

COMPORTEMENT DE SONDES PARAMAGNETIQUES DANS LE PVC SOUS FORME DE RESINE, COMPOUND OU PLAQUES ETUDE PAR SPECTROSCOPIE DE RPE

A. M. RIQUET, N. WOLFF et A. FEIGENBAUM

Laboratoire de Nutrition et Sécurité Alimentaire, Institut National de la Recherche Agronomique,
78352 Jouy en Josas, France

(Reçu le 15 juillet 1991)

Résumé—Dans le cadre d'une étude sur la compatibilité contenant-contenu, plusieurs sortes de PVC ont été étudiés par la méthodologie des sondes paramagnétiques: une résine, un compound obtenu à partir de cette résine et des plaques fabriquées à partir de ce compound. Une première transition observée entre 30 et 60°C dans les compounds et les plaques, mais pas dans la résine, semble refléter une interaction sonde-adjuvant technologique du PVC. La transition T_{50G} observée pour tous les matériaux reflète davantage l'interaction sonde-polymère. L'influence du mode d'incorporation et de la nature de la sonde sont discutées.

1. INTRODUCTION

Dans le domaine du conditionnement alimentaire on assiste à une évolution permanente des matériaux plastiques et de leurs applications. Afin d'assurer la meilleure utilisation possible de ces nouveaux conditionnements par les industriels de l'alimentation, il est indispensable d'appréhender parfaitement les modifications inhérentes aux phénomènes de transferts entre les emballages et les aliments. La maîtrise de ces phénomènes exige notamment une meilleure connaissance des processus interactifs entre les éléments constitutifs de l'emballage et ceux de l'aliment.

L'étude que nous avons effectuée précédemment sur des plaques de PVC rigide [1] nous a permis de mieux cerner les facteurs structuraux susceptibles de contrôler la migration des adjuvants de fabrication: nous avons montré que la pénétration de liquides simulateurs d'aliments gras ou aqueux dans le matériau favorise la mobilité des adjuvants qui migrent ensuite plus rapidement. Par ailleurs, la mobilité de ces molécules n'est pas uniquement gouvernée par leur volume ou leur masse molaire mais aussi par leur structure moléculaire.

Ces résultats méritent d'être approfondis car ils constituent une nouvelle approche des mécanismes d'interactions contenant-contenu et de la compatibilité entre les emballages et les aliments. Toutefois, il est au préalable indispensable de mieux comprendre le comportement des adjuvants dans le matériau avant contact alimentaire. C'est pourquoi, dans un premier temps, nous avons décidé de poursuivre l'étude entreprise par spectroscopie de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) sur le comportement de sondes paramagnétiques dans des plaques de PVC rigide. Nous avions alors montré que les sondes incorporées dans ce matériau, existent dans deux types d'environnements différents: un premier environnement dans lequel les molécules sont fortement immobilisées et un environnement dans lequel elles ont une plus grande facilité de réorientation.

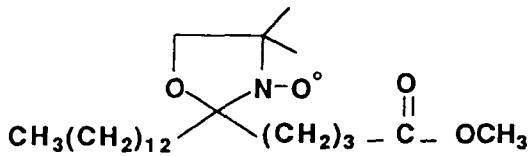
Les travaux de la littérature sur le PVC [2-5] ne mettant pas toujours en évidence ces deux types d'environnement nous avons cherché à préciser à quelle particularité du PVC ils étaient dus. Cette rationalisation est importante pour l'étude des interactions emballage-aliment, car le contact avec des milieux simulateurs génère un nouveau type d'environnement dans le PVC.

De nombreuses interprétations peuvent, à priori, expliquer les hétérogénéités observées:

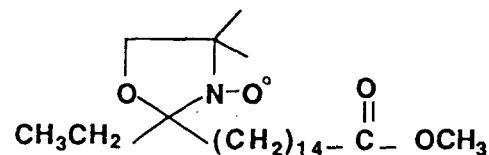
- la présence de défauts de surface ou de micro-fissures dans les plaques de PVC obtenues après calandrage peut-elle favoriser la mobilité d'une fraction des sondes?
- le processus de transformation est-il susceptible de provoquer des hétérogénéités de structure (degré de gélification, zones dégradées, histoire thermique [6, 7])?
- la présence d'autres adjuvants peut entraîner une certaine plastification du matériau. On peut alors concevoir que les adjuvants se répartissent entre zones plus ou moins plastifiées du matériau [8].
- le protocole d'incorporation des sondes paramagnétiques au polymère peut éventuellement provoquer des artefacts. Certains auteurs font macérer le polymère dans une solution de sonde, d'autres l'exposent à des vapeurs de sonde à des températures plus ou moins élevées, alors que nous avons ajouté les sondes au niveau d'un mélangeur pilote [1].

Pour répondre à ces questions nous avons fait varier systématiquement ces différents paramètres. L'influence des défauts de surface et de la transformation du polymère ont été vérifiées en étudiant le matériau sous forme de compound et sous forme de plaques passées ou non à la presse.

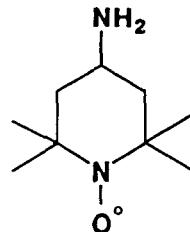
Pour préciser le rôle des adjuvants technologiques, nous avons comparé la résine (polymère pur) au compound (polymère + adjuvants).



1 5-DOXYL stéarate de méthyle



2 16-DOXYL stéarate de méthyle



3 4-amino-TEMPO

Scheme 1

Pour apprécier l'influence du mode d'incorporation des sondes, nous avons suivi des protocoles similaires à ceux décrits dans la littérature et avons comparé les résultats des différentes techniques.

Cette étude nous a permis de mieux cerner les facteurs qui contrôlent la réorientation des sondes paramagnétiques dans les matériaux et de souligner l'importance des interactions susceptibles de se développer entre sondes et macromolécules ou entre sondes et adjuvants.

2. MATERIELS ET METHODES

2.1. Sondes paramagnétiques

Sur la base de notre étude précédente, nous avons sélectionné trois sondes: le 5-DOXYL stéarate de méthyle (1), le 16-DOXYL stéarate de méthyle (2) et le 4-amino-TEMPO (3). Les sondes 1 et 2 sont des sondes linéaires qui, bien qu'isomères, présentent des comportements très différents dans le réseau polymérique. La sonde 3 est une petite sonde sphérique, de polarité différente, dont la réorientation semble anormalement entravée dans les plaques de PVC rigide [1].

2.2 Préparation des échantillons marqués

Plaques. Mis à part les sondes paramagnétiques, la composition du PVC rigide correspond à une formulation destinée à la fabrication des bouteilles d'eau minérale. Chaque sonde est ajoutée à la résine—à raison de 150 ppm—en même temps que les autres adjuvants, c'est à dire sans solvant. Le mélange est ensuite homogénéisé en mélangeur pilote. Par calandrage sur cylindres vers 200°C on obtient des plaques de 0.6 mm d'épaisseur (plaques C). Afin de connaître l'incidence des défauts de surface, une partie de ces plaques a été aplatie par passage dans une presse; ces plaques (plaques P) ont une épaisseur de 0.5 mm.

Résine et compound. Les sondes paramagnétiques ont été incorporés à la résine ou au compound selon trois techniques différentes:

- mélange à sec du matériau et de la sonde paramagnétique. L'effet d'aggrégat dû aux interactions spin-spin est évité lorsque le mélange est chauffé pendant 5 min à 180°C. La sonde se répartit alors dans la masse du polymère. Ce protocole simule les conditions thermiques du mélangeur pilote;
- incorporation par la phase vapeur: la sonde 3 et le polymère sont placés côté à côté, sans contact, dans

un pillulier fermé hermétiquement et maintenu pendant 8 hr à 100°C;

—mélange du polymère avec une solution de sonde 10^{-3} M dans du dichlorométhane puis évaporation du solvant et séchage pendant 24 hr à 50°C.

2.3. Spectrophotomètre

Les spectres de RPE ont été mesurés sur un appareil BRUKER ESP 300 (9,6 GHz) muni d'un calculateur ESP 1620 et équipé d'un dispositif permettant de porter la température de l'échantillon entre -100°C et +180°C.

2.4. Mesures des signaux de RPE (Fig. 1)

- en dessous de T_g les largeurs de raies ne varient pas de manière significative. Aussi, les proportions relatives de marqueurs libres et immobilisés dans le matériau ont été évaluées à partir des spectres composés par le rapport des hauteurs de leurs raies à bas champ (h_1 et H_1 respectivement).
- l'écart hyperfin (2 Az) est mesuré par la distance en Gauss entre les deux raies extrêmes du spectre (précision: $\pm 0,5$ gauss).
- T_{50G} correspond à la température à laquelle 2 Az mesure 50 gauss.

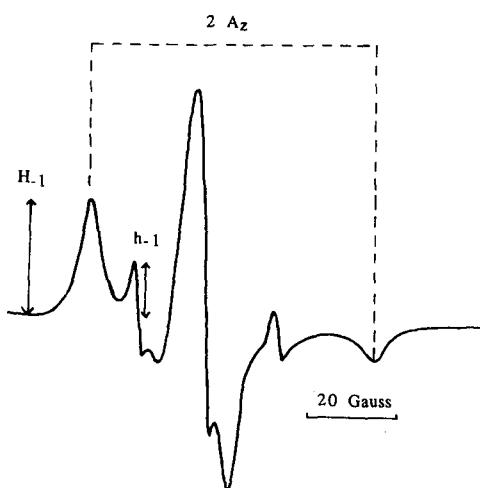


Fig. 1. Mesure des signaux de RPE.

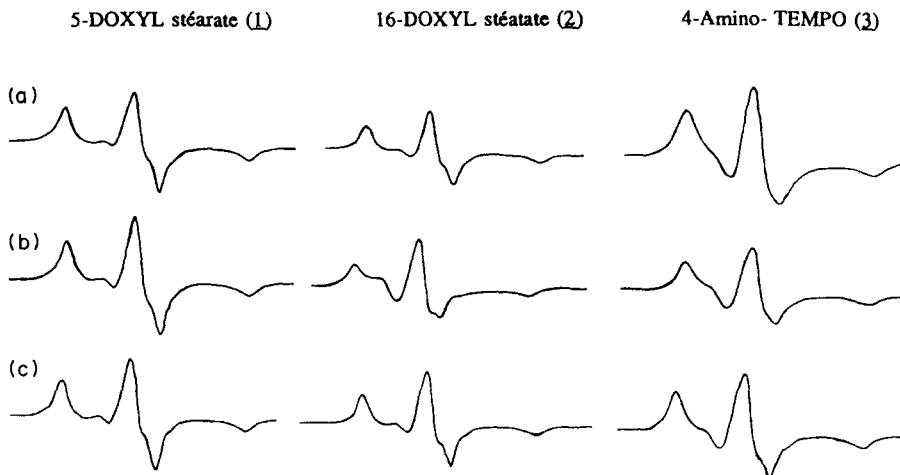


Fig. 2. Spectres de RPE des sondes dans les différents matériaux à température ordinaire. (a) Résine, (b) compound, (c) plaque.

3. RESULTATS

3.1. Mode de préparation des différents matériaux (résine, compound, plaque)

L'incorporation des sondes au matériau par la phase vapeur ou en milieu solvant donne des résultats similaires, mais moins répétables que ceux obtenus à partir de matériaux préparés par mélange à sec et par mélangeur pilote. En conséquence, pour les études décrites ci-après, seuls les résultats obtenus par ces deux dernières techniques sont présentés.

Les résultats obtenus avec les plaques C et P étant très proches, seuls les résultats des plaques C sont décrits.

3.2. Spectres des différents matériaux à température ordinaire

La Fig. 2 représente les spectres de RPE des trois sondes incorporées séparément dans de la résine (a), du compound (b) ou des plaques de PVC rigide (c). Ils sont caractéristiques des groupements nitroxydes fortement entravés dans une structure rigide ce qui signifie que leurs mouvements de rotation dans le réseau macromoléculaire sont très lents [9].

Le signal d'une sonde donnée reste sensiblement le même, quel que soit le matériau dans lequel elle est incorporée (Fig. 2 et Tableau 1). En revanche, tant l'allure du signal que le couplage hyperfin varient d'une sonde à l'autre. Les différences sont faibles mais systématiques et l'on peut différencier d'emblée (Fig. 3) les sondes à chaîne linéaire 1 et 2 [10] de 3.

Nous avons étudié la plus ou moins grande facilité de réorientation des sondes dans les différents matériaux en suivant l'évolution de l'allure de leurs spectres respectifs avec la température. Nous présenterons

successivement les résultats correspondant à deux transitions: celle observée antérieurement [1] pour des températures inférieures à T_g et celle correspondant au T_{50G} .

3.3. Etude de la transition observée pour une température inférieure à T_g

L'évolution de l'allure des spectres avec température diffère selon le matériau. A titre d'exemple, nous avons présenté (Fig. 4), les signaux enregistrés à partir du 2 dans la résine (a), le compound (b) et les plaques calandrees (c). Une évolution similaire est observée avec les deux autres sondes.

Dans le compound et les plaques, à une température comprise entre l'ambiante et le T_g le spectre apparaît comme la superposition de deux signaux [11]: Au signal initialement observé (raies 1, 2, 3; composante lente) se superpose le signal d'un nitroxide qui a une plus grande liberté de mouvement (raies a, b, c; composante rapide). Dans ces matériaux la sonde existe donc dans deux environnements différents: un environnement où elle est fortement immobilisée et un environnement où elle dispose d'une plus grande liberté de mouvement.

Dans la résine, quel que soit le protocole d'incorporation, on ne constate jamais une telle superposition de signaux. La forme du spectre que l'on observe, même à haute température (110°C), est intermédiaire entre celle d'un spectre de radicaux immobilisés et celle d'un spectre de radicaux en solution de faible viscosité. Elle correspond au passage progressif de la sonde d'un régime lent à un régime rapide.

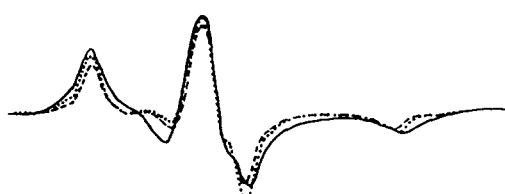


Tableau 1. Couplage hyperfin des sondes dans les différents matériaux à température ordinaire (2 Az à $\pm 0,5$ gauss)

Sondes	Matériaux		
	Résine	Compound	Plaque
1	64,47	64,4	64,4
2	63,22	63,19	63,62
3	65,25	64,81	65,25

Fig. 3. Spectres de RPE des sondes dans les plaques de PVC rigide à température ordinaire. ····, 1; - - -, 2; —, 3.

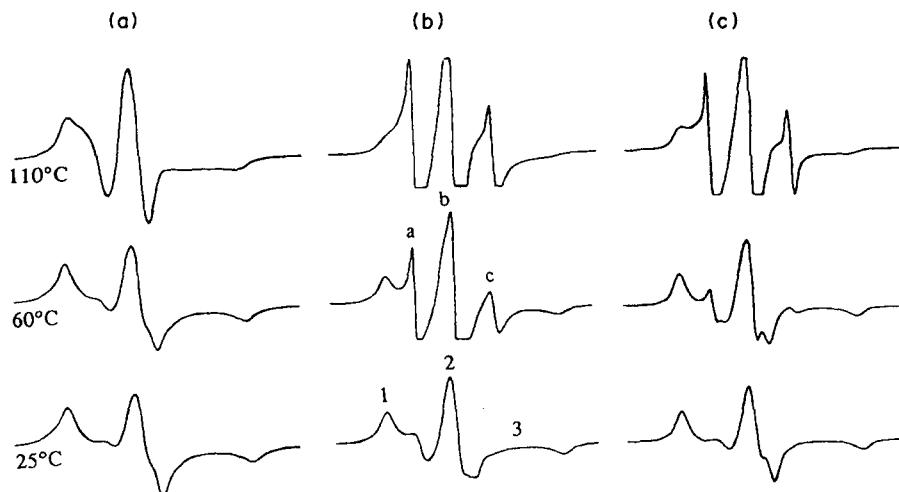


Fig. 4. Evolution de l'allure du spectre du **2** avec la température dans de la résine (a), du compound (b) et des plaques (c) de PVC rigide.

La différence de comportement des sondes entre le polymère pur [résine (a)] et le mélange du polymère et de ses adjoints technologiques [compound (b), plaques (c)] suggère que la plus grande facilité de rotation d'une fraction des sondes est directement liée à la présence des adjoints dans la formulation: on peut penser que certains stabilisants du PVC comme les stéarates métalliques ou les triglycérides époxydés, ajoutés à la résine en proportion de 1 à 6%, exercent un effet plastifiant qui favorise la mobilité des molécules de sondes se trouvant à proximité.

Dans le compound et dans les plaques (Fig. 5), la température à laquelle on commence à distinguer la composante rapide ainsi que les proportions relatives de groupement NO[°] libres et immobilisés dans le matériau ($h-1/H-1$) variant d'une sonde à l'autre. De plus, pour l'ensemble des sondes le rapport $h-1/H-1$ augmente au fur et à mesure que la température croît.

En répétant ces mesures sur le même échantillon mais à plusieurs mois d'intervalle, on constate une évolution de $h-1/H-1$. En revanche, la température d'apparition du signal rapide (Tsr) reste fixe à $\pm 2^{\circ}\text{C}$

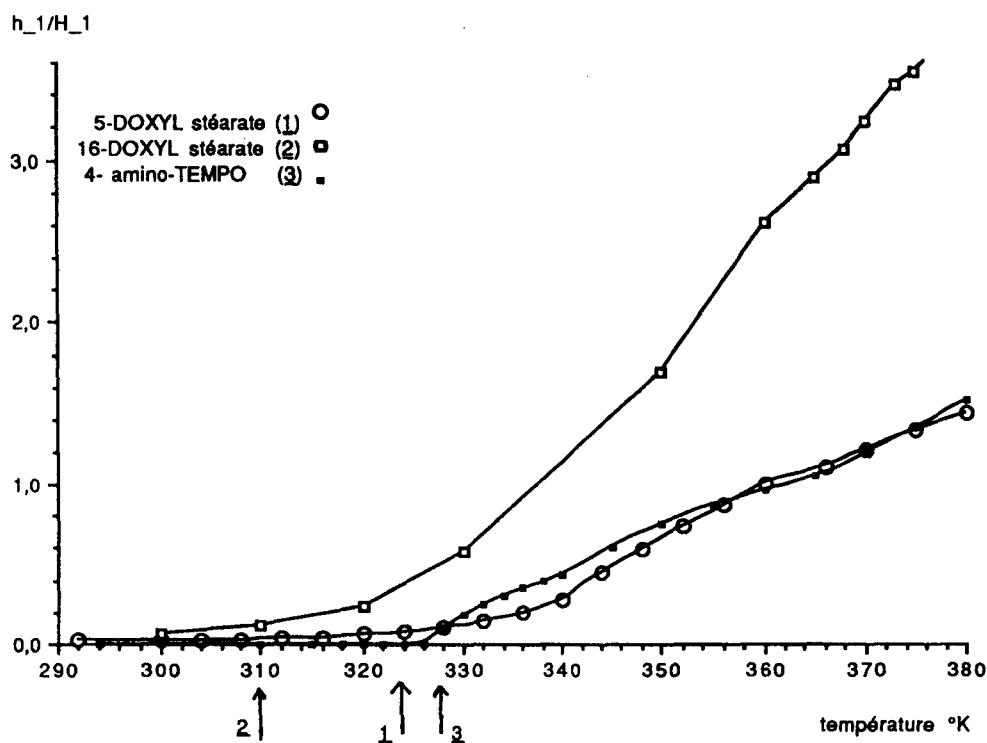
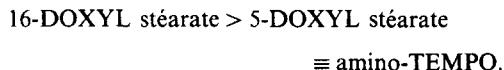


Tableau 2. Température d'apparition du signal rapide des sondes dans le compound et les plaques de PVC rigide ($\pm 2^\circ\text{C}$)

Mode d'incorporation	Compound	Plaque calandréée
	chaleur (5 min à 180°C)	mélangeur pilote
1	45°C	54°C
2	30	40
3	45	58

près. De même, des plaques de PVC renfermant de l'amino-TEMPO à des concentrations comprises entre 30 et 350 ppm conduisent à la même valeur de T_{sr} . Ce paramètre semble donc pouvoir décrire l'interaction sonde-matériau.

Les valeurs caractéristiques de T_{sr} sont reportées dans le Tableau 2. Si l'on admet que plus la température d'apparition du signal rapide est basse, plus la facilité de réorientation des nitroxides est grande, on constate alors que dans le compound, comme dans les plaques calandréées, la mobilité des sondes décroît dans l'ordre:



Les températures d'apparition du signal rapide mesurées à partir du compound sont systématiquement inférieures à celles obtenues dans les plaques. Ceci n'est pas interprétable dans l'état actuel de nos travaux, mais on peut toutefois supposer que des variations de structures provoquées par la chaleur lors de l'incorporation des sondes ou lors de la transformation du polymère soient à l'origine de ces différences.

Nous avons cherché à expliquer l'origine de l'évolution de $\text{h-1}/\text{H-1}$ avec la température. À 70°C , le rapport $\text{h-1}/\text{H-1}$ du 4-amino-TEMPO dans les plaques croît progressivement pour atteindre une valeur limite après 1 hr 30. Ceci indique que des processus de diffusion ont lieu dans le PVC, et contribuent à la variation du rapport $\text{h-1}/\text{H-1}$.

3.4. Etude de la transition observée à T_{50G}

La courbe donnant l'évolution du couplage hyperfin (2 Az) en fonction de la température (Fig. 6) présente un changement de courbure au voisinage de 50 gauss qui indique que la vitesse de rotation du radical varie notablement. On passe d'un signal correspondant à un mouvement de réorientation lent à un signal caractéristique d'un mouvement de réorientation rapide. La température à laquelle s'effectue cette transition, notée T_{50G} , est représentative de la très grande majorité des sondes, notamment celles qui sont éloignées des zones plastifiées. Sa valeur peut être utilisée comme une caractéristique de l'interaction entre la sonde et le polymère: on admet généralement que plus T_{50G} est bas, plus la mobilité du NO^\bullet est grande [12]. Nous l'avons donc mesurée pour chacune des sondes, dans la résine, le compound et les plaques calandréées.

La Fig. 7 qui présente l'évolution de l'allure du spectre d'une sonde en fonction de la température montre qu'au voisinage du T_{50G} (signaux 3 et 4) les raies les plus extrêmes du signal deviennent de plus en plus difficiles à localiser. Elles se diffèrent mal d'autres raies larges et intenses, ce qui rend malaisée la détermination du couplage hyperfin et donc de T_{50G} . Les écarts maxima obtenus entre deux mesures nous ont amenés à admettre une incertitude de $\pm 5^\circ\text{K}$.

Les valeurs de T_{50G} des sondes dans les différents matériaux sont présentées Fig. 8.

Pour un matériau donné—résine, compound ou plaques—les écarts observés entre les sondes et notamment entre deux sondes isomères (20°), indiquent clairement que leurs mouvements de réorientation diffèrent.

On constate que dans le compound et les plaques, la vitesse de rotation des radicaux décroît dans l'ordre:

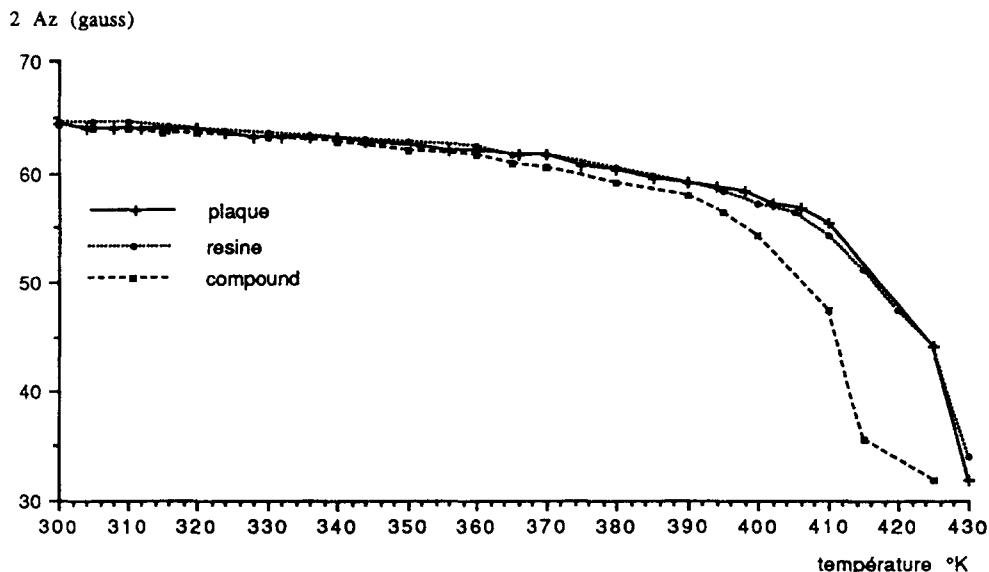
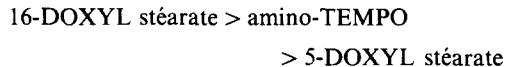


Fig. 6. Evolution du couplage hyperfin (2 Az) en fonction de la température.

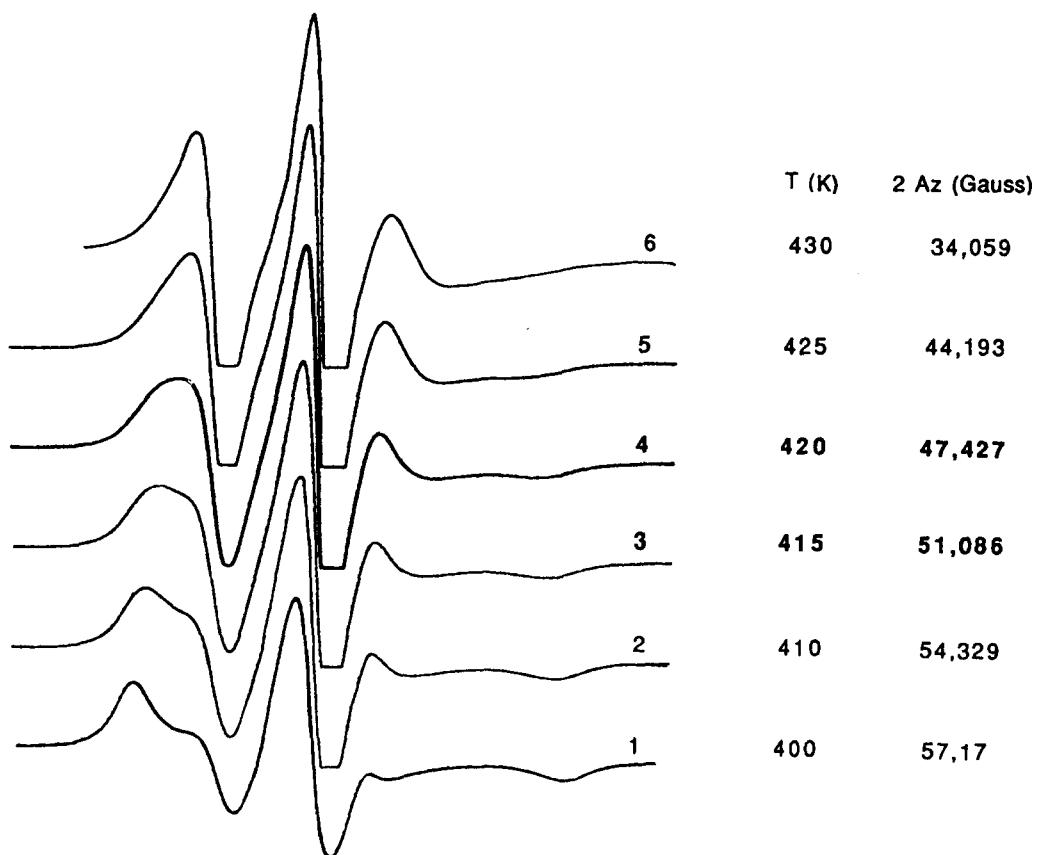


Fig. 7. Evolution de l'allure du spectre du 1 avec la température.

tandis que dans la résine le 16-DOXYL stéarate et l'amino-TEMPO présentent la même facilité de réorientation. Ce résultat signifie que l'influence des adjuvants reste sensible même pour cette transition.

4. DISCUSSION

L'étude du comportement de sondes paramagnétiques dans le PVC rigide a permis de mettre en évidence deux types de transition qui

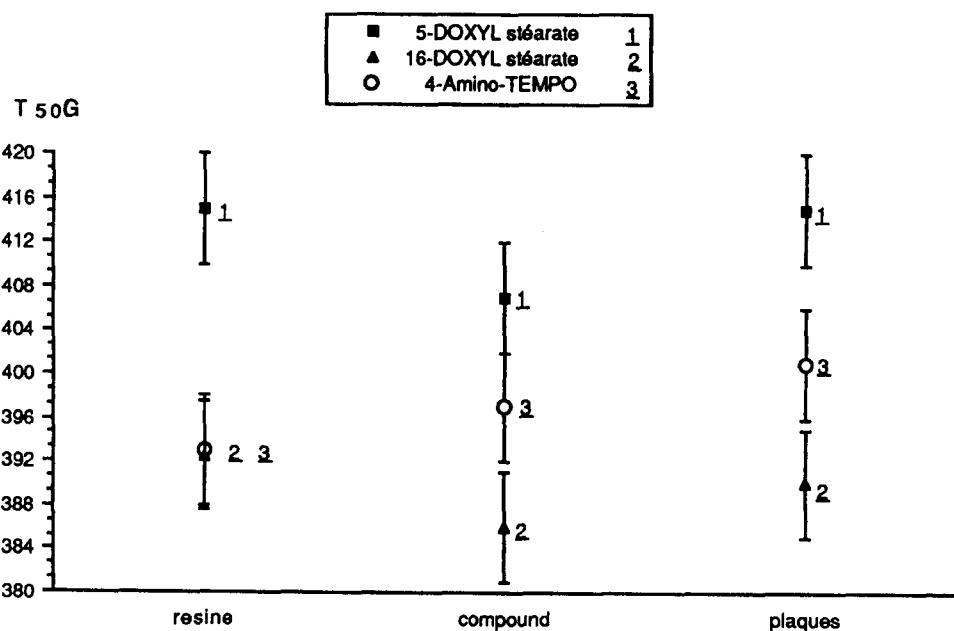


Fig. 8. T_{50G} des sondes dans les différents matériaux: résine, compound et plaques de PVC rigide.

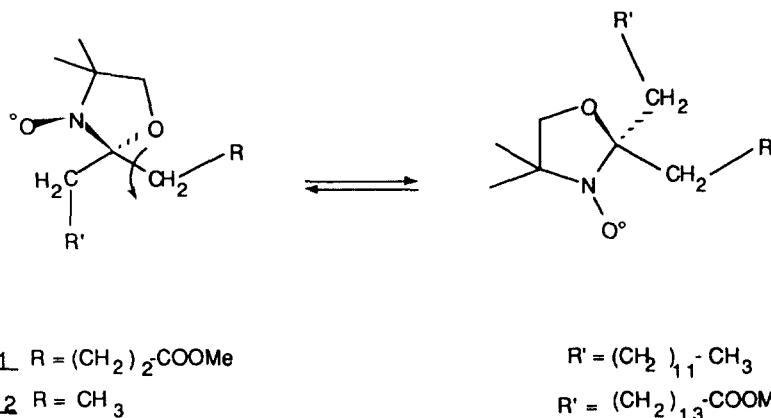


Fig. 9. Exemple de mouvement conformationnel permettant la réorientation du nitroxide des sondes allongées.

paraissent caractériser les interactions sondes-matériau.

La première, (T_{sr}) correspond à la température à laquelle une fraction des sondes dispose d'une plus grande liberté de mouvement dans le matériau. Dans le compound et les plaques, elle est observée entre 30 et 60°C. Dans la résine, en revanche, cette transition n'apparaît jamais et ceci, quelle que soit la sonde considérée et quel que soit son mode d'incorporation—milieu solvant, phase vapeur ou mélange à sec.

Ces résultats apportent deux types de renseignements. Ils permettent tout d'abord de souligner que les sondes ajoutées à la résine en proportion de 0,015% ne plastifient pas ou peu le matériau [8]. Ils indiquent d'autre part que cette transition est directement liée à la présence des adjuvants technologiques dans la formulation qui eux, ont un effet plastifiant.

Les valeurs caractéristiques des T_{sr} présentées sur le Tableau 2 montrent que, dans les zones plastifiées du matériau, la réorientation des sondes dépend de leurs particularités structurales. La mobilité des deux sondes linéaires isomères (1 et 2) semble fortement influencée par la position de leur groupements NO° sur la chaîne carbonée. Une explication avancée est qu'avec ces sondes la réorientation du groupement NO° dépend des possibilités de rotation d'une partie de la molécule par rapport à l'autre (Fig. 9). Pour le 2, cette rotation entraîne le basculement d'une chaîne éthyle contre une chaîne pentyle dans le cas du 1. On comprend donc aisément qui le nitroxide de 2 soit plus mobile.

Le comportement particulier de l'amino-TEMPO, montre que des interactions sont susceptibles de se développer entre additifs. En effet, le NO° de cette petite molécule sphérique est moins libre de se réorienter que ne le laisse supposer sa structure moléculaire. Il est probable que ce résultat soit lié au développement de liaisons hydrogène entre la sonde et les autres adjuvants (Fig. 10). Ces interactions entraîneraient un ralentissement du mouvement de cette sonde. De tels phénomènes ont déjà été observés pour des interactions entre sondes et polymère comme le nylon [14].

La deuxième transition (T_{50G}) est observée entre 115 et 145°C. Elle correspond à la température à

laquelle toutes les sondes passent d'un régime lent à un régime rapide.

Contrairement à la température d'apparition du signal rapide, cette transition n'est pas directement liée à la présence des adjuvants. On l'observe quel que soit le matériau: résine, compound ou plaques. Elle correspond donc à la température de la transition vitreuse (T_g) observée en Analyse Thermique Différentielle. Il existe effectivement une corrélation entre T_g et T_{50G} mais les valeurs de T_{50G} sont toujours supérieures à celles de T_g car elles sont mesurées à une fréquence 10⁷ fois plus élevée [13].

Dans la résine, polymère pur, la transition T_{50G} est représentative des interactions sonde-réseau polymérique. Les valeurs du T_{50G} de 3 et du 2 étant du même ordre de grandeur, il n'y a donc pas d'interaction observable entre le groupement NH_2 de l'amino-TEMPO et le CHCl du PVC.

L'écart important entre les T_{50G} des deux sondes isomères (22°C) confirme notre hypothèse selon laquelle la réorientation de NO° de ces marqueurs dépend des possibilités de rotation d'une partie de la molécule par rapport à l'autre.

Dans le compound, l'écart observé entre les deux sondes isomères reste constant (21°C) mais les valeurs obtenues sont toujours inférieures à celles de la résine. On peut supposer que ce résultat est directement lié à la présence des adjuvants qui plastifient le matériau et, par conséquent entraînent une diminution de T_{50G} .

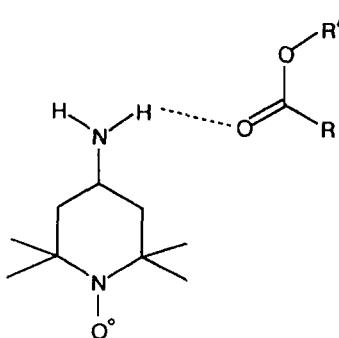


Fig. 10. Interaction entre la sonde 3 et un adjuvant du PVC.

Avec l'aminotemPO en revanche, l'interaction spécifique avec les adjuvants entraîne un ralentissement du mouvement de la sonde et donc une augmentation de son T_{50G} .

Ces résultats indiquent que l'influence des adjuvants reste sensible même à température élevée.

CONCLUSION

Les sondes paramagnétiques incorporées dans du PVC rigide se répartissent dans deux types d'environnements qui correspondent à des zones plus ou moins plastifiées du matériau. À ces environnements, peuvent être associées deux types de transitions qui caractérisent les interactions sonde-matériau.

La transition observée entre 30 et 60°C (T_{sr}) correspond à la température à laquelle les sondes dans—ou à proximité—des zones plastifiées commencent à se réorienter dans le matériau. Elle est directement liée à la présence des adjuvants technologiques dans la formulation et aux interactions susceptibles de se développer entre sondes et adjuvants.

La transition observée entre 115 et 145°C (T_{50G}) correspond à la température à laquelle toutes les sondes—notamment celles éloignées des zones plastifiées passent d'un régime lent à un régime rapide. Dans un polymère pur, cette transition reflète les interactions sonde-polymer mais, dans un compound ou dans une plaque, elle reste sensible à

l'effet plastifiant exercé par les adjuvants. Cette étude montre également que la réorientation des sondes dans le PVC dépend de leurs particularités structurales.

BIBLIOGRAPHIE

1. A. M. Riquet, V. Sandray, O. Akermann et A. Feigenbaum. *Sci. Aliments* **11**, 2 (1991).
2. G. P. Rabold. *J. Polym. Sci.* **7**, 1203 (1969).
3. P. L. Kumler et R. F. Boyer. *Macromolecules* **2**, 903 (1976).
4. A. L. Kovarskii et J. Placek. *Polymer* **19**, 1137 (1978).
5. D. R. Harvey et S. Schlick. *Polymer* **30**, 11 (1989).
6. J. W. Teh, A. Rudin, A. A. Cooper et J. L. H. Batiste. *Makromolek. Chem. Macromol. Symp.* **29**, 123 (1989).
7. O. P. Obande et M. Gilbert. *J. appl. Polym. Sci.* **37**, 1713 (1989).
8. K. S. Minsker, K. I. Abdullin, R. R. Gizatullin et A. M. Vasserman. *Plast. Massy* **11**, 49 (1984); *Chem. Abstr.* **102**, 25532 n (1985).
9. L. Berliner. *Spin Labelling. Theory and Applications*, Vol. 1. Academic Press, New York (1976).
10. G. G. Cameron, I. S. Miles et A. T. Bullock. *Br. Polym. J.* **19**, 129 (1987).
11. A. T. Bullock, G. G. Cameron et I. S. Miles. *Polym. Commun.* **24**, 22 (1983).
12. K. Kusumoto. Farwood Acc Publishers, New York (1980).
13. D. Braun et P. Tormala. *Polymer* **19**, 598 (1978).
14. K. Hamada, T. Iijima et R. McGregor. *Polym. J.* **9**, 709 (1987).

Abstract—An electron paramagnetic resonance (PR) study of three different spin-probes, each incorporated separately in rigid PVC, showed two types of environment in the material, corresponding to zones which were plasticized to a greater or lesser extent. These environments can be associated with two types of transition which characterize the probe-material interactions. The transition observed between 30 and 60°C (T_{sr}) corresponds to the temperature at which the probe molecules in, or near, plasticized zones begin to reorient in the material. It is directly related to the presence of additives in the material. The transition observed between 115 and 145°C (T_{50G}) corresponds to the temperature at which all the probe molecules, especially those far from the plasticized zones, pass from a slow motion to a rapid motion regime. In a pure polymer, this transition reflects the probe-polymer interactions; however in a formulation the probe is sensitive to the presence of the additives. This study also shows that the reorientation of the probes in PVC depends on structure of the probe.