permet d'évaluer en continu la quantité de chacun des constituants séparés [56].

Par sa simplicité et sa rapidité, la CG constitue la méthode de choix pour les études de migration des plastifiants [3].

Appareillage :

Un appareil de CPG comprend trois parties spécifiques schématisé dans la figure III.4: **(1)** un injecteur, une colonne contenue dans une enceinte thermostatée (four) **(2)** et un détecteur **(3)** relié à un intégrateur ou un ordinateur **(4)** sur lequel apparaît le chromatogramme.

- Injecteur : Il permet l'introduction de l'échantillon, son évaporation et son entraînement par le gaz vecteur vers la colonne, cette injection est faite dans un tube chauffé.
- Four : les colonnes sont placées dans une enceinte chauffée appelée four dont la température peut être réglée au 1/10^{ème} de ° C près.
- Colonnes (capillaires ou remplies) : elles contiennent la phase stationnaire, elles se présentent sous forme de tubes fins enroulés sur lesquels les différentes molécules de l'échantillon vont se séparer suivant leur affinité avec la phase stationnaire.
- Détecteur : son rôle est d'émettre un signal enregistrable et quantifiable à la sortie de chaque constituant, les principaux détecteurs utilisés :
 - ◆ Détecteur à ionisation de flamme (FID)
 - ◆ Détecteur à conductibilité thermique (TCD)
 - ◆ Détecteur thermoionique (NPD)
 - ◆ Détecteur à capture d'électrons (ECD)



III.4 : Schéma d'un appareil de chromatographie en phase gazeuse [56].

III.6 LA SPECTROMETRIE DE MASSE (SM) :

Principe :

La spectrométrie de masse est basée sur la détermination des masses des molécules ou des atomes présents dans l'échantillon étudié. Pour arriver à ce résultat, on commence par transformer une très petite quantité du composé à analyser en ions par un moyen adapté (bombardement avec des électrons, des atomes, des photons...). Ces ions sont alors soumis, sous un vide très poussé à l'action d'un champ électrique et/ou magnétique selon les cas. Les forces qui s'exercent sur ces ions permettent de déterminer leur rapport masse/charge, donc éventuellement leur nature. L'identification des molécules, se fait donc à partir du spectre de masse de leurs ions et de leurs fragments, le signal obtenu est en trois dimensions :

- Intensité (I)
- Temps de rétention (Tr)
- Masse (m) sur charge (Z) [57].

III.7 Couplage CG/SM :

Le couplage chromatographie en phase gazeuse- spectrométrie de masse est aujourd'hui une des techniques les plus utilisées dans le domaine de la chimie analytique, l'association de ces deux techniques fournit un instrument d'analyse particulièrement performant puisqu'elle permet l'identification et la quantification d'analytes [58]. La figure III.5 illustre le schéma d'un couplage CG/SM.

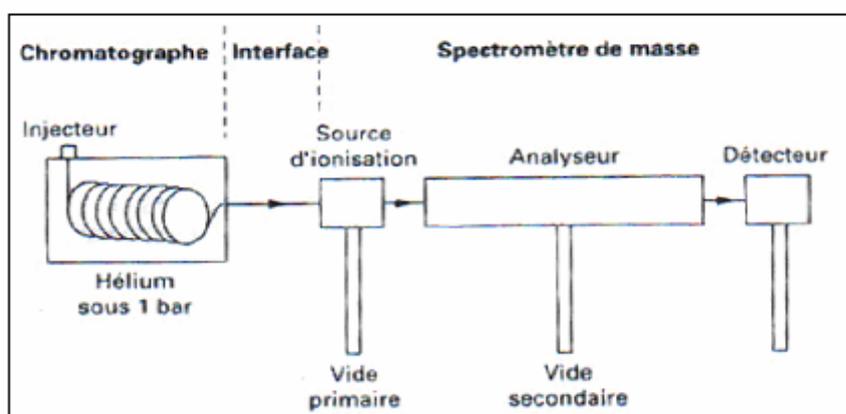


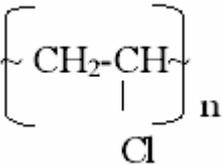
Figure III.5 Schéma d'un couplage CG/SM [58].

Chapitre IV. Méthodologie expérimentale

IV.1 PRODUITS UTILISES :

Les différents produits utilisés pour la fabrication des formulations utilisées lors des essais de migration sont regroupés dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Produits chimiques utilisés.

Produit	Nature	Fournisseur	Aspect	Formules chimiques	Nom commercial
Polymère	Polychlorure de vinyle (PVC)	SO.G.I.S.SPA (Italie)	Poudre blanche		Petvinil S39/71
Lubrifiant	Acide stéarique	SO.G.I.S.SPA (Italie)	Ecailles blanches	$\text{CH}_3(\text{CH})_{16}\text{COOH}$	Stéarine J05
Plastifiant	Di-octyle phtalate	SO.GE.Plastifi (Tunisie)	Liquide huileux limpide	$\text{C}_6\text{H}_4[\text{COO}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3]_2$	DOP
Stabilisant thermique	Stéarate de zinc	ALDRICH (France)	Poudre blanche	$\text{Zn}(\text{OCOC}_{17}\text{H}_{35})_2$	-----
Stabilisant thermique	Stéarate de calcium	SGP (Tunisie)	Poudre blanche	$\text{Ca}(\text{OCOC}_{17}\text{H}_{35})_2$	-----
Stabilisant thermique	Huile de tournesol époxydée	ENP (Algérie)	Liquide jaune clair		-----

IV.1.1 Le plastifiant :

Le DOP est une substance de volatilité faible, produite par la Société Générale des Plastifiants (SGP). Les principales caractéristiques du DOP utilisé dans notre étude sont résumées dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Caractéristiques du plastifiant (DOP) utilisé [59].

Caractéristiques	Unité	Valeur
Aspect	-----	Liquide huileux limpide
Masse moléculaire	g/mol	390,6
Densité à 20°C	-----	0,983-0,987
Acidité	g/ g KOH	<0,1
Couleur	APHA	Max.40
Viscosité à 20°C	Cst	80-85
Teneur en ester	%	99,5-99,8
Point d'inflammabilité	°C	≥190
Teneur en eau	%	<0,1

IV.1.2 Milieu simulateur de salive :

Les produits utilisés pour la préparation de la solution de salive synthétique sont donnés dans le tableau IV.3 [46].

Tableau IV.3 : Composition de la salive synthétique [46].

Composés	Formule	Masse (mg)
Chlorure de magnésium	MgCl ₂	166,7
Chlorure de calcium	CaCl ₂	147,0
Hydrophosphate de potassium	K ₂ HPO ₄	753,1
Carbonate de potassium	K ₂ CO ₃	525,2
Chlorure de sodium	NaCl	327,3
Chlorure de potassium	KCl	745,5

Les composés sont ensuite dissous dans 1 litre d'eau distillée, le pH de la solution est ajusté à 6,8 avec une solution d'acide chlorhydrique 3M.

IV.2 FORMULATIONS REALISEES ET PREPARATION :

Dans le cadre de notre étude deux formulations : plastifiée à 45 % en DOP (F45) et semi rigide à 15 % en DOP (F15) ont été réalisées selon les proportions indiquées dans le tableau IV.4.

Pour l'obtention des plaques selon les proportions indiquées, on a adopté les étapes de mise en œuvre suivantes :

- Dans un mélangeur à hélice (Papenneir TGHK8, Allemagne), tournant de 2000 à 3000 tr/mn, on introduit la résine de PVC et les additifs pendant 20 minutes ;
- Le mélange obtenu est introduit ensuite dans un mélangeur à deux cylindres rotatifs chauffés à 135° C pendant 10 à 15 minutes ;
- Le mélange gélifié est ensuite placé entre deux plateaux (presse de table : FONTIJNE) à 70°C sous une pression de 300KN pendant 5 minutes afin d'obtenir l'épaisseur désirée (2 mm).

Tableau IV.4 : Composition des formulations réalisées.

Formulation	Composition	Teneur (% en poids)
F15	-PVC	100
	-Stéarate de calcium	1
	-Stéarate de zinc	1
	-Acide stéarique	1
	-Huile de tournesol époxydée	5
	-Di-octyle phtalate	15
F45	-PVC	100
	-Stéarate de calcium	1
	-Stéarate de zinc	1
	- Acide stéarique	1
	- Huile de tournesol époxydée	5
	-Di-octyle phtalate	45

IV.3 MODE OPERATOIRE DES ESSAIS DE MIGRATION :

La surface des éprouvettes de PVC destinées à subir les essais de migration est de 10 cm², les essais de migration ont portés sur une durée de (1, 3 et 6) heures. Pour cela, chaque éprouvette a été immergée dans 100 ml du milieu simulateur de salive à une température de 37 °C avec et sans agitation [3,46].

Les essais sans agitation ont pour but d'imiter l'action de sucer les objets, par ailleurs l'objectif de l'agitation est de pouvoir simuler l'action du mâchouillement pour se faire, 20 billes en verre de diamètre (4 et 30) mm ont été introduites dans la cellule de migration.

La cellule de migration est un flacon de 150 ml de capacité à fermeture hermétique immergé dans un bain-marie. Après chaque test, l'éprouvette est essuyée puis pesée à l'aide d'une balance analytique de type SARTORIUS de précision 0,0001g.

Les figures IV.1 et IV.2, représentent respectivement, la cellule de migration et l'installation expérimentale des essais de migration.

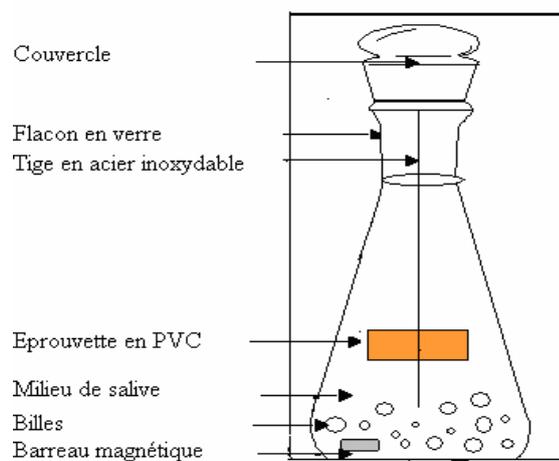


Figure IV.1 : Schéma représentatif d'une cellule de migration spécifique.

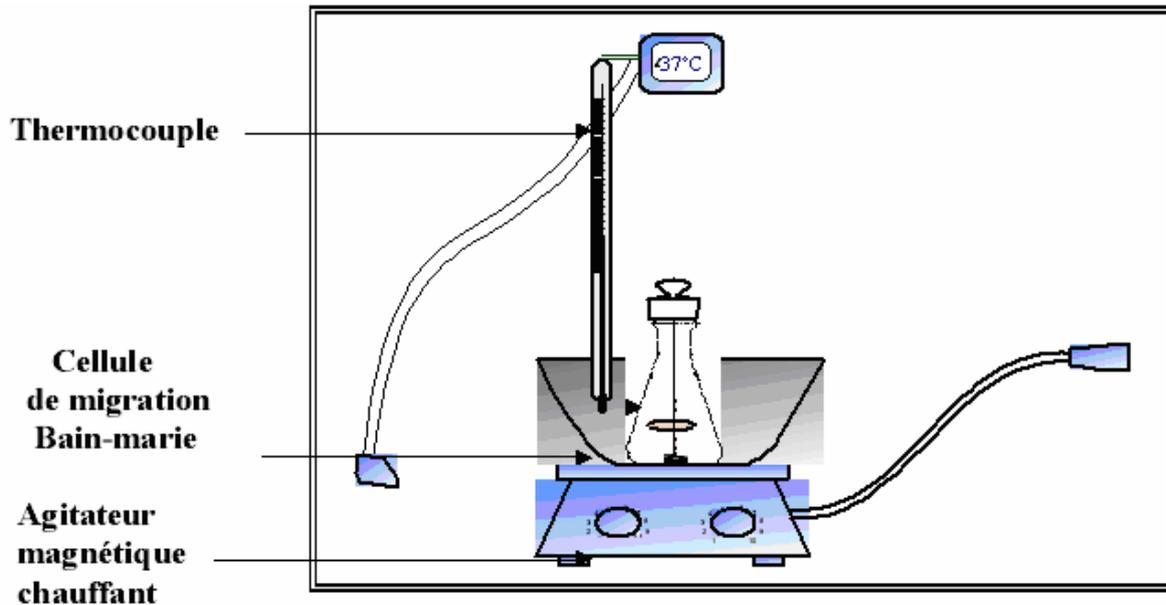


Figure IV.2 : L'installation expérimentale des essais de migration spécifique.

IV.4 EVOLUTION DU pH :

Le pH du milieu simulateur ajusté à 6,8 a été suivi afin de suivre son évolution lors du contact des éprouvettes de PVC avec la salive en fonction du temps.

IV.5 VARIATION DE MASSE :

Dans le but d'identifier la nature du phénomène se produisant lors du contact des éprouvettes de PVC avec la salive, l'évolution du taux de variation de masse des éprouvettes en fonction du temps de contact a été suivie. Elle est représentée en pourcentage massique [60,61] :

$$\text{Taux de variation de masse (\%)} = (m_t - m_0) / m_0 * 100 \dots\dots (IV.1) \text{ Où :}$$

m_t : la masse de l'éprouvette prélevée au temps t après essuyage en continuant la pesée jusqu'à ce que la masse soit constante ;

m_0 : la masse de l'éprouvette avant l'immersion dans le milieu simulateur.

La diminution du rapport signifie le passage d'une certaine quantité d'additifs du polymère vers le milieu simulateur et inversement son augmentation signifie qu'il y'a eu pénétration du milieu simulateur dans l'éprouvette.

IV.6 VARIATION DU TAUX D'HUMIDITE :

La variation du taux d'humidité est une caractéristique qui nous informe sur le comportement de l'éprouvette vis-à-vis du milieu simulateur liquide. En effet, la nature du milieu liquide joue un rôle très important dans le transfert des additifs puisque chaque liquide a des propriétés physiques et chimiques propres à lui permettant de favoriser l'opération de transfert simultanée de matière entre la phase solide (éprouvette) et la phase liquide (salive). Ce rapport est donné par la relation [62] :

$$\text{Taux d'humidité (\%)} = [m_1 - m_0] / m_0 * 100 \dots\dots (IV.2)$$

m_1 : masse de l'éprouvette prélevée au temps t après essuyage;

m_0 : masse de l'éprouvette avant immersion dans le milieu.

IV.7 ANALYSES SPECTROSCOPIQUES :

IV.7.1 Spectrométrie d'absorption atomique (SAA) :

La SAA a été utilisée dans le but de détecter et de quantifier la teneur en éléments métalliques dans les échantillons de PVC témoins et ceux prélevés lors des essais de migration.

- Matériels utilisés :

- Le spectromètre utilisé est de marque Solaar Thermo Elemental ;
- La préparation des solutions mères et des solutions filles a nécessité l'utilisation de fioles de 5 ml ;

- Mode opératoire :

La minéralisation des échantillons a été effectuée de la manière suivante :

- Peser une prise d'essai de 0,2 g de la pastille dans un creuset en porcelaine ;
- Introduire le creuset dans un four à moufle à 900°C pendant deux heures jusqu'à l'obtention de cendres blanches ;
- Ajouter 1ml d'acide nitrique supra pur ;
- Dissoudre le résidu dans de l'eau distillée et compléter à 5 ml avec le même solvant.

L'étalonnage du spectre est effectué à l'aide d'une série de solutions obtenues par dissolution d'une solution mère de 1g/l. Les solutions utilisées sont des solutions standard de ($Zn Cl_2$, $Fe Cl_2$, $Pb (NO_3)_2$, $Cd (NO_3)_2$, $Ca Cl_2$). Pour chaque élément dosé, on a utilisé une lampe à cathode creuse appropriée.

Les gammes de concentrations pour chaque série de solutions étalons sont données dans le tableau IV.5.

Tableau IV.5 : Gammes de concentrations des solutions étalons.

Type de solution	Gamme de concentration (mg/l)
$Zn Cl_2$	[0,1-1]
$Fe Cl_2$	[0,1-5]
$Pb (NO_3)_2$	[0,1-2]
$Cd (NO_3)_2$	[0,01-1]
$Ca Cl_2$	[0,2-20]

IV.7.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) :

L'IRTF a été utilisée dans le but d'effectuer une étude qualitative et semi- quantitative du phénomène de migration en identifiant les espèces migrantes.

- Matériels utilisés :

Le spectromètre utilisé est de marque Vector 22 (Bruker) relié à un ordinateur de type HP doté du logiciel GRAMS par l'intermédiaire duquel les différents traitements informatiques ont été réalisés. Les conditions opératoires sont :

- Résolution : 2 cm^{-1}
- Nombre de scans : 120
- Domaine de fréquence : $(4000-400) \text{ cm}^{-1}$

- Mode opératoire :

Les échantillons à analyser sont sous forme de films, pour les préparer nous avons procédé comme suit :

- dissoudre 0,2g de l'échantillon dans une quantité de 8 à 10 ml de tétrahydrofuranne (THF) ;
- après dissolution totale, la solution est étalée sur des verres de montres ;
- le film transparent obtenu est ensuite décollé et séché à l'étuve à 50°C pendant 30 mn et placé dans un porte échantillon afin d'obtenir le spectre correspondant.

IV.7.3 Microscopie électronique à balayage:

La microscopie électronique à balayage est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. La qualité des images obtenues par cette analyse dépend grandement de la qualité de l'échantillon, idéalement celui-ci doit être absolument propre, si possible plat [51].

Les échantillons de PVC ont été analysés par un microscope électronique à balayage de type JEOL JSM-6340F relié à un ordinateur de type DELL.

IV.7.4 Chromatographie phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse :

Cette technique a été utilisée dans le but d'identifier et de quantifier le plastifiant DOP ayant migré lors des essais. Pour se faire on s'est basés sur les conditions opératoires optimales déterminées par M.O. BOUSSOUM [63], pour l'analyse du plastifiant à savoir : le type d'injection à adopter, le choix de l'étalon ainsi que la détermination du solvant d'extraction.

- Matériels utilisés :

Le chromatographe et le spectromètre de masse utilisés sont de marque Perkin Elmer. La colonne de séparation est une colonne capillaire, apolaire DB5 de longueur de 30 m et de diamètre de 0,25 mm, le gaz vecteur utilisé est l'hélium.

- Mode opératoire :

Pour la détermination quantitative du plastifiant DOP, il a été nécessaire de l'extraire de l'éprouvette de PVC. Pour cela nous avons procédé à une extraction solide liquide en utilisant un SOXHLET.

Extraction par SOXHLET :

Le dispositif d'extraction est représenté sur la figure IV.3. On distingue trois parties dans le montage :

- Le ballon qui contient le solvant (la quantité de solvant est $\frac{3}{4}$ du volume du ballon).
- L'extracteur de SOXHLET : assure le meilleur contact possible entre le solvant et le solide placé dans la cartouche.
- Un réfrigérant à eau.

Le solide (0,2 g de l'éprouvette) à extraire est placé dans une cartouche d'extraction. Le solvant (chloroforme), contenu dans un ballon, est porté à ébullition par un chauffe- ballon, ce qui le transfère dans la partie supérieure. Là, il est condensé grâce à un réfrigérant situé en haut de l'installation et s'accumule autour et à l'intérieur de la cartouche. Lorsque le solvant atteint le niveau supérieur du siphon, le mélange est renvoyé dans le ballon par différence de pression, où il est à nouveau évaporé. Plusieurs cycles d'extraction sont ainsi effectués, la durée d'extraction est fixée à 8 heures.

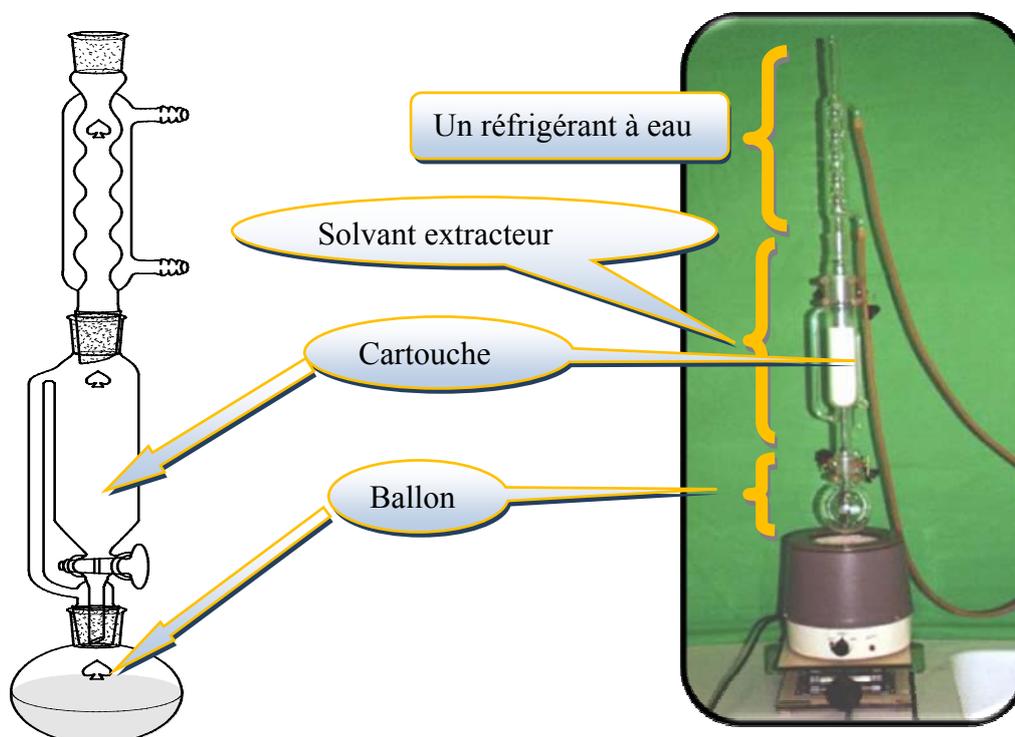


Figure IV.3 : schéma d'un appareil de SOXHLET.

Les conditions opératoires pour l'analyse CG/SM sont regroupées dans le tableau IV.6.

Tableau IV.6 : Conditions opératoires pour l'analyse CG/SM [63].

Mode	Impacte électronique
Pression	31 Kpas
Potentiel d'ionisation	70 EV
Intervalle de scan	50- 450 uma
Volume d'injection	1µl
Température d'interface	280°C
Température de programmation	90°C pendant 3mn 6°C /mn jusqu'à atteindre 250°C pendant 13mn
Etalon interne	DBP

Chapitre V. Résultats et interprétations

V.1 INTRODUCTION :

Les résultats des analyses effectuées dans notre étude sont présentés en deux parties :
La première partie a pour but d'identifier la nature du phénomène se produisant lors du contact des éprouvettes de PVC avec le milieu simulateur de salive. Pour se faire, le taux de variation de masse, le taux d'humidité ainsi que la variation du pH ont été suivis.
La seconde partie, est dédiée à l'étude spectroscopique en vue de caractériser et de quantifier la migration éventuelle du plastifiant DOP.

V.2 ETUDE DE L'EVOLUTION DU pH :

L'objectif de cette étude préliminaire est de pouvoir suivre l'évolution du pH de la salive en fonction du temps de contact lors des essais de migration. Comme ces essais sont réalisés avec un milieu à pH initial constant à 6,8, une variation de ce dernier pourrait être liée au fait qu'il y ait interaction entre les éprouvettes de PVC et le milieu liquide.

La figure V.1 illustre l'influence de l'agitation et de la teneur initiale en plastifiant sur l'évolution du pH en fonction du temps de contact dans le cas des éprouvettes plastifiées (F45) et semi rigides (F15).

Les résultats illustrés par la figure V.1 montrent que le pH de la salive a augmenté légèrement au cours du temps par rapport au pH initial, cette variation pourrait être liée au transfert éventuel de certains composés des éprouvettes vers le milieu.

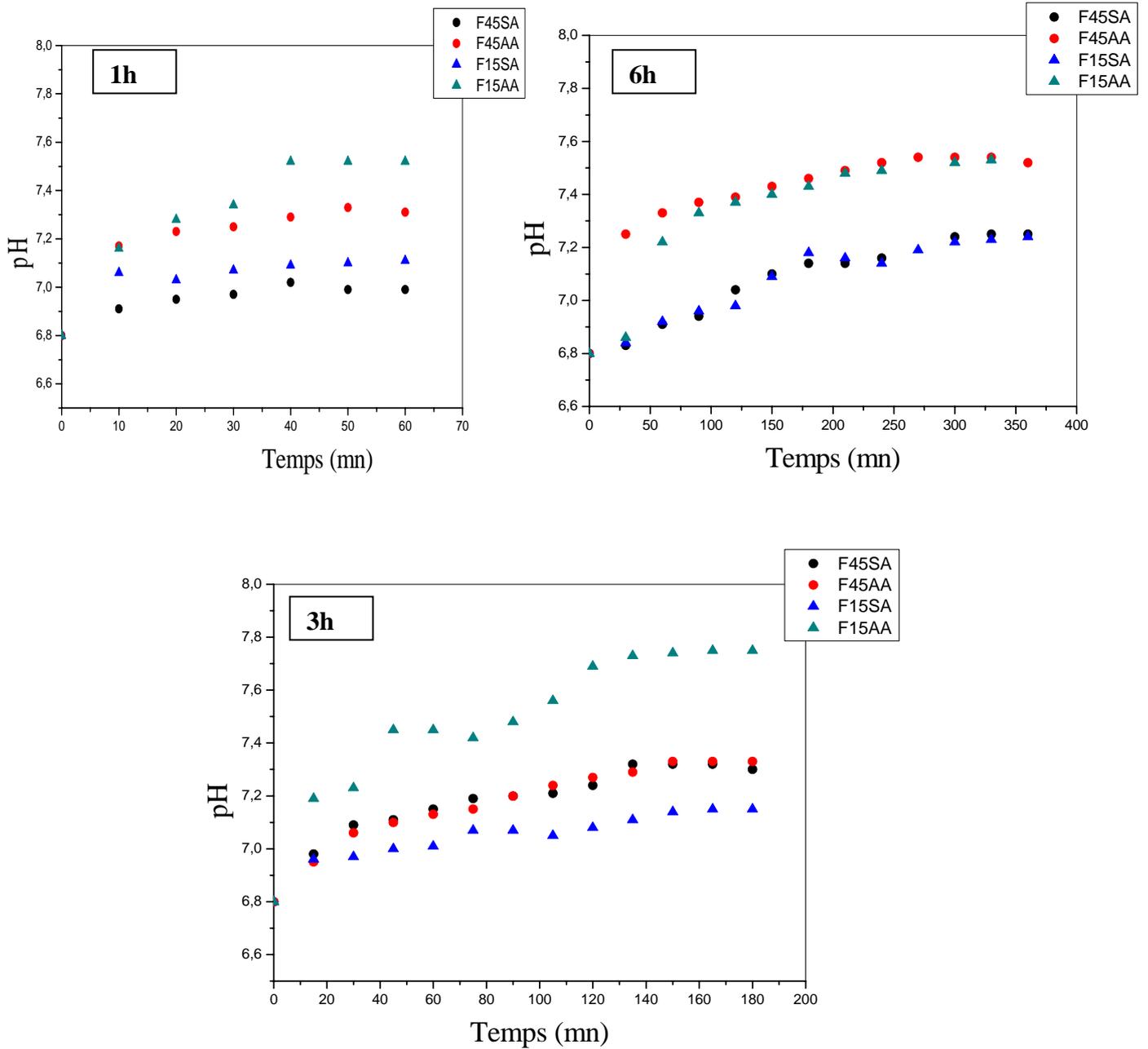


Figure V.1 : Influence de l'agitation et de la teneur initiale en plastifiant sur l'évolution du pH en fonction du temps de contact dans le cas des deux formulations à 37° C.

V. 3 ETUDE DE LA VARIATION DU TAUX D'HUMIDITE :

V.3.1 Effet de l'agitation :

Les figures V.2 et V.3 illustrent, respectivement, l'influence de l'agitation sur la variation du taux d'humidité des éprouvettes plastifiées (45% en DOP) et semi rigides (15 % en DOP) en fonction du temps de contact (heures) à 37° C dans la salive.

En observant les figures V.2 et V.3, nous constatons que les taux d'humidité les plus importants sont ceux obtenus lors des essais avec agitation et cela pour les deux formulations considérées, ceci peut s'expliquer par le fait que lors de l'agitation, la couche liquide au contact du solide (éprouvette) est constamment renouvelée ce qui permet de maintenir un gradient de concentration entre le milieu liquide et le solide.

Ces observations indiquent qu'il y a eu dans un premier temps absorption du milieu liquide par les éprouvettes de PVC et cela pour les deux formulations considérées.

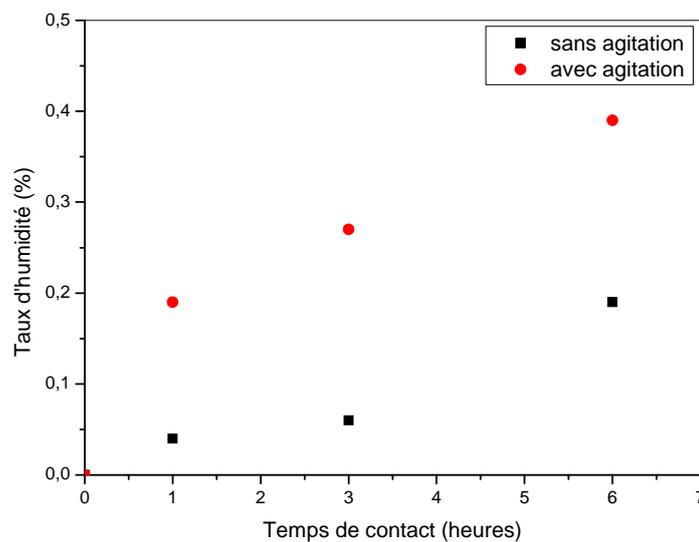


Figure V.2 : Influence de l'agitation sur le taux d'humidité des éprouvettes plastifiées en contact avec la salive à 37°C.

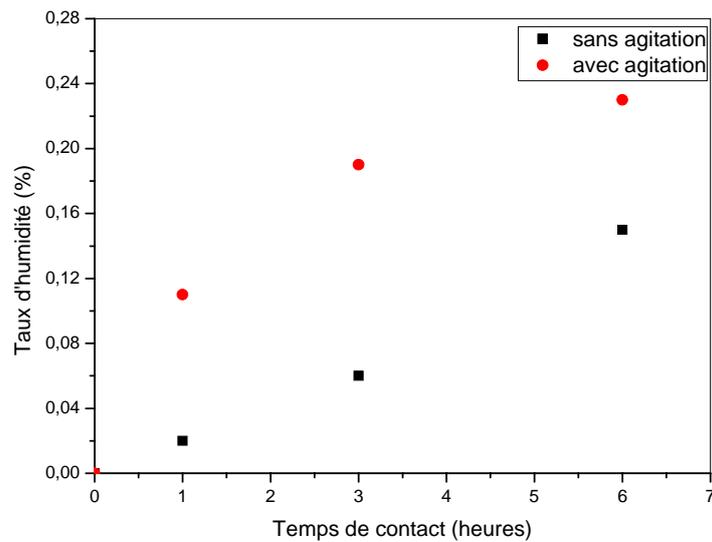


Figure V.3 : Influence de l'agitation sur le taux d'humidité des éprouvettes semi rigides en contact avec la salive à 37° C.

V.3.2 Effet de la teneur initiale en plastifiant :

Les figures V.4 et V.5 représentent, respectivement l'influence de la teneur initiale en plastifiant (DOP) sur le taux d'humidité des éprouvettes mises en contact avec la salive à 37° C lors des essais avec et sans agitation.

Nous remarquons que les taux d'humidité obtenus pour la formulation plastifiée (F45) sont supérieurs à ceux de la formulation semi rigide (F15) et cela pour les essais avec et sans agitation.

En effet, l'ampleur de pénétration du liquide dans l'éprouvette est favorisée par la concentration en plastifiant. Il est connu que ce dernier, en s'insérant entre les chaînes du polymère, augmente le volume libre [33]. Par conséquent, plus la concentration de DOP est élevée, plus le volume libre est grand et plus la pénétration du liquide simulateur est importante.

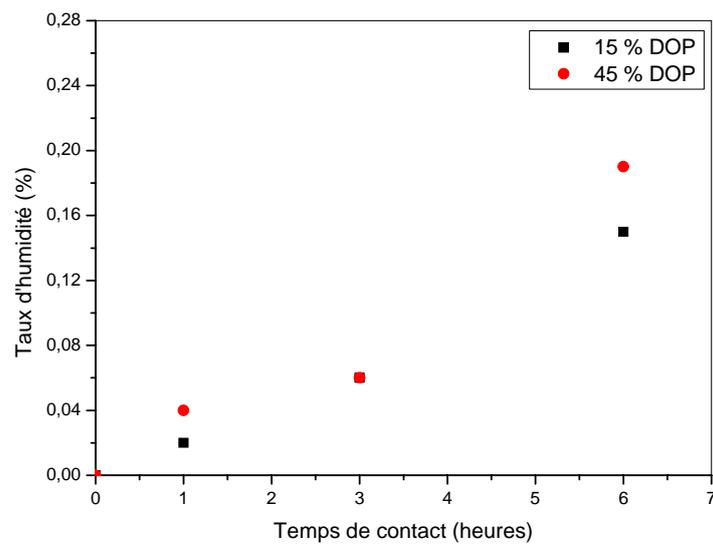


Figure V.4 : Influence de la concentration initiale en plastifiant sur la variation du taux d'humidité des éprouvettes en contact avec la salive à 37°C, (sans agitation).

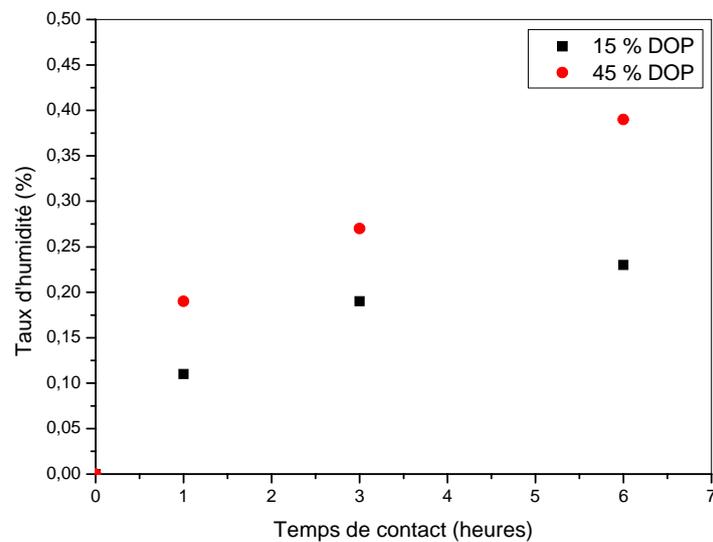


Figure V.5 : Influence de la concentration initiale en plastifiant sur la variation du taux d'humidité des éprouvettes en contact avec la salive à 37°C, (avec agitation).

V.4 ETUDE DE LA VARIATION DE MASSE :

V.4.1 Effet de l'agitation :

Les figures V.6 et V.7 illustrent l'influence de l'agitation sur le taux de variation de masse des éprouvettes plastifiées (45% en DOP) et semi rigides (15 % en DOP) en fonction du temps de contact (heures) à 37°C dans la salive.

Les courbes de ces figures présentent une allure décroissante, et cela dans le cas des deux formulations réalisées, cependant les taux de variation de masses les plus importants ont été observés lors des essais avec agitation.

Cette diminution de masse est due à la migration de certains additifs vers le milieu liquide, l'agitation a favorisé ce phénomène. En effet, lors de l'agitation, la couche au contact est constamment renouvelée, ce qui maintient un gradient de concentration entre le milieu liquide et l'éprouvette et par conséquent le transfert de matière est favorisé.

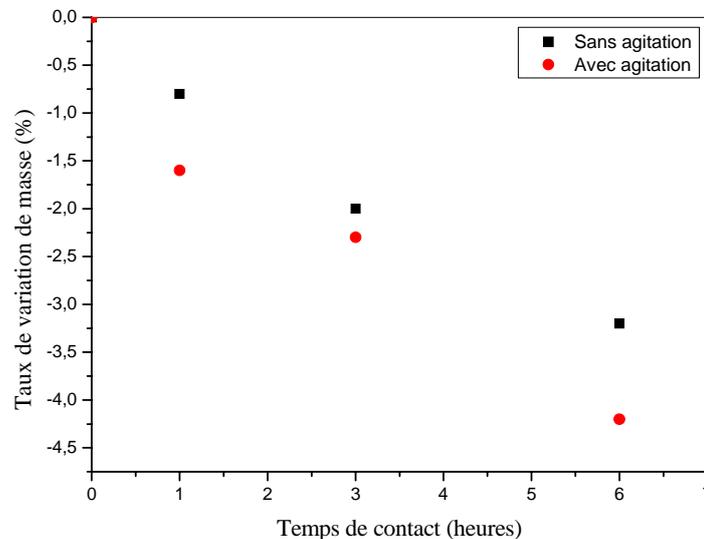


Figure V.6 : Effet de l'agitation sur la variation de masse des éprouvettes plastifiées en contact avec la salive à 37°C.

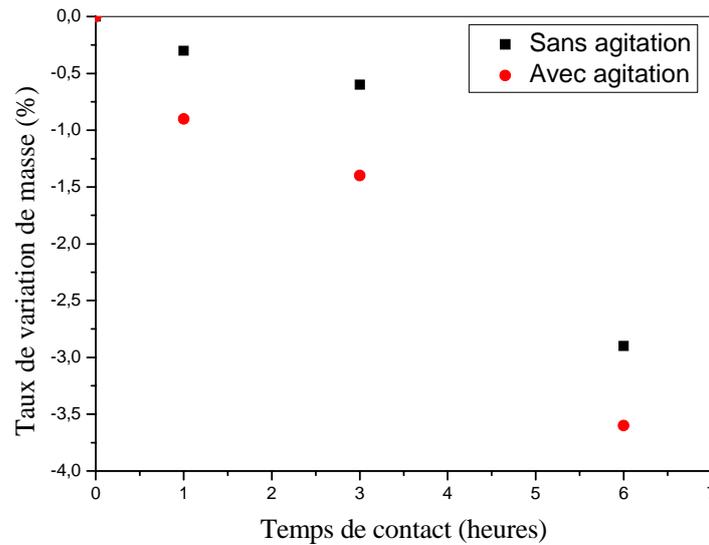


Figure V.7 : Effet de l'agitation sur la variation de masse des éprouvettes semi rigides en contact avec la salive à 37°C.

V.4.2 Effet de la teneur initiale en plastifiant :

La figure V.8 illustre l'influence de la composition initiale des formulations sur le taux de variation de masse des éprouvettes en contact avec la salive lors des essais avec et sans agitation à 37°C.

On remarque de cette figure que les taux de variation de masse les plus notables sont observés dans le cas de la formulations plastifiée à 45 % DOP lors des essais avec agitation, ce qui confirme l'influence de la concentration en plastifiant sur le phénomène migratoire. En effet, lorsque les plastifiants sont incorporés en quantité importante, leur transfert est important dans le milieu liquide au contact [61]. Il en résulte un entraînement de la migration du plastifiant sur celles des autres additifs présents dans la formulation.

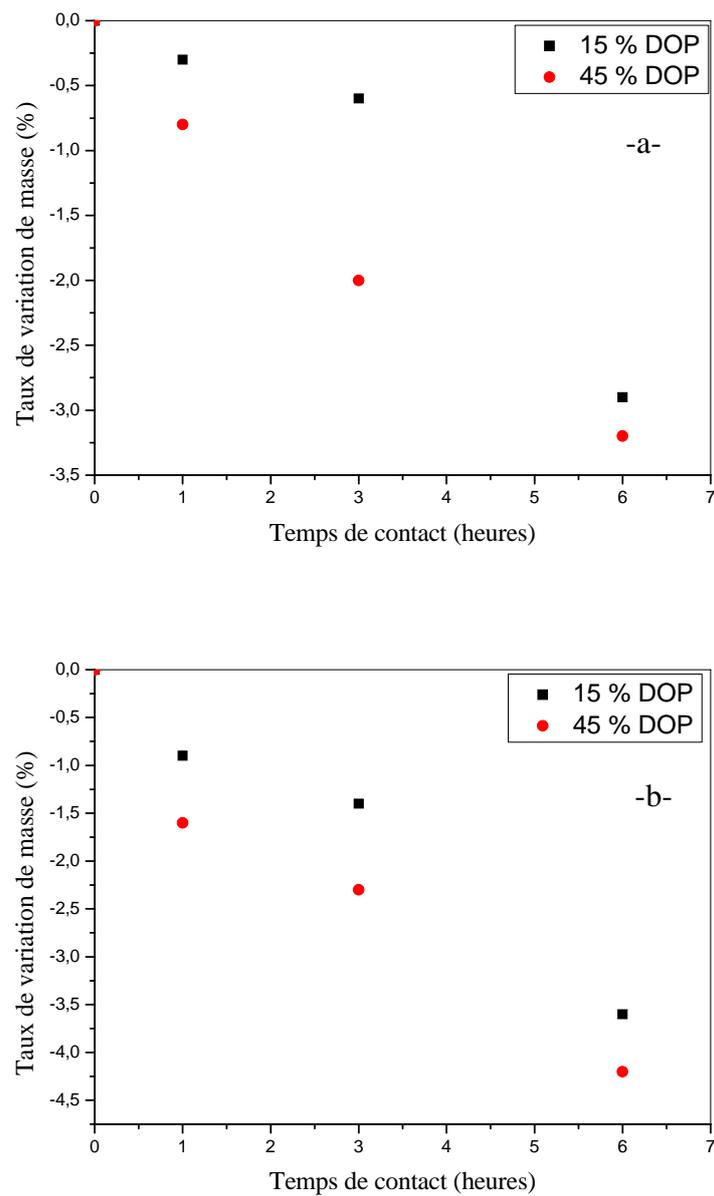


Figure V.8 : Effet de la concentration initiale en plastifiant sur le taux de variation de masse des éprouvettes des deux formulations en contact avec la salive à 37°C.

-a- Sans agitation

-b- Avec agitation

V.4.3 Estimation des taux de migration globale:

Le calcul des taux de migration globale dans le milieu simulateur de salive a été estimé pour tous les essais réalisés, les valeurs sont représentées dans le tableau V.1.

On remarque que toutes les valeurs sont inférieures à la limite de migration globale établie par la CEE [32] pour les emballages plastiques qui est de 10 mg/dm², ce qui signifie la non altération des propriétés du milieu simulateur utilisé.

Tableau V.1 : Valeurs de migration globale en mg/dm².

F15		F45	
Sans agitation	Avec agitation	Sans agitation	Avec agitation
1,27	1,96	1,93	2,7

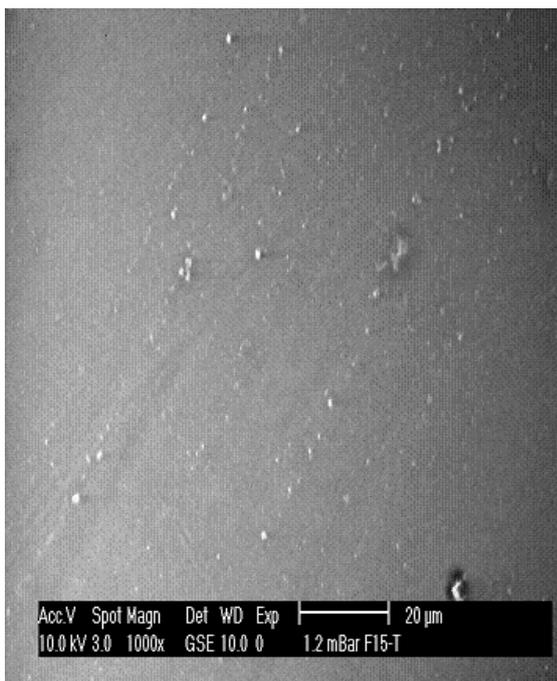
V.5 ANALYSE DE LA MORPHOLOGIE :

Les figures V.9 et V.10 illustrent les images des échantillons de PVC analysés par microscopie électronique à balayage. Les analyses ont été faites sur les échantillons des formulations ayant été en contact avec la salive pendant 3 et 6 heures lors des essais avec agitation.

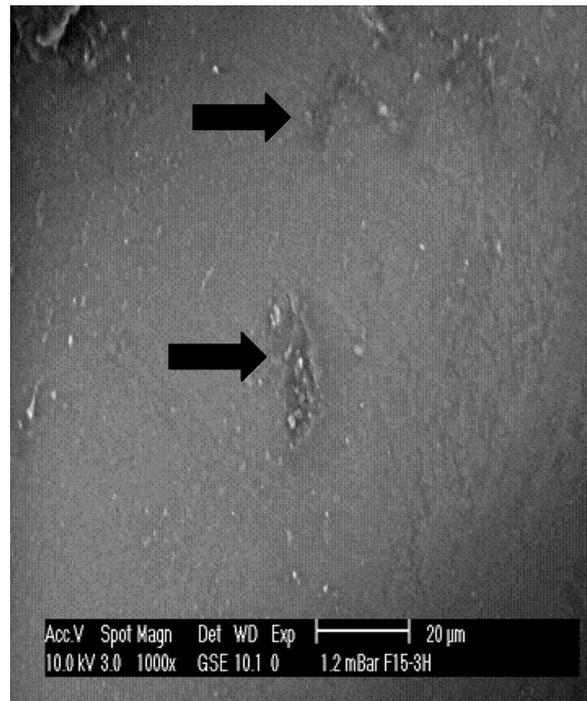
Si on compare les images des échantillons de PVC obtenus après contact avec la salive à celles du PVC témoin, on peut observer:

- L'apparition de zones de dépressions (trous), ces zones sont plus notables dans le cas de la formulation plastifiée à 45 % en DOP ;
- Le contact de la formulation F15 avec la salive a provoqué l'apparition de zones privilégiées (horizontales ou verticales), ce qui n'a pas été observé pour la formulation F45 ;
- Les trous observés sont d'autant plus importants lorsque le temps de contact augmente et cela lors des essais avec agitation pour les deux formulations considérées.

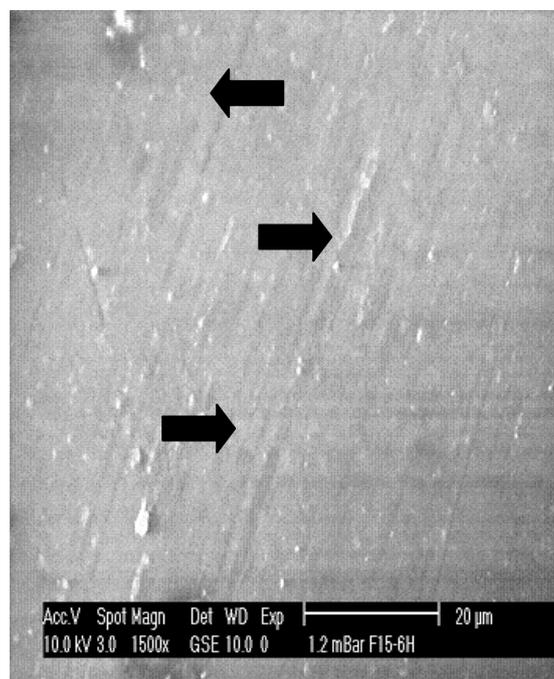
Toutes ces observations indiquent qu'il y'a eu dans un premier temps absorption du milieu liquide par les éprouvettes ce qui a permis la libération d'une certaine quantité d'additifs vers le milieu simulateur laissant l'apparition de zones vides ; le phénomène migratoire est plus élevé dans le cas de la formulation plastifiée (45 % en DOP).



a) F15 témoin

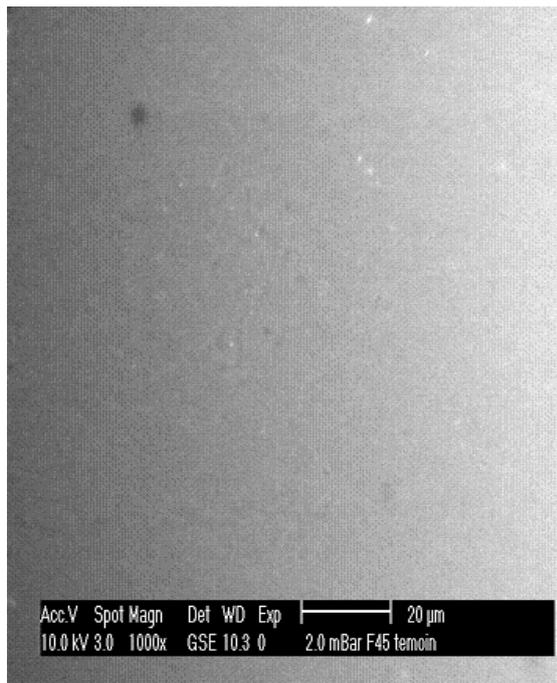


b) F15 dans la salive pendant 3heures

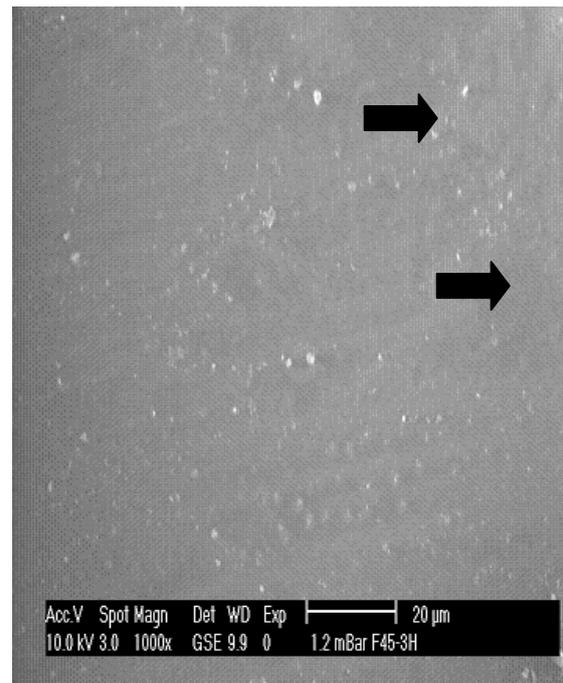


c) F15 dans la salive pendant 6 heures

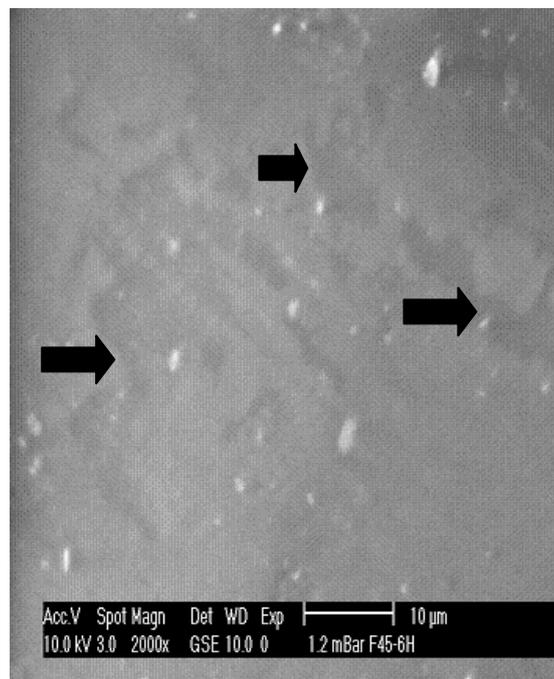
Figure V.9 : Analyse par microscope électronique à balayage des éprouvettes de PVC plastifiées à 15 % ayant été au contact de la salive avec agitation.



a) F45 témoin



b) F45 dans la salive pendant 3heures



c) F45 dans la salive pendant 6 heures

Figure V.10 : Analyse par microscope électronique à balayage des éprouvettes de PVC plastifiées à 45 % ayant été au contact de la salive lors des essais avec agitation.

V.6 ANALYSE PAR SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE :

V.6.1 Détermination de la teneur en métaux des additifs et du milieu simulateur :

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) est appliquée pour déterminer la teneur en métaux des différents additifs entrant dans la composition des deux formulations utilisées pour cette étude ainsi que dans la salive.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau V.2.

Tableau V.2 : Teneur en métaux des additifs utilisés et du milieu simulateur.

Teneur (mg/l)	[Pb]	[Cd]	[Ca]	[Zn]	[Fe]
Salive	ND	ND	54,68	ND	ND
Huile de tournesol epoxydée	ND	ND	21,32	4,94	ND
Stéarate de zinc	ND	ND	24,69	50,00	ND
Stéarate de calcium	ND	ND	84,18	ND	ND
Acide Stéarique	ND	ND	12,34	4,00	ND
Di-octyl phtalate (DOP)	ND	ND	3,93	ND	ND

* ND : non détecté

De ce tableau, il ressort que le milieu de salive ne contient que le Ca qui entre dans la composition de sa préparation, aussi nous remarquons l'absence du fer, du cadmium et du plomb dans tous les additifs et le milieu simulateur. Les résultats montrent la présence de zinc et de calcium dans l'huile de tournesol époxydée qui peuvent être d'origine naturelle, aussi on remarque que le calcium a été détecté dans le plastifiant.

V.6.2 Détermination de la teneur en métaux dans les deux formulations utilisées lors des essais de migration :

La SAA a permis de détecter et de doser les éléments présents dans les différentes formulations prélevées après contact avec la salive au bout de 0 (témoin), 1, 3 et 6 heures à 37° C avec et sans agitation.

Les résultats sont illustrés dans les tableaux V.3 et V.4.

a) cas de la formulation plastifiée F45 :

Le tableau représente la variation de la concentration des métaux lourds lors des essais avec et sans agitation dans le milieu simulateur de salive.

Tableau V.3 : Teneur des métaux lourds dans le cas de la formulation F45.

Teneur en (mg/l)	Sans agitation					Avec agitation				
Temps (heures)	[Pb]	[Cd]	[Ca]	[Zn]	[Fe]	[Pb]	[Cd]	[Ca]	[Zn]	[Fe]
0	ND	ND	10,51	18,69	ND	ND	ND	10,51	18,69	ND
1	ND	ND	10,51	15,08	ND	ND	ND	10,38	11,39	ND
3	ND	ND	9,44	13,93	ND	ND	ND	9,38	9,39	ND
6	ND	ND	8,42	12,95	ND	ND	ND	7,36	7,99	ND

b) cas de la formulation semi rigide F15 :

Le tableau représente la variation de la concentration des métaux lourds lors des essais avec et sans agitation dans le milieu simulateur de salive.

Tableau V.4 : Teneur des métaux lourds dans le cas de la formulation plastifiée F15.

Teneur en (mg/l)	Sans agitation					Avec agitation				
Temps (heures)	[Pb]	[Cd]	[Ca]	[Zn]	[Fe]	[Pb]	[Cd]	[Ca]	[Zn]	[Fe]
0	ND	ND	0,36	15,01	ND	ND	ND	0,36	15,01	ND
1	ND	ND	0,36	12,30	ND	ND	ND	0,33	14,18	ND
3	ND	ND	0,41	7,80	ND	ND	ND	0,13	9,91	ND
6	ND	ND	0,23	7,08	ND	ND	ND	0,12	6,77	ND

D'après les tableaux V.3 et V.4, on peut constater que, mis à part le calcium et le zinc, les autres métaux n'ont pas été détectés du fait qu'ils n'entrent dans aucune composition d'additifs. Cependant nous remarquons que les teneurs en Ca et Zn ont diminué en fonction du temps de contact, ces teneurs sont supérieures pour la formulation plastifiée et pour les essais avec agitation, ce qui permet de déduire qu'il s'agirait de la migration des stéarates de zinc, de calcium de l'HTE et du DOP du fait que leur teneur après les essais de migration sont inférieures à celles du témoin. De plus, ces résultats permettent de confirmer l'influence de la concentration initiale en plastifiant, l'effet de l'agitation sur le phénomène migratoire ce qui est en accord avec les résultats obtenus lors du calcul du taux de variation de masse et d'humidité.

V.7 ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE À TRANSFORMÉE DE FOURIER :

V.7.1 Identification des additifs à partir des films de PVC :

Dans le cas d'un mélange de polymère et d'additifs, le spectre infra rouge global est sensiblement la somme des spectres des constituants donc l'identification ne se fait pas par interprétations directe des spectres des échantillons mais par une comparaison avec des spectres de référence de produits connus, en se basant toutefois sur des bandes caractéristiques que peut présenter l'échantillon à étudier [44].

Pour l'analyse des spectres de nos échantillons de PVC en contact avec la salive, on se base sur quelques bandes caractéristiques des additifs utilisés dans nos deux formulations. Pour cela, une comparaison entre le spectre de la résine de PVC et le spectre des formulations étudiées (F15 et F45) nous permet de déterminer ces bandes.

Les spectres infra rouges à transformée de Fourier de tous les additifs sont donnés en annexe 2. La figure V.11 représente la superposition des spectres infra rouges de la résine de PVC et des formulations utilisées dans notre étude.

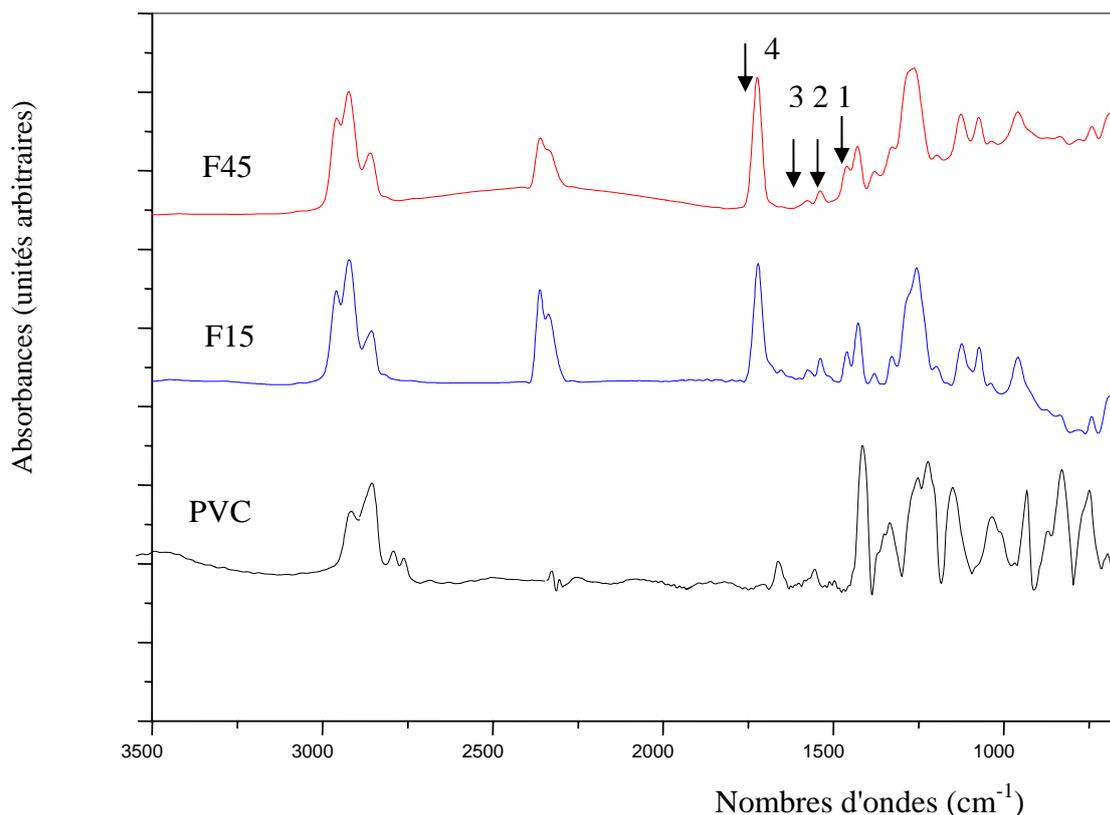


Figure V.11 : Spectres infra rouges de la résine de PVC et des formulations F15 et F45.

En comparant le spectre du PVC seul avec ceux des formulations, des bandes caractéristiques supplémentaires ont été identifiées.

Le tableau V.5 regroupe les différentes bandes apparues sur les spectres et les groupements fonctionnels qui leur correspondent.

Tableau V.5 : Bandes caractéristiques des additifs utilisés dans les formulations F15 et F45.

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupements caractéristiques	Additifs
1	1460	-CH ₂ - (méthylène)	HTE
2	1539	COO (ester)	Stéarate de Zn
3	1578	COO (ester)	Stéarate de Ca
4	1729	COO (ester)	DOP,HTE

V.7.2 Analyse des films de PVC après contact avec le milieu simulateur de salive :

Selon le comportement du PVC vis-à-vis de la salive, on aura une modification dans l'intensité des bandes. S'il y a une absorption du liquide par les éprouvettes de PVC, on aura une augmentation dans l'intensité et s'il y a une extraction d'un ou plusieurs constituants, on aura une diminution d'intensité.

Les figures V.12, V.13, V.14 et V.15 illustrent respectivement, la superposition des spectres infra rouges des échantillons traités dans le cas des formulations F15 et F45 avec et sans agitation à 37° C, avec le spectre du témoin.

Les figures V.12 et V.13 relatives aux spectres des échantillons ayant été en contact avec la salive lors des essais avec et sans agitation et cela pour la formulation F45, montrent une diminution de l'intensité de la bande identifiée comme étant celle du DOP à 1729 cm^{-1} , cette diminution de la bande est plus remarquable lors des essais avec agitation. Par contre, les figures V.14 et V.15 relatives aux spectres des échantillons ayant été en contact avec la salive lors des essais avec et sans agitation et cela pour la formulation F15 montrent que l'intensité de la bande identifiée comme étant celle du DOP à 1729 cm^{-1} est moindre par rapport à celle que de la formulation F45.

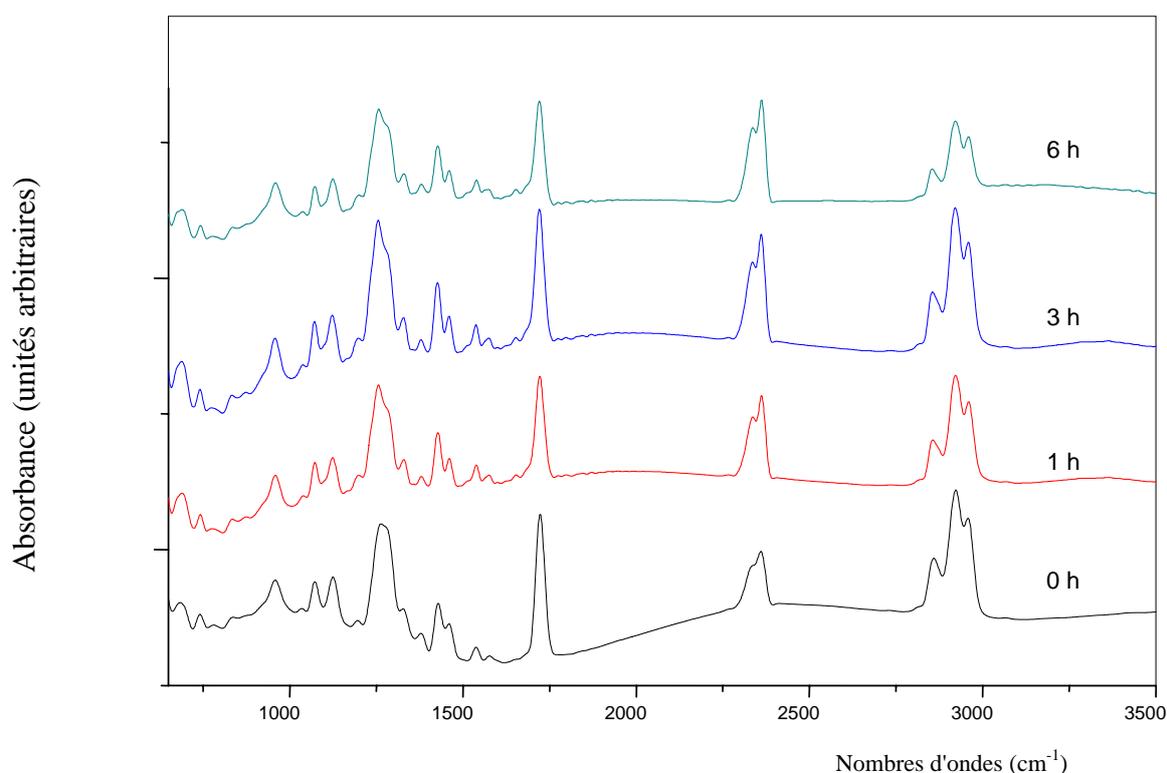


Figure V.12 : Spectres infra rouges des éprouvettes de PVC de la formulation F45 ayant été en contact avec la salive pendant différents temps de contact, sans agitation.

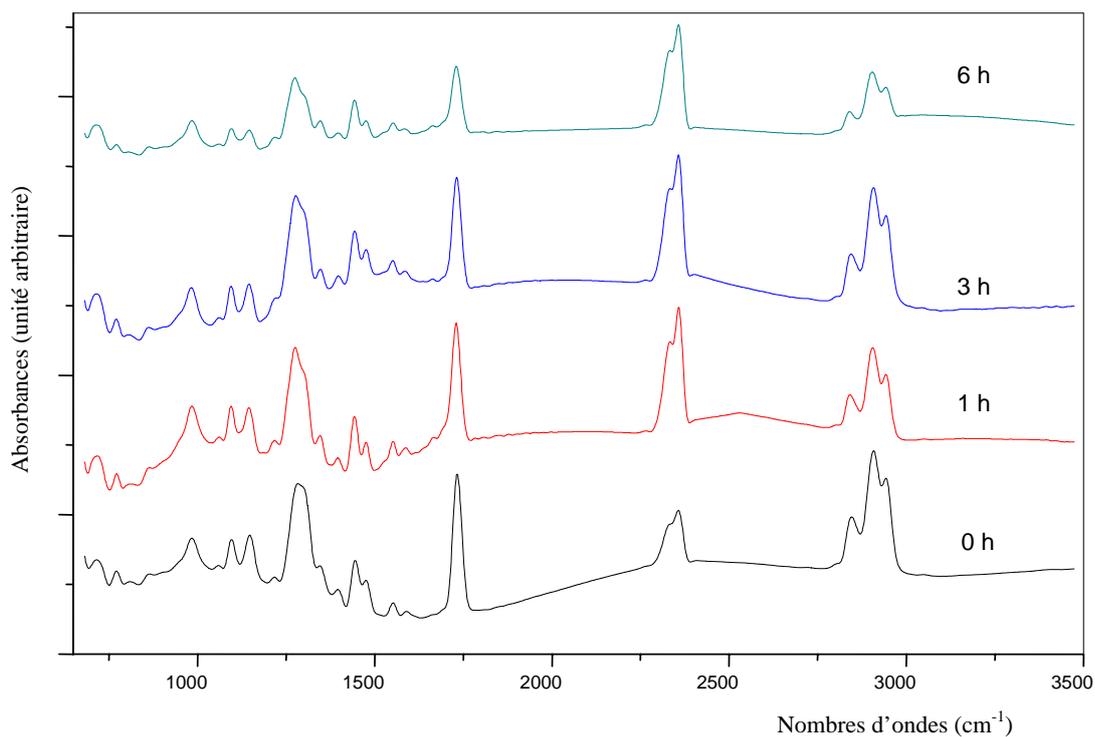


Figure V.13 : Spectres infra rouges des éprouvettes de PVC de la formulation F45 ayant été en contact avec la salive pendant différents temps de contact, avec agitation.

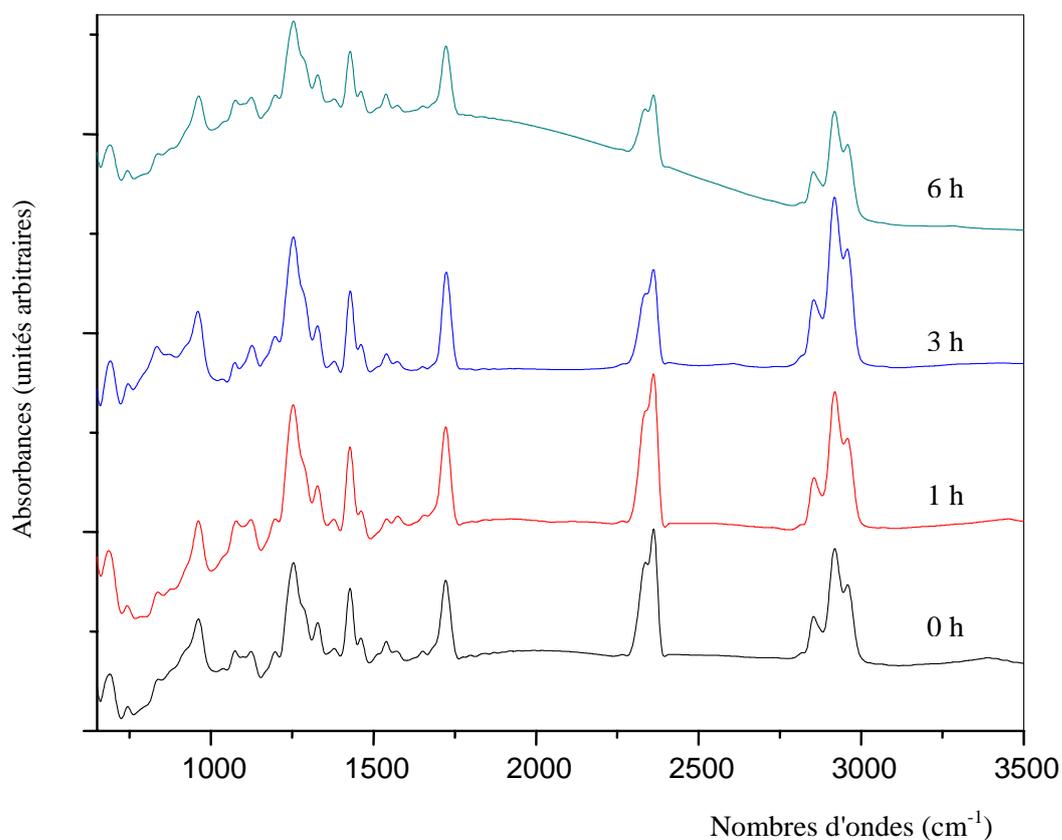


Figure V.14 : Spectres infra rouges des éprouvettes de PVC de la formulation F15 ayant été en contact avec la salive pendant différents temps de contact, sans agitation.

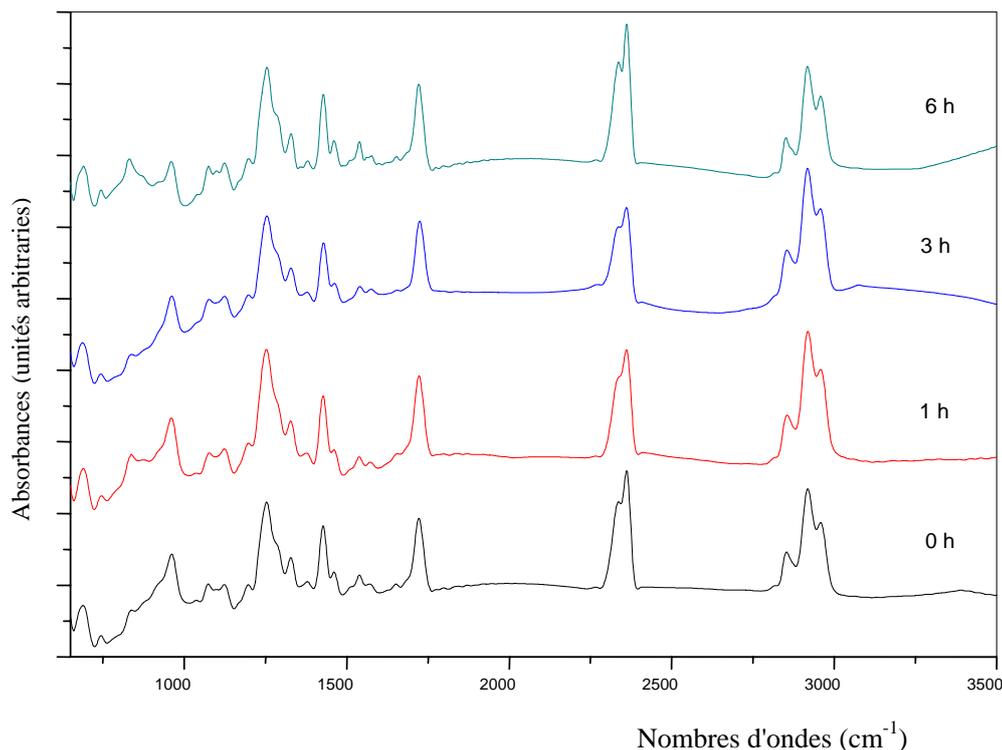


Figure V.15 : Spectres infra rouges des éprouvettes de PVC de la formulation F15 ayant été en contact avec la salive pendant différents temps de contact, lors des essais avec agitation.

V.7.3 Etude du phénomène de migration spécifique à partir des éprouvettes ayant été en contact avec la salive :

L'évaluation des rapports d'absorbances renseigne semi quantitativement sur l'évolution des intensités des bandes caractéristiques. Pour cela, on prend comme référence la bande à 1427 cm^{-1} qui correspond à la liaison CH_2 dans le PVC et on calcule les rapports d'absorbances des bandes mentionnées dans le tableau V.5 obtenues à partir des spectres des films ayant été en contact avec la salive.

V.7.3.1 Estimation semi quantitative de la migration du DOP :

Dans le but d'effectuer une estimation semi quantitative de la migration du DOP, on évaluera le rapport : A_{1723}/A_{1427} . Les figures V.16 et V.17 illustrent respectivement les variations des rapports d'absorbances en fonction du temps de contact pour les formulations considérées lors des essais de migration réalisés avec et sans agitation.

En observant les figures V.16 et V.17, on remarque que le rapport d'absorbance A_{1723}/A_{1427} pour les deux formulations considérées a diminué en fonction du temps de contact, ce qui signifie qu'une certaine quantité de DOP a migré. Aussi, Les figures montrent clairement que les valeurs des rapports d'absorbance calculés lors des essais avec agitation sont supérieurs à ceux des essais sans agitation, de plus ces figures indiquent que les rapports d'absorbances dans le cas de la formulation plastifiée à 45 % en DOP sont plus importants que ceux de la formulation F15 , ceci a été déjà observé lors de la variation du taux d'humidité et de masse. Cela confirme que, plus la concentration en plastifiant est grande, plus son transfert est grand. Toutes ces observations permettent de montrer que l'agitation le temps de contact et la concentration en plastifiant sont des facteurs qui favorisent le phénomène migratoire.

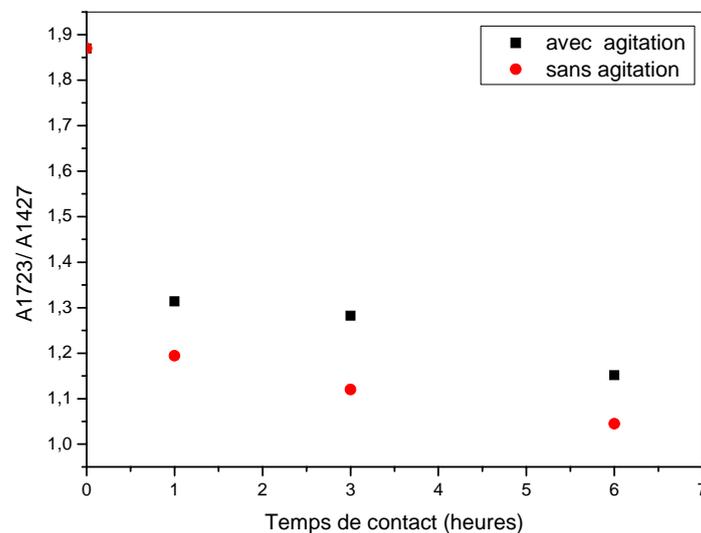


Figure V.16 : Variation du rapport d'absorbance A_{1723}/A_{1427} en fonction du temps de contact avec le milieu simulateur, dans le cas de la formulation F45.

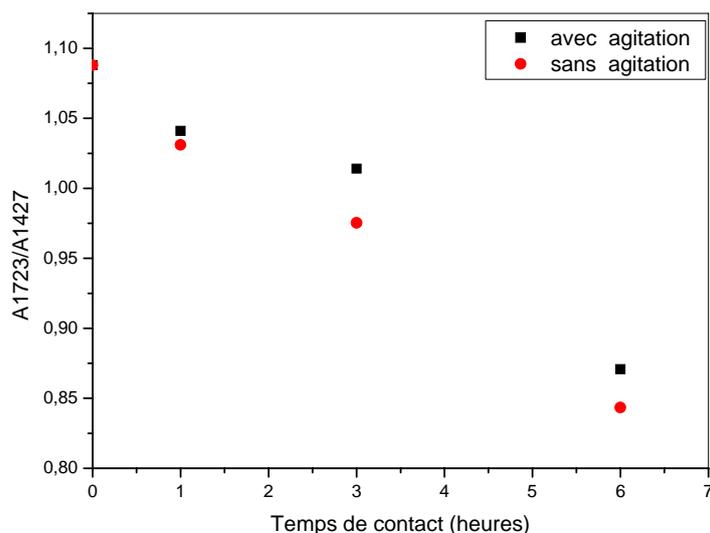


Figure V.17: Variation du rapport d'absorbance A1723/A1427 en fonction du temps de contact avec le milieu simulateur, dans le cas de la formulation F15.

V.7.3.2 Estimation semi quantitative de la migration des autres additifs :

Les tableaux V.6, V.7 et V.8 regroupent, respectivement, les rapports d'absorbances correspondant aux autres additifs en fonction du temps de contact (en heures) avec la salive, lors des essais de migration à 37° C avec et sans agitation et cela pour les deux formulations considérées.

Tableau V.6 : Evaluation du rapport A1460/A1427 (migration de l'HTE)

Sans agitation				
Temps (heures)	0 (témoin)	1	3	6
F15	0,833	0,800	0,849	0,7665
F45	0,757	0,820	0,803	0,746
Avec agitation				
Temps (heures)	0 (témoin)	1	3	6
F15	0,833	0,868	0,879	0,818
F45	0,757	0,920	0,872	0,749

Tableau V.7 : Evaluation du rapport A1539/A1427 (migration du stéarate de Zn)

Sans agitation				
Temps (heures)	0 (témoin)	1	3	6
F15	0,827	0,784	0,782	0,760
F45	0,839	0,761	0,787	0,891
Avec agitation				
Temps (heures)	0 (témoin)	1	3	6
F15	0,827	0,851	0,816	0,819
F45	0,839	0,892	0,837	0,831

Tableau V.8 : Evaluation du rapport A1578/A1427 (migration du stéarate de Ca)

Sans agitation				
Temps (heures)	0 (témoin)	1	3	6
F15	0,741	0,790	0,750	0,690
F45	0,703	0,723	0,721	0,687
Avec agitation				
Temps (heures)	0 (témoin)	1	3	6
F15	0,741	0,824	0,768	0,720
F45	0,703	0,864	0,860	0,796

Les rapports d'absorbances calculés pour les formulations considérées lors des essais de migration, montrent que :

- Globalement, les rapports d'absorbances des additifs (HTE, Zn, Ca) ont diminué en fonction du temps de contact, ce qui indique leur migration.
- Les rapports d'absorbances calculés correspondant aux essais avec agitation sont supérieurs à ceux correspondant aux essais sans agitation, ce qui confirme l'influence de l'agitation sur le phénomène migratoire et est en accord avec les résultats obtenus par l'estimation des taux de variations de masses et de la SAA.

V.8 APPLICATION DE LA CG/SM A L'ETUDE DE LA MIGRATION SPECIFIQUE :

Le phénomène de migration spécifique du DOP a été abordé en utilisant la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

Les éprouvettes ayant subi les extractions sont :

- Les éprouvettes de PVC témoins des formulations F15 et F45 ;
- Les éprouvettes de PVC mises en contact avec la salive pendant 3 et 6 heures lors des essais avec agitation.

V.8.1 Etude qualitative du DOP :

L'échantillon de PVC témoin de la formulation F45 a été analysé par chromatographie en phase gazeuse ainsi que par spectrométrie de masse. Son chromatogramme et spectre de masse sont donnés dans la figure V.18.

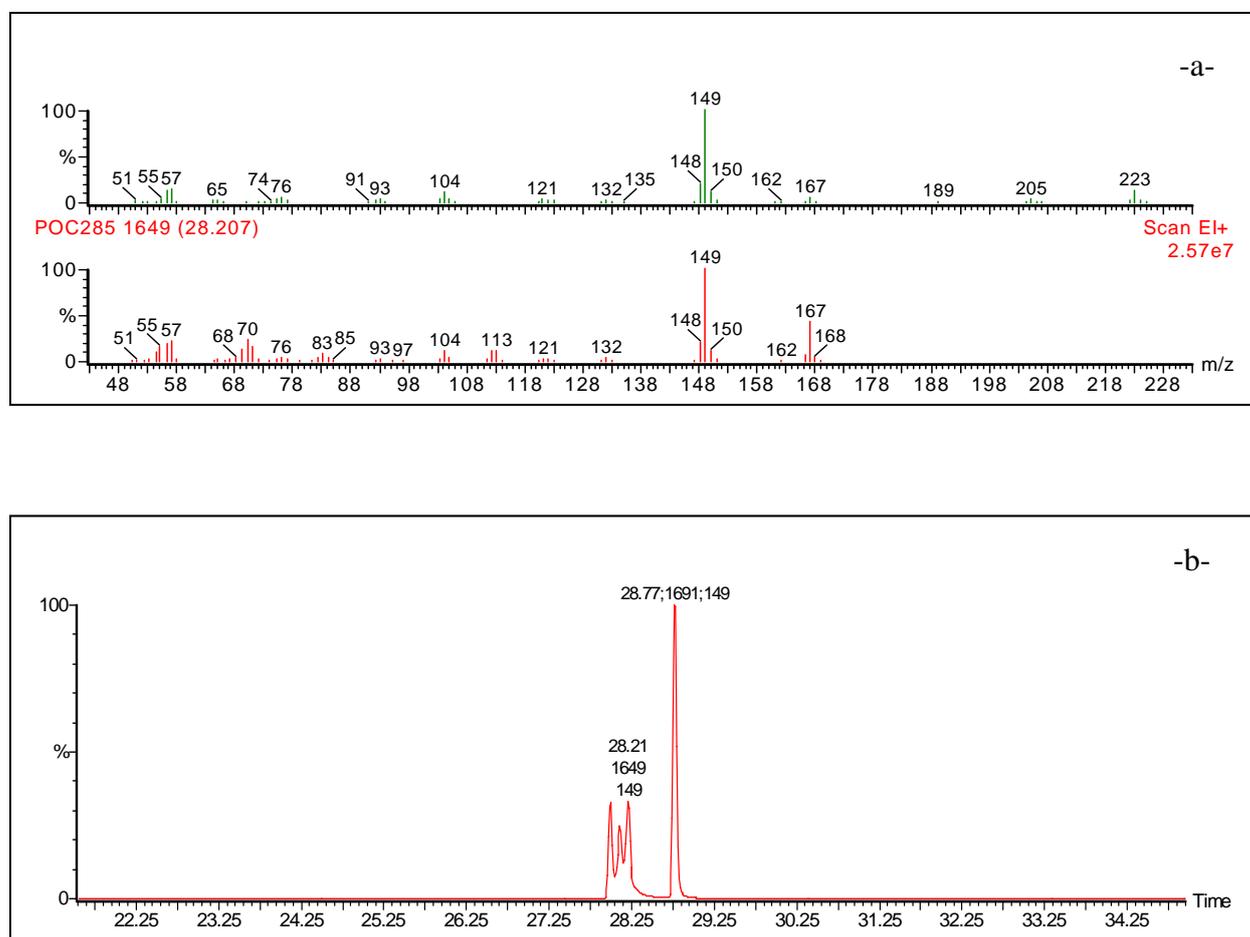


Figure V.18 : Produit d'extraction de l'éprouvette de PVC témoin de F45

-a- Fragmentation du pic

-b- Chromatogramme du pic

L'étude du spectre de masse des échantillons révèle la présence d'un pic de base à $m/z=149$ caractéristique selon les données bibliographiques comme étant celui du DOP [46].

L'exploitation des pics SM, nous permet de proposer les différentes étapes de décomposition du DOP, qui sont représentées par la figure V.19 [46].

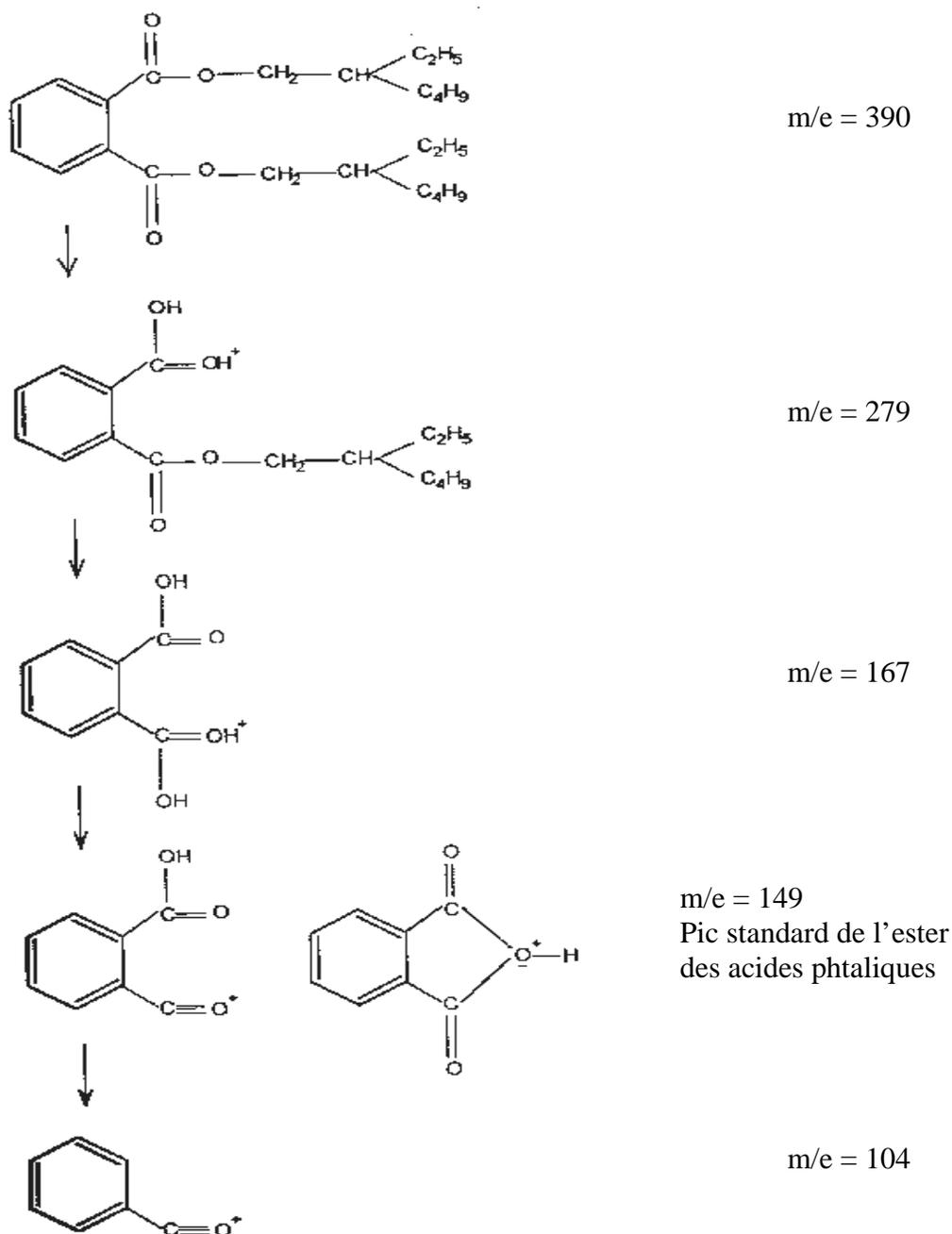


Figure V.19 : Décomposition du DOP [46].

V.8.2 Etude quantitative du DOP :

Pour des raisons techniques, les résultats obtenus par CG/SM pour les échantillons considérés n'étaient pas exploitables, et donc une estimation quantitative du DOP dans les échantillons n'a pas pu être effectuée, cependant le taux des additifs (plastifiants et autres) extraits peut être calculé à partir de la relation suivante [60] :

$$\text{Additifs (\%)} = (m_0 - m_1) / m_0 * 100 \quad \dots\dots\dots (V.1)$$

Où : m_0 : masse initiale du solide avant extraction

m_1 : masse du solide après extraction

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau V.9.

Tableau V.9 : Taux des additifs extraits des deux formulations considérées.

(%) Additifs	F15	F45
Témoin (0 heures)	40	35
3 heures	18	20
6 heures	15	15

De ce tableau, il ressort que les taux des additifs extraits pour les deux formulations sont inférieurs à ceux des valeurs des éprouvettes témoins, ce qui indique clairement qu'une partie des additifs a migré dans le milieu simulateur.

Conclusion générale

Les phtalates jouent un rôle important dans la fabrication des plastiques et d'autres matériaux ayant des usages très variés dans l'industrie, la médecine et les produits de consommation.

Au vue des inquiétudes croissantes quant aux effets possibles des risques liés à l'exposition des enfants aux phtalates du fait de leur éventuelle migration à partir de la matrice du polymère, de nombreux travaux leur ont été consacrés ces dernières années.

C'est dans ce cadre que s'est inscrit notre travail au cours duquel, nous nous sommes intéressés à l'étude de la migration du plastifiant DOP au contact du milieu simulateur de salive.

Pour cela, les essais ont porté sur des éprouvettes de PVC, semi rigides et souples (respectivement 15 % et 45 % en DOP), en contact avec le milieu simulateur de salive pendant des temps de contact de 1, 3 et 6 heures avec et sans agitation.

Pour se faire, nous avons effectué :

- ❖ Une évaluation du pH du milieu simulateur utilisé qui s'est manifestée par une augmentation due au transfert éventuel des constituants des éprouvettes vers le milieu ;
- ❖ Une étude préliminaire basée sur la variation du taux d'humidité qui a permis de mettre en évidence le comportement des éprouvettes de PVC en contact de la salive qui s'est manifesté par une absorption du milieu liquide ;
- ❖ L'étude de variation de masses a confirmé que le phénomène qui a eu lieu lors du contact des éprouvettes avec le milieu simulateur est la migration ;
- ❖ l'application de différentes techniques d'analyses telles que le MEB, l'IRTF, la CG/SM et la SAA a permis de montrer la migration du DOP.

A la lumière de tous les résultats obtenus, nous pouvons formuler les conclusions suivantes :

Les taux de variations de masse les plus importants ont été observés lors des essais avec agitation. Par ailleurs, c'est la formulation plastifiée qui a donné les taux de variation de masses les plus élevés, ce qui montre l'influence de la teneur initiale du plastifiant sur le phénomène de migration. Toutefois, les migrations globales trouvées sont toutes inférieures à la limite réglementaire de 10 mg/dm².

La microscopie électronique à balayage a permis de montrer le phénomène de migration suite à l'observation de zones de dépression dans les échantillons surtout pour la formulation plastifiée.

A travers les résultats obtenus par la spectrométrie d'absorption atomique, nous pouvons conclure que les migrations les plus élevées des additifs présents ont été déterminées lors des essais avec agitation. Par ailleurs, c'est la formulation plastifiée qui a donné les teneurs en métaux les plus élevées, cela confirme les observations obtenus lors des calculs des taux de variation de masses ainsi que lors de l'évolution du taux d'humidité en fonction du temps de contact.

L'analyse IRTF nous a permis de mettre en évidence la migration du DOP, grâce à une estimation semi quantitative basée sur l'évolution des rapports d'absorbances en fonction du temps de contact. La diminution des rapports d'absorbances relatifs au DOP indique clairement sa migration. Les valeurs les plus importantes ont été calculées pour la formulation plastifiée, ce qui est en accord avec les résultats des variations de masses et de la SAA.

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM) n'a pas été concluante pour l'étude quantitative du DOP.

Globalement, cette étude a permis de mettre en évidence que le phénomène migratoire a eu lieu et a confirmé la migration spécifique du DOP.

En conclusion, cette étude a bien mis en évidence le fait que des interactions ont lieu entre les formulations considérées et le milieu simulateur de salive, et que des facteurs tels que le temps de contact, l'agitation et la teneur initiale en plastifiant ont une réelle influence sur le phénomène migratoire.

Au vu des résultats trouvés, d'autres études sont nécessaires afin de fournir une simulation réaliste du contact des articles avec la bouche des enfants. Pour se faire, la réalisation d'une méthode dynamique ce qui vaut à dire représentative de la situation de contact effective et de l'utilisation quotidienne de l'objet par l'enfant dans le contexte d'une harmonisation générale de la procédure des tests est à envisager. Aussi, le travail effectué peut être complété par le même type d'étude mais par une évaluation des autres phtalates et dans d'autres conditions opératoires. L'utilisation des méthodes d'analyses plus sensibles comme la : chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse pour l'étude quantitative est recommandée. Elaboration d'un procédé pour réduire la migration des plastifiants serait intéressante à tester.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1]: J-K. Sears, J-R. Darby, « **The technology of plasticizers** », Wiley inter science, New York, (1997).
- [2]: J-F. Hanlon, R-J.Kelssey, « **Hand book of package engineering** », Technomich Publication, Lancaster PA, (1998).
- [3]: I. Steiner, L. Scharf, F. Fiala, J.Washuttl, « **Migration of di-(2- ethyhexyl) phtalate from PVC child articles into saliva and saliva simulant** », Food Additives and Contaminants, Vol.15 , N° 7, PP 812-817, (1998).
- [4]: R. Stringer, I. Labounskaia, D. Santillo, P. Johnston, J. Siddorn and A. Stephenson, « **Concentrations of Phtalate Esters and Identification of Other Additives in PVC children's Toys** », Greenpeace Research Laboratories, Vol.7, PP 1-10, (2000).
- [5]: Projet de recherché N° AE 197/05 intitulé «**Epoxydation de l'huile de tournesol et applications** », Premiers Programmes Nationaux de Recherche (PNR1), (1998-2001).
- [6]: D. Guillot, « **Le PVC en question** », capture par mémo web à partir : http://www.arbez.com/pdf/PVC_quest.pdf, Paris, (1998).
- [7]: M. Carrega, J-F. Agassant, M. Biron, C. Clozza, C. Duval, J-M Haudin, C. Houdret, J-P. Marchon, J-P. Questel, B. Seguela, G. Villoutrex, R. Wirth, « **Matériaux industriels : matériaux polymères** », Edition Dunod, Paris, (2000).
- [8]: A. Feigenbaum, J-M. Vergnaud, « **Emballages plastiques, recyclage et sécurité alimentaire** », Ind. Alim. Agr, N° 4, PP 195-197, Avril (1996).
- [9]: Z. Hruska, P. Guesnet, C. Salin, J-J. Couchoud, « **Polychlorure de vinyle ou PVC** », Techniques de l'ingénieur, AM 3325 v2, PP 1-14, (2007).
- [10]: C. Duval, « **Matière plastique et environnement : recyclage, valorisation, biodégradabilité, Eco- conception** », Edition Dunod, Paris, (2004).
- [11]: J. Gossot, « **Les matières plastiques : fabrication, technologie** », Edition Dunod, Paris, (1968).
- [12]: A. Boudet, « **Voyage au cœur de la matière plastique, les microstructures des polymères** », Edition CNRS, PP 4-6, (2003).
- [13]: L. Carrette, « **Généralités sur les adjuvants** », Techniques de l'ingénieur, A3230, PP 1-3, (1993).
- [14]: J-P. Trotignon, M. Piperaud, J. Verdu, A. Dobrazynski, « **Précis des matières plastiques : structures, propriétés, mise en œuvre** », Paris, (1984).
- [15]: A. Blaga, « **Les matières plastiques** », Conseil national de recherche, Canada (1975).
- [16]: C-A. Naudin, C. Clazza, « **Charges** », Techniques de l'ingénieur, AM 3234, PP 1-3, (2003).

Références bibliographiques

- [17] : H. Gibello, « **Le chlorure de vinyle et ses polymères** », Edition Dunod, Paris, (1959).
- [18] : J. Arlie, « **Les thermoplastiques de grand tonnage : caractéristiques techniques et économiques** », Edition Technip, Paris, (1987).
- [19] : M. Nedjar, « **Influence du vieillissement thermique sur les propriétés du polychlorure de vinyle utilisé dans l'isolation des câbles électriques** », Thèse de magister, Université de Tizi ousou, (1991).
- [20] : J. Jomphe, « **Informé sur le PVC : impact sur la santé et l'environnement** », dossier de presse thématique, Paris, Mars (2006).
- [21] : M. Fontanille, Y. Gnanou, « **Chimie et physico-chimie des polymères** », Edition Dunod, Belgique, (2005).
- [22] : P. Verrier, « **Plastifiants** », Techniques de l'ingénieur, A3231, PP 1-11, (1992).
- [23] : N-E. Suyatma, « **Etude du mélange : chitosane/ plastifiant, de la plastification et de la compatibilisation** », Thèse de Doctorat, Université de Reims, Champagne Ardenne, (2006).
- [24] : A-M. Saillenfet, A. Laudet-Hesbert, « **Phtalates** », EMC Toxicologie et Pathologie, PP 1-13, (2005).
- [25] : Réglementation sur les phtalates, service public fédéral économie, PME, classes moyenne et énergies, Septembre (2006).
- [26] : B-H. Bazin, A-L. Hesbert, « **Le point de connaissances sur les phtalates** », INRS, édition 5010, (2004).
- [27] : « **Lois canadienne sur la protection de l'environnement : Liste des substances d'intérêt prioritaire, Rapport d'évaluation : Phtalate de Di-octyle** », (1993).
- [28] : A-M. Saillenfet, « **Phtalates II** », EMC Toxicologie et Pathologie 2, PP 137-150, (2006).
- [29] : D. Vloeberghs, M. Wittebolle, J-P. Clement, W. Baeyens, L. Goeyens, « **Détermination de la migration, une nécessité pour la sécurité alimentaire** », Sci & Emb, Pack News 155, Février (2004).
- [30] : J-L. Fugit, J-L. Taverdet, P. Mazellier, « **Traitement visant à diminuer la contamination par les emballages en PVC** », Ann.Fals.Exp.Chim, N° 952, PP 301-312, Septembre (2000).
- [31] : A. Marcilla, S. Garcia, G-C. Garcia-Quesada, « **Migrability for PVC plasticizers** », Polymer Testing 27, PP 221-233, (2007).
- [32] : CEE note for guidance of applicants for presentation of a request for assessment of a substance to be used in plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs, EEC, DG III, Document CS/ PM/1025, Août (1991).

Références bibliographiques

- [33] : V.Ducruet, A-M. Riquet, A. Feigenbaum, « **les liquides simulants le contact d'aliments gras avec les emballages alimentaires : interaction du PVC rigide avec des esters d'acide gras** », Ann,Fals,Exp,Chim, N°936, Paris (1992).
- [34] : P. Turq, J-P. Simonin, « **Mesure des coefficients de diffusion** », Techniques de l'ingénieur, P1515, (1990).
- [35] : P. Mafaat, « **Génie industriel alimentaire** », Tome2, Edition Tec & Doc, Paris, (1992).
- [36] : P. Camus, « **Inertie des matériaux aux contacts des produits** », Ind, Agr, N° 4, PP 191-194, Avril (1996).
- [37] : J-C. Lhuguenot, « **La sécurité des emballages** », Ind, Agr, PP 189-190, Avril (1994).
- [38] : C. Bohatier, V-V. Rossi, C. Breysse, « **Caractéristique d'un emballage défectueux par analyse de sa fraction volatile, utilisation de la chromatographie en phase gazeuse et des senseurs de gaz** », Ind, Agr, PP 849, Novembre (1995).
- [39] : D. Atek, « **Etude des interactions contenant- contenu dans le cas du PVC stabilisé à l'huile de tournesol oxydée** »,Mémoire de magister, ENP, (2002).
- [40] : C. Oriol, « **Phénomène de migration des additifs des films alimentaires à base de polychlorure de vinyle** », Thèse de Doctorat, université Claude Bernard de Lyon, (1997).
- [41] : N. Laoufi, « **Etude de la migration du DEHP du PVC plastifié vers certains solvants et huiles végétales** », Thèse de magister, USTHB, (1998).
- [42] : K-M. Schea, « **Pediatrics Exposure and Potential Toxicity of Phtalate Plasticizers** », journal officiel de l'academie americaine de pediatrie, Avril (2008).
- [43]: R. Stinger, P. Johnston, B. Erry, « **Toxic chemicals in a child's worls : an investigation into PVC plastic products** », Greenpeace Reserch Laboratories, Juin (2001).
- [44] : Groupe de travail du comité permanent du 5eme Forum intergouvernemental sur la sécurité chimique « **Les jouets et la sécurité chimique, Incitation à la réflexion** », Septembre (2006).
- [45]: M-L. Marin, J. Lopez, A. Sanchez, J. Vilaplana, A. Jiménez, « **Analysis of potentionnally toxic phtalate plasticizers used in toy manufacturing** », Bull. Environ. Contam. Toxicol, PP 60-73, (1998).
- [46]: A-O. Earls, I-P. Axford, J-H. Braybrook, « **Gas chromatography-mass spectrometry determination of the migration of phtalate plasticizers from polyvinyl chloride toys and childcare articles** », Journal of chromatography A 983, PP 237- 246, (2003).
- [47] : J-L.Gardette, « **Caractérisation des polymères par spectrométrie optique** », Techniques de l'ingénieur, AM 3271, PP 1-14, (2003).

Références bibliographiques

- [48] : Biophy Research, « **Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier** », (2007).
- [49] : M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, « **Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique** », Edition Masson, Paris, (2007).
- [50] : Ecole des mines de Saint Etienne : « **Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation** », capture par mémo web à partir de : [http : //www.emse.fr](http://www.emse.fr).
- [51] : J.Vandegans, A-M. de Kersabiec, M.Hoenig, « **Traité analyse et caractérisation** », Techniques de l'ingénieur, M2825, PP 1-15, Mars (1997).
- [52] : G. Beranger, H. Mazille, « **Approches scientifiques des surfaces. Caractérisation et propriétés**», Techniques de l'ingénieur, M 1425, PP 1-10, (2005).
- [53] : C-J-G. Plummer, « **Caractérisation des polymères par microscopie électronique** », Techniques de l'ingénieur, AM 3282, PP 1-7, (2001).
- [54] : Encyclopédie Wikipédia, « **Microscopie électronique à balayage** », (2007).
- [55]: E. Antonot, R. Marchel, « **Chromatographie** », Lycée Louis Vincent- Metz, Tauvier, (1998).
- [56] : J. Bobbit, A. Schawrling, « **Introduction à la chromatographie** », Edition Gautier-Vaillard, Paris, (1971).
- [57] : E. De Hoffmann, V. Strooband,« **Spectroscopie de masse** », Edition Dunod, Paris, (2005).
- [58] : S. Bouchonnet, D. Libong, « **Le couplage chromatographie phase gazeuse-spectrométrie de masse** », Laboratoires des Mécanismes Réactionnels, Ecole Polytechnique de Palaiseau, PP 1-24, (2005).
- [59]: Fiche technique, « **Plastimed 2001-DOP** », Tunisie, (2001).
- [60]: D. Atek, N.Belhaneche-Bensemra, « **FTIR of the specific migration of additives rigid (polyvinyl chloride)** », Eur.Polym.J.41, PP 707-714, (2005).
- [61]: M.O.Boussoum, D. Atek, N. Belhaneche-Bensemra, « **Interaction between poly (vinyl choride) stabilised with epoxidized sunflower oil and food simulants** », Polym. Degrad & Stab, 91, PP 579-584, (2006).
- [62]: M. Hakkarainen, « **New PVC materials for medical applications-the release profile of PVC/ polycaprolactone-polycarbonate aged in aqueous environments** », Polymer degradation and stability, PP 451-458, (2003).
- [63]: M.O.Boussoum, « **Etude et optimisation d'un procédé de prétrempage pour diminuer la migration à partir du polychlorure de vinyle** », Mémoire de magister, ENP, (2007).

ANNEXES

1.1 Tableau de variation du taux d'humidité des éprouvettes des formulations considérées lors des essais avec et sans agitation en fonction du temps de contact (heures) :

Temps de contact (heures)	F15		F45	
	Sans agitation	Avec agitation	Sans agitation	Avec agitation
1	0,02	0,11	0,04	0,19
3	0,06	0,19	0,06	0,27
6	0,15	0,23	0,19	0,39

1.2 Tableau de variation de masses des éprouvettes des formulations considérées lors des essais avec et sans agitation en fonction du temps de contact (heures) :

Temps de contact (heures)	F15		F45	
	Sans agitation	Avec agitation	Sans agitation	Avec agitation
1	-0,3	-0,9	-0,8	-1,6
3	-0,6	-1,4	-2,0	-2,3
6	-2,9	-3,6	-3,2	-4,2

1. Le polychlorure de vinyle (PVC) :

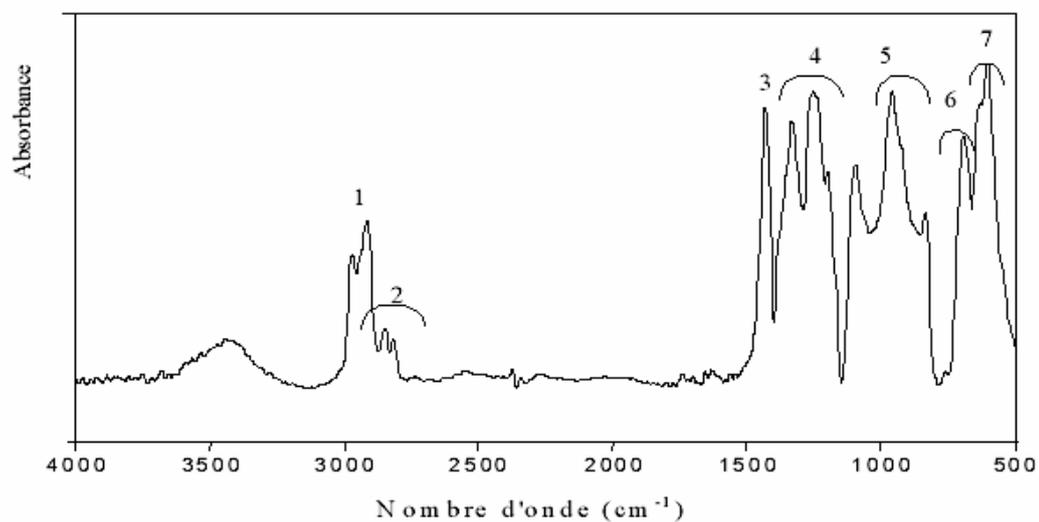


Figure 1 : Spectre infra rouge du polychlorure de vinyle (PVC)

Tableau 1 : Groupements fonctionnels des bandes caractéristiques du PVC :

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration
1	2970	Elongation des -CH-
2	2935-2850	Elongation des CH ₂
3	1427	Déformation des CH ₂
4	1350-1297	Déformation des CH ₂
5	1260-1200	Déformation des C-H
6	970-830	Déformation des CH ₂
7	770-540	Elongation des C-Cl

2 .Stéarate de zinc :

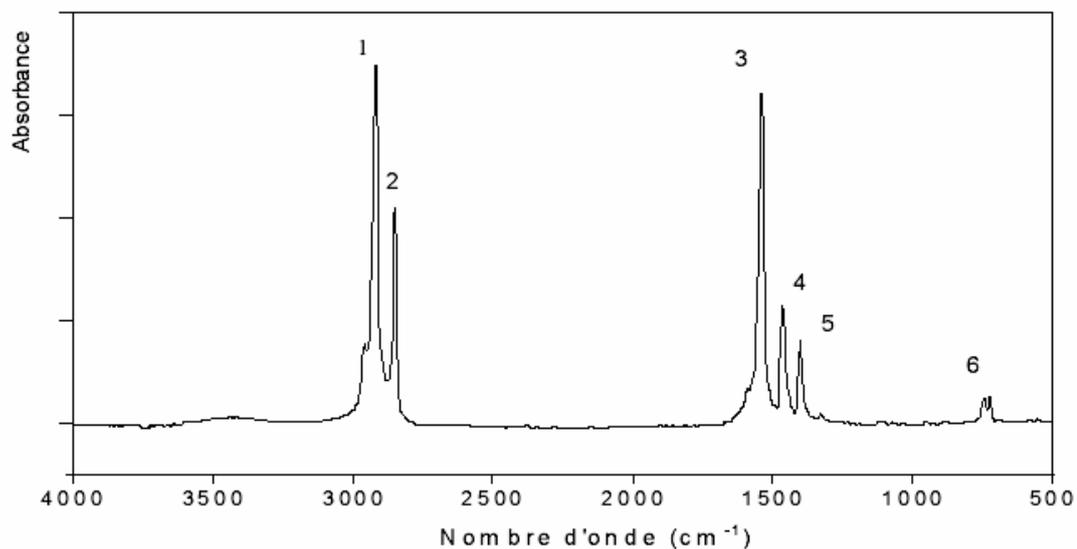


Figure 2 : Spectre infra rouge de stéarate de zinc

Tableau 2 : Groupements fonctionnels des bandes caractéristiques de stéarate de Zn

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration
1	2956	C-H (méthyle, méthylène)
2	2919	
3	1539	COO (ester)
4	1461	
5	1326	H-C-H (méthyle, méthylène)
6	722	(CH ₂) _n , n>3

3. Stéarate de calcium :

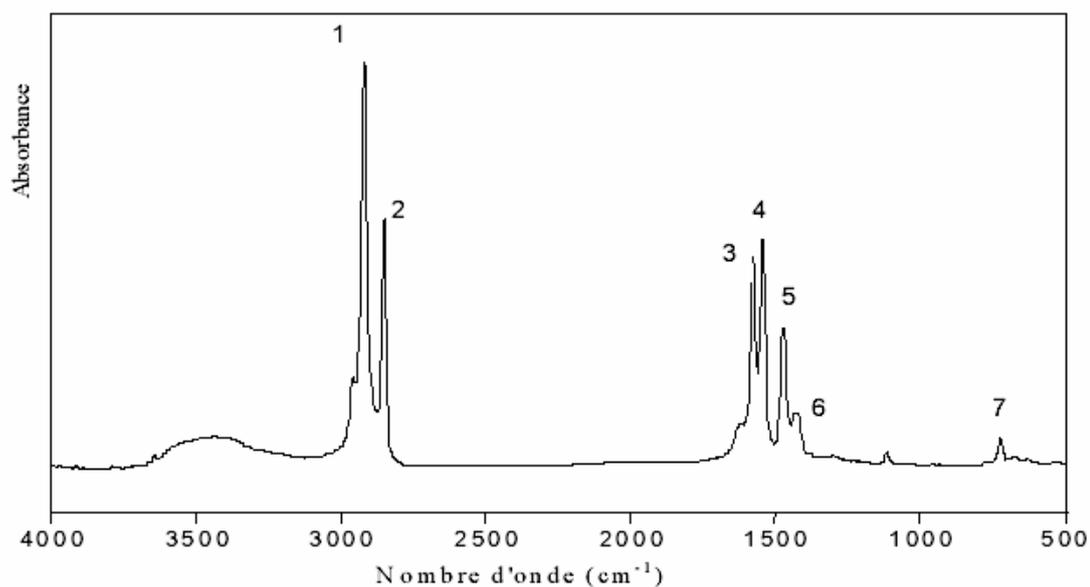


Figure 3 : Spectre infra rouge de stéarate de calcium

Tableau 3 : Groupements fonctionnels des bandes caractéristiques de stéarate de Ca

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration
1	2918	C-H (méthyle, méthylène)
2	2850	
3	1577	COO (ester)
4	1542	
5	1471	
6	1461	H-C-H (méthyle, méthylène)
7	722	(CH ₂) _n , n>3

4. L'huile de tournesol epoxydée :

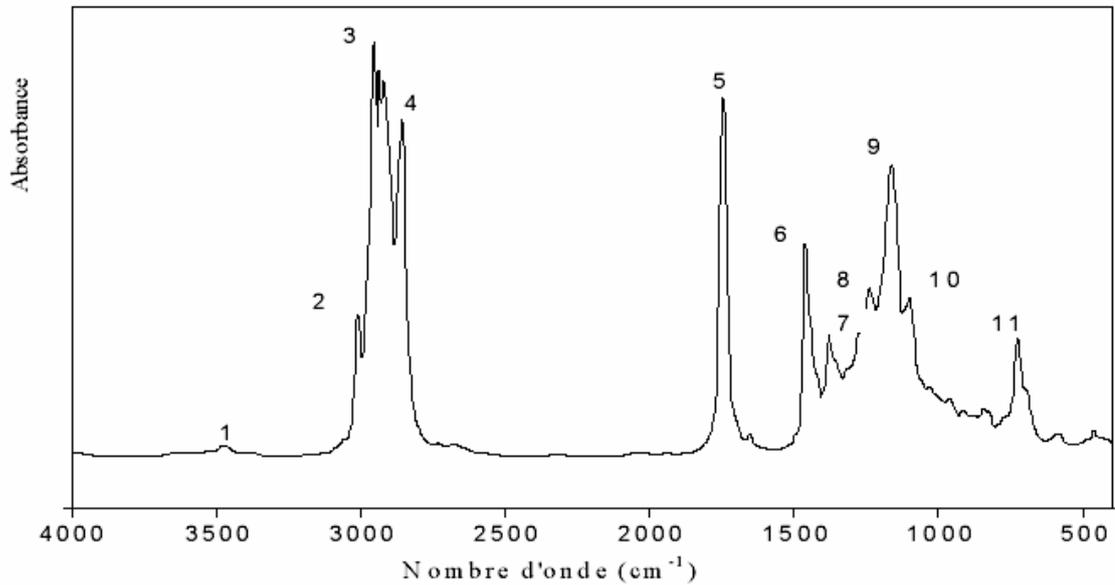


Figure 4 : Spectre infra rouge de l'huile de tournesol epoxydée

Tableau 4 : Groupements fonctionnels des bandes caractéristiques de l'HTE

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration
1	3468	-C=O (ester)
2	3008	-CH époxyde, = C-H (cis)
3	2919	-CH-
4	2855	-CH-
5	1738	C=O (ester)
6	1461	-CH ₂ - (méthylène)
7	1378	-CH ₃ (méthyle)
8	1238	-C-O (époxyde), - CH ₂ -
9	1163	-C-O (ester), - CH ₂ -
10	1101	-C-O
11	726	(CH ₂) _n , -HC=CH-(cis),

5. Plastifiant : Di-octyle phtalate

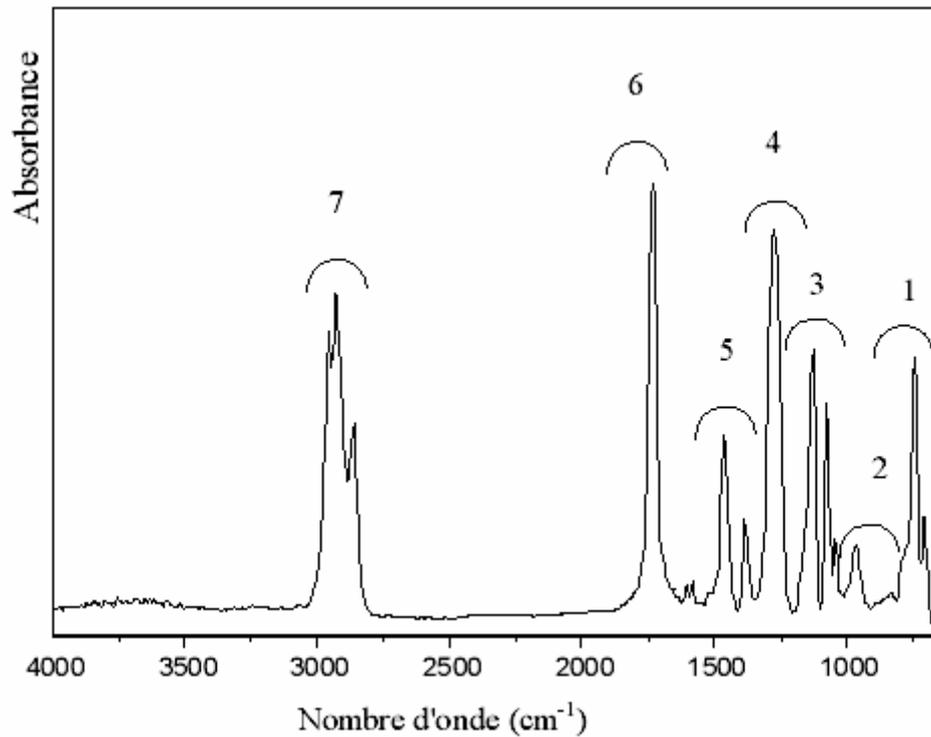


Figure 5 : Spectre infrarouge du DOP

Tableau 5 : Groupements fonctionnels des bandes caractéristiques du DOP

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration
1	741	Vibration de déformation (CH ₂) _n , n>4, -CH=CH-(cis)
2	962	Vibration de déformation CH= CH ₂
3	1126	Vibration d'élongation C-O (acide secondaire)
4	1271	Vibration d'élongation C-O (fonction acide)
5	1461-1380	Vibration de déformation C-H et O-H
6	1729	Vibration C=O
7	2926-2859	Vibration d'élongation C-H et O-H

6. Acide stéarique :

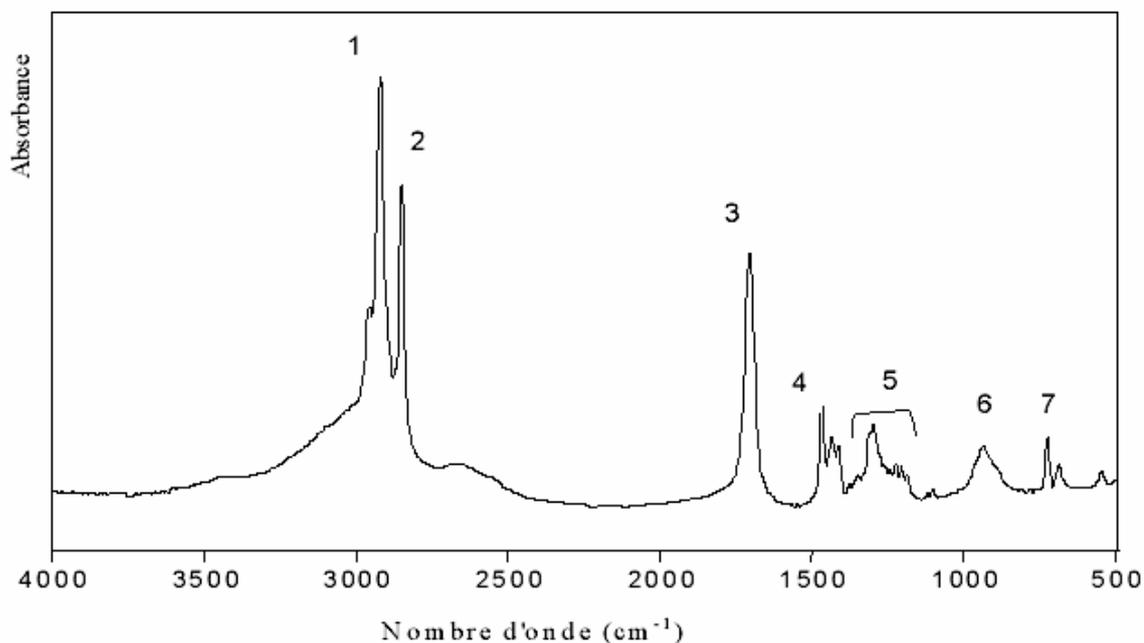


Figure 6 : Spectre infra rouge de l'acide stéarique

Tableau 6 : Groupements fonctionnels des bandes caractéristiques de l'acide stéarique

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration
1	2956	OH
2	2919	C-H
3	1706	C=O (acide dimère)
4	1468	C-O, O-H
5	1432	C- H ₂ (chaîne aliphatique)
6	936	O-H
7	724	(CH ₂) _n , n>3

ملخص

حالياً ، ما يقارب 10 % من لعب الأطفال مصنوعة من الـ PVC الملين ، الملينات الأكثر استعمالاً هي الفثالات. يدخل عملنا هذا في إطار دراسة نزوح الملين DOP ، المثبت بزيت عباد الشمس المؤكسد جسرياً . لهذا تم صنع مركبين ، الأول بإضافة 15 % من الملين DOP ، أما الثاني فإضافة 45 % منه ، أنجزت تجارب نزوح الملين مع الرج في وسط مشابه باللعباب في درجة حرارة تقدر بـ 37°م تحليل ظاهرة النزوح تم على أساس دراسة أولية، معتمدة على تغير الـ pH، نسبة الرطوبة و كتلة قريصات الـ PVC باستعمال تقنيات التحليل: الطيفي الذري (SAA) التحليل الطيفي لأشعة ما تحت الحمراء (IRTF) وكروماتوغرافيا بالتزواج مع التحليل الطيفي الكتلي، (CG\SM) و مجهر المسح الإلكتروني (MEB) .

الكلمات المفتاحية: النزوح، الفثالات، لعب الأطفال، اللعاب، PVC، DOP.

RESUME

Actuellement, près de 10 % des jouets et articles pour enfants sont fabriqués en polychlorure de vinyle (PVC) plastifié, les plastifiants les plus utilisés sont les phtalates.

Ce travail s'inscrit donc dans l'optique d'étudier la migration du plastifiant Di-octyle phtalate (DOP) contenu initialement dans le polychlorure de vinyle (PVC) stabilisé à l'huile de tournesol époxydée.

Pour cela deux formulations ont été réalisées à des taux différents de plastifiants (15 % et 45 %), des essais de migration dans la salive synthétique avec et sans agitation à 37 °C ont été effectués.

Le phénomène de migration est étudié en se basant sur des études préliminaires basées sur la variation du pH, du taux d'humidité et la variation de masse, ainsi qu'à l'aide des techniques d'analyses : infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), spectrométrie d'absorption atomique (SAA), microscope électronique à balayage (MEB) et la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM).

Mots clefs : PVC, DOP, migration, phtalate, articles pour enfants, salive.

ABSTRACT

Currently, nearly 10% of toys and children's items are made of polyvinyl chloride (PVC) plastic plasticizers most commonly used are phtalate.

This work is therefore in order to study the migration of the plasticizer di-octyl phtalate (DOP) content initially in polyvinyl chloride (PVC) stabilized with expoxidized sunflower oil (ESO).

For that two formulations were carried out at different rates plasticizers (15% and 45%), migration tests in synthetic saliva with and without agitation to 37 °C were made. The phenomenon of migration is studied on the basis of preliminary studies based on the change in pH, humidity and the change in mass, and only with the technical analysis: infrared Fourier Transform (IRTF), atomic absorption spectrometry (AAS), scanning electron microscope (SEM) and gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC / MS).

Keywords: PVC, DOP, migration, phtalate, child articles, saliva.