



Compréhension des mécanismes de perte de plastifiant et d'exsudation des PVC plastifiés

Adeline Royaux

► To cite this version:

Adeline Royaux. Compréhension des mécanismes de perte de plastifiant et d'exsudation des PVC plastifiés. Polymères. Université de Cergy Pontoise, 2017. Français. NNT : 2017CERG0907 . tel-01788511

HAL Id: tel-01788511

<https://theses.hal.science/tel-01788511>

Submitted on 9 May 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS-SEINE

Spécialité : Chimie des Polymères – Science des matériaux

Ecole doctorale : Science et Ingénierie, Université de Cergy-Pontoise

Compréhension des mécanismes de perte de plastifiant et d'exsudation des PVC plastifiés

Par Adeline Royaux

Soutenue publiquement le 21 décembre 2017, devant le jury composé de :

Rapporteurs : LALOT Thierry, Professeur, Université Paris 1 Panthéon Sorbonne, CRPBC

RICHAUD Emmanuel, Professeur, Arts et Métiers ParisTech, PIMM

Examineurs : CHIANTORE Oscar, Professeur, Università degli Studi di Torino, Turin

THERIAS Sandrine, Directeur de Recherche, Université Clermont Auvergne, ICCF

Directrice de thèse : CANTIN Sophie, Professeur, Université de Cergy-Pontoise, LPPI

Encadrants : BALCAR Nathalie, Ingénieur d'étude, C2RMF

BARABANT Gilles, Responsable filière nouveaux matériaux et art contemporain, C2RMF

BOLLARD Clémentine, Conservatrice-Restauratrice, Atelier Curial, Paris 9

FABRE-FRANCKE Isabelle, Maître de conférences, Université de Cergy-Pontoise, LPPI

LAVERINE Bertrand, Professeur, MNHN, CRC

Unités de recherche : LPPI, Laboratoire de Physicochimie des Polymères et des Interfaces, EA 2528

CRC, Centre de Recherche sur la Conservation, USR 3224

C2RMF, Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France, UMR 171

Remerciements

De nombreuses personnes ont fait de cette thèse un moment particulier de ma vie. Je tiens en premier lieu à les remercier pour leur soutien, leur aide et leur participation à ce projet.

Tout d'abord, je remercie la Fondation des Sciences du Patrimoine qui a financé mes stages de master, me permettant de découvrir le domaine du patrimoine, puis ces travaux de thèse. Je remercie également le château de Versailles pour nous avoir fourni les échantillons de PVC naturellement vieillis, ainsi que Monsieur Kamal Mergoum de la société Griffine Enduction pour sa disponibilité et pour nous avoir très gentiment fourni les échantillons de PVC modèles.

Je remercie Messieurs Thierry Lalot et Emmanuel Richaud pour avoir accepté de rapporter ce travail, et Madame Sandrine Therias et Monsieur Oscar Chiantore pour avoir accepté de juger ce travail et de participer au jury.

J'aimerais également remercier Monsieur Frédéric Vidal (Directeur du LPPI), Monsieur Bertrand Lavédrine (Directeur du CRC) et Madame Isabelle Pallot-Frossard (Directrice du C2RMF) pour m'avoir accueillie dans leur laboratoire.

Je remercie également mes encadrants durant cette thèse. En particulier, un grand merci à Mesdames Sophie Cantin-Rivière, ma directrice de thèse, et Isabelle Fabre-Francke, qui m'ont soutenue, aidée et conseillée durant toute la durée de cette thèse. Elles ont été présentes dans les bons comme les mauvais moments et ont toujours été à l'écoute. Elles m'ont apporté énormément durant ces trois ans, d'un point de vue professionnel et personnel.

Je remercie également Madame Nathalie Balcar et Monsieur Gilles Barabant, du C2RMF, ainsi que Madame Clémentine Bollard, conservatrice-restauratrice, qui m'ont encadrée durant cette thèse et fait découvrir le milieu du patrimoine, de la conservation et de la restauration. Enfin, je remercie Monsieur Bertrand Lavédrine, qui s'est fortement impliqué dans le projet et qui a été d'une aide précieuse pendant ces trois ans.

Je remercie ensuite les stagiaires, doctorants, ingénieurs et maîtres de conférences des laboratoires où j'ai réalisé ma thèse. Merci aux équipes du CRC qui m'ont accueillie, même si je n'étais pas souvent présente (surtout à la fin). En particulier, merci à Sylvie, Chantal et Oulfa pour leur aide sur les appareils du laboratoire (surtout avec l'enceinte climatique !) et merci à Sabrina, Denis, Salomon, Ghizlène, qui ont toujours été là pour m'aider et apporter de la bonne humeur.

Un grand merci aux membres du LPPI, sans qui cette thèse n'aurait pas pu se passer dans une bonne ambiance. Merci aux permanents, Xavier, Cédric V., Cédric P., Fabrice, PH, Sébastien, Philippe, Linda, Séverine, Layla, Alaé, Thanh Tuan, Giao, Gilberte, Giergji et Frédéric. Pour leur présence, leur soutien, et bien sur leur bonne humeur. Un merci particulier à Odile, qui s'est intéressée à mon travail et nous a souvent conseillés, pour la lecture des spectres IR bien sûr, mais également lors de la rédaction des articles ou du manuscrit. Merci ensuite aux non-permanents : ma promo bien sûr, Gwen, Clément, Charlotte, ma collègue de bureau isolé ! et Amélie. Merci également aux « anciens », Micka, Adrien, Adelyne, Arnaud, Vincent, Thomas, Marie, Eléonore, Nico, Fabien et en particulier à Camille, sans qui mon stage de M1 n'aurait pas été possible et qui m'a encouragée à me lancer dans cette thèse. Merci aux « nouveaux », Diego, Kätlin, Emilie, Thomas, Frédéric, Lay, Anne-Sophie et Jonathan. Certains terminent bientôt, d'autres commencent à peine. Je leur souhaite à tous du courage, de la persévérance et beaucoup de réussite. Merci également aux post-doctorants, en particulier Sébastien et Guillaume, qui ont partagé leur expérience avec nous.

Malgré les moments de doute et les baisses de morale, leur présence à tous m'a permis de terminer cette thèse dans la joie et la bonne humeur, et a rendu cette expérience inoubliable et très enrichissante d'un point de vue personnel et professionnel.

Enfin, je terminerai par des remerciements plus personnels. Merci à ma famille, et surtout à mes parents qui ont toujours cru en moi et m'ont soutenue tout au long de ma scolarité. Merci à mes amis, en particulier Alex, Sophie, Max, Emilie, Paul, David, qui étaient présent pour me vider la tête et oublier les soucis lorsqu'il le fallait. Enfin, merci à Didier qui m'a supportée pendant ces trois ans et qui est toujours resté présent pour partager mes instants de joie comme mes doutes.

Sommaire

Remerciements.....	3
Sommaire	7
Liste des abréviations	13
Introduction générale	17
Chapitre 1 : Le PVC plastifié : état de l’art et place dans le patrimoine	23
I. Le PVC.....	24
1) Les différentes voies de synthèse du PVC	25
1.1) Polymérisation en suspension.....	25
1.2) Polymérisation en masse	26
1.3) Polymérisation en émulsion.....	26
1.4) Défauts de polymérisation	26
2) Formulation	27
2.1) Les stabilisants.....	27
2.2) Les lubrifiants	28
2.3) Les modificateurs de résistance aux chocs	28
2.4) Les charges	28
2.5) Les plastifiants	28
3) Les plastifiants	29
3.1) Rôle des plastifiants	29
3.2) Nature des plastifiants	30
3.3) Les phtalates.....	31
II. Processus de vieillissement du PVC plastifié.....	32

1) Dégradations chimiques du PVC.....	33
1.1) Déshydrochloruration	33
1.2) Oxydation	38
2) Migration du plastifiant	42
2.1) Perte de plastifiant	42
2.2) Influence de l'environnement.....	51
2.3) Influence de la migration du plastifiant sur les propriétés physico-chimiques du PVC	52
III. Le PVC dans le patrimoine.....	55
1) Le PVC dans les collections	55
1.1) Le PVC comme constituant d'œuvre d'art	55
1.2) Etat de conservation	56
2) Le stockage des œuvres en PVC	57
3) Le nettoyage des PVC	60
3.1) Nettoyage avec solvant.....	60
3.2) Nettoyage au gel	65
3.3) Nettoyage mécanique à sec	67
IV. Conclusion bibliographique	69
Chapitre 2 : Processus de dégradation de PVC : effet du nettoyage et du conditionnement	71
I. Caractérisation initiale du matériau.....	72
1) Identification des plastifiants	72
2) Quantification des plastifiants.....	75
2.1) Analyses GCMS.....	75
2.2) Analyses TGA	76
3) Analyse des exsudats.....	78
II. Efficacité du nettoyage mécanique	79

III. Vieillissement artificiel par cycle	82
1) Migration des additifs.....	83
1.1) Evolution de la masse du PVC et de la quantité de plastifiant	83
1.2) Processus de migration	88
1.3) Propriétés mécaniques.....	90
1.4) Analyses de surface	92
1.5) Analyse IRTF des additifs dans la matrice	96
2) Dégradations intrinsèques du PVC	99
2.1) Analyse visuelle et déshydrochloruration.....	99
2.2) Energie d'activation.....	103
IV. Conclusion	105
Chapitre 3 Vieillissement de PVC en présence de matériaux de contact	109
I. Choix des matériaux de contact	110
1) Le papier de soie.....	111
2) Le sachet polyéthylène	111
3) Le film polyester	111
II. Vieillissement artificiel des PVC en présence des matériaux de contact.....	112
1) Apparence visuelle des PVC lors du vieillissement artificiel	114
1.1) Films Ve	114
1.2) PVC modèles.....	117
2) Vieillissement en présence de papier de soie	119
2.1) Films Ve	119
2.2) PVC modèles.....	123
2.3) Comparaison des deux PVC.....	128
3) Influence du LDPE lors du vieillissement des PVC.....	129
3.1) Films Ve	129

3.2) PVC modèles.....	133
3.3) Comparaison des deux PVC.....	135
4) Effet du PET sur le vieillissement des PVC.....	136
4.1) Film Ve.....	136
4.2) PVC modèles.....	144
4.3) Comparaison des deux PVC.....	147
III. Conclusion	148
Conclusion générale et perspectives.....	153
Partie expérimentale	159
I. Produits et matériaux.....	159
1) Liste des produits et solvants	159
2) Films de PVC	162
2.1) Films de PVC plastifiés naturellement vieillis.....	162
2.2) Films de PVC plastifiés modèles	163
2.3) Formulation de film de PVC non plastifié	163
II. Nettoyage des films.....	164
III. Vieillissements.....	164
1) Vieillissement artificiel	164
2) Vieillissement naturel.....	165
IV. Caractérisations physicochimiques	166
1) Photographies et analyse colorimétrique	166
2) Détermination de la perte de masse	167
3) Analyse thermogravimétrique.....	167
4) Analyse thermomécanique dynamique	167
5) Techniques chromatographiques.....	168
5.1) Chromatographie en phase Gazeuse avec Pyrolyse	168

5.2)	Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse ...	169
5.3)	Chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem ..	170
5.4)	Chromatographie d'exclusion stérique.....	171
6)	Techniques spectroscopiques	172
6.1)	Spectroscopie UV-visible.....	172
6.2)	Spectroscopie infrarouge	172
7)	Microscopie à force atomique et microscopie optique	172
8)	Résonance magnétique nucléaire	174
9)	Goniométrie.....	174
Annexes.....		177
I.	Annexe 1 : Spectres de masse des plastifiants.....	177
II.	Annexe 2 : Spectre ATR-IRTF du DEHZ et du DOP	180
III.	Annexe 3 : Résultats de l'analyse LC-MS-MS	181
IV.	Annexe 4 : Vieillissement artificiel d'un PVC non plastifié.....	186
V.	Annexe 5 : Evolution de l'absorbance lors des vieillissements isothermes de Ve.....	187
VI.	Annexe 6 : Spectres IRTF en transmission des films Ve et des PVC modèles vieillis en présence des matériaux de contact	188
Références.....		193

Liste des abréviations

ATR-IRTF	Infrarouge à transformée de Fourier à réflectance totale atténuée
ATBC	Acétylcitrate de tributyle
ATEC	Acétylcitrate de triéthyle
ATHC	Acétylcitrate de trihexyle
BBP	Butyle benzyle phtalate
DBP	Phtalate de dibutyle
DDP	Phtalate de didécyle
DEHP	Phtalate de diéthylhexyle
DEHT	Téréphtalate de diéthylhexyle
DHP	Phtalate de diheptyle
DIDP	Phtalate de diisodécyle
DINCH	Hexahydrophthalate de diisononyle
DINP	Phtalate de diisononyle
DMTA	Analyse dynamique thermique mécanique
DOP	Phtalate de dioctyle
DPHP	Phtalate de di-2-propylheptyle
DPIP	Phosphate de diphenyle isooctyle
IRTF	Infrarouge à transformée de Fourier
GCMS	Chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse
HR	Humidité relative
HSE	Huile de soja époxydée
LC-MS-MS	Chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en tandem
LDPE	Polyéthylène basse densité
PE	Polyéthylène
PET	Polyéthylène téréphtalate
phr	Per hundred of resins : partie pour cent de résine
PP	Polypropylène
PS	Polystyrène
PUR	Polyuréthane réticulé

PVC	Poly(chlorure de vinyle)
Py-GCMS	Chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse avec pyrolyse
RMN	Résonance magnétique nucléaire
SEC	Chromatographie d'exclusion stérique
S_q	Rugosité quadratique
T_g	Température de transition vitreuse
TGA	Analyse thermogravimétrique
TOTM	Trimellitate de trioctyle
UV	Ultraviolet
Ve	Housse en PVC de mobilier du château de Versailles
Zn-Man	Alcoolate zinc-mannitol

Introduction générale

Depuis l'introduction des polymères artificiels puis synthétiques au cours des XIX^{ème} et XX^{ème} siècle, leur utilisation s'est progressivement étendue du domaine des objets de la vie quotidienne à ceux du bâtiment et ils sont désormais présents dans les collections patrimoniales. Une paire de lunette, un fauteuil gonflable des années 70 (Figure 1) ou encore une robe en pneumatique de Paco Rabane sont ainsi autant d'objets susceptibles de devenir des biens patrimoniaux à préserver. Les objets de collection en « matière plastique » ont des compositions, des tailles et des formes extrêmement variées. Les institutions patrimoniales non seulement les exposent, mais les étudient et les conservent afin de les transmettre aux générations futures. La présence de ces matériaux dans les collections est cependant la source de nouvelles interrogations. En effet, conçus généralement dans le cadre d'une utilisation éphémère comme objets de consommation, certaines œuvres sont dans un état de dégradation avancé, comme le fauteuil gonflable en poly(chlorure de vinyle) (PVC) décoloré et encrassé présenté en Figure 1.



© Victoria and Albert Museum

Figure 1 : Exemple de fauteuil Blow chair, Jonathan de Pas, 1969, Londres, Victoria and Albert Museum - Fauteuil gonflable en PVC présentant un caractère collant et un noircissement

C'est dans ce contexte que plusieurs études se sont intéressées aux altérations des matériaux plastiques utilisés par les créateurs des objets de collection. En particulier, le programme européen POPART¹ (Preservation Of Plastics ARTefacts), initié en 2008, a permis de recenser les matières plastiques les plus courantes dans une sélection de musées possédant des collections représentatives d'art contemporain, du mobilier et du design et des arts décoratifs, et d'évaluer leur degré d'altération. Cette étude a démontré la place importante des œuvres en PVC plastifié dans les collections patrimoniales depuis les années

1960. La large gamme d'utilisation de ce matériau est liée à la possibilité d'en adapter la souplesse par ajout de plastifiant et ainsi de faciliter sa mise en œuvre pour toute sorte d'application. Les phtalates, et plus particulièrement le phtalate de dioctyle (DOP) et le phtalate de diéthylhexyle (DEHP), sont les plastifiants les plus utilisés pour le PVC. L'absence de liaison chimique avec le polymère se traduit par la migration progressive du plastifiant vers sa surface, il en résulte un vieillissement prématuré du matériau. L'évaluation réalisée dans le cadre du programme POPART a ainsi mis en évidence l'état de conservation médiocre des objets en PVC plastifié. Les principales altérations observées sont l'exsudation et la perte de souplesse liées toutes deux à la migration du plastifiant. L'exsudation peut se manifester par l'apparition de gouttelettes de plastifiant en surface, en majorité responsables du caractère poisseux et de l'adhérence des poussières. Ces phénomènes modifient fortement l'aspect visuel des œuvres comme le montre la photographie du fauteuil présentée en Figure 1. Elles sont également susceptibles d'entraîner l'adhésion des matériaux en contact avec ces objets. De surcroît, à la migration des plastifiants s'ajoutent les dégradations chimiques du PVC, en particulier la déshydrochloruration responsable du jaunissement des matériaux.

Ce constat montre qu'il est nécessaire d'établir à la fois des stratégies de conservation préventive et curative pour les objets en PVC plastifié afin de ralentir leur vitesse de dégradation et de traiter les surfaces altérées sans risque pour les œuvres.

Du point de vue de la conservation préventive, aucune recommandation particulière n'existe pour le conditionnement des œuvres en PVC plastifié. Si le confinement des objets peut les protéger de facteurs extérieurs tels que les poussières et la lumière, son impact sur le vieillissement du matériau est peu connu. En particulier, il est possible qu'en milieu confiné, le dégagement d'acide chlorhydrique produit par la déshydrochloruration du PVC accélère sa dégradation.

En outre, il est souvent nécessaire de nettoyer les surfaces des PVC altérés afin d'éliminer les substances exogènes, comme les poussières, et endogènes, comme les exsudats apparus avec la migration du plastifiant ; cela pose cependant des questions techniques et déontologiques spécifiques car il s'agit d'éliminer une couche de produits issus de la matière originale. Les études menées jusqu'à présent ont majoritairement porté sur l'efficacité des méthodes de nettoyage utilisées et les modifications physiques ou chimiques immédiatement générées. Cependant, l'effet à moyen et long terme du nettoyage des œuvres en PVC plastifié

n'a pas été évalué à notre connaissance. En particulier, l'élimination des exsudats ne risque-t-elle pas de favoriser la migration du plastifiant ?

De nombreuses études ont été réalisées sur les dégradations des PVC plastifiés néanmoins celles-ci sont généralement menées sur des matériaux neufs auxquels un vieillissement thermique artificiel est appliqué, le plus souvent avec des conditions drastiques (entre 90°C et 200°C) et sans contrôle de l'humidité.

Cette thèse a donc été réalisée dans le but de mieux comprendre les processus d'altération des objets en PVC plastifié dans un environnement contrôlé et d'apporter des éléments pour leur conservation et leur restauration. Deux axes d'étude sont développés dans ce manuscrit. Le premier concerne les effets du nettoyage des exsudats présents sur la surface de PVC altérés sur leur vitesse de dégradation. Dans ce but et afin de se rapprocher des conditions d'exposition ou de conservation, cette étude a été réalisée sur des films en PVC plastifié anciens utilisés comme housses de protection de mobilier du château de Versailles. Ces films ont naturellement vieilli pendant une trentaine d'années dans une salle non climatisée et protégée des rayons du soleil. Ils présentent les altérations classiquement observées sur les œuvres patrimoniales en PVC, et ont été retirés car ils présentaient une menace pour la bonne conservation du mobilier. Le deuxième axe d'étude concerne l'influence des conditions de conservation des œuvres. L'impact du conditionnement des œuvres est évalué d'abord en comparant le vieillissement artificiel de PVC plastifiés en conditionnements ouvert et fermé, puis en s'intéressant à l'effet de matériaux mis en contact avec les objets lors de leur stockage. Cette étude est réalisée en parallèle sur des films PVC plastifiés neufs et anciens.

Le manuscrit est constitué de trois parties.

Dans un premier chapitre, une étude bibliographique est réalisée afin de présenter les généralités sur le PVC et ses plastifiants, et d'effectuer un état des lieux des recherches concernant le vieillissement thermique de ce matériau. Les processus de dégradation mis en jeu sous différentes conditions de vieillissement artificiel ou naturel sont présentés. Le nombre important de travaux portant sur le PVC et son vieillissement démontre la complexité et l'importance de ce sujet. Nous nous attacherons plus particulièrement aux différents paramètres influençant la migration des plastifiants. Enfin, la place du PVC dans les collections

patrimoniales, les dégradations rencontrées et les méthodes de conservation et de restauration mises en œuvre seront abordées.

La deuxième partie de ce travail a pour but de mieux comprendre l'effet, d'une part, du nettoyage des exsudats de PVC altérés et, d'autre part, du conditionnement sur la nature et la vitesse de dégradation ultérieure des matériaux. Ainsi, un film de PVC plastifié naturellement vieilli dans un musée pendant environ trente ans dans des conditions d'exposition identiques à celles d'œuvres protégées des rayons du soleil a été sélectionné. Après une première caractérisation de ce film, un vieillissement accéléré par cycle de température et sous humidité contrôlée a été privilégié de façon à simuler les variations de température auxquelles un objet conservé dans un musée peut être soumis. La présence d'exsudats à la surface des films a rendu possible l'étude de l'influence de leur nettoyage sur l'évolution ultérieure du matériau. De plus des expériences en conditionnement ouvert et en conditionnement fermé ont été comparées en suspendant les échantillons dans l'enceinte climatique ou en les plaçant dans une boîte en verre fermée. L'influence du conditionnement et du nettoyage préalable des exsudats a ainsi été étudiée du point de vue de la migration des plastifiants et des dégradations chimiques du PVC. Dans ce but, la combinaison de plusieurs techniques d'analyses physico-chimiques a été mise en œuvre.

Afin de mieux prendre en compte les pratiques de conservation observées dans les musées, la dernière partie de ce travail est consacrée à l'étude des interactions entre le PVC plastifié et les matériaux de conditionnement. Plusieurs types de matériaux d'emballage sont en effet utilisés lors du transport, du stockage ou même de l'exposition, mais leurs effets à long terme sur les PVC plastifiés sont très peu connus. Des matériaux communément appliqués pour la conservation et la restauration ont ainsi été placés au contact de films de PVC et soumis aux mêmes conditions de vieillissement que celles décrites dans le chapitre précédent. Cette étude a été menée parallèlement sur les films de PVC vieilli naturellement et sur des PVC neufs de formulation simplifiée et fournis par la société Griffine Enduction. Ainsi le comportement au cours d'un vieillissement artificiel d'un PVC plastifié présentant initialement des dégradations a été comparé à celui d'un PVC neuf et spécialement formulé pour ces travaux de recherche.

Cette étude couplée du conditionnement et du nettoyage vise à apporter à apporter les prémices d'une réflexion en matière de conservation et de restauration.

Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec Clémentine Bollard, conservatrice-restauratrice (Atelier Curial, Paris 19^e), qui a apporté son expertise sur les techniques de nettoyage appliquées à la restauration d'objets en PVC plastifié, ainsi que ses connaissances sur les matériaux d'emballage pour le conditionnement des œuvres. Cette thèse doctorale a été financée par le LabEx PATRIMA, sous la gouvernance de la Fondation des Sciences du Patrimoine. Cette fondation a pour but de structurer la recherche autour du patrimoine culturel matériel, suivant trois axes qui sont la connaissance du patrimoine, l'amélioration des techniques de diffusion des connaissances et l'amélioration des procédés de conservation et restauration.

Chapitre 1 :

Le PVC plastifié : état de l'art et place dans le patrimoine

Issues de substances naturelles modifiées, de nouvelles matières plastiques sont apparues au cours du XIX^{ème} siècle avec la découverte de la Parkésine issue de la cellulose végétale ou encore du procédé de vulcanisation du caoutchouc naturel. Au début du XX^{ème} siècle, des matières plastiques entièrement synthétiques telles que le poly(chlorure de vinyle), le polyéthylène ou le polypropylène, ont été développées. Avec sa production industrielle, le poly(chlorure de vinyle), communément dénommé PVC, a été introduit dans de nombreux objets de la vie quotidienne. On peut le trouver dans le domaine de l'emballage, du bâtiment ou même dans le milieu médical. Il est également présent dans les collections patrimoniales en particulier dans l'art contemporain.

Sa place importante dans notre environnement a rendu l'étude de ses dégradations indispensable. En effet, au cours du temps, le PVC plastifié s'altère selon différents processus, dont les principaux sont la déshydrochloruration, l'oxydation et la migration des additifs, en particulier des plastifiants. Les formulations du PVC plastifié étant très nombreuses, identifier les effets de différents paramètres extérieurs sur son processus de vieillissement est beaucoup plus complexe que pour d'autres matières plastiques. Malgré le grand nombre de recherches déjà réalisées, de nombreuses questions perdurent. En particulier, l'impact du conditionnement du PVC plastifié sur les processus d'altération a été relativement peu abordé. De plus, les études de vieillissement artificiel de PVC ont été essentiellement réalisées à des températures constantes et relativement élevées (100 à 200°C). Les questions sur son vieillissement dans des conditions plus représentatives de celles dans un musée, c'est à dire des températures plus modérées et variables avec une humidité relative assez élevée ou en contact avec d'autres matériaux utilisés pour le conditionnement sont donc légitimes.

Ce chapitre débutera par des généralités concernant le PVC, de sa synthèse à sa formulation, en s'attardant sur les plastifiants utilisés et plus particulièrement les phtalates. Les altérations résultant de vieillissements artificiels, essentiellement thermiques, seront

ensuite détaillées. Les dégradations des chaînes de PVC elles-mêmes comme la déshydrochloruration et l'oxydation seront d'abord étudiées, puis la migration du plastifiant au sein des PVC plastifiés sera considérée. Enfin, la place du PVC plastifié dans le patrimoine, son état de conservation et les méthodes de stockage et de nettoyage existantes seront abordés dans une troisième partie.

I. Le PVC

Le poly(chlorure de vinyle) est un polymère thermoplastique linéaire. Bien que la polymérisation du chlorure de vinyle ait été découverte en 1835 par le physicien français Victor Regnault, le PVC n'est produit industriellement que depuis le début du XX^{ème} siècle. Il est ainsi synthétisé par polymérisation radicalaire du chlorure de vinyle (Figure 2), lui-même produit à partir d'éthylène et de chlore². Le PVC est un polymère généralement atactique. Il peut néanmoins être syndiotactique sur de courts segments de chaînes, entraînant l'apparition de phases cristallines, cependant le taux de cristallinité reste faible³.

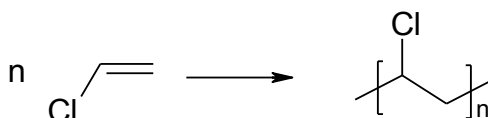


Figure 2 : Polymérisation du PVC à partir de chlorure de vinyle

Même si la consommation diminue depuis quelques années, passant de 13% de la production européenne en matériaux plastiques en 2007 à 10% en 2015, le poly(chlorure de vinyle) reste le troisième polymère de commodité le plus utilisé au monde après le polyéthylène et le polypropylène (Figure 3)^{4,5}. Cette place s'explique par le fait que la souplesse du PVC peut être adaptée à volonté par ajout de plastifiants. Deux familles peuvent ainsi être distinguées : les PVC non plastifiés dits rigides et les PVC plastifiés ou souples. De façon générale, le PVC est résistant aux chocs, à l'abrasion et à la corrosion et possède des propriétés d'isolant électrique. Il présente également un bon comportement au fluage et au vieillissement en extérieur.

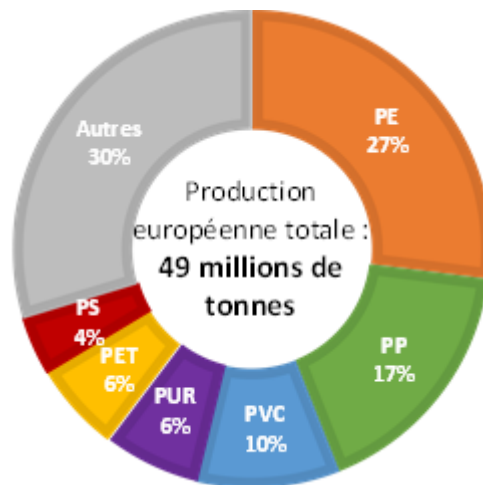


Figure 3 : Production européenne en matériaux plastiques en 2015 du polyéthylène (PE), du polypropylène (PP), du poly(chlorure de vinyle) (PVC), du polyuréthane réticulé (PUR), du polyéthylène téréphtalate (PET) et du polystyrène (PS)^{4,6}

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

1) Les différentes voies de synthèse du PVC

Le PVC, poudre blanche inodore dont la taille des particules varie selon le procédé de polymérisation de quelques micromètres à plusieurs centaines de micromètres, est caractérisé par sa masse molaire ou par la grandeur K-Wert qui varie comme celle-ci⁷. Un K-Wert élevé correspond à un PVC de masse molaire moyenne élevée, généralement difficile à mettre en œuvre et dont la transformation exige des apports énergétiques plus importants. Le matériau transformé aura alors de bonnes propriétés mécaniques. L'indice K-Wert des PVC les plus commercialisés varie de 50 à 80, soit une masse molaire moyenne en nombre M_n comprise entre 20000 et 35000g.mol⁻¹.

Le PVC peut être synthétisé par différents procédés industriels conduisant à des chaînes de polymère de différentes masses, ce qui modifie ses propriétés comme sa stabilité thermique^{7,8}.

1.1) Polymérisation en suspension

La polymérisation en suspension dans l'eau représente environ 80% du PVC produit. La température de réaction est de 40 à 60°C. La polymérisation du monomère de chlorure de

vinyle est amorcée, par exemple, avec du peroxyde de dioctanoyle ou du peroxycarbonate de dicétyle. Le PVC, insoluble dans son monomère, précipite et les particules sont alors obtenues après élimination du monomère résiduel. Des particules de PVC d'un diamètre compris entre 120µm et 150µm sont alors formées. Cette méthode donne des produits transparents avec une faible propension à l'absorption d'eau.

1.2) Polymérisation en masse

De même que pour la polymérisation en suspension, des particules de PVC de 120 à 150µm peuvent être obtenues par un procédé de polymérisation en masse représentant 10% de la production. Le PVC est alors exempt d'adjuvant et les produits obtenus sont encore plus transparents et brillants. Cette technique permet de travailler sans eau. Une première étape de pré-polymérisation permet de former des particules de PVC de morphologie définie. Elles sont ensuite placées dans un milieu réactionnel composé du monomère, entraînant leur croissance et la précipitation du PVC.

1.3) Polymérisation en émulsion

La polymérisation en émulsion, qui représente environ 10% du PVC produit, permet d'obtenir des particules de PVC dont le diamètre atteint 10 à 100µm. Elle s'effectue dans les gouttelettes de tensio-actifs et de monomères formées en présence d'un amorceur hydro-soluble. Le latex obtenu est composé de particules de diamètre compris entre 0,1µm et 3µm qui vont atteindre 10 à 100µm après séchage. Cette technique permet de produire des PVC non transparents, faciles à mettre en œuvre et ayant tendance à absorber l'eau.

Le PVC peut également être synthétisé par polymérisation en micro-suspension, beaucoup moins répandue. Ce procédé consiste à dissoudre à froid (<10°C) du monomère dans l'eau, en présence de tensio-actifs et d'un catalyseur organo-soluble. La polymérisation est ensuite réalisée entre 40 et 60°C sous agitation lente, et conduit après séchage à des particules de PVC d'un diamètre de 0,2µm à 4µm.

1.4) Défauts de polymérisation

Lors de la polymérisation, des défauts de structure apparaissent généralement. Ils engendrent l'apparition de chlores labiles, en position allylique par exemple, point de départ du phénomène de déshydrochloruration (Figure 4)⁹.

De façon générale, sous une source d'énergie (thermique ou lumineuse) ou suite à une contrainte mécanique, la perte du chlore labile entraîne, en plus du dégagement de chlorure d'hydrogène (HCl), l'apparition d'une double liaison (Figure 4).

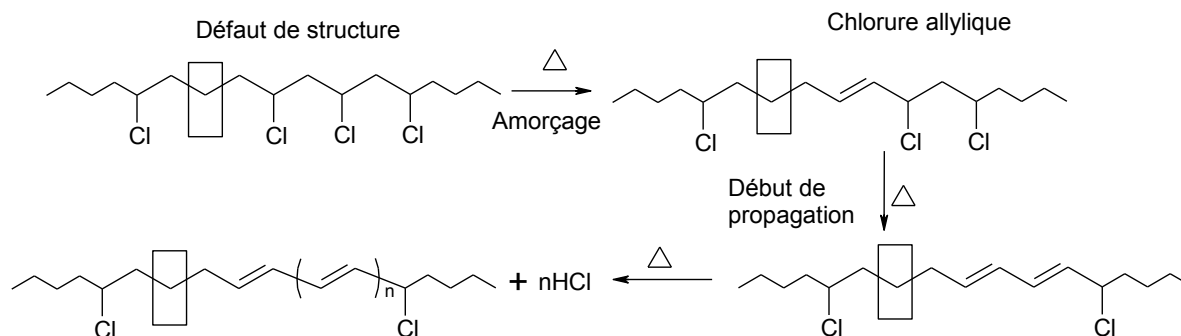


Figure 4 : Mécanisme général de déshydrochloruration du PVC¹⁰

2) Formulation

Différentes techniques comme l'extrusion, l'enduction et le calandrage sont utilisées pour mettre en œuvre le PVC. L'injection est aussi utilisée pour la fabrication d'objets de taille modérée. Lors de leur utilisation comme de leur mise en œuvre, les PVC sont soumis à des contraintes thermiques ou mécaniques pouvant causer des dégradations telles que l'oxydation et la déshydrochloruration. De plus, la température de dégradation du PVC rigide est inférieure à sa température de fusion ($>100^{\circ}\text{C}$). Il est donc nécessaire d'ajouter des plastifiants afin de diminuer la température de mise en forme et ainsi d'éviter des phénomènes de dégradation trop rapides, détaillés dans le paragraphe II. Certains additifs permettent également de modifier l'aspect ou les propriétés mécaniques du PVC, ou encore de diminuer son coût de production. Les principaux additifs utilisés sont les plastifiants, les stabilisants, les lubrifiants, les modificateurs de résistance aux chocs et les charges⁴. Pour certaines applications, l'ajout de colorants et de pigments est également possible.

2.1) Les stabilisants

Le rôle des stabilisants est de fixer les chlorures d'hydrogène libérés lors de la déshydrochloruration, réaction auto-catalytique due à la chaleur, à la lumière ou à l'oxygène. Ainsi, les stabilisants permettent d'éviter les réactions secondaires lors la mise en œuvre du PVC, mais aussi d'augmenter sa stabilité thermique.

Les stabilisants à base de plomb sont largement utilisés, mais ils sont progressivement éliminés de la formulation des PVC pour des raisons de toxicité¹¹. Ils sont essentiellement

remplacés par des stabilisants à base d'étain ou de mélanges calcium/zinc ou calcium/stabilisants organiques¹².

2.2) Les lubrifiants

Il existe deux types de lubrifiants : externes et internes¹³. Les lubrifiants externes limitent l'adhérence et réduisent les frottements du PVC contre les parois métalliques de l'outil de mise en œuvre. Ils facilitent ainsi l'écoulement du PVC sur le métal chaud et évitent sa décomposition. Des paraffines et des cires de polyéthylène, incompatibles avec le PVC, sont ainsi introduites pour faciliter le glissement.

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

2.3) Les modificateurs de résistance aux chocs

Les modificateurs de résistance aux chocs, également appelés agents antichocs, sont généralement des polymères de la famille des polyéthylènes chlorés, des polyacrylates et des copolymères méthyl méthacrylate-butadiène-styrène (MBS) ou acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS). Leur rôle est de diminuer la fragilité du PVC, en particulier à basse température⁷.

2.4) Les charges

L'ajout de charges augmente l'opacité du matériau, renforce ses propriétés mécaniques (résistance à la traction, à la flexion, à la compression, etc.) et diminue le coût de production. Les charges peuvent également améliorer la résistance au feu des PVC. Ce sont des substances inertes, généralement minérales, comme du carbonate de calcium, du talc ou des oxydes métalliques¹⁴.

2.5) Les plastifiants

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

3) Les plastifiants

3.1) Rôle des plastifiants

Le rôle des plastifiants est principalement d'améliorer la souplesse et la résistance au choc et au froid du PVC en diminuant les interactions entre les chaînes de polymère et en abaissant la température de transition vitreuse (T_g) (Tableau 1)². Cette dernière, d'une valeur comprise entre 75 et 85°C pour un PVC rigide, peut atteindre -40°C pour un PVC souple. L'ajout de plastifiant, qui peut représenter jusqu'à 50% de la masse finale du matériau, permet d'améliorer son allongement à la rupture. Ainsi, par exemple, l'allongement à la rupture du matériau, qui s'échelonne entre 10 et 50% pour un PVC rigide peut atteindre 500% pour un PVC plastifié¹⁵. De plus, la plage de température d'utilisation est élargie, essentiellement vers les basses températures, jusqu'à -50°C¹⁶.

Tableau 1 : Quelques propriétés des PVC rigides et des PVC plastifiés^{2,15,16}

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

La plastification peut être interne, par modification chimique du polymère ou par copolymérisation, ou externe. Cependant, l'abaissement de la T_g est plus important en utilisant un plastifiant externe¹⁷. Ce type de plastification est donc souvent privilégié par les industriels. Ainsi, lors de la plastification externe, le plastifiant s'insère entre les chaînes de polymères et joue un rôle de « solvant » (Figure 5)¹⁸. Le plastifiant et le polymère sont alors liés par des interactions électrostatiques de type Van der Waals¹⁹. Ces interactions s'effectuent entre les atomes de chlore du PVC et les groupements électrophiles des plastifiants, et leur intensité dépend notamment de la polarité du plastifiant (§II.2).

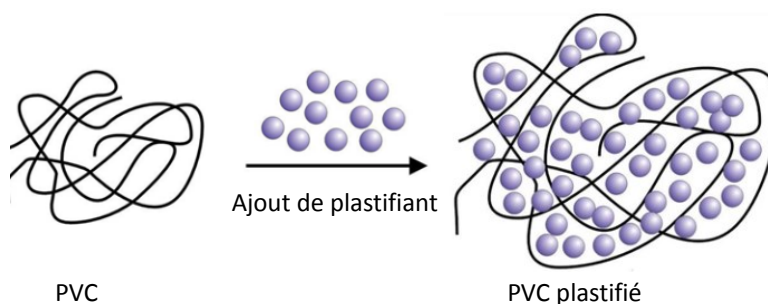
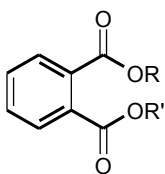
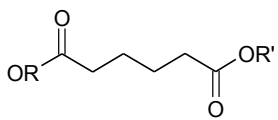
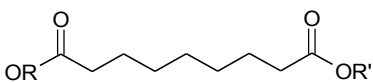
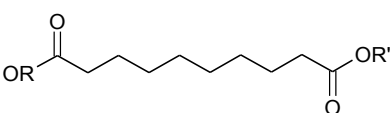
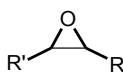
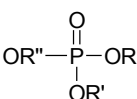


Figure 5 : Plastification du PVC

3.2) Nature des plastifiants

Les familles de plastifiants les plus utilisées sont celles des phtalates, des esters d'acides aliphatiques di-carboxyliques (adipates, azélates, sébacates), des époxydes et des phosphates. Les formules générales des plastifiants ainsi que leurs principales caractéristiques sont résumées dans le Tableau 2. Les phtalates sont les plus courants en raison de leurs performances en termes de plastification et de compatibilité avec le PVC, et de leur coût peu élevé. Ils sont parfois combinés à d'autres plastifiants comme les esters d'acides aliphatiques di-carboxyliques dans le but d'améliorer les propriétés aux basses températures.

Tableau 2 : Formules générales et utilisations des principaux plastifiants

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

De plus, des plastifiants secondaires, appelés aussi extendeurs, sont parfois ajoutés en raison de leur prix intéressant. Les propriétés mécaniques apportées par les plastifiants secondaires et leur compatibilité avec le PVC sont trop faibles pour qu'ils soient utilisés seuls,

mais leur combinaison avec des plastifiants primaires permet d'obtenir des performances mécaniques satisfaisantes et de diminuer le coût de production. Les plastifiants secondaires les plus utilisés dans le cas des PVC sont les chloroparaffines qui améliorent aussi la stabilité thermique.

3.3) Les phtalates

Les phtalates représentent 92% des plastifiants utilisés en Europe²⁰. Différents phtalates sont introduits dans le PVC selon l'application visée. Les principaux sont présentés dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Exemple de phtalates en fonction de l'utilisation²¹

Nom	Chaîne alkyle R et R'	Exemples d'utilisation
Phtalate de butylbenzyle (BBP)	$R = C_4H_9$ $R' = CH_2(C_6H_5)$	Revêtements de sol, emballages alimentaires, peintures plastiques, joints, colles
Phtalate de dibutyle (DBP)	$R = R' = C_4H_9$	Parfums, déodorants, fixatifs pour cheveux, vernis à ongle, encres pour imprimante, insecticides
Phtalate de diéthylhexyle (DEHP) Phtalate de dioctyle (DOP)	$R = R' = C_8H_{17}$	Parfums, produits flexibles (rideau de douche, boyau d'arrosage, couche, contenant alimentaire, pellicule plastique pour le contact alimentaire, sac pour unités de sang, cathéter, tubulure pour soluté, gants, etc.)
Phtalate de diisononyle (DINP)	$R = R' = C_9H_{19}$	Jouets pour enfants, revêtements pour plancher en vinyle, gants, emballages alimentaires, pailles à breuvage, tuyaux d'arrosage
Phtalate de diisodécyle (DIDP) Phtalate de di-2-propylheptyle (DPHP)	$R = R' = C_{10}H_{21}$	Jouets pour enfants, revêtements de sol, emballages alimentaires, semelles de chaussures, câbles

Jusqu'aux années 2000-2005, les phtalates les plus utilisés sont le phtalate de dioctyle (DOP) et le phtalate de diéthylhexyle (DEHP)²². Cependant, les phtalates de faible masse molaire (BBP, DBP et DEHP/DOP) sont classés REACH depuis 2006²³. Ainsi, l'usage du DEHP est par exemple interdit dans la fabrication de jouets ou de cosmétiques et est limité dans l'emballage alimentaire. Le DEHP est alors passé de 51% des phtalates utilisés dans les années

1990 à 28,8% en 2008²⁴. Il est remplacé par des phtalates avec une chaîne alkyle plus longue, comme le DIDP ou le DINP, dont la proportion est passée de 29% des phtalates utilisés en 1999 à 57% en 2015. Ils ont également été remplacés par d'autres familles de plastifiants, comme des adipates ou des citrates, qui ne représentaient que 8% des plastifiants en 1999, pour atteindre 30% en 2015 (Figure 6²⁵).

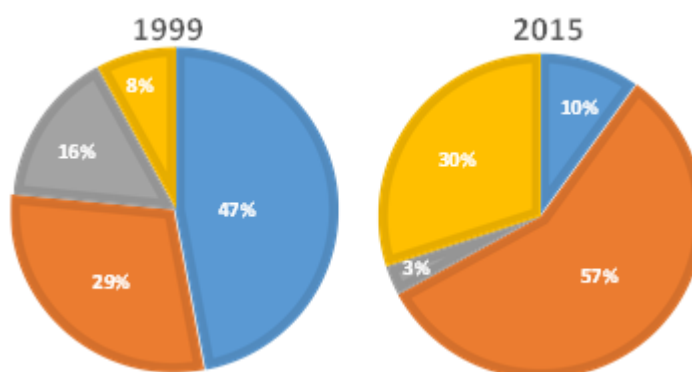


Figure 6 : Production européenne des plastifiants en 1999 et en 2015 du DOP/DEHP (bleu), du DINP/DIDP/DPHP (orange), des autres phtalates (gris) et des autres plastifiants (jaune)²⁵

Les nombreuses applications et la diversité des formulations du PVC plastifié font de ce matériau un sujet d'étude complexe. Ses propriétés sont fortement dépendantes de ses conditions d'utilisation et de sa composition, en particulier des plastifiants utilisés. De plus, la réglementation évoluant constamment, de nombreux travaux s'intéressent aux propriétés de nouvelles formulations de PVC et à leur vieillissement. Ces recherches sont essentielles pour comprendre les propriétés de ce matériau et améliorer sa durée de vie.

II. Processus de vieillissement du PVC plastifié

Au cours du temps, le PVC plastifié subit différentes dégradations conduisant à des modifications de ses propriétés mécaniques mais aussi de son aspect visuel. Les principaux facteurs externes ou environnementaux entraînant ces dégradations sont la présence d'oxygène, la lumière, l'humidité ou encore une température élevée. Deux types de dégradation sont alors observés : les dégradations chimiques, modifiant la chaîne polymère elle-même, et les dégradations physiques, plus particulièrement la migration du plastifiant. Les dégradations du PVC ont fait l'objet de nombreux travaux et continuent d'être un sujet très étudié en raison notamment de l'évolution des formulations.

1) Dégradations chimiques du PVC

De nombreuses études se sont attachées à déterminer l'origine et les processus de dégradations chimiques du PVC. Les deux plus importantes sont la déshydrochloruration et l'oxydation des chaînes du PVC.

1.1) Déshydrochloruration

Le PVC, de structure aliphatique, devrait être suffisamment résistant aux contraintes thermiques ou photochimiques, cependant la déshydrochloruration est un phénomène fréquemment observé lors de la dégradation des PVC.

De nombreuses études ont été réalisées afin d'expliquer le processus de déshydrochloruration et des mécanismes moléculaires²⁶, ioniques²⁷ ou radicalaires^{9,28,29} ont été proposés. Le mécanisme radicalaire a été le premier proposé et reste le plus décrit. Même si les avis sur le mécanisme de déshydrochloruration divergent, tous s'accordent sur son caractère auto-catalytique. Ainsi, la perte d'un chlore labile provoque l'apparition d'un radical sur la chaîne de PVC puis la formation d'une molécule d'HCl, induisant une double liaison sur la chaîne polymère (Figure 7).

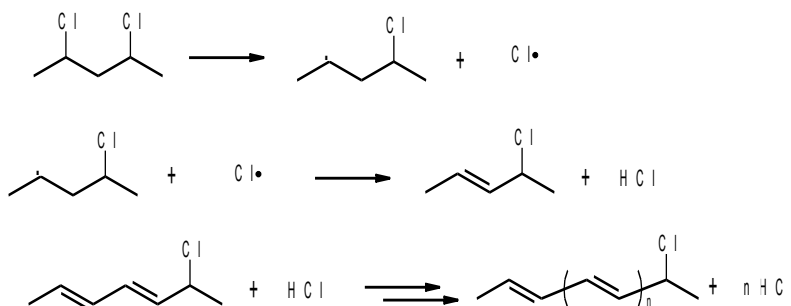


Figure 7 : Mécanisme simplifié de déshydrochloruration et de formation de polyènes²⁹

La double liaison créée se trouve en position α d'un atome de chlore, le plaçant en position allylique, ce qui le rend instable. Ceci entraîne l'élimination rapide d'une nouvelle molécule d'HCl, générant une nouvelle double liaison. La formation de cette molécule d'HCl libre est la cause du caractère auto-catalytique de la déshydrochloruration. Ceci a été mis en évidence par Hjertberg et al.³⁰ qui ont étudié la vitesse de déshydrochloruration de PVC non plastifié soumis pendant 210 minutes à une température de 190°C en présence de différentes atmosphères composées d'azote et contenant de 0% à 40% d'HCl. Seule la déshydrochloruration est observée et a été suivie par la détermination de la perte de masse

correspondant à la perte d'HCl. Ainsi, en l'absence d'HCl dans l'atmosphère, une perte de masse de 2,92mg est mesurée, tandis qu'en présence de 20% d'HCl, 22,0mg sont éliminés. La quantité d'HCl éliminé est donc bien plus importante lorsque le PVC est soumis à une atmosphère enrichie en chlorure d'hydrogène, confirmant le rôle catalytique de ce gaz.

La principale conséquence de la déshydrochloruration est l'apparition de doubles liaisons sur le PVC qui peut être suivie par spectrométrie UV-visible ou Raman. Ainsi, Veronelli et al.³¹ ont révélé la présence de séquences de doubles liaisons conjuguées en comparant le spectre UV d'un PVC non plastifié et non dégradé et celui obtenu après dégradation thermique à 180°C provoquant une perte de 0,05% d'HCl (Figure 8).

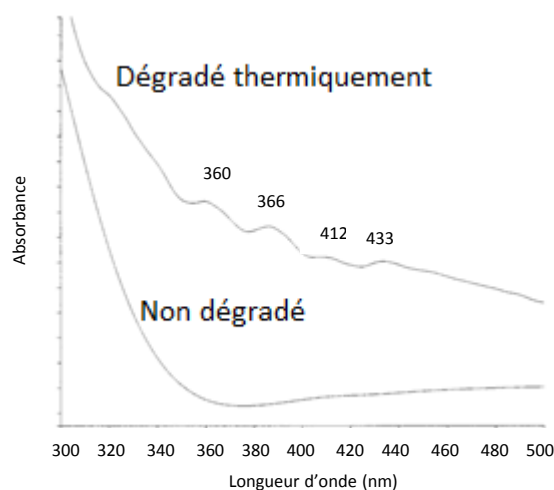


Figure 8 : Spectre UV-visible d'un film de PVC non dégradé et d'un PVC dégradé thermiquement ³¹

Même si la déshydrochloruration est très faible, des bandes d'absorption apparaissent entre 300 et 500nm. Celles-ci sont caractéristiques de doubles liaisons conjuguées. Plus les bandes sont à des longueurs d'onde λ élevées, plus la longueur de conjugaison augmente. Ainsi la longueur d'onde λ est liée à la longueur n de la conjugaison par l'Équation 1^{32,33} :

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

L'apparition de ces groupements chromophores provoque rapidement une coloration du matériau se manifestant par un jaunissement ou un brunissement selon la présence ou non de plastifiant³⁴. Cet effet est visible à l'œil nu dès une conjugaison supérieure à 7 doubles liaisons²⁹.

Différentes énergies d'activation de déshydrochloruration ont été déterminées dans la littérature. Dans le cas d'un PVC non plastifié, Tüzüm-Demir et al.³⁵ ont calculé une énergie d'activation de 89,7kJ.mol⁻¹ pour un PVC non plastifié soumis à un vieillissement à 140 et

160°C sans contrôle de l'humidité, tandis que Fonseca et al.³⁶ ont calculé une énergie de 120kJ.mol⁻¹ lors du vieillissement entre 170 et 250°C en présence de 25, 50 et 75% d'humidité relative. Pour un PVC plastifié avec 15 à 35% de DOP, Gumargalieva et al.³⁷ ont déterminé une énergie d'activation de 113kJ.mol⁻¹, valeur proche de celle trouvée par Tüzüm-Demir et al.³⁵ pour un PVC contenant 35,7% de DEHP (112,8kJ.mol⁻¹). Ces derniers ont également mesuré des énergies différentes selon la nature du plastifiant et comprises entre 26,3kJ.mol⁻¹ et 116,8kJ.mol⁻¹ pour un PVC plastifié avec 35,7% de hexahydrophthalate de diisononyl (DINCH) et de DIDP respectivement³⁵. L'énergie d'activation est donc fortement dépendante de la formulation des PVC. Pour ralentir ce phénomène, des stabilisants sont ajoutés. De nombreuses études ont ainsi été menées afin de comparer l'efficacité de différents stabilisants et d'évaluer l'influence de la température.

a) Rôle des stabilisants

L'ajout de stabilisant est très répandu dans la formulation du PVC pour neutraliser l'HCl formé. Zhu et al.³⁸ ont étudié notamment l'effet de stabilisants thermiques à base de calcium. Pour cela, l'analyse thermogravimétrique (TGA) couplée à la spectroscopie IRTF a été réalisée sur quatre poudres de PVC : sans additif, avec du CaCO₃, avec du CaO et avec du Ca(OH)₂. L'analyse a été effectuée sous azote entre 50 et 950°C avec un suivi de l'intensité de la bande de vibration à 2798cm⁻¹, caractéristique du HCl gazeux. L'intensité de cette bande diminue d'un peu plus de 2/3 pour les PVC contenant du Ca(OH)₂ et du CaO, tandis qu'en présence de CaCO₃, l'intensité ne diminue que d'environ 25%. Cela démontre de fortes différences selon les stabilisants utilisés, même s'ils appartiennent à la même famille.

L'effet de stabilisants à base d'étain a été étudié par Arkis et al.³⁹ en comparant le dégagement d'HCl à 160°C d'un PVC plastifié avec 37% de DOP en présence ou non de 1,2% d'un stabilisant, le di-octylétain bis (isooctyle thioglycollate). Ainsi en l'absence de stabilisant, cette perte apparaît en moins de 5h alors qu'en sa présence, la perte est retardée et n'apparaît qu'après 15h de vieillissement.

Les stabilisants utilisés dans le PVC sont très nombreux et leurs effets sont plus ou moins significatifs. Afin de prolonger la durée de vie d'un PVC, la recherche de nouveaux stabilisants est toujours en cours. Récemment, Fu et al.⁴⁰ ont développé un nouveau stabilisant thermique, l'alcoolate zinc-mannitol (Zn-Man). Ainsi un PVC plastifié avec 4% de DOP a été soumis à un vieillissement à 180°C. Comme le montrent les photographies du Tableau 4, le

PVC contenant le Zn-Man a une stabilité thermique à long terme plus importante que les PVC stabilisés par des sels de plomb ou des acides gras. En effet, après 180min, le PVC stabilisé avec le Zn-Man n'a pas bruni contrairement aux autres échantillons. Ceci est confirmé par Zhu et al.⁴¹ qui ont également observé une amélioration de la stabilité thermique de PVC contenant des complexes Zn-Man avec différentes quantités de zinc. Ceci est attribué à la substitution des chlores labiles de la chaîne de PVC par le Zn-Man ainsi il n'y a pas de formation de $ZnCl_2$ qui aurait pu conduire à une accélération de la déshydrochloruration.

Tableau 4: Evolution de couleur de PVC formulé sans additif et formulé avec différents stabilisants thermiques pendant un vieillissement à 180°C³⁷

Additives	Thermal aging degradation time (×10 minutes)													
	0	1	2	3	4	5	6	8	10	12	15	18		
No stabilizer														
CaSt ₂ /ZnSt ₂														
Mannitol														
Zn-Man														

b) Effet de l'environnement

L'étude du comportement du PVC en fonction de la température permet d'apporter des précisions sur le processus de déshydrochloruration. Benavides et al.⁴² ont par exemple étudié des poudres de PVC formulé avec 3 phr (parts per hundred of resin : partie pour cent de résine) d'additifs à base de stéarates de calcium (CaSt₂) ou de zinc (ZnSt₂). Même si la présence des stéarates retarde la déshydrochloruration, l'augmentation de la température accélère ce phénomène, avec un indice de jaunissement de 120 atteint en 120 minutes à 160°C et seulement 10 minutes à 190°C.

M.M. Hirschler⁴³ a ainsi étudié 5 PVC de formulations différentes en suivant l'évolution de l'acidité par chromatographie ionique pendant 50 semaines à 60, 72, 105 et 120°C. Le détail des formulations ainsi que la quantité d'HCl formé durant le vieillissement à chaque température sont présentés dans le Tableau 5.

Aux faibles températures (60-72°C), les concentrations en HCl obtenues sont très faibles quel que soit l'échantillon analysé. Une forte augmentation de la concentration est ensuite observée à partir de 90°C. Ces résultats démontrent que pour des formulations de PVC différentes, la déshydrochloruration est très lente voire inexistante lorsque le PVC est soumis

à une température inférieure à 90°C, même après 50 semaines de vieillissement artificiel. Des variations sont également observées selon la formulation du PVC. En particulier, le PVC B, très stable à 90°C, se dégrade beaucoup plus vite à 105°C. Afin d'expliquer ce phénomène, les auteurs ont comparé les PVC B et E, de formulation identique. La différence très importante de vitesse de déshydrochloruration est expliquée par la différence de surface exposée, bien plus importante pour le PVC B que pour le E.

Tableau 5 : Concentration en HCl (Φ g/g) après 50 semaines de vieillissement des PVC à différentes températures⁴³

Echantillon	60°C	66°C	72°C	90°C	105°C	120°C
A : Granule de PVC + stabilisant à base d'étain + calcium	0,00	3,11	6,55	23,62	822,4	/
B : Poudre de PVC + stabilisant à base d'étain + calcium	0,00	0,00	/	0,00	4066	/
C : Cube de PVC + stabilisant à base d'étain + calcium	0,00	0,00	2,62	9,15	37,30	/
D : Câble en PVC + 31% de DOP + stabilisant à base de plomb + calcium	0,00	0,00	1,49	10,16	159,0	462,5
E : Socle de téléphone formulé avec le PVC B	2,24	4,37	6,17	19,71	158,6	/

Outre la température, l'oxygène a également une influence sur la déshydrochloruration du PVC^{28,44,45}. W.C. Geddes⁴⁶ a par exemple démontré qu'une poudre de PVC sans plastifiant ni stabilisant soumise à un traitement thermique à 182,5°C pendant 300min a une vitesse de déshydrochloruration plus rapide en présence d'oxygène qu'en présence d'azote. La Figure 9 montre qu'en 300min, les concentrations en HCl formé sont de 400 μ mol par gramme de PVC en milieu inerte contre 1000 μ mol sous oxygène. Cette accélération est due à l'oxydation radicalaire du PVC en présence d'oxygène qui augmente la quantité de radicaux sur la chaîne de PVC et donc le nombre de sites d'amorçage possibles de déshydrochloruration.

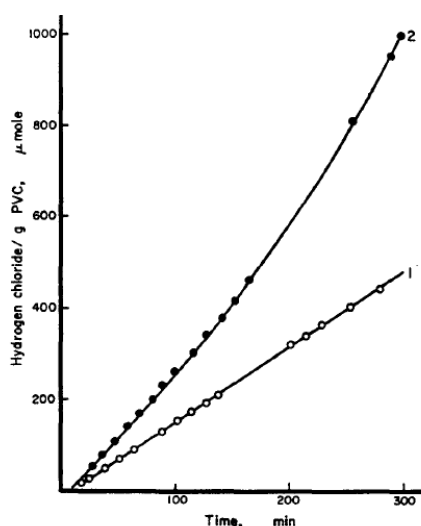


Figure 9 : Quantité de HCl formé par gramme de PVC à 182,5°C sous azote (1) et sous oxygène (2)⁴⁶

1.2) Oxydation

La présence d'oxygène, favorise non seulement la déshydrochloruration mais également l'oxydation de la chaîne de PVC. Contrairement à la déshydrochloruration qui provoque un dégagement de HCl et la formation de doubles liaisons, l'oxydation est responsable de coupures des chaînes macromoléculaires, de la formation de sous-produits d'oxydation ou de la réticulation du PVC.

a) Mécanisme

Il est généralement admis que le mécanisme d'oxydation découle de réactions en chaîne. Les radicaux sont générés après coupure de chaîne homolytique ou hétérolytique, puis la propagation se fait par la présence de l'oxygène de l'air (Figure 10)³¹. L'attaque du dioxygène sur les radicaux présents sur la chaîne de PVC provoque la formation de radicaux peroxydes. Certains peroxydes sont formés lors de la mise en œuvre du PVC, et leur quantité augmente avec la durée et la température de mise en œuvre⁴⁷. Sous une source d'énergie, les peroxydes ou hydroperoxydes présents forment de nouveaux radicaux. Les chaînes de PVC possédant des radicaux sont alors de nouveau dégradées, soit par déshydrochloruration, soit par oxydation, jusqu'à la réticulation du PVC qui stabilise les chaînes du polymère mais altère les propriétés mécaniques.

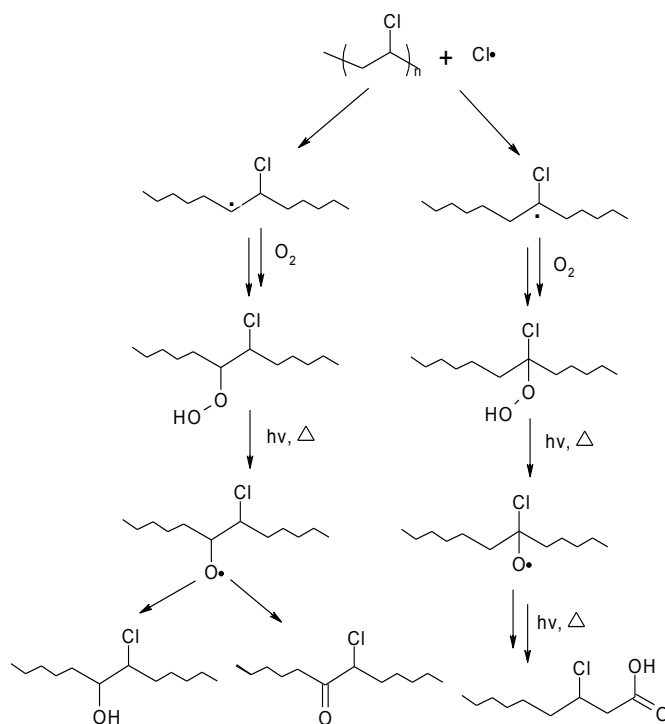


Figure 10 : Mécanisme d'oxydation du PVC¹⁰

Les sous-produits d'oxydation, tels que des alcools, des acides carboxyliques ou des composés carbonyles, sont caractérisés essentiellement par spectroscopie infrarouge^{33,48}. L'évolution des bandes caractéristiques des fonctions carbonyle entre 1500 et 1900cm⁻¹ ou des bandes caractéristiques des hydroperoxydes vers 3400cm⁻¹ est en effet facilement identifiable^{27,45,49}. Comme lors de la déshydrochloruration, l'apparition de ces sous-produits génère des doubles liaisons dans la chaîne de PVC. Ces chromophores sont également responsables de la coloration, et l'étude de l'oxydation du PVC a souvent été effectuée par suivi en spectrométrie UV-visible et colorimétrie en plus du suivi par spectrométrie infrarouge⁵⁰.

b) Corrélation avec la déshydrochloruration

La similitude des mécanismes de déshydrochloruration et d'oxydation, tous deux essentiellement radicalaires et conduisant à des réactions en chaîne, entraîne automatiquement la question de leur corrélation. Toutefois, si l'oxydation du PVC entraîne, par la présence de radicaux dans le matériau, une accélération du mécanisme de déshydrochloruration, une forte perte d'HCl n'entraîne pas l'accélération du processus d'oxydation^{51,52}. Ainsi Veronelli et al.³¹ ont par exemple étudié l'oxydation de PVC dont la déshydrochloruration a débuté, avec une perte d'HCl comprise entre 0 et 2%. Ces PVC ont subi un vieillissement artificiel sous UV ($\lambda = 313\text{nm}$) à 40°C pendant 453h. Durant ce

vieillessement, des cycles lumière/faible humidité de 8h et obscurité/forte humidité de 4h se sont succédés (taux d'humidité non précisé). Le suivi infrarouge de l'intensité des bandes caractéristiques des fonctions carbonyle à 1716, 1741 et 1782 cm^{-1} apparues durant l'oxydation a été effectué. Aucune relation cohérente n'a été établie entre le taux de déshydrochloruration du PVC et la formation de produits d'oxydation. Ceci signifie que l'oxygène n'attaque pas préférentiellement les doubles liaisons formées lors de la déshydrochloruration, et qu'il s'agit bien de deux phénomènes indépendants.

c) Influence de la température et de l'humidité

Tout comme la déshydrochloruration, l'oxydation est dépendante des conditions de vieillissement. De nombreuses études ont été réalisées dans des conditions de vieillissement photochimique^{27,53}, parfois comparées à un vieillissement naturel⁵⁴. L'effet du vieillissement thermique sur l'oxydation du PVC a été étudié par quelques auteurs, le plus souvent à des températures assez élevées^{45,49}. Parmi eux, Benavides et al.⁴² ont étudié les quantités de produits d'oxydation formés lors du vieillissement de PVC à 160, 170, 180 et 190°C, et ont conclu que l'oxydation est assez faible pour des températures inférieures à 190°C. Fonseca et al.³⁶ ont suivi la dégradation d'un PVC non plastifié déshydrochloré en présence de différentes humidités relatives (0 à 75% HR) et à différentes températures (170 à 250°C). Tout comme la déshydrochloruration, l'oxydation est détectée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), essentiellement grâce à l'apparition d'une large bande vers 3400 cm^{-1} caractéristique des fonctions OH d'alcools ou d'hydroperoxydes (Figure 11).

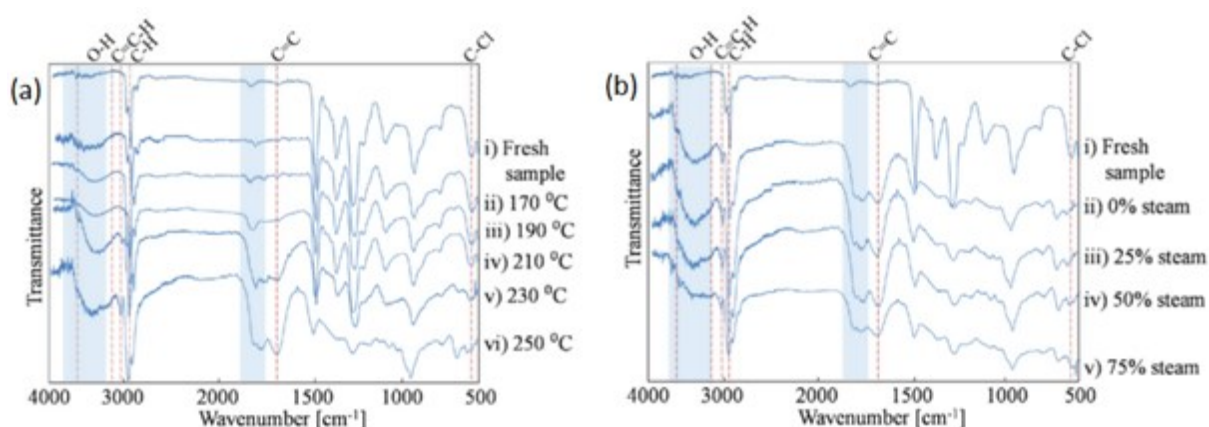


Figure 11 : Spectres IRTF d'une résine de PVC (i) avant et (ii-v) après déshydrochloruration (a) après 1h de traitement à différentes températures sous une humidité relative de 50% et (b) après 1h de traitement à 250°C sous différentes humidités relatives³⁶

Lorsque la température augmente, l'intensité de la bande à 3400cm^{-1} augmente. Une bande vers 1750cm^{-1} , associée à la formation de fonctions carbonyle est également observée, avec une intensité croissante en fonction de la température. Lors de cette étude, l'influence de l'humidité est également mise en évidence par la variation de l'humidité relative à 250°C (Figure 11b). Ainsi, en l'absence d'humidité, une forte oxydation est observée. Lorsque l'humidité relative augmente, l'intensité des bandes caractéristiques de l'oxydation diminue. A l'inverse de la température dont l'augmentation favorise l'oxydation du PVC, la présence d'humidité limite cette dégradation. Enfin, peu d'études ont été réalisées lors de vieillissements réalisés à des températures modérées. Ainsi, Pimentel Real et al. ont réalisé un vieillissement thermique à des températures variant de 65 à 110°C de quatre films de PVC non plastifié contenant du CaCO_3 , du TiO_2 et des stabilisants thermiques (Ca/Zn ou Sn solide) et UV (benzotriazole)⁵⁰. Par analyse en spectroscopie IRTF entre 1600cm^{-1} et 1900cm^{-1} , aucune oxydation n'est observée lors du vieillissement à 65°C , mais des bandes caractéristiques des produits d'oxydation tels que les dichlorocétones apparaissent à 1745cm^{-1} , à 1700cm^{-1} et à 1685cm^{-1} pour les vieillissements réalisés à 80°C et au-delà.

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

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

2) Migration du plastifiant

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

2.1) Perte de plastifiant

L'évolution de la quantité de plastifiant peut être déterminée par différentes techniques analytiques. La méthode la plus utilisée est le suivi de la masse du matériau. De nombreux auteurs considèrent en effet que, lors du vieillissement d'un PVC plastifié, la perte de masse est due essentiellement à la perte de plastifiant, celle liée à la déshydrochloruration ou à la perte d'autres additifs étant négligeable⁵⁶. La perte de plastifiant peut également être suivie par analyse thermogravimétrique (TGA)³⁷ ou par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GCMS)^{57,58}. Le suivi de l'intensité des bandes caractéristiques des fonctions carbonyle ou de fonctions méthyle par spectroscopie IRTF permet également de mettre en évidence la perte du plastifiant⁵⁹. La vitesse de migration dépend de plusieurs facteurs, et en particulier de la nature du plastifiant, de sa concentration et des conditions de vieillissement des PVC plastifiés.

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

Différentes études ont montré que la vitesse de perte de plastifiant dépend de la nature de ce dernier. Tout d'abord, des différences de comportement ont été mises en évidence pour des PVC plastifiés avec des phtalates différant uniquement par la longueur de leurs chaînes latérales. Beltran et al.⁶⁰ ont ainsi comparé 3 PVC contenant 39,4% de DOP, de DBP ou de DIDP, et aucun stabilisant. Des analyses de spectroscopie infrarouge en transmission permettant de suivre l'évolution de la bande carbonyle des plastifiants entre 1820 et 1650cm⁻¹ et des analyses TGA ont été réalisées. Dans les deux cas d'analyses, les échantillons sont soumis à un traitement thermique jusqu'à 340°C à une vitesse de 10°C.min⁻¹. Les résultats présentés en Figure 12 montrent que plus le plastifiant a une masse molaire élevée, plus la température à laquelle sa migration est décelée est élevée. Ainsi par spectroscopie infrarouge,

la perte de DBP ($M = 278\text{g.mol}^{-1}$) débute vers 190°C , celle du DOP ($M = 390\text{g.mol}^{-1}$) vers 235°C et celle du DIDP ($M = 447\text{g.mol}^{-1}$) vers 250°C . Les mêmes variations en fonction de la masse molaire sont observées en TGA cependant les températures correspondant au début de la migration sont plus faibles d'environ 40 à 50°C et la vitesse est plus lente. Ces différences sont expliquées par les formes différentes des échantillons analysés par les deux techniques, ce qui modifie la surface d'exposition au flux d'azote. Ainsi, plus les chaînes aliphatiques du phtalate sont longues, plus les interactions avec le PVC sont favorisées et la migration limitée.

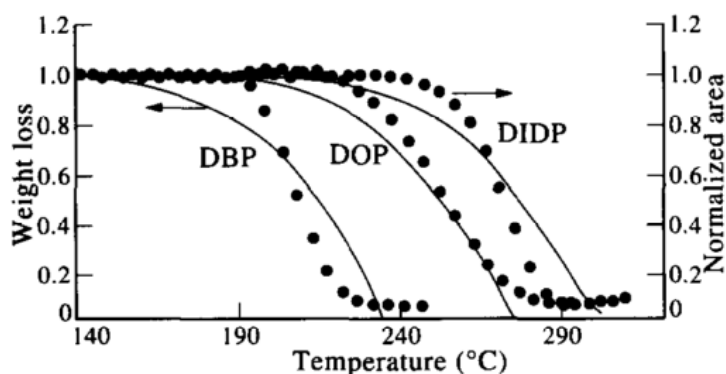


Figure 12 : TGA des plastisols de DBP, DOP et DIDP (courbe continue) et aire normalisée de la bande carbonyle entre 1820 et 1650cm^{-1} (●)⁶⁰

Marcilla et al.⁶¹ ont étudié la migration du plastifiant dans le cas d'un PVC ETINOX 450, composé d'un stabilisant thermique à base de Ca/Zn et de plastifiants de nature différente. Les plastifiants étudiés sont des phtalates, comme le DEHP, et des citrates, comme l'acétyl tri-butyle citrate (ATBC). Le PVC est composé de $41,4\%$ de plastifiant et de $3,3\%$ de stabilisant thermique. Pour étudier la migration du plastifiant vers la surface du matériau, un morceau de polystyrène a été placé entre deux films de PVC, l'ensemble étant maintenu sous une pression de 217kPa . Après une semaine à 50°C , une étude thermogravimétrique des polystyrènes a été réalisée (Figure 13a).

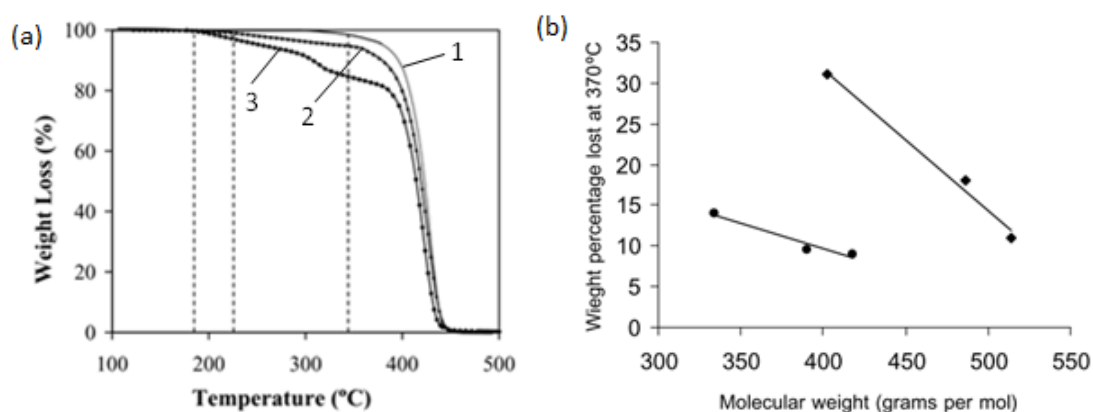
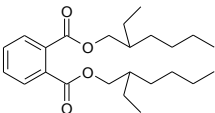
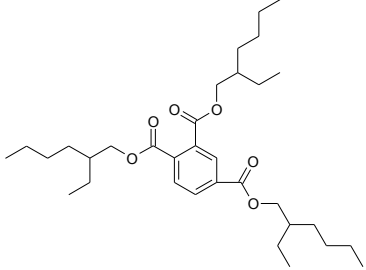
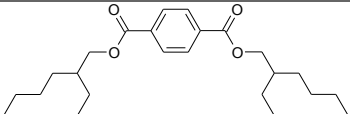
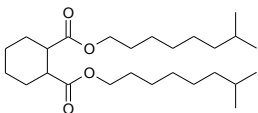


Figure 13 : (a) TGA : Perte de masse en fonction de la température d'un polystyrène entre 2 plaques (1) de PVC non plastifié; (2) de PVC plastifié avec du DEHP; (3) de PVC plastifié avec du ATBC⁶¹ et (b) Perte de masse à 370°C du polystyrène entre 2 plaques de PVC plastifié avec des citrates (◆) et des phtalates (●) de différentes masses molaires⁶¹

Alors que le polystyrène vieilli en présence de PVC non plastifié présente une seule perte de masse attribuée à la dégradation du polymère vers 370°C (Figure 13a-1), les échantillons de polystyrène vieillis entre deux plaques de PVC plastifié présentent une perte de masse supplémentaire au voisinage de la température de fusion du plastifiant, respectivement à 173°C pour l'ATBC (Figure 13a-3) et à 230°C pour le DEHP (Figure 13a-2). La présence de DEHP ou d'ATBC dans les échantillons de polystyrène prouve que les plastifiants ont migré du PVC vers le polystyrène. En plus du DEHP ($M = 391\text{g.mol}^{-1}$) et de l'ATBC ($M = 402\text{g.mol}^{-1}$), deux autres phtalates, le phtalate de diheptyle (DHP, $M = 362\text{g.mol}^{-1}$) et le DINP ($M = 418\text{g.mol}^{-1}$), et deux autres citrates, l'acétyl tri-éthyle citrate (ATEC, $M = 571\text{g.mol}^{-1}$) et l'acétyl tri-hexyle citrate (ATHC, $M = 487\text{g.mol}^{-1}$) ont été testés. La perte de masse à 370°C du polystyrène entre les deux plaques de PVC est présentée en Figure 13b en fonction de la masse molaire de chaque plastifiant du PVC. Ainsi, pour chaque famille, la quantité de plastifiant ayant migré vers le polystyrène est plus importante lorsque le plastifiant est de faible masse moléculaire. De plus, à masse molaire équivalente, la migration des citrates est plus importante que celle des phtalates.

Plus récemment, la capacité à migrer du DEHP a également été comparée à celle d'autres plastifiants appartenant à plusieurs familles (ester, téréphtalate, carboxylate...). Ainsi Bernard et al.⁶² ont étudié des PVC, provenant de matériels médicaux, plastifiés respectivement avec 31,1% de DEHP, 36,5% de trimellitate de trioctyle (TOTM), 28,0% de téréphtalate de diéthylhexyle (DEHT) ou 29,7% DINCH. Les structures de ces plastifiants sont présentées dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Structures des plastifiants étudiés⁶²

Nom et abréviation	Structure
Phtalate de diéthylhexyle (DEHP) $M = 391\text{g.mol}^{-1}$	
Trimellitate de trioctyle (TOTM) $M = 547\text{g.mol}^{-1}$	
Téréphtalate de diéthylhexyle (DEHT) $M = 390\text{g.mol}^{-1}$	
Hexahydrophthalate de diisononyle (DINCH) $M = 424\text{g.mol}^{-1}$	

Lors de cette étude, ces PVC sont immergés dans un mélange eau/éthanol 50/50, simulant des denrées alimentaires, pendant 24h, 72h et 10 jours à 40°C. Quel que soit le temps d'immersion, la quantité de plastifiant ayant migré est bien plus importante dans le cas du DEHP et du DINCH (1,3% et 1% après 24h respectivement) que lorsque le PVC est plastifié avec du TOTM ou du DEHT (0,1% et 0,25% après 24h respectivement). De plus la migration du DEHP se poursuit au-delà de 24h d'immersion alors que celle des autres plastifiants reste stable. Ces différences sont liées aux propriétés physico-chimiques des plastifiants. La stabilité du plastifiant au sein de la matrice polymère est favorisée lorsque sa masse molaire est élevée et son encombrement stérique important (TOTM et dans une moindre mesure DEHT). La présence des groupements ester et des trois chaînes aliphatiques du TOTM favorise ses interactions possibles avec les chaînes de PVC et contribue à la bonne stabilité du matériau.

Enfin, l'équipe de L. Audouin⁶³ a étudié le vieillissement isotherme à 85, 95, 105, 110 et 120°C en four ventilé de PVC utilisés pour l'isolation de câbles électriques et plastifiés avec des quantités variables de phtalate de didécyle (DDP), entre 19 et 27%. La perte de plastifiant ainsi obtenue obéissant à la loi d'Arrhénius, les énergies d'activation ont été déterminées. L'énergie d'activation augmente avec la quantité de plastifiant, variant entre 124kJ.mol⁻¹ pour le PVC le moins plastifié et 141kJ.mol⁻¹ pour le plus plastifié. Des effets similaires ont également été observés par Mrklic et al.⁶⁴ dans le cas de PVC plastifiés avec 10 à 37% de DOP. Au vu de ces résultats, il apparaît que la quantité initiale de plastifiant au sein du PVC a un rôle

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

L'ensemble de ces études démontre clairement une tendance à la migration des plastifiants présents dans le PVC, avec différentes vitesses selon la famille du plastifiant utilisé, sa structure et sa masse molaire.

b) Processus de migration

La migration des plastifiants dans l'épaisseur du matériau est régie par deux phénomènes principaux : la diffusion du cœur vers la surface du PVC, et l'évaporation. Ces deux processus ont lieu simultanément, mais leur vitesse est contrôlée par l'étape la plus lente⁶⁵. A titre d'exemple, lors de l'étude de onze PVC plastifiés utilisés pour l'isolation de câbles électriques, Audouin et al.⁶³ ont mis en évidence les deux phénomènes de migration en effectuant le suivi de la perte de masse en fonction du temps à différentes températures comprises entre 85 et 120°C (Figure 14). Les PVC considérés contiennent tous du DDP (19 à 28%) et trois d'entre eux présentent également un co-plastifiant dont le taux et la nature ne sont pas connus. Les processus de migration identifiés diffèrent selon que les PVC contiennent ou non le co-plastifiant.

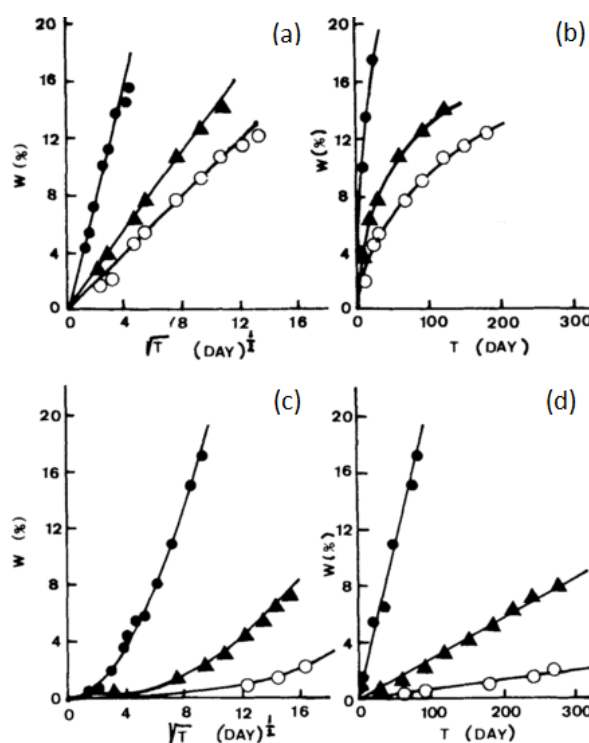


Figure 14 : Perte de masse d'un PVC (haut) avec co-plastifiant et (bas) sans co-plastifiant en fonction (a,c) de la racine carrée du temps et (b,d) du temps à (●) 110°C, (▲) 95°C et (○) 85°C⁶³

Dans le cas des PVC composés d'un co-plastifiant, l'évolution de la quantité en plastifiant suit une équation dérivée de la seconde loi de Fick⁶⁶ (Équation 2) où la perte de masse est linéaire en fonction de la racine carrée du temps (Figure 14a) :

$$\text{Équation 2} \quad \Delta m = \frac{2M_0}{L} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$$

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

Ainsi, dans ce cas, le processus de migration est contrôlé par la diffusion, l'évaporation est rapide et un gradient de concentration est observé dans le matériau comme schématisé en Figure 15b.

Dans le cas des PVC ne contenant pas de co-plastifiant, la perte de masse est régie par la loi proposée par N.C. Billingham⁶⁷ (Équation 3) qui suit approximativement une cinétique d'ordre 1. La perte de masse est donc linéaire en fonction du temps (Figure 14d).

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

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

La migration du plastifiant est alors contrôlée par l'évaporation. Le phénomène de diffusion est rapide ainsi la concentration en plastifiant est uniforme dans le matériau (Figure 15a).

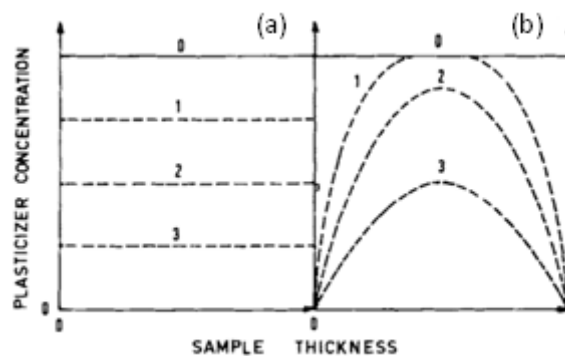


Figure 15 : Profil de distribution du plastifiant dans l'épaisseur du PVC pour des temps croissants symbolisés par les chiffres 0 à 3, pour un processus contrôlé par (a) l'évaporation et (b) la diffusion⁶⁸

Dans le cas où le processus de migration est contrôlé par l'évaporation, un film de plastifiant peut être présent en surface du PVC et engendrer un caractère collant. Ceci a été observé par Ekelund et al.⁶⁹ qui ont étudié la dégradation d'un PVC plastifié avec 23% de DEHP en plaçant des échantillons dans un four ventilé entre 100 et 130°C. Pour des températures

inférieures à 120°C, la migration du plastifiant est contrôlée par l'évaporation, identifiée par la perte de plastifiant linéaire en fonction du temps, et la présence d'un film de plastifiant à la surface du PVC est détectée par ATR-IRTF. Les auteurs ont également observé que lorsque la température est supérieure à 120°C, la migration du plastifiant est alors contrôlée par la diffusion.

Plusieurs travaux ont permis de mesurer le coefficient de diffusion de différents plastifiants au sein du PVC. Pour différentes conditions expérimentales, des coefficients de diffusion compris entre $1,8 \cdot 10^{-12}$ et $2 \cdot 10^{-16} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ont été déterminés pour un système DEHP/PVC⁷¹. L'effet de la température sur le coefficient de diffusion a également été mis en évidence par D.L. Buszard⁶⁵, avec des valeurs de l'ordre de 10^{-7} à $10^{-9} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 80°C et de 10^{-8} à $10^{-13} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 40°C pour plusieurs variétés et quantités de plastifiants.

L'influence de la mise en contact de PVC plastifiés avec des plastifiants différents sur les coefficients de diffusion des plastifiants a également été étudiée. Audouin et al.⁷⁰ ont ainsi mis en contact un film fin (50µm) de PVC plastifié avec un film épais (1,5mm) de PVC plastifié avec un autre plastifiant jouant le rôle de source. La diffusion du plastifiant du film source vers le film fin est étudiée au cours d'un vieillissement thermique à 70°C. Deux configurations expérimentales sont considérées. Dans le premier cas (Figure 15a), le film fin contient 25% de phosphate de diphenyle isooctyle (DPIP) et le film source est plastifié avec une quantité variable de DOP (15 à 30%). Un film épais de même composition que le film complète le système et permet de maintenir une concentration de DPIP constante au sein du film. Il est à noter que les deux plastifiants ont la même masse molaire. Le coefficient de diffusion du DOP vers le film fin est mesuré par suivi infrarouge de la bande caractéristique de la fonction carbonyle à 1723cm^{-1} au sein du film (Tableau 7a). Dans le deuxième cas, le film fin est composé de 15 à 30% de DOP et le film source de 25% de DPIP (Figure 16b). Le coefficient de diffusion du DPIP de la source vers le film est obtenu par le suivi des bandes caractéristiques des fonctions phényle du DPIP à 1592 et 1489cm^{-1} au sein du film (Tableau 7).

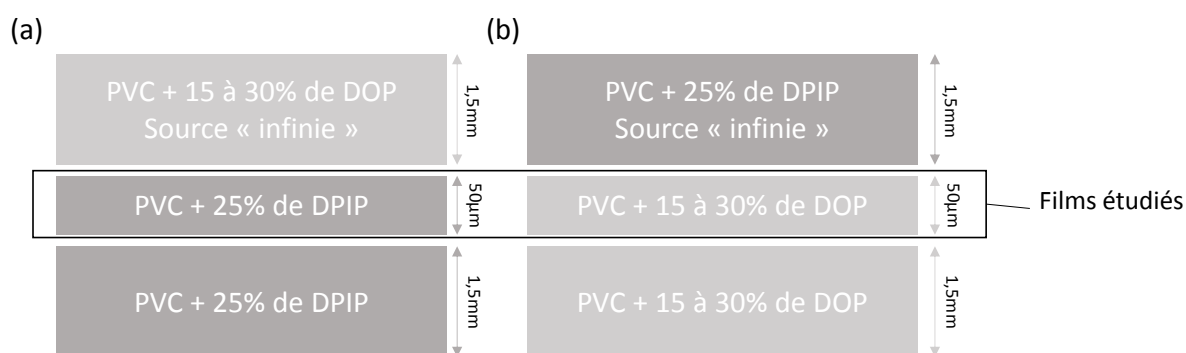


Figure 16 : Système expérimental : (a) Diffusion du DOP du film source vers le film fin contenant 25% de DPIP (b) Diffusion du DPIP du film source vers le film fin plastifié avec différentes quantités de DOP

Tableau 7 : Coefficient de diffusion du plastifiant de la source vers le film en fonction de la concentration en DOP dans la source (Figure 15a) ou dans le film (Figure 15b)⁷⁰

(a)		(b)	
Concentration en DOP dans la source (Figure 16a)	Coefficient de diffusion du DOP ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)	Concentration en DOP dans le film (Figure 16b)	Coefficient de diffusion du DPIP ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
15%	$1,61.10^{-14}$	15%	$0,90.10^{-14}$
20%	$2,62.10^{-14}$	20%	$1,82.10^{-14}$
25%	$2,72.10^{-14}$	25%	$2,74.10^{-14}$
30%	$2,57.10^{-14}$	30%	$3,83.10^{-14}$

On remarque d'abord que les coefficients de diffusion du DOP et du DPIP ont des valeurs identiques lorsque le film contient la même quantité de plastifiant que la source (25%), ce qui est cohérent avec leurs masses molaires semblables. Dans le cas de la source contenant des quantités variables de DOP (Figure 15a), le coefficient de diffusion du DOP reste constant lorsque la quantité de DOP est proche de celle du DPIP au sein du film (25 ± 5) et ne diminue que lorsque la quantité de DOP du PVC source est inférieure à 20%. Dans le cas de la source contenant 25% de DPIP (Figure 15b), le coefficient de diffusion du DPIP augmente continuellement lorsque la quantité de DOP au sein du film croît. Cette augmentation s'explique par l'accroissement de la mobilité moléculaire lorsque la quantité de DOP est plus importante. Cette étude met en évidence que les propriétés de diffusion de plastifiants entre deux PVC plastifiés mis en contact dépendent de leur composition.

Enfin, Calo et al.⁷¹ ont comparé les coefficients de diffusion du DEHP et d'un plastifiant secondaire, l'acétate de cardanol, au sein d'un PVC plastifié avec différents pourcentages de ces deux plastifiants. Pour cela, trois PVC contenant une quantité totale de plastifiants de

41,2% dont 0%, 4% ou 8% d'acétate de cardanol ont été étudiés. Au cours d'un vieillissement à 105°C pendant 5 semaines sans contrôle de l'humidité, l'évolution de la masse a été analysée et le rapport des coefficients de diffusion des deux plastifiants a été déterminé. Le coefficient de diffusion de l'acétate de cardanol est 1,5 à 2,9 fois plus élevé que celui du DEHP selon le modèle utilisé pour le calcul. Ce phénomène est expliqué par une masse moléculaire un peu plus faible de l'acétate de cardanol (342g.mol^{-1} contre 390g.mol^{-1} pour le DEHP), et par sa plus faible compatibilité avec le PVC mise en évidence par Greco et al.⁷² dans une étude précédente. De plus les valeurs des coefficients de diffusion obtenues pour le DEHP et l'acétate de cardanol sont indépendantes de la quantité d'acétate de cardanol, ainsi la diffusion de chacun des plastifiants n'est pas influencée par la présence du second.

La détermination des profils de distribution du plastifiant au sein du matériau pour confirmer le processus de migration mis en jeu a fait l'objet de peu d'études. Audouin et al.⁶⁸ ont quantifié la concentration locale en DOP sur la tranche d'un PVC plastifié initialement avec 20% de DOP et ayant subi un vieillissement thermique conduisant à un taux de plastifiant résiduel de 15%. Un gradient de concentration de plastifiant du cœur vers la surface du PVC est mis en évidence, indiquant un processus de migration contrôlé par la diffusion (Figure 17). De plus, le gradient de concentration diminue lorsque la température de vieillissement augmente, ainsi la concentration est plus hétérogène dans le film soumis à une température de 95°C que dans celui traité à 105°C. Ces résultats sont cohérents avec ceux décrits précédemment. En effet, plus la température augmente, plus le coefficient de diffusion augmente, le phénomène de diffusion devient de plus en plus rapide jusqu'à ce que la concentration soit uniforme et la migration du plastifiant contrôlée par l'évaporation.

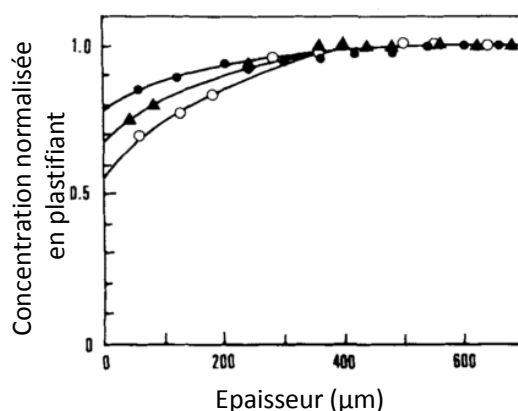


Figure 17 : Profil de concentration normalisé du plastifiant dans l'épaisseur du PVC, contenant initialement 20% de plastifiant, après la perte de 5% de plastifiant à (●) 120°C, (▲) 105°C et (○) 95°C⁶⁸

Enfin, Adams et al.⁷³ ont récemment montré que la technique de relaxation RMN du proton permettait d'évaluer la concentration en plastifiant à différentes profondeurs. Lors du vieillissement thermique à 100°C d'un PVC plastifié avec 44% de DINCH, ils ont observé que la concentration en plastifiant est homogène sur toute la tranche du matériau et diminue au cours du vieillissement. Cela traduit un processus contrôlé par l'évaporation, comme l'ont observé précédemment Ekelund et al.⁶⁹ à cette température pour des PVC plastifiés avec du DEHP.

2.2) Influence de l'environnement

Parmi les études réalisées sur le vieillissement des PVC, nombre d'entre elles ont mis en évidence le rôle important des conditions de vieillissement artificiel choisies. Comme vu précédemment, l'effet de la température est important, mais d'autres paramètres doivent être pris en compte, tels que l'humidité relative ou le flux d'air auquel est soumis le matériau. A notre connaissance, les études sur le rôle de l'humidité ont cependant été limitées au cas de vieillissements photochimiques⁵⁷, et ne seront pas présentées.

Ainsi le flux d'air auquel est soumis un PVC plastifié peut influencer la vitesse de perte de plastifiant et le processus de migration mis en jeu. Ekelund et al.⁶⁹ se sont par exemple intéressés à la migration du plastifiant dans un PVC plastifié avec 23% de DEHP placé dans un four ventilé à 100°C durant 500h sous flux d'azote de débit variable (15 à 150mL.min⁻¹). La perte de masse des PVC au cours du vieillissement est présentée en Figure 18 pour trois gammes de flux d'azote : 50-55mL.min⁻¹, 75-76mL.min⁻¹ et 140mL.min⁻¹. En présence du flux d'azote le plus faible, environ 0,5% de la masse a été perdue en 400h, alors que cette perte atteint 1% dans le cas du flux le plus élevé. Ainsi, l'augmentation du flux d'azote entraîne une accélération de la perte de masse, donc de DEHP. Enfin, la perte de masse est linéaire en fonction du temps, ce qui indique un processus contrôlé par l'évaporation du plastifiant.

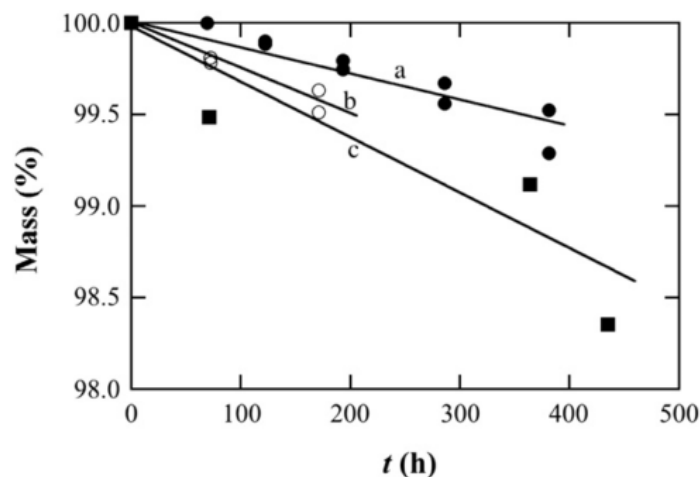


Figure 18 : Perte de masse du PVC plastifié en fonction du temps à 100°C pour différents flux d'azote : 50-55mL.min⁻¹ (●, ligne a) ; 75-76mL.min⁻¹ (○, ligne b) ; 140mL.min⁻¹ (■, ligne c)⁶⁹

Ceci est confirmé par Linde et al.⁷⁸ lors du vieillissement de câbles en PVC plastifié avec du DIDP à 110°C et 120°C sous air stagnant ou sous un flux d'air de 10L.h⁻¹ durant 27 jours. Aux deux températures étudiées, la perte de plastifiant est trois fois plus rapide pour le PVC soumis à un environnement ventilé que pour celui vieilli sous un air stagnant.

L'influence de l'environnement dans lequel le PVC plastifié vieillit sur la vitesse de migration du plastifiant a également été mise en évidence par Ekelund et al.⁵⁹ lors de l'étude des parties extérieure et intérieure d'un câble d'isolation en PVC plastifié avec 27% de DOP et conservé à 15-20°C pendant 25 ans sans être utilisé. Les échantillons provenant de chaque partie du câble ont été soumis à différentes températures, entre 80 à 120°C. La migration de plastifiant est nettement plus rapide dans le cas des échantillons provenant de la partie extérieure du câble que pour ceux provenant de la partie intérieure. Ainsi, par exemple, après 3000h à 100°C la quantité de DOP est de 20% et environ 26% respectivement dans les parties extérieure et intérieure. La migration de plastifiant est donc ralentie dans la partie intérieure du câble protégée du milieu ambiant, ce qui peut être assimilé à un conditionnement fermé.

2.3) Influence de la migration du plastifiant sur les propriétés physico-chimiques du PVC

a) Altération des propriétés mécaniques

La perte du plastifiant entraîne des modifications physiques et chimiques des PVC. Par définition, l'ajout de plastifiant augmente la souplesse des PVC, sa perte est donc la cause d'une altération des propriétés mécaniques, phénomène très largement étudié dans le cas

des PVC plastifiés avec des phtalates^{57,74,75}. La caractérisation des propriétés mécaniques au cours du vieillissement permet en outre d'évaluer les performances de nouveaux plastifiants tels que les esters di-carboxyliques furaniques ou l'acétate de cardanol^{71,76}.

L'équipe du professeur Ito⁵⁷ a par exemple étudié le comportement de PVC plastifiés avec 26,4% de DOP lors d'un vieillissement thermique réalisé à 100°C pendant 300h. La perte de 22% de DOP en fin de traitement s'accompagne d'une diminution de la résistance à la traction de 22 à 20MPa, ainsi que de l'allongement à la rupture de 320 à 270%. En parallèle, une augmentation de la température de transition vitreuse (T_g) d'environ 6°C est mesurée. Le même type d'évolution a été observé plus récemment par Chen et al.⁷⁷ dans le cas d'un vieillissement thermique d'un PVC contenant 28% de DOP. Une augmentation du module d'Young a également été constatée. Linde et al.⁷⁸ ont de plus mis en évidence la corrélation entre la perte de plastifiant et l'augmentation du module d'Young, indépendamment de la température de vieillissement (110°C et 120°C) de câbles en PVC plastifié avec 25% d'un mélange de DIDP et de DEHP (Figure 19).

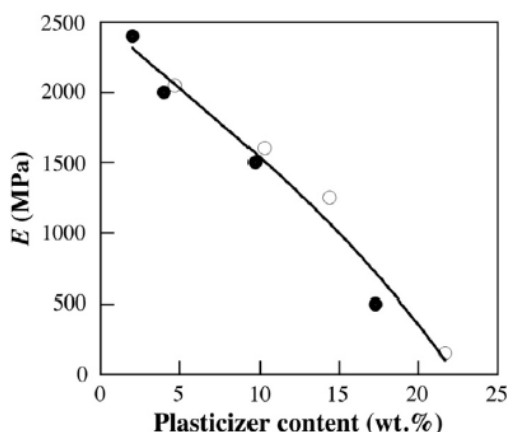


Figure 19 : Module d'Young des PVC plastifiés vieillis (○) à 110°C et (●) à 120°C en fonction de la quantité de plastifiant⁷⁸

b) Taux de plastifiant et vitesse de déshydrochloruration

Tüzüm-Demir et al.³⁵ ont mis en évidence l'effet du plastifiant sur la vitesse de déshydrochloruration. Ils ont ainsi suivi la déshydrochloruration de PVC plastifiés ou rigides lors de vieillissements isothermes à 140 et 160°C. Plusieurs familles de plastifiants ont été étudiées, telles que les phtalates, les adipates, les maléates. En mesurant les variations de conductivité de l'eau captant le HCl dégagé, les temps d'induction correspondants aux temps auxquels la déshydrochloruration est détectée ont été déterminés et sont présentés dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Temps d'induction de la déshydrochloruration de PVC à 140 et 160°C³⁵

	140°C	160°C
PVC non plastifié	1,3h	0,3h
PVC plastifié	14h-26h	3,2h-10h

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

Lors d'un vieillissement thermique à 70°C de PVC plastifiés avec du DEHP (33 à 50%), Y.R. Shashoua⁵⁶ a également observé un noircissement plus rapide des échantillons lorsque le taux de plastifiant est plus élevé.

Ces études confirment que la présence de plastifiants retarde la déshydrochloruration. En cas de migration du plastifiant lors du vieillissement, la vitesse de déshydrochloruration sera donc accélérée, entraînant une coloration plus rapide du PVC.

L'ensemble de ces études illustre la complexité des paramètres influençant la vitesse et le processus de migration du plastifiant dans les PVC plastifiés ainsi que les différentes conséquences en termes de propriétés physico-chimiques du matériau. Cette complexité étudiée dans le cadre d'applications industrielles se retrouve également pour le PVC mis en œuvre dans la constitution des œuvres patrimoniales modernes et contemporaines. Une telle utilisation génère d'autres types de questionnements qui répondent aux besoins de la conservation et de la restauration, en particulier du point de vue du comportement à long terme.

III. Le PVC dans le patrimoine

1) Le PVC dans les collections

Les objets en PVC plastifié sont présents dans les collections patrimoniales soit comme composants constitutifs des œuvres contemporaines, soit comme matériaux d'emballage lors du stockage ou du transport d'œuvres. On en trouve dans les collections d'arts plastiques, d'arts décoratifs et de design, d'ethnographie ou dans le patrimoine scientifique, technique et industriel. Les objets en PVC plastifiés peuvent être de toutes formes et de toutes tailles, de la figurine à la structure gonflable géante (Figure 20, Figure 21).

1.1) Le PVC comme constituant d'œuvre d'art

Dans le cadre du projet européen POPART (Preservation Of Polymer ARTefact), des études visant à améliorer les connaissances sur les objets plastiques dans les musées et leur état de conservation ont été menées¹.



© Centre Pompidou, MNAM-CCI, Dist. RMN-Grand Palais / Georges Meguerditchian

Figure 20 : Fauteuil gonflable en PVC, Fabricant Eurovinil-Grossetto, 1970, Paris, Musée national d'art moderne – Centre Georges-Pompidou

Les artistes créant des pièces d'art contemporain associent souvent le PVC plastifié à d'autres matériaux comme du bois, des métaux ou d'autres plastiques en les sélectionnant pour leur aspect esthétique, mais sans être conscient des problèmes de vieillissement ou de compatibilité chimique (Figure 21). Les dégradations de chaque matériau peuvent être très différentes et accélérer ou modifier celles des autres matériaux constituant l'œuvre.



Figure 21 : (a) *Palette*, Tony Cragg, 1984, panneau acrylique peint et objets trouvés en plastique ; (b) *Dinamica su giallo e verde*, 1999, lamelles de PVC sur bois, Tornabuoni Art

Dans le cadre d'une étude de la composition des objets d'art contemporain présents en musée, Saviello et al.⁷⁹ ont par exemple analysé la composition de huit objets appartenant au département architecture, design et art contemporain de l'*Arts Institute* de Chicago. Cette étude a permis d'identifier par spectroscopie infrarouge la présence de nombreux matériaux polymères synthétiques, tels que des polyamides, des composés cellulotiques, des polyuréthanes, des polyéthylènes et enfin des PVC.

1.2) Etat de conservation

Le PVC plastifié est formulé dans le cadre de la fabrication de produits de consommation, avec des espérances de vie s'échelonnant d'un an pour une utilisation en tant qu'emballage à plusieurs dizaines d'années dans le domaine de la construction⁸⁰. Sa présence dans les objets du patrimoine peut alors entraîner des problèmes du point de vue de leur conservation et de leur restauration.

Ainsi, l'étude réalisée dans le cadre du projet POPART¹ a démontré que la plupart des objets en PVC conservés en musée sont dans un état de conservation médiocre. Certains objets, tels que le manteau de Paco Rabanne (Figure 22a) ou la poupée Bella® (Figure 22b) présentent par exemple des gouttelettes en surface attribuées à la migration du plastifiant identifié en utilisant la chromatographie gazeuse par pyrolyse couplée à la spectrométrie de masse (Py-GCMS)⁸¹. Ces gouttelettes favorisent l'adhérence de poussières et entraînent une modification de l'aspect visuel des objets, tout en posant des problèmes de conditionnement en réserve.

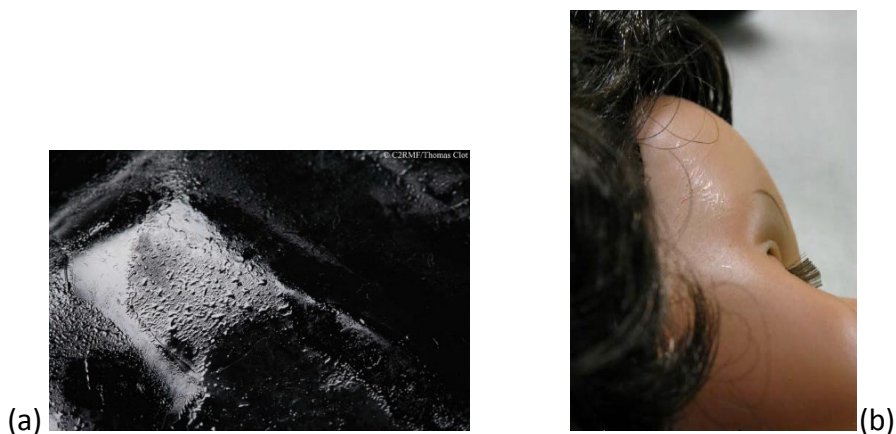


Figure 22 : (a) Manteau de Paco Rabanne (détail), 1970 ; (b) Poupée Bella, modèle Cathie (détail), 1981, Paris, musée de la Mode et du Textile de la Ville de Paris, musée Galliera

Ce constat montre qu'il est nécessaire d'établir à la fois des stratégies de conservation des objets en PVC qui ralentissent leur vitesse de dégradation, mais également de développer des méthodes de restauration des œuvres présentant de telles altérations.

2) Le stockage des œuvres en PVC

Dans les musées, il n'existe pas de politique spécifique de stockage des œuvres en PVC plastifié. Mais si le confinement des objets en PVC peut les protéger de facteurs extérieurs telles que les poussières en les plaçant dans des boîtes, des vitrines ou des emballages, son impact sur le vieillissement du matériau est peu connu.

Afin d'améliorer les connaissances sur ce sujet, Y. R. Shashoua⁵⁶ a étudié l'effet du vieillissement artificiel pendant 65 jours à 70°C de PVC plastifiés placés dans différents conditionnements dont les principaux sont résumés dans le Tableau 9. Les PVC utilisés contenaient 33,3% de DEHP. Le comportement de ces PVC modèles a été comparé à celui de deux matériaux naturellement vieillis :

- un emballage de protection d'un microscope utilisé pendant 15 ans et devenu collant et opaque,
- un tube flexible, utilisé pendant 5 ans pour le transport d'eau puis stocké pendant 10 ans, qui apparaît jaune et collant.

Pour ces deux objets, la nature et la quantité des plastifiants n'ont pas été évaluées.

Tableau 9 : Environnements utilisés lors du vieillissement thermique des PVC plastifiés⁵⁶

Environnement	Fonction	Mise en place des échantillons
Fermé	Eviter les poussières et minimiser les variations de climat	Echantillons suspendus dans un flacon en pyrex fermé placés dans un four à convection
Ouvert	Ventilation pour éviter l'accumulation de polluants	Echantillons suspendus dans un four à convection
Plaque en verre	Support physique	Echantillons placés sur une plaque en pyrex placée dans un four à convection
Humidité saturée	Humidifier l'air	20mL d'eau au fond des flacons fermés placés dans un four à convection
Sac en LDPE	Eviter la poussière et faciliter la manipulation	Echantillons placés dans des sacs en LDPE scellés et placés dans un four à convection

Le suivi de la perte de masse, assimilée à la perte de plastifiant, permet d'observer de premières différences de comportement selon l'environnement (Tableau 10). Les échantillons modèles suspendus dans un flacon fermé, avec ou sans contrôle de l'humidité relative, n'ont quasiment pas perdu de plastifiant pendant le vieillissement. En conditionnement ouvert, suspendus dans le four ou posés sur une plaque en verre, les PVC ont perdu 5,7 et 5,9% de plastifiant respectivement. Enfin, lorsque les PVC sont emballés dans un sac en LDPE, la perte de plastifiant atteint 10,1%. Dans le cas des PVC initialement dégradés, les mêmes tendances sont observées, mais dans des proportions plus faibles, les pertes de masse n'excédant pas 2,8%. Ceci peut s'expliquer par une première perte de plastifiant lors du vieillissement naturel. Que les PVC plastifiés soient préalablement vieillis ou non, la perte de plastifiant est donc fortement ralentie dans un environnement fermé en verre, mais semble au contraire accélérée en présence d'un matériau tel que le LDPE.

Tableau 10 : Perte de plastifiant des PVC modèles contenant 33,3% de DEHP après 65 jours à 70°C dans les différents environnements⁵⁶

Environnement	Perte de DEHP après 65 jours (%)
Humidité saturée	0,0
Fermé	0,7
Ouvert	5,7
Plaque en verre	5,9
Sac en LDPE	10,1

Une étude complémentaire a été réalisée avec l'analyse du plastifiant en surface par ATR-IRTF en suivant l'évolution des intensités de la bande C-H du plastifiant à 2860cm^{-1} et de la bande C-H du PVC à 1426cm^{-1} . La concentration de plastifiant détectée en surface n'évolue pas lors du vieillissement en conditionnement fermé, ce qui est cohérent avec l'absence de perte de masse. En revanche, lors des vieillissements des échantillons suspendus dans le four, posés sur une plaque de verre ou emballés dans le sac en LDPE, la concentration de plastifiant a diminué après les 65 jours de vieillissement.

Cette étude montre que l'emballage des œuvres, ici avec du LDPE, peut entraîner une accélération des dégradations. Les plastiques restent toutefois omniprésents dans les musées, pour le stockage et les équipements muséographiques. Certains polymères utilisés pour le conditionnement sont thermiquement plus stables que d'autres et sont privilégiés pour une utilisation à long terme, tels que le polyéthylène, le polypropylène (PP), le polystyrène (PS), le téflon® et le polycarbonate. Les plus utilisés pour la conservation sont les polyéthylènes (Tyvek®, Bondina®) ainsi que le polyéthylène téréphtalate (PET) (Melinex®, Mylar®) du fait de leurs très bonnes résistances mécanique, chimique et thermique⁸². Cependant, très peu d'études ont été menées afin de s'assurer de la compatibilité à long terme de ces matériaux en contact avec les œuvres. Certains plastiques sont tout de même fortement déconseillés, tels que l'acétate et le nitrate de cellulose⁸³ ou l'urée-formaldéhyde, instables sur le long terme et libérant des substances néfastes (acide acétique, plastifiants, acide chlorhydrique, etc.).

3) Le nettoyage des PVC

La première étape de restauration d'une œuvre altérée consiste généralement à nettoyer la surface afin d'éliminer les substances exogènes, comme les poussières, et endogènes, comme les exsudats apparus avec la migration du plastifiant dans le cas des matériaux suintants. Cette action doit permettre d'améliorer l'aspect de l'objet. Le nettoyage peut être réalisé à l'aide d'un solvant ou par simple action mécanique. Alors que plusieurs études scientifiques se sont attachées à évaluer l'efficacité de différentes méthodes de nettoyage, peu d'études se sont intéressées à leur effet à long terme.

3.1) Nettoyage avec solvant

Lors du projet POPART, différentes solutions ont été étudiées en termes d'efficacité de nettoyage en utilisant différents moyens d'application⁸⁴. Des solutions aqueuses ont été sélectionnées, telles que le Dehypon LS45 à 1% dans l'eau distillée, qui est un détergent non ionique, et l'eau distillée seule, ainsi que des solutions organiques telles que l'éthanol ou l'isopropanol. Des échantillons de toiles cirées en PVC, transparents et non chargés, dont la composition n'est pas précisée, ont été recouverts de deux variétés de dépôts : du sébum, afin de reproduire les traces de doigts, ainsi que de l'huile organique. Ils ont ensuite été nettoyés en appliquant les différentes solutions à l'aide d'un coton-tige, d'un tissu microfibre ou d'un tissu microfilament. Suite à ces nettoyages, seul l'examen visuel a été réalisé (Tableau 11). De façon générale, les solutions organiques (éthanol et isopropanol) et le Dehypon LS45 semblent plus efficaces que l'eau distillée, et ce quel que soit la nature du dépôt ou le mode d'application. Néanmoins le Tableau 11 montre des différences en fonction du type de résidus présent à la surface du PVC plastifié et du mode de nettoyage. Par exemple, le nettoyage à l'eau distillée à l'aide d'un tissu microfibre est peu efficace pour un dépôt de sébum alors qu'il l'est dans le cas d'un dépôt d'huile organique. En revanche, l'huile est moins efficacement éliminée si le tissu microfibre est remplacé par un tissu microfilament ou un coton-tige.

Tableau 11 : Examen visuel de PVC plastifié recouvert de sébum ou d'huile organique après différents nettoyages⁸⁴

Dépôt de sébum	Dehypon LS45	Eau distillée	Ethanol	Isopropanol
Coton-tige	Efficace	Non efficace	Non testé	Non testé
Tissu microfibre	Efficace	Peu efficace	Très efficace	Très efficace
Tissu microfilament	Efficace	Peu efficace	Très efficace	Efficace
Dépôt d'huile organique	Dehypon LS45	Eau distillée	Ethanol	Isopropanol
Coton-tige	Très efficace	Peu efficace	Efficace	Efficace
Tissu microfibre	Très efficace	Efficace	Très efficace	Très efficace
Tissu microfilament	Efficace	Peu efficace	Efficace	Très efficace

Afin d'approfondir ces résultats, C. Morales Muñoz⁸⁵ a étudié le nettoyage d'une tête de poupée en PVC datant des années 1970 et présentant des exsudats identifiés comme des acides gras, des protéines et des polysaccharides, essentiellement dus à la manipulation humaine. Ce nettoyage a été réalisé à l'aide d'un coton-tige en utilisant différentes solutions comme l'eau distillée, un mélange éthanol/eau distillée, le Dehypon LS45 à 5% dans l'eau distillée, l'Hostapon T® (Sodium N-méthyle-N-oleoyltaurate) à 5% dans l'eau distillée, une solution d'hydroxyde de potassium (pH 14) et un nettoyant commercial pour les objets d'art en plastique composé de 83% d'eau (Brilliance). Comme présentés en Figure 23, visuellement les nettoyages sont efficaces, mais les mesures de la clarté et de la rugosité, obtenues respectivement par spectrophotométrie et par profilométrie, permettent d'évaluer plus précisément l'efficacité du nettoyage (Tableau 12).



Figure 23 : Tête de poupée après les différents nettoyages⁸⁵

Tableau 12 : Valeur de L^* et rugosité quadratique moyenne S_q pour des PVC avant et après nettoyage avec différentes solutions⁸⁵

Méthode de nettoyage	L^* (Illuminant D65)	S_q (μm)
Avant nettoyage	$54,6 \pm 0,6$	$4,3 \pm 0,4$
Eau distillée	$57,9 \pm 0,1$	$4,7 \pm 0,0$
EtOH + eau distillée	$57,9 \pm 0,1$	$4,3 \pm 0,2$
Solution aqueuse KOH	$59,5 \pm 0,5$	$5,7 \pm 0,1$
Hostapon T [®]	$59,8 \pm 0,6$	$4,7 \pm 0,1$
Nettoyant commercial	$58,9 \pm 0,6$	$3,2 \pm 0,1$

Le nettoyage à l'eau distillée, avec ou sans éthanol, est peu efficace avec une faible amélioration de la luminosité L^* , de 54,6 à 57,9. Au contraire, les solutions aqueuses d'hydroxyde de potassium et Hostapon T[®] sont efficaces, la luminosité atteignant respectivement 59,5 et 59,8. Cependant, une augmentation de la rugosité de $1,4\mu\text{m}$ est obtenue après nettoyage avec la solution d'hydroxyde de potassium, montrant une trop grande agressivité de ce nettoyage pour un objet du patrimoine. Enfin, le nettoyant commercial est assez efficace avec une luminosité de 58,9, cependant il laisse des résidus sur l'objet.

Morales Munoz et al.⁸⁶ ont complété l'étude précédente avec le nettoyage de PVC commerciaux plastifiés avec 33,6% de di-nonyl phtalate et 1,4% de di-2-éthylhexyle adipate. Les différentes solutions sont appliquées à l'aide d'un coton-tige pendant 100 secondes puis rincées à l'eau distillée afin d'éliminer la solution résiduelle. Les solutions considérées sont de l'éthanol anhydre, des mélanges éthanol-eau 2:1 et 1:1, du propanol, des solutions aqueuses

(eau distillée, Hostapon T 5% aqueux, Dehypon LS45 5% aqueux). La comparaison des spectres infrarouge en mode ATR de la surface des PVC avant et après nettoyage ne met en évidence que très peu de changement. Les auteurs observent cependant qu'après un nettoyage au Dehypon LS45, les bandes C-O du plastifiant à 1125 et 1073cm⁻¹ se superposent. Ce changement est dû à la présence de résidu de Dehypon LS45 qui présente une bande de vibration vers 1100cm⁻¹ et qui, malgré plusieurs rinçages à l'eau distillée, n'est pas complètement éliminé de la surface.

Les auteurs ont également quantifié la perte de plastifiant générée par le nettoyage. Pour cela, ils ont étudié l'évolution de l'indice de plasticité, défini comme le rapport de l'intensité des bandes infrarouge du carbonyle du plastifiant à 1722cm⁻¹ sur l'intensité des bandes des fonctions C-H du PVC à 1426cm⁻¹. Un indice négatif correspond ainsi à une perte de plastifiant au voisinage de la surface. Comme précédemment, le nettoyage a été réalisé pendant 100s, mais également pendant 10, 30, 50 et 150s afin de déterminer également l'influence du temps de nettoyage.

Ces résultats, présentés en Figure 24, permettent de conclure que l'utilisation d'une solution organique comme le propanol ou l'éthanol pur entraîne une forte diminution de la quantité de plastifiant, l'indice de plasticité atteignant -50% après respectivement 150s de nettoyage à l'éthanol ou 50s au propanol. L'utilisation du solvant aqueux Dehypon LS45 entraîne également une perte de plastifiant lorsque la durée du nettoyage augmente, l'indice de plasticité atteint en effet -23% après 150s. L'Hostapon T, l'eau distillée et les mélanges eau/éthanol n'ont en revanche aucun effet quel que soit le temps d'application.

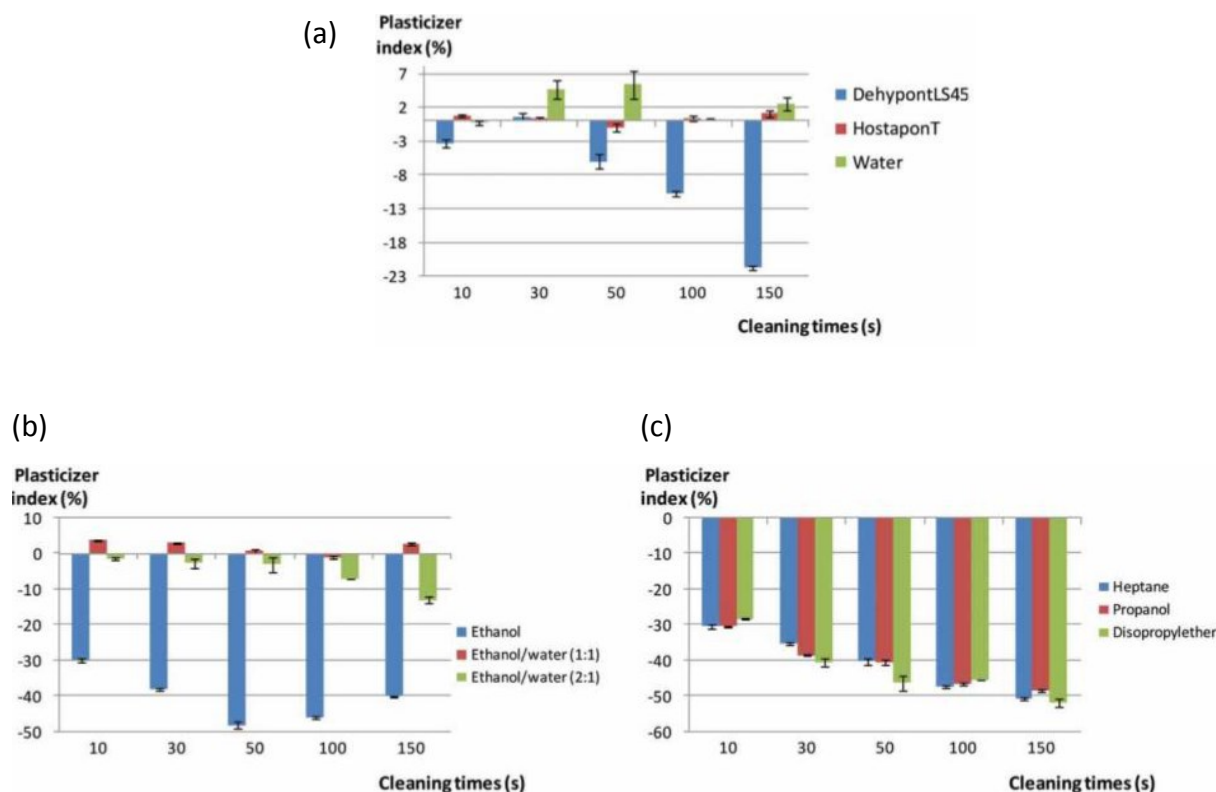


Figure 24 : Indice de plasticité du PVC plastifié en fonction du temps de nettoyage (a) avec des solutions aqueuses ; (b) avec des mélanges eau/éthanol ; (c) avec des solutions organiques⁸⁶

Dans un second temps, un vieillissement artificiel sous UV de ces mêmes PVC plastifiés a été réalisé dans une chambre de vieillissement avec une lampe Xenon à 1,97kW, à une température de $61 \pm 1^\circ\text{C}$ et sous une humidité relative de $54 \pm 1\%$ pendant 672 heures. Lors de ce vieillissement, la spectroscopie infrarouge a permis d'identifier l'apparition de nouvelles bandes en surface correspondant à des acides carboxyliques et des alcools (3289cm^{-1}), à des composés acides (1685cm^{-1}), à des alcènes (1616cm^{-1}) et à des dérivés aromatiques à (1562cm^{-1}). L'apparition de ces bandes atteste de la dégradation du matériau, et essentiellement des plastifiants. Les surfaces ont alors été nettoyées à l'Hostapon T, à l'eau distillée ou avec un mélange eau-éthanol 1:1 (Figure 25). L'analyse des spectres infrarouge après le nettoyage avec l'Hostapon T montre que les produits apparus après le vieillissement sont totalement éliminés de la surface du PVC. En revanche, après les nettoyages à l'eau, mélangée ou non à de l'éthanol, ces produits ne sont que partiellement éliminés. Ceci confirme les constatations visuelles décrivant un éclaircissement de la surface des PVC après nettoyage.

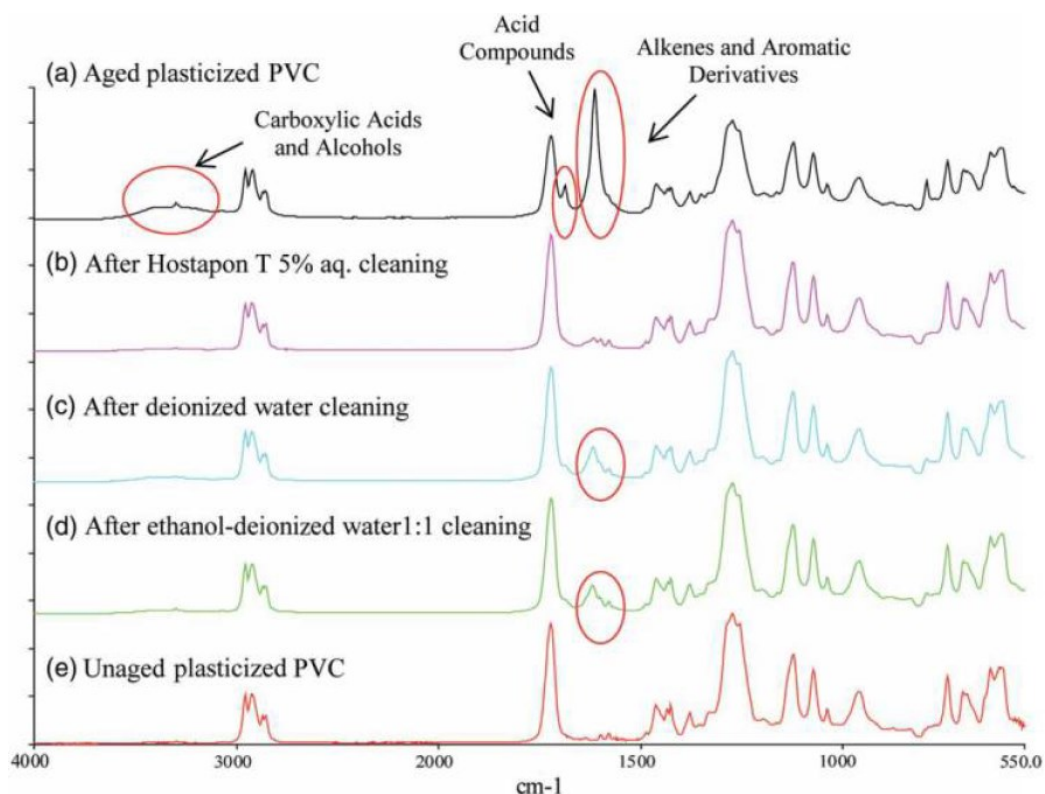


Figure 25 : Spectres ATR-IRTF du PVC plastifié vieilli artificiellement (a) puis vieilli artificiellement et nettoyé pendant 10 secondes avec : l'Hostapon T (b), l'eau distillée (c), le mélange éthanol-eau distillée 1:1 (d). Le spectre ATR-IRTF du PVC non vieilli est présenté en (e)⁸⁶

Le nettoyage à l'aide de solvants organiques est visuellement efficace mais est susceptible de générer une migration de plastifiant au voisinage de la surface. L'eau distillée ou les solutions aqueuses doivent donc être privilégiées. Cependant, pour des PVC présentant des exsudats de types acides gras ou protéines causés par la manipulation humaine, l'utilisation de solutions aqueuses ne semble pas suffisante.

Le problème du nettoyage des PVC plastifiés est donc complexe et il ne semble pas y avoir de solution idéale. Il est nécessaire de prendre en compte l'état de dégradation et la nature des exsudats apparus en surface. Il faut alors adapter le solvant ainsi que la méthode de nettoyage mécanique. D'autres méthodes de nettoyage utilisant des gels ont également été envisagées.

3.2) Nettoyage au gel

Afin de limiter le contact du PVC avec les solutions de nettoyage, l'utilisation de gel est possible. L'action mécanique du nettoyage peut ainsi être mieux contrôlée et localisée par simple pose du gel sur la partie à nettoyer, sans utilisation de tissu ou coton-tige et sans répétition de l'action mécanique. De plus, le temps d'application peut être facilement adapté.

L'élimination des salissures est également possible sur des surfaces texturées, ce qui peut être plus compliqué avec les méthodes traditionnelles qui nécessitent une action mécanique plus précise et plus longue, ainsi qu'un séchage parfois rallongé. C. Bollard^{87,88,89} a étudié l'effet d'un nettoyage au gel de PVC modèles plastifiés avec du DOP. Le gel utilisé est composé d'un polymère de type acide polyacrylique, PemulenTM TR2, d'un agent chélatant assez doux et régulièrement utilisé en restauration afin d'éliminer les salissures contenant des ions métalliques, le tri-citrate d'ammonium, et d'un solvant, le cyclohexane. Le poly(acide acrylique) est un polymère hydrophile introduit dans le domaine de la conservation par Richard Wolbers⁹⁰ dans le cadre du nettoyage de surfaces peintes. Différents essais de nettoyage des PVC, en modifiant la quantité de solvant de 1, 2, 3 à 20% et le temps de pause des gels de 2min à 1h, ont été réalisés. Pour référence, les nettoyages avec le cyclohexane pur et le tri-citrate d'ammonium ont également été effectués. D'un point de vue physique, l'apparition de points, de bulles a été observée lorsque certaines solutions à base de cyclohexane sont appliquées pendant plus de 30min sur le matériau. L'utilisation de cyclohexane seul n'a en revanche entraîné aucune modification de surface, ce qui signifie que ces bulles sont liées à la présence du gel.

Ces PVC ont également été soumis après nettoyage au gel à un vieillissement artificiel sous lumière (lampe aux halogénures métalliques, 180klux) et avec filtration de l'UV jusqu'à 350nm pendant 15 jours, divisés en cycles de 5 jours à 50°C sous 43% d'humidité relative et 2 jours à 38°C sous plus de 80% d'humidité relative. Des différences de coloration ont été observées selon les nettoyages effectués. L'effet du temps d'application du gel sur la coloration après vieillissement est important : étonnement, plus ce temps est court, plus le PVC jaunit pendant le vieillissement. A l'inverse, pour un temps long, en particulier pour 60 minutes de pause, la coloration est très faible. L'effet de la concentration en cyclohexane dans le gel est également important. Plus elle est élevée, plus la coloration obtenue après vieillissement est faible. Du point de vue de la coloration, le nettoyage optimal correspond à une concentration de 20% de cyclohexane dans le gel et un temps d'application de 60min. Cette étude démontre l'importance de la composition des solutions et du temps d'application qui doivent être adaptés au matériau et à son état. Cependant, malgré le contact limité des gels avec les objets à nettoyer, une dégradation localisée est toujours possible. Des nettoyages sans solvant ont été également étudiés.

3.3) Nettoyage mécanique à sec

C. Morales Muñoz⁹¹ a évalué les effets du nettoyage à sec de surfaces de PVC plastifié sur la clarté des échantillons, leur rugosité et leur composition chimique. En effet, il est possible que l'action mécanique du nettoyage et les interactions du tissu utilisé avec l'échantillon de PVC engendrent des modifications chimiques et physiques à sa surface. L'étude a été effectuée sur un PVC contenant 33,4% de DINP et 1,1% de di-octyle adipate. Ce matériau a été exposé en extérieur de juillet 2008 à janvier 2009 à Copenhague à l'abri de la pluie et du rayonnement solaire direct. Pour le nettoyage, trois tissus recommandés en restauration ont été testés : un tissu microfilament composé de polyester et de polyamide (le Dust Bunny Cloth™), deux tissus microfibras composés de 70% de polyester et de 30% de polyamide (le PEL Cloth™ et le PEL- Glass Cloth™), ainsi qu'un coton-tige (100% coton). Tout d'abord, les images de microscopie optique du matériau initial, puis après exposition en extérieur pendant six mois et enfin après nettoyage à l'aide des différentes techniques sont présentées en Figure 26. Après exposition en extérieur, de nombreux exsudats sont apparus à la surface du PVC. Les tests de nettoyage montrent que le nettoyage avec le PEL-Cloth™ est le plus efficace (Figure 26e) permettant de retirer la majorité des exsudats et de recouvrer quasiment l'aspect initial (Figure 26a).

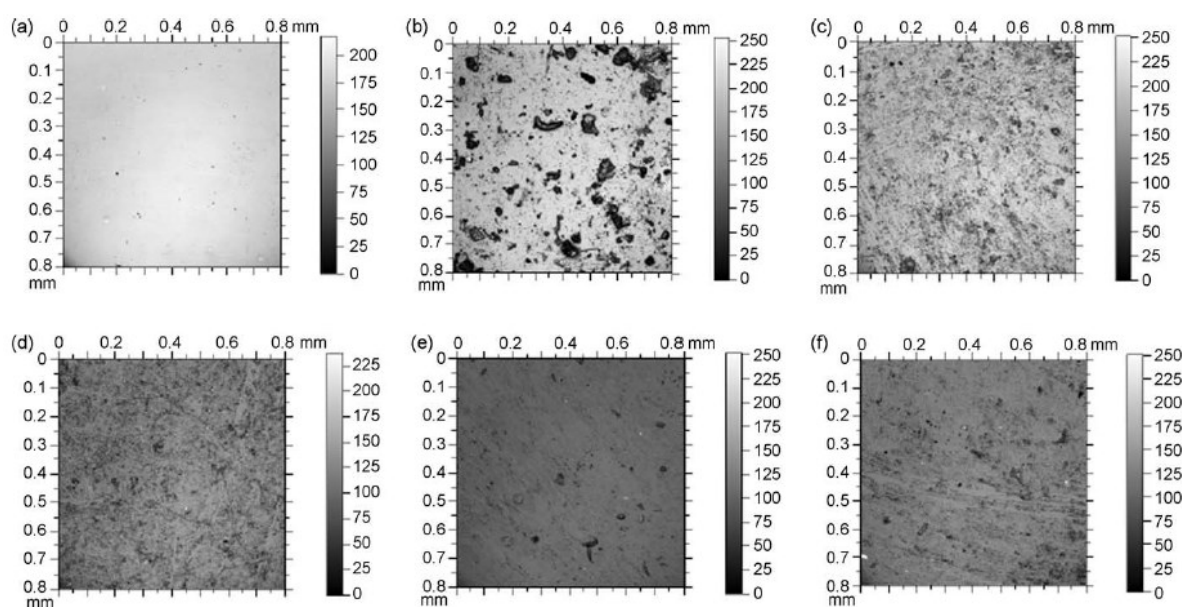


Figure 26 : Images de microscopie optique des surfaces des PVC : initial (a), exposé six mois en extérieur (b) puis nettoyé 30 s, à l'aide d'un coton-tige (c), du tissu Dust Bunny cloth™ (d), du tissu PEL cloth™ (e), du tissu Pel-Glass cloth™ (f)⁹¹

Afin d'être plus précis et de quantifier l'efficacité du nettoyage, les valeurs de la clarté L^* , obtenues par colorimétrie, et de la rugosité S_q , obtenues par profilométrie, ont été mesurées (Tableau 13).

Tableau 13 : Valeur de L^* et S_q pour les PVC dans leur état initial, après exposition en extérieur, puis après nettoyage selon différentes méthodes mécaniques⁹¹

PVC	L^* (Illuminant D65)	S_q (μm)
Initial	90.0 ± 0.0	0.04 ± 0.00
Après exposition en extérieur	85.2 ± 0.1	2.32 ± 0.18
Après nettoyage au coton-tige	85.9 ± 0.3	0.27 ± 0.05
Après nettoyage avec le Dust Bunny Cloth	88.3 ± 0.1	0.12 ± 0.01
Après nettoyage avec le PEL-Cloth™	89.6 ± 0.0	0.16 ± 0.02
Après nettoyage avec le PEL-Cloth™ Glass Cloth	88.4 ± 0.1	0.16 ± 0.01

Après exposition des PVC en extérieur, la clarté diminue de 5 unités alors que la rugosité augmente fortement de $0,04\mu\text{m}$ à $2,32\mu\text{m}$. Les nettoyages permettent d'augmenter la clarté de façon plus ou moins efficace. Cette augmentation est très faible pour le nettoyage au coton-tige (0,7 unités), assez significative dans le cas des nettoyages avec le Pel-Glass cloth™ ou le Dust Bunny cloth™ (environ 3 unités), alors que le nettoyage avec le PEL-Cloth™ permet de revenir à une valeur de clarté proche de celle du PVC initial. La mesure de S_q confirme les mesures de clarté. L'utilisation du coton-tige donne un résultat moins satisfaisant que les autres méthodes avec une valeur de rugosité de $0,27\mu\text{m}$ contre $0,12$ à $0,16\mu\text{m}$ pour les autres types de nettoyage. Cependant, aucun nettoyage ne permet de retrouver les valeurs d'origine, que ce soit du point de vue la rugosité ou de la clarté.

Les PVC plastifiés sont présents dans les musées en tant que constituants des œuvres ou matériau de protection. De nombreux facteurs interviennent dans le vieillissement des œuvres en PVC, liés à leur environnement d'exposition (température, humidité, rayonnement UV...) ou de stockage (en milieu ouvert ou fermé, en contact avec un matériau d'emballage...). En particulier, les effets à long terme du conditionnement et du nettoyage des PVC plastifiés sur leur vitesse de vieillissement ont été peu étudiés.

IV. Conclusion bibliographique

Cette étude bibliographique a permis de mettre en évidence la complexité de l'étude de la dégradation des PVC plastifiés. Ceci s'explique par la diversité des additifs et des méthodes de mise en œuvre, à laquelle s'ajoute l'évolution permanente des réglementations donc des formulations. Les dégradations des PVC, et en particulier des PVC plastifiés, sont un sujet largement étudié dans la littérature cependant la comparaison entre les études est parfois difficile en raison de la multiplicité des compositions de PVC et des conditions de vieillissement artificiel utilisées.

L'étude des dégradations des PVC plastifiés, et en particulier la déshydrochloruration et l'oxydation de la chaîne de PVC, ainsi que le migration du plastifiant, ont permis de mettre en évidence plusieurs facteurs favorisant ces dégradations ou, au contraire, pouvant les retarder. Ainsi, alors que la présence de stabilisant permet de ralentir les dégradations des chaînes de PVC, une température élevée, la présence d'humidité ou d'un flux d'air vont au contraire accélérer l'altération du matériau, notamment la migration du plastifiant.

La présence des PVC plastifiés dans les collections du patrimoine et leurs dégradations posent de nouvelles problématiques pour la conservation de ces matériaux. Leur état de conservation est souvent médiocre, et il est impératif de comprendre l'origine de ces dégradations pour ensuite les prévenir, dans la mesure du possible, ou au moins les ralentir. En particulier, la migration du plastifiant, qui se traduit parfois par l'exsudation de ce dernier, est un problème majeur de conservation des œuvres en PVC plastifié. A ces dégradations s'ajoute la question des traitements pouvant être appliqués à des PVC plastifiés altérés. En particulier, les études du nettoyage des surfaces sont très récentes, et même si l'effet immédiat d'un solvant ou d'un nettoyage mécanique a déjà été étudié, l'effet à long terme reste inconnu.

Chapitre 2 : Processus de dégradation de PVC : effet du nettoyage et du conditionnement

Ce chapitre présente l'étude des processus de dégradation de films de PVC plastifié ayant subi un vieillissement naturel dans des conditions muséales, et pouvant être représentatifs d'une œuvre exposée ou conservée dans une institution patrimoniale. Le travail sur des œuvres n'est pas envisageable compte-tenu du caractère destructif des techniques mises en œuvre dans cette étude. Aussi, des housses de protection de mobilier du château de Versailles, présentées sur la Figure 27a, ont été sélectionnées. Elles ont vieilli dans le musée pendant une trentaine d'années en contact avec le mobilier et soumises aux conditions climatiques du lieu dans lequel elles ont été conservées : une salle non climatisée et protégée des rayons du soleil. Un premier constat visuel montre que ces films de PVC sont fortement dégradés : ils ont jauni, sont poisseux et présentent en surface des exsudats, ce qui a obligé le musée à retirer systématiquement ces aménagements. Ces dégradations, proches de celles observées sur des œuvres en PVC plastifié, et la disponibilité en quantité importante de ces films en font un support intéressant adapté aux objectifs de nos travaux de recherche. Dans le cadre de ce travail, deux fragments de ces films de protection de dimensions 45x45cm² et d'épaisseur 250µm ont été utilisés. Par la suite nous dénommerons ces films « Ve » (Ve pour Versailles).



Figure 27 : Film de protection de mobilier (a) et chaise protégée par ce film (b)

Dans un premier temps, nous caractériserons la nature et la quantité de plastifiants dans ces films et les exsudats seront analysés. Différentes méthodes de nettoyage des exsudats

seront ensuite appliquées et leur efficacité évaluée. Par la suite, les processus de dégradation seront étudiés lors d'un vieillissement accéléré. L'influence du nettoyage préalable des exsudats et celui du conditionnement sur la vitesse de dégradation du PVC sera analysée. Dans ce but, une partie des films sera préalablement nettoyée puis certains (nettoyés ou non) seront placés en conditionnement dit « ouvert », c'est-à-dire suspendus dans l'enceinte de vieillissement, alors que d'autres seront placés en conditionnement dit « fermé », dans une boîte en verre.

I. Caractérisation initiale du matériau

Aucune information sur la provenance et la formulation des films sélectionnés n'étant disponible, la première étape a donc consisté à caractériser leur composition et les exsudats présents en surface. Différentes analyses ont été réalisées, notamment pour connaître la nature et la quantité de plastifiant contenu dans ces films.

1) Identification des plastifiants

Une première analyse par pyrolyse suivie d'une chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (Py-GCMS) a été réalisée. Le chromatogramme obtenu est présenté en Figure 28.

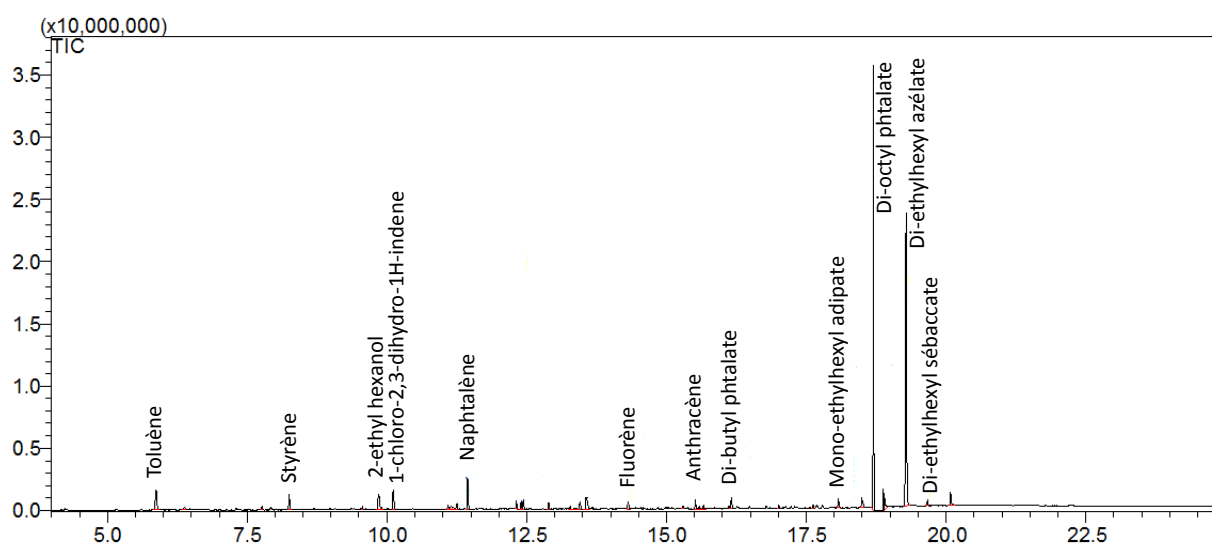


Figure 28 : Chromatogramme en phase gazeuse après pyrolyse du film Ve

Aux composés aromatiques liés à la pyrolyse des chaînes de PVC, tels que le toluène, le styrène, le naphtalène ou encore le fluorène⁹² s'ajoutent deux composés, probablement des

plastifiants. Leurs spectres de masse associés, présentés en Figure 29, permettent d'identifier à un temps de rétention de 18,7 minutes le phtalate de dioctyle (DOP) ou sa version ramifiée le phtalate de diéthylhexyle (DEHP), et à un temps de rétention de 19,2 minutes le azélate de diéthylhexyle (DEHZ). En effet, comme le montrent les spectres de masse, différents fragments caractéristiques du DOP ou du DEHP sont obtenus, comme l'anhydride phtalique (m/z 149), l'acide phtalique (m/z 167) et l'ion moléculaire (m/z 279) après la perte d'une chaîne alkyle (m/z 113). Le deuxième composé identifié comme du azélate de diéthylhexyle (DEHZ) se caractérise par les fragments suivants : l'ion moléculaire (m/z 283), après la perte de la chaîne $O-C_8H_{17}$ (m/z 112) et le fragment après la perte des deux chaînes aliphatiques (m/z 171).

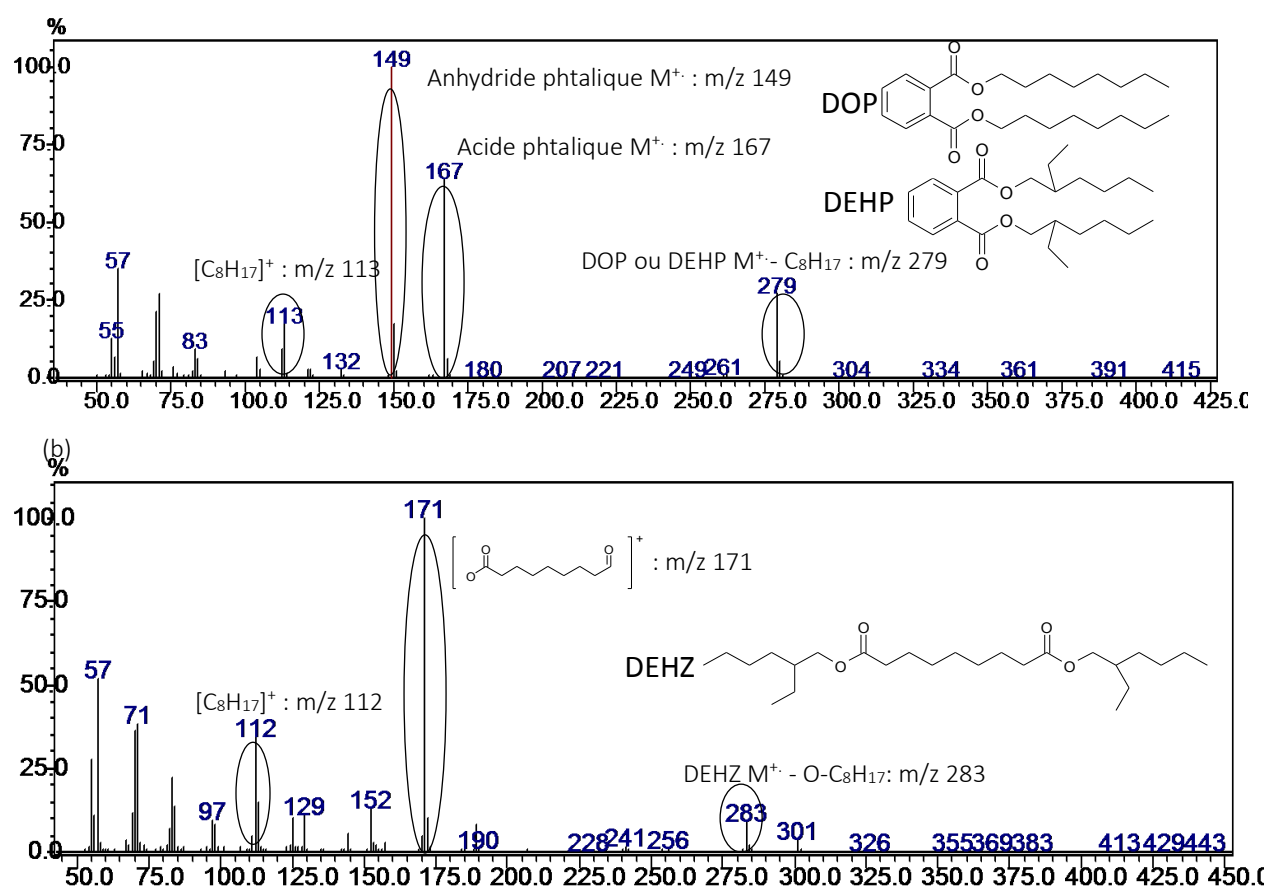


Figure 29 : Spectres de masse obtenus par Py-GCMS pour un temps de rétention (a) de 18,7 min et (b) de 19,2 min

Cependant, l'analyse par GCMS ne permet pas de déterminer la présence ou non de ramification dans la chaîne aliphatique du phtalate. Dans le cas de l'azélate, le spectre de masse obtenu est caractéristique de l'azélate ramifié. En effet, la différence avec le spectre de masse du même azélate non ramifié, le azélate de dioctyle, est significative, avec des intensités différentes pour certains fragments, essentiellement les fragments à m/z 283 et m/z 241 beaucoup plus présents pour l'azélate non ramifié (Annexe 1). Ainsi, afin d'identifier si le

phtalate est ramifié, une analyse RMN a été réalisée et est présentée en Figure 30. Pour s'affranchir des signaux du PVC qui peuvent se superposer à ceux du phtalate et de l'azélate, les plastifiants des films Ve ont été extraits dans le cyclohexane pendant une semaine sous agitation. La fraction extraite est caractérisée par RMN ^1H dans du chloroforme deutéré. Les déplacements chimiques à 0,9, 1,4 et 1,7ppm caractéristiques des protons CH_3 , CH_2 et CH des plastifiants sont détectés et les déplacements à 7,5 et 7,7ppm correspondent aux protons du noyau aromatique du phtalate.

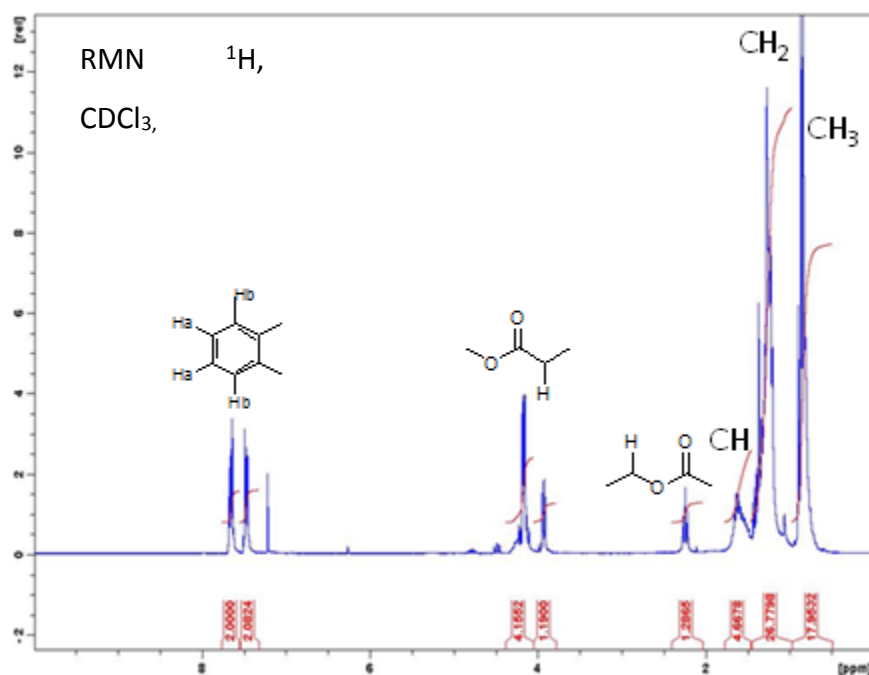


Figure 30 : Spectre RMN ^1H des plastifiants extraits des films Ve

Les principales intégrations des protons sont reportées dans le Tableau 14. En considérant les protons des CH_3 de la chaîne aliphatique des plastifiants à 0,9ppm, le nombre de protons associés (18H) provient des deux plastifiants composant Ve. Or les analyses GCMS ont montré que l'azélate est ramifié, il possède donc 4 fonctions CH_3 , soit 12H. Les 6H restants représentent deux fonctions CH_3 , il est ainsi possible de conclure que le phtalate n'est pas ramifié, il s'agit donc du phtalate de dioctyle.

Tableau 14 : Intégrations du spectre RMN ^1H des plastifiants extraits de Ve

δ (ppm)	Fonction	Intégration
7,7 et 7,5	$\text{CH}_{\text{aromatique}}$ (phtalate)	2 x 2H
0,9	CH_3 (phtalate + azélate)	18H

La présence d'un plastifiant de type phtalate comme le DOP dans le film Ve était attendue du fait de son usage fréquent dans la formulation des PVC jusque dans les années 2000. En

revanche, la présence d'azélate est plus rare dans ce type de formulation en raison de leur coût élevé, mais ils permettent d'améliorer les propriétés du PVC à basse température²⁴.

2) Quantification des plastifiants

Suite à l'identification des deux plastifiants, leur pourcentage massique au sein des films Ve a été déterminé par GCMS et analyse thermogravimétrique (TGA).

2.1) Analyses GCMS

Les plastifiants ont été extraits en agitant les films Ve une semaine dans du cyclohexane. Afin de réaliser une analyse GCMS semi-quantitative des plastifiants, deux étalons internes ont été choisis, l'un permettant de quantifier le DOP, l'autre le DEHZ. Ces deux étalons, respectivement le phtalate de dibutyle (DBP) et le di-méthyle azélate (DMZ), ont des structures proches des plastifiants à analyser mais présentent des temps de rétention suffisamment distincts de ceux-ci. Ainsi, selon le protocole suivi et présenté dans la partie expérimentale (Partie expérimentale §IV.1.2), les temps de rétention sont de 3,35 minutes pour le DMZ contre 10,04 minutes pour le DEHZ, et de 5,94 minutes pour le DBP contre 9,28 minutes pour le DOP. Le chromatogramme de la solution extraite contenant les étalons est présenté en Figure 31. Cette analyse a été réalisée 6 fois pour des échantillons prélevés à différents endroits des films Ve afin de s'assurer de la répartition homogène des plastifiants. Ainsi, la quantité de DOP obtenue est de $16,1 \pm 1,7\%$ et celle de DEHZ est de $7,7 \pm 2,7\%$, ce qui correspond à une quantité totale de plastifiant de $23,8 \pm 4,4\%$.

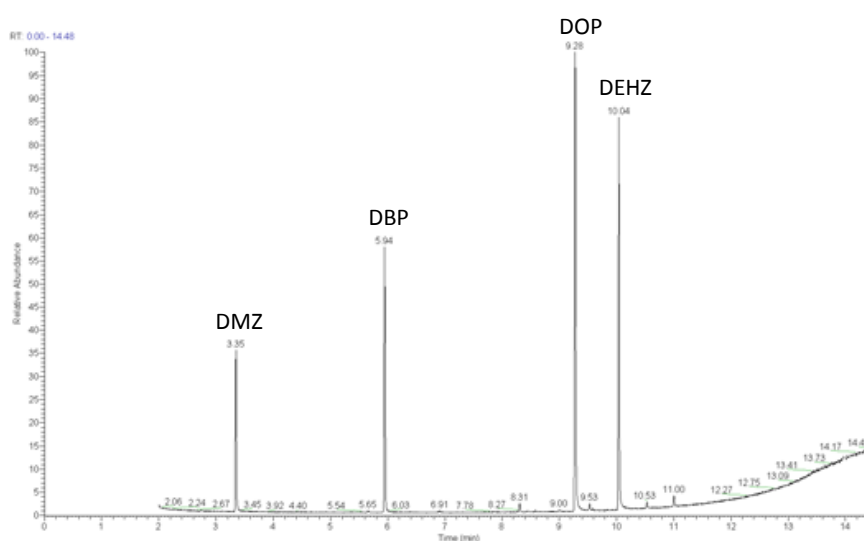


Figure 31 : Chromatogramme en phase gazeuse de la solution extraite du film Ve montrant, de gauche à droite, les pics du DMZ, du DBP, du DOP et du DEHZ

2.2) Analyses TGA

Afin de compléter cette analyse, mais également de définir une méthodologie d'analyse plus rapide que la GCMS et ne nécessitant pas l'extraction des plastifiants du matériau, l'analyse thermogravimétrique (TGA) des films Ve a été réalisée. Cette technique permet de déterminer la quantité totale de plastifiant dans le PVC, comme l'ont démontré Gumargalieva et al.³⁷ dans le cas de PVC plastifiés avec 10 à 60% de DOP. La Figure 32 montre la perte de masse obtenue par analyse TGA de Ve, d'un PVC non plastifié et des deux plastifiants, le DOP et le DEHZ. Le PVC non plastifié subit trois dégradations thermiques. La première, entre 200 et 325°C, correspond à la déshydrochloruration des chaînes de PVC.

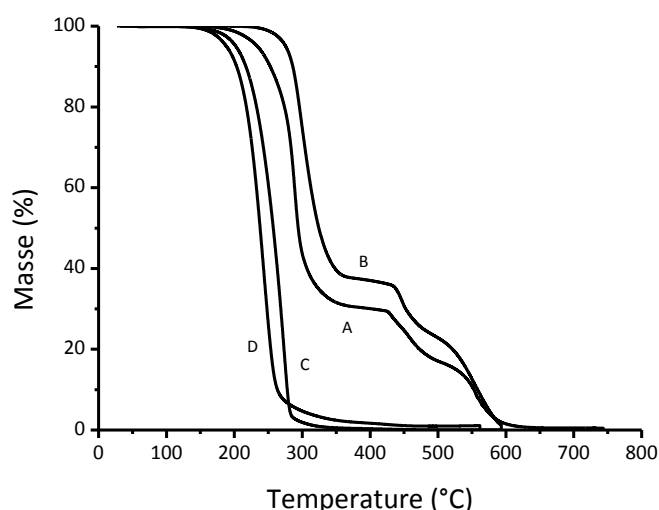


Figure 32 : Analyse thermogravimétrique (TGA) du film Ve (A), de la poudre de PVC non plastifié (B), du DOP (C) et du DEHZ (D)

L'analyse TGA couplée à la spectroscopie infrarouge confirme la présence d'HCl avec, à 300°C, l'apparition de bandes de vibration et de rotation caractéristiques entre 2500 et 3500cm⁻¹ (Figure 33a). La scission des liaisons C-C se produit entre 425 et 500°C et le dégagement de CO₂ vers 525°C, caractérisé en infrarouge par l'apparition de bandes entre 2200 et 2500cm⁻¹ (Figure 33b).

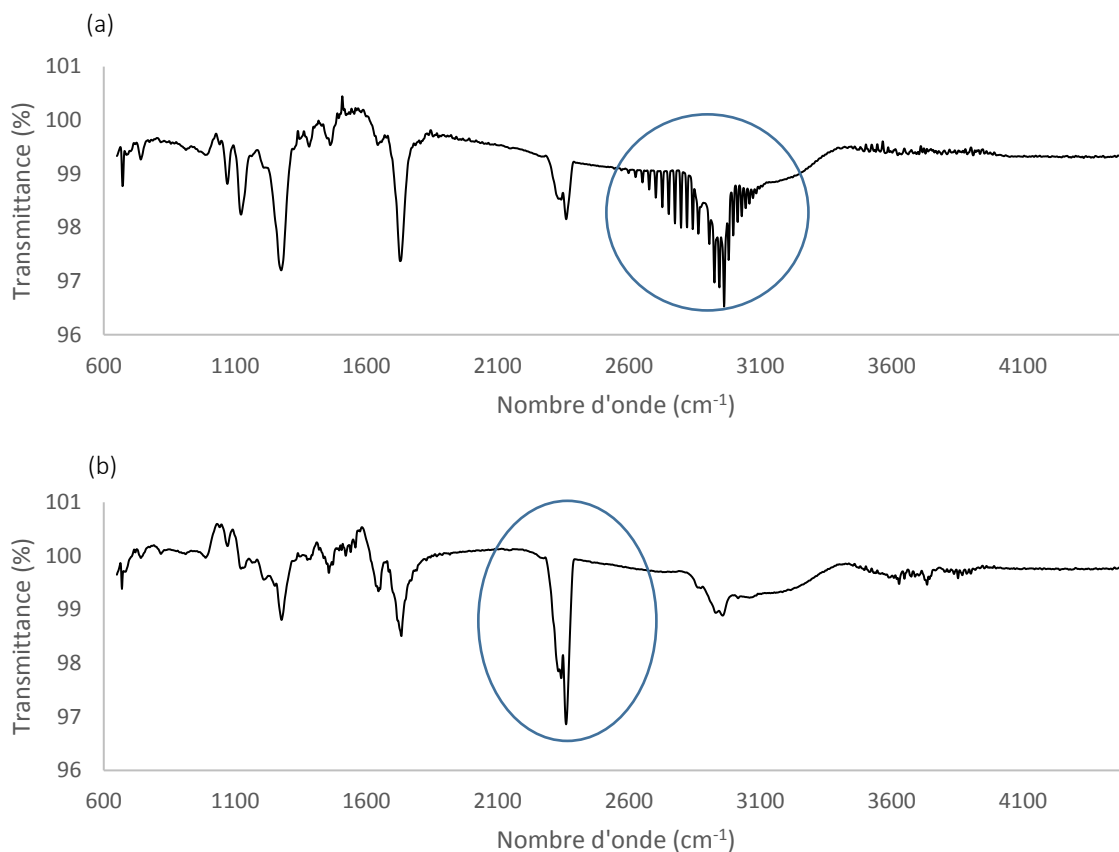


Figure 33 : Spectre IRTF pendant l'analyse TGA (a) à 300°C et (b) 600°C

Le PVC plastifié présente les mêmes dégradations, auxquelles s'ajoute celle des plastifiants. Par comparaison avec les courbes obtenues pour le DOP et le DEHZ purs, la dégradation des plastifiants est mesurée entre 200 et 300°C, donc dans la même gamme de température que la déshydrochloruration. Cela est confirmé par l'identification du DOP par spectroscopie infrarouge, avec l'apparition de la bande caractéristique des fonctions carbonyle à 1722cm^{-1} . Les analyses TGA d'un PVC plastifié et d'un PVC non plastifié diffèrent ainsi uniquement par la perte de masse mesurée à 400°C. Celle-ci correspond au pourcentage massique résiduel une fois que la déshydrochloruration et la dégradation du plastifiant se sont produites. La perte de masse relevée à 400°C est donc caractéristique du taux de plastifiant. Afin de déterminer ce taux dans un échantillon inconnu, un étalonnage a été réalisé à partir d'échantillons de PVC de formulation connue. Ainsi, deux films de PVC fournis par la société Griffine Enduction, contenant respectivement 24,4% et 48,4% de DOP ont servi d'étalon. Un PVC non plastifié en poudre ainsi que du DOP pur ont également été utilisés afin d'établir la droite d'étalonnage présentée en Figure 34.

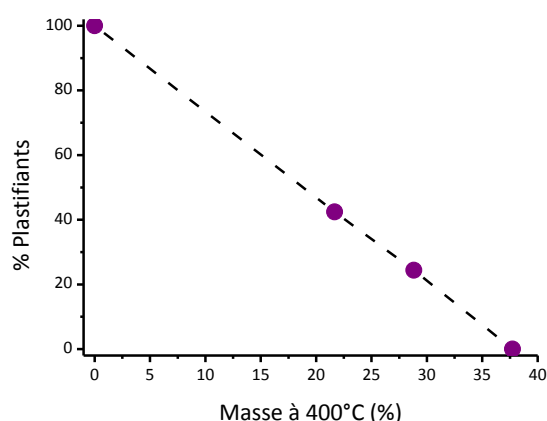


Figure 34 : Pourcentage de plastifiant en fonction de la perte de masse mesurée à 400°C par TGA pour du DOP seul, un PVC plastifié avec 48,4% de DOP, un PVC plastifié avec 24,4% de DOP et un PVC non plastifié

La quantité de plastifiants dans les films Ve a ensuite été déduite en utilisant la droite obtenue. Une vingtaine de prélèvements provenant de différents endroits des deux films étudiés ont été analysés par TGA. Ainsi, la quantité totale en plastifiant déterminée est de $25,0 \pm 2,0\%$. L'écart-type obtenu montre que le taux de plastifiant est assez homogène. En tenant compte des incertitudes, les quantités de plastifiant obtenues par analyses TGA et GCMS sont similaires. L'extraction des plastifiants dans le cyclohexane pendant une semaine pour les analyses GCMS peut être ainsi considérée comme totale. Par la suite, l'analyse TGA sera utilisée pour la quantification globale des plastifiants dans des matériaux.

3) Analyse des exsudats

Afin d'observer la morphologie des exsudats présents en surface des films Ve, des images de microscopie optique et de microscopie à force atomique (AFM) ont été réalisées et sont présentées en Figure 35. La surface des films apparaît très hétérogène, avec de nombreux agrégats, ce qui confirme la présence d'exsudats.

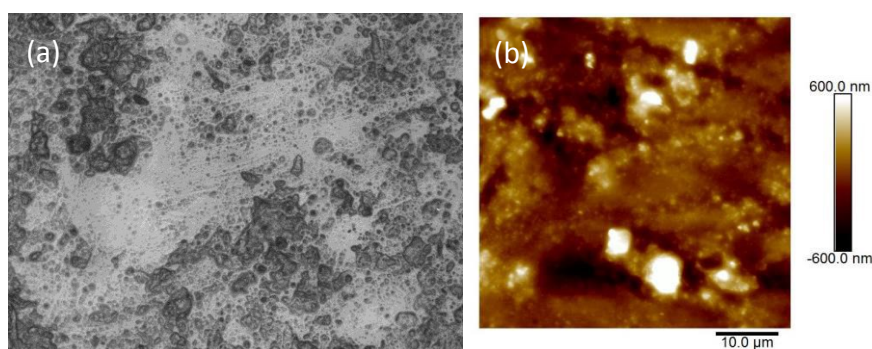


Figure 35 : Images de microscopie optique ($170\mu\text{m} \times 130\mu\text{m}$) (a) et d'AFM ($50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$) (b) des films Ve

Afin de déterminer la nature de ces exsudats, une analyse Py-GCMS a été réalisée après les avoir grattés à l'aide d'une spatule. Le chromatogramme obtenu, présenté en Figure 36, démontre que les deux plastifiants sont présents au sein des exsudats. Cette observation confirme le phénomène de migration de plastifiant apparu pendant la période d'utilisation des films Ve. Les faibles quantités d'exsudats analysables et la présence de poussières n'ont cependant pas permis la quantification du taux de plastifiants en surface.

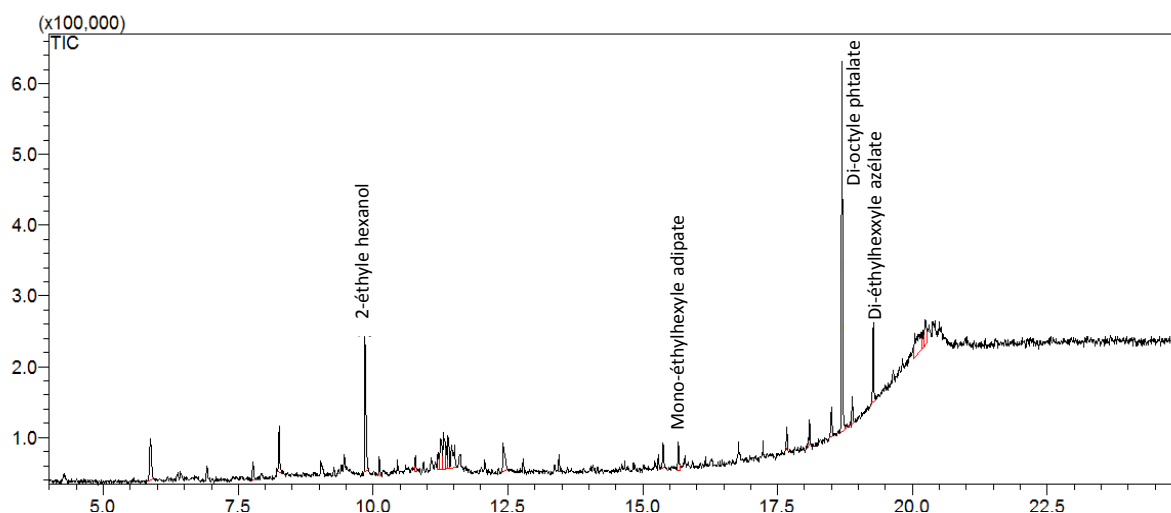


Figure 36 : Chromatogramme des exsudats présents sur Ve

II. Efficacité du nettoyage mécanique

Une précédente étude sur l'effet du nettoyage mécanique réalisée par C. Morales-Muñoz⁹¹, a démontré que certaines méthodes induisaient une migration du plastifiant immédiatement après le nettoyage. Afin d'étudier l'effet du nettoyage sur la vitesse de vieillissement des PVC plastifiés, il est donc nécessaire dans un premier temps de définir une méthode de nettoyage efficace et la moins agressive possible. Afin de s'affranchir de l'interaction éventuelle d'agents chimiques avec le matériau, un nettoyage mécanique a été sélectionné^{86,88} et deux techniques ont été testées avec l'aide de C. Bollard, conservatrice-restauratrice⁹¹ :

- un nettoyage à l'aide d'un tissu microfibre polyester/polyamide, présenté Figure 37a, recommandé dans le cadre du nettoyage d'objets plastiques des collections muséales (EverClean, Braüner)⁹¹ ;
- un nettoyage à l'aide d'un coton-tige (100% coton) présenté Figure 37b.

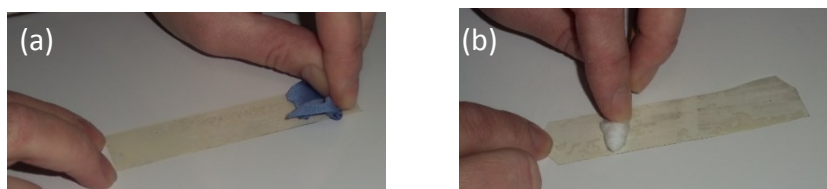


Figure 37 : Nettoyage de Ve à l'aide d'un chiffon microfibre (a) et à l'aide d'un coton-tige (b)

Quelle que soit la technique utilisée, une dizaine de passages a été effectuée sur la surface de Ve afin de retirer les poussières et exsudats. Ces nettoyages ont été réalisés de façon unidirectionnelle pendant une dizaine de secondes pour 4cm^2 . Une pesée des films avant et après nettoyage montre que les exsudats représentent moins d'1% de la masse des films. Leur élimination améliore cependant significativement l'apparence des matériaux. Afin de s'assurer de l'efficacité des deux méthodes de nettoyage, la surface des films a été observée par microscopie optique et microscopie à force atomique (Figure 38 et Figure 39). Tandis que des exsudats et poussières sont présents en surface des films avant traitement, ceux-ci ont complètement disparu après nettoyage. La surface est ainsi plus lisse et homogène quelle que soit la méthode de nettoyage retenue. Cela est confirmé par des mesures de rugosité quadratique moyenne R_q par AFM sur des images de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$. Ainsi R_q diminue de 340nm initialement à 30nm après nettoyage. Des rayures multidirectionnelles sont également révélées, mais celles-ci ne sont pas provoquées par le nettoyage mécanique qui est monodirectionnel. Ces rayures semblent indiquer que les films ont subi, lors de leur utilisation, différentes manipulations dont peut-être d'autres nettoyages plus agressifs.



Figure 38 : Images de microscopie optique ($170\mu\text{m} \times 130\mu\text{m}$) de Ve avant et après nettoyage au tissu microfibre ou après nettoyage au coton-tige

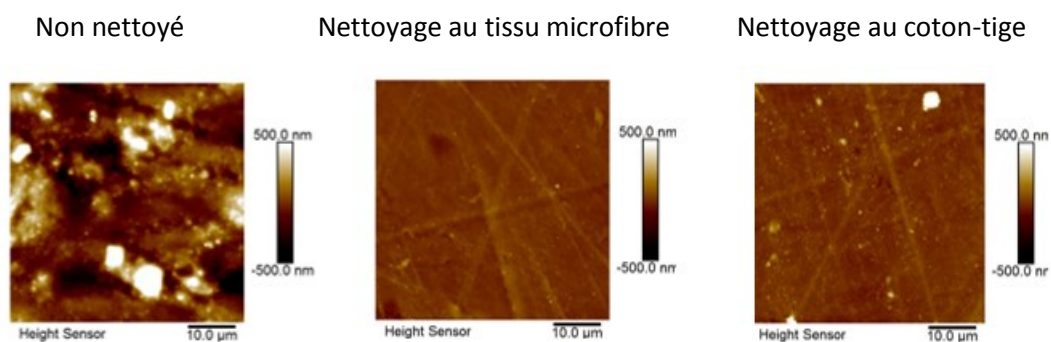


Figure 39 : Images AFM (50µm x 50µm) de Ve avant et après nettoyage au tissu microfibre ou après nettoyage au coton-tige

Par la suite, l'étude de la mouillabilité a été réalisée afin d'évaluer l'hydrophobie des films en mesurant l'angle d'avancée d'une goutte d'eau ultra-pure sur les films. En présence des exsudats, l'angle d'avancée est de 85°, mais après nettoyage au chiffon microfibre et au coton-tige, celui-ci diminue légèrement pour atteindre respectivement 76° et 74°. Le nettoyage, en éliminant les exsudats, a ainsi légèrement diminué l'hydrophobie du film de PVC. Ces valeurs sont en accord avec les angles de contact de la littérature. En effet, des valeurs de 85° et 86,9° ont été rapportées pour un PVC non plastifié^{93,94}, et de 79,1° et 86,2° pour un PVC plastifié respectivement avec 20% et 30% de DOP⁹⁵. L'élimination des exsudats a également modifié les valeurs colorimétriques : la clarté, définie par le paramètre L*, augmente de 92,8 initialement à 96,5 et 96,7 après nettoyage respectivement au chiffon microfibre et au coton-tige ; le jaunissement défini par le paramètre b*, a diminué d'environ une unité, passant de 3,7 à 2,7-2,6 (Tableau 15).

Tableau 15 : Données colorimétriques et propriétés de surface de Ve non nettoyé et de Ve nettoyé

		Ve non nettoyé	Ve nettoyé au chiffon microfibre	Ve nettoyé au coton-tige
Données colorimétriques	L*	93,1	96,5	96,7
	a*	-0,6	-0,9	-0,9
	b*	3,9	2,7	2,6
Rugosité	R _q (µm)	340	30	30
Angle d'avancée	Θ _a (°)	85 ± 3	76 ± 4	74 ± 4

L'ensemble de ces résultats confirme la possibilité de nettoyer mécaniquement les PVC plastifiés naturellement vieillis afin d'améliorer leur aspect visuel. Aucun de ces nettoyages ne semble provoquer de dégradation immédiate après application et leurs effets sont assez

similaires. Toutefois, le coton-tige laisse fréquemment des fibres de coton en surface des matériaux. Le nettoyage au chiffon microfibre a donc été privilégié pour la suite de l'étude.

III. Vieillissement artificiel par cycle

Afin d'étudier l'effet du nettoyage des exsudats et du conditionnement sur la vitesse de dégradation des films Ve, nous les avons soumis à un vieillissement artificiel. Le choix des conditions de vieillissement est important et de nombreuses méthodes existent : vieillissement photochimique ou thermique, présence ou non d'oxygène, de lumière ou d'humidité. Cette étude étant réalisée dans le cadre d'objets patrimoniaux, le vieillissement artificiel doit être le plus représentatif possible d'un vieillissement en conditions muséales. Celles-ci comportent le plus souvent des variations de température ainsi qu'une humidité relative légèrement supérieure à l'humidité ambiante. Ainsi, les films de protection ont été soumis à un vieillissement accéléré par cycle thermique de 2 jours à 80°C et 1 jour à 25°C, sous une humidité relative de 65%. Afin d'étudier l'impact de l'environnement, une série d'échantillons de dimension 3x1,5cm² a été suspendue dans une enceinte climatique (conditionnement ouvert présenté en Figure 40a) et une autre série a été placée en boîte de Petri fermée (conditionnement fermé présenté en Figure 40b). Ces vieillissements ont été réalisés à la fois sur les PVC recueillis présentant des exsudats et sur les PVC nettoyés à l'aide d'un chiffon microfibre.

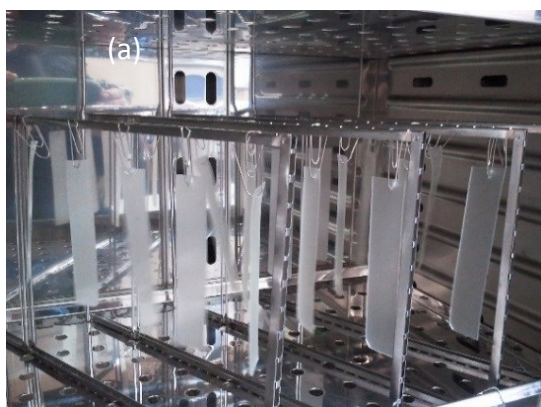


Figure 40 : Vieillissement des films Ve en conditionnement ouvert (a) et en conditionnement fermé (b)

L'analyse du niveau d'altération des échantillons lors de ces vieillissements a été réalisée chaque semaine en utilisant diverses techniques de caractérisations. Le cycle étant composé de trois jours, un nombre entier de cycles est obtenu toutes les 3 semaines. Ce choix a été fait

pour des raisons pratiques, mais l'évolution des dégradations étant suffisamment lente, il a été constaté que l'analyse en cours de cycle de vieillissement n'avait pas d'effet significatif sur les résultats. Afin de s'assurer de la reproductibilité des mesures, chaque échantillon a été doublé. De plus, les analyses ont été réalisées chaque semaine sur des échantillons différents. Ainsi, chaque semaine et pour chaque condition (Ve nettoyé/non nettoyé, conditionnement ouvert/fermé), deux échantillons identiques ont été retirés définitivement de l'enceinte et analysés. Les résultats ont également été vérifiés par une deuxième série de vieillissement identique.

1) Migration des additifs

1.1) Evolution de la masse du PVC et de la quantité de plastifiant

La perte de masse de Ve non nettoyé et de Ve préalablement nettoyé vieillis en conditionnement ouvert ou fermé est présentée en Figure 41. En premier lieu et pour les deux environnements, l'évolution de la masse est similaire que le PVC soit préalablement nettoyé ou non. En revanche, l'effet du conditionnement est important. En effet, le vieillissement en conditionnement fermé entraîne une perte de masse de 5% en 35 semaines, alors qu'en conditionnement ouvert, la perte de masse atteint 25% en seulement 22 semaines.

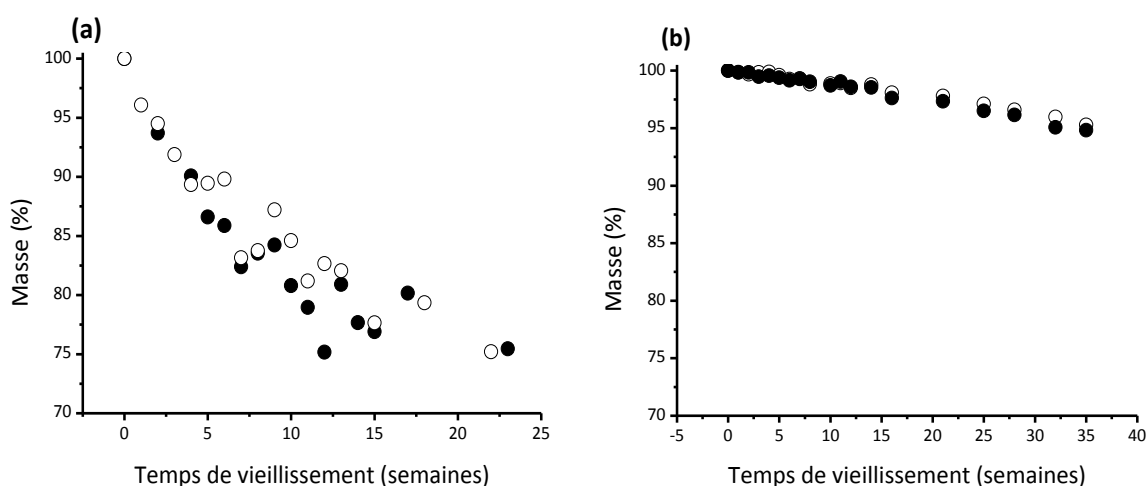


Figure 41 : Masse de Ve non nettoyé (○) et de Ve nettoyé (●) vieilli artificiellement en conditionnement ouvert (a) et en conditionnement fermé (b)

En parallèle, la perte de plastifiant, déduite de la perte de masse à 400°C mesurée par TGA, est présentée en Figure 42. Comme pour la perte de masse, l'effet du nettoyage préalable de Ve sur l'évolution de la perte de plastifiant est négligeable, mais celui du conditionnement est significatif. Ainsi, la quantité de plastifiant des PVC suspendus dans

l'enceinte diminue progressivement pendant le vieillissement, jusqu'à obtenir la disparition totale du plastifiant après environ 12 semaines, en tenant compte de l'erreur expérimentale. A l'inverse, pour les échantillons placés en boîte de Petri, la perte de plastifiant n'est que de quelques pourcents après les 35 semaines de vieillissement.

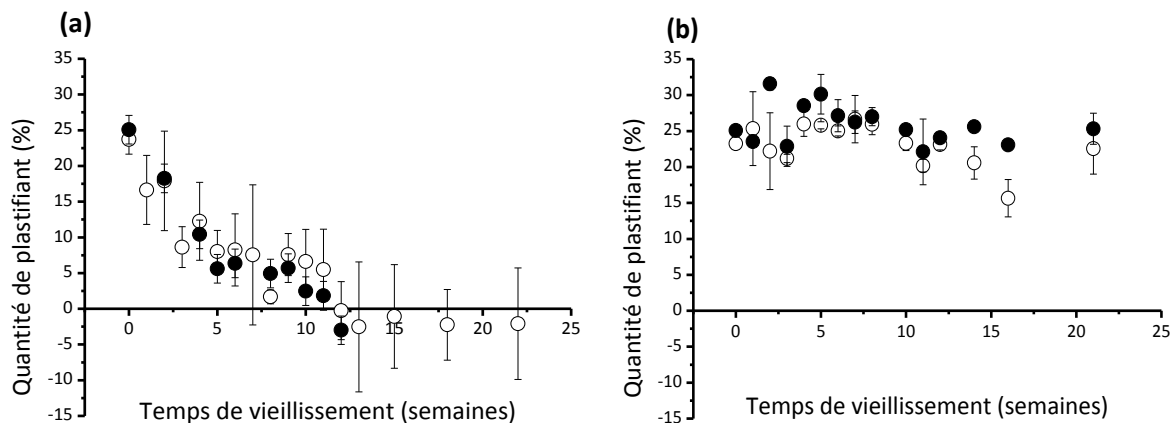


Figure 42 : Quantité de plastifiant de Ve non nettoyé (○) et de Ve nettoyé (●) vieilli artificiellement en conditionnement ouvert (a) et en conditionnement fermé (b)

Afin de s'assurer que la perte de masse est essentiellement due à la perte de plastifiant, la corrélation de ces deux pertes est présentée en Figure 43. Seuls les résultats obtenus sur les PVC suspendus dans l'enceinte sont présentés, du fait que les pertes de plastifiant et de masse des PVC vieillis en conditionnement fermé sont très faibles.

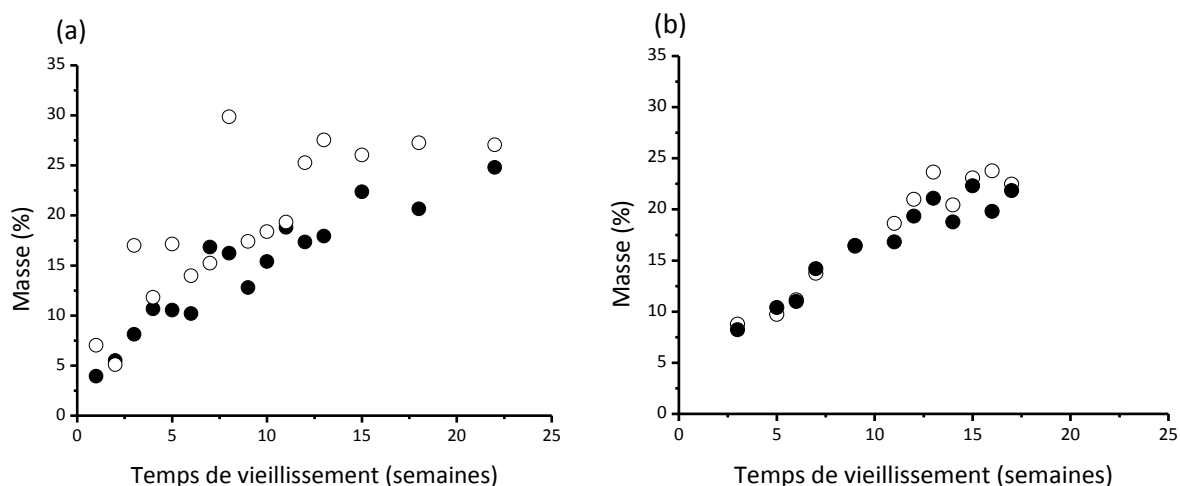


Figure 43 : Perte de masse globale du PVC (●) et perte de masse de plastifiant (○) pour (a) Ve non nettoyé et (b) Ve préalablement nettoyé vieillis en suspension dans l'enceinte

Pour les films de Ve préalablement nettoyés ou non, les pertes de masse et de plastifiant sont très similaires. Ces résultats confirment que la perte de masse est due uniquement à la perte du plastifiant.

L'évolution de la quantité de plastifiant en surface du PVC peut également être suivie qualitativement par ATR-IRTF. Le spectre de Ve, nettoyé ou non, présente les bandes caractéristiques des plastifiants (Figure 44). Pour comparaison, les spectres du DOP et du DEHZ purs sont présentés en Annexe 2. Sur les spectres de Ve, la bande caractéristique de l'élongation des fonctions carbonyle, présente dans les deux plastifiants, est détectée à 1720cm^{-1} tandis que les bandes caractéristiques des liaisons C-O des fonctions ester sont entre 1000 et 1300cm^{-1} . Ces bandes d'élongation sont détectées à 1070 , 1119 , 1267cm^{-1} et celle de la déformation hors plan est détectée à 1286cm^{-1} . Les bandes d'élongation des liaisons C=C du cycle aromatique du DOP, d'intensité très faible, sont observées à 1580 et 1600cm^{-1} .

Les spectres infrarouge du PVC nettoyé vieilli artificiellement sont ainsi présentés en Figure 44 pour les deux conditionnements. Les spectres obtenus dans le cas du PVC non nettoyé étant identiques, ils ne sont pas détaillés dans ce document. Pendant le vieillissement artificiel, l'évolution des bandes associées à la présence du plastifiant au voisinage de la surface est dépendante de l'environnement. En conditionnement ouvert, les intensités des bandes caractéristiques des fonctions C=O et C-O diminuent fortement alors qu'elles restent stables en conditionnement fermé.

Ces observations sont en accord avec les conclusions sur la perte de plastifiant importante mesurée par TGA dans le cas d'un vieillissement en conditionnement ouvert.

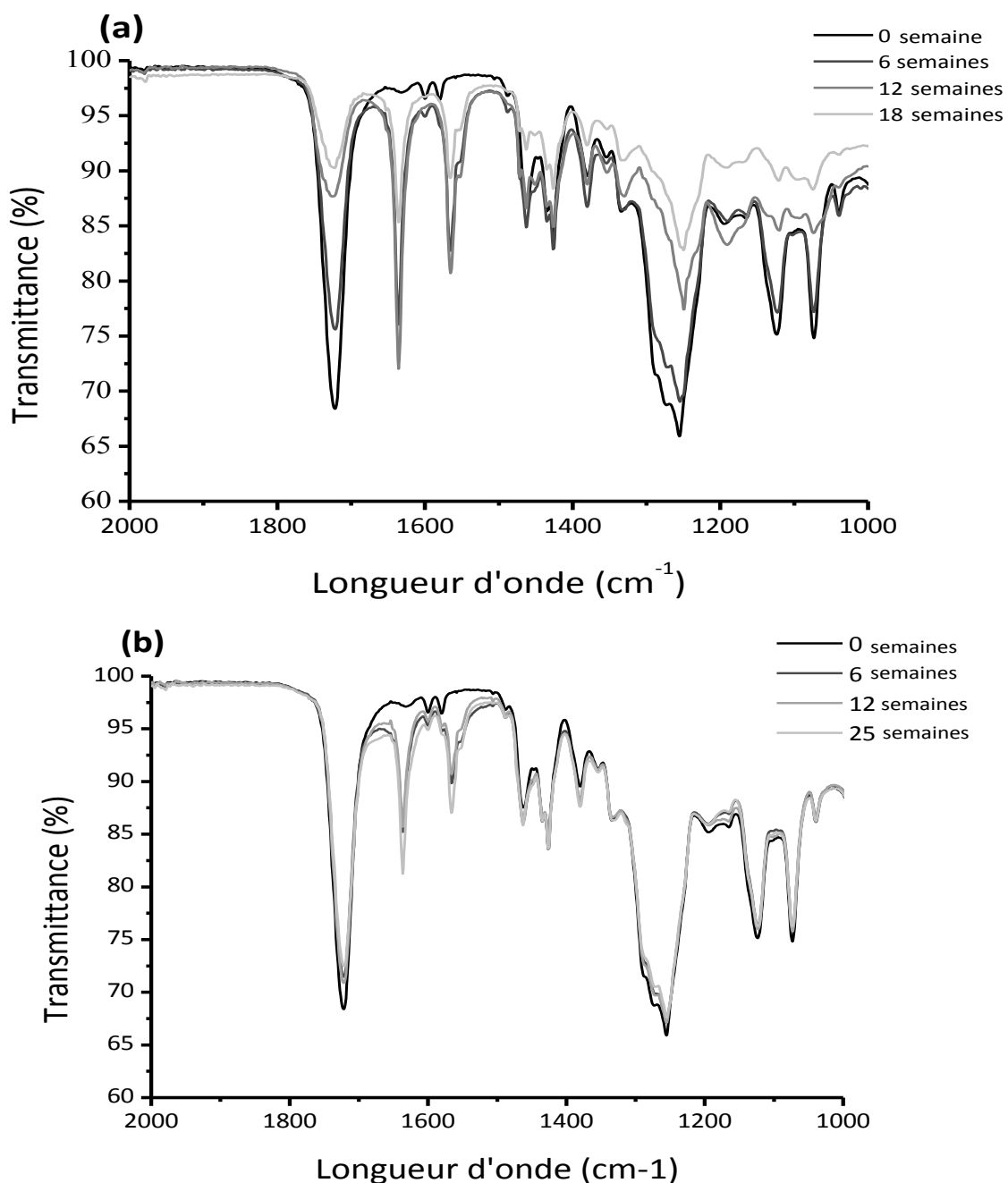


Figure 44 : Spectre ATR-IRTF de Ve préalablement nettoyé à différents temps de vieillissement (en semaines) en conditionnement ouvert (a) et en conditionnement fermé(b)

La perte de plastifiant globale est donc significative en conditionnement ouvert. Afin de différencier la perte des deux plastifiants, le DOP et le DEHZ, leur quantification a été réalisée par GCMS dans le cas du vieillissement en conditionnement ouvert de Ve préalablement nettoyé. Pour cela, les plastifiants ont été extraits du PVC en le plaçant sous agitation dans une solution de cyclohexane durant une semaine. Les étalons, le DBP et le DMZ, ont ensuite été ajoutés à une concentration de 0,1 μ L.mL⁻¹.

Les résultats de ces analyses après 4, 8 et 11 semaines de vieillissement sont présentés en Figure 45. Après 4 semaines, les pertes du DOP et du DEHZ atteignent respectivement 64% et 39% de leur quantité initiale. Par la suite, la perte des deux plastifiants se poursuit continument et avec une vitesse plus lente. La migration de DOP est donc majoritaire lors des premières semaines de vieillissement.

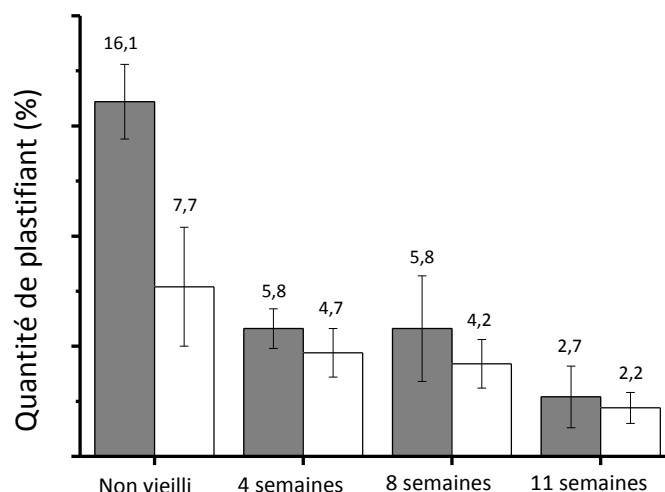


Figure 45 : Quantité de DOP (gris) et de DEHZ (blanc) dans Ve préalablement nettoyé, déterminée par GCMS, à différents temps de vieillissement en conditionnement ouvert

Cette migration favorisée du phtalate au début du vieillissement peut être due à la quantité initiale plus importante présente dans le PVC par rapport à celle de l'azélate, mais elle peut aussi trouver son origine dans de possibles différences de propriétés physico-chimiques. Toutefois, la masse molaire, la température d'ébullition, la pression de vapeur saturante et le paramètre de solubilité sont assez similaires pour les deux plastifiants (Tableau 16) et ne peuvent expliquer la perte plus importante de DOP. La possibilité d'une différence d'interaction plastifiant/PVC a alors été envisagée. En effet, le DOP est un plastifiant avec un noyau aromatique et est donc relativement rigide. A l'inverse, le DEHZ est assez flexible et un phénomène de libre rotation des chaînes aliphatiques est possible. Il est possible que cela favorise les interactions par liaison hydrogène du DEHZ avec deux chaînes de PVC adjacentes au sein du matériau et limite sa migration.

Tableau 16 : Propriétés du DOP et du DEHZ²⁴

	Masse molaire	Température d'ébullition	Pression de vapeur saturante à 25°C	Paramètre de solubilité
DOP	391g.mol ⁻¹	385°C	1,0.10 ⁻⁷ mmHg	16,83MPa ^{-0,5}
DEHZ	427g.mol ⁻¹	376°C	3,8.10 ⁻⁶ mmHg	17,26MPa ^{-0,5}

Ces premiers résultats démontrent le rôle important du conditionnement et rejoignent des études antérieures ayant montré que, dans un environnement confiné, les pertes de plastifiant sont moins importantes qu'à l'air libre⁵⁶. Ekelund et al.⁵⁹ ont en effet observé une cinétique de perte de plastifiant plus lente pour un PVC provenant de l'intérieur d'un câble, et donc protégé de l'air ambiant, par rapport à la partie extérieure de ce câble. De plus, l'effet du nettoyage mécanique sur la migration du plastifiant, mis en évidence par C. Morales Muñoz⁹¹ lors de l'utilisation du coton-tige, n'est pas observé dans notre cas. Cette migration avait été identifiée par une augmentation significative du ratio de l'intensité de la bande caractéristique des liaisons C-H du plastifiant à 739cm^{-1} sur l'intensité de la bande caractéristique des liaisons C-Cl du PVC à 635cm^{-1} après 100s de nettoyage à l'aide du coton-tige. Aucune différence de vitesse de perte de plastifiant n'est ainsi observée suite au nettoyage de la surface des films. Le nettoyage choisi est donc efficace, il améliore nettement l'aspect visuel du PVC sans accélérer son processus de dégradation. Ces deux observations sont essentielles pour la conservation et les traitements curatifs dans le cas des objets du patrimoine, avec la confirmation de l'efficacité du PEL-Cloth pour le nettoyage mécanique des objets en PVC plastifié, et l'intérêt, dans la mesure du possible, de conserver ces œuvres dans un environnement fermé, à l'abri des flux d'air.

1.2) Processus de migration

Enfin, la perte de masse, assimilée à la perte de plastifiant, permet d'obtenir des informations sur le mécanisme prédominant de la migration : la diffusion ou l'évaporation. En effet, une perte de masse linéaire avec la racine carrée du temps de vieillissement indique que la migration du plastifiant est contrôlée par la diffusion, tandis qu'une perte de masse linéaire avec le temps indique un processus contrôlé par l'évaporation⁶⁸. Ainsi, l'évolution de la perte de masse Δm en fonction du temps ou de la racine carrée du temps de vieillissement est présentée en Figure 46 pour les deux conditionnements.

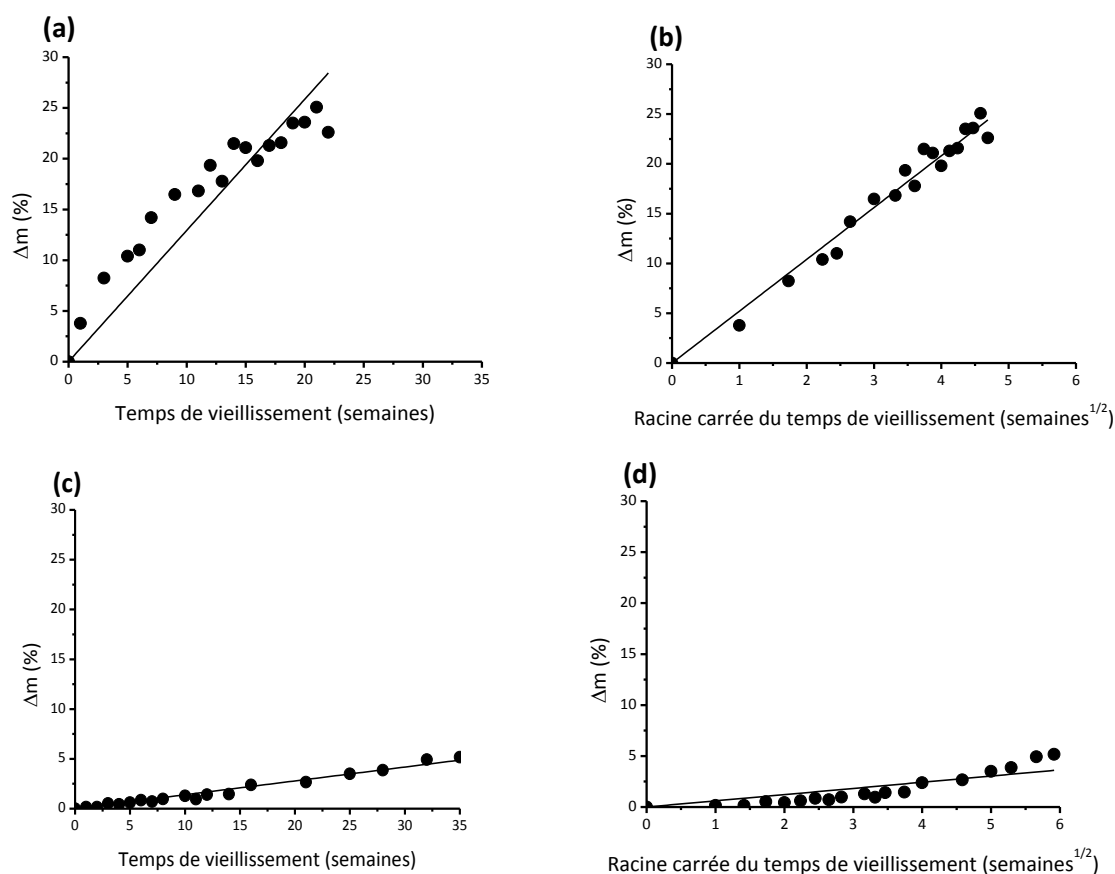


Figure 46 : Perte de masse (a,c) en fonction du temps et (b,d) en fonction de la racine carrée du temps pour Ve nettoyé vieilli artificiellement (a,b) en conditionnement ouvert et (c,d) en conditionnement fermé. Les lignes correspondent aux régressions linéaires des courbes expérimentales

Ainsi, en conditionnement ouvert, la perte de plastifiant est linéaire en fonction de la racine carrée du temps de vieillissement. Ceci signifie que la migration est contrôlée par la diffusion du plastifiant. Ainsi, le phénomène d'évaporation est plus rapide que la diffusion du plastifiant du cœur vers la surface. Un gradient de concentration est alors observé dans le film de PVC (Figure 47a). Le coefficient de diffusion moyen des deux plastifiants, calculé à partir de la droite obtenue en Figure 46b et de l'équation dérivée de la seconde loi de Fick⁶⁶ (Chapitre 1, §II.2.2.b, équation 2) est de $8,8 \cdot 10^{-16} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Cette valeur est cohérente avec celles obtenues par Calò et al.⁷¹ pour des systèmes PVC/DEHP, comprises entre $1,8 \cdot 10^{-12}$ et $2 \cdot 10^{-16} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

A l'inverse, en conditionnement fermé, même si la perte de plastifiant reste faible après 35 semaines de vieillissement, les résultats indiquent une tendance linéaire en fonction du temps de vieillissement. La perte semble donc contrôlée par l'évaporation. Ainsi la diffusion du plastifiant dans le film est rapide, la concentration en plastifiant est alors homogène au sein du PVC (Figure 47b). Ce processus peut favoriser l'apparition d'un film mince de plastifiant en surface du PVC, néanmoins cela n'a pas été mis en évidence expérimentalement.

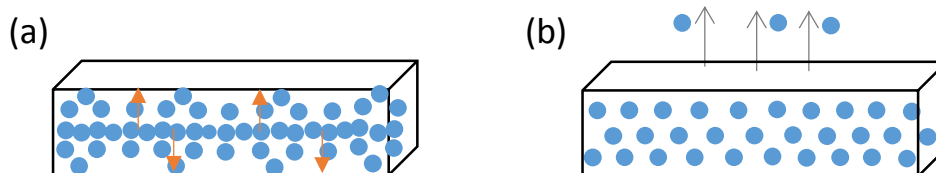


Figure 47 : Processus de migration du plastifiant : (a) évaporation rapide et (b) diffusion rapide. Les points représentent le plastifiant

En conditionnement fermé, ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Ekelund et al.⁹⁶ qui ont observé une migration contrôlée par l'évaporation à des températures inférieures à 120°C dans le cas du vieillissement thermique de câbles en PVC plastifié avec du DEHP. En conditionnement ouvert, les différences de mécanisme obtenues pourraient s'expliquer par le degré de ventilation dans l'enceinte qui joue un rôle important dans la cinétique d'évaporation du plastifiant⁶⁹.

1.3) Propriétés mécaniques

Etant donné le rôle important des plastifiants sur les propriétés mécaniques du PVC, la température de relaxation mécanique T_{α} ainsi que le module de conservation E' à 25°C ont été mesurés en fonction du temps de vieillissement pour les deux conditionnements. Cette étude a été réalisée sur les PVC préalablement nettoyés ou non, mais les résultats étant identiques, seul le suivi des propriétés mécaniques du PVC non nettoyé est présenté dans ce manuscrit en Figure 48.

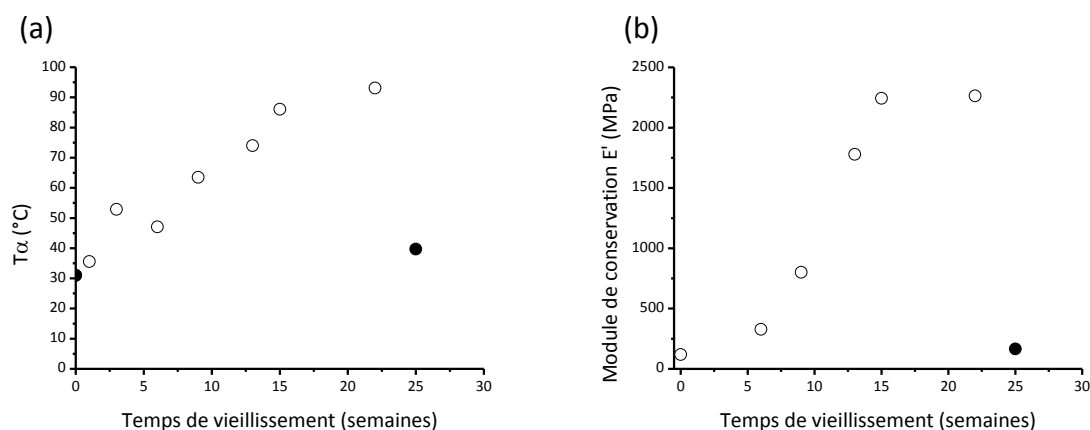


Figure 48 : Evolution (a) de la température de relaxation mécanique T_{α} et (b) du module de conservation E' en fonction du temps de vieillissement de V_e (○) en conditionnement ouvert et (●) en conditionnement fermé

En conditionnement ouvert, la T_{α} augmente progressivement au cours du vieillissement jusqu'à atteindre une température d'environ 90°C après 15 semaines. Cette valeur correspond à celle obtenue pour un PVC non plastifié⁹⁷, ce qui est en adéquation avec la perte totale de plastifiant observée à ce stade de vieillissement. Dans le même temps, cette évolution s'accompagne de l'augmentation du module de conservation qui atteint un plateau à environ

2500MPa au-delà de 15 semaines de vieillissement. Ces résultats confirment une augmentation de la rigidité tout au long du vieillissement jusqu'à la perte totale du plastifiant.

Dans le cas du vieillissement en conditionnement fermé, la T_α n'augmente que de quelques degrés après 25 semaines, et le module de conservation reste très proche de la valeur initiale d'environ 165MPa. Ces résultats sont en accord avec la perte très faible de plastifiant précédemment mise en évidence.

La mesure de la T_α permet également d'obtenir des informations sur la répartition des plastifiants au sein du PVC. D'après la loi empirique des mélanges de Fox⁹⁸, la température de transition vitreuse T_g du matériau dépend de la proportion massique de chaque composant du film et de leurs T_g respectives (Équation 4) :

$$\text{Équation 4} \quad \frac{1}{T_g} = \frac{x_1}{T_{g1}} + \frac{x_2}{T_{g2}} + \frac{x_3}{T_{g3}}$$

avec x_1, T_{g1} le pourcentage massique et la température de transition vitreuse du PVC

x_2, T_{g2} le pourcentage massique et la température de transition vitreuse du DOP

x_3, T_{g3} le pourcentage massique et la température de transition vitreuse du DEHZ

Les températures de transition vitreuse du DOP et du DEHZ étant suffisamment proches ($T_{g\text{DEHZ}} = -95^\circ\text{C}^{99}$ et $T_{g\text{DOP}} = -87^\circ\text{C}^{100}$), l'Équation 4 peut être simplifiée :

$$\text{Équation 5} \quad \frac{1}{T_g} = \frac{x_1}{T_{g1}} + \frac{x_2}{T_{g2}}$$

avec x_1, T_{g1} le pourcentage et la température de transition vitreuse du PVC ($T_g \approx 85^\circ\text{C}^{100}$)

x_2, T_{g2} le pourcentage et la température de transition vitreuse de DOP et de DEHZ ($T_g \approx -90^\circ\text{C}$)

Le pourcentage de plastifiant obtenu lors du suivi par analyse TGA peut ainsi être utilisé pour calculer la T_g théorique du PVC plastifié lors du vieillissement. La comparaison de ces valeurs de T_g calculées avec celles de T_α obtenues par analyse DMA est présentée en Figure 49 pour les films Ve non nettoyés vieillis suspendus dans l'enceinte climatique. Il est à noter qu'un écart de quelques degrés est généralement observé entre les mesures de T_α et de T_g .

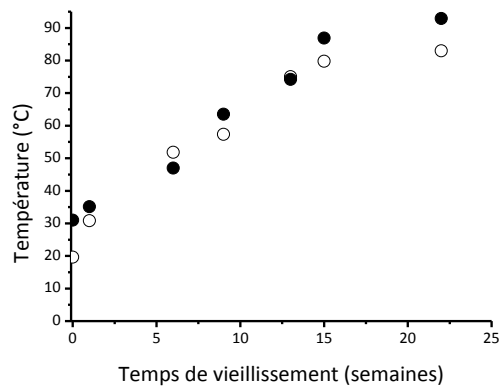


Figure 49 : Comparaison de la T_g calculée (○) et de la T_α (●) lors du vieillissement de Ve non nettoyé en conditionnement ouvert

La bonne corrélation observée entre les mesures de T_α et les valeurs calculées de T_g montre que la répartition des deux plastifiants au sein du PVC n'est pas modifiée lors de leur migration.

1.4) Analyses de surface

La migration du plastifiant étant avérée pour les PVC vieillis artificiellement en conditionnement ouvert, la surface des films a été analysée par microscopie optique et microscopie à force atomique (AFM) au cours du vieillissement. Comme le montrent les images Figure 50 de Ve préalablement nettoyé vieilli en conditionnement ouvert, des structures dendritiques sont détectées dès la première semaine de vieillissement. Leur densité augmente ensuite légèrement au cours du vieillissement. Ces structures sont également observées lors du vieillissement de Ve préalablement nettoyé en conditionnement fermé, bien que la perte de plastifiant soit très faible. Ces premières observations laissent à penser que ces structures ne sont pas liées à la migration du plastifiant mais à celle d'un autre additif.

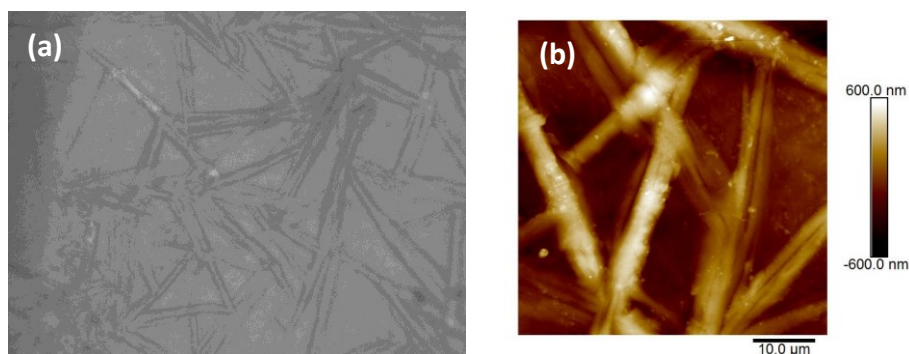


Figure 50 : (a) Image de microscopie optique $170\mu\text{m} \times 130\mu\text{m}$ et (b) image de microscopie à force atomique $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$ de Ve préalablement nettoyé vieilli 6 semaines en conditionnement ouvert

Afin de confirmer la migration d'un additif, un nettoyage des films a été réalisé à l'aide d'un chiffon microfibre après 11 semaines de vieillissement en conditionnement ouvert. La

microscopie optique et l'AFM révèlent alors l'élimination quasi-totale des structures dendritiques apparues pendant le vieillissement (Figure 51).

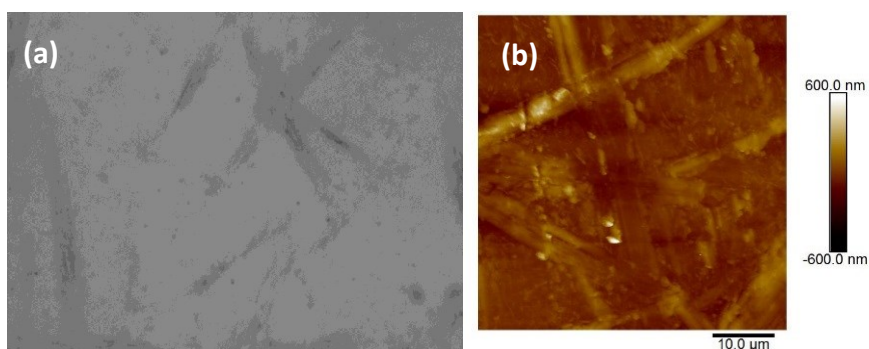


Figure 51 : (a) Image de microscopie optique $170\mu\text{m} \times 130\mu\text{m}$ et (b) image de microscopie à force atomique $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$ de Ve préalablement nettoyé vieilli 11 semaines en conditionnement ouvert de nouveau nettoyé après vieillissement

En parallèle, le suivi infrarouge par ATR-IRTF révèle l'apparition de nouvelles bandes à 3303 , 1636 et 1565cm^{-1} , également dès la première semaine de vieillissement, et pour toutes les conditions de vieillissement considérées (Figure 52). Leur intensité augmente ensuite très légèrement les semaines suivantes.

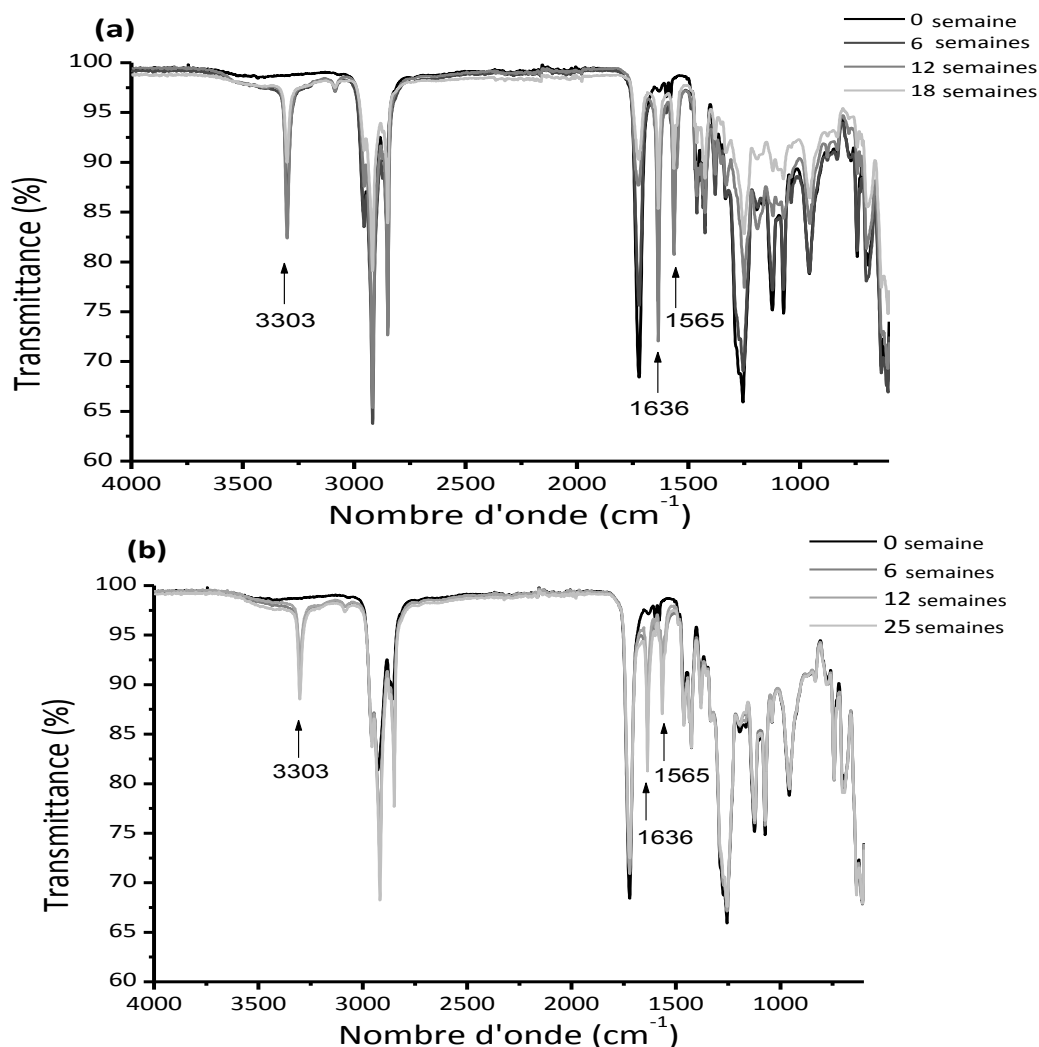


Figure 52 : Spectres ATR-IRTF de Ve préalablement nettoyés vieillis (a) suspendus dans l'enceinte et (b) dans une boîte de Petri fermée. Les bandes apparues lors du vieillissement sont signalées par des flèches.

L'analyse ATR-IRTF a également été réalisée sur le film Ve préalablement nettoyé, vieilli 8 semaines puis de nouveau nettoyé. Ce nettoyage permet d'éliminer les trois bandes apparues lors du vieillissement (Figure 53). Ceci confirme que les bandes à 3303, 1636 et 1565 cm^{-1} correspondent bien aux dendrites observées précédemment.

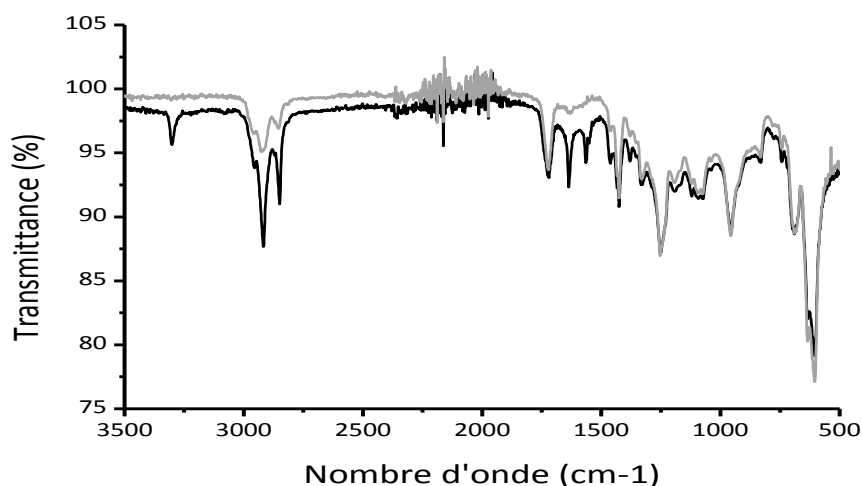


Figure 53 : Spectre ATR-IRTF de (noir) Ve préalablement nettoyé vieilli 8 semaines suspendu dans l'enceinte et (gris) du même échantillon de nouveau nettoyé

Ces bandes ont également été identifiées sur les spectres infrarouge des films Ve non nettoyés avant vieillissement artificiel, avec des intensités plus faibles (Figure 54). Des structures en dendrites sont donc présentes en surface des films naturellement vieillis, mais elles ont été sans doute recouvertes par les exsudats et les poussières, empêchant leur détection en microscopie. La migration de cet additif est donc également observée lors du vieillissement naturel des films Ve.

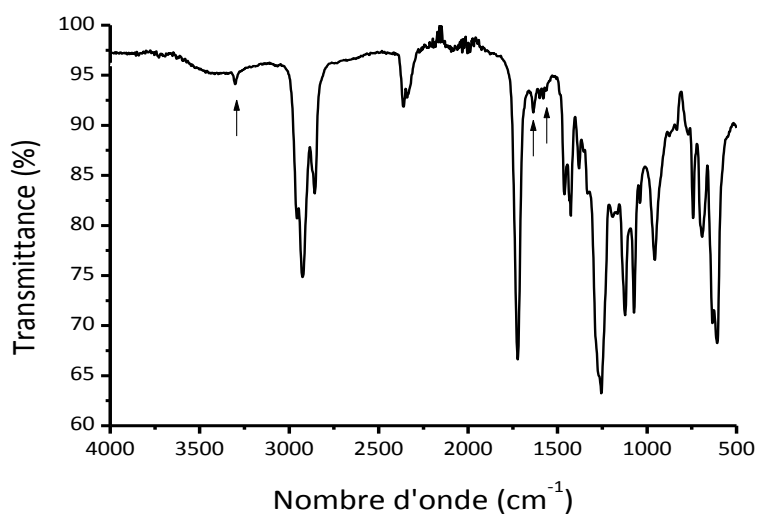


Figure 54 : Spectre ATR-IRTF de Ve non nettoyé et non vieilli

Ces bandes d'absorption associées aux dendrites observées à la surface des films n'appartenant ni au PVC, ni aux plastifiants, la question d'un possible produit de dégradation du plastifiant ou du PVC s'est posée. Cependant, aucun produit de dégradation classique des plastifiants, comme l'acide phtalique ou l'anhydride phtalique, ou de produits d'oxydation ou de déshydrochloruration du PVC n'entraîne l'apparition de telles bandes. La bande à 3303cm^{-1} est en effet caractéristique de l'élongation de la liaison N-H d'une amine secondaire tandis que les bandes à 1565 et 1636cm^{-1} peuvent respectivement correspondre à la déformation de la liaison N-H et à la fonction C=O d'un amide. Ces observations nous ont amenés à penser que l'additif qui migre en surface est de nature protéinique.

Bien que l'utilisation de protéines ne soit pas usuelle dans la formulation d'objets plastiques, son rôle est parfois d'augmenter la résistance à l'eau et d'éviter la formation de moisissures¹⁰¹. Les additifs végétaux sont également utilisés comme charge inerte ou dans le but d'ignifuger le matériau¹⁰². La présence d'une protéine issue du maïs, la zéine, a par exemple été mise en évidence par Saviello et al.¹⁰³ dans un objet du patrimoine décoratif, une lampe datant de 1963 composée d'un mélange acrylonitrile-butadiène-styrène. Les trois bandes détectées dans Ve ont été observées lors de l'analyse de cet objet.

Afin de s'assurer de la réelle présence de protéine dans les films étudiés et de l'identifier, des échantillons de Ve ont été analysés par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem. Ces mesures ont été réalisées par le Docteur Stepanka Hrdlickova Kuckova de l'Université de Chimie et Technologie de Prague (Département de Biochimie et Microbiologie). Deux protéines ont été détectées, la caséine et la kératine (Annexe 3). Tandis que la caséine est l'additif formant des dendrites en surface, la présence en grande quantité dans les films de kératine, protéine présente chez l'homme au niveau des poils, des cheveux et des ongles, est due aux nombreuses manipulations que les films ont subies lors de leur utilisation.

Ceci confirme que ces structures sont bien liées à une migration d'additif et non à une modification chimique de la matrice de PVC ou des plastifiants.

Compte-tenu de la nature hydrophobe de la caséine, l'évolution de l'angle d'avancée de l'eau sur les PVC a été étudiée pour chaque condition de vieillissement (Figure 55). Les films non nettoyés ou préalablement nettoyés voient leur angle d'avancée augmenter, respectivement de 84° ou 76° avant vieillissement à une valeur comprise entre 100° et 110°

dès la première semaine de vieillissement, traduisant une forte augmentation de l'hydrophobie. Les résultats sont identiques pour les deux conditionnements. L'évolution de l'angle d'avancée semble être liée à l'apparition de ces structures dendritiques, de nature plus hydrophobe que le PVC. Ceci est confirmé par la mesure de l'angle d'avancée sur un film vieilli pendant 11 semaines puis nettoyé. En effet, l'angle d'avancée initialement de 100° en présence de l'additif retrouve sa valeur initiale de 74° obtenue pour le film nettoyé avant vieillissement artificiel.

On note également que l'angle d'avancée de l'eau sur le PVC présentant des exsudats est intermédiaire entre celui obtenu sur le PVC nettoyé avant vieillissement et celui mesuré sur le PVC vieilli artificiellement pendant une semaine. Cela est probablement lié à la présence au sein des exsudats de poussières et plastifiants, en plus de la caséine.

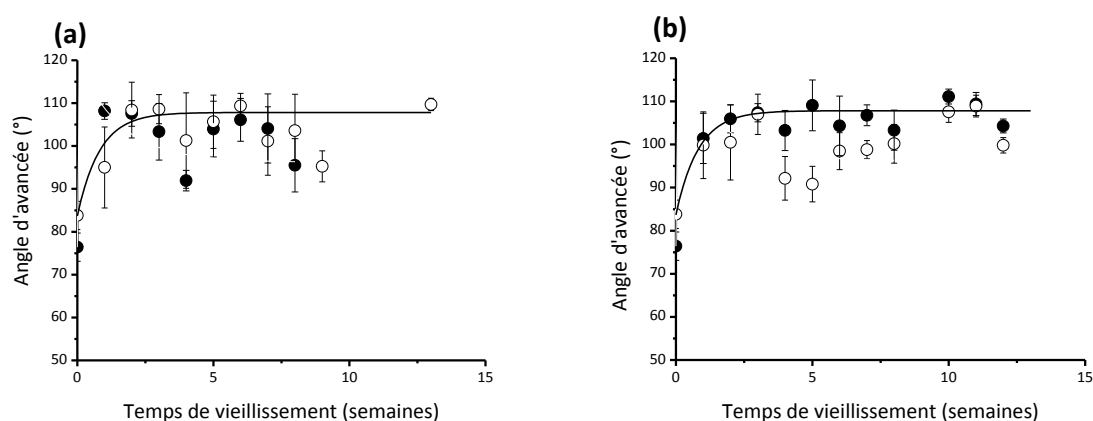


Figure 55 : Evolution de l'angle d'avancée en fonction du temps de vieillissement pour des films Ve (○) non nettoyés et (●) préalablement nettoyés vieilliss (a) suspendus dans l'enceinte et (b) en boîte de Petri fermée. Les lignes sont des guides de vue.

1.5) Analyse IRTF des additifs dans la matrice

L'analyse de spectroscopie infrarouge par ATR a été complétée par des mesures en spectroscopie infrarouge en transmission afin d'observer les modifications chimiques au sein du film. Cependant, en raison de l'épaisseur trop importante des films ($250\mu\text{m}$), les spectres sont saturés et donc inexploitable entre 500 et 2500cm^{-1} . Il est toutefois possible d'exploiter les spectres au-delà de 2500cm^{-1} . Ils sont présentés en Figure 56a pour un PVC préalablement nettoyé puis vieilli 6 semaines en conditionnement ouvert.

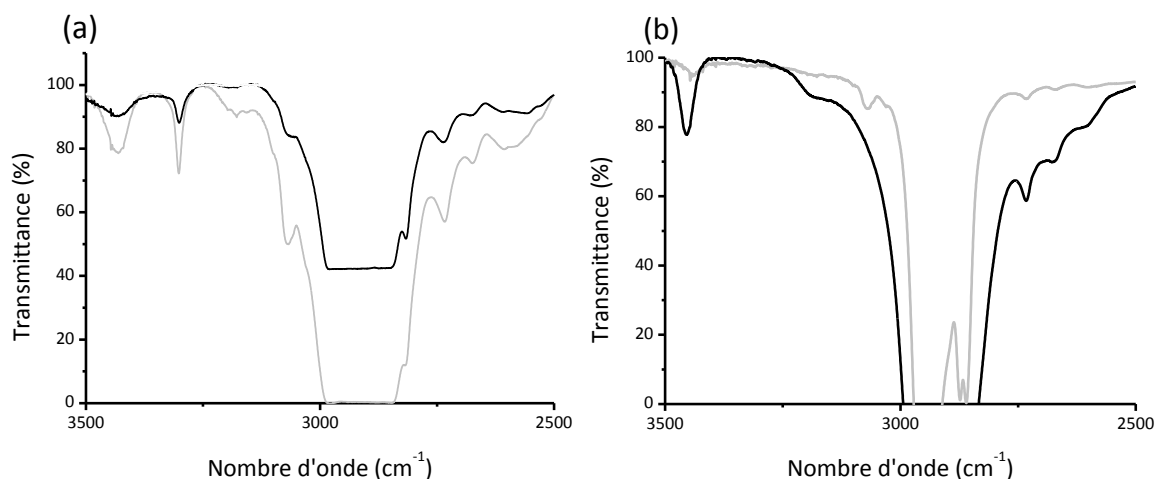


Figure 56 : Spectre infrarouge en transmission (a) de Ve préalablement nettoyé (gris) avant vieillissement artificiel puis (noir) vieilli artificiellement suspendu dans l'enceinte pendant 6 semaines et (b) du DEHZ pur (noir) et du DOP pur (gris)

Avant vieillissement artificiel, la bande observée à 3303cm^{-1} par ATR-IRTF, caractéristique de la caséine est présente, confirmant la présence de la protéine au sein du matériau. De plus, une bande d'absorption est détectée à 3437cm^{-1} . L'analyse par spectroscopie infrarouge en transmission des plastifiants purs montre que cette bande est également présente (Figure 56b). Elle est détectée à 3453cm^{-1} dans le cas du DEHZ et à 3441cm^{-1} dans le cas du DOP. Cette bande correspond à la première harmonique de la vibration d'élongation du groupement carbonyle à environ 1720cm^{-1} . Elle n'est pas détectée en mode ATR, ni dans les plastifiants purs ni dans Ve, en raison de sa faible intensité.

Afin de suivre l'évolution de ces deux bandes au cours du vieillissement artificiel, l'aire sous la courbe a été mesurée entre 3250 et 3350cm^{-1} pour la protéine et entre 3360 et 3490cm^{-1} pour la fonction carbonyle des plastifiants. Les résultats sont présentés en Figure 57 et Figure 58 pour les deux conditionnements. Seuls les résultats obtenus sur les films préalablement nettoyés sont présentés car les évolutions sont similaires pour les films non nettoyés. De plus, à chaque temps de vieillissement, la surface du film a été nettoyée et le spectre à nouveau mesuré. Ce nettoyage supplémentaire permet ainsi d'observer les bandes associées uniquement à la matrice du PVC et non aux possibles exsudats.

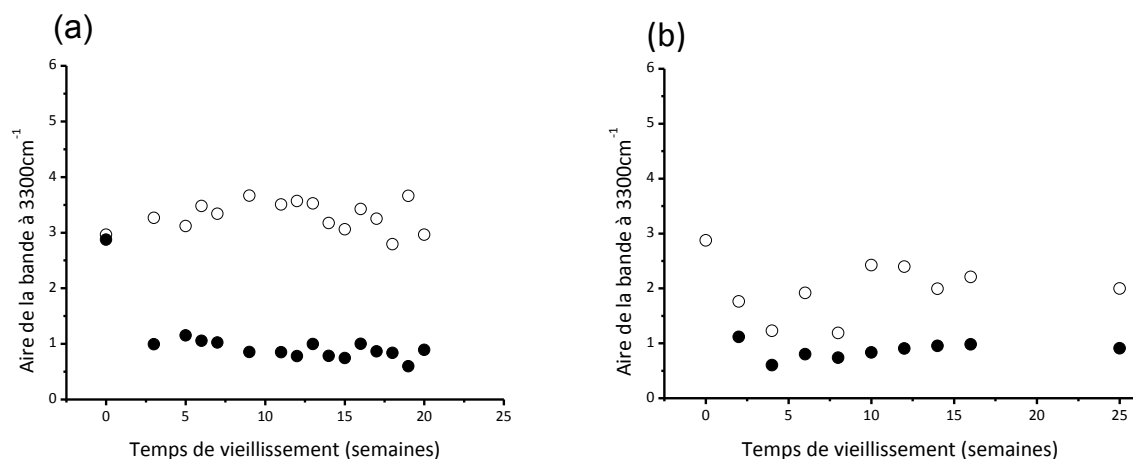


Figure 57 : Evolution de la bande à 3303cm^{-1} associée à la caséine ($\circ$) lors du vieillissement de *Ve* préalablement nettoyé (a) suspendu dans l'enceinte et (b) dans la boîte de Petri fermée puis ($\bullet$) de nouveau nettoyé après vieillissement.

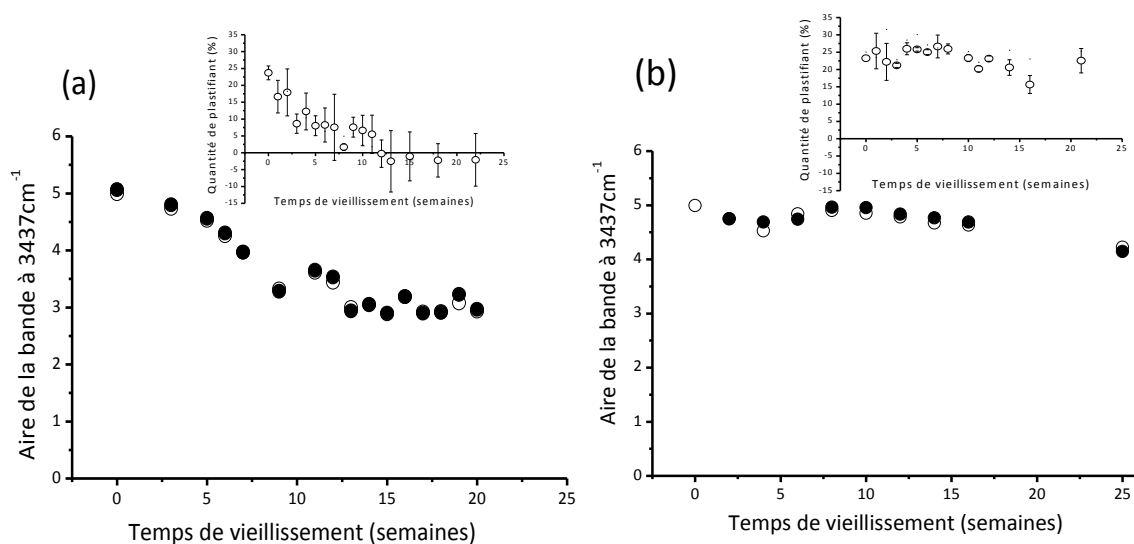


Figure 58 : Evolution de la bande à 3437cm^{-1} associée à la fonction carbonyle des plastifiants ($\circ$) lors du vieillissement de *Ve* préalablement nettoyé (a) suspendu dans l'enceinte et (b) en boîte de Petri fermée puis ($\bullet$) de nouveau nettoyé après vieillissement. Les pertes de plastifiants associées sont présentées en inserts.

L'évolution de l'aire de la bande caractéristique de la caséine reste constante au cours du temps quel que soit le conditionnement. Lorsque l'échantillon est re-nettoyé afin de n'analyser que la matrice, l'aire de la bande décroît de 60% environ la première semaine de vieillissement puis reste constante. Cela confirme que la majorité de la caséine migre vers la surface dès le début du vieillissement. La bande n'est cependant pas complètement éliminée par le re-nettoyage, il reste donc probablement une petite quantité de caséine dans la matrice de PVC.

Concernant la bande à 3437cm^{-1} , le nettoyage n'a aucun effet, ce qui signifie que les plastifiants ayant migré ne sont pas présents en surface sous forme d'exsudats. Lors du vieillissement en boîte de Petri fermée, une faible diminution de l'aire est observée. En

revanche, lorsque les films sont vieillis suspendus dans l'enceinte, cette diminution est continue et beaucoup plus importante, atteignant 40% en 12 semaines. Au-delà, l'aire de la bande reste constante. Pour les deux conditionnements, les évolutions de cette bande sont bien complètement corrélées à la perte de plastifiant présentée en inserts de la Figure 58.

2) Dégradations intrinsèques du PVC

La migration des plastifiants de Ve ayant été étudiée, l'étape suivante a consisté à évaluer les dégradations chimiques du PVC lors du vieillissement artificiel, et en particulier la déshydrochloruration.

2.1) Analyse visuelle et déshydrochloruration

Tout au long des différents vieillissements, des photographies ont été réalisées dans des conditions reproductibles de prise de vue (sous un dôme de lumière blanche). Pour un film non nettoyé comme pour un film préalablement nettoyé, présentés respectivement en Figure 59 et en Figure 60, un jaunissement caractéristique de la déshydrochloruration du PVC est observé au cours du temps quel que soit le conditionnement. En revanche, seuls les films suspendus dans l'enceinte commencent à noircir depuis les coins puis les bords à partir de 15 semaines de vieillissement.

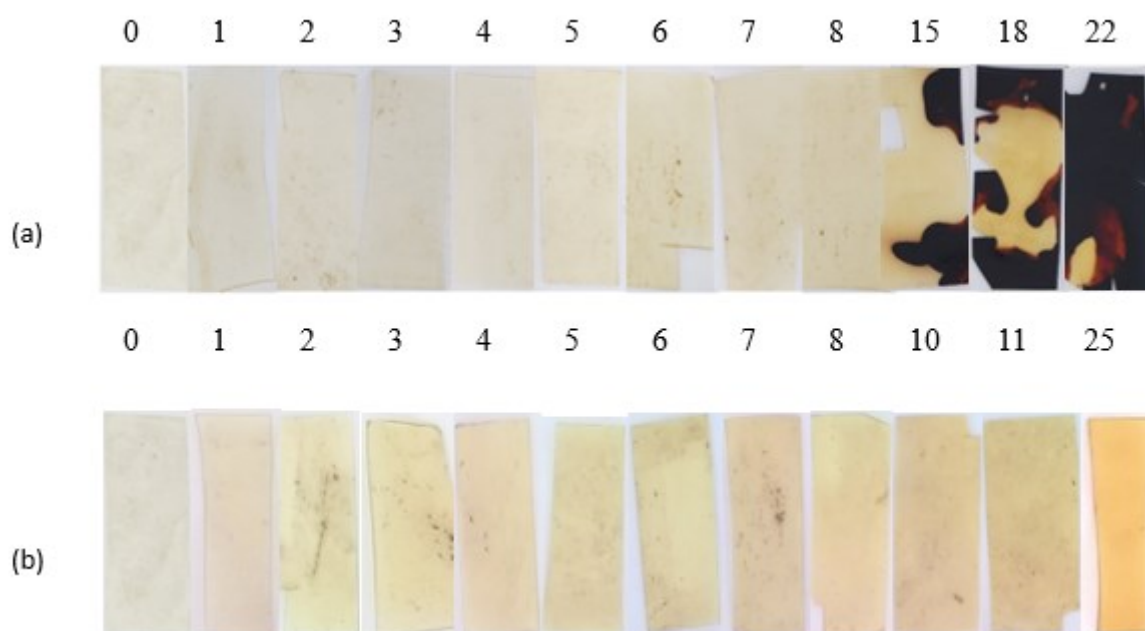


Figure 59 : Photographies de Ve à différents temps de vieillissement artificiel (a) suspendu dans l'enceinte et (b) dans une boîte de Petri fermée. Les temps de vieillissement, exprimés en semaines, sont présentés au-dessus des photographies.

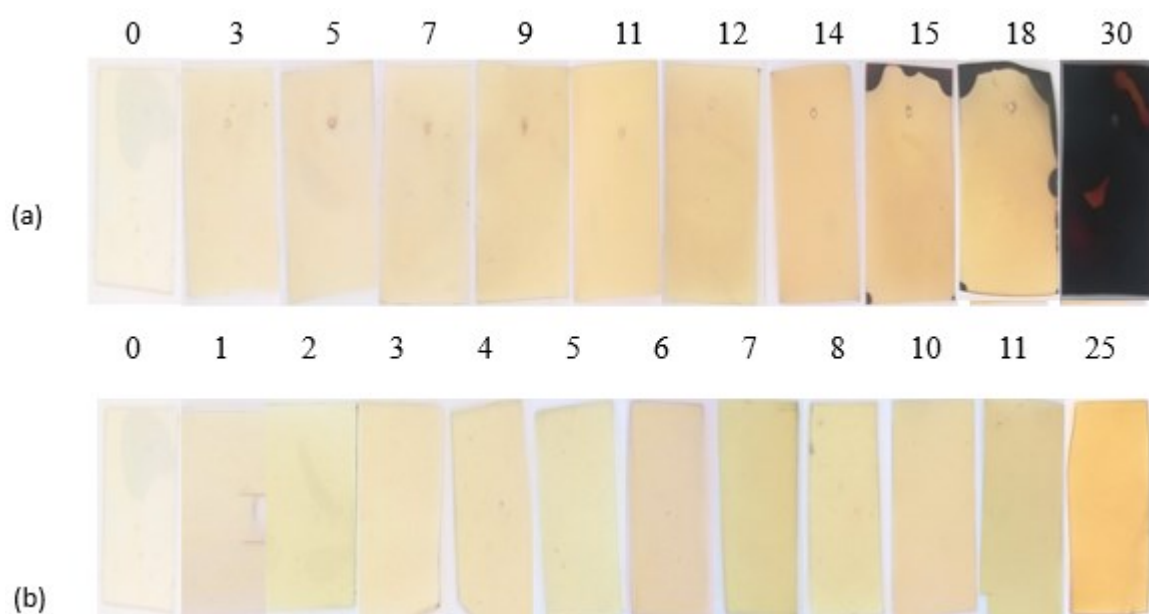


Figure 60 : Photographies de Ve préalablement nettoyé à différents temps de vieillissement artificiel (a) suspendu dans l'enceinte et (b) dans une boîte de Petri fermée. Les temps de vieillissement, exprimés en semaines, sont présentés au-dessus des photographies.

Afin de quantifier ces observations, l'analyse colorimétrique a été réalisée avant le noircissement des films. Seule l'évolution du paramètre b^* , représentant le jaunissement, est présentée en Figure 61 car l'évolution au cours du temps des deux autres paramètres, L^* et a^* , est négligeable. Les valeurs Δb^* présentées correspondent à la différence des valeurs de b^* avant et après vieillissement afin de pouvoir comparer les évolutions indépendamment du nettoyage préalable qui abaisse la valeur de b^* de 3,9 à 2,7.

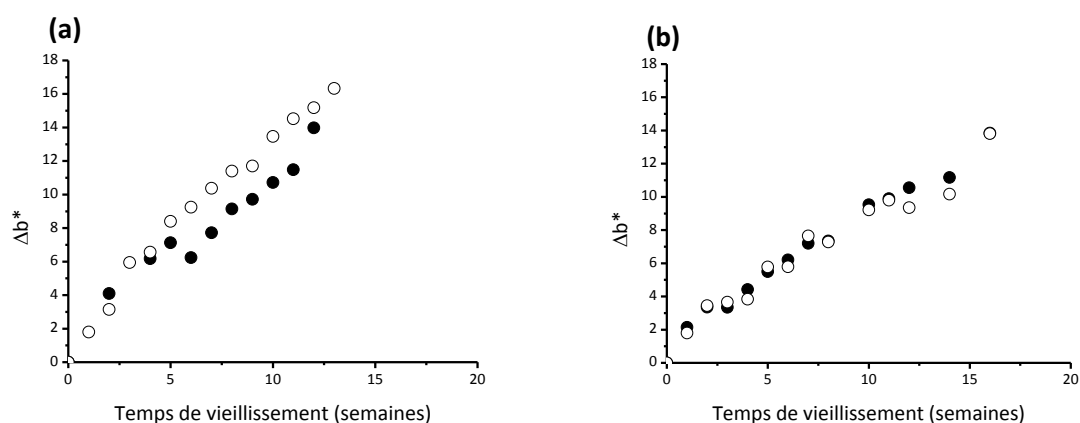


Figure 61 : Evolution du paramètre b^* en fonction du temps de vieillissement pour Ve (O) non nettoyé et (●) préalablement nettoyé vieilli (a) en suspension dans l'enceinte et (b) dans une boîte de Petri fermée

La vitesse de jaunissement, similaire pour un film préalablement nettoyé ou non, diffère légèrement selon le conditionnement utilisé pendant le vieillissement artificiel. En effet, après 12 semaines, le jaunissement des films Ve suspendus dans l'enceinte atteint une valeur de 14 ± 1 alors qu'en boîte de Petri fermée, ce paramètre atteint 10 ± 1 .

Une étude complémentaire a été réalisée en appliquant les mêmes conditions de vieillissement artificiel à des PVC non plastifiés formulés à partir de poudre de PVC. Ces films réalisés au laboratoire ont été préparés à partir de poudre de PVC avec un K-Wert de 70 fournie par la société Griffine Enduction. Pour cela, 0,4mg de poudre sont dissous dans 9ml de tétrahydrofurane (THF) puis la solution est coulée dans une boîte de Petri. Des films d'épaisseur 45µm sont obtenus après évaporation du THF à température ambiante durant 48h (Partie expérimentale §I.1.2). Les photographies réalisées au cours du vieillissement artificiel sont présentées en Annexe 4. Contrairement au film Ve, un brunissement est observé et ceci dès deux semaines de vieillissement. Ceci rappelle les conclusions de Hollande et al.³⁴, qui ont également observé un brunissement lors du vieillissement photochimique d'un PVC plastifié, mais un jaunissement suivi du brunissement lors du même vieillissement sur un PVC plastifié avec environ 28% de DOP. Tüzüm-Demir et al.³⁵ ont également montré que la présence de plastifiant retardait la déshydrochloruration.

Le jaunissement des films Ve est caractéristique de la déshydrochloruration du PVC qui peut être identifiée par spectroscopie UV-visible. La Figure 62 présente les spectres obtenus au cours du temps de vieillissement pour des films Ve préalablement nettoyés.

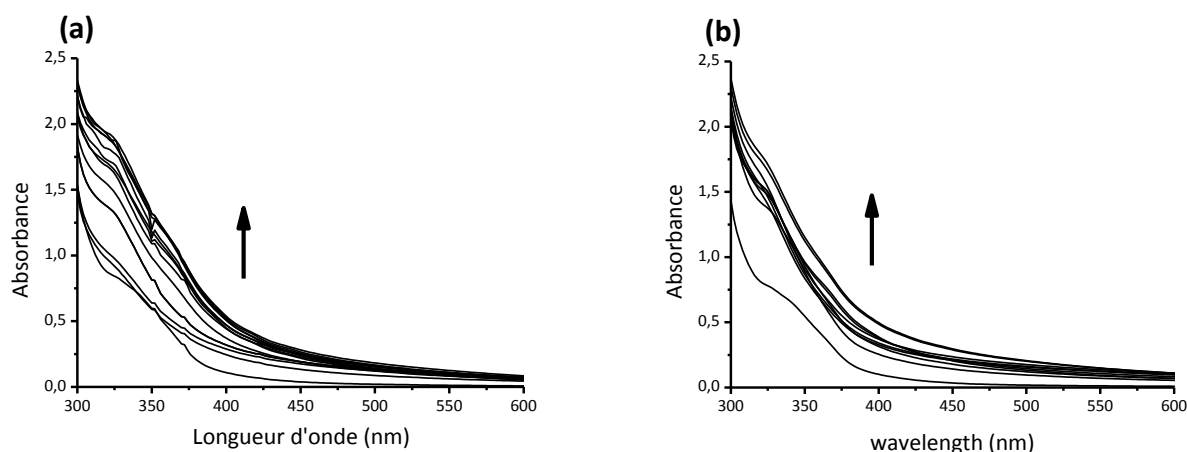


Figure 62 : Spectres UV-visible de Ve préalablement nettoyé pour différents temps de vieillissement (a) suspendu dans l'enceinte et (b) dans une boîte de Petri fermée. Les flèches indiquent le sens d'évolution des bandes d'absorption au cours du temps

Pour les deux environnements, l'apparition et l'augmentation de bandes d'absorption au-delà de 300nm sont observées durant le vieillissement. Ces bandes correspondent à la formation de séquence polyènes $-(CH=CH)-_n$ dont le nombre de doubles liaisons augmente avec la longueur d'onde³³. Pour faciliter la compréhension, le suivi des bandes d'absorption à

366nm ($n \approx 6$) et à 450nm ($n \approx 9$) est présenté en Figure 63 pour chaque condition de vieillissement.

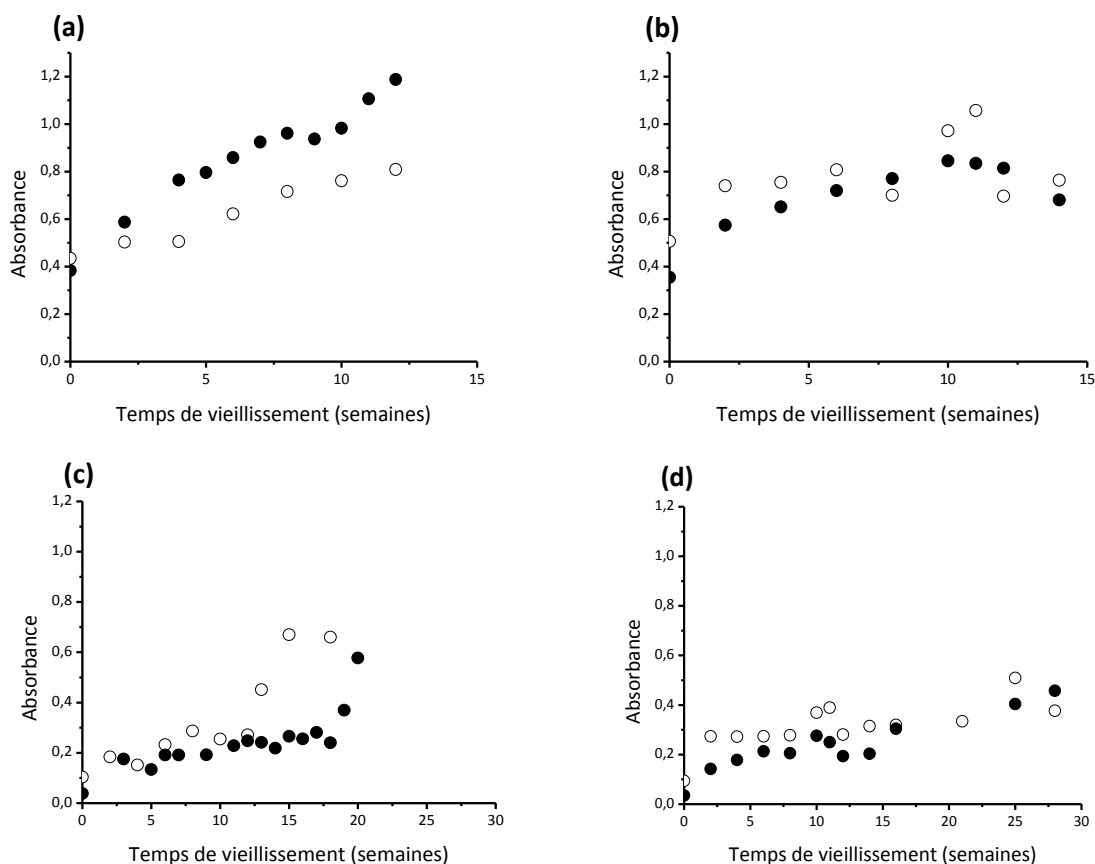


Figure 63 : Evolution de l'absorbance (a-b) à 366nm et (c-d) à 450nm pour Ve (○) non nettoyé ou (●) préalablement nettoyé (a-c) en suspension dans l'enceinte ou (b-d) en boîte de Petri fermée

L'intensité de ces bandes d'absorption augmente dans tous les cas, confirmant le début de la déshydrochloruration. L'évolution diffère peu selon que le film soit préalablement nettoyé ou non, ainsi le nettoyage des exsudats n'accélère pas la vitesse de déshydrochloruration. Ce phénomène est néanmoins légèrement ralenti en conditionnement fermé par rapport au vieillissement de Ve suspendu dans l'enceinte. Ainsi l'augmentation de l'absorbance à 450nm après 20 semaines est d'environ 0,5 lors du vieillissement des films suspendus contre 0,3 lors du vieillissement en boîte de Petri fermée. Ces résultats sont en accord avec l'évolution du jaunissement légèrement plus rapide en conditionnement ouvert mesurée par colorimétrie.

Les dégradations du PVC ont été également suivies par l'analyse ATR-IRTF. Avant le vieillissement artificiel, le spectre du film Ve présente des bandes d'absorption caractéristiques du PVC. En particulier, entre 600 et 700cm^{-1} , les trois bandes de vibration d'élongation des fonctions C-Cl sont observées. La bande à 634cm^{-1} est caractéristique de la

présence de séquences d'unités planaires syndiotactiques tandis que les bandes à 609 et 688 cm^{-1} sont attribuées aux régions amorphes du PVC. Les bandes à 1432 et 1425 cm^{-1} sont associées respectivement à la déformation des groupements CH_3 , provenant des structures amorphes et cristallines. Cependant, lors du vieillissement et quel que soit le conditionnement, la déshydrochloruration n'est pas clairement détectée par cette technique car les intensités des bandes précédemment décrites ne sont pas modifiées de façon significative. Les intensités des bandes associées aux groupements CH_3 , des bandes de vibration d'élongation CH et des bandes de déformation des fonctions CH-Cl situées entre 2800 et 2950 cm^{-1} , n'évoluent pas non plus clairement lors des vieillissements. De plus, il est à noter que les spectres ATR-IRTF obtenus sur les zones noircies des films ne diffèrent pas de ceux mesurés sur les autres zones.

Finalement, la spectroscopie UV-visible est plus sensible que la spectroscopie infrarouge pour suivre la déshydrochloruration. Les analyses de la déshydrochloruration ont été complétées par le suivi des possibles scissions de chaîne du PVC par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). Les masses moléculaires moyennes mesurées sur les films suspendus dans l'enceinte pendant 12 et 30 semaines sont respectivement de $143 \pm 13\text{kDa}$ et $148 \pm 19\text{kDa}$ pour un film préalablement nettoyé, et de $157 \pm 21\text{kDa}$ pour un film non nettoyé vieilli 30 semaines. Lors du vieillissement en conditionnement fermé, la masse moléculaire moyenne mesurée est de $143 \pm 19\text{kDa}$ après 35 semaines, que le film soit préalablement nettoyé ou non. L'évolution de M_n étant négligeable (M_n avant vieillissement = $157 \pm 21\text{kDa}$), la déshydrochloruration observée n'a entraîné aucune scission de chaîne quelles que soient les conditions de vieillissement.

2.2) Energie d'activation

Enfin, afin de déterminer l'énergie d'activation de la réaction de déshydrochloruration dans les films Ve, la loi d'Arrhénius a été appliquée en utilisant les résultats de spectroscopie UV-visible. Pour cela, des vieillissements isothermes ont été réalisés à quatre températures proches de la température utilisée lors du vieillissement par cycle : 60°C, 70°C, 75°C et 80°C. L'humidité relative de 65%, constante lors vieillissement artificiel par cycle, a également été maintenue pour les vieillissements isothermes.

Pour cette étude, la bande à 450nm, correspondant à environ 9 doubles liaisons conjuguées, a été suivie et le temps nécessaire pour atteindre une absorbance de 0,1 a été

mesuré. Les courbes de l'absorbance à 450nm obtenues à chaque température sont présentées en Annexe 5. Le temps t , dit temps de vie, nécessaire pour atteindre l'absorbance choisie est relié à l'énergie d'activation E_a par :

$$\text{Équation 6} \quad t = a e^{\frac{E_a}{RT}}$$

avec a le facteur pré-exponentiel, R la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et T la température (en Kelvin).

Les durées de vieillissement nécessaires pour atteindre l'absorbance désirée (temps de vie t) sont présentées pour les deux conditionnements considérés dans le Tableau 17, à chaque température. Ainsi, la droite $\ln(t) = f(\frac{1}{T})$ de pente $\frac{E_a}{R}$ peut être tracée (Figure 64).

Tableau 17 : Temps de vieillissement nécessaire pour atteindre $\Delta \text{Abs} = 0,1$ pour chaque température de vieillissement

	60°C	70°C	75°C	80°C
Conditionnement ouvert	6,6 semaines	0,9 semaine	0,3 semaine	0,2 semaine
Conditionnement fermé	9,6 semaines	2,1 semaines	1,3 semaine	0,5 semaine

En prenant en compte la dispersion des points, une énergie d'activation comprise entre 131 et 151 kJ.mol^{-1} est obtenue en conditionnement fermé et entre 163 et 186 kJ.mol^{-1} en conditionnement ouvert. Dans la littérature, les valeurs relevées sont comprises entre 90 et 135 kJ.mol^{-1} dans le cas de PVC non plastifiés^{35,36,104} et entre 110 et 170 kJ.mol^{-1} dans le cas des PVC plastifiés^{36,37,105}. Les valeurs d'énergie d'activation de la déshydrochloruration obtenues sont cohérentes avec celles de la littérature et ne diffèrent pas suffisamment selon le conditionnement pour qu'il soit possible de conclure à un effet de l'environnement.

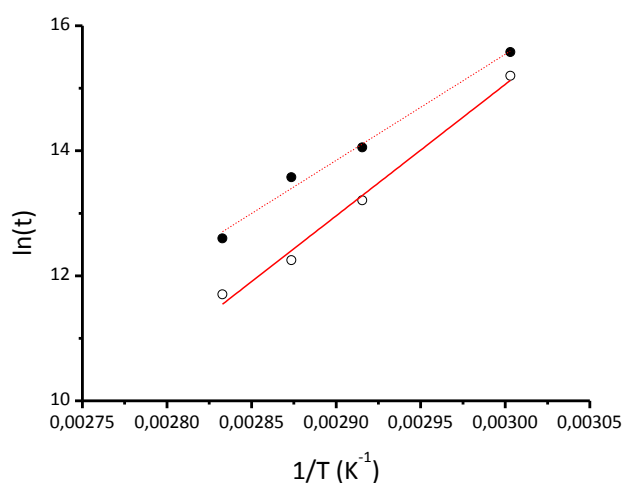


Figure 64 : Droite d'Arrhénius de la déshydrochloruration de V_e vieilli (ligne continue) suspendu dans l'enceinte et (ligne discontinue) en boîte de Petri fermée. Les droites sont de pente E_a/R

IV. Conclusion

Les films Ve considérés lors de cette étude ont vieilli pendant une trentaine d'années dans un environnement muséal. Leur caractérisation a montré que comme la plupart des objets en PVC, ces films sont plastifiés avec du DOP, mais également avec du DEHZ, un plastifiant plus rarement utilisé. De plus, la présence d'exsudats en surface fait de ces films un support d'étude intéressant dans le cadre de la caractérisation de l'influence du nettoyage des objets en PVC altérés sur l'évolution ultérieure du matériau.

Par la suite, ces films ont été soumis à un vieillissement artificiel pendant environ 7 mois afin d'étudier l'effet du nettoyage mécanique des exsudats sur la cinétique de dégradation du matériau ainsi que l'influence du conditionnement. Un vieillissement par cycle à des températures modérées, 25°C pendant 1 jour et 80°C pendant 2 jours, avec une humidité relative constante de 65%, a été choisi afin de se rapprocher d'un vieillissement en conditions muséales tout en accélérant le processus de dégradation. Les films Ve ont également été soumis à un vieillissement naturel à l'abri de la lumière, en boîte de Petri ouverte ou fermée. Durant ce vieillissement, les températures ont varié de 17,7°C à 33,5°C. Cependant, aucune évolution des films n'a été observée après 16 mois de vieillissement.

Concernant l'effet du nettoyage, le nettoyage mécanique doux choisi à l'aide d'un chiffon microfibre est efficace, car il permet d'éliminer facilement les exsudats et les poussières en surface. De plus, le résultat majeur de l'étude est qu'il n'a pas d'effet sur le vieillissement ultérieur du PVC, notamment sur la vitesse de migration des plastifiants. Appliqué à des objets en PVC altérés, il permet d'améliorer leur aspect visuel sans accélérer leur processus de dégradation. On peut ainsi éviter l'utilisation de solvant dont l'influence sur le vieillissement à long terme du PVC est pour le moment peu connue.

La migration des plastifiants et les dégradations chimiques du PVC ont été caractérisées tout au long du vieillissement artificiel de Ve en étudiant l'effet du conditionnement. Le suivi de la perte de masse, corrélée à la perte de plastifiants, démontre une migration importante des plastifiants lorsque les échantillons sont suspendus dans l'enceinte climatique par rapport à ceux placés en boîte de Petri fermée. Cette migration des plastifiants en conditionnement ouvert, dont la cinétique est régie par la diffusion, entraîne une perte de souplesse des films. Il est à noter que malgré la perte de plastifiant importante dans ces conditions, aucun exsudat

composé de plastifiant n'a été décelé contrairement à ce qui a été observé sur le film Ve recueilli ou encore sur certains objets en PVC des collections patrimoniales. Ceci peut être dû au flux d'air dans la chambre climatique qui conduit à l'évaporation des plastifiants, en accord avec la perte de plastifiant contrôlée par la diffusion mise en évidence lors du vieillissement en conditionnement ouvert. Le jaunissement dû à la déshydrochloruration du PVC est également légèrement plus rapide dans ces conditions.

Enfin, quelles que soient les conditions considérées, la migration d'un additif protéinique, identifié comme la caséine, est observée dès la première semaine. Cet additif, peu courant, induit une modification de la surface en la rendant plus hydrophobe. Cependant, un simple nettoyage mécanique de la surface permet d'éliminer cette protéine. Sa présence démontre cependant la complexité des études de matériaux en PVC plastifié, au vu des nombreuses formulations qui peuvent être rencontrées.

Cette étude a permis de valider un protocole de nettoyage mécanique ne modifiant pas la vitesse de dégradation ultérieure du matériau. Bien que l'exsudation provoquée par la migration du plastifiant vers la surface n'ait pas été observée, le vieillissement artificiel choisi semble pertinent. En effet, les pertes de plastifiant observées sont significatives en conditionnement ouvert, une évolution du jaunissement semblable à celle observée lors du vieillissement naturel est apparue, et la migration de la protéine observée s'était également produite au cours du vieillissement naturel. Enfin, afin de ralentir le vieillissement des PVC plastifiés, l'utilisation d'une boîte en verre, non scellée, apparaît efficace pour ralentir la perte de plastifiant et conserver la souplesse de l'objet.

Chapitre 3

Vieillessement de PVC en présence de matériaux de contact

L'étude du vieillissement de PVC plastifié dans un environnement fermé (de type verre) avec une circulation d'air limitée a démontré un ralentissement important de la vitesse de dégradation du PVC et de la migration des plastifiants. Cependant, la possibilité de conservation des œuvres dans un conditionnement en verre est difficilement envisageable. Lors d'une exposition ou pendant leur stockage dans les réserves d'un musée, elles sont protégées par des contenants. Plusieurs types de matériaux d'emballage sont utilisés¹⁰⁶, notamment des films ou des mousses polyéthylènes, des films polyester ou du papier de soie non acide. Le critère principal de choix d'un matériau d'emballage est l'absence d'additifs, de produits chimiques ou de particules qui pourraient altérer les objets qu'ils protègent. Dans le cas des œuvres en PVC, il est nécessaire d'utiliser des produits non acides et non chlorés, qui seraient également susceptibles de dégager du chlorure d'hydrogène et de favoriser la déshydrochloruration. Les matériaux conseillés sont par exemple le polyéthylène, le polypropylène ou le polyéthylène téréphtalate¹⁰⁷. Cependant, les effets sur le long terme du contact de ces matériaux avec les PVC plastifiés ne sont pas connus.

Afin d'accroître nos connaissances sur l'utilisation de matériaux de conditionnement pour le stockage, l'emballage et la protection des objets patrimoniaux en PVC plastifié, des films Ve ont été placés entre deux films de matériaux régulièrement utilisés par les conservateurs et les restaurateurs : du papier de soie, un sachet de polyéthylène et un film polyester. Chaque film Ve a ensuite été placé dans une boîte de Petri en verre fermée et soumis au même cycle de vieillissement artificiel que celui considéré dans le chapitre précédent, un cycle de 2 jours à 80°C et 1 jour à 25°C avec 65% d'humidité relative. Pour référence, un film Ve placé seul en boîte de Petri a été vieilli, de la même façon que dans le chapitre précédent (Chapitre 2). Tous les films Ve étudiés dans ce chapitre sont préalablement nettoyés au chiffon microfibre (Chapitre 2 §2).

En parallèle, dans le but d'élargir nos connaissances sur les interactions PVC/matériaux de contact, des PVC neufs dits « modèles », plastifiés avec 31,6% de phtalate de diisononyle (DINP) et formulés par la société Griffine Enduction ont été soumis aux mêmes conditions de vieillissement artificiel en présence des différents matériaux de contact. Cette étude sur un PVC neuf formulé avec un phtalate permettra d'identifier d'éventuelles différences de comportement selon la composition du PVC et son stade de dégradation initial.

I. Choix des matériaux de contact

Le choix des matériaux de contact est généralement fait par rapport à la taille et à la nature de l'objet à protéger. Pour faciliter ce choix, l'UNESCO a, par exemple, détaillé les principaux matériaux utilisés pour le stockage des objets patrimoniaux et leur utilisation principale¹⁰⁸ (Tableau 18).

Tableau 18 : Exemples de matériaux couramment utilisés pour le stockage d'objets¹⁰⁸

Article	Description	Marque de produit	Utilisation
Sac	Sacs à fermeture hermétique en polyéthylène	Ziplocks®, Baggies®, Minigrip®	Stockage de petits éléments NB : Les sacs ne devraient pas être hermétiquement fermés pour permettre à l'air de circuler
Feuille	Papier de soie non acide		Inséré entre les objets comme intercalaire ou pour couvrir les objets Employé comme rembourrage ou pour former un nid 3D
Film	Film polyester PET (Polyéthylène téréphtalate) incolore	Mylar®, Melinex®	Utilisé dans le cas où la surface des objets est collante NB : Peut être chargé d'électricité statique
Étoffe	Mousseline, coton et lin lavés		Matériau d'emballage
Tissu	Tissu non tissé issu de fibres de polyéthylène haute densité thermoliées	Tyvek®	Utilisé comme protection contre la poussière NB : Certaines variétés contiennent du Teflon®

Pour cette étude, trois matériaux de contact ont ainsi été sélectionnés : du papier de soie non acide, des films de polyéthylène téréphtalate et des sachets en polyéthylène basse densité.

1) Le papier de soie

Le papier de soie est un papier translucide et brillant, constitué uniquement à partir de cellulose¹⁰⁹. Il est souple et de faible grammage (entre 13 et 40g.m⁻²). Certains papiers sont formulés avec une réserve alcaline afin de contrer l'acidité produite lors de leur dégradation. Le papier est généralement utilisé comme matériau d'emballage des objets fragiles, essentiellement les textiles et les archives, mais il peut aussi servir de matériau de remplissage ou de calage¹¹⁰. Pour cette étude, un papier de soie de pH neutre et sans réserve alcaline a été sélectionné.

2) Le sachet polyéthylène

Le polyéthylène basse densité est un polymère thermoplastique polymérisé à haute pression, ce qui permet d'obtenir un polymère très ramifié. Il est résistant au froid, a une bonne tenue au choc, une bonne inertie chimique et constitue une barrière à la vapeur d'eau¹¹¹. Cependant, comme beaucoup de matières plastiques, il est sensible à l'humidité, aux températures élevées et à la lumière¹¹². Pour augmenter sa résistance aux UV, il contient généralement des antioxydants, dont les plus utilisés sont des amines appelées HALS (Hindered Amines Light Stabilizers). Ce polymère souple, transparent et étirable est très utilisé dans le domaine de l'emballage alimentaire, mais également par les conservateurs de musées. Lors de cette étude, il sera nommé LDPE.

3) Le film polyester

Les films Mylar® ou Melinex® à base de polyéthylène téréphtalate (PET) sont souvent utilisés par les restaurateurs pour le conditionnement des œuvres et ont donc été naturellement choisis pour cette étude¹¹³. Le PET est un polymère thermoplastique semi-cristallin et transparent, obtenu par polycondensation de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol, et généralement dépourvu d'additif. Sa surface est lisse et non abrasive. De plus, il présente une forte résistance aux contraintes mécaniques, chimiques et thermiques¹¹⁴.

Malgré sa faible épaisseur, il est suffisamment rigide pour ne pas se plier, ce qui évite de marquer l'objet protégé. Comme toutes les matières plastiques, il peut jaunir et se fragiliser sous l'action de la lumière¹¹⁵. Cependant, dans les conditions d'utilisation en musée, la dégradation du PET est fortement limitée.

II. Vieillessement artificiel des PVC en présence des matériaux de contact

Pour cette étude, un film de PVC préalablement nettoyé, d'une masse moyenne de 230mg et inséré entre deux feuilles de matériau de contact, a été placé dans une boîte de Petri en verre fermée (Figure 65).

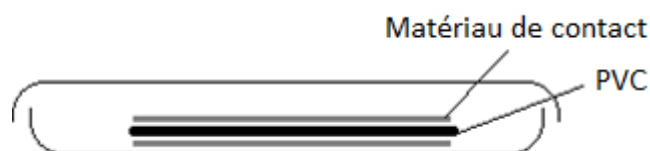


Figure 65 : Film de PVC placé entre deux films de matériau de contact dans une boîte de Petri fermée

De la même manière que dans le chapitre précédent, et afin de servir de référence sur une durée d'étude plus longue, des films Ve ont été soumis au même vieillissement artificiel en boîte de Petri fermée mais en l'absence de matériau de contact. Les conditions de vieillissement par cycle de 2 jours à 80°C et 1 jour à 25°C ont été appliquées. Comme la vitesse de vieillissement est relativement lente en boîte de Petri fermée, les échantillons ont été prélevés définitivement tous les mois pendant 17 mois. Des échantillons différents ont donc été étudiés chaque mois. De plus, deux séries de vieillissement ont été réalisées et chaque échantillon a été doublé.

En parallèle, la même étude a été réalisée pendant 11 mois sur des PVC qui seront qualifiés par la suite de « modèles », fournis par la société Griffine Enduction. Ces PVC, de 390µm d'épaisseur et de masse moyenne d'environ 300mg, sont formulés à partir de poudre de PVC (K-Wert = 70) et de 31,6% en masse de phtalate de diisononyle (DINP). Ils ont été formulés spécialement pour cette étude et contiennent un minimum d'additifs, 3,3% en masse de co-stabilisant et 5% en masse d'huile de soja époxydée (HSE) utilisée comme co-plastifiant (Tableau 19).

Tableau 19 : Composition des PVC modèles

		PHR (Per Hundred Resin)	% massique
PVC		100	63,2 %
Plastifiant	DINP	50	31,6 %
Co-stabilisant	CL 199	2,5	1,6 %
	CFL 201	0,8	0,5 %
Co-plastifiant	Huile de soja époxydée (HSE)	5	3,2 %

Le spectre ATR-IRTF de ce PVC présente les bandes caractéristiques du PVC et du DINP, de la même manière que celui des films Ve. Ainsi, les bandes correspondant à l'élongation des liaisons C=C du cycle aromatique du DINP sont observées avec une faible intensité à 1580 et 1600 cm^{-1} , tandis que la bande d'élongation de la fonction carbonyle du DINP est détectée à 1722 cm^{-1} (Figure 66).

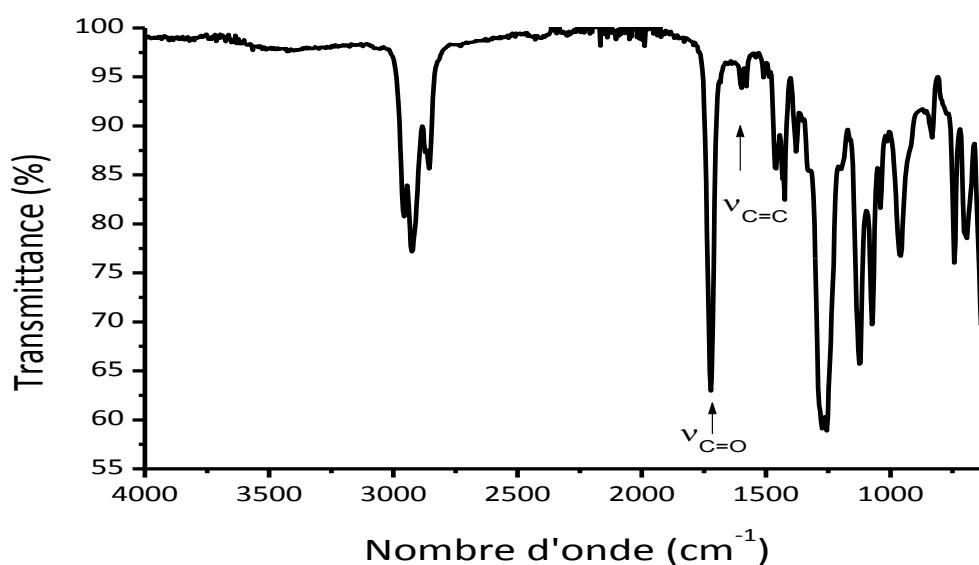


Figure 66 : Spectre ATR-IRTF du PVC modèle

La seule différence entre le PVC modèle et les films Ve est révélée par analyse IRTF en transmission. En effet, sur le spectre du PVC modèle, une bande d'absorption à 3434 cm^{-1} est observée. Elle est attribuée à la fonction ester de l'huile de soja époxydée (HSE) utilisée comme co-plastifiant. Cette bande est détectée à 3471 cm^{-1} sur le spectre du produit pur présenté en Figure 67. Le léger décalage vers les longueurs d'onde plus faibles dans le matériau est dû à l'interaction de l'HSE avec le PVC¹¹⁶. Cette bande d'absorption étant d'intensité très faible, elle n'est pas détectée en ATR-IRTF, aussi bien sur le spectre du PVC modèle (Figure 66) que sur celui de l'HSE pure (Figure 68).

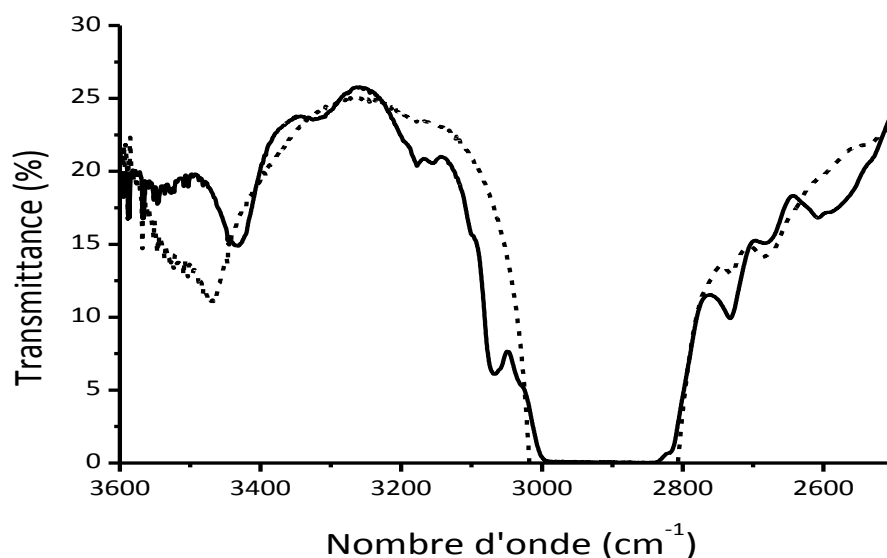


Figure 67 : Spectre IRTF en transmission du PVC modèle (trait plein) et de l'huile de soja époxydée (trait pointillé)

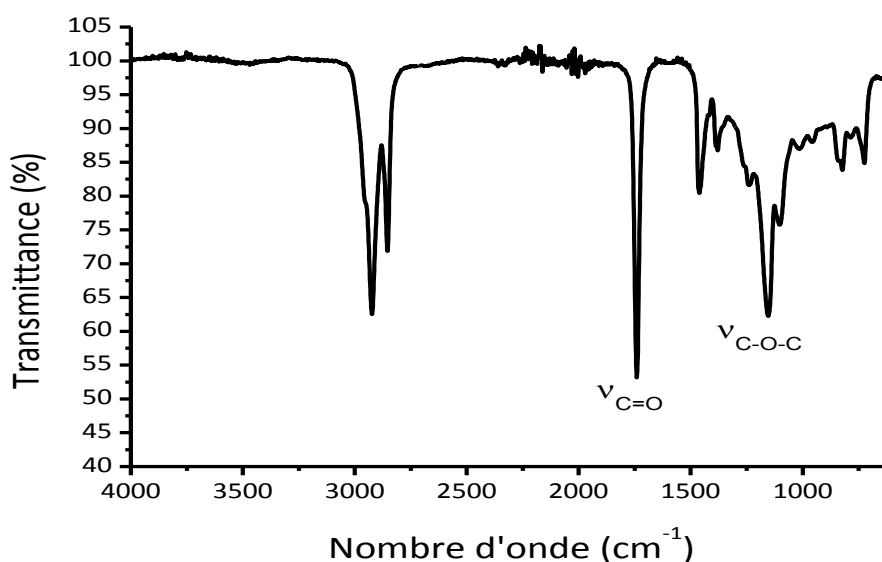


Figure 68 : Spectre ATR-IRTF de l'huile de soja époxydée

1) Apparence visuelle des PVC lors du vieillissement artificiel

1.1) Films Ve

Les premières observations montrent que le LDPE et le PET collent légèrement aux films PVC Ve dès le premier mois de vieillissement, des bulles d'air sont alors piégées. A l'inverse, le contact entre le papier de soie et le PVC reste faible tout au long du vieillissement.

Les photographies des films Ve au cours du vieillissement indiquent des différences de comportement des PVC plastifiés selon le matériau de conditionnement utilisé (Figure 69).

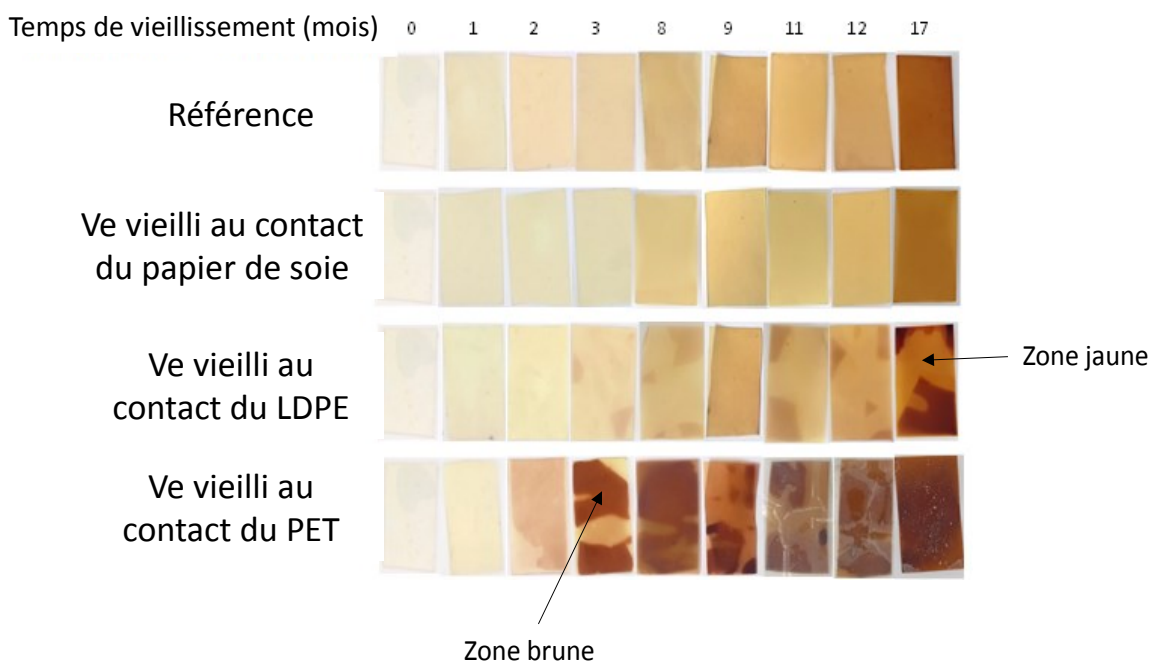


Figure 69 : Photographies des films Ve vieillis en absence ou en contact avec les différents matériaux

Les films Ve vieillis en l'absence de matériau de contact ou en présence de papier de soie voient une évolution similaire de leur couleur au cours du temps. Un jaunissement progressif est ainsi observé avec un brunissement marqué à partir de 17 mois de vieillissement. En revanche, en présence de LDPE ou de PET, l'évolution est différente. Au contact du LDPE, des taches brunes apparaissent à partir de 3 mois de vieillissement sur les zones du PVC qui étaient collées au LDPE. Ces taches s'étendent au cours du temps. Les zones jaunies correspondent aux endroits où des bulles d'air sont restées piégées. Le PET, quant à lui, entraîne un brunissement important des films Ve dès le deuxième mois de vieillissement. Après 3 mois, ce brunissement devient spectaculaire. De plus, au-delà de 8 mois, le PET est collé au PVC au point de ne plus pouvoir être détaché sans être cassé et altérer la surface du PVC.

Ces premières observations ont été corrélées aux mesures colorimétriques lors du suivi des paramètres a^* pour le brunissement et b^* pour le jaunissement (Figure 70). Pour faciliter la lecture des graphiques, les paramètres colorimétriques des films Ve vieillis en présence des matériaux de contact sont présentés avec la référence pour comparaison. De plus, les paramètres colorimétriques du PVC vieilli en présence du LDPE et du PET sont présentés en différenciant les « zones jaunes » et les « zones brunes » des PVC.

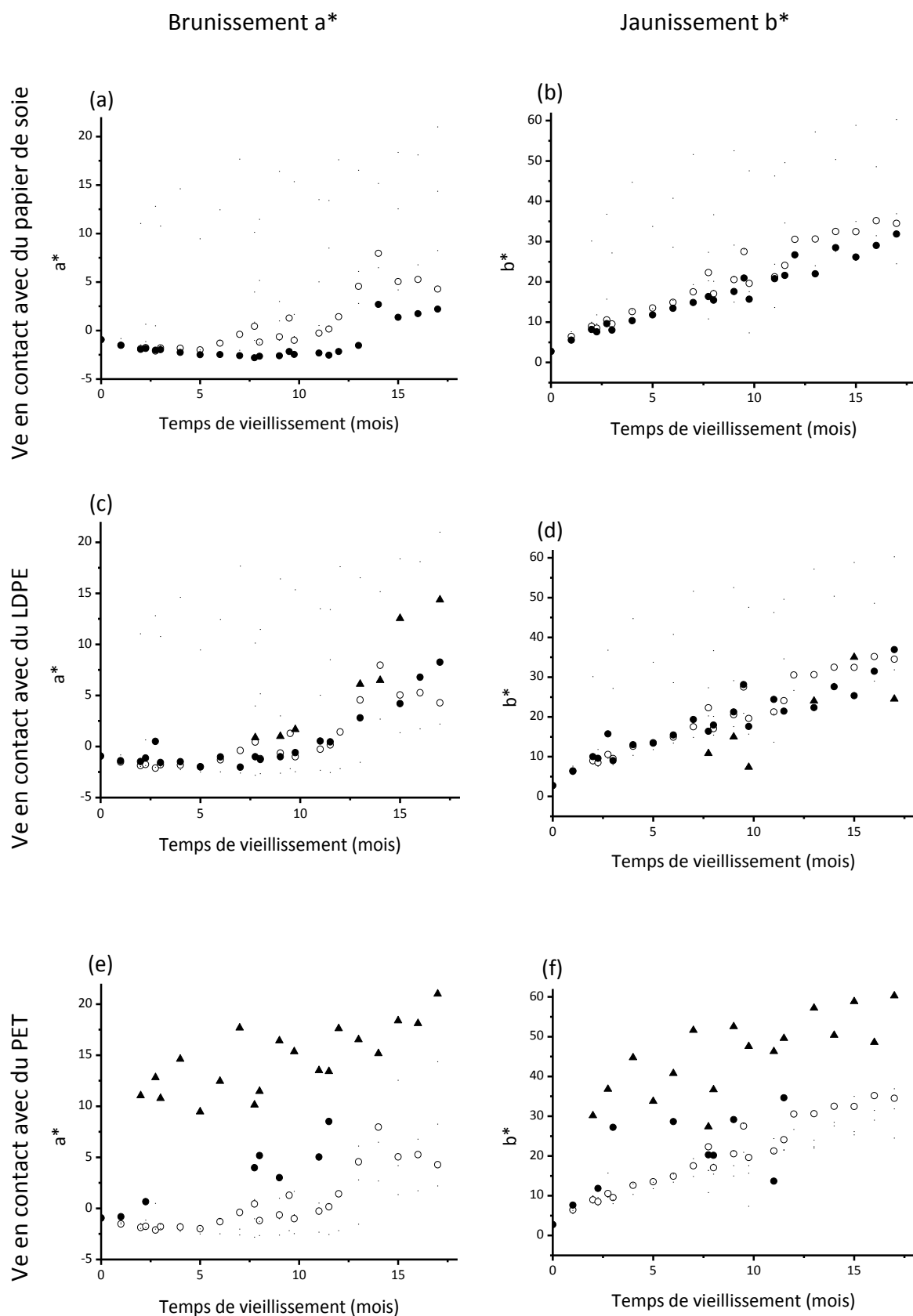


Figure 70 : Evolution du paramètre a^* (à gauche) et b^* (à droite) en fonction du temps de vieillissement pour Ve vieilli en boîte de Petri en absence de matériau de contact (référence) ($\circ$), ou en contact avec (a,b) le papier de soie, (c,d) le LDPE et (e,f) le PET avec ($\bullet$) les zones jaunes et ($\blacktriangle$) les zones brunes différenciées pour le LDPE et le PET.

Les vitesses de jaunissement lors du vieillissement des films Ve de référence et en présence de papier de soie sont identiques (Figure 70b). De plus, un léger brunissement apparaît dans les deux cas au bout de 12 à 13 mois (Figure 70a).

La présence de LDPE ne modifie pas la vitesse de jaunissement des films Ve (Figure 70d). En revanche, par rapport à la référence, une augmentation du paramètre a^* est observée au niveau des zones brunes à partir de 15 mois environ (Figure 70c).

Enfin, lors du vieillissement en contact avec le PET, le jaunissement et le brunissement sont plus rapides, avec une évolution très marquée de ces deux paramètres au niveau des taches brunes dès 2 mois de vieillissement (Figure 70e et Figure 70f).

1.2) PVC modèles

Le même suivi a été réalisé sur les PVC modèles. De nouveau, seuls le LDPE et le PET collent légèrement aux films de PVC dès le premier mois de vieillissement, et de plus en plus au cours du temps. Cependant, après environ 5 mois, le papier de soie colle également au PVC. Quant à la référence, elle devient aussi collante au toucher à ce stade de vieillissement.

Les photographies montrent que, quel que soit le conditionnement considéré, l'apparence visuelle de ces PVC change très peu, et aucune tache n'apparaît au cours des 11 mois de vieillissement (Figure 71).

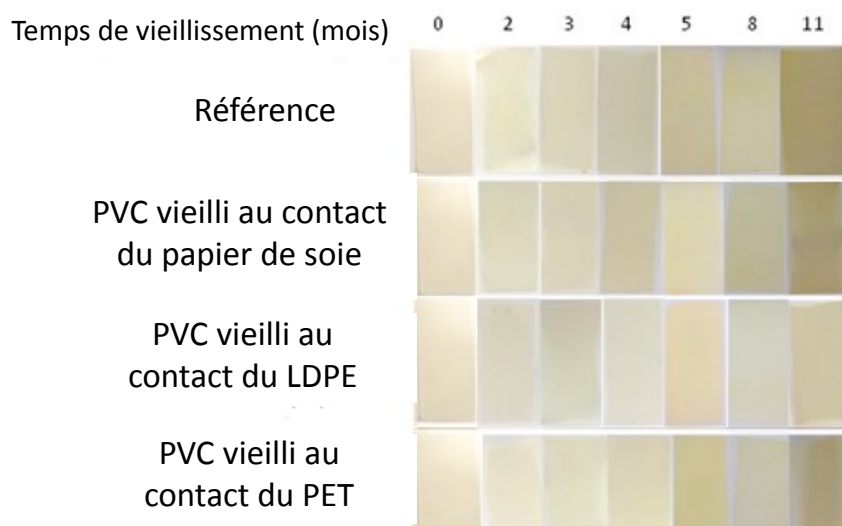


Figure 71 : Photographies des films de PVC modèles vieillis en contact avec les différents matériaux

L'évolution des paramètres colorimétriques a^* et b^* (Figure 72) permet de comparer l'évolution de couleur de ces PVC par rapport à celle de Ve dans les mêmes conditions de vieillissement. Pour faciliter la comparaison, les mêmes échelles ont été utilisées.

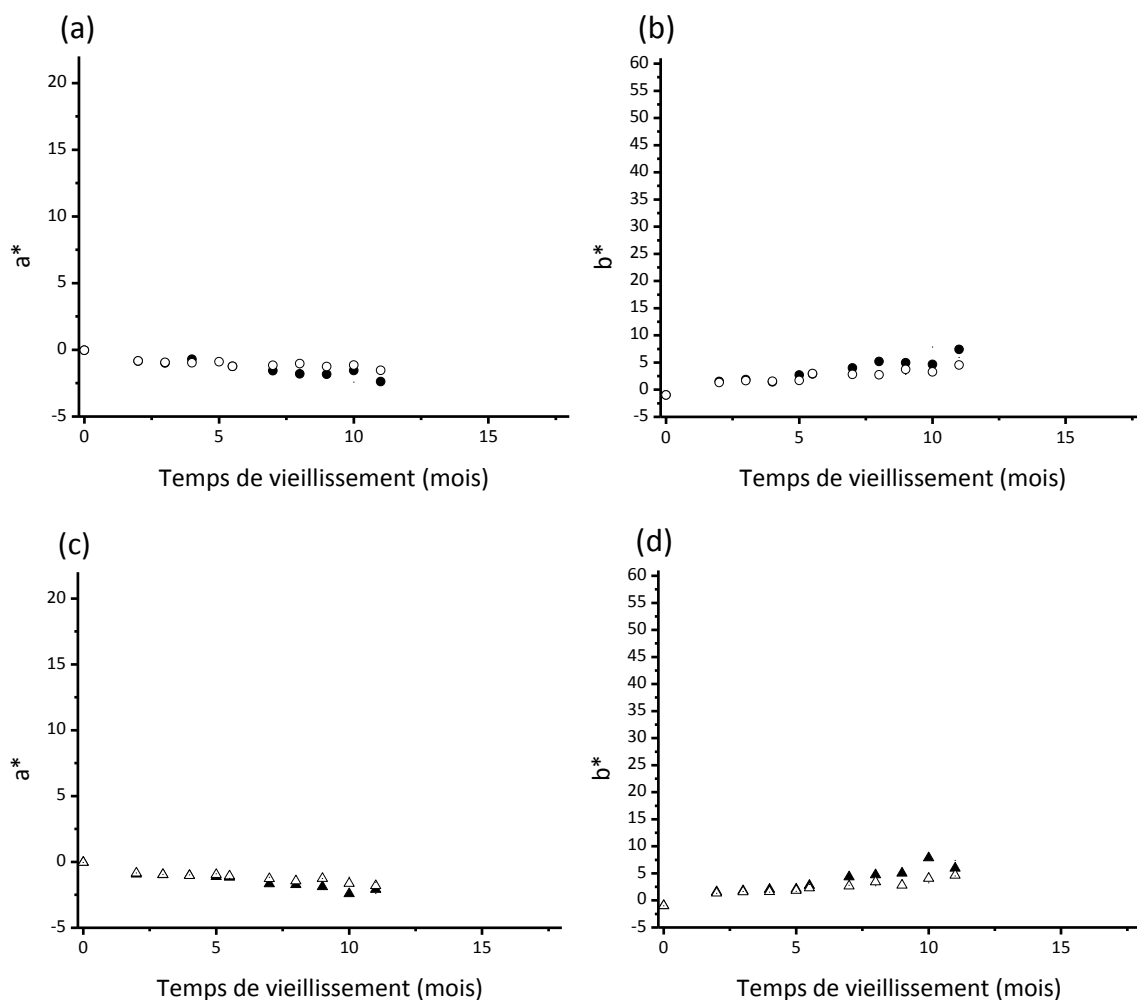


Figure 72 : Evolution du paramètre a^* (a,c) et b^* (b,d) en fonction du temps de vieillissement pour, le PVC modèle vieilli en boîte de Petri en l'absence de matériau de contact (●), ou en contact avec le papier de soie (○), avec le LDPE (▲) et avec le PET(△).

Contrairement aux films Ve, l'évolution de couleur est indépendante de la présence ou non des matériaux de contact. De plus, la vitesse de coloration est beaucoup plus lente. En effet, le paramètre a^* reste stable pendant les 11 mois de vieillissement, alors que, dans le cas de Ve, la valeur de a^* commence à augmenter après 3 à 12 mois selon le matériau de contact utilisé. Enfin, la valeur du paramètre b^* des PVC modèles augmente jusqu'à une valeur de 5 au cours des 11 mois de vieillissement, alors que ce paramètre atteint à ce stade une valeur variant de 20 à 50 pour les films Ve, selon le matériau de contact.

A la vue de ces différences, les dégradations de Ve et du PVC modèle au cours du vieillissement artificiel en présence des différents matériaux de contact seront étudiées de façon indépendante pour chaque matériau, puis les résultats seront comparés. Les deux PVC étudiés seront également traités séparément.

2) Vieillessement en présence de papier de soie

Dans un premier temps, le vieillissement des films Ve en présence du papier de soie a été étudié et comparé à celui de la référence. Lors de cette étude, la perte de plastifiant a été évaluée avant de s'intéresser aux modifications de la surface et de la matrice des PVC. Dans un deuxième temps, une étude similaire a été réalisée sur les PVC modèles.

2.1) Films Ve

Le suivi de la masse des films Ve a permis de confirmer les résultats du chapitre 2 pour le film Ve vieilli en l'absence de matériau de contact (Figure 73a). Au bout de 16 mois, une perte de masse d'environ 8% est mesurée. Des résultats similaires sont obtenus pour les films Ve vieillis au contact de papier de soie.

La prise en masse du papier de soie, placé de chaque côté du film Ve, est également présentée en Figure 73b, ainsi que la perte de masse de Ve pour faciliter la comparaison. Alors que la masse de Ve diminue en présence du papier de soie, la masse de ce dernier n'évolue pas durant le vieillissement. Ceci signifie qu'aucune migration du plastifiant n'est observée du PVC vers le papier de soie. Ceci peut s'expliquer par l'absence d'adhérence du papier de soie au PVC, permettant au plastifiant de s'évaporer comme dans le cas de la référence.

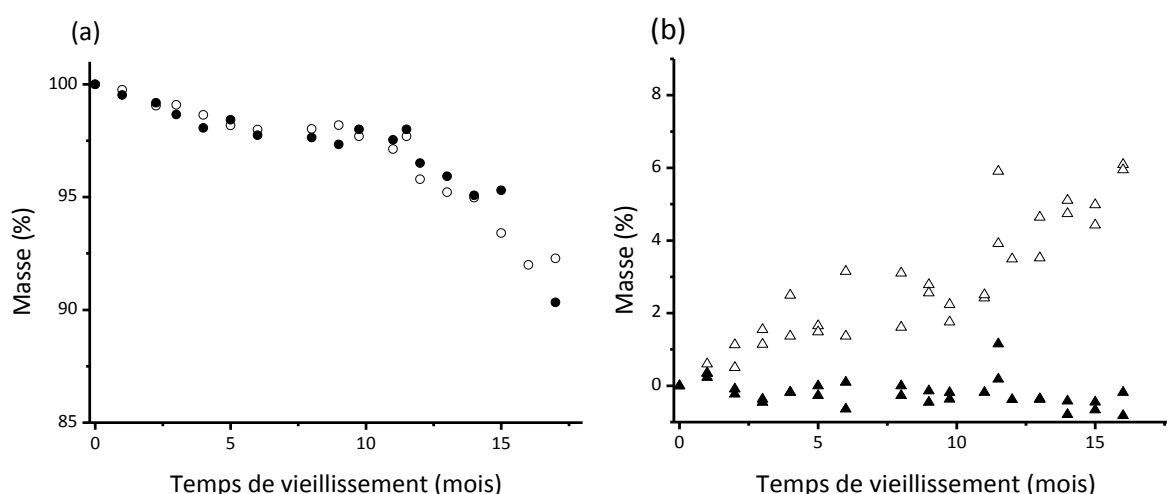


Figure 73 : (a) Evolution de la masse de Ve vieilli en l'absence de matériau de contact (O) et au contact de papier de soie (●) et (b) prise en masse du papier de soie (▲) avec la perte de masse de Ve (△).

L'absence de migration de plastifiant vers le papier de soie est confirmée par l'analyse ATR-IRTF du papier de soie, présentée en Figure 74. Aucune modification de surface n'est en effet détectée.

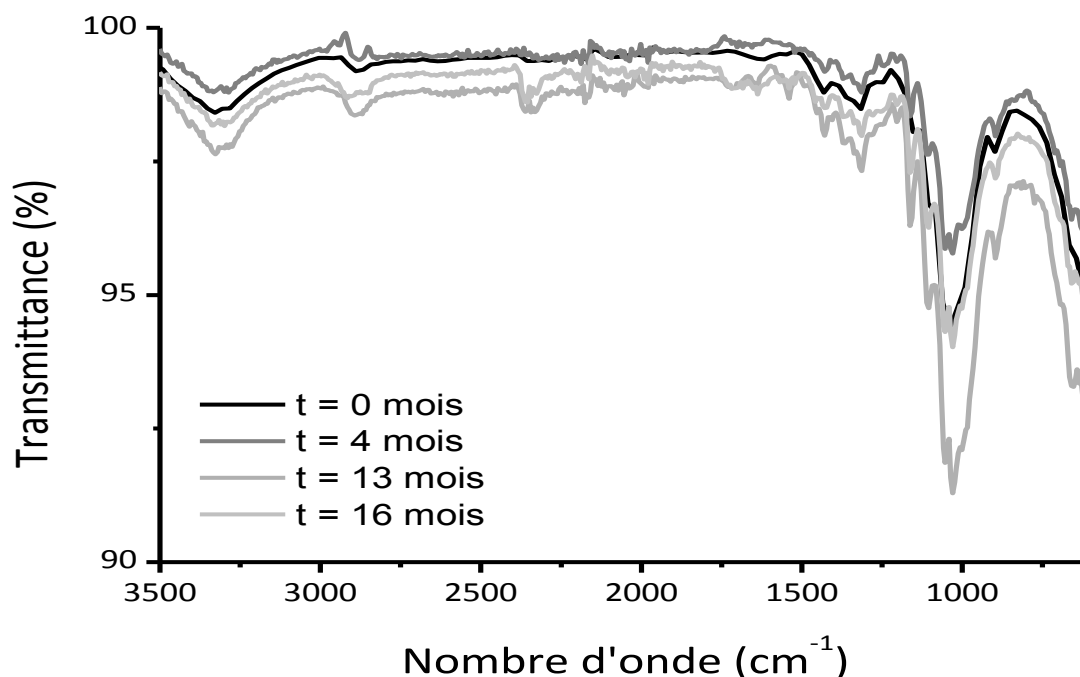


Figure 74 : Spectre ATR-IRTF du papier de soie utilisé lors du vieillissement de Ve à différents temps de vieillissement.

Afin de s'assurer que la perte de masse est bien liée à la perte du DOP et du DEHZ, le suivi de la quantité totale de plastifiant a été réalisé par TGA (Figure 75a). Comme pour le film de référence, environ 7% de plastifiant est perdu en 17 mois lors du vieillissement au contact de papier de soie. Cette perte de plastifiant s'accompagne de l'augmentation de la T_{α} , qui atteint après 17 mois 61°C pour la référence et 64°C pour le film Ve vieilli au contact de papier de soie (Figure 75b). Cette augmentation, d'une trentaine de degrés dans les deux cas, est cohérente avec la perte de plastifiant similaire précédemment mise en évidence.

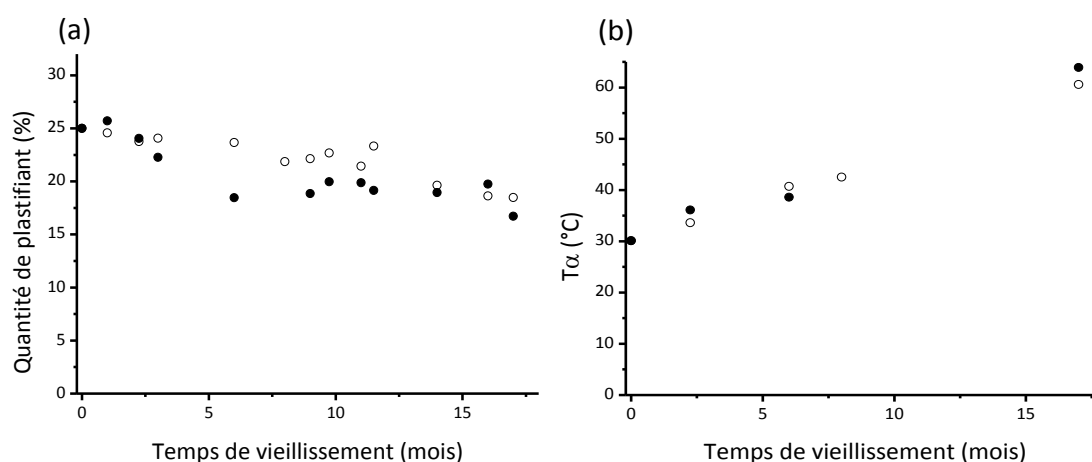


Figure 75 : (a) Evolution de la quantité de plastifiant et (b) évolution de la T_{α} au cours du vieillissement de Ve vieilli en absence (○) et en contact avec le papier de soie (●)

De plus, l'analyse infrarouge en transmission montre une légère diminution de l'intensité de l'harmonique de la bande de vibration de la fonction carbonyle (caractéristique des plastifiants) à 3437cm^{-1} , confirmant une perte de plastifiant similaire au sein de la matrice PVC en l'absence ou au contact de papier de soie (Figure 76).

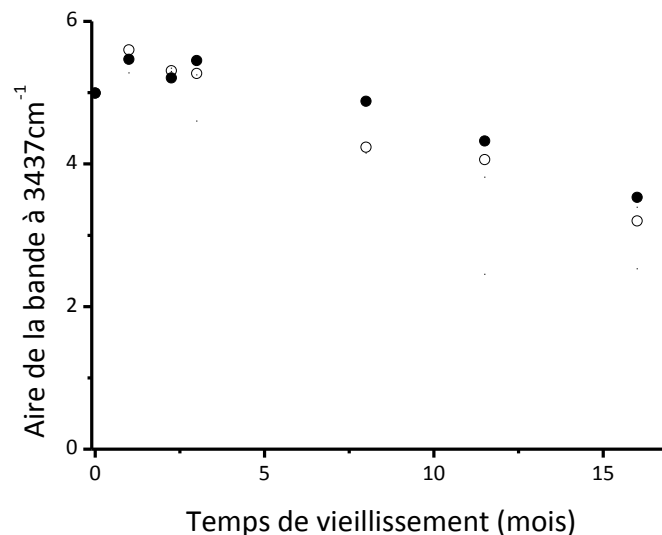
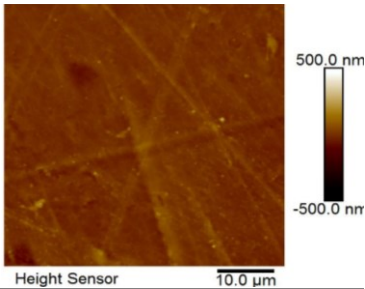
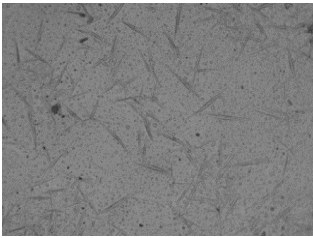
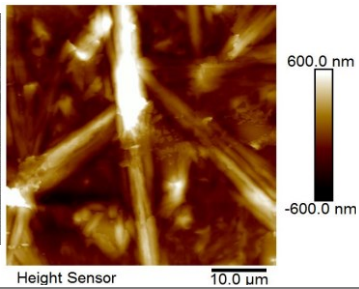
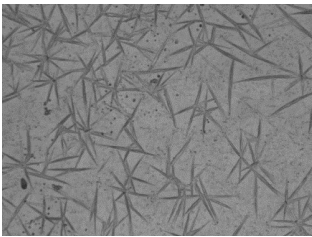
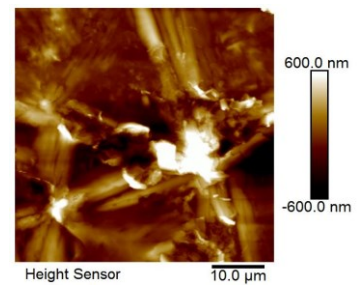


Figure 76 : Evolution de l'intensité de la bande à 3437cm^{-1} au cours du vieillissement de Ve vieilli en absence (○) et en contact avec le papier de soie (●)

L'analyse de la surface a ensuite été réalisée par microscopie optique et AFM. Dès le premier mois de vieillissement artificiel de Ve et comme cela a été préalablement observé pour la référence (Chapitre 2), des dendrites résultant de la migration de la caséine vers la surface sont observées par microscopie optique et par AFM sur le film vieilli au contact de papier de soie (Tableau 20).

Tableau 20 : Images de microscopie optique (870 μm x 660 μm) et AFM (50 μm x 50 μm) de Ve avant et après 9 mois de vieillissement seul et en contact avec le papier de soie

	Microscopie optique	AFM
Avant vieillissement		
Après 9 mois de vieillissement	Référence 	
	Ve en contact avec le papier de soie 	

De plus, après 9 mois, la microscopie optique de la référence révèle quelques dendrites de dimension latérale plus importante, environ 70 μm contre 6 μm pour celles observées à des temps plus courts. Ces dendrites plus volumineuses n'ont pas été observées sur le PVC vieilli au contact du papier de soie.

Les dendrites sont également détectées par ATR-IRTF, avec l'apparition des bandes d'absorption à 3303, 1636 et 1564 cm^{-1} caractéristiques de la caséine et d'intensité similaire pour les films en contact avec le papier de soie et la référence (Figure 77).

L'analyse en transmission de la matrice, présentée en Annexe 6 après 17 mois de vieillissement, confirme la diminution de l'aire de la bande caractéristique de la caséine, comme décrit pour la référence dans le chapitre 2. De plus, cette bande peut être partiellement éliminée par un nettoyage au chiffon microfibre, confirmant la migration de l'additif vers la surface.

De plus, l'analyse des spectres ATR-IRTF montre une diminution de l'intensité de la bande caractéristique de la fonction carbonyle des plastifiants lors du vieillissement. Ainsi, bien qu'une perte de plastifiant ait été mise en évidence par TGA, le plastifiant éliminé ne s'accumule pas en surface.

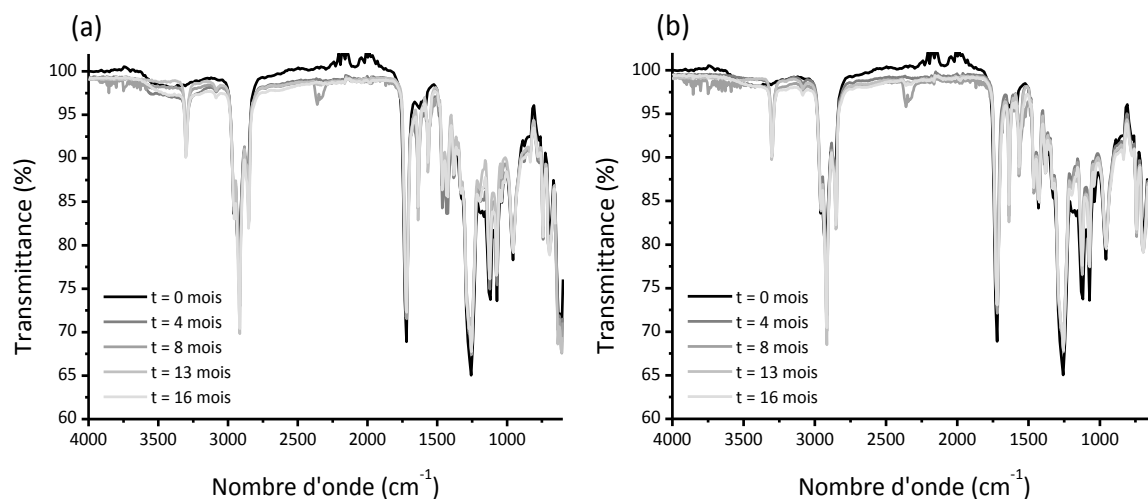


Figure 77 : Spectres ATR-IRTF de Ve de référence (a) et de Ve vieilli en contact avec le papier de soie (b) au cours du temps

2.2) PVC modèles

Lors du vieillissement des PVC modèles, la perte de masse comme la perte de plastifiant est d'environ 1% après 11 mois de vieillissement au contact ou non de papier de soie (Figure 78), ce qui est 3 fois plus faible que la perte observée pour Ve sur la même durée.

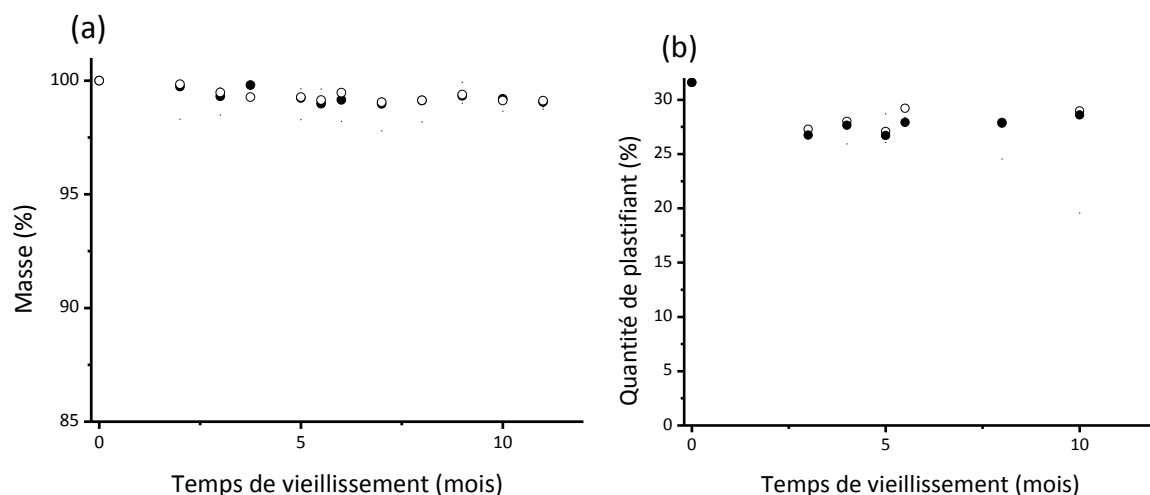


Figure 78 : Evolution de la masse (a) et de la quantité de plastifiant (b) du PVC modèle vieilli en l'absence de matériau de contact (○) et vieilli au contact de papier de soie (●).

Comme précédemment, le papier de soie vieilli en contact avec le PVC n'a subi aucune modification détectable par analyse infrarouge ou par suivi de la masse.

Malgré la faible perte de plastifiant, lors de l'analyse ATR-IRTF, une diminution des bandes caractéristiques du plastifiant (DINP) à 1722cm^{-1} est observée pour le PVC modèle référence comme pour celui vieilli au contact du papier de soie (Figure 79). La bande à 3434cm^{-1} , caractéristique de l'huile de soja époxydée (HSE), est détectée après 5 mois de vieillissement artificiel pour la référence et 7 mois pour le PVC vieilli au contact de papier de soie. Ceci indique une migration de l'HSE vers la surface des PVC modèles au cours du vieillissement.

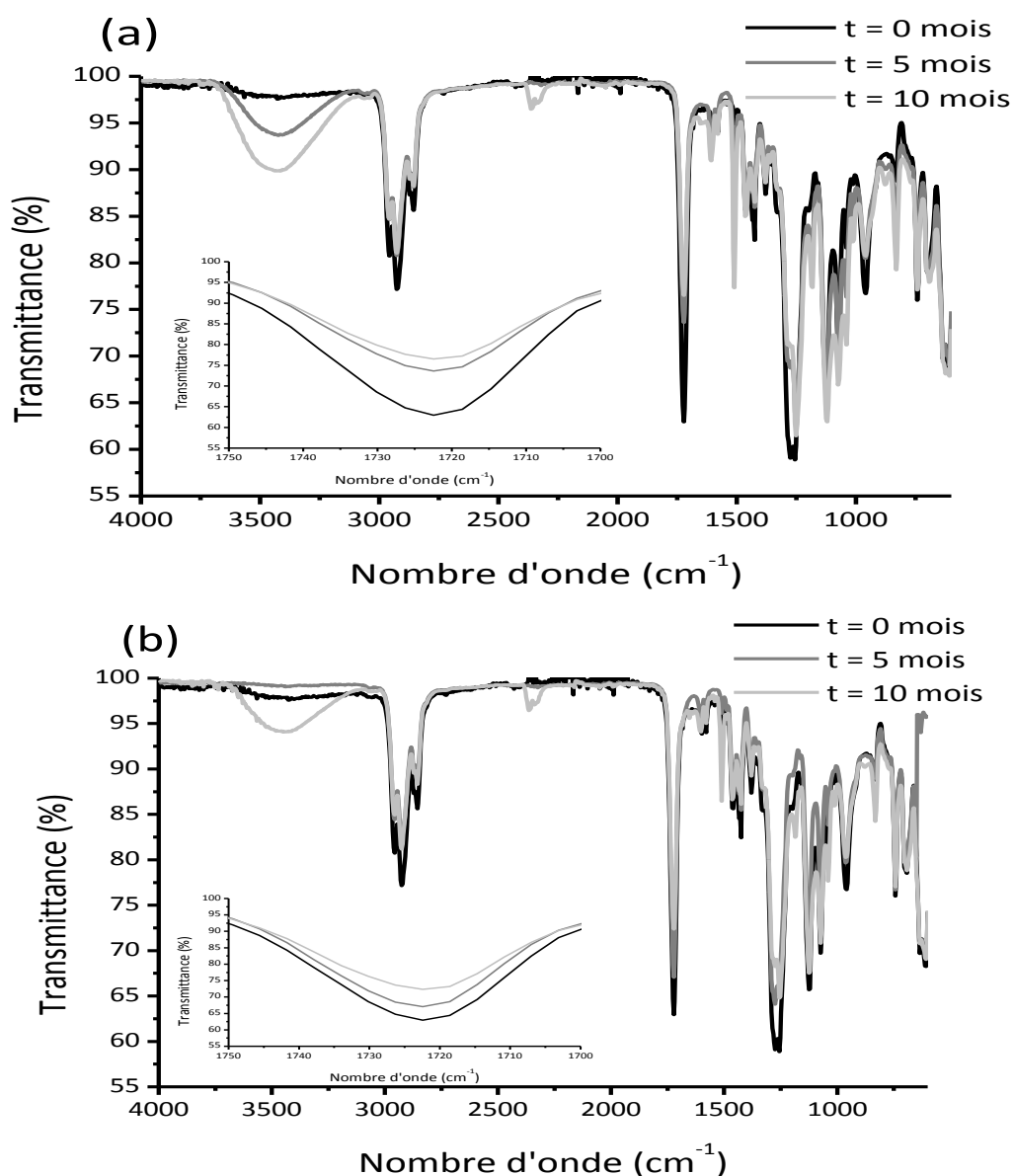
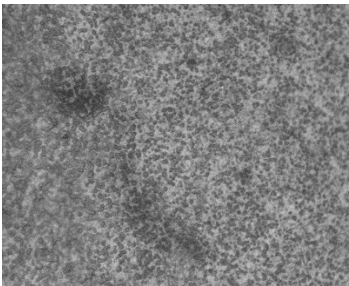
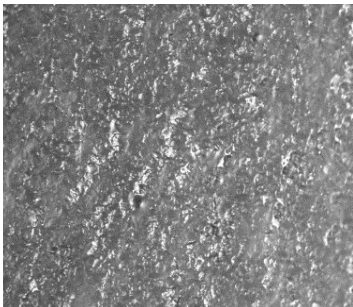


Figure 79 : ATR-IRTF du PVC modèle de référence (a) et du PVC modèle vieilli au contact de papier de soie (b). La bande carbonyle du plastifiant est présentée en insert.

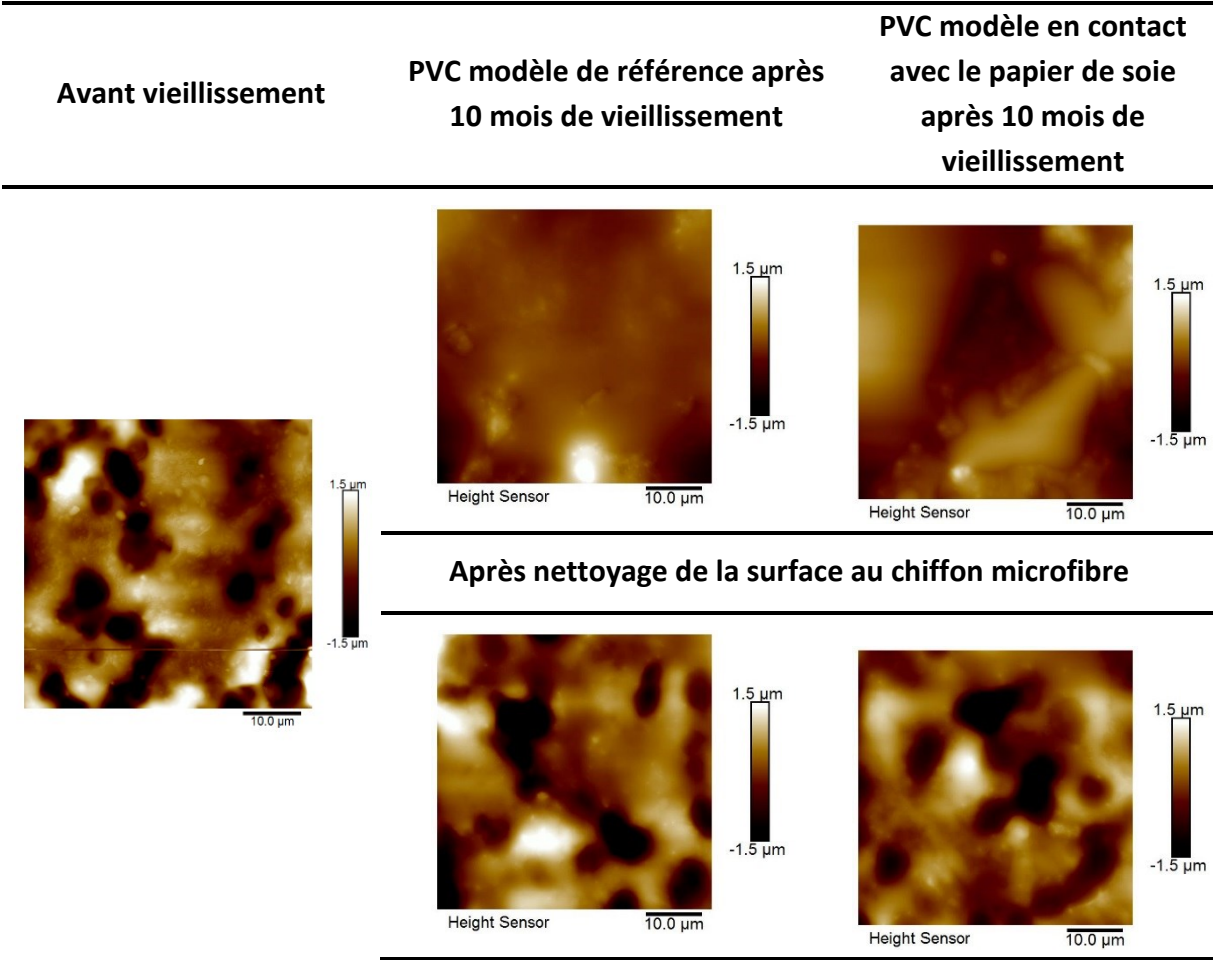
Parallèlement, l'analyse par microscopie optique de la surface des PVC modèles vieillis ou non en contact avec le papier de soie montre, comme attendu, l'absence de dendrites puisque ces PVC ne contiennent pas de caséine. La microscopie optique révèle cependant dans les deux cas une modification de l'aspect de la surface (Tableau 21).

Tableau 21 : Images de microscopie optique (870 μ m x 660 μ m) du PVC modèle avant et après 8 mois de vieillissement en l'absence et au contact de papier de soie

Avant vieillissement	PVC modèle de référence après 8 mois de vieillissement	PVC modèle en contact avec le papier de soie après 8 mois de vieillissement
		

Cette observation a été complétée par une caractérisation à plus petite échelle par microscopie AFM. Les images présentées en Tableau 22 après 10 mois de vieillissement montrent une modification importante de la topographie ; les reliefs ne sont plus détectés laissant penser qu'une couche d'additif recouvre la surface. Pour confirmer cette hypothèse, un nettoyage au chiffon microfibre a alors été effectué. Que ce soit pour la référence ou le PVC vieilli au contact du papier de soie, ce nettoyage permet de recouvrer l'apparence initiale de la surface, confirmant la migration d'un additif vers la surface. Les exsudats observés peuvent expliquer le caractère collant des PVC à ce stade de vieillissement.

Tableau 22 : Images AFM du PVC modèle de référence et en contact avec le papier de soie avant et après 10 mois de vieillissement, puis après nettoyage au chiffon microfibre



Parallèlement, l'analyse par ATR-IRTF a été réalisée avant et après re-nettoyage au chiffon microfibre de la surface des PVC modèles vieillis pendant 9 mois au contact de papier de soie (Figure 80). Les spectres obtenus montrent une diminution de la bande caractéristique de l'huile de soja époxydée à 3434cm^{-1} . La migration de cette huile, dès 5 mois de vieillissement, apparaît au même moment que le caractère collant des PVC modèles, conduisant à penser que cet additif migre puis forme à la surface des PVC un film les rendant collants.

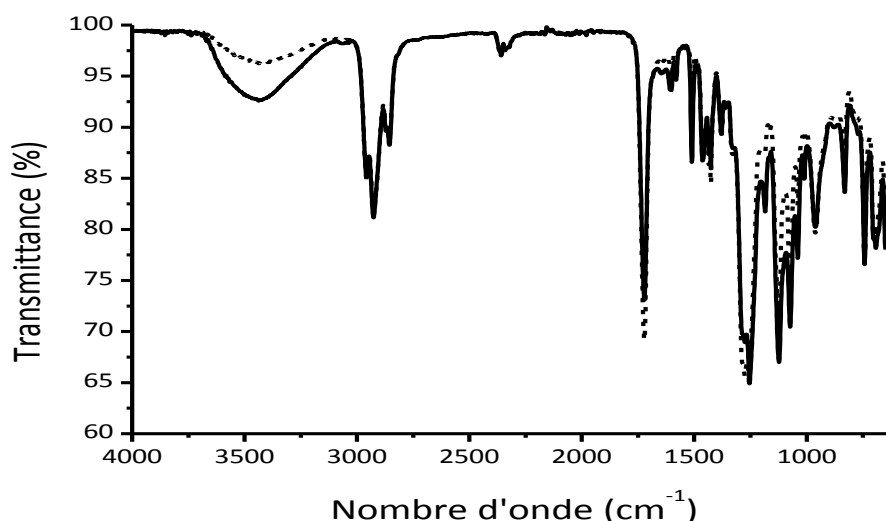


Figure 80 : Spectre ATR-IRTF du PVC modèle vieilli 9 mois au contact de papier de soie (trait plein) et après re-nettoyage au chiffon microfibre (trait pointillé)

L'analyse de la matrice a également été réalisée par infrarouge en transmission après 9 mois de vieillissement (Annexe 6). Cependant la bande à 3434cm^{-1} caractéristique de l'HSE est d'intensité très faible et aucune modification significative n'a été détectée, ni après nettoyage de la couche superficielle en surface.

Enfin, lorsque le PVC modèle vieillit en l'absence de matériau de contact, des microgouttelettes sont détectées par endroits sur la surface à partir de 3 mois de vieillissement. Leur taille est de plus en plus importante tout au long du vieillissement (Figure 81).

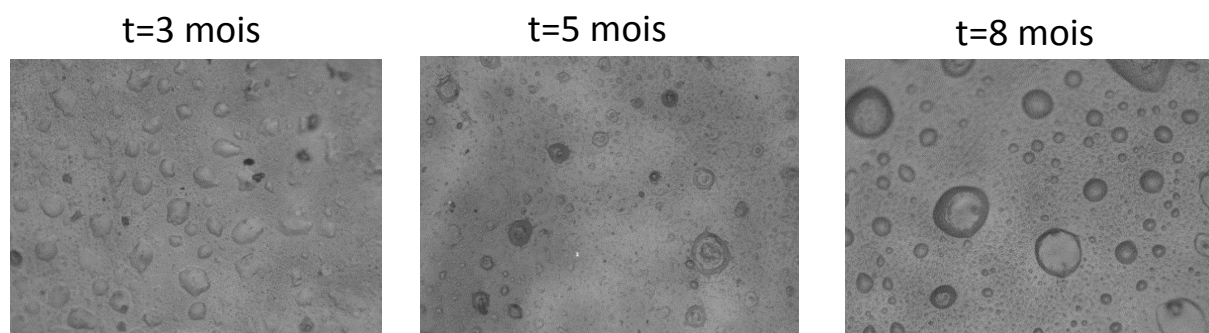


Figure 81 : Images de microscopie optique ($870\mu\text{m} \times 660\mu\text{m}$) du PVC modèle vieilli sans matériau de contact pour différents temps de vieillissement

Elles sont suffisamment volumineuses à partir de 8 mois de vieillissement pour être visibles à l'œil nu. Cela correspond à l'aspect de certains objets de musée présentant un phénomène d'exsudation au cours de leur vieillissement naturel (Figure 82). Ce phénomène n'a pas été observé au contact du papier de soie sur l'échelle de temps étudiée. Ces

gouttelettes sont également constituées d'HSE comme le montrent les spectres ATR-IRTF obtenus après re-nettoyage de la surface (Figure 80). Seule la bande associée à l'HSE est en effet modifiée.



Figure 82 : PVC modèle vieilli en l'absence de matériau de contact en boîte de Petri fermée pendant 10 mois

2.3) Comparaison des deux PVC

La comparaison du comportement au cours du temps des deux matériaux PVC, Ve et le PVC modèle, montre tout d'abord que la coloration ainsi que la perte de plastifiant sont plus lentes dans le cas des PVC modèles. Ainsi, le PVC modèle se dégrade plus lentement que le film Ve, naturellement vieilli en musée. Ceci rappelle donc bien la spécificité de chaque matériau, et l'influence de la composition et du stade de vieillissement naturel d'un PVC sur son comportement au cours du temps. En revanche, pour les deux PVC étudiés, la présence du papier de soie n'a pas d'effet significatif sur l'évolution de couleur et la perte de plastifiant.

Pour chaque PVC et qu'il soit ou non en contact avec le papier de soie, la migration d'un additif, la caséine dans le cas de Ve et l'huile de soja époxydée (HSE) dans le cas du PVC modèle, est observée durant le vieillissement. Ces additifs restent sur la surface du PVC sous forme de dendrites pour la caséine ou d'un film rendant le PVC modèle collant pour l'HSE. Dans le cas de Ve, les mêmes observations sont faites en présence ou non du papier de soie. En revanche, dans le cas du PVC modèle, la présence du papier de soie retarde l'apparition de l'HSE en surface. En effet, pour la référence, des microgouttelettes de HSE sont observées, ce qui n'est pas le cas pour le PVC modèle vieilli en contact avec le papier de soie. Un nettoyage au chiffon microfibre de la surface de Ve ou du PVC modèle permet cependant d'éliminer presque totalement la couche d'additif quel que soit le PVC étudié. Contrairement à ces additifs, les plastifiants (DOP et DEHZ pour Ve, DINP pour le PVC modèle) semblent quant à eux s'évaporer ; en effet, bien qu'une perte de plastifiant soit détectée, leur taux au voisinage

de la surface du PVC évalué par ATR-IRTF décroît. Ces plastifiants ne sont pas retrouvés sur le papier de soie qui n'adhère pas au PVC lors du vieillissement et sont donc probablement présents dans l'air au sein de la boîte de Petri ou dans l'enceinte, la boîte n'étant pas fermée hermétiquement.

3) Influence du LDPE lors du vieillissement des PVC

Les films de PVC, Ve dans un premier temps et les PVC modèles dans un deuxième temps, vieillis au contact de LDPE ont été analysés au cours du vieillissement artificiel afin d'évaluer les possibles modifications de surface et/ou de la matrice des PVC mais également la migration d'additif.

3.1) Films Ve

L'étude de la migration des plastifiants DOP et DEHZ a été réalisée en commençant par le suivi de la perte de masse. Celle-ci a été comparée à celle d'un film Ve vieilli en l'absence de matériau de contact. Ainsi, lors du premier mois de vieillissement, la perte de masse du film Ve vieilli en contact avec le LDPE atteint près de 2% alors qu'elle est presque nulle pour la référence. Par la suite, la vitesse de perte de masse est similaire pour les deux types de conditionnement (Figure 83a).

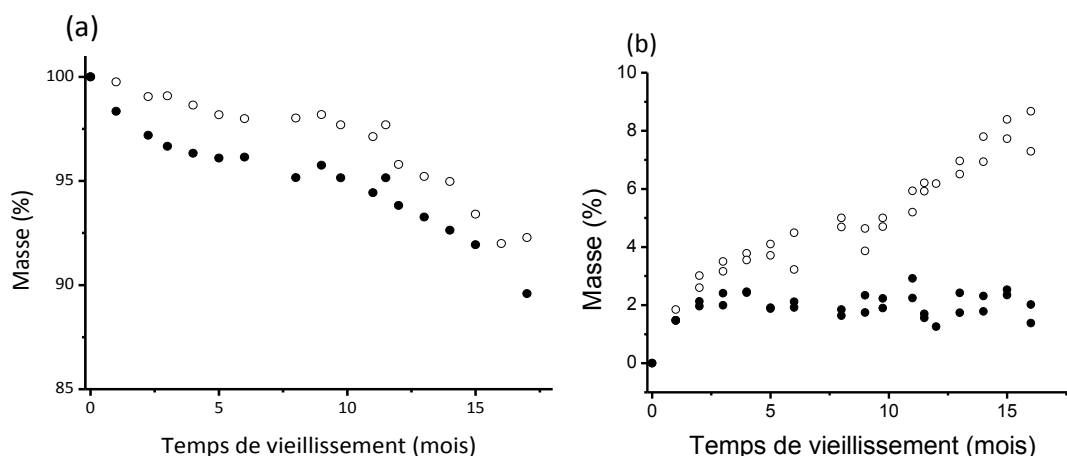


Figure 83 : (a) Evolution de la masse de Ve vieilli au contact de LDPE (●) et de la référence (○) et (b) prise en masse du LDPE (●) avec la perte de masse de Ve (○).

Cette évolution est corrélée à la perte de plastifiant obtenue par analyse TGA (Figure 84a). L'évolution de la quantité de plastifiant du PVC en contact avec le LDPE est très similaire à celle obtenue pour la référence. Le taux de plastifiant varie de 25% à environ 18% en 17 mois. Parallèlement, la température de relaxation mécanique augmente jusqu'à 64°C après 17 mois.

de vieillissement, soit une valeur similaire à la référence (61°C). Par analyse infrarouge en transmission, le suivi de la bande à 3437cm^{-1} associée à la vibration de la fonction carbonyle des plastifiants indique également une perte de plastifiant similaire entre la référence et le PVC en contact avec le LDPE (Figure 84b).

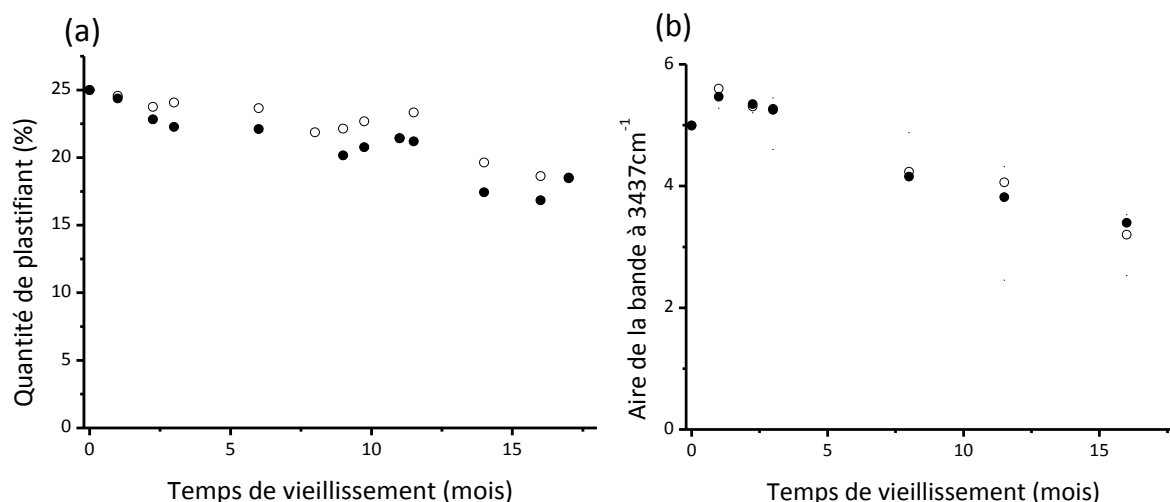


Figure 84 : (a) Evolution au cours du vieillissement de la quantité de plastifiant par TGA et (b) évolution de l'intensité de la bande à 3437cm^{-1} par analyse infrarouge en transmission de la référence de Ve (○) et de Ve en contact avec le LDPE (●)

En parallèle, une augmentation de la masse du matériau de contact LDPE d'environ 2% est observée au cours du premier mois de vieillissement artificiel (Figure 83b), ce qui correspond à la masse perdue par Ve dans cet intervalle de temps. Aucune évolution n'est observée par la suite.

Afin de comprendre l'origine de l'augmentation de la masse du LDPE au cours du vieillissement, l'analyse de la surface du LDPE a été réalisée par ATR-IRTF. Les deux faces ont été analysées : la face en contact avec le PVC (Figure 85a) et la face extérieure (Figure 85b). Sur la face du LDPE en contact avec Ve, de nouvelles bandes d'absorption apparaissent à 1730 , 1267 , 1119 et 1070cm^{-1} dès le début du vieillissement et leur intensité n'évolue que très peu par la suite (Figure 85a). Ces bandes sont caractéristiques respectivement de la fonction carbonyle des plastifiants (1730cm^{-1}) et de leurs fonctions ester (1267 , 1119 , 1070cm^{-1}). L'apparition des bandes caractéristiques de la caséine est également observée sur cette face du LDPE, à 3303cm^{-1} (élongation de la liaison N-H), 1636cm^{-1} (déformation de la liaison N-H) et 1565cm^{-1} (fonction carbonyle de l'amide). La présence de ces bandes d'absorption au cours du vieillissement confirme la migration des plastifiants et de la caséine du PVC vers le LDPE.

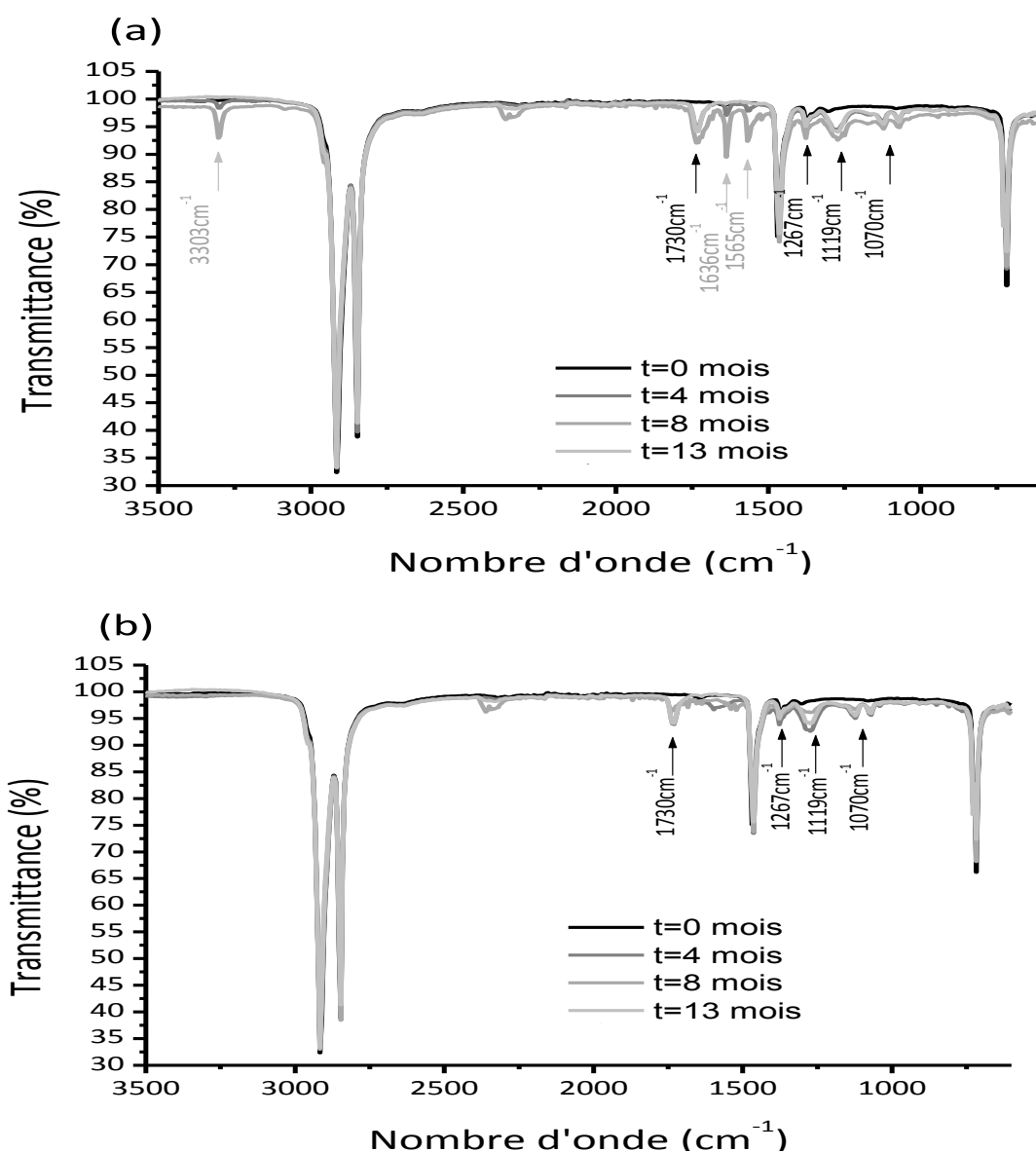


Figure 85 : Spectres ATR-IRTF du LDPE vieilli en contact avec Ve, avec le suivi au cours du vieillissement de la face en contact avec le PVC (a) et de la face extérieure (b)

L'analyse ATR-IRTF de la face extérieure du LDPE, qui n'est pas en contact avec le PVC, présente également les bandes d'absorption caractéristiques des plastifiants, mais pas celles associées à la caséine (Figure 85b). Ceci signifie que les plastifiants ont migré à travers le LDPE, contrairement à la caséine qui reste sur la surface en contact avec Ve.

Lors des premières observations et des analyses colorimétriques, des zones brunes sont apparues sur les films Ve après 3 mois de vieillissement au contact de LDPE. Ces zones brunes correspondent à des endroits où le LDPE s'est collé au PVC. A l'inverse, lorsque des poches d'air se forment entre le LDPE et le PVC, seul un jaunissement est observé. Les deux zones ont alors été étudiées par microscopie et par analyses infrarouge.

La microscopie optique révèle que la zone jaune présente des dendrites en surface (Figure 86a), indiquant un comportement similaire au vieillissement de la référence, tandis que sur la zone brune, les dendrites sont recouvertes d'un film qui semble être composé de microgouttelettes (Figure 86b). L'image AFM obtenue sur la zone jaune est présentée Figure 86c et le spectre ATR-IRTF correspondant Figure 86d. Il est à noter que les images AFM de la zone brune n'ont pu être réalisées en raison de son caractère collant. En effet, la présence du LDPE en contact direct avec le PVC au niveau des zones brunes peut ainsi avoir limité l'évaporation des plastifiants et favorisé une légère exsudation. Celle-ci est cependant limitée car aucune différence significative entre les deux zones n'est observée par analyse ATR-IRTF. En particulier, l'intensité de la bande associée à la fonction carbonyle des plastifiants n'augmente pas. Peu de plastifiant est donc présent en surface.

Le spectre ATR-IRTF montre également l'apparition des trois bandes d'absorption caractéristiques de la caséine quelle que soit la zone étudiée.

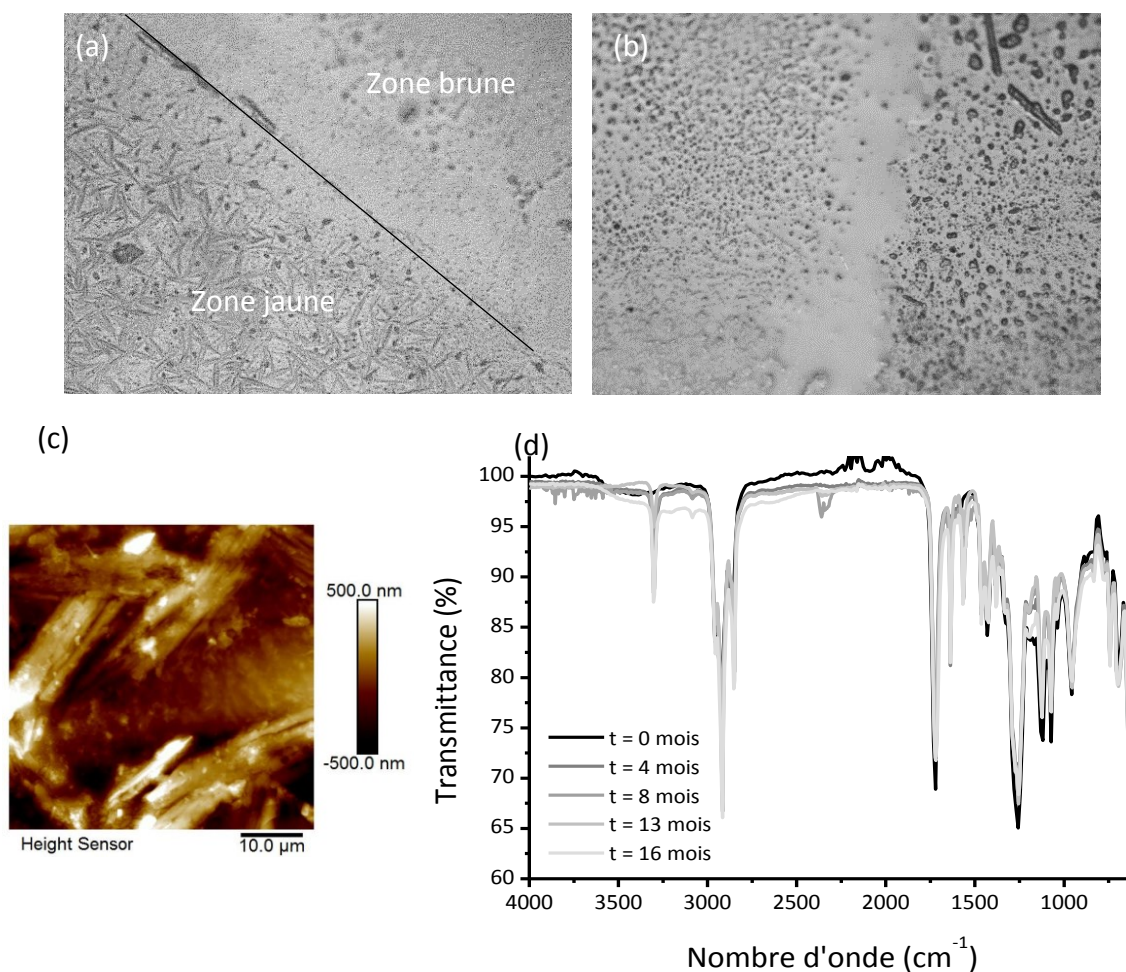


Figure 86 : Images de microscopie optique (870μm x 660μm) de Ve vieilli 16 mois en contact avec le LDPE (a) sur la limite zone jaune (dendrites) / zone brune symbolisée par la ligne noire et (b) sur la zone brune, image AFM (50μm x 50μm) de Ve vieilli 14 mois en contact avec le LDPE sur la zone jaune (c) et spectre ATR-IRTF de Ve au cours du vieillissement en contact avec le LDPE (d).

3.2) PVC modèles

Concernant les échantillons de PVC modèle vieillis au contact de LDPE, la perte de masse et la quantité de plastifiant sont présentées en Figure 87.

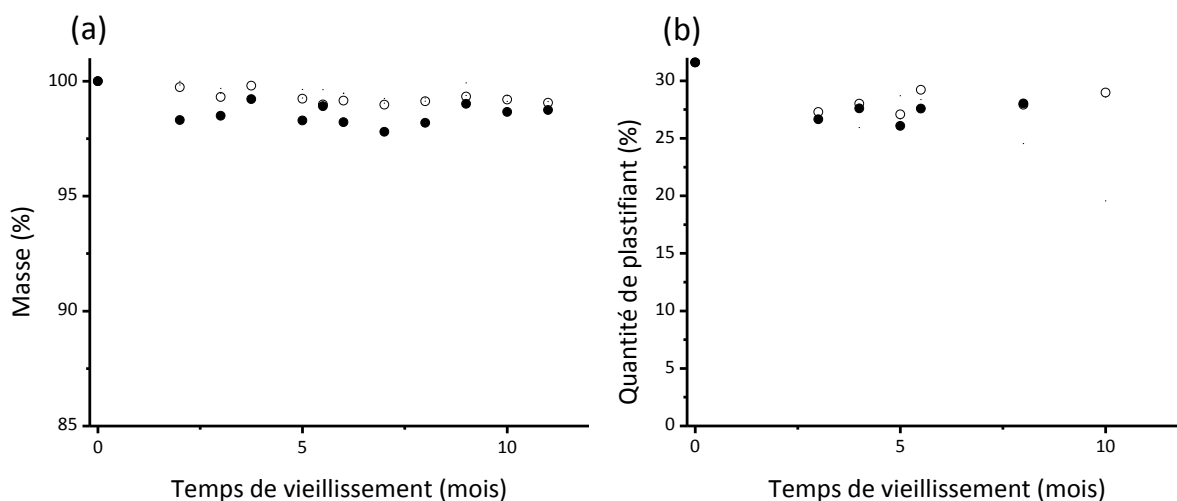


Figure 87 : Evolution de la masse (a) et de la quantité de plastifiant (b) du PVC modèle vieilli en l'absence de matériau de contact (O) et vieilli au contact de LDPE (●).

La perte de masse reste négligeable, d'environ 1% après 11 mois de vieillissement, et la perte de plastifiant est d'environ 2%, ce qui correspond aux valeurs obtenues pour la référence.

Malgré cette faible perte de plastifiant, une diminution de l'intensité de la bande caractéristique de la fonction carbonyle du DINP est observée par analyse ATR-IRTF du PVC modèle vieilli en contact avec le LDPE (Figure 88). Une augmentation de l'aire de la bande caractéristique de l'huile de soja époxydée à 3434cm^{-1} , initialement présente uniquement dans la matrice PVC et non au voisinage de la surface, est également détectée. L'analyse de la matrice du PVC par IRTF en transmission ne montre, elle, aucune évolution significative de l'aire de cette bande (Annexe 6).

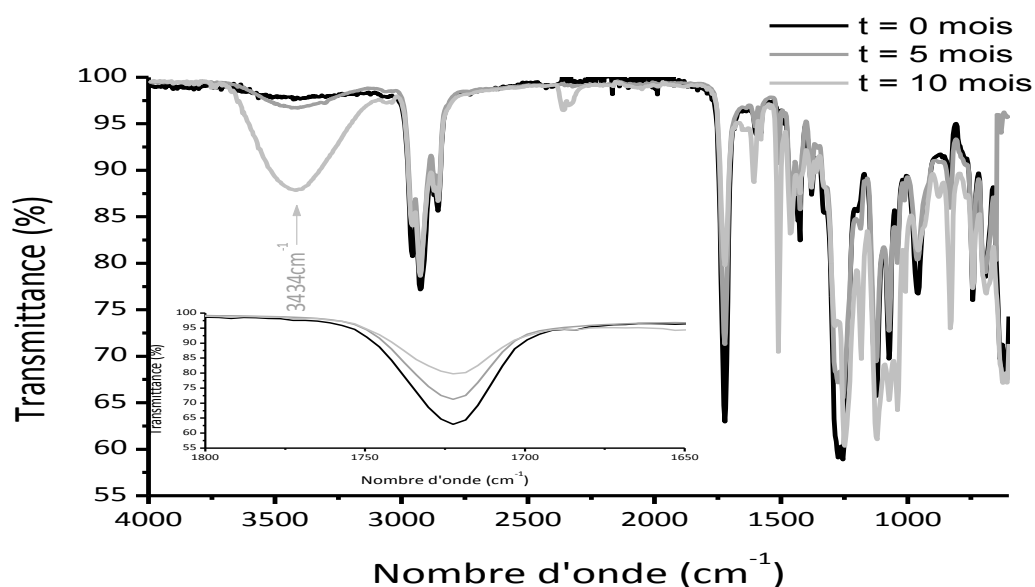


Figure 88 : Spectre ATR-IRTF du PVC modèle vieilli en contact avec le LDPE au cours du temps avec l'évolution de la bande à 1722cm^{-1} en insert.

Afin de compléter ces observations, l'analyse ATR-IRTF de chaque face du LDPE a été réalisée (Figure 89). Ainsi, les bandes d'absorption caractéristiques du DINP apparaissent sur la face du LDPE en contact avec le PVC comme sur la face extérieure. La bande caractéristique de l'HSE est également détectée à 3434cm^{-1} sur les deux faces. Ces deux additifs migrent donc du PVC vers le LDPE, puis traversent ce dernier.

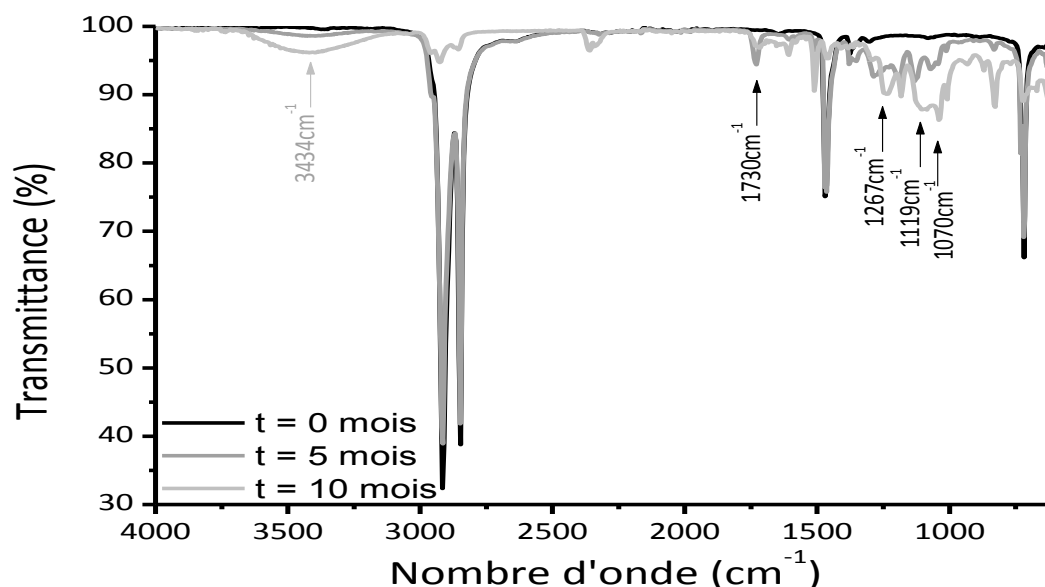


Figure 89 : Spectres ATR-IRTF du LDPE vieilli en contact avec le PVC modèle (face en contact avec le PVC)

La surface des PVC modèles lors du vieillissement devient collante à partir de 5 mois de vieillissement, stade à partir duquel l'HSE est également détectée par spectroscopie ATR-IRTF. Elle a alors été analysée par microscopie optique (Figure 90).

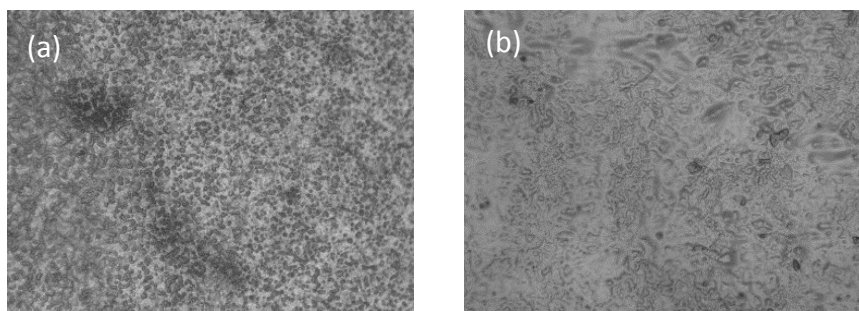


Figure 90 : Images en microscopie optique (870µm x 660µm) du PVC modèle (a) non vieilli et (b) après 8 mois de vieillissement en contact avec le LDPE

Ainsi, la présence de LDPE entraîne également l'apparition d'une couche superficielle observée par AFM (Figure 91). Celle-ci peut être éliminée par un nettoyage au chiffon microfibre. L'analyse ATR-IRTF permet de constater une diminution de la bande caractéristique de l'HSE après ce nettoyage (Figure 92).

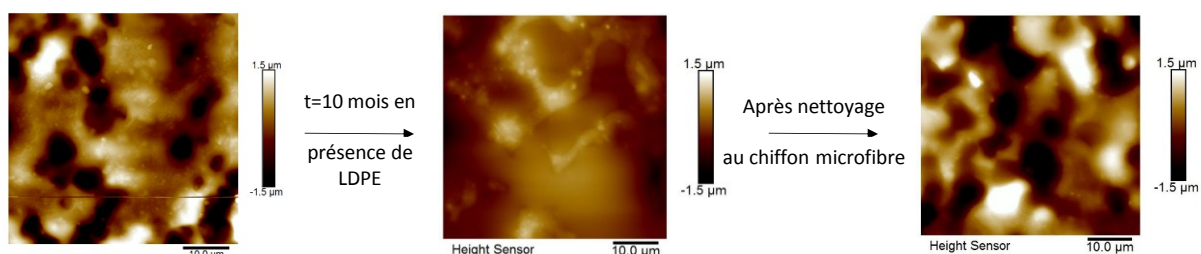


Figure 91 : Images AFM du PVC modèle vieilli 10 mois au contact de LDPE puis nettoyé au chiffon microfibre

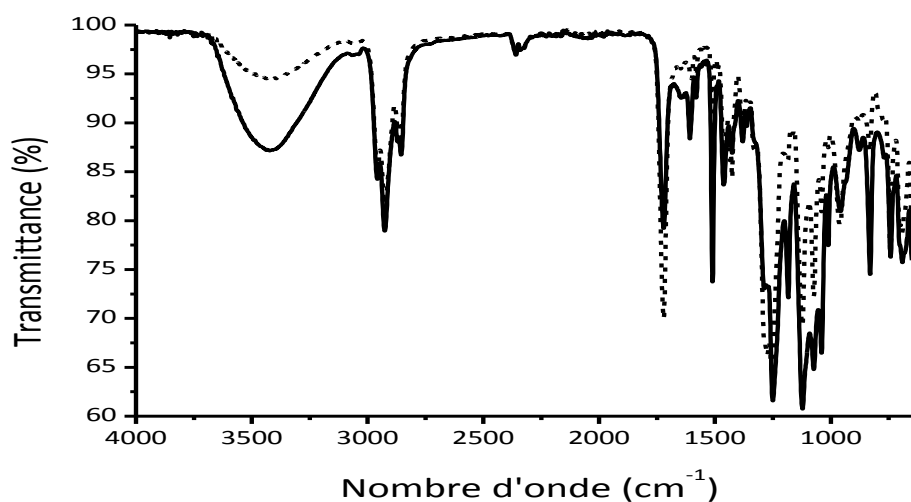


Figure 92 : Spectre ATR-IRTF du PVC modèle vieilli 9 mois (trait plein) et nettoyé au chiffon microfibre (trait pointillé)

3.3) Comparaison des deux PVC

Dès le début du vieillissement, le LDPE est collé par endroit par interaction électrostatique aux deux types de PVC étudiés et des bulles d'air sont piégées. Alors que l'évolution de coloration du PVC modèle en contact avec le LDPE est similaire à la référence, celle des films

Ve est plus rapide en présence de LDPE, avec l'apparition de taches brunes dès 3 mois de vieillissement. La perte de plastifiant est similaire à la référence pour les deux PVC, atteignant environ 7% pour Ve, mais seulement 1% environ pour le PVC modèle. Quel que soit le PVC étudié, les plastifiants migrent vers le LDPE et le traversent. Dans le cas de Ve, les zones du matériau sur lesquelles le LDPE s'est collé révèlent même des microgouttelettes associées probablement aux plastifiants qui n'ont pas pu s'évaporer, et recouvrant les dendrites formées par la caséine. Les autres additifs présents, la caséine pour Ve et l'huile de soja époxydée pour le PVC modèle, s'accumulent sur la surface des PVC et sont également retrouvés en surface du LDPE. Seule la caséine ne traverse pas le LDPE.

La présence du LDPE ne modifie pas la vitesse de migration des plastifiants. Cependant, sa présence empêche leur évaporation, ce qui altère la surface du PVC et accélère sa coloration. Néanmoins cet effet de l'accumulation de plastifiant en surface sur la coloration du PVC n'a pu être expliqué, aucune différence n'étant mise en évidence lors des analyses IRTF. Par comparaison avec l'évolution de Ve, la faible coloration des PVC modèles pourrait être liée à la perte de plastifiant trop faible à ce stade de vieillissement pour qu'il s'accumule entre le LDPE et le PVC et dégrade la surface de ce dernier.

4) Effet du PET sur le vieillissement des PVC

Finalement, les PVC vieillis au contact de PET ont été analysés, d'abord en évaluant la perte de plastifiant, puis par analyses infrarouge et microscopie. Les deux PVC ont de nouveau été étudiés séparément.

4.1) Film Ve

A partir de 8 mois, il est difficile de séparer le film Ve et le PET sans les endommager. Il est en effet nécessaire de gratter le film Ve à l'aide d'une spatule afin de décoller le PET. A partir de ce stade de vieillissement, la perte de masse de Ve ne peut plus être quantifiée car la surface du PVC est détériorée (Figure 94a). Le suivi de la perte de plastifiant a donc été uniquement effectué par analyse TGA (Figure 93b).

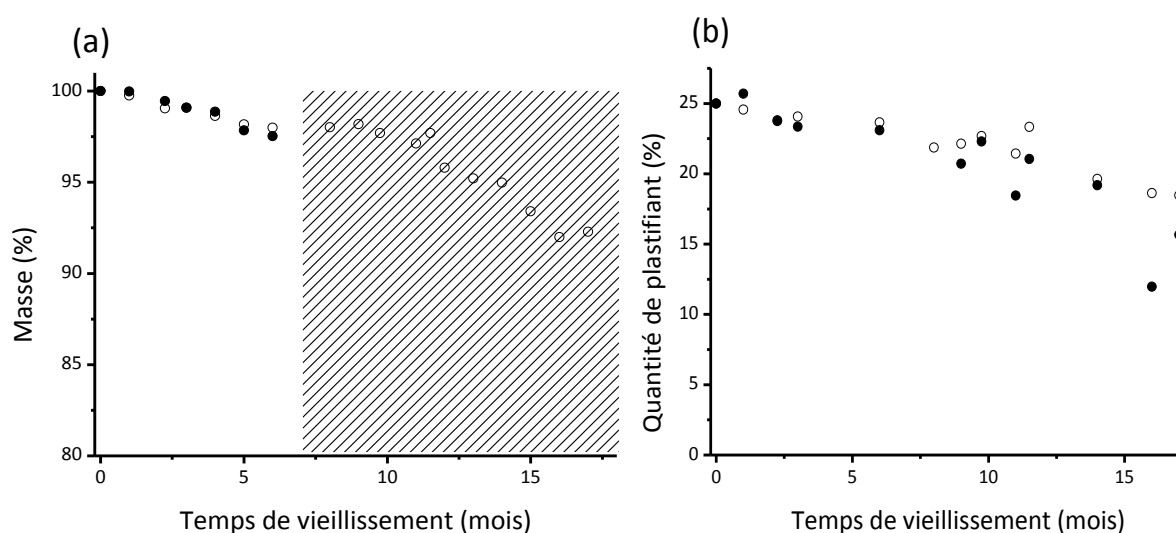


Figure 93 : (a) Perte de masse et (b) perte de plastifiant par analyse TGA de Ve vieilli seul (○) et en contact avec le PET (●)

Ainsi, la perte de plastifiants est similaire que Ve soit vieilli au contact de PET ou non, atteignant environ 9% en 17 mois. De plus, la température de relaxation atteint 63°C après 17 mois de vieillissement, ce qui est similaire à la référence.

Lors du vieillissement de Ve au contact de PET, ce dernier, très électrostatique, se colle très rapidement au PVC. Le brunissement de Ve débute alors dès 2 mois de vieillissement. Comme dans le cas du vieillissement au contact du LDPE, les zones jaunes correspondent aux parties du PVC qui ne sont pas en contact direct avec le PET et où des bulles d'air se sont formées. De plus, des résidus de PET subsistant parfois sur la surface, certaines analyses de surface comme l'AFM n'ont pas pu être réalisées. La microscopie optique, réalisée sur des zones moins altérées, permet tout de même d'observer de légères différences entre les zones jaunes et les zones brunes (Figure 94a). Sur les zones brunes, un film masquant les dendrites semble recouvrir la surface ; il pourrait être lié à la migration de plastifiant, et donc à un phénomène d'exsudation comme observé sur certains objets du patrimoine ainsi qu'en présence de LDPE.

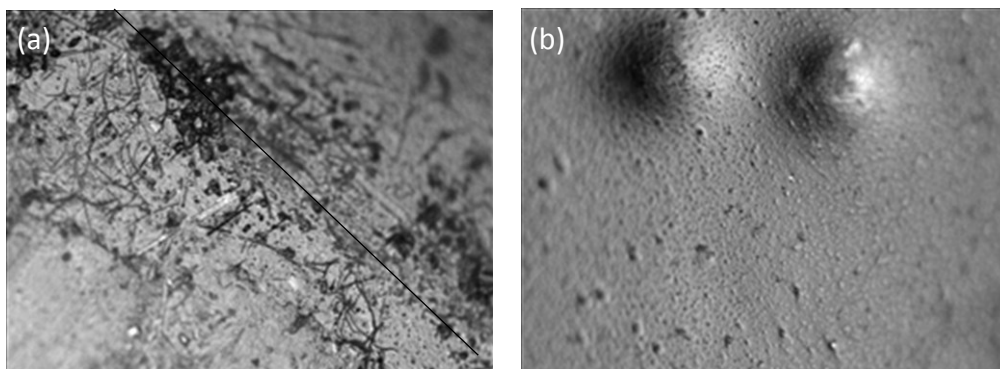


Figure 94 : Images en microscopie optique de Ve vieilli 14 mois en contact avec le PET avec la limite zone brune/zone jaune (limite mise en évidence par une ligne noire) (a) et de la zone brune (b)

La Figure 95 présente le spectre obtenu par ATR-IRTF au cours du vieillissement de Ve au contact de PET. La migration de la caséine est observée, avec l'apparition des bandes à 3303, 1636 et 1565 cm^{-1} . De plus, dès 8 mois de vieillissement, l'apparition en surface de nouvelles bandes d'absorption est également détectée par ATR-IRTF, essentiellement à 2522, 2650 et 3078 cm^{-1} .

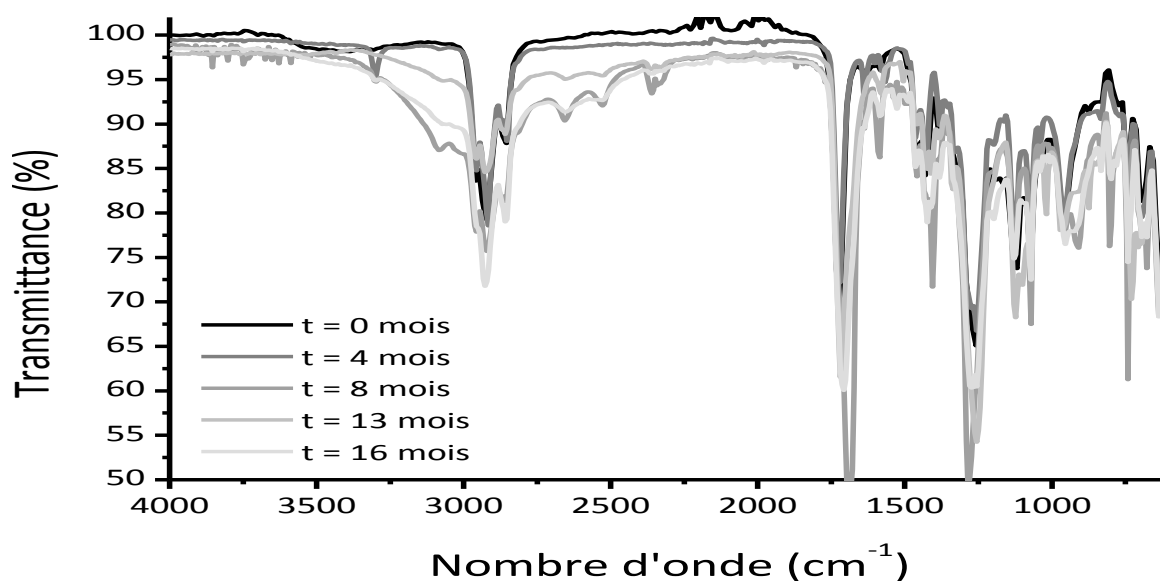


Figure 95 : Spectre ATR-IRTF de Ve au cours du vieillissement en contact avec le PET

Plusieurs hypothèses peuvent être émises comme la formation de produits de dégradation du PET, de la matrice PVC ou des plastifiants. Les caractérisations antérieures montrent que ces bandes ne sont pas caractéristiques des produits de dégradation du PVC. La dégradation des plastifiants ou celle du matériau de contact sont donc à privilégier. Afin d'identifier ces bandes, plusieurs produits de référence ont été analysés par ATR-IRTF, dont l'acide phtalique, produit de dégradation des phtalates, et l'acide téréphtalique, produit de dégradation majoritaire du PET¹¹⁷ (Figure 96a).

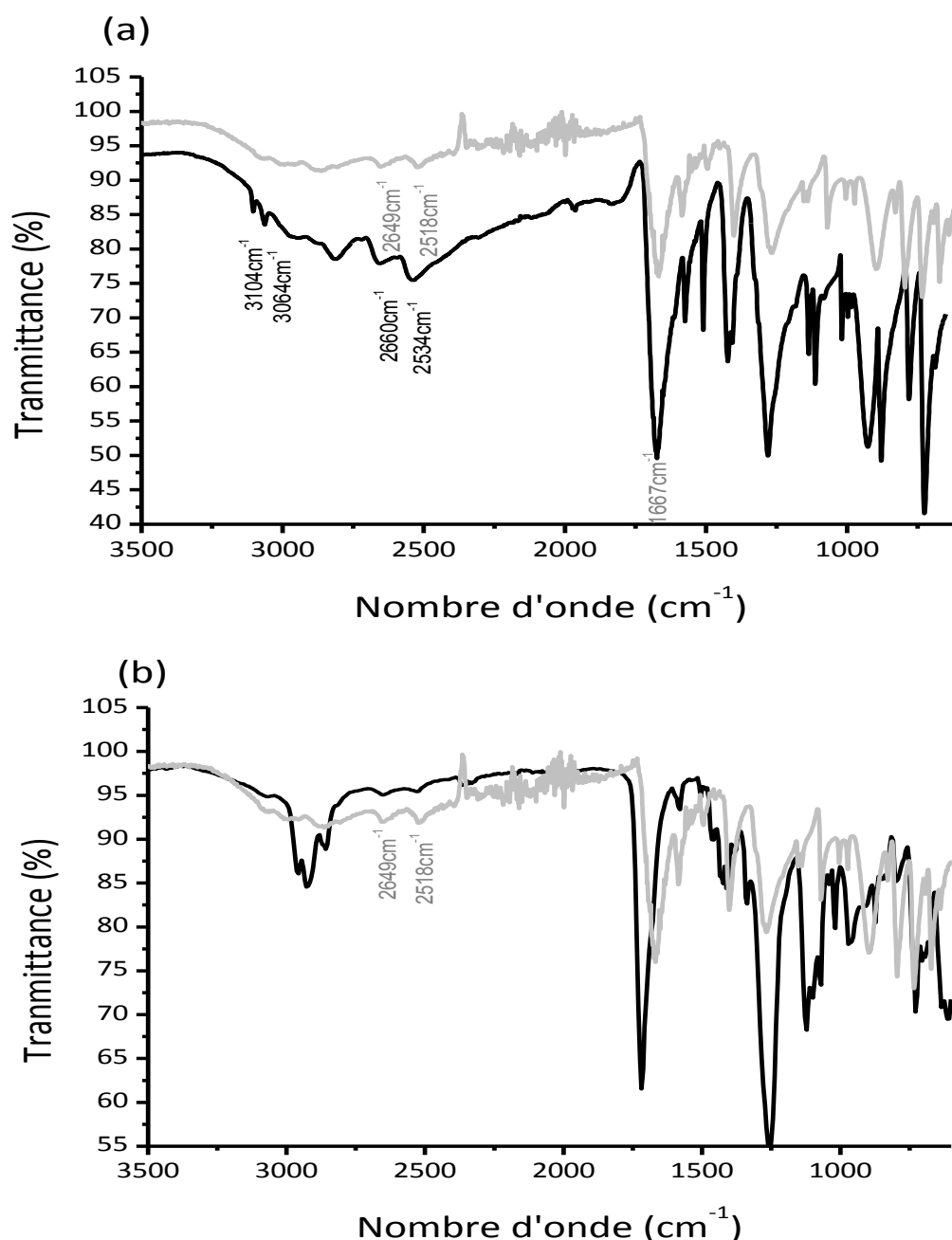


Figure 96 : Spectres ATR-IRTF de l'acide phtalique (gris) comparé avec (a) de l'acide téréphtalique (noir) et (b) Ve vieilli 13 mois au contact de PET (noir)

L'acide phtalique présente des bandes d'absorption à 2518, 2649 et 3075 cm⁻¹ associées aux vibrations des fonctions hydroxyle et aux vibrations de valence du groupement aromatique¹¹⁸, tandis que l'acide téréphtalique présente des bandes d'absorption associées aux mêmes vibrations à 2534 et 2660 cm⁻¹, ainsi que deux plus fines à 3064 et 3104 cm⁻¹ (Figure 96a). L'absence de ces deux dernières bandes sur le spectre ATR-IRTF de Ve vieilli au contact de PET permet de favoriser l'hypothèse de la présence d'acide phtalique (Figure 96b).

De plus, un décalage de la bande d'absorption de la bande carbonyle vers 1700cm^{-1} est observé, indiquant la présence à la fois des plastifiants dont la bande carbonyle est détectée à 1720cm^{-1} , et de l'acide phtalique pour lequel cette bande est détectée à 1667cm^{-1} .

Le nettoyage au chiffon microfibre de la surface a ensuite été réalisé. L'analyse ATR-IRTF permet d'observer une très légère diminution de l'intensité des bandes caractéristiques de l'acide phtalique (Figure 97). La majorité de l'acide doit donc être présent dans la matrice. Le spectre obtenu par IRTF en transmission de Ve vieilli 17 mois au contact de PET est fortement saturé entre 2000 et 3600cm^{-1} , cependant le massif caractéristique de l'acide phtalique est observé même après le nettoyage de la surface, ce qui confirme la présence d'acide au sein de la matrice du PVC (Annexe 6).

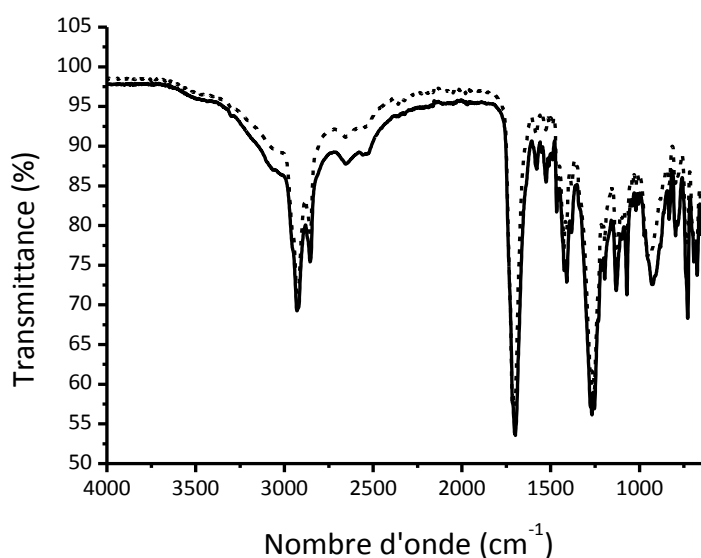


Figure 97 : Spectre ATR-IRTF de Ve vieilli en contact avec le PET pendant 17 mois (trait plein) puis re-nettoyé (trait pointillé)

Afin de confirmer la présence d'acide phtalique et de le quantifier, celui-ci a été extrait de 20mg de Ve vieilli 4, 8, 11 et 15 mois au contact de PET. Pour cela, le PVC a été placé sous agitation pendant une semaine dans 10mL d'acétone. L'analyse GCMS de la solution d'extraction permet d'identifier la présence d'acide phtalique mais en faible concentration. Des fragments caractéristiques de l'acide phtalique sont identifiés à m/z 76, m/z 104 et m/z 149, et observés à un temps de rétention de 10,21min sur les chromatogrammes mesurés à 8, 11 et 15 mois (Figure 98).

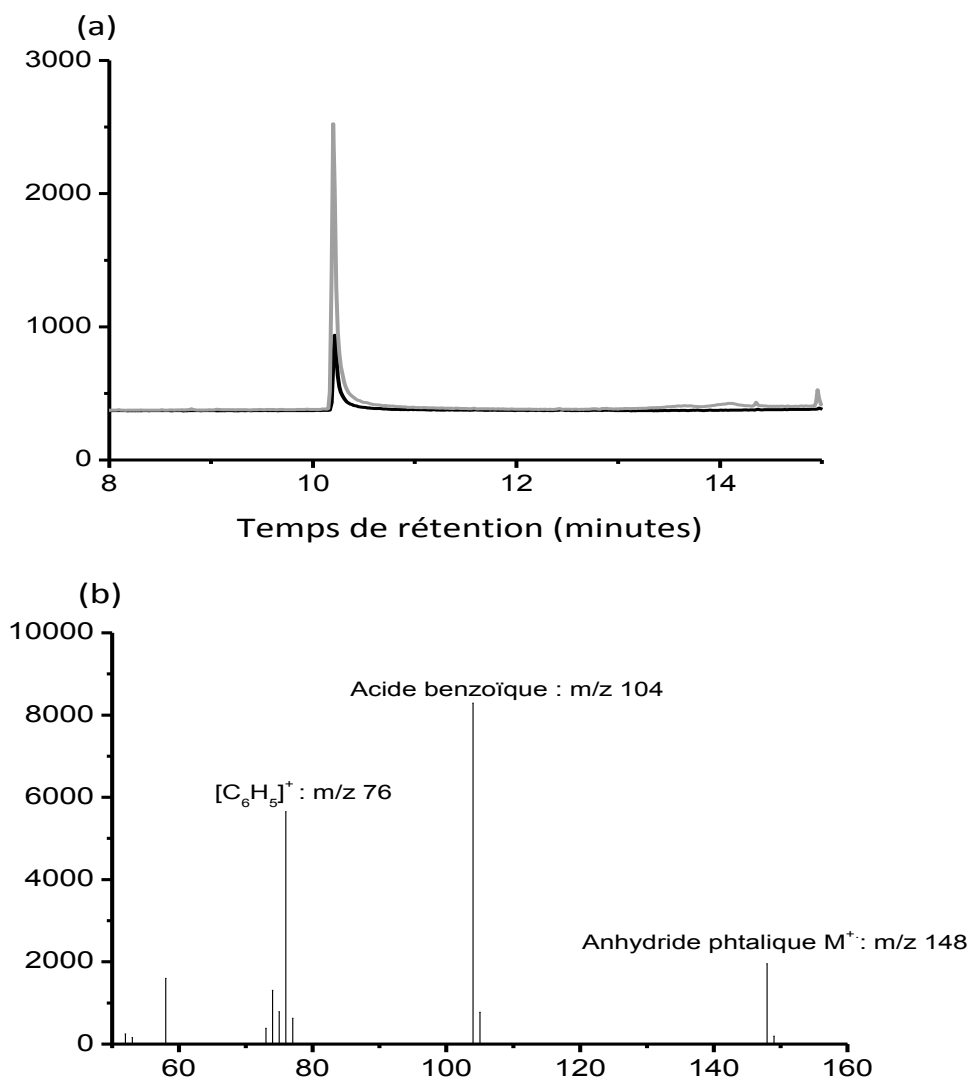


Figure 98 : (a) Chromatogramme de l'acide phtalique (noir) et de l'extrait de Ve vieilli 8 mois (gris) et (b) spectre de masse de l'acide phtalique

L'acide phtalique n'est pas détecté dans le film vieilli 4 mois, confirmant les analyses infrarouge qui indiquent son apparition à partir de 8 mois environ. La quantité d'acide phtalique détectée dans les 3 autres échantillons est très faible, inférieure à 1% de la masse totale de l'échantillon. Il n'est cependant pas exclu que tout l'acide phtalique formé n'ait pas été extrait. Il faut noter que la TGA utilisée pour mesurer la quantité globale de plastifiants ne permet pas de distinguer le DOP et l'acide phtalique car leurs températures de dégradation sont très proches. Cette technique ne peut donc pas être utilisée pour quantifier l'acide phtalique et confirmer ces résultats.

Plusieurs hypothèses peuvent être émises quant à l'origine de la formation d'acide phtalique au sein des films de PVC : la dégradation du plastifiant qui serait accélérée par la présence du PET ou bien la dégradation du PET.

En effet, à des températures supérieures à sa température de transition vitreuse ($\approx 75^\circ\text{C}$), l'hydrolyse ou l'oxydation du PET peut provoquer des scissions de chaînes¹¹⁹. Celles-ci vont générer de l'acide téréphthalique, dont l'absence a été démontrée précédemment. Cependant, le PET peut lui-même comporter une petite quantité d'unités d'acide phtalique, comme l'ont observé Holland et al.¹²⁰ lors de l'étude de différents PET commerciaux. Il est donc possible que l'acide phtalique provienne directement du PET. Il pourrait alors migrer au sein du PVC lors du vieillissement artificiel. Afin d'étayer l'une de ces hypothèses, plusieurs points ont été vérifiés.

Dans un premier temps, la surface du PET en contact avec le film Ve a été analysée par ATR-IRTF lors du vieillissement (Figure 99). Aucune dégradation n'est détectée par cette méthode, et l'acide phtalique n'est pas observé sur le PET au cours du vieillissement.

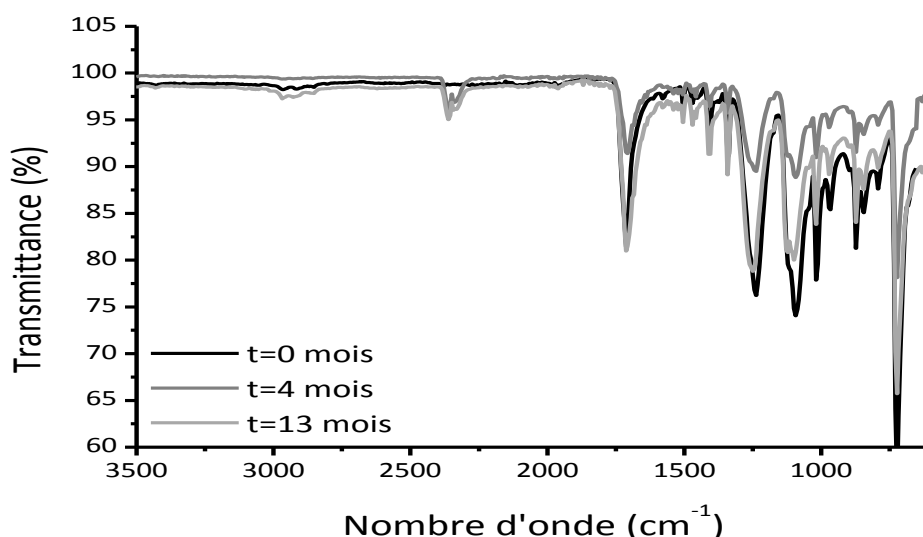


Figure 99 : Spectre ATR-IRTF du PET vieilli au contact de Ve

Les mêmes observations sont faites lors de l'analyse de la matrice du PET par spectroscopie infrarouge en transmission (Figure 100).

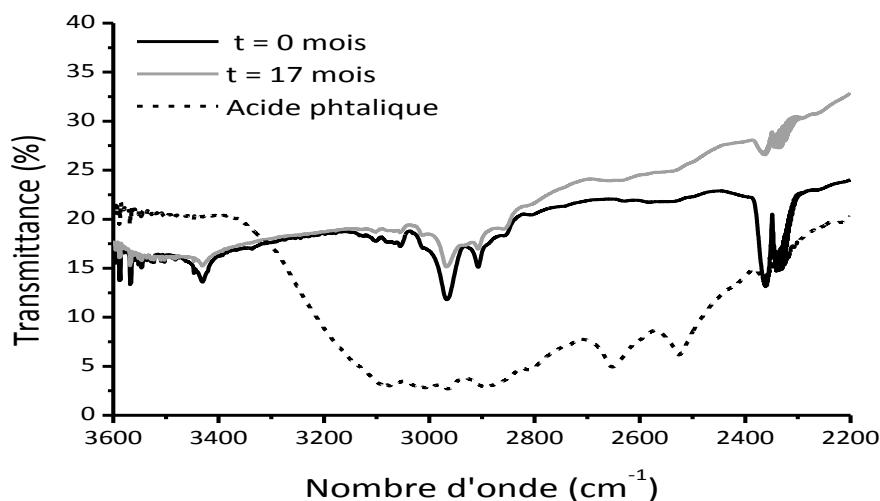


Figure 100: IRTF en transmission du PET vieilli en contact avec Ve avec l'acide phtalique en pointillé

Pour compléter l'étude, un film de PET a été soumis à un vieillissement artificiel dans les mêmes conditions puis analysé après 10 mois de vieillissement. Le spectre ATR-IRTF ne montre aucune modification chimique du film de PET au cours du temps (Figure 101). L'apparition d'acide phtalique ne semble donc pas être liée à la dégradation du PET.

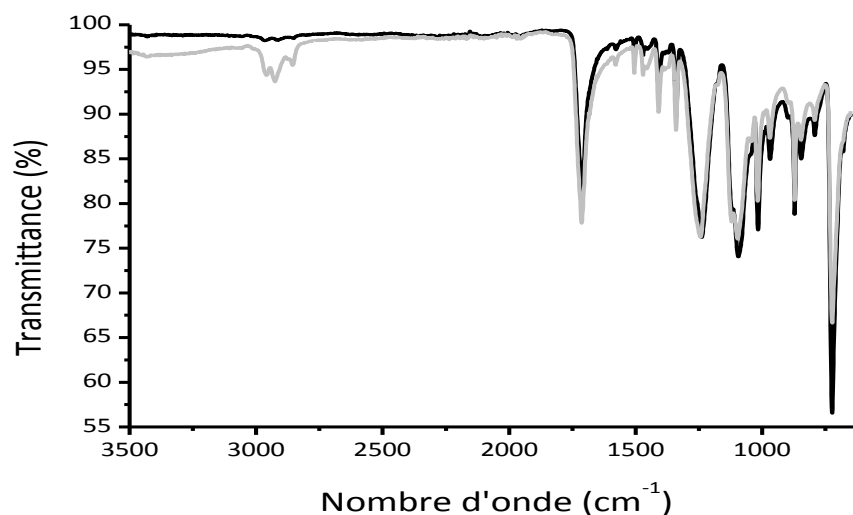


Figure 101 : Spectre ATR-IRTF du PET avant vieillissement (noir) et vieilli seul 10 mois (gris)

A ce stade de l'étude, l'hypothèse d'une dégradation du plastifiant, notamment le DOP, au sein de la matrice PVC est privilégiée. Ainsi, un film de PET a été soumis à un vieillissement artificiel identique au contact d'un phtalate commercial équivalent, le DINP. Après 10 mois, l'apparition de cristaux est observée, essentiellement sur les bords du matériau (Figure 102).

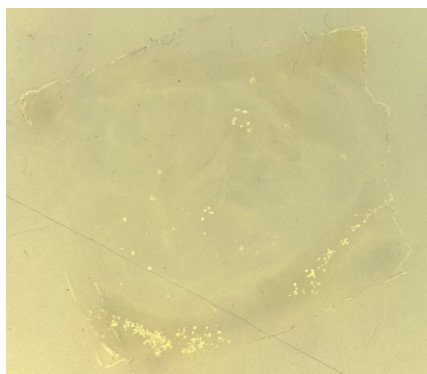


Figure 102 : PET vieilli 10 mois au contact de DINP

Ces cristaux ont été analysés par ATR-IRTF, et le spectre, présenté en Figure 103, est comparé à celui de l'acide phtalique et du DINP commerciaux.

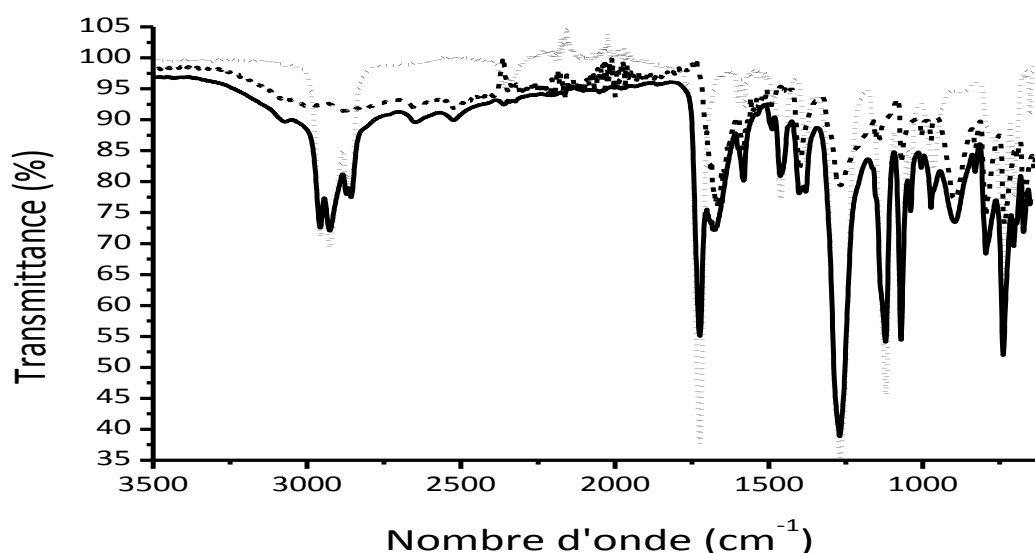


Figure 103 : Spectres ATR-IRTF des cristaux apparus après 10 mois de vieillissement du PET au contact de DINP (trait plein), du DINP non vieilli (pointillé) et de l'acide phtalique commercial (tirets)

Cette analyse permet de confirmer la présence d'acide phtalique formé au cours du vieillissement par la présence des bandes d'absorption caractéristiques à 2518, 2649 et 3075 cm^{-1} . Les bandes supplémentaires observées lors de l'analyse des cristaux sont caractéristiques du DINP, comme celle associée à la fonction C=O à 1722 cm^{-1} ou celles correspondant à la fonction ester du phtalate à 1267, 1119 et 1070 cm^{-1} . Sa présence lors de l'analyse est justifiée car les cristaux récoltés étaient en contact avec le DINP. En revanche, les spectres ATR-IRTF du PET et du DINP ayant vieilli au contact l'un de l'autre restent inchangés.

Ainsi, la formation d'acide phtalique au cours du vieillissement de Ve au contact de PET est probablement due à une interaction entre les plastifiants du PVC (DEHZ et DOP) et le PET. Cependant, le composé du PET à l'origine de cette dégradation du phtalate n'a pu être identifié.

4.2) PVC modèles

Enfin, l'étude des PVC modèles vieillis au contact de PET a été réalisée. En premier lieu, la perte de masse est très faible, environ 1% après 11 mois, et similaire à celle obtenue lors du vieillissement de la référence (Figure 104a). La perte de plastifiant déterminée par analyse TGA est également très faible et similaire pour la référence et le PVC vieilli au contact du PET (Figure 104b).

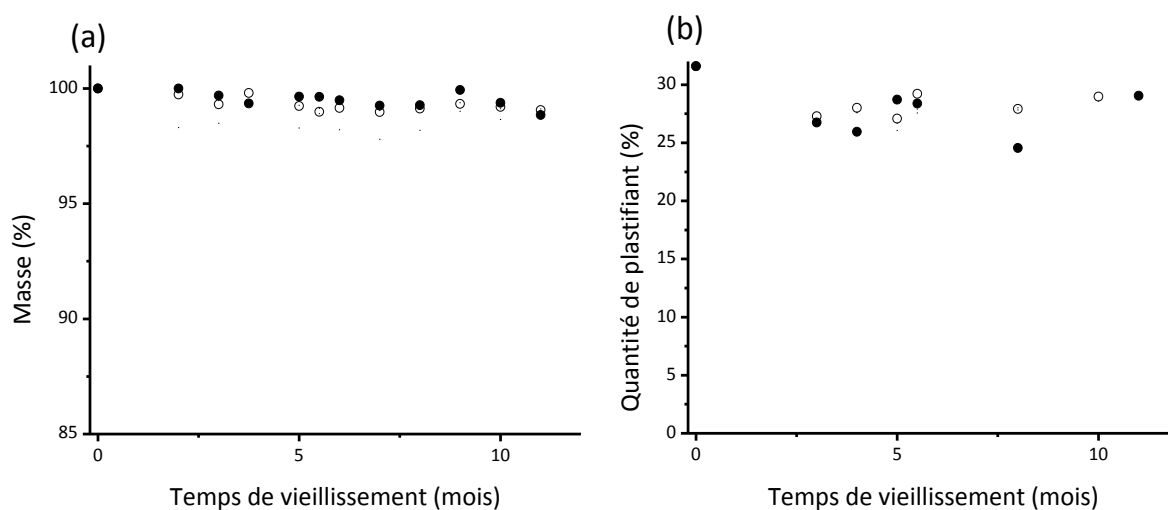


Figure 104 : Suivi de la perte de masse (a) et de la perte de plastifiant par analyse TGA (b) du PVC modèle référence (○) et en contact avec le PET (●)

Afin d'analyser les dégradations éventuelles du PVC, les suivis par ATR-IRTF et par IRTF en transmission ont été réalisés (Figure 105).

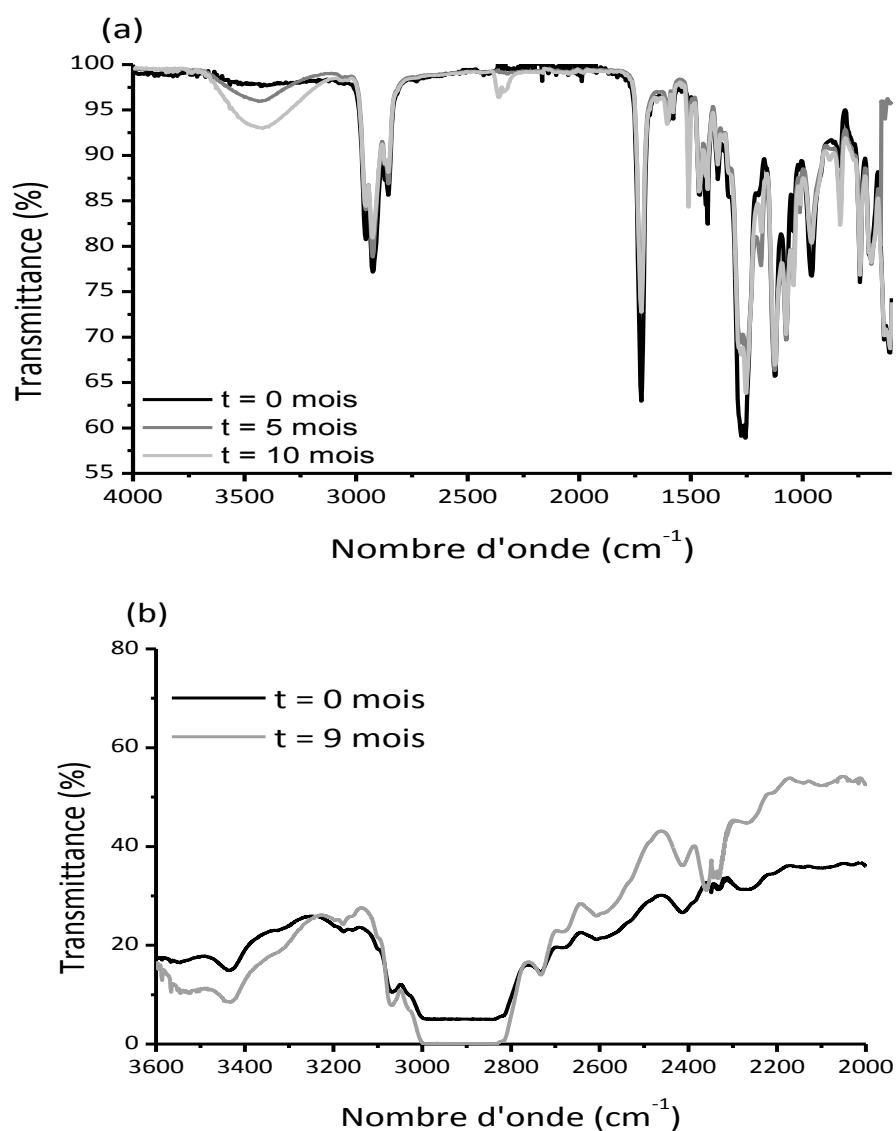


Figure 105 : (a) Spectre ATR-IRTF et (b) IRTF en transmission du PVC modèle vieilli au contact du PET

Aucune bande d'absorption caractéristique de l'acide phthalique n'apparaît, ni au voisinage de la surface, ni dans la matrice. Seule la migration de l'HSE est observée avec la croissance de la bande à 3434cm^{-1} . L'apparition d'une couche superficielle est également détectée en surface du PVC par microscopie optique (Figure 106).

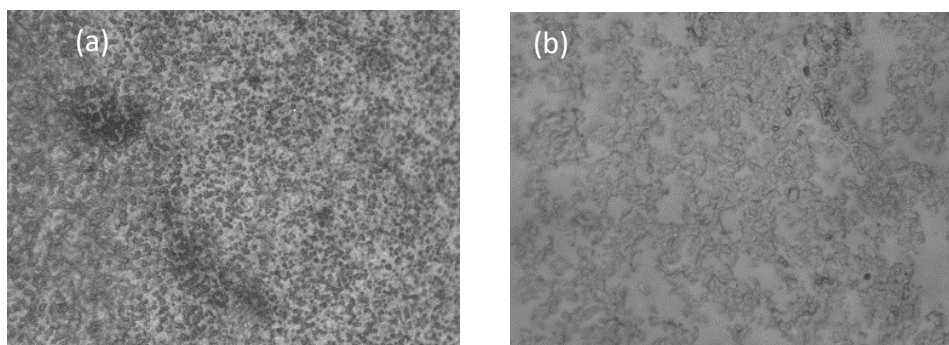


Figure 106 : Images en microscopie optique ($870\mu\text{m} \times 660\mu\text{m}$) du PVC modèle (a) non vieilli et (b) après 8 mois de vieillissement en contact avec le PET

Après nettoyage au chiffon microfibre, le spectre ATR-IRTF présente une diminution de l'intensité de la bande caractéristique de l'HSE.

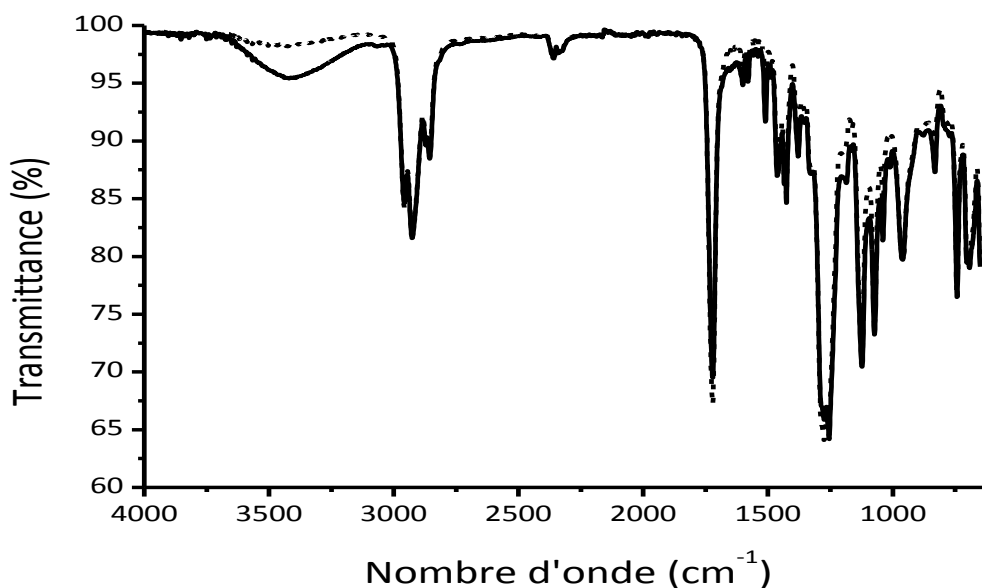


Figure 107 : Spectre ATR-IRTF du PVC modèle vieilli 9 mois en contact avec le PET (trait plein) et nettoyé au chiffon microfibre (trait pointillé)

Lors de l'analyse ATR-IRTF du PET, seule l'apparition de la bande à 3434cm^{-1} est observée sur la face en contact avec le PVC (Figure 108). L'huile de soja époxydée migre donc vers le PET. En revanche, cette bande n'est pas visible sur la face extérieure du PET. L'HSE n'a donc pas migré à travers le PET et est resté en contact avec le PVC.

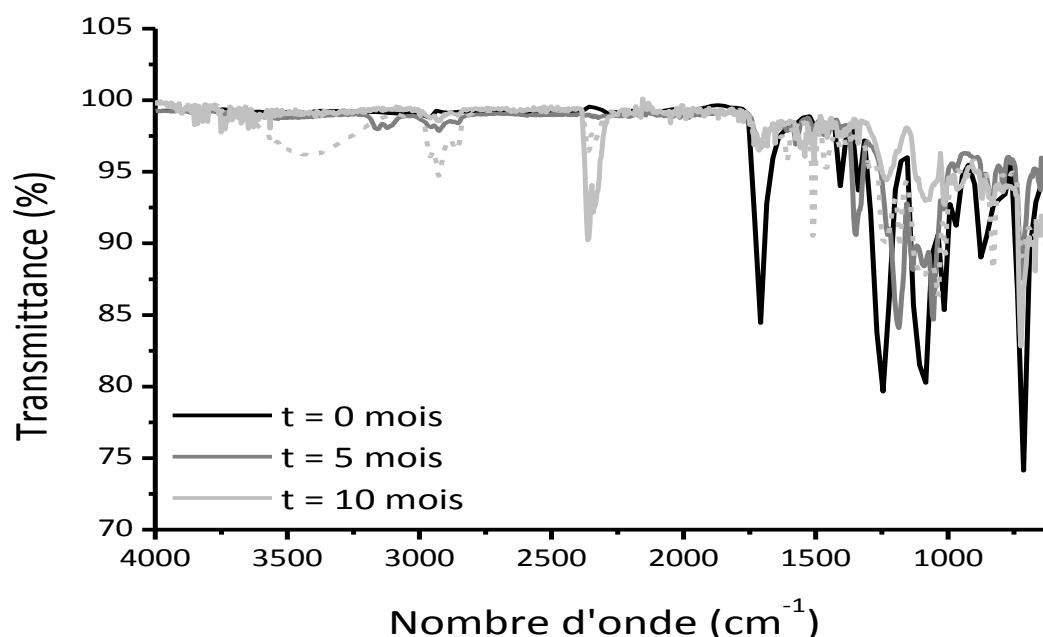


Figure 108 : Spectre ATR-IRTF du PET vieilli au contact du PVC modèle. Pour 10 mois de vieillissement, la face en contact avec le PVC est en pointillé, la face extérieure est en trait plein.

4.3) Comparaison des deux PVC

La coloration du PVC est fortement modifiée par la présence du PET lors du vieillissement de Ve, avec l'apparition de taches brunes dès 2 mois sur les zones en forte interaction électrostatique avec le PET. Au contraire, la coloration du PVC modèle est similaire à la référence. La perte de plastifiant, similaire à la référence pour les deux PVC, atteint environ 9% en 17 mois pour Ve et est très faible pour le PVC modèle (environ 2% en 11 mois). De nouveau, les additifs et les plastifiants migrent vers le PET quel que soit le PVC étudié, mais une différence majeure est néanmoins observée. Le contact entre Ve et le PET a en effet entraîné l'apparition d'acide phtalique au sein du PVC. Il s'ensuit une forte adhérence entre les deux matériaux rendant le PET très cassant. L'accumulation de plastifiant a également été mise en évidence au niveau des zones de PVC collées au PET.

Bien que de composition très proche, aucune trace d'acide phtalique n'est observée dans le cas du PVC modèle dans l'intervalle de temps étudié. Cependant, lorsque le DINP, plastifiant présent dans les PVC modèles, est mis en contact avec le PET, de l'acide phtalique se forme. Il est donc possible que le vieillissement des PVC modèles au contact du PET entraîne également l'apparition d'acide phtalique, mais à des temps plus longs. En effet, la perte de plastifiant des PVC modèles est très faible à ce stade et le contact entre le plastifiant et le PET est encore limité. On peut penser que la perte de plastifiant plus importante observée dans le cas du

vieillissement de Ve et son accumulation en surface lorsqu'il est vieilli au contact du PET favorisent les interactions plastifiant/PET et la formation d'acide phtalique.

III. Conclusion

Afin de faciliter la comparaison de l'effet des différents matériaux de contact sur le vieillissement des PVC, les résultats sont résumés dans le Tableau 23.

Tableau 23 : Observations réalisées lors des vieillissements de Ve et du PVC modèle en présence des matériaux de contact et en boîte de Petri fermée sous 65% d'humidité relative et soumis à un cycle de 2 jours à 80°C et 1 jour à 25°C

	Référence	Papier de soie	LDPE	PET
Interaction entre le PVC et le matériau de contact	Ve	Aucune interaction	Interaction électrostatique par endroit	Interaction électrostatique par endroit, PET collé au PVC à partir de 8 mois
	PVC modèle	Aucune interaction initiale, PVC collant après 5 mois de vieillissement	Légère interaction électrostatique, PVC collant après 5 mois de vieillissement	Légère interaction électrostatique, PVC collant après 5 mois de vieillissement
Coloration	Ve	Jaunissement important	Jaunissement très important, taches brunes à partir de 3 mois	Jaunissement très important, taches brunes à partir de 2 mois
	PVC modèle	Jaunissement modéré	Jaunissement modéré	Jaunissement modéré
Perte de plastifiant	Ve (t=0 : 25,0% de plastifiant)	17 mois : perte de 7% environ	17 mois : perte de 7% environ	17 mois : perte de 9% environ
	PVC modèle (t=0 : 31,6% de plastifiant)	Perte <2%	Perte <2%	Perte <2%
Migration et dégradation	Ve	Caséine en surface	Caséine et plastifiants en surface, retrouvés sur le LDPE	Caséine et plastifiants en surface, retrouvés sur le PET Apparition d'acide phthalique
	PVC modèle	Huile de soja époxydée en surface Apparition de gouttelettes dès 3 mois, visibles à l'œil nu après 10 mois	Huile de soja époxydée et DINP en surface, retrouvés sur le LDPE	Huile de soja époxydée en surface, retrouvée sur le PET

Des différences majeures sont observées en comparant à la fois les résultats obtenus pour les deux variétés de PVC et les trois matériaux de contact considérés.

Dans un premier temps, une forte coloration des films Ve est observée lors du vieillissement. Ainsi, un jaunissement de plus en plus important est observé pour la référence et le film Ve vieilli au contact de papier de soie, avec un brunissement à partir de 17 mois de vieillissement artificiel. Au contact de LDPE, le brunissement apparaît dès 3 mois, sous forme de taches brunes s'élargissant avec le temps. Enfin, au contact du PET, ces taches apparaissent dès 2 mois de vieillissement et s'étendent beaucoup plus rapidement.

A l'inverse, seul un léger jaunissement du PVC modèle est observé jusqu'à 11 mois de vieillissement, indépendamment du matériau de contact.

L'évaluation de la perte de plastifiant permet d'observer des évolutions similaires quel que soit le matériau de contact considéré. Ainsi, les PVC modèles perdent moins de 2% de plastifiant en 11 mois tandis que les films Ve en perdent entre 4 et 7% sur la même durée et entre 7 et 9% en 17 mois. Rappelons que ces deux PVC présentent des natures et quantités de plastifiant (31,6% et 25,0%) très proches au début du vieillissement artificiel. Ces résultats mettent donc en évidence une différence de vitesse de perte de plastifiant lorsque les PVC sont à des stades de dégradation différents. La vitesse est ainsi deux à trois fois plus élevée pour le film Ve soumis à un vieillissement naturel préalable.

Des interactions électrostatiques entre le PVC et le LDPE ou le PET ont été observées dès le début du vieillissement. Dans le cas de Ve, les taches brunes précédemment décrites sont corrélées aux zones de contact du matériau avec le PVC alors que la coloration est similaire à celle de la référence aux endroits où se forment des bulles d'air. Une légère exsudation de plastifiant a été mise en évidence au niveau des taches brunes. En revanche, les plastifiants ne s'accumulent pas sur la surface au niveau des bulles d'air, de la même manière que pour la référence ou le film vieilli au contact du papier de soie. Ainsi, même si aucune différence significative de vitesse de perte de plastifiant globale n'est observée selon le matériau de contact, le LDPE et le PET empêchent l'évaporation des plastifiants sur les zones où ils sont en contact avec le PVC. Les plastifiants sont d'ailleurs retrouvés à la surface du LDPE et du PET. De plus, le contact du PET avec Ve induit la transformation d'une partie du phtalate en acide phtalique au sein du PVC au bout de huit mois de vieillissement artificiel. Une augmentation

de l'adhérence entre le PVC et le PET est alors observée et ce dernier, dont les analyses infrarouge ne révèlent néanmoins pas d'altération chimique, devient cassant.

Ces deux phénomènes, l'exsudation de plastifiants et la formation d'acide phtalique en présence de PET, n'ont pas été observés dans le cas des PVC modèles. La faible perte de plastifiant, indiquant un stade de vieillissement moins avancé de ces PVC, peut expliquer l'absence d'exsudation et d'altération de la surface dans l'intervalle de temps étudié. Le prolongement de l'étude à des temps de vieillissement plus longs permettra de voir si une évolution similaire à celle de Ve est observée lorsque la perte de plastifiant atteint un taux plus important.

Enfin, la migration d'un additif a été observée pour les deux PVC : la caséine pour Ve et l'huile de soja époxydée pour le PVC modèle. Concernant les films Ve, la caséine migre quel que soit le matériau de contact utilisé et forme des dendrites sur la surface du PVC. Quant à l'huile de soja époxydée des PVC modèles, malgré son faible pourcentage au sein du PVC (environ 3%), elle migre vers sa surface et forme un film qui rend le PVC collant dès 5 mois de vieillissement artificiel. De plus, en l'absence de matériau de contact, des gouttelettes sont visibles à l'œil nu sur le PVC modèle, ainsi la migration de l'huile de soja époxydée est plus modérée en présence des matériaux de contact.

Cette étude met en avant l'importance des additifs, moins étudiés que les plastifiants, mais dont la migration peut également générer des exsudats et, à terme, une modification de l'aspect des films. De plus, le caractère poisseux résultant peut favoriser l'adhérence de poussières sur la surface du PVC.

Finalement, quel que soit le PVC étudié, la présence du papier de soie ne modifie pas la vitesse de perte de plastifiant ou le jaunissement des PVC. A l'inverse, les polymères synthétiques de type polyéthylène ou polyéthylène téréphtalate, en empêchant l'évaporation des plastifiants migrant vers la surface, induisent une forte coloration des PVC dont le stade de dégradation est avancé. L'utilisation du papier de soie comme matériau de conditionnement des PVC est donc à privilégier car il permet de les protéger de l'environnement sans modifier leur vitesse de dégradation.

Conclusion générale et perspectives

Ce projet de recherche s'inscrivait dans la problématique de la conservation à la fois préventive et curative de collections d'art contemporain en PVC plastifiés. En effet, les PVC plastifiés, largement présents dans les collections, sont dans un état de conservation souvent médiocre et présentent en principales altérations un encrassement important relevant de l'exsudation du plastifiant à la surface et un jaunissement. L'objectif de la thèse était d'apporter un éclairage sur l'effet à long terme des méthodes utilisées lors de la restauration et de la conservation des œuvres en PVC. Ainsi, le premier axe d'étude visait à évaluer les conséquences du retrait des exsudats de la surface de PVC altérés sur leur vitesse de dégradation ultérieure. Pour cela, un nettoyage mécanique permettant de s'affranchir de l'interaction chimique éventuelle d'un solvant avec le PVC a été privilégié en s'appuyant sur l'expertise d'une conservatrice-restauratrice, Clémentine Bollard. Le second axe de la thèse concernait l'influence du conditionnement utilisé lors du stockage des œuvres en PVC sur leurs processus de dégradation.

Afin de se rapprocher des conditions d'exposition ou de conservation d'un objet de musée, l'étude présentée a été réalisée sur des films en PVC anciens utilisés comme housses de protection de mobilier du château de Versailles. Ces films, notés Ve, ont été soumis pendant une trentaine d'années à des conditions d'exposition similaires à celles d'objets de collection. Ils sont dans un état de dégradation avancé, présentent des exsudats rendant la surface collante et favorisant l'adhérence de poussières. De plus, l'étude de l'effet du conditionnement a été menée en parallèle sur les films Ve et des films de PVC neufs (dits modèles) plastifiés avec du phtalate de diisononyle (31,6%) et formulés par la société Griffine Enduction.

Ces matériaux ont été soumis à un vieillissement artificiel par cycle thermique de 1 jour à 25°C et 2 jours à 80°C sous une humidité relative constante de 65%, afin de simuler au mieux les variations de température auxquelles un objet conservé en musée peut être exposé, tout en accélérant le processus de dégradation.

Une méthodologie d'analyse permettant de quantifier au cours du vieillissement artificiel aussi bien les dégradations chimiques du PVC que la migration des plastifiants a été mise place.

Dans un premier temps, la caractérisation du film Ve a permis de déterminer la présence de deux plastifiants : le phtalate de dioctyle (environ 16%), plastifiant usuel des objets en PVC plastifié, et l'azélate de diéthylhexyle (environ 8%). Ces deux plastifiants ont également été identifiés dans les exsudats. Afin d'étudier l'effet du nettoyage mécanique des exsudats sur l'évolution ultérieure du matériau, une partie des films Ve a été nettoyée au chiffon microfibre. L'évaluation de ce nettoyage par microscopies et analyse ATR-IRTF a démontré son efficacité à enlever la majorité des poussières et exsudats présents en surface. Des films, préalablement nettoyés ou non, ont alors été placés dans deux conditionnements différents, soit suspendus dans l'enceinte climatique (conditionnement dit ouvert) soit placés en boîte en verre (conditionnement dit fermé). La caractérisation des films Ve au cours du vieillissement, a mis en évidence des différences majeures selon le conditionnement. Ainsi, après 7 mois, les films suspendus dans l'enceinte présentent une perte de plastifiant quasi-totale (25%) alors que la quantité de plastifiant de ceux placés en boîte en verre fermée n'a diminué que de quelques pourcents. Ainsi, le confinement ralentit très nettement la perte de plastifiant.

Dans les deux cas, aucun phénomène d'exsudation lié à la migration des plastifiants vers la surface des films n'est cependant apparu, contrairement à ce qui a été observé sur ces films vieillis naturellement. Ceci peut s'expliquer en conditionnement ouvert par le flux d'air plus important dans l'enceinte climatique que dans un environnement muséal, qui induit l'évaporation des plastifiants dès leur migration vers la surface. Quant au vieillissement en environnement fermé, la perte de plastifiant est encore très faible à ce stade de l'étude. Cependant, la migration d'un additif protéique, identifié comme de la caséine, a été observée dès le début du vieillissement artificiel et indépendamment du conditionnement. Cet additif forme à la surface des films des dépôts modifiant leur apparence visuelle.

Le jaunissement des films Ve n'est quant à lui que sensiblement ralenti en conditionnement fermé, néanmoins aucune incidence du dégagement d'acide chlorhydrique en milieu confiné n'est décelée sur les échelles de temps considérées.

De plus, l'étude comparative des films préalablement nettoyés ou non démontre que le nettoyage mécanique est non seulement efficace mais n'a pas d'effet significatif sur le vieillissement ultérieur du PVC plastifié. En effet, le nettoyage des exsudats ne modifie pas la vitesse de migration ultérieure des plastifiants. Effectué sur des objets en PVC altérés, il permet d'améliorer significativement leur apparence visuelle sans accélérer leur processus de dégradation. Cependant, cette étude s'est limitée à étudier les conséquences d'un retrait mécanique pour s'affranchir des effets combinés des solvants. Il serait alors intéressant de réaliser une étude similaire afin d'étudier l'effet à long terme des méthodes aqueuses ou organiques sur les PVC plastifiés.

Afin de compléter ces résultats, la deuxième partie de cette étude a été consacrée au vieillissement artificiel, en parallèle, de films Ve préalablement nettoyés et de films modèles en contact avec des matériaux de conditionnement couramment utilisés pour l'emballage et le stockage des objets patrimoniaux : du papier de soie, du polyéthylène basse densité (LDPE) et du polyéthylène téréphtalate (PET). Les films de PVC ont été maintenus entre deux échantillons de matériaux de conditionnement et l'ensemble placé en boîte en verre fermée. Pour référence, les films Ve et modèles ont été placés seuls en boîte en verre, de la même manière que pour la première étude réalisée avec Ve. Les dégradations des films ont été caractérisées durant 17 mois pour Ve et 11 mois pour les PVC modèles.

Lors du vieillissement, le contact avec des matériaux de conditionnement ne modifie pas les vitesses de perte de plastifiant. Ainsi, la perte de plastifiant atteint, selon le matériau, entre 7 et 9% après 17 mois pour Ve et entre 1 et 2% après 11 mois pour les PVC modèles. Cependant, dans le cas de Ve, la présence du LDPE et du PET empêche l'évaporation des plastifiants et induit une légère exsudation en surface du PVC aux endroits où celui-ci est en contact direct avec le matériau d'emballage. Ces zones sont associées à un fort brunissement alors qu'aux endroits où des bulles d'air se sont formées, l'évolution de couleur est identique à la référence. De plus, au contact du PET, la formation d'acide phtalique est observée conduisant à une importante adhérence entre le film de PVC et le PET. Au contraire, au contact de papier de soie, l'évolution de couleur est similaire à celle de la référence et aucune exsudation de plastifiants n'a été mise en évidence.

Lors du vieillissement des PVC modèles au contact de LDPE et PET, aucune exsudation de plastifiant n'a été observée et le jaunissement est modéré, de la même façon qu'au contact

de papier de soie ou en l'absence de matériau de contact. Ceci peut s'expliquer par le stade de vieillissement moins avancé des PVC modèles. En effet, la perte de plastifiant, environ trois fois plus faible que celle observée lors du vieillissement de Ve, pourrait expliquer l'absence d'exsudation. La prolongation du vieillissement artificiel de ces PVC modèles serait intéressante afin d'atteindre une perte de plastifiant similaire à celle de Ve et de voir si les phénomènes d'exsudation et de brunissement apparaissent.

D'autre part, la migration d'additifs a été constatée lors du vieillissement des PVC au contact ou non des matériaux de contact : la caséine pour Ve et l'huile de soja époxydée pour les PVC modèles. La caséine forme des dépôts à la surface dès les premières semaines de vieillissement artificiel. L'huile de soja époxydée est quant à elle responsable de la formation d'un film composé de microgouttelettes en surface du PVC modèle rendant le matériau poisseux quel que soit le matériau de contact considéré. En l'absence de matériau, un caractère collant est également observé et la taille des gouttelettes augmente rapidement jusqu'à devenir visibles à l'œil nu. La présence des matériaux de contact permet donc de limiter la migration de l'huile de soja époxydée vers la surface des PVC modèles.

Cette étude a donc mis en évidence le rôle des additifs lors du vieillissement des PVC plastifiés. Ils peuvent migrer vers la surface et être la cause d'un phénomène d'exsudation dont les conséquences sur la surface du PVC peuvent être importantes, tant sur l'apparence visuelle que le toucher des objets. Ce phénomène est cependant fréquemment relié essentiellement à la migration de plastifiant. La formulation des PVC a donc un rôle important car chaque additif, plastifiant ou co-plastifiant, peut avoir une influence sur les altérations du PVC.

L'ensemble de cette étude apporte donc des informations en termes de traitement curatif et de conservation préventive. Ainsi, les objets patrimoniaux présentant des exsudats et des poussières peuvent être nettoyés de façon mécanique avec un chiffon microfibre sans favoriser de dégradations ultérieures. Afin de ralentir les altérations, le conditionnement fermé de type verre est efficace. Cependant, la conservation des biens patrimoniaux dans des conditionnements en verre étant compliquée à mettre en place dans un contexte muséal, notamment pour les objets volumineux, d'autres matériaux que le verre peuvent s'avérer efficaces. Ainsi, l'utilisation de papier de soie pour l'emballage des œuvres est à envisager. En effet, celui-ci ne modifie pas les vitesses de dégradation et n'empêche pas l'évaporation du

plastifiant, évitant de ce fait un phénomène d'exsudation. De plus, il permet de ralentir la migration de certains additifs comme l'huile de soja époxydée dont l'exsudation est rapidement visible à l'œil nu lors du vieillissement sans protection. Il serait également intéressant d'étudier l'influence d'autres matériaux de contact, tels que le polycarbonate ou le téflon®.

Finalement, cette étude a mis en évidence des similitudes mais aussi certaines différences de comportement lors du vieillissement artificiel des PVC plastifiés selon leur formulation et leur état de dégradation. La diversité des formulations et leur constante évolution reste un problème majeur dans l'étude des dégradations. En effet, de nouveaux plastifiants et additifs sont développés afin de répondre, par exemple, aux exigences de la réglementation REACH ou à un souci de recyclabilité. Ainsi, certains phtalates sont progressivement remplacés par des adipates, des azélates ou des huiles époxydées. Cependant aucune donnée n'existe à notre connaissance sur l'évolution dans le temps de ces nouveaux PVC. Il serait donc intéressant d'étudier les PVC plastifiés des collections patrimoniales récentes afin de prévenir les éventuelles futures dégradations.

Enfin, la surface des PVC est fréquemment recouverte de couches de finition. Il serait donc intéressant de comparer le vieillissement de PVC plastifiés vernis, sérigraphiés ou non. Cette étude pourrait en outre permettre d'évaluer si un vernis peut constituer une protection ultérieure d'un matériau altéré et une solution préventive à la migration des plastifiants dans un protocole de conservation-restauration.

Partie expérimentale

Cette partie présente les matériaux et les produits utilisés, les conditions de vieillissement et les techniques de caractérisation utilisées lors de cette étude.

I. Produits et matériaux

1) Liste des produits et solvants

Les solvants et produits chimiques utilisés ainsi que les plastifiants sont présentés respectivement dans le Tableau 24 et dans le Tableau 25 avec leur abréviation, leur structure, le fournisseur ainsi que leur masse molaire. Ils ont été utilisés sans purification préalable.

Tableau 24 : Liste des solvants et produits

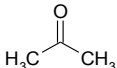
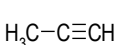
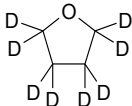
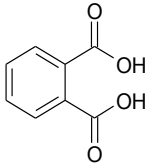
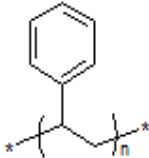
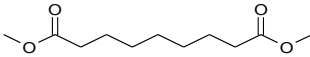
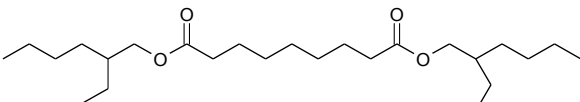
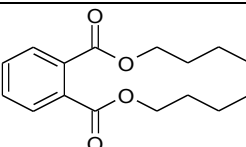
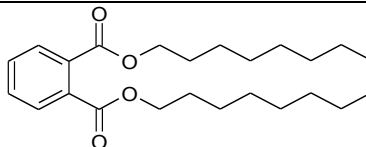
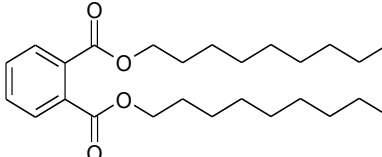
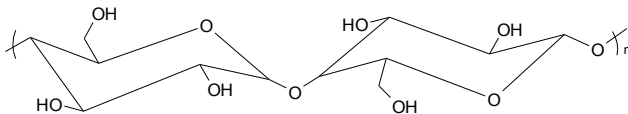
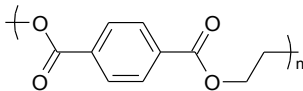
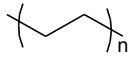
Nom Abréviation	Fournisseur Pureté	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Structure
Cyclohexane	Merck, SupraSolv®	84	
Tétrahydrofurane THF	VWR HyperSolv®	72	
Acétone	Sigma-Aldrich D≥99%	58	
Acide formique	Sigma-Aldrich Grade LC-MS	46	
Acétonitrile	Applichem Grade LC-MS	41	
Chloroforme deuté CDCl ₃	Euriso-top D≥99,5%	120	
Tétrahydrofurane deuté	Euriso-top D≥99,5%	80	
Acide phthalique	Alfa Aesar D≥99%	166	
Polystyrène PS	Tosoh TSK Standards	4 000 à 1 075 000	
Bromure de potassium KBr	Sigma-Aldrich D≥99+% Grade FT-IR	119	K-Br

Tableau 25 : Liste des plastifiants

Nom Abréviation	Fournisseur Pureté	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Structure
Di-méthyle azélate DMZ	TCI > 98%	217	
Azélate de diéthylhexyle DEHZ	Emery Oleochemical Edenol®	413	
Phtalate de dibutyle DBP	Sigma- Aldrich > 99,5%	278	
Phtalate de dioctyle DOP	Sigma- Aldrich > 98%	391	
Phtalate de diisononyle DINP	BASF Palatinol N®	419	

Trois matériaux utilisés pour la protection des œuvres en PVC ont été considérés. Leur nom et la structure du composé principal sont présentés dans le Tableau 26.

Tableau 26 : Liste des matériaux de contact

Nom		
Abréviation	Aspect	Structure
Marque		
Papier de soie		Cellulose 
Polyéthylène téréphtalate PET Melinex™		
Polyéthylène basse densité LDPE		

2) Films de PVC

Des films de PVC de composition différente ont été étudiés lors de ce projet : des films de PVC plastifiés naturellement vieillis dans un environnement muséal, des PVC plastifiés formulés par la société Griffine Enduction pour l'étude et des PVC non plastifiés formulés au laboratoire.

2.1) Films de PVC plastifiés naturellement vieillis

Ces films de PVC, dénommés Ve, sont échantillonnés à partir de housses de protection de mobilier utilisées au château de Versailles. Datant des années 1970, ces matériaux ont protégé du mobilier de la poussière pendant environ 30 ans dans une salle protégées des

rayons du soleil, non climatisée et dont l'humidité n'est pas contrôlée. Dans le cadre de ce travail, deux films de dimensions 45x45cm² et d'épaisseur 250µm ont été utilisés.

2.2) Films de PVC plastifiés modèles

Des PVC qui seront qualifiés de modèles fournis par la société Griffine Enduction ont été étudiés. Ils sont formulés à partir de poudre de PVC (K-Wert = 70) avec un minimum d'additifs (3,3%wt de co-stabilisant et 5%wt de co-plastifiant), et en présence de 31,6% wt de phtalate de diisononyle (DINP) comme plastifiant (Tableau 19). Ces films se présentent sous forme de feuilles transparentes (40x25cm²) de 390µm d'épaisseur.

Tableau 27 : Composition des PVC modèles

		PHR (Per Hundred Resin)	% masse
PVC		100	63,2 %
Plastifiant	DINP	50	31,6 %
Co-stabilisant	CL 199	2,5	1,6 %
	CFL 201	0,8	0,5 %
Co-plastifiant	Huile de soja époxydée (HSE)	5	3,2 %

2.3) Formulation de film de PVC non plastifié

Afin de formuler des films de PVC non plastifié, 0,4g de poudre de PVC (Griffine Enduction, K-Wert 70) ont été dilués sous agitation dans 9mL de tétrahydrofurane (THF)¹²¹. La solution est coulée dans une boîte de Petri surmontée d'un entonnoir (Figure 109). Un film homogène est obtenu après évaporation lente du THF pendant 48h. Le film est ensuite placé sous vide à 40°C pendant une heure afin d'éliminer le THF résiduel. Des films transparents de 45µm d'épaisseur sont obtenus.

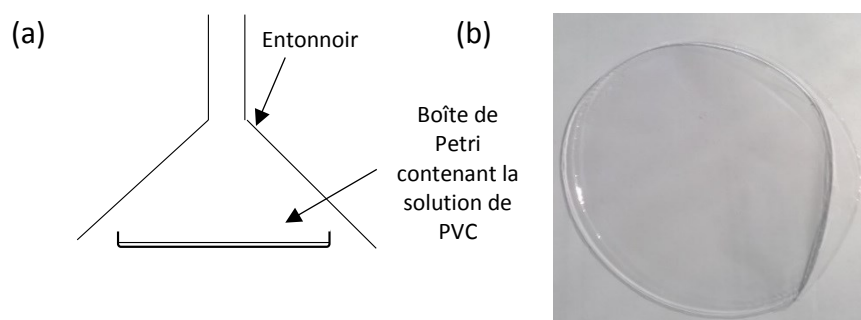


Figure 109 : (a) Schéma du montage et (b) film de PVC non plastifié obtenu

II. Nettoyage des films

Le nettoyage des films de PVC Ve a été réalisé de façon mécanique à l'aide d'un coton-tige 100% coton ou d'un tissu microfibre recommandé dans le cadre du nettoyage d'œuvres de musée⁸⁶. Le chiffon microfibre (EverClean de chez Braüner-as) est composé d'un mélange de polyester et de polyamide. Le nettoyage mécanique est unidirectionnel et réalisé pendant 10 secondes par face d'environ 4cm² en exerçant une pression modérée.

III. Vieillissements

Les films de PVC (3x1,5cm²) ont été soumis à un vieillissement artificiel en enceinte climatique selon différentes conditions ; un vieillissement naturel a également été réalisé.

1) Vieillissement artificiel

Les matériaux ont été soumis à un vieillissement en enceinte climatique ventilée soit une enceinte Vötsch Industrietechnik VC0020, soit une enceinte CLIMATS (Tropical 140).

Chaque expérience a été réalisée sous $65 \pm 3\%$ d'humidité relative. Deux conditions ont été considérées sur une durée variant de quelques jours à 68 semaines selon les études :

- Vieillissement par cycle de température: 2 jours à $80 \pm 0,3^\circ\text{C}$ et 1 jour à $25 \pm 0,3^\circ\text{C}$.
- Vieillissement isotherme : à 70, 80, 90 et $100 \pm 0,3^\circ\text{C}$.

Pour chacun de ces vieillissements, les échantillons sont soit suspendus dans l'enceinte climatique (conditionnement ouvert) soit placés dans des boîtes de Petri fermées (conditionnement fermé) (Figure 40).

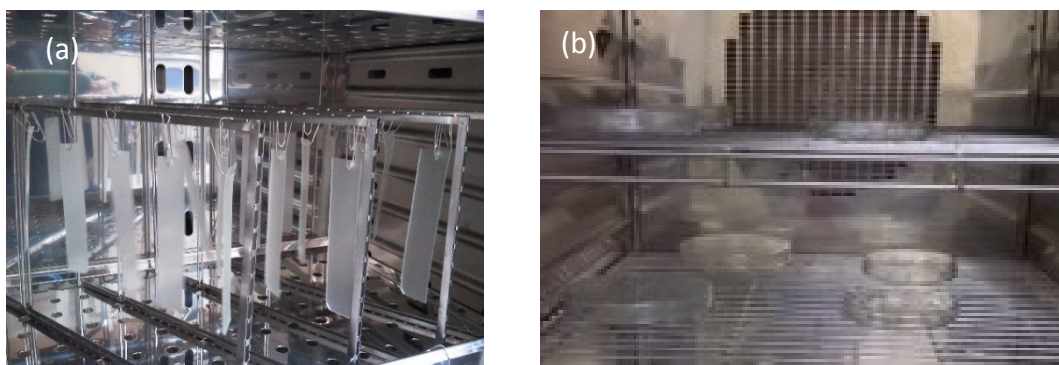


Figure 110 : Vieillissement des films Ve en conditionnement ouvert (a) et en conditionnement fermé (b)

Dans le cadre de l'étude présentée au chapitre 3, les films de PVC sont placés entre deux échantillons de matériau de contact, l'ensemble étant disposé dans une boîte de Petri fermée (Figure 65).



Figure 111 : Vieillissement des films PVC entre deux échantillons du matériau de contact dans une boîte de Petri fermée

2) Vieillissement naturel

Les échantillons ont vieilli dans une pièce non climatisée. Ils ont été placés dans des boîtes de Petri ouvertes et fermées et laissés à l'abri de la lumière. Cette étude a été réalisée du 17 avril 2015 au 22 mai 2016. Les variations de température et d'humidité sont respectivement de 17,7 à 33,5°C et de 21,8 à 63,5% HR durant cette période (Figure 112).

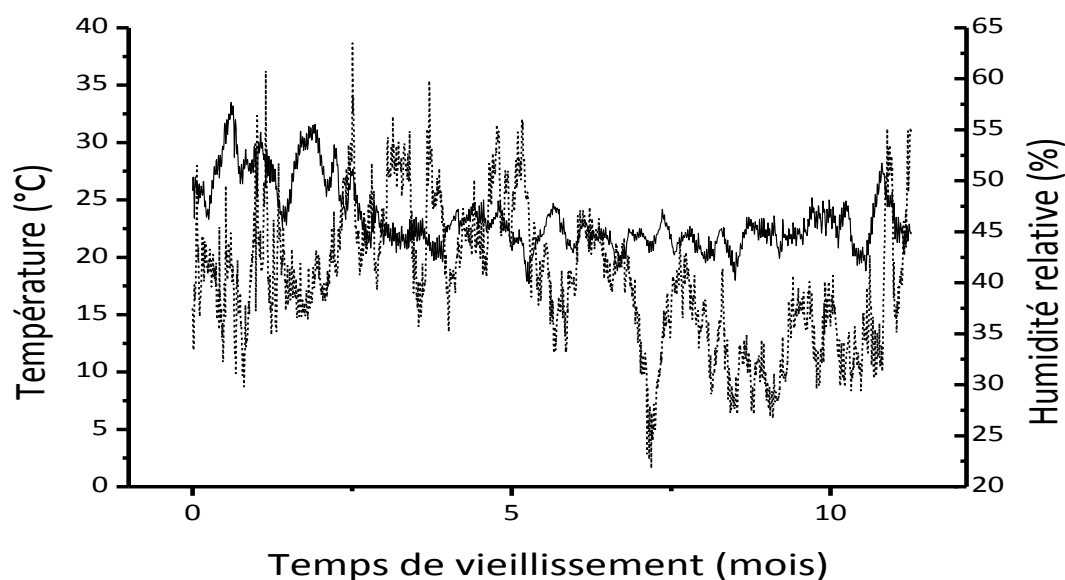


Figure 112 : Evolution de la température (trait plein, échelle de gauche) et de l'humidité relative (trait pointillé, échelle de droite) lors du vieillissement naturel

IV. Caractérisations physicochimiques

1) Photographies et analyse colorimétrique

Les photographies ont été prises sous un dôme de lumière blanche Lighttune Dome130 afin de toujours exposer les échantillons à la même luminosité.

Les données colorimétriques ont été évaluées à partir d'un spectrocolorimètre Konica Minolta® CM-3600d (illuminant C) permettant de mesurer l'absorbance du matériau. La couleur est représentée par un point dans un repère orthonormé avec le référentiel $L^*a^*b^*$ (Figure 113) dans lequel L^* représente la clarté, a^* décrit l'évolution de la teinte du vert ($-a^*$) au rouge ($+a^*$) et b^* décrit l'évolution de la teinte du bleu ($-b^*$) au jaune ($+b^*$).

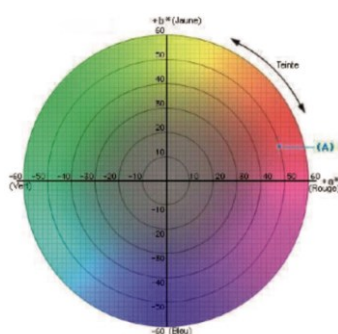


Figure 113 : Diagramme de chromaticité

Les mesures ont été réalisées 2 fois à 2 endroits différents pour chaque échantillon. Dans le manuscrit, les résultats sont présentées en utilisant Δa^* et Δb^* tels que :

$$\text{Équation 7 :} \quad \Delta a^* = a_{t=x}^* - a_{t=0}^* \quad \text{et} \quad \Delta b^* = b_{t=x}^* - b_{t=0}^*$$

avec $a_{t=0}^*$ et $b_{t=0}^*$ les données colorimétriques avant vieillissement et $a_{t=x}^*$ et $b_{t=x}^*$ données colorimétriques après x semaines de vieillissement.

2) Détermination de la perte de masse

La pesée des échantillons a été réalisée à l'aide d'une balance analytique Mettler Toledo (AG204) avec une précision de 0,1mg, les masses obtenues variant entre 200 et 300mg. Avant chaque pesée, les échantillons retirés de l'enceinte climatique sont préalablement conditionnés 1h à température et humidité ambiantes. Les pertes de masse durant les vieillissements artificiels ont été calculées selon l'Équation 8, avec $m_{t=0}$ la masse initiale en mg et $m_{t=x}$ la masse en mg après x semaines de vieillissement:

$$\text{Équation 8 :} \quad m_{t=x}(\%) = \frac{m_{t=0} - m_{t=x}}{m_{t=0}} \times 100$$

3) Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (TGA) permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. Lors de cette étude, les analyses ont été réalisées sur un appareil TGA Q50 de TA Instrument® avec un flux d'air synthétique de 60mL.min⁻¹ et un flux d'argon de 40mL.min⁻¹ avec une vitesse de balayage de 15°C.min⁻¹ de 25°C à 650°C. Les échantillons analysés ont une masse comprise entre 5 et 15 mg.

4) Analyse thermomécanique dynamique

L'analyse thermomécanique dynamique (DMA) est une méthode de mesure de la viscoélasticité en soumettant un échantillon à une contrainte ou à une déformation sinusoïdale. La réponse du matériau à cette sollicitation permet de déterminer la température de relaxation mécanique T_α caractéristique de la transition vitreuse à partir de laquelle la mobilité des chaînes d'un polymère augmente. Lors de cette étude, les mesures ont été réalisées sur un appareil Q800 de TA instrument® en mode traction. La déformation imposée est de 0,05% et la force de pré-tension de 120 %. Les échantillons sont sollicités à une

fréquence de 1Hz avec une vitesse de chauffe de 3°C.min⁻¹ de -80°C à +100°C. Les dimensions de l'échantillon sont de l : 9,8mm X L : 5,3mm X e : 250µm.

L'analyse permet de mesurer le module de conservation E' et le module de perte E'' ainsi que le paramètre d'amortissement, aussi appelé facteur de perte, tanδ, se définissant selon l'équation suivante :

$$\text{Equation 9 : } \tan\delta = \frac{E''}{E'}$$

La valeur maximale du tanδ permet alors de déterminer la température de relaxation mécanique T_α.

5) Techniques chromatographiques

5.1) Chromatographie en phase Gazeuse avec Pyrolyse

Pour cette analyse, une pyrolyse de l'échantillon est réalisée avec l'analyse chromatographique, permettant de dégrader, par l'effet de la chaleur, les molécules complexes telles que les polymères. Aucune préparation d'échantillon n'est nécessaire au préalable, et le PVC, altéré par la pyrolyse, peut être analysé en même temps que le plastifiant. Les échantillons de PVC ont ainsi été introduits dans un pyrolyseur CDS 5200 couplé à un appareil GCMS Shimadzu® QP2010 équipé d'une colonne Macherey-Nagel OPTIMA 5HT (L=30m, diamètre=0,25mm, 0,25µm).

Les expériences sont menées sous conditions inertes (hélium) sur des échantillons de quelques microgrammes. Les conditions chromatographiques des échantillons pyrolysés sont les suivantes :

- Injecteur de type split (afin d'éviter la saturation de la colonne)
- Température d'injection : 290°C,
- Température de la source : 200°C
- Vitesse de balayage: plateau de 5 min à 35°C puis rampe de 18°C.min⁻¹ jusqu' à 290°C avec un plateau de 6 min à 290°C

Les paramètres du spectromètre de masse sont les suivants :

- Température de la ligne de transfert : 320°C
- Température de la source : 200°C

- Potentiel de l'impact électronique : 70eV

5.2) Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

Cette méthode permet d'identifier et de quantifier les plastifiants ou acide phtalique présents dans les échantillons de PVC.

a) Quantification des plastifiants

La quantification des plastifiants a été réalisée par étalonnage interne. Ainsi, le plastifiant a été préalablement extrait de 20mg PVC dans 10 mL de cyclohexane durant une semaine sous agitation magnétique. En fin d'extraction, 1µL de chacun des deux étalons internes, le DBP (étalon des phtalates) et le DMZ (étalon des azélates), sont introduits dans la solution avant l'analyse.

Les analyses ont été réalisées sur différents appareillages de GCMS ThermoFisher Scientific:

- Soit équipé d'une colonne Macherey-Nagel OPTIMA® 5HT (L=30m, diamètre=0,25mm, 0,25µm)
- Soit équipé d'une colonne DB5 (L=30m, diamètre=0,25mm, 0,25µm). Les analyses obtenues sur cet appareil ont été réalisées au Centre Commun de Spectrométrie de Masse (CCMS) de l'Université de Lyon 1

Les conditions chromatographiques utilisées quel que soit l'appareil sont les suivantes :

- Injecteur de type splitless avec une fuite de 1/20
- Température d'injection : 280°C
- Vitesse de balayage: 25°C.min⁻¹ de 150°C à 350°C puis 4 min à 350°C
- Volume injecté : 1µL

Les paramètres du spectromètre de masse sont les suivants :

- Température de la ligne de transfert : 320°C
- Température de la source : 200°C
- Potentiel de l'impact électronique : 70eV

b) Quantification de l'acide phtalique

La quantification de l'acide phtalique a été effectuée par étalonnage externe. Dans un premier temps, une droite d'étalonnage a été réalisée à partir d'acide phtalique commercial dans de l'acétone dans une gamme de concentration comprises entre 0 et 10mg.L⁻¹.

Puis, l'acide phtalique a été préalablement extrait de 20mg PVC dans 10 mL d'acétone durant une semaine sous agitation magnétique.

L'ensemble GCMS (Agilent®) est équipé d'une colonne Macherey-Nagel OPTIMA® 5MS (L=30m, diamètre=0,25mm, 0,25µm).

Les conditions chromatographiques utilisées sont les suivantes :

- Injecteur de type splitless
- Température d'injection : 230°C,
- Vitesse de balayage: 2 min à 70°C puis 20°C.min⁻¹ de 70°C à 240°C
- Volume injecté : 1µL

Les paramètres du spectromètre de masse sont les suivants :

- Température de la ligne de transfert : 250°C
- Température de la source : 230°C
- Potentiel de l'impact électronique : 70eV

5.3) Chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem

Des analyses de chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (LC-ESI-Q-TOF MS) ont été réalisées à l'Université de Chimie et Technologie de Prague au Département de Biochimie et Microbiologie.

Les échantillons ont été introduits dans une solution de clivage de trypsine (20µg.mL⁻¹) puis digérés par cette enzyme pendant deux heures à température ambiante. Les mélanges peptidiques résultants ont été purifiés par phase inverse C18, laissés sécher à température ambiante, puis dissous dans un mélange eau/acétonitrile/acide formique 97/3/0,1. L'analyse LC-MS-MS a été effectuée à l'aide d'un système UHPLC Dionex UltiMate™ 3000 RSLCnano de ThermoFisher Scientific comportant une colonne piège Acclaim PepMap™ 100 C18 (100µm x 2cm, 5µm, Dionex) et une colonne analytique Acclaim PepMap™ RSLC C18 (75µm x 250mm,

2µm), et connecté au spectromètre de masse ESI-Q-TOF Maxis Impact™ de Bruker. Les échantillons ont été injectés dans la colonne piège à un débit de 5µL.min⁻¹ pendant 5 minutes avec 0,1% d'acide formique dans l'eau (éluant A), puis élués dans la colonne analytique à un débit de 0,3µL.min⁻¹ selon le gradient d'éluant présenté ci-dessous (Tableau 28).

Tableau 28 : Proportion des éluants lors de l'analyse

Temps (minutes)	Eluant A	Eluant B
	0,1% d'acide formique dans l'eau	0,1% d'acide formique dans l'acétonitrile
0	97%	3%
85	50%	50%
86	10%	90%
96	97%	3%

Les peptides détectés sont analysés par spectrométrie de masse tandem avec une source electrospray mode positif ESI – Captive spray™ (Bruker Daltonics) dans la gamme de 400-2200+/- 0,05Da Da. Le logiciel d'identification des protéines utilisé est le logiciel Mascot version 2.2.04 avec pour base de données Uniprot version 2010-12.

5.4) Chromatographie d'exclusion stérique

La chromatographie d'exclusion stérique (SEC) a été réalisée sur un appareil 2695 Alliance HPLC Separation Module (Waters) équipé d'un détecteur RI (Waters). L'équipement est constitué d'une pré-colonne suivie par 3 colonnes (2 colonnes linéaires Phenomenex 5, 300 x 7.80mm et une colonne Phenomenex 300 x 7.80mm avec un diamètre de particule de 5 µm). Les échantillons sont dissous dans du THF, à hauteur de 10mg de PVC dans 5mL de THF, et injectés à un débit de 1mL.min⁻¹ après filtration à travers une membrane de PTFE (0,45m). Des échantillons standards de polystyrène ont été utilisés pour établir la droite d'étalonnage des masses molaires (1075kDa, 561kDa, 200kDa, 77kDa, 48kDa, 11kDa, 4kDa).

6) Techniques spectroscopiques

6.1) Spectroscopie UV-visible

Les spectres UV-Visible ont été enregistrés entre 190 et 1000nm avec un spectromètre JASCO V570 avec une largeur de bande passante de 2nm et une vitesse de balayage de 1000nm.min⁻¹.

6.2) Spectroscopie infrarouge

a) ATR

Les spectres ATR-IRTF ont été enregistrés avec un spectromètre Perkin-Elmer Spectrum One équipé d'un mode ATR, entre 600 et 4000cm⁻¹ en réalisant 16 acquisitions successives avec une résolution de 2cm⁻¹.

b) Transmission

Les spectres infrarouge en transmission sont enregistrés entre 600 et 4000cm⁻¹ sur un spectromètre EQUINOX 55 (Bruker) en réalisant 16 acquisitions successives avec une résolution de 4cm⁻¹.

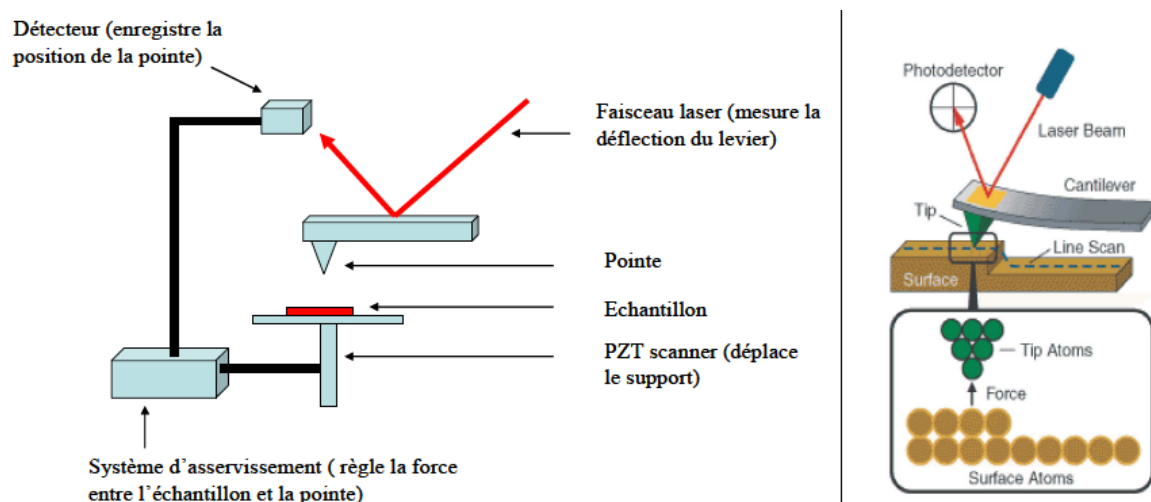
Afin d'obtenir les spectres infrarouge en transmission des poudres et films très fins, des pastilles de KBr ont été réalisées. Pour cela, un mélange de 200mg contenant 1 à 2% du produit à analyser dans de la poudre de KBr déshydratée (Sigma-Aldrich) a été obtenu dans un mortier puis placé sous presse SPECAC® à XTonnes. L'analyse des liquides a été réalisée entre deux pastilles de NaCl anhydre maintenues sous cloche.

7) Microscopie à force atomique et microscopie optique

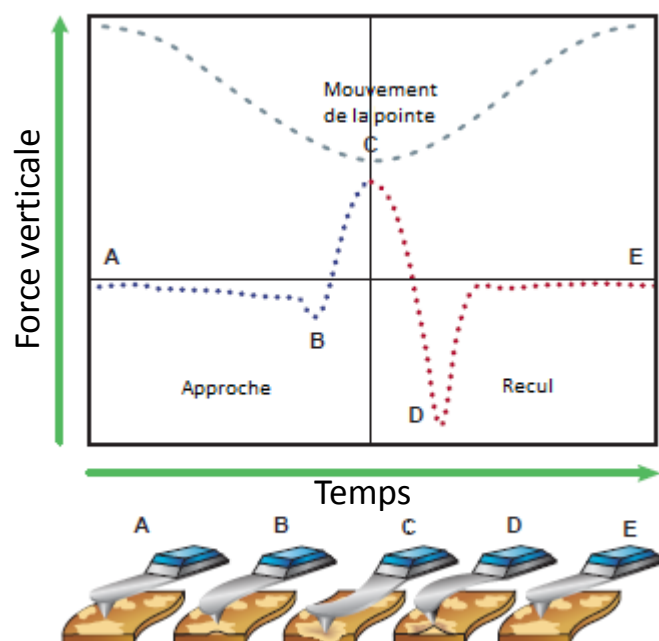
L'AFM est une technique d'analyse permettant de caractériser la topographie d'un échantillon à l'échelle nanométrique. Elle est basée sur l'interaction à très courte portée entre une pointe et l'échantillon à analyser. La pointe dont le rayon de courbure est de quelques nanomètres est fixée à l'extrémité d'un levier flexible.

Quand la pointe interagit avec la surface, le levier se déforme. Une boucle de rétroaction permet de maintenir constante l'interaction pointe-surface. La déformation du levier est mesurée à l'aide de la réflexion sur celui-ci d'un faisceau laser. Le faisceau réfléchi est recueilli

par un photo-détecteur à cadrans (Figure 114). Les déplacements x , y , z se font grâce à une céramique piézo-électrique. Le contraste de l'image est dû uniquement au déplacement en z de la céramique piézo-électrique.



Dans notre étude, le mode Peak Force Tapping permettant de contrôler précisément la force appliquée sur l'échantillon a été utilisé. Le levier oscille à une fréquence de 2kHz et la force d'appui, de l'ordre de quelques pN, est maintenue constante. Le mouvement du levier est résumé dans la Figure 115.



Les observations ont été effectuées à l'aide de l'AFM Dimension Icon de Bruker, contrôlé par le Nanoscope IIIa. Un levier ScanAsyst a été utilisé. Il est en silicium, a une fréquence de résonance de l'ordre de 300 kHz et une constante de raideur $k=0,4\text{N.m}^{-1}$. Les images de dimension $50\times 50\mu\text{m}^2$ ont été réalisées avec une vitesse de balayage de 0,5Hz.

Les images de microscopie optique ont été réalisées à l'aide d'un microscope optique Olympus BX60M.

8) Résonance magnétique nucléaire

Les spectres de RMN du proton (H^1) ont été réalisés sur un spectromètre Avance DPX 250 de Bruker avec une fréquence de travail de 250MHz pour le proton et de 63MHz pour le carbone. Les différents échantillons ont été solubilisés soit dans du THF deutéré pour le PVC soit dans du chloroforme deutéré pour les autres produits. Les déplacements chimiques, indiqués en ppm, sont mesurés par rapport au déplacement chimique de la fraction non deutérée du solvant utilisé (Tableau 29).

Tableau 29 : Déplacements chimiques des solvants utilisés

	RMN H^1
δ_{CDCl_3}	7,26ppm
$\delta_{\text{THF deutéré}}$	1,72ppm
	3,58ppm

9) Goniométrie

La mesure de l'angle de contact d'une goutte de liquide sur une surface permet de déterminer le caractère hydrophile ou hydrophobe de la surface. La forme de la goutte est liée aux tensions interfaciales solide-liquide γ_{SL} , solide-vapeur γ_{SV} , γ_{LV} liquide-vapeur, selon l'équation d'Young qui traduit l'équilibre de la goutte (Figure 116).

$$\text{Equation d'Young : } \gamma_{\text{SL}} + \gamma_{\text{LV}} \cos \Theta - \gamma_{\text{SV}} = 0$$

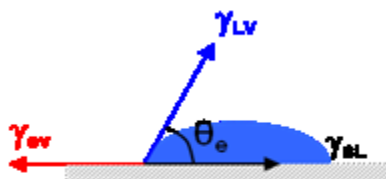


Figure 116 : Schéma des tensions interfaciales qui s'exercent sur la ligne triple d'une goutte de liquide déposée sur un substrat solide

Les surfaces étudiées présentant une rugosité et/ou des hétérogénéités chimiques, l'angle de contact apparent Θ^* , qui diffère de l'angle de Young obtenu sur la surface idéale correspondante, est mesuré. Cet angle varie entre deux valeurs extrêmes, un angle d'avancée Θ_a et un angle de reculée Θ_r , qui sont des paramètres de mouillage intrinsèques de la surface. Les angles Θ_a et Θ_r peuvent être obtenus selon la méthode d'inclinaison qui consiste à incliner à vitesse constante la surface sur laquelle est déposée la goutte de liquide. L'angle d'avancée Θ_a est alors déterminé lorsque la goutte commence à glisser à l'avant et l'angle Θ_r à l'arrière quand la goutte glisse dans son ensemble (Figure 117).

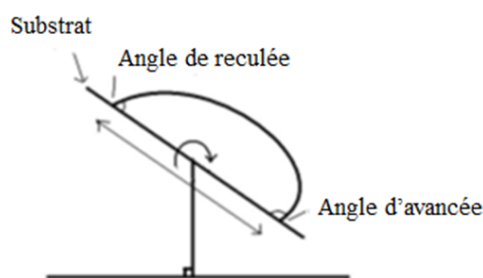


Figure 117 : Schéma illustrant la mesure de l'angle d'avancée et de l'angle de reculée

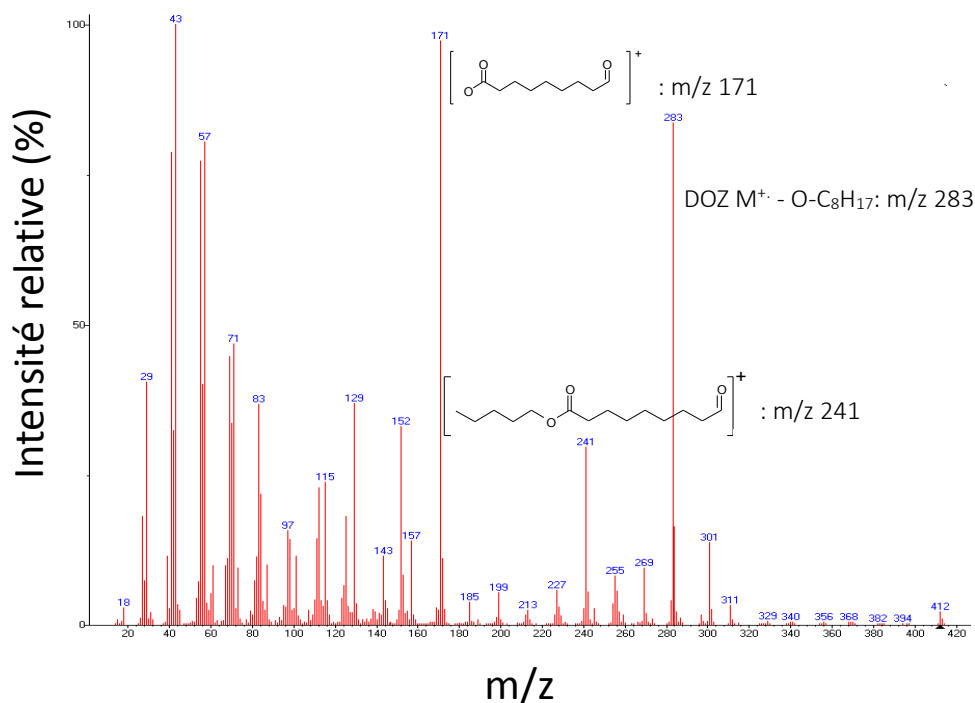
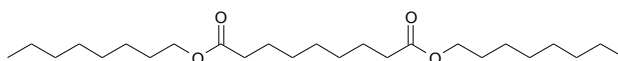
Lors de cette étude, les angles d'avancée et de reculée de l'eau ont été mesurés en utilisant l'appareil Drop Shape Analysis DSA 10 Mk2 de KRÜSS. Les gouttes déposées sur les échantillons de PVC sont des gouttes d'eau ultra-pure d'un volume de $15\mu\text{L}$. La vitesse de basculement du plateau est de $0,5^\circ.\text{s}^{-1}$.

Annexes

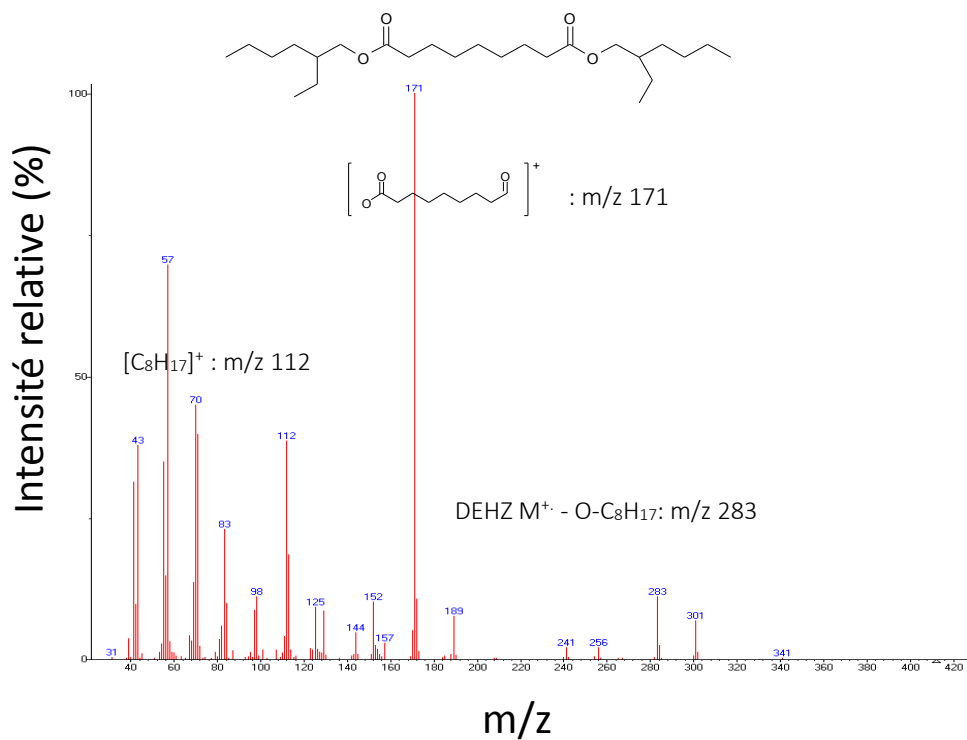
I. Annexe 1 : Spectres de masse des plastifiants

Les spectres de masse de référence proviennent de la bibliothèque NIST¹²³.

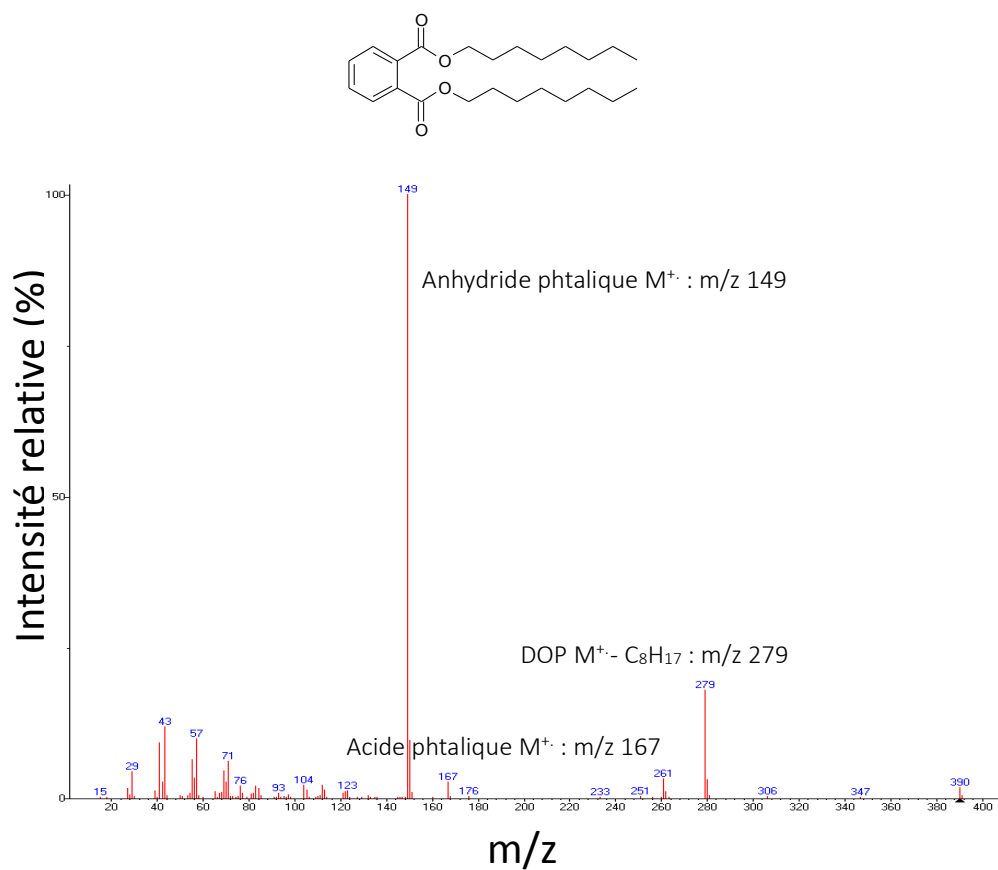
Azélate de dioctyle (DOZ) :



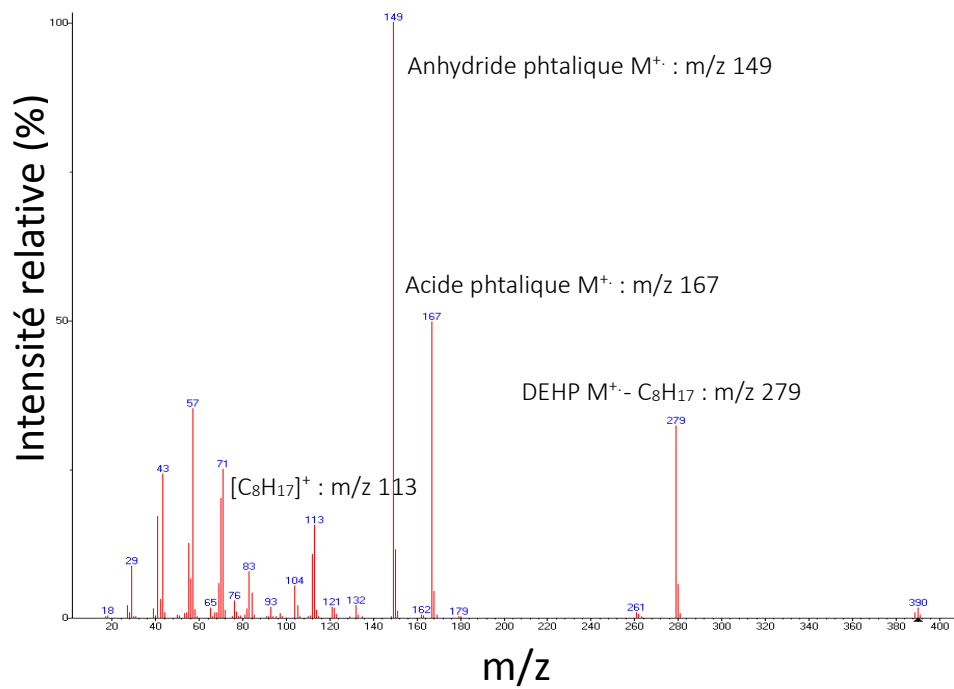
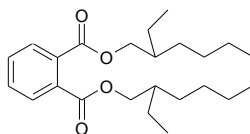
Azélate de diéthylhexyle (DEHZ) :



Phtalate de dioctyle (DOP) :

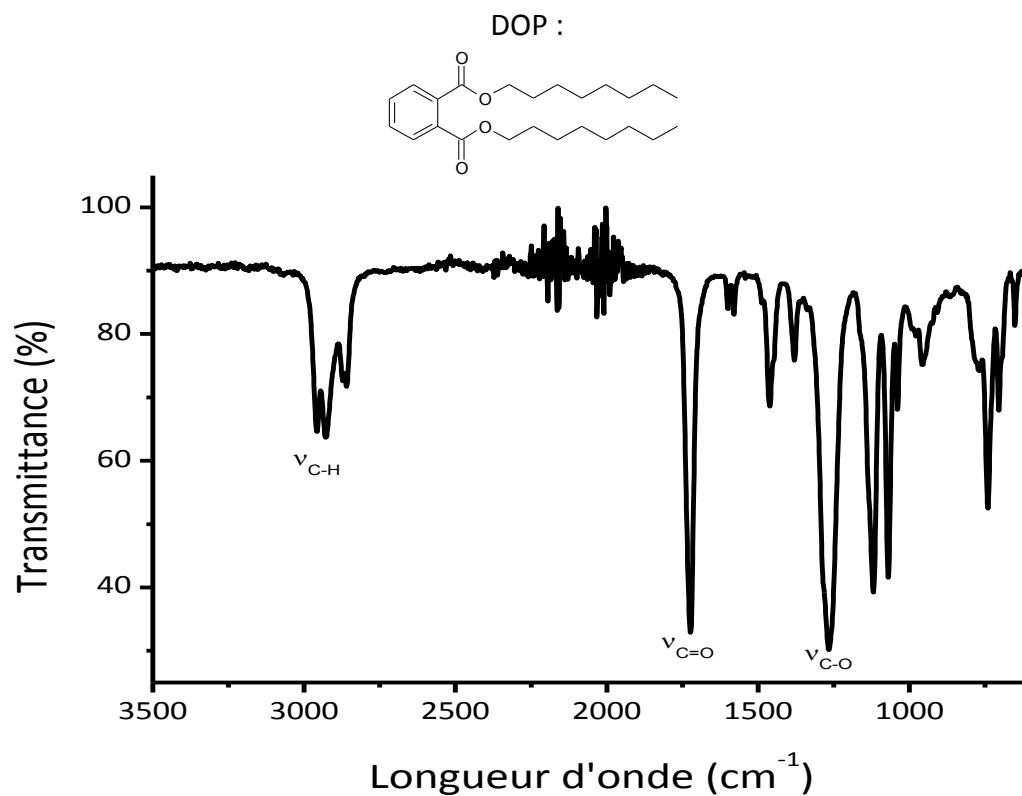
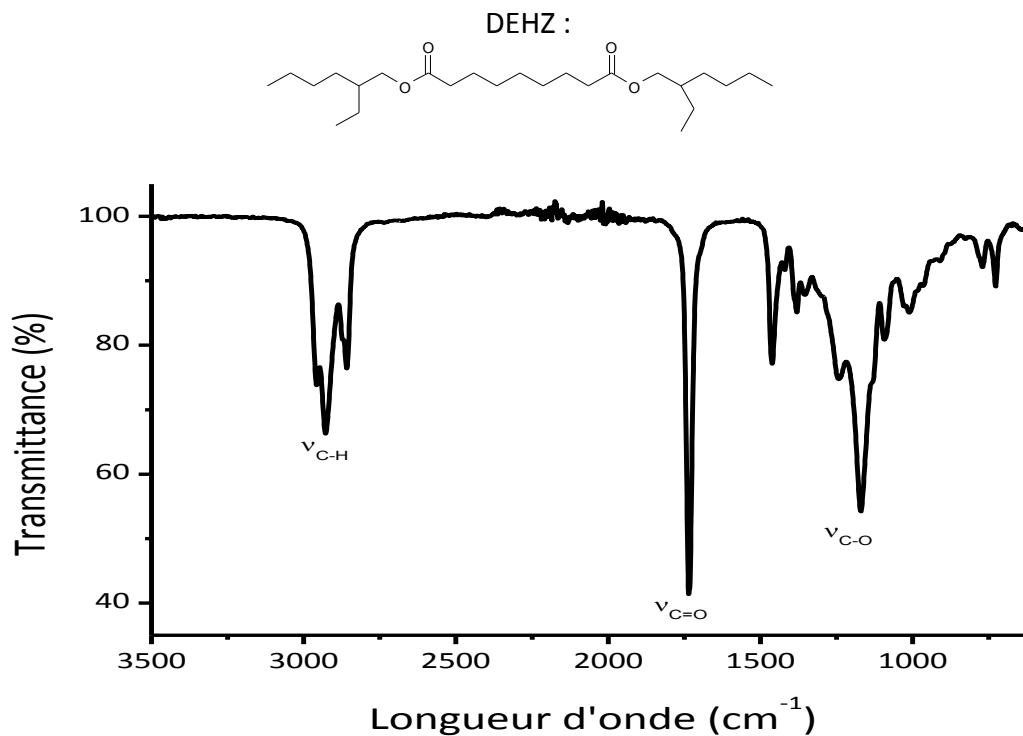


Phtalate de diéthylhexyle (DEHP) :



II. Annexe 2 : Spectre ATR-IRTF du DEHZ et du DOP

Les spectres ATR-IRTF des plastifiants purs fournis par la société Griffine Enduction ont été réalisés.



III. Annexe 3 : Résultats de l'analyse LC-MS-MS

Afin de confirmer la présence de protéine dans Ve et de l'identifier, deux échantillons ont été envoyés au département de Biochimie et Microbiologie de l'Université de Chimie et Technologie de Prague : un film Ve préalablement nettoyé non vieilli et un film Ve préalablement nettoyé vieilli suspendu dans l'enceinte durant 16 semaines selon le cycle de vieillissement suivant : 80°C pendant 2 jours, 25°C pendant 1 jour avec une humidité relative de 65%.

Le Tableau 30 et le Tableau 31 présentent les différentes protéines présentes dans les échantillons de Ve non vieilli et de Ve vieilli 16 semaines suspendu dans l'enceinte, leur provenance (humaine ou animale essentiellement) et le nombre de peptides identifiés. Les protéines identifiées comme de la caséine sont surlignées, les autres, essentiellement de la kératine sont liées à la manipulation humaine des échantillons.

Tableau 30 : Protéines présentes dans le film Ve préalablement nettoyé non vieilli

Provenance	Proteine	Nombre de peptides
DESP_HUMAN	Desmoplakin	39
K2C1_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 1	31
K22E_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 2 epidermal	30
K1C9_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 9	29
K1C10_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 10	23
K1C16_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 16	23
K1C14_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 14	22
K2C5_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 5	20
K2C6A_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 6A	18
K2C6C_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 6C	18
K2C6B_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 6B	18
K1C17_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal	15
K1C14_MOUSE	Keratin, type I cytoskeletal 14	13
K2C1_CANFA	Keratin, type II cytoskeletal 1	12
DSG1_HUMAN	Desmoglein-1	9
K1C13_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 13	9
K2C1B_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 1b	9

PLAK_HUMAN	Junction plakoglobin	9
TGM3_HUMAN	Protein-glutamine gamma-glutamyltransferase E	8
ACTB_BOVIN	Actin, cytoplasmic 1	8
K2C78_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 78	8
ANXA2_HUMAN	Annexin A2	8
TBB4_XENLA	Tubulin beta-4 chain	8
K2C80_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 80	7
PKP1_HUMAN	Plakophilin-1	6
ACT2_MOLOC	Actin, muscle-type	6
LEG7_HUMAN	Galectin-7	6
K2C4_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 4	6
POF1B_HUMAN	Protein POF1B	6
ALBU_HUMAN	Serum albumin	6
SPB4_HUMAN	Serpin B4	5
CASA1_BOVIN	Alpha-S1-casein	5
SPB3_HUMAN	Serpin B3	5
CASPE_HUMAN	Caspase-14	5
GRP78_CHICK	78kDa glucose-regulated protein	5
DSC1_HUMAN	Desmocollin-1	5
CATD_HUMAN	Cathepsin D	5
CALL5_HUMAN	Calmodulin-like protein 5	4
ENOA_MACFA	Alpha-enolase	4
G3P_PONAB	Glyceraldehyde-3-phosphate dehydrogenase	4
ARGI1_HUMAN	Arginase-1	4
CATA_HUMAN	Catalase	4
1433Z_BOVIN	14-3-3 protein zeta/delta	4
BLMH_HUMAN	Bleomycin hydrolase	4
HSP71_ORYLA	Heat shock 70kDa protein 1	4
LMNA_HUMAN	Prelamin-A/C	4
EPIPL_HUMAN	Epiplakin	4
TGM1_CANFA	Protein-glutamine gamma-glutamyltransferase K	4
H4_APLCA	Histone H4	4
1433S_MOUSE	14-3-3 protein sigma	4

K1C25_BOVIN	Keratin, type I cytoskeletal 25	3
FILA2_HUMAN	Filaggrin-2	3
GSTP1_HUMAN	Glutathione S-transferase P	3
HSPB1_HUMAN	Heat shock protein beta-1	3
CASA2_BOVIN	Alpha-S2-casein	3
K1C23_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 23	3
ATPB_DROME	ATP synthase subunit beta, mitochondrial	3
LCN1_HUMAN	Lipocalin-1	3
EF1A1_CRIGR	Elongation factor 1-alpha 1	3
K1C28_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 28	3
AHNK_HUMAN	Neuroblast differentiation-associated protein AHNK	3
FBX50_HUMAN	F-box only protein 50	3
ZA2G_HUMAN	Zinc-alpha-2-glycoprotein	3
TRYP_PIG	Trypsin	2
PRDX1_HUMAN	Peroxiredoxin-1	3
PIP_HUMAN	Prolactin-inducible protein	2
H2B1_DANRE	Histone H2B 1/2	2
TRFL_HUMAN	Lactotransferrin	2
ACT17_DICDI	Actin-17	2
DCD_HUMAN	Dermcidin	2
H2A1H_HUMAN	Histone H2A type 1-H	2
IF4A1_RABIT	Eukaryotic initiation factor 4A-I (Fragment)	2
HUTH_MOUSE	Histidine ammonia-lyase	2
CASK_BOVIN	Kappa-casein	2

Tableau 31 : Protéines présentes dans Ve préalablement nettoyé vieilli 16 semaines en suspension dans l'enceinte

Provenance	Protéine	Nombre de peptides
K22E_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 2 epidermal	37
K2C1_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 1	35
K1C10_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 10	27
K1C16_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 16	25
K1C14_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 14	22
K2C6A_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 6A	20

K2C6B_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 6B	21
K2C5_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 5	19
K1C17_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 17	15
K2C1_CANFA	Keratin, type II cytoskeletal 1	12
DESP_HUMAN	Desmoplakin	11
K2C1B_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 1b	10
K1C13_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 13	9
PLAK_HUMAN	Junction plakoglobin	9
K2C78_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 78	9
K1C13_MOUSE	Keratin, type I cytoskeletal 13	8
DSG1_HUMAN	Desmoglein-1	6
ACTB_CERP	Actin, cytoplasmic 1	6
CASPE_HUMAN	Caspase-14	5
K2C1B_RAT	Keratin, type II cytoskeletal 1b	5
ANXA2_HUMAN	Annexin A2	5
LEG7_HUMAN	Galectin-7	5
CASA1_BOVIN	Alpha-S1-casein	5
G3P_PONAB	Glyceraldehyde-3-phosphate dehydrogenase	4
CATD_HUMAN	Cathepsin D	4
FILA2_HUMAN	Filaggrin-2	4
K1M1_SHEEP	Keratin, type I microfibrillar 48kDa, component 8C-1	3
CATA_HUMAN	Catalase	3
K2C71_BOVIN	Keratin, type II cytoskeletal 71	3
TGM1_HUMAN	Protein-glutamine gamma-glutamyltransferase K	3
PKP1_BOVIN	Plakophilin-1	3
POF1B_PONAB	Protein POF1B	3
LCN1_HUMAN	Lipocalin-1	2
K1C0_XENLA	Keratin-3, type I cytoskeletal 51kDa	2
K1C18_SCYST	Keratin, type I cytoskeletal	2
DCD_HUMAN	Dermcidin	2
TRYP_PIG	Trypsin	2
PIP_HUMAN	Prolactin-inducible protein	2
HORN_HUMAN	Hornerin	2

gi 976756431	Actin-related protein	2
K1C25_BOVIN	Keratin, type I cytoskeletal 25	2
SPB3_HUMAN	Serpin B3	2
K2C80_BOVIN	Keratin, type II cytoskeletal 80	2
CASK_BOVIN	Kappa-casein	2
PRDX2_PONAB	Peroxiredoxin-2	2
CALL5_HUMAN	Calmodulin-like protein 5	2
TRFL_HORSE	Lactotransferrin (Fragment)	1
CASB_CAPHI	Beta-casein	1

IV. Annexe 4 : Vieillissement artificiel d'un PVC non plastifié

Les films de PVC non plastifié formulés au laboratoire ont été préparés à partir de poudre de PVC avec un K-Wert de 70 fournie par la société Griffine Enduction, selon le protocole décrit dans la partie expérimentale (§I.1.2). Un film homogène de 45 μ m d'épaisseur avec une surface très lisse ($R_q = 1,3\text{nm}$ sur 50 μm^2) est obtenu. Lors du vieillissement artificiel, ces films sont placés dans l'enceinte climatique, soit en boîte de Petri fermée, soit en boîte de Petri ouverte et non suspendus dans l'enceinte comme Ve à cause de leur fragilité. Ils ont été soumis à un vieillissement artificiel par cycle à 80°C pendant 2 jours et à 25°C pendant 1 jour avec une humidité relative de 65%.

Les films de PVC non plastifiés présentent lors du vieillissement un brunissement rapide quel que soit le conditionnement utilisé (Figure 118), comme l'avaient déjà remarqué Hollande et al.³⁴.

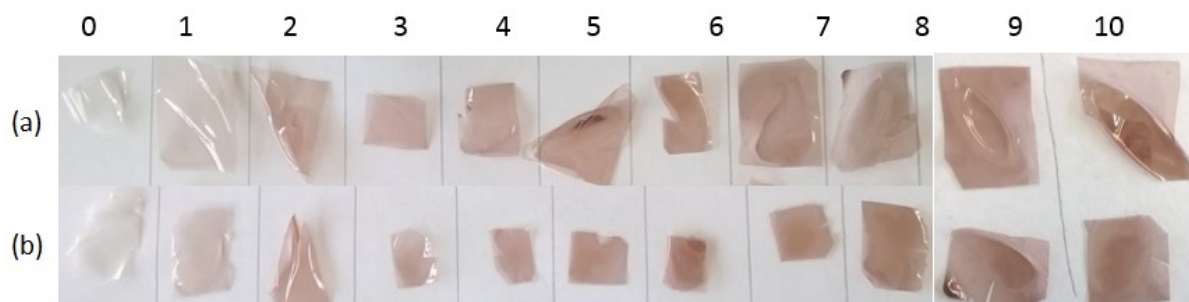


Figure 118 : Photographies des films de PVC non plastifié au cours du vieillissement en boîte de Petri (a) ouverte et (b) fermée. Les temps de vieillissement, exprimés en semaines, sont présentés au-dessus des photographies.

V. Annexe 5 : Evolution de l'absorbance lors des vieillissements isothermes de Ve

Afin de déterminer l'énergie d'activation de la déshydrochloruration de Ve lors du vieillissement artificiel, le suivi de l'absorbance à 450nm a été réalisé lors du vieillissement isotherme à 60°C, 70°C, 75°C et 80°C. L'humidité relative a été maintenue à 65%. Des échantillons sont placés en boîte de Petri fermée et d'autres sont suspendus dans l'enceinte climatique. L'évolution de l'absorbance à 450nm au cours de ces vieillissements est présentée en Figure 119.

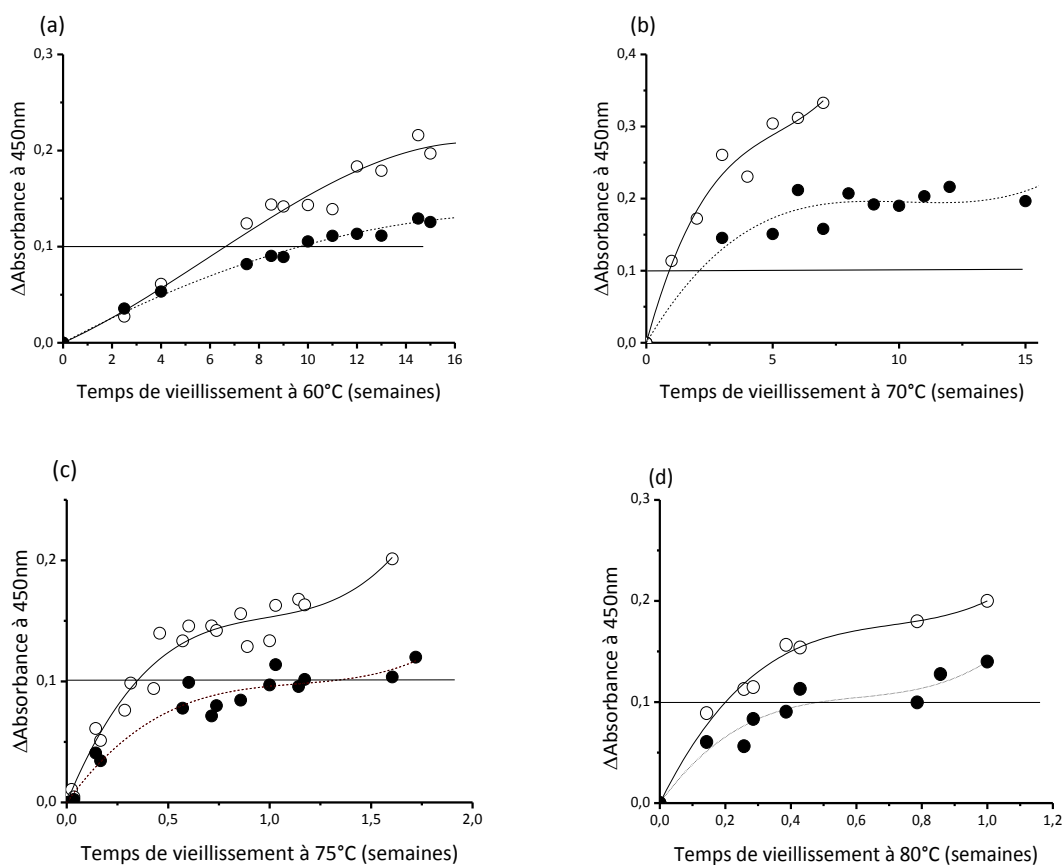
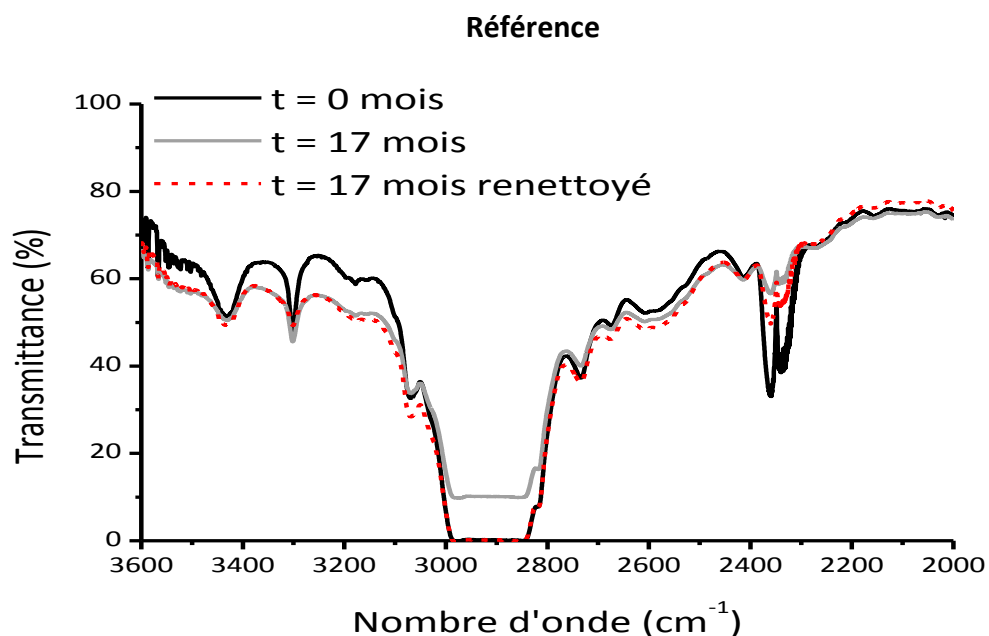


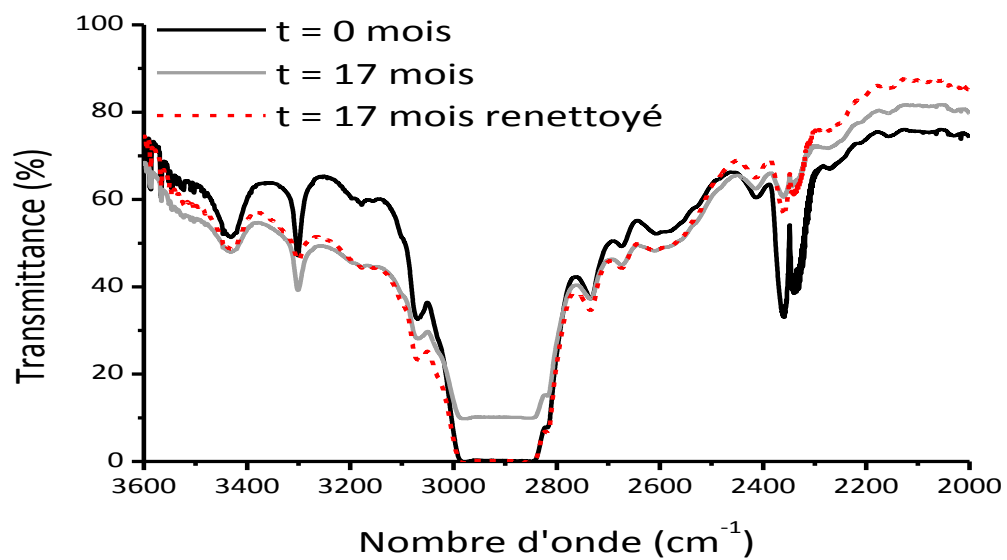
Figure 119 : Evolution de l'absorbance à 450nm de Ve préalablement nettoyé vieilli en suspension dans l'enceinte (○) et en boîte de Petri fermée (●) à 60°C (a), 70°C (b), 75°C (c) et 80°C (d)

VI. Annexe 6 : Spectres IRTF en transmission des films Ve et des PVC modèles vieilliss en présence des matériaux de contact

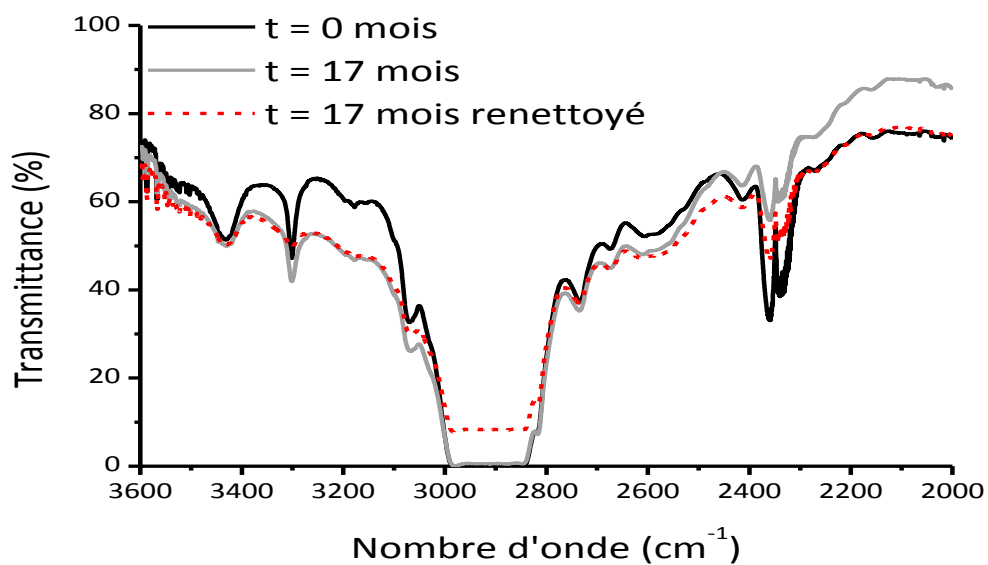
Les films Ve vieilliss en présence des matériaux de contact ont été analysés par IRTF en transmission après 17 mois de vieillissement. Ces films ont également été nettoyés au chiffon microfibre afin d'éliminer la couche superficielle apparue durant le vieillissement puis à nouveau analysés.



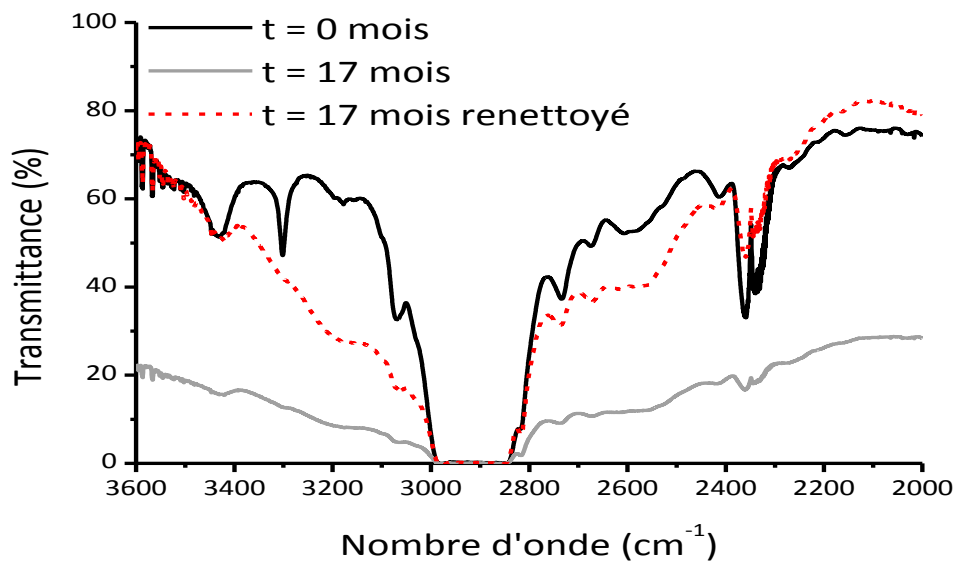
Ve vieilli au contact de papier de soie



Ve vieilli au contact de LDPE

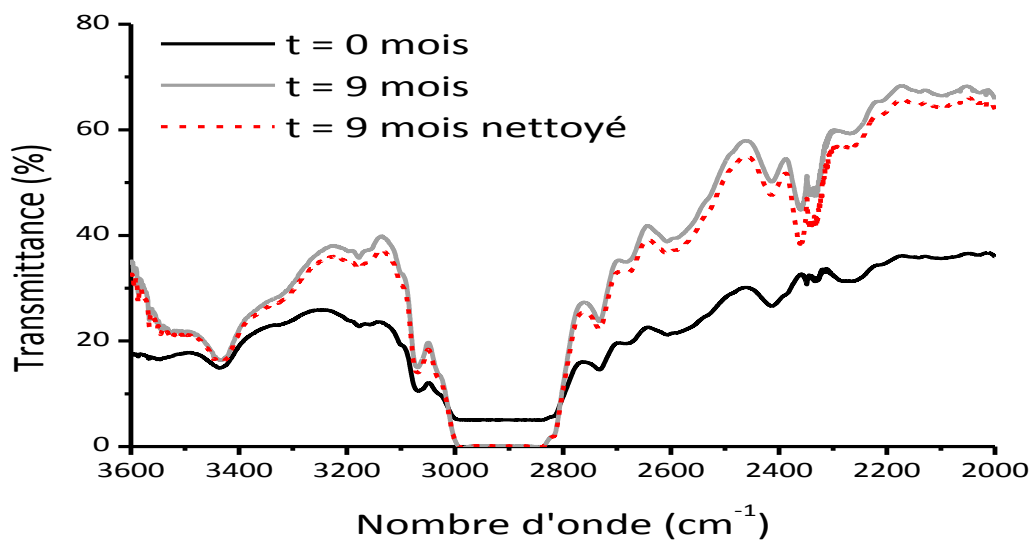


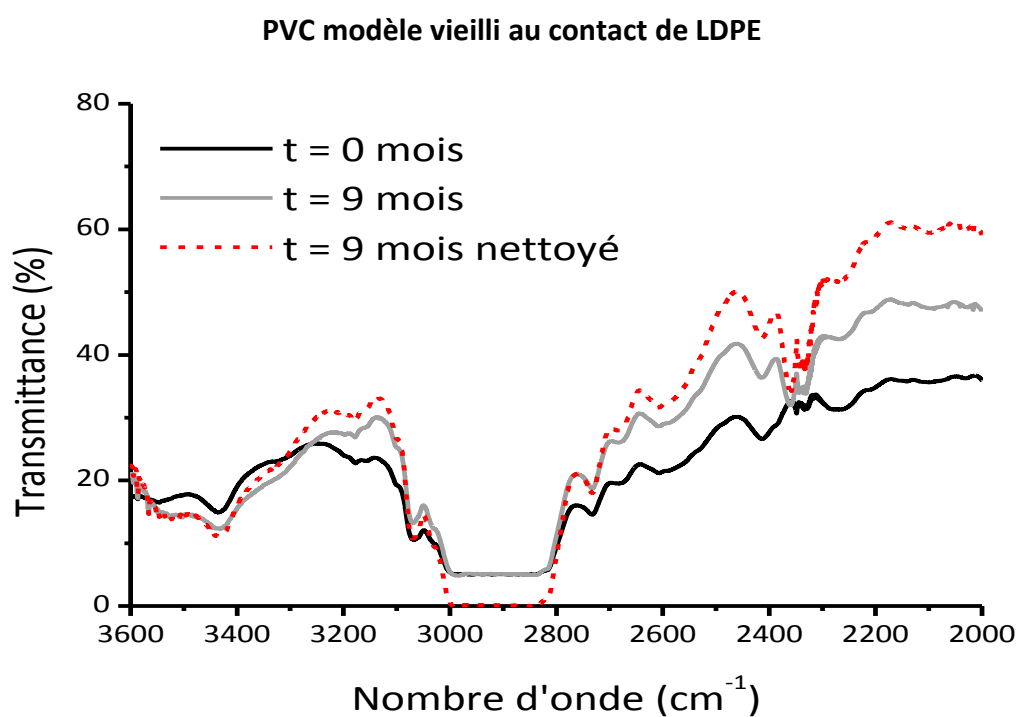
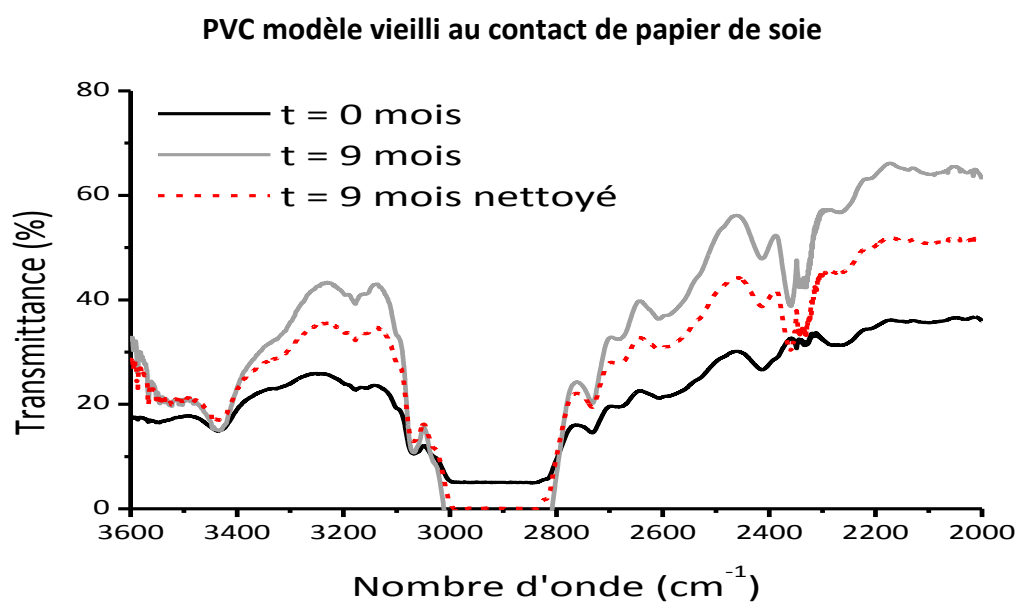
Ve vieilli au contact de PET



Les PVC modèles vieillis en présence des matériaux de contact ont également été analysés par IRTF en transmission après 9 mois de vieillissement. Le nettoyage au chiffon microfibre a ensuite été réalisé et les PVC ont été à nouveau analysés.

Référence





Références

- ¹ Lavedrine, B., Fournier, A., Martin, G. Eds., Preservation Of Plastic in ARTEfacts in museum collections, Paris, **2012**.
- ² Platzer, N., Manufacture and Processing of PVC, R.H. Bruges Ed., New-York, **1982**.
- ³ Fontanille, M., Gnanou, Y., Chimie et physico-chimie des polymères, Dunod Ed., Paris, **2002**.
- ⁴ PlasticsEurope, Annual Report 2007, **2007**.
- ⁵ PlasticsEurope, Plastics - the Facts 2016, **2016**.
- ⁶ Allizé-Awards, La plasturgie se distingue par l'innovation sociale et technologique, **2009**, www.allize-plasturgie.org.
- ⁷ Hruska Z., Guesnet P., Salin C., Couchoud J.J., Poly(chlorure de vinyle) ou PVC, *Techniques de l'ingénieur* **2007**, consulté le 28 février 2017.
- ⁸ Alsopp, M.W., Vianello, G., Vinyl Chloride Polymers, Mark H.F. Ed., Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 4th Edition, New-York, **2014**.
- ⁹ Starnes, W.H., Structural and mechanistic aspects of the thermal degradation of poly(vinyl chloride), *Progress in Polymer Science* **2002**, 27, 2133-2170.
- ¹⁰ Girois, S., Chabrol A., Stabilisation du PVC, *Techniques de l'Ingénieur* **2004**, 33.
- ¹¹ Wypych, G., Stabilizer groups, ChemTec Publishing Ed., PVC Degradation and Stabilization 3rd Edition, Toronto, **2015**.
- ¹² Murphy, J. , Replacement of Heavy Metals, Elsevier Ed., Additives for Plastics Handbook, Second Edition, New-York, **2001**.
- ¹³ Leadbitter, J., Day, J.A., Ryan, J.L., Lubricants, Rapra Technology Limited Ed., PVC: Compounds, Processing and Applications, Shawbury, **1994**.
- ¹⁴ Hounsham, I.D., Titow, W. V., Fillers in PVC, Elsevier Ed., PVC Technology, New-York, **1984**.
- ¹⁵ Denizart, O., Verney, V., Polychlorure de vinyle, Carrega, M., Verney, V. et al. Eds, Matières plastiques – 3ème edition, Paris, **2012**.

-
- ¹⁶ Engelsmann, S., Spalding, V., Peters S., Types de plastiques et fabrication, Birkhäuser Ed., Plastiques : en architecture et construction, Basel, **2010**.
- ¹⁷ Elicequi, A., del Val, J., A study of plasticization effects in poly(vinyl chloride), *Polymer* **1997**, 38, 1647-1657.
- ¹⁸ Schmeling, N., Konietzny, R., Sieffert, D., Rölling, P., Claudia Staudt, C., Functionalized copolyimide membranes for the separation of gaseous and liquid mixtures, *Beilstein Journal of Organic Chemistry* **2010**, 6, 789-800.
- ¹⁹ Daniels, P. A Brief Overview of Theories of PVC Plasticization and Methods Used to Evaluate PVC-Plasticizer Interaction, *Journal of Vinyl and Additive Technology* **2009**, 219-223.
- ²⁰ Murphy, J., Plasticizers, *Plastics, Additives and Compounding* **1999**, 1 (5), 12-17.
- ²¹ Saint-Laurent, L., Rhainds, M., Les phtalates : état des connaissances sur la toxicité et l'exposition de la population générale, communiqué de veille toxicologique, Institut National de Santé Publique du Québec, **2004**.
- ²² Chaffey, N., *Encyclopedia of Ecology*, S.E. Jorgensen, B. Fath Eds., Oxford, **2008**, 2733-2738.
- ²³ Règlement REACH Annexe XVII, **2015**.
- ²⁴ Wypych, G., Plasticizer Types, ChemTec Publishing Ed., Handbook of plasticizers 2nd Edition, Toronto, **2012**, 7-83.
- ²⁵ Plasticizers, **2014**, Plasticizer and Flexible PVC information centre [En ligne] consulté le 13 février 2017.
- ²⁶ Bacaloglu, R., Fisch, M., Degradation and stabilization of poly (vinyl chloride). V. Reaction mechanism of poly(vinyl chloride) degradation, *Polymer Degradation and Stability* **1995**, 47 (1), 33-57.
- ²⁷ Pimentel Real, L.E., Ferraria, A.M., Botelho do Rego, A.M., Comparison of different photo-oxidation conditions of poly(vinyl chloride) for outdoor applications, *Polymer Testing* **2008**, 27, 743-751.
- ²⁸ Braun, D., Thermal degradation of polyvinyl chloride, *Pure and Applied Chemistry* **1971**, 26, 173-192.

-
- ²⁹ Close, L.G., Gilbert, R.D., Fornes, R.E., Poly(Vinyl Chloride) Degradation — A Review, *Polymer-Plastics Technology and Engineering* **1977**, 8 (2), 177-198.
- ³⁰ Hjertberg, T., Sörvik, E.M., On the influence of HCl on the thermal degradation of poly(vinyl chloride), *Journal of Applied Polymer Science* **1978**, 22 (9), 2415-2426.
- ³¹ Veronelli, M., Mauro, M., Bresadola, S., Influence of thermal dehydrochlorination on the photooxidation kinetics of PVC samples, *Polymer Degradation and Stability* **1999**, 66, 349-357.
- ³² Quennehen, P., Royaud, I., Seytre, G., Gain, O., Rain, P., Espilit, T., François, S., Determination of the aging mechanism of single core cables with PVC insulation, *Polymer Degradation and Stability* **2015**, 119, 96-104.
- ³³ Gardette, J., Lemaire, J., Photothermal and Thermal Oxidations of Rigid, Plasticized and Pigmented Poly (vinyl chloride), *Polymer Degradation and Stability* **1991**, 34, 135-167.
- ³⁴ Hollande, S., Laurent, J.L., Study of discolouring change in PVC, plasticizer and plasticized PVC films, *Polymer Degradation and Stability* **1997**, 55, 141-145.
- ³⁵ Tüzüm Demir, A.P., Ulutan, S., Degradation kinetics of PVC plasticized with different plasticizers under isothermal conditions, *Journal of Applied Polymer Science* **2015**, 132 (10), 1-12.
- ³⁶ Fonseca, J.D., Grause, G., Kameda, T., Yoshioka, T., Effects of steam on the thermal dehydrochlorination of poly(vinyl chloride) resin and flexible poly(vinyl chloride) under atmospheric pressure, *Polymer Degradation and Stability* **2015**, 117, 8-15.
- ³⁷ Gumargalieva, K.Z., Ivanov, V.B., Zaikov, G.E., Moiseev, J.V., Pokholok, T.V., Problems of ageing and stabilization of poly(vinyl chloride), *Polymer Degradation & Stability*, **1996**, 52, 73-79.
- ³⁸ Zhu, H.M., Jiang, X.G., Yan, J.H., Chi, Y., Cen, K.F., TG-FTIR analysis of PVC thermal degradation and HCl removal, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2008**, 82, 1-9.
- ³⁹ Arkiş, E., Balköse, D., Thermal stabilisation of poly(vinyl chloride) by organotin compounds, *Polymer Degradation and Stability* **2005**, 88 (1), 46-51.

-
- ⁴⁰ Fu, M., Li, D., Liu, H., Zhang, J., Insights into the use of zinc-mannitol alkoxide as a novel thermal stabilizer for rigid poly(vinyl chloride), *Journal of Applied Polymer Science* **2015**, 132 (23), 42038.
- ⁴¹ Zhu, L., Wu, Y., Shentu, B., Weng, Z., Preparation and characterization of zinc-mannitol complexes as PVC thermal stabilizers with high efficiency, *Polymer Degradation and Stability* **2016**, 133, 399-403.
- ⁴² Benavides, R., Castillo, B.M., Castañeda, A.O., López, G.M., Arias, G., Different thermo-oxidative degradation routes in poly(vinyl chloride), *Polymer Degradation and Stability* **2001**, 73 (3), 417-423.
- ⁴³ Hirschler, M.M., Hydrogen chloride evolution from the heating of poly(vinyl chloride) compounds, *Fire and Materials* **2005**, 29 (6), 367-382.
- ⁴⁴ Onozuka, M., Asahina, M., On the Dehydrochlorination and the Stabilization of Polyvinyl Chloride, *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews* **1969**, 3 (2), 235-280.
- ⁴⁵ Gupta, V.P., Pierre, L.E.S., Thermal Degradation of Poly (vinyl Chloride): Effect of Oxygen on the Thermal Degradation of Poly (vinyl Chloride) The Effect of Oxygen on the Rates of HCl Evolution and Spin, *Journal of Polymer Science* **1979**, 17, 797-806.
- ⁴⁶ Geddes, W.C., The Thermal Decomposition of Polyvinylchloride - I. Kinetics of Dehydrochlorination, *European Polymer Journal* **1967**, 3 (2) 267-281.
- ⁴⁷ Scott, G., Tahan, M., Vyvoda, J., The effect of thermal processing on PVC-I. Chemical and physical changes in unstabilized PVC, *European Polymer Journal* **1978**, 14 (5), 377-383.
- ⁴⁸ Gardette, J.L., Gaumet, S., Lemaire, J., Photooxidation of Poly(vinyl chloride). 1. A Reexamination of the Mechanism, *Macromolecules* **1989**, 22 (6), 2576-2581.
- ⁴⁹ Anandakumaran, K., Stonkus, D.J., Determination of PVC Cable Insulation Degradation, *Journal of Vinyl Technology* **1992**, 14 (1), 24-28.
- ⁵⁰ Pimentel Real, L.E., Gardette, J.L., Ageing and characterisation of PVC-based compounds utilised for exterior applications in the building construction field 1: Thermal ageing, *Polymer Testing* **2001**, 20 (7), 779-787.

-
- ⁵¹ Talamini, G., Pezzin, G., Kinetic Study on the Reaction of Polyvinyl Chloride Thermal Dehydrochlorination, *Die Makromolekulare Chemie* **1960**, 39 (1), 26-38.
- ⁵² Abbas, K.B., Sörvik, E.M., On the Thermal Degradation of Poly (vinyl Chloride). II. The Effect of Atmosphere, *Journal of Applied Polymer Science* **1973**, 17, 3577-3594.
- ⁵³ Anton-Prinet, C., Mur, G., Gay, M., Audouin, L., Verdu, J. Photoageing of rigid PVC—III. Influence of exposure conditions on the thickness distribution of photoproducts, *Polymer Degradation and Stability* **1998**, 60 (2), 283-289.
- ⁵⁴ Pimentel-Real, L., Gardette, J. L., Pereira Rocha, A., Artificial simulated and natural weathering of poly(vinyl chloride) for outdoor applications: The influence of water in the changes of properties. *Polymer Degradation and Stability* **2005**, 88, 357-362.
- ⁵⁵ Genova-Dimitrova, P., An investigation of some aspects of the weathering of plasticized PVC, *Polymer Degradation and Stability* **1991**, 33 (3), 355-365.
- ⁵⁶ Shashoua, Y. R., Effect of indoor climate on the rate and degradation mechanism of plasticized poly (vinyl chloride), *Polymer Degradation and Stability* **2003**, 81, 29-36.
- ⁵⁷ Ito, M., Nagai, K., Analysis of degradation mechanism of plasticized PVC under artificial aging conditions, *Polymer Degradation and Stability* **2007**, 92, 260-270.
- ⁵⁸ Monney, L., Jamois-Tasserie, M., Dubois, C., Lallet, P., Villa, F., Renaud, C., Plasticiser migration and structural changes in an aged poly(vinyl chloride) coating, *Polymer Degradation and Stability* **2001**, 72, 459-468.
- ⁵⁹ Ekelund, M., Edin, H., Gedde, U.W., Long-term performance of poly(vinyl chloride) cables. Part 1: Mechanical and electrical performances, *Polymer Degradation and Stability* **2007**, 92 (4), 617-629.
- ⁶⁰ Beltrán, M., Marcilla, A., PVC plastisols decomposition by FT-IR spectroscopy, *European Polymer Journal* **1997**, 33 (8), 1271-1280.
- ⁶¹ Marcilla, A., Garcia, S., Garcia-Quesada, J., Study of the migration of PVC plasticizers, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2004**, 71, 457-463.

-
- ⁶² Bernard, L., Cueff, R., Breyse, C., Décaudin, B., Sautou, V., Migrability of PVC plasticizers from medical devices into a simulant of infused solutions, *International Journal of Pharmaceutics* **2015**, 485, 341-347.
- ⁶³ Audouin, L., Dalle, B., Metzger, G., Verdu, J., Thermal aging of plasticized PVC. I. Weight loss kinetics in the PVC-Didecylphthalate system, *Journal of Applied Polymer Science* **1992**, 45, 2097-2103.
- ⁶⁴ Mrklić, Ž., Kovačić, T., Thermogravimetric investigation of volatility of dioctyl phthalate from plasticized poly(vinyl chloride), *Thermochimica Acta* **1998**, 322, 129-135.
- ⁶⁵ Buszard, D.L., Theoretical Aspects of Plasticisation, Elsevier Applied Science Ed., Titow, M.V., PVC Technology, Londres, **1984**.
- ⁶⁶ Wypych, G., Plasticizer Motion and Diffusion, ChemTec Publishing Ed., Handbook of plasticizers 2nd Edition, Toronto, **2012**, 165-185.
- ⁶⁷ Billingham, N.C., Physical phenomena in the oxidation and stabilization of polymers, Pospisil, J., Klemchuck, P.P. Ed, Oxidation Inhibition in Organic Materials Vol 2, CRC Press Inc., Boca Ration, Floride, **1990**, 249-297.
- ⁶⁸ Audouin, L., Dalle, B., Metzger, G., Verdu, J., Thermal aging of plasticized PVC. II. Effect of plasticizer loss on electrical and mechanical properties, *Journal of Applied Polymer Science* **1992**, 45, 2091-2096.
- ⁶⁹ Ekelund, M., Azhdar, B., Gedde, U., Evaporative loss kinetics of di (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) from pristine DEHP and plasticized PVC, *Polymer Degradation and Stability* **2010**, 95, 1789-1793.
- ⁷⁰ Audouin, L., Andre, A., Verdu, J., Concentration and Temperature Dependence of Plasticizer Diffusion Into Plastificized PVC, *Journal of Vinyl Technology* **1994**, 16 (1), 57-61.
- ⁷¹ Calò, E., Greco, A., Maffezzoli, A., Effects of diffusion of a naturally-derived plasticizer from soft PVC, *Polymer Degradation and Stability* **2011**, 96 (5), 784-789.
- ⁷² Greco, A., Brunetti, D., Renna, G., Mele, G., Maffezzoli, A., Plasticizer for poly(vinyl chloride) from cardanol as a renewable resource material, *Polymer Degradation and Stability* **2010**, 95 (11), 2169-2174.

-
- ⁷³ Adams, A., Kwamen, R., Woldt, B., Graß, M., Nondestructive Quantification of Local Plasticizer Concentration in PVC by ¹H NMR Relaxometry, *Macromolecular Rapid Communications* **2015**, 36, 2171-2175.
- ⁷⁴ Jakubowicz, I., Yarahmadi, N., Gevert, T., Effects of accelerated and natural ageing on plasticized polyvinyl chloride (PVC), *Polymer Degradation and Stability* **1999**, 66, 415-421.
- ⁷⁵ Krongauz, V.V., Lee, Y.-P., Bourassa, A., Kinetics of thermal degradation of poly(vinyl chloride), *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2011**, 106, 139-149.
- ⁷⁶ Chaudhary, B.I., Nguyen, B.D., Zamanskiy, A., Dialkyl furan-2,5-dicarboxylates, epoxidized fatty acid esters and their mixtures as bio-based plasticizers for poly(Vinylchloride), *Journal of Applied Polymer Science* **2015**, 132 (32), 42382.
- ⁷⁷ Chen, J., Liu, Z., Li, X., Liu, P., Jiang, J., Nie, X., Thermal behavior of epoxidized cardanol diethyl phosphate as novel renewable plasticizer for poly(vinyl chloride), *Polymer Degradation and Stability* **2016**, 126, 58-64.
- ⁷⁸ Linde, E., Gedde, U., Plasticizer migration from PVC cable insulation: The challenges of extrapolation methods, *Polymer Degradation and Stability* **2014**, 101, 24-31.
- ⁷⁹ Saviello, D., Toniolo, L., Goidanich, S., Casadio, F., Non-invasive identification of plastic materials in museum collections with portable FTIR reflectance spectroscopy: Reference database and practical applications, *Microchemical Journal* **2016**, 124, 868-877.
- ⁸⁰ Commission des Communautés Européennes, Livre vert - Problèmes environnementaux du PVC, Bruxelles, **2000**.
- ⁸¹ Balcar, N., Lattuati-Derieux, A., Vila, A., Analysis of degradation products found during surveys of three French collection, Lavedrine, B., Fournier, A., Martin, G. Eds., Preservation Of Plastic in ARTefacts in museum collections, Appendix 3, Paris, **2012**, 302-308.
- ⁸² Biron, M., Propriétés des thermoplastiques : Tableaux comparatifs, Techniques de l'ingénieur Matières thermoplastiques : monographies **2014** [En ligne] consulté le 22 février 2017.
- ⁸³ Koob, S. P., The instability of cellulose nitrate adhesives, *The Conservator* **1982**, 6, 31-34.

-
- ⁸⁴ Balcar, N., Barabant, G., Bollard, C., Kuperholc, S., Keneghan, B., Laganà, A., Van Oosten, T., Segel, K., Shashoua, Y., Studies in cleaning plastics, Lavedrine, B., Fournier, A., Martin, G. Eds., Preservation Of Plastic in ARTefacts in museum collections, Paris, **2012**, 225-269.
- ⁸⁵ Morales-Muñoz, C., Spectrocolorimetric and microscopic techniques for the evaluation of plasticized PVC cleaning: A case study applicable to three-dimensional objects at museums, *Journal of Microscopy* **2011**, 243, 257-266.
- ⁸⁶ Morales-Muñoz, C., Egsgaard, H., Landaluze, J. S., Dietz, C., A Model Approach for Finding Cleaning Solutions for Plasticized Poly(vinyl chloride) Surfaces of Collections Objects, *Journal of the American Institute for Conservation* **2014**, 53 (4), 236-251.
- ⁸⁷ Bollard, C., Kuperholc, S., Balcar, N., Barabant, G., Effects of cleaning gel systems on PVC: new insights, Postprints of the conference Future Talks 2013, Munich, **2013**.
- ⁸⁸ Bollard, C., Le nettoyage des biens culturels en polychlorure de vinyle plastifié : problématiques spécifiques et recherches en cours, *Technè* **2013**, 38, 25-29.
- ⁸⁹ Bollard, C., Quelles substances endogènes trouve-t-on à la surface des matières plastiques ? Faut-il les éliminer ?, *CRBC* **2008**, 26.
- ⁹⁰ Wolbers, R., Le nettoyage des surfaces peintes, méthodes aqueuses, Eyrolles. Ed., Institut National du Patrimoine, Paris, **2013**.
- ⁹¹ Morales-Muñoz, C., Surface modification of plasticized PVC by dry cleaning methods: Consequences for artworks, *Applied Surface Science* **2010**, 256, 2567-3572.
- ⁹² Miranda, R., Pakdel, H., Roy, C., Vasile, C., Vacuum pyrolysis of commingled plastics containing PVC II. Product analysis, *Polymer Degradation and Stability*, **2001**, 73, 47-67.
- ⁹³ Moshonov, A., Avny, Y., The use of acetylene glow discharge for improving adhesive bonding of polymeric films. *Journal of Applied Polymer Science* **1980**, 25 (5) 771-781.
- ⁹⁴ Michalski, M., Saramago, B. J. V., On the Surface Free Energy of PVC/EVA Polymer Blends : Comparison of Different Calculation Methods, *Journal of Colloid and Interface Science* **1998**, 208, 319-328.
- ⁹⁵ Määttä, J., Koponen, H.K., Kuisma, R., Kymäläinen, H.R., Pesonen-Leinonen, E., Uusi-Rauva, A., Hurme, K.R., Sjöberg, A.M., Suvanto, M., Pakkanen, T.A., Effect of plasticizer and surface

topography on the cleanability of plasticized PVC materials, *Applied Surface Science* **2007**, 253, 5003-5010.

⁹⁶ Ekelund, M., Azhdar, B., Hedenqvist, M.S., Gedde, U. W., Long-term performance of poly (vinyl chloride) cables , Part 2 : Migration of plasticizer, *Polymer Degradation and Stability* **2008**, 93, 1704-1710.

⁹⁷ Bureau, E., Cabot, C., Marais, S., Saiter, J.M., Study of the α -relaxation of PVC, EVA and 50/50 EVA70/PVC blend, *European Polymer Journal* **2005**, 41, 1152-1158.

⁹⁸ Fox, T.G., Loshaek, S., Influence of molecular weight and degree of crosslinking on the specific volume and glass temperature of polymers. *Journal of Polymer Science* **1955**, 15 (80) 371-390.

⁹⁹ Seymour, R.W., Weinhold, S., Haynes, S.K., Mechanical and dielectric relaxation in cellulose esters. *Journal of Macromolecular Science, Part B* **1979**, 16 (3) 337-353.

¹⁰⁰ Fried, J.R., Lai, S.Y., Kleiner, L.W., Wheeler, M.E., Experimental assessment of the thermodynamic theory of the compositional variation of Tg: PVC systems. *Journal of Applied Polymer Science* **1982**, 27 (8) 2869-2883.

¹⁰¹ Lawton, J. W., Zein: A history of processing and use. *Cereal Chemistry* **2002**, 79 (1) 1-18.

¹⁰² Discussion avec Mr Kamal Mergoum, ingénieur à la société Griffine Enduction

¹⁰³ Saviello, D., Pouyet, E., Toniolo, E., Cotte, M., Nevin, A., Synchrotron-based FTIR microspectroscopy for the mapping of photo-oxidation and additives in acrylonitrile-butadiene-styrene model samples and historical objects, *Analytica Chimica Acta* **2014**, 843, 59-72.

¹⁰⁴ Zuoyun, H., Xingzhou, H, Gang, S., Study of the Mechanism of Thermal Degradation of Poly (vinyl chloride), *Polymer Degradation and Stability* **1989**, 24, 127-135.

¹⁰⁵ Danforth, J.D., Indiveri, J., Activation Energies and Frequency Factors for the Dehydrochlorination of Poly(vinyl chloride) from the Arrhenius Equation, *The Journal of Physical Chemistry* **1983**, 87 (26), 5377-5380.

¹⁰⁶ Goffard, C., Eviter l'erreur : le choix de matériaux stables pour le stockage et l'exposition des collections muséales, *CeROArt [En ligne]* **2009**, consulté le 15 juillet 2017.

-
- ¹⁰⁷ Tétreault, J., Guidelines for selecting materials for exhibit, storage and transportation, Institut Canadien de Conservation, Ottawa, **1993**.
- ¹⁰⁸ UNESCO, Manipulation des collections en réserve, *Cultural Heritage Protection Handbook* N° 5, UNESCO, Paris, **2010**.
- ¹⁰⁹ <http://conservationpreventive.be/site/soie-301-999-976.html> [en ligne], consulté le 21 aout 2017.
- ¹¹⁰ <https://www.klug-conservation.fr/Papiers-Papier-de-soie> [en ligne], consulté le 21 aout 2017.
- ¹¹¹ <http://www.plasticmoulding.ca/polymers/polyethylene.htm>, [en ligne], consulté le 21 aout 2017.
- ¹¹² Gardette, M., Thérias, S., Gardette, J.L., Janecska, T., Földes, E., Pukánszky, B., Photo- and thermal oxidation of polyethylene: comparison of the mechanisms and influence of unsaturations rate, *Polymer Degradation and Stability* **2013**, 98 (11), 2383-2390.
- ¹¹³ Marteyn, A., Les films polyesters transparents : nature, sélection et usages en conservation, *Actualités de la conservation* n° 7, **1998**.
- ¹¹⁴ <https://www.britannica.com/science/polyethylene-terephthalate> [en ligne], consulté le 21 aout 2017.
- ¹¹⁵ Funabashi, M., Ninomiya, F., Oishi, A., Ouchi, A., Hagihara, H., Suda, H., Kunioka, M., Highly Accelerated Aging Method for Poly(ethylene terephthalate) Film Using Xenon Lamp with Heating System, *Journal of Polymers* **2016**, 1-9.
- ¹¹⁶ Atek, D., Belhaneche-Bensemra, N., FTIR investigation of the specific migration of additives from rigid poly(vinyl chloride), *European Polymer Journal* **2005** 41 (4), 707-714.
- ¹¹⁷ Masuda, T., Miwa, Y., Tamagawa, A., Mukai, S.R., Hashimoto, K., Degradation of waste poly (ethylene terephthalate) in a steam atmosphere to recover terephthalic acid and to minimize carbonaceous residue, *Polymer Degradation and Stability* **1997**, 58 (3), 315-320.
- ¹¹⁸ Hidalgo, A., Gonzalez-Sanchez, F., Spectres d'absorption infrarouge des acides benzénocarboxyliques. Attribution des modes de vibration aux bandes enregistrées, *Le journal de physique et le radium* **1958**, 19 (5), 536-540.

-
- ¹¹⁹ Pirzadeh, E., Zadhoush, A., Haghighat, M., Hydrolytic and Thermal Degradation of PET Fibers and PET Granule: The Effects of Crystallization, Temperature, and Humidity, *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, 106, 1544-1549.
- ¹²⁰ Holland, B.J., Hay, J.N., Analysis of comonomer content and cyclic oligomers of poly(ethylene terephthalate), *Polymer* **2002**, 43 (6), 1797-1804.
- ¹²¹ Da Silva, M.A., Gurgel Adeodato Vieira, M, Costa Gomes Maçumoto, A., Masumi Beppu, M., Polyvinylchloride (PVC) and natural rubber films plasticized with a natural polymeric plasticizer obtained through polyesterification of rice fatty acid, *Polymer Testing* **2011**, 30, 478-484.
- ¹²² Bruker, Brochure PeakForce Tapping, www.bruker.com/PeakForce-Tapping
- ¹²³ <http://webbook.nist.gov>, 2017 [consulté le 10 juillet 2017].

Résumé

Le polychlorure de vinyle (PVC) plastifié est un plastique très présent dans les collections patrimoniales et dans un état de conservation jugé souvent médiocre. Les dégradations les plus fréquentes sont l'exsudation et la perte de souplesse des objets qui sont liées à la migration progressive du plastifiant vers la surface du matériau.

Les travaux de thèse visaient à mieux comprendre les processus d'altération des objets en PVC plastifiés et à préconiser des conditions de conservation et des traitements de restauration. Cette étude a été réalisée en parallèle sur des PVC de formulation simplifiée et sur des PVC anciens vieillis naturellement en musée. La cinétique de migration du plastifiant et les modifications structurales des chaînes PVC ont été caractérisées au cours d'un vieillissement artificiel des films réalisé dans les conditions les plus représentatives d'un environnement muséal d'exposition ou de conservation.

L'impact du nettoyage des surfaces a été étudié en terme d'efficacité mais surtout de dégradation ultérieure du PVC et notamment de réapparition des exsudats. L'effet de différents conditionnements sur le vieillissement des PVC souples, nettoyés ou non, a également été évalué. Des matériaux d'emballage régulièrement utilisés par les restaurateurs ont été considérés.

Ces travaux ont permis d'apporter un éclairage sur l'effet des méthodes utilisées lors de la restauration et la conservation des œuvres en PVC plastifié.

Abstract

Plasticized polyvinyl chloride (PVC) is a plastic widely used in patrimonial collections but its state of preservation is often considered as poor. The most frequent degradations are the exudation and the loss of flexibility of objects which are related to the progressive migration of the plasticizer towards the surface of the material.

The project thesis aimed to better understand the alteration of plasticized PVC objects and predict conditions of conservation and restoration treatments. This study was conducted with both a simplified formulation of PVC and an ancient PVC naturally aged in museum. The kinetics of plasticizer migration and structural modifications of PVC chains were characterized during artificial ageing of films conducted through the most representative conditions of a museum environment of exposure or conservation.

The impact of surface cleaning was studied in terms of efficiency but also subsequent degradation of the PVC, in particular the recurrence of exudates. The effect of different conditionings on the ageing of flexible PVC, either cleaned or not, was also estimated. Packaging materials frequently used by conservators have been considered.

This work allowed achieving new insights on the effect of methods used for conservation and preservation of plasticized PVC artefacts.