



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

- RÉSUMÉ -

**PRODUCTION ET MODÉLISATION
DE GLYCEROL-ESTERS COMME
PLASTIFIANTS POUR LE PVC**

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 27 juillet 2011

pour l'obtention du

doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine
spécialité

Génie des Procédés et des Produits

par

Oscar Yesid SUÁREZ PALACIOS

Directeur de thèse INPL : Jean-Pierre Corriou, Professeur (LRGP)

Directeur de thèse UN : Paulo César Narváez Rincón, Professeur Associé
(Dep. Génie Chimique et environnementale)

Co-directeur de thèse INPL : Mauricio Camargo Pardo, Maître de conférences (ERPI)

Composition du jury :

Rapporteurs : Miguel Alfaro, Professeur (Université de Santiago de Chili)
Jorge Medina, Professeur Associé (Universidad de los ANDES)
Examineurs : Anne Perwuelz, Professeur (GEMTEX-ENSAIT)
Laure Morel, Professeur (ERPI-INPL)
Jairo Enrique Perilla Perilla, Professeur associé
(Universidad Nacional de Colombia)

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA



Nancy-Université
INPL

Cet travail a été fait sous cotutelle doctorale
avec :

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
sous le titre :

PRODUCCIÓN Y MODELAMIENTO
DE GLICERIL-ÉSTERES
COMO PLASTIFICANTES PARA PVC

pour l'obtention du :
Doctorado en Ingeniería
área ingeniería química

Avec le financement de :
COLCIENCIAS

Avec la collaboration du :
Laboratorio de Ingeniería Química
Facultad de Ingeniería - Universidad Nacional

Table des matières

Résumé	xiii
0.1 Résumé	xiii
0.2 Abstract	xiv
0.3 Resumen	xv
Introduction générale	xvii
1 Synthèse bibliographique et objectifs	1
1.1 Le marché du glycérol	1
1.2 Plastifiants	2
1.2.1 Théorie de la lubrification	3
1.2.2 Théorie du gel	3
1.2.3 Approche empirique de Moorshead	4
1.2.4 Théorie du volume libre	4
1.2.5 PVC plastifié	5
1.2.6 Le problème des phtalates	6
1.2.7 Nouveaux plastifiants pour le PVC	6
1.2.8 Potentiel des esters de glycérol comme plastifiants pour le PVC .	7
1.2.9 Prédiction de l'effet plastifiant	8
1.3 Modélisation des procédés	9
1.3.1 Identification des paramètres - méthode du maximum de vraisem- blance	9
1.3.2 Validation des modèles	10
1.4 Optimisation multiobjectif	12
1.4.1 Algorithme évolutionnaire	13
1.5 Méthodes d'aide à la décision - analyse multi-critères	13
1.5.1 Théorie de l'utilité multi-attribut - MAUT	14
1.5.2 Méthode de mesure par catégorie sur la base d'évaluation technique - Macbeth	14
1.5.3 Rough sets - ensembles approximatifs	15
1.6 Conclusions de la revue de la bibliographique	15
1.6.1 Hypothèse	16
1.7 Méthodologie générale de la thèse	16

2	Sélection des esters de glycérol et performance comme plastifiants pour le PVC	21
2.1	Production d'esters de glycérol	21
2.1.1	Sélection des acides pour l'estérification	21
2.1.2	Sélection des esters à produire	22
2.1.3	Production des esters choisis	22
2.2	Fabrication de films	26
2.2.1	Matériels et méthodes	26
2.2.2	Résultats et discussion	26
2.3	Tests de performance	27
2.3.1	Matériels et méthodes	28
2.3.2	Résultats et discussion	28
2.3.3	Analyse globale de la performance.	36
2.4	Conclusions	36
3	Modèle de simulation moléculaire pour prédire la plastification	41
3.1	Méthodologie	41
3.1.1	Approche thermodynamique	44
3.1.2	Approche d'interaction énergétique	45
3.2	Résultats et discussion	45
3.2.1	Approche thermodynamique	45
3.2.2	Approche d'interaction énergétique	51
3.3	Conclusions	53
4	Modèles de sélection de plastifiants	55
4.1	Méthodes	55
4.1.1	Modèle linéaire général	55
4.1.2	Modèle multicritère - Macbeth	55
4.1.3	Modèle multicritère - Rough sets	57
4.2	Résultats et discussion	58
4.2.1	Modèle linéaire	58
4.2.2	Modèle de sélection en utilisant la méthode Macbeth	58
4.2.3	Modèles de sélection en utilisant la méthode Rough sets	61
4.3	Conclusions	61
5	Modèles de production de plastifiants	63
5.1	Modèles phénoménologiques	63
5.1.1	Modèle de production de TisoV	63
5.1.2	Modèle pour la production de MBisoB	68
5.2	Expérimentation	70
5.2.1	Plan d'expériences	70
5.2.2	Résultats expérimentaux et analyse statistique	71
5.3	Identification paramétrique	72
5.3.1	Méthodologie	72
5.3.2	Identification paramétrique pour le modèle de production de TisoV	73
5.3.3	Identification paramétrique du modèle de production MBisoB	76

5.4	Optimisation et aide à la décision	82
5.4.1	Optimisation multi-critère	83
5.4.2	Aide à la décision	83
5.5	Conclusions	84
6	Conclusions	95
A	Fonctions de préférence - modèle Macbeth	105
B	Résultats des modèles	107
B.1	Données expérimentales	107
B.2	Résultats des modèles	110
B.2.1	TisoV	110
B.2.2	MBisoB	118

Table des figures

1.1	Comportement du prix du glycérol sur la production de biodiesel et du glycérol brut, dans le marché américain. Modifié de [1]	1
1.2	Comportement du prix de la glycérine naturelle raffinée (99.5%). Modifié de [2] et de www.icispricing	2
1.3	Structures d'esters de glycérol. (a) des groupes de compatibilité et (b) les groupes qui assurent la séparation des chaînes.	18
1.4	Schéma du front de Pareto d'après [3]	19
1.5	Schéma de l'algorithme évolutionnaire	20
2.1	Réaction pour obtenir des triesters simples	23
2.2	Réaction pour obtenir des triesters mixtes (benzoates)	24
2.3	Résultats du test de dureté.	30
2.4	Facteur de substitution pour les plastifiants.	31
2.5	Résultats des propriétés tensiles	32
2.6	Perte de poids dans le test d'extraction à l'huile végétale.	33
2.7	Perte de poids dans le test d'extraction à l'eau savonneuse.	34
2.8	Perte de poids dans le test de compatibilité dans des conditions humides.	35
2.9	Films des tests d stabilité thermique statique	37
2.10	Graphiques en radar pour la performance des films, 40 PHR.	38
2.11	Graphiques en radar pour la performance des films, 70 PHR.	39
2.12	Graphiques en radar pour la performance des films, 100 PHR.	40
3.1	Schéma du modèle d'interaction binaire utilisé pour le modèle moléculaire	43
3.2	Résultats du critère pour le changement de l'énergie libre de Gibbs	46
3.3	Résultats pour le critère de changement de l'enthalpie	47
3.4	Résultats pour le critère de changement de l'entropie	48
3.5	Distribution des zones pour le modèle moléculaire de la recherche plastifiants	50
3.6	Interaction énergétique	52
4.1	Utilité des plastifiants en fonction du PHR pour l'usage dans des sacs thérapeutiques	59
4.2	Utilité des plastifiants en fonction du PHR pour l'usage dans des tubes médicaux	60
5.1	Schéma du réacteur utilisé pour obtenir TisoV et MBisoB.	64
5.2	Test de <i>t</i> -Student pour le modèle de production de TisoV	75

5.3	Comparaison des valeurs expérimentales et simulées pour la conversion de TisoV	78
5.4	Surfaces de réponse obtenues avec le modèle de production de TisoV, après six heures de réaction	79
5.5	Test de <i>t</i> -Student pour le modèle de production de MBisoB	80
5.6	Comparaison des valeurs expérimentales et simulées pour la conversion de MBisoB	81
5.7	Surfaces de réponse obtenues avec le modèle de production de MBisoB, après six heures de réaction	82
5.8	Fronts et zone de Pareto, obtenus par optimisation multicritères de la production de TisoV	86
5.9	Fronts et zone de Pareto, obtenus par optimisation multicritères de la production de MBisoB	87
5.10	Evaluation de la performance par intervalles pour les quatre critères d'optimisation établie par les experts, pour la production d'esters de glycérol	88
5.11	Fronts et zones de Pareto classés par intervalles de 20%, avec la fonction de coût (a) et avec la fonction de productivité (b), pour la production de TisoV	89
5.12	Evolution dans le temps des résultats optimaux dans les fronts de Pareto de température-conversion et excès-pressure, pour les deux fonctions d'aide à la décision dans la production de TisoV	90
5.13	Fronts de Pareto classés par intervalles de 20%, avec la fonction de coût (a) et avec la fonction de productivité (b), pour la production de TisoV - meilleures alternatives	91
5.14	Fronts et zones de Pareto classées par intervalles de 20%, avec la fonction de coût (a) et avec la fonction de productivité (b), pour la production de MBisoB	92
5.15	Evolution dans le temps des résultats optimaux dans les fronts de Pareto de température-conversion et excès-pressure, pour les deux fonctions d'aide à la décision dans la production de MBisoB	93
5.16	Fronts de Pareto classés par intervalles de 20%, avec la fonction de coût (a) et avec la fonction de productivité (b), pour la production de MBisoB - meilleures alternatives	94
B.1	Résultats du modèle pour le TisoV, teneur d'acide dans le réacteur	111
B.2	Résultats du modèle pour le TisoV, masse dans le piège	112
B.3	Résultats du modèle pour le TisoV, teneur d'acide dans le piège	113
B.4	Résultats du modèle pour le TisoV, Concentration du glycérol et du monoester.	114
B.5	Résultats du modèle pour le TisoV, Concentration du diester et du triester.	115
B.6	Résultats du modèle pour le TisoV, Concentration de l'eau	116
B.7	Intervalles de confiance et optimale dans l'espace d'identification de paramètres pour le TisoV.	117
B.8	Résultats du modèle pour le MBisoB, teneur d'acide dans le réacteur	118
B.9	Résultats du modèle pour le MBisoB, masse dans le piège	119
B.10	Résultats du modèle pour le MBisoB, teneur d'acide dans le piège	120

B.11 Résultats du modèle pour le MBisoB, Concentration du monobenzoate et du diester.	121
B.12 Résultats du modèle pour le MBisoB, Concentration du triester y de l'eau	122
B.13 Intervalles de confiance et optimale dans l'espace d'identification de paramètres pour le MBisoB	123

Liste des tableaux

2.1	Esters de glycérol produits dans le laboratoire	22
2.2	Caractérisation des esters après le procédure de purification	25
2.3	Perte de poids en fonction du temps (pourcentage) dans le test de volatilité pour les esters de glycérol et les plastifiants commerciaux	26
2.4	Formulations utilisées dans la fabrication de films.	27
4.1	Valeurs pour la pondération utilisées dans la fonction d'utilité du modèle linéaire général	56
4.2	Poids pour chacun des critères de performance pour les deux applications considérées, selon la méthode Macbeth	56
4.3	Préférences des experts dans l'application de la méthode Rough Sets . . .	57
4.4	Classification selon le modèle linéaire général	58
4.5	Classification des plastifiants selon la méthode Roug sets en utilisant six critères	61
5.1	Variables du modèle de production de TisoV	66
5.2	Constantes du modèle de production de MBisoB	69
5.3	Plan d'expériences sélectionné	70
5.4	p -valeurs pour 95% de confiance pour l'analyse statistique de la production de TisoV.	71
5.5	p -valeurs avec 95% de confiance pour l'analyse statistique de la production de MBisoB.	72
5.6	Intervalles de confiance et paramètres optimaux pour le modèle de production de TisoV	74
5.7	Variances et degrés de liberté dans la détermination des paramètres du modèle de production de TisoV	74
5.8	Analyse de variance, test de validation/identification, pour le TisoV . . .	74
5.9	Analyse de variance, test de Réplication/Identification, pour le TisoV . .	75
5.10	Intervalles de confiance et paramètres optimaux pour le modèle de production de MBisoB	76
5.11	Variances et degrés de liberté dans la détermination des paramètres du modèle de production de MBisoB	77
5.12	Analyse de variance, test de validation/identification, pour le MBisoB . .	77
5.13	Analyse de variance, test de Réplication/Identification, pour le MBisoB .	77
5.14	Poids des facteurs pour l'optimisation	84
5.15	Catégories d'évaluation pour la construction des fonctions de préférence en utilisant la méthode Macbeth, pour l'aide à la décision.	84

5.16	Intervalles suggérés pour la production de TisoV et de MBisoB.	85
B.1	Résultats expérimentaux pour le TisoV	108
B.2	Résultats expérimentaux pour le MBisoB	109
B.3	Conversion obtenue pour les six instants d'échantillonnage, réactions de production de TisoV	110
B.4	Conversion obtenue pour les six instants d'échantillonnage, réactions de production de MBisoB	111

Résumé

0.1 Résumé

L'augmentation de la production mondiale de glycérine, en raison de la croissance dans l'utilisation du biodiesel, et la tendance à remplacer les plastifiants dérivés de l'anhydride phtalique dans l'industrie du PVC à cause de sa toxicité, ont conduit à la recherche de la plastification du PVC avec des esters de glycérol provenant d'acides carboxyliques de chaîne courte ($C_3 - C_8$) et aromatiques. Cette étude a utilisé une méthodologie pour la conception du produit, avec une approche du troisième paradigme du génie chimique. Plusieurs esters de glycérol ont été produits avec neuf acides carboxyliques, et l'efficacité et la performance comme plastifiant du PVC ont été évaluées, en utilisant deux approches, la première basée sur l'expérience et la deuxième basée sur la simulation moléculaire.

L'évaluation expérimentale comprend la détermination de la capacité à former des films et six tests de performance utilisés dans l'industrie. La modélisation moléculaire utilise les interactions binaires entre une molécule de plastifiant et une molécule modèle de PVC, pour mettre en oeuvre une méthode de prédiction de la capacité plastifiante des esters, selon deux critères : l'un thermodynamique et l'autre d'interaction de l'énergie. Ces résultats sont complémentaires et permettent de prédire correctement le phénomène. Avec les résultats expérimentaux de la performance des films avec le PVC, et en appliquant des méthodes d'évaluation multicritère pour la sélection d'alternatives, trois modèles ont été développés pour la sélection des plastifiants pour des applications générales et une utilisation médicale. L'application de ces méthodes a conduit à la conclusion que les esters de glycérol peuvent être utilisés comme plastifiants pour le PVC dans des applications nécessitant une faible dureté et une bonne flexibilité, avec la possibilité de prendre une part du marché de phtalates et, éventuellement, des citrates.

Enfin, nous avons étudié expérimentalement la production en laboratoire de deux esters, qui ont montré une performance appropriée selon l'évaluation multicritère. Deux modèles ont été construits pour simuler la production, et en utilisant une optimisation multi-objectif des modèles et un outil d'analyse multi-critères, nous avons établi les conditions dans lesquelles une étude de changement d'échelle devrait être réalisée pour une production industrielle.

Les résultats de la thèse sont un modèle de simulation moléculaire pour évaluer les molécules qui peuvent plastifier le PVC, un ensemble de produits ayant le potentiel d'être basés sur des constituants biologiques et exempts de phtalates, un modèle de sélection selon des critères d'experts et les conditions pour commencer l'étude de changement d'échelle, obtenu à partir d'un modèle phénoménologique qui permet la simulation de la production.

Mots clé : esters du glycerol, plastifiants, PVC, modélisation , méthodes multicritère.

0.2 Abstract

Phthalates are the most important plasticizers used in the polymer industry. However, their fossil origin and results of recent test have showed a potential negative effect on human health, have encouraged polymer industry to demand free phthalate plasticizers. At the same time, biodiesel industry produces a glut of glycerol, leading the scientific community to seek new applications for this substance. Many substances have been proposed as substitutes for phthalates, but there is no way to determine their potential in specific applications. A methodology for the evaluation of new free-phthalate plasticizers for PVC applied to a new type of plasticizers, esters of glycerol, is proposed.

This thesis presents an overview of the performance of eight esters derived from glycerol as new plasticizers for poly(vinyl chloride) - PVC and an outline of its compatibility with the polymer. The tests show that the glycerol esters obtained from propionic, butanoic, iso-butanoic, iso-pentanoic and benzoic acids can be used as PVC plasticizers in applications requiring a low hardness and good flexibility, with potential to be used in the same applications of citric acid esters, the actual replacement for phthalates.

A prediction method to predict the plasticization effect of glycerol esters, in order to reduce the required experimental testing of new substances, was constructed using a molecular modeling. The model identifies the orders of magnitude of the PVC-plasticizer interactions, so its possible to use this model looking for the zones where a substance must be placed to produce the plasticizing effect.

Having several alternatives of new PVC-plasticizers, three methods were used to construct models to select the best alternatives : multiattribute utility theory - MAUT, Measuring Attractiveness by a Categorical Based Evaluation Technique - Macbeth and Rough sets. With these methods the preferences of a group of experts in the field of plasticizers was modeled. The evaluation was done using the performance data of films produced with twelve plasticizers (one phthalate, two citrates and nine esters of glycerol) at three proportions with PVC. The results show the preference from the manufacture to the end use of the plasticizer, and how from the clarifications the plasticizer with the greatest potential can be selected. Classifications using the aid decision methods show a great potential for one type of glycerol ester, with usefulness similar to that of citrates.

Glycerol tri-isovalerate, among others, presented a promising performance in PVC films needing to establish the conditions in which this new plasticizer must be produced at industrial scale, then a model of the process is presented. A parametric identification was done with the Fisher Likelihood method, using the results of a set of an experimental, designed in order to study the influence of temperature, pressure, molar ratio and catalyst concentration on conversion. Also, a multicriteria optimization, in Pareto's sense,

was performed using an evolutionary algorithm. Besides, a decision aid tool based on two different functions to minimize costs and maximize productivity, respectively, was conducted with the technique Macbeth.

Key words : glycerol esters, plasticizers, PVC, modeling , multicriteria methods.

0.3 Resumen

El aumento en la producción mundial de glicerina, debido al crecimiento en el uso de biodiésel, y la tendencia a reemplazar los plastificantes derivados del anhídrido ftálico en la industria del PVC, por la toxicidad de dichas sustancias, motivaron la investigación de la plastificación del PVC con gliceril-ésteres derivados de ácidos carboxílicos de cadena corta ($C_3 - C_8$) y aromáticos. En este estudio se aplicó una metodología de diseño de producto para abordar la solución a las problemáticas planteadas que se enmarca dentro del tercer paradigma de la ingeniería química. Se produjeron ésteres de glicerol con nueve ácidos carboxílicos y se evaluó la eficiencia de plastificación y su desempeño como plastificantes de PVC, mediante dos enfoques, el tradicional basado en la experimentación y el teórico a partir de simulación molecular.

La evaluación experimental incluyó la determinación de la capacidad de formar película y seis pruebas de desempeño usadas comunmente en la industria. El modelamiento molecular utilizó las interacciones binarias entre una molécula de plastificante y una molécula modelo de PVC, para implementar un método para la predicción de la capacidad plastificante de ésteres, que evalúa dos criterios : uno termodinámico y otro de interacción energética, cuyos resultados muestran ser complementarios, y permiten predecir acertadamente del fenómeno.

Con los resultados experimentales del desempeño de las películas fabricadas con PVC, y aplicando métodos de evaluación multicriterio para la selección de alternativas, se desarrollaron tres modelos de selección de plastificantes para aplicaciones de uso general y de uso médico de productos plastificados, que permitieron concluir que los ésteres de glicerol pueden utilizarse como plastificantes de PVC en aplicaciones que requieran baja dureza y buena flexibilidad, con el potencial de tomar parte del mercado de los ftalatos y eventualmente, de los citratos.

Finalmente, se estudió experimentalmente la producción a nivel de laboratorio de dos ésteres que presentaron un desempeño adecuado según las clasificaciones de evaluación multicriterio. Se construyeron modelos de tipo caja gris para simular la producción, y utilizando una optimización multiobjetivo de los modelos y una herramienta de análisis multicriterio, se establecieron las condiciones en las que debe iniciarse un estudio de escalado con el objetivo de llevar la producción de estos nuevos plastificantes al nivel industrial.

Los resultados de la tesis son, un modelo de simulación molecular para evaluar moléculas que pueden plastificar el PVC, un conjunto de productos con el potencial de ser biobasados y libres de ftalatos, un modelo de selección de acuerdo con los criterios de expertos

y las condiciones para iniciar el estudio de escalado, obtenidas a partir de un modelo fenomenológico que permite la simulación de la producción.

Palabras clave : ésteres de glicerol, plastificantes, PVC, modelamiento, métodos multicriterio.

Introduction générale

La société d'aujourd'hui demande beaucoup de produits, et les propriétés fonctionnelles de ces derniers sont de plus en plus variées, une tendance qui est en augmentation. Ainsi, du point de vue du génie chimique et de la conception et du développement des produits, il est souhaitable de réduire l'expérimentation associée à ce processus grâce à un examen systématique des formulations des produits avant l'expérimentation, l'idée essentielle de l'ingénierie est la conception du produit [4], une méthodologie qui est acceptée aujourd'hui comme le nouveau paradigme du génie chimique [5].

La conception du produit peut inclure plusieurs étapes, y compris la définition du produit, la mise en place de règles techniques et de performance, la proposition des candidats ou substances ou des préparations, la sélection des candidats, la conception des procédés, l'analyse des risques et l'évaluation financière [4]. Pour parvenir à cette approche, il est nécessaire de faire appel au génie chimique qui utilise une approche intégrative des complexes processus multidisciplinaires, non linéaires et de non-équilibre, et des phénomènes qui se produisent à différentes échelles de temps et d'espace dans la chaîne de distribution des produits chimiques. Cela implique une bonne compréhension de la manière dont les phénomènes à la plus petite échelle sont liés aux propriétés et le comportement dans la plus grande échelle (de l'échelle moléculaire à l'échelle de production) [6]. En fait, le champ d'application du génie chimique moderne peut se résumer en quatre domaines [4] : (1) Fabrication en mettant l'accent sur les propriétés d'usage, (2) Mise en oeuvre de l'application multi-échelle de modélisation et simulation informatique, (3) Accroissement de la productivité et de la sélectivité par l'intensification des opérations intelligentes et (4) Conception de nouveaux équipements fondée sur des principes scientifiques et de nouvelles méthodes de production.

Dans ce cadre, cette thèse utilise une méthodologie pour la conception des produits, visant à intégrer une solution aux problèmes suivants : Comme conséquence de l'augmentation de la production de biodiesel, la production de glycérol qui est un sous-produit du processus, a augmenté à un tel point que l'offre excède la demande [7]. De même, dans l'industrie des polymères et du chlorure de polyvinyle (PVC), des questions se posent sur l'utilisation des dérivés de l'anhydride phtalique comme plastifiants, car plusieurs études récentes mentionnent que les phtalates sont cancérogènes après leur extraction du polymère [8, 9, 10]. Cet inconvénient implique de nouveaux plastifiants avec des caractéristiques toxicologiques moins agressives pour l'homme [11].

Selon les théories de la plastification, la compatibilité des plastifiants de type ester avec le PVC est liée à deux effets : l'interaction des groupes carbonyle avec le polymère et la séparation des portions des chaînes de polymère en raison de la présence du plastifiant [12]. Dans les esters de glycérol, il existe trois groupes carbonyle qui peuvent offrir la

compatibilité, et également trois radicaux de l'acide (ou acides) qui permettraient de séparer les chaînes du polymère.

Cet travail étudie l'utilisation d'esters dérivés du glycérol comme plastifiants pour le PVC, car actuellement la capacité plastifiante de ces substances est inconnue, ainsi que les conditions pour l'obtention à partir d'acides carboxyliques autres que les acides gras et l'acide acétique. Cinq acides carboxyliques aliphatiques, deux acides aromatiques et deux acides gras ont été employés afin d'étudier l'influence de la longueur de la chaîne, de la présence de doubles liaisons et des cycles aromatiques dans la performance des films de PVC plastifié avec des esters de glycérol.

Ainsi, fondée sur les considérations de l'ingénierie et la conception du produit, cette thèse présente une nouvelle approche pour traiter la conception des produits et de ses processus de production, appliquée à l'utilisation du glycérol dans l'application des plastifiants d'origine biologique pour le PVC. Cette méthode réduit les travaux expérimentaux nécessaires pour développer des plastifiants pour le PVC, mais n'est pas spécifique à cette application et peut être utilisée dans d'autres domaines du génie chimique. Pendant le travail développé, nous avons réalisé une intégration des outils de conception et d'analyse, qui ont été développés séparément dans d'autres domaines du génie chimique.

L'objectif de la première partie de la thèse a été obtenir un groupe d'esters de glycérol par estérification, d'évaluer l'effet de plastification et de mesurer la performance des films produits en trois proportions avec le PVC. Simultanément, un outil de simulation moléculaire a été construit qui prédit la capacité plastifiante d'esters.

Ensuite, par couplage des données expérimentales de la performance des films avec des méthodes d'analyse multi-critères, notamment les préférences d'un décideur, nous avons exploré le potentiel d'application de ces dérivés du glycérol en produits commerciaux. La dernière partie se concentre sur la conception du procédé, nous avons développé un modèle phénoménologique pour obtenir deux esters, les plus performants selon les modèles de sélection, et les conditions d'étude de mise à l'échelle ont été établies, en utilisant un outil de prise de décision, qui a été construit par optimisation multi-objectif et avec un outil d'aide à la décision basée sur une méthode d'analyse multi-critères.

Cette thèse a été financée par Colciencias (Colombie) et l'Université Nationale de Colombie, à travers le projet "Etude des esters de glycérol". Le travail a été développé dans le laboratoire de génie chimique, Université Nationale de Colombie et le Laboratoire Réactions et Génie de Procédés (LRGP) de l'Institut National Polytechnique de Lorraine - France.

Chapitre 1

Synthèse bibliographique et objectifs

1.1 Le marché du glycérol

L'offre excédentaire de glycérol a provoqué une diminution significative des prix. La figure 1.1, permet de voir comment la production du biodiesel a influencé l'offre du glycérol et ces prix, et la figure 1.2 montre les prix du glycérol de 1989 à 2008.

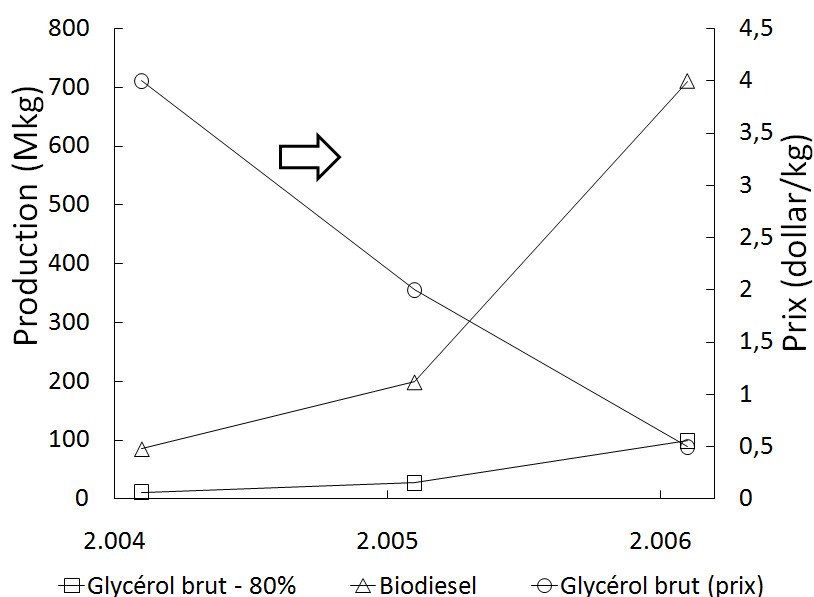


Figure 1.1. Comportement du prix du glycérol sur la production de biodiesel et du glycérol brut, dans le marché américain. Modifié de [1]

A chaque gallon de biodiesel correspond 0.77 livre de glycérol (stoechiométrique), donc aux 16 millions de tonnes de biodiesel produites en 2009¹, correspondent deux millions de tonnes de glycérol et bien que la demande du glycérol dans le monde soit croissante, la production est supérieure à la capacité de l'industrie chimique pour son utilisation [13].

1. Données disponibles sur www.plateforme-biocarburants.ch

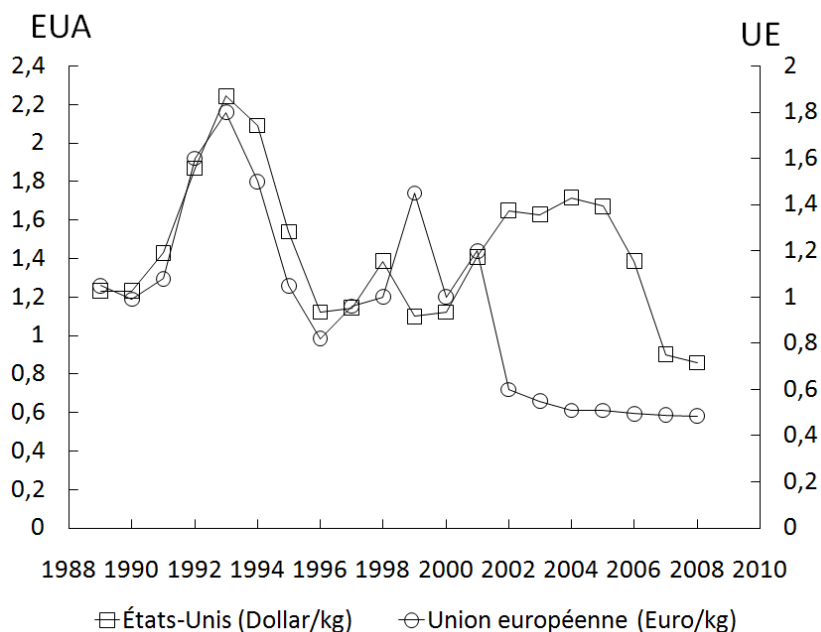


Figure 1.2. Comportement du prix de la glycérine naturelle raffinée (99.5%). Modifié de [2] et de www.icispricing

1.2 Plastifiants

Les plastifiants ont des définitions très nombreuses, dépendantes de l'application spécifique. Parmi les plus importantes, on peut citer [14] :

- Matières de faible masse molaire par rapport au polymère, qui sont ajoutées aux peintures, plastiques et adhésifs pour améliorer leur flexibilité.
- Composés qui diminuent la température de transition vitreuse du mélange, ce qui rend le matériau plus flexible.
- Substances ajoutées aux emballages pour fournir la flexibilité, la processabilité et l'allongement.
- Additifs d'encre d'imprimerie pour la souplesse, la flexibilité et l'adhérence.

La quantité de plastifiant ajoutée à un polymère peut varier sur un large intervalle en fonction de l'ampleur de l'effet que l'on veut appliquer au produit final. Actuellement, il existe plus de 300 plastifiants et environ 100 sont d'une importance commerciale [15]. Pour obtenir l'effet de plastification d'un polymère, il existe deux méthodes principales. Nous pouvons ajouter un plastifiant interne qui modifie chimiquement le polymère ou monomère, ou faire un mélange avec un plastifiant externe, une substance qui interagit avec le polymère sans réagir. La plastification externe est la plus largement utilisée en raison de son faible coût et permet un large intervalle de propriétés, ce qui permet de générer des formulations pour chacune des différentes applications [15].

Les premières théories sur le phénomène de plastification ont été proposées avant le milieu du siècle dernier, mais maintenant il n'y a pas une qui explique les changements de propriétés dans tous les cas. Cependant, grâce à leur simplicité, les "théories" classiques sont utilisées pour comprendre la plastification [16].

1.2.1 Théorie de la lubrification

Un plastifiant réduit la friction intermoléculaire entre les chaînes du polymère. Quand le plastique se replie, les molécules du polymère doivent glisser les unes des autres, de sorte que l'action du plastifiant permet de lubrifier le mouvement des molécules et diminuer la résistance interne au mouvement des chaînes. Cette théorie suggère que les facteurs pertinents pour la plastification sont [14] :

- La présence de groupes qui permettent une attraction mutuelle entre le polymère et plastifiant.
- Le positionnement correct des groupes les uns par rapport aux autres, afin de permettre l'action des forces d'attraction.
- La forme appropriée de la molécule du plastifiant avec des caractéristiques physiques qui permettent de produire un effet souhaité.

1.2.2 Théorie du gel

De la corrélation entre les propriétés de différents plastifiants [17], on a conclu que les groupes polaires du plastifiant et le polymère peuvent être organisés de telle sorte que des dipôles sont générés, tandis que les sections non polaires, qui sont incompatibles, ont la tendance à se regrouper, en laissant un bon nombre de points polaires de la chaîne sans "obstruction". Cet effet permet d'établir des liens solides dans une structure de gel polymère-polymère, responsable d'un flux visqueux. Le plastifiant dans les chaînes de polymère est alors responsable d'un mouvement micro-brownien hypothétique. Cette structure tridimensionnelle du gel doit présenter deux caractéristiques :

- Un équilibre dynamique entre les processus de solvation-désolvation, de sorte que le plastifiant diffuse à travers la structure du polymère avec une rupture temporaire des contacts polymère-polymère.
- Un mécanisme statique où les associations de polymère plastifiant ont un temps de vie assez long par rapport à l'échelle du mouvement des segments.

Dans ces systèmes, le plastifiant et le polymère sont constamment dans un processus de solvation-désolvation, tandis que les molécules de polymère se lient et sont séparées en permanence d'un équilibre d'agrégation-désagrégation. Enfin, le succès d'un plastifiant dépend de l'attraction avec le polymère et de la mobilité dans la matrice du polymère [14].

1.2.3 Approche empirique de Moorshead

Les théories précédentes sont en accord avec le fait que le plastifiant pénètre la masse du polymère, sépare les chaînes réduisant les forces intermoléculaires entre elles. Compte tenu de ce qui précède, en 1962, Moorshead [14] a proposé une nouvelle théorie basée sur les observations suivantes :

- Les chaînes de polymère doivent être suffisamment longues pour avoir des sites d'interaction entre elles, même si le plastifiant les sépare.
- Dans les polymères hautement réticulés et/ou très cristallins, les chaînes sont liées entre elles par des liaisons primaires et par les forces de réseau cristallin. Dans les deux

cas, les forces ne sont pas assez grandes pour permettre une pénétration suffisante du plastifiant.

- Les chaînes de PVC sont linéaires et la cristallinité est faible. Les atomes de chlore séparent les chaînes du polymère ce qui réduit les forces de Van der Waals, formant des dipôles qui agissent comme des points d'attraction entre chaînes adjacentes.

Les chaînes de polymère sont séparées par les petites molécules du plastifiant, qui sont également capables d'aligner leurs dipôles avec le polymère. L'alignement des dipôles de cette manière forme les points d'attraction forte entre les deux types de molécules et si la structure du plastifiant a un cycle aromatique, est facilement polarisable et forme plus de points d'attraction mutuelle. Les chaînes du polymère séparées de cette façon peuvent se déplacer plus facilement par rapport aux autres, mais conservent des liens forts dans la structure en évitant que le mélange soit désintégré. Si le plastifiant contient également des groupes non polaires, ils séparent les dipôles du polymère, produisant un effet d'écran sur la structure, puis les deux groupes non polarisables et polarisables sont nécessaires pour assurer la compatibilité et la flexibilité respectivement [14].

1.2.4 Théorie du volume libre

Cette théorie a été postulée en 1950 et était basée sur l'analyse des différentes propriétés des polymères comme la température de transition vitreuse T_g . Au-delà de cette température, le polymère devient fragile, vitreux et cristallin, jusqu'à devenir un matériau caoutchouteux. Selon les observations expérimentales, il y a un "volume libre" entre les atomes et les molécules, de sorte que la réduction du volume observée dans tous les polymères lorsque la température diminue a été attribuée à la diminution dans l'espace entre les atomes et les molécules. A des températures au-dessus de la transition vitreuse, les molécules ont assez d'énergie pour se déplacer, se mélanger ou tourner, mais quand la température se rapproche de T_g , les structures sont compactes et, par conséquent, les vitesses de rotation et de translation diminuent rapidement [14]. Ces mouvements et donc le volume libre d'un polymère peuvent être augmentés par :

- L'augmentation du nombre des groupes terminaux qui implique une diminution de la masse molaire du polymère.
- L'augmentation du nombre ou la longueur des chaînes latérales qui peuvent être atteints avec plastification interne.
- L'augmentation de la possibilité du mouvement des segments de la chaîne principale, y compris l'encombrement stérique et la faible attraction intermoléculaire, comme dans la plastification interne.
- L'inclusion d'une substance de faible masse molaire compatible avec l'un des trois effets précédents, tels que la plastification externe.
- L'augmentation de la température.

Selon ce qui précède, l'effet plastifiant est dû non seulement à l'ajout des molécules avec une température de transition vitreuse inférieure à des polymères, mais aussi à l'augmentation du volume libre du système, en raison de la taille relativement petite du plastifiant. Pour la même masse molaire, une molécule ramifiée travaillera mieux comme plastifiant qu'une linéaire en raison de la branche concernée.

1.2.5 PVC plastifié

Il existe une différence entre les diverses publications sur la plastification du PVC, où certains auteurs rapportent qu'il n'y a pas de lien entre les phtalates et le polymère et que le PVC seulement absorbe du plastifiant de sorte que l'extractibilité est facile [18], et d'autres selon les résultats de la spectroscopie infrarouge, qui affirment que dans le mélange PVC-plastifiant la fréquence de liaison du groupe carbonyle est réduite [19]. Les phtalates présentent généralement un coefficient d'absorption correspondant à la liaison C=O à 1730 cm^{-1} , mais quand il est dans le mélange plastifié, il y a une réduction entre 5 et 10 cm^{-1} [18], en raison de la liaison entre le groupe carbonyle et la chaîne de PVC. Comme le groupe carbonyle a une forte charge négative sur l'oxygène, il y a une interaction entre lui et toute charge positive sur la chaîne du polymère. Comme le PVC est un polymère de polarité moyenne, en raison de la forte électronégativité du chlore, les charges positives sont concentrées dans les atomes de carbone liés à des atomes de chlore, avec un effet de déplacement du carbonyle du plastifiant vers la partie C-Cl du PVC, cela diminue la force de la liaison C=O et par conséquent, cela conduit à une réduction de la fréquence d'absorption de cette liaison. L'existence de cette liaison explique aussi pourquoi les phtalates ne plastifient pas les polymères non polaires comme le polyéthylène [18].

Howick [18] a montré, en utilisant la modélisation moléculaire, que la force de l'interaction est proportionnelle à la polarité du plastifiant, et qu'il est nécessaire d'avoir un emplacement "stratégique" des groupes carbonyle pour atteindre l'effet de plastification. Des études de résonance magnétique nucléaire du carbone C-RMN appliquées à des films plastifiés [18, 20, 21] ont montré que le mélange de PVC et de plastifiant à basse température produit des mélanges où les deux substances se comportent de façon indépendante, sans interaction, mais lorsque le mélange est fait à haute température, il y a des interactions irréversibles au niveau moléculaire, qui en RMN génèrent un déplacement de la bande correspondant au groupe carbonyle de l'ester [20], ce qui démontre l'existence du lien entre le plastifiant et le polymère.

1.2.6 Le problème des phtalates

Le marché des plastifiants croît avec des polymères à un taux de 5,07 % par an, et dans le monde plus de 130 plastifiants sont vendus, y compris les phtalates, qui représentent plus de 80 % du marché [11]. Le PVC est le polymère qui utilise le plus de plastifiants, avec 80 % de la consommation. Parmi les plastifiants les plus couramment utilisés pour le PVC figurent les phtalates, qui constituent 92 % de la demande, et dans ce segment les phtalates les plus couramment utilisés sont le Bis-2-éthylhexyle phtalate DEHP ou DOP), le bis-isodécyle phtalate (DIDP) et le bis-isononyl phtalate (DINP) [11]. Ces substances ont une performance exceptionnelle comme plastifiants, mais certaines études ont montré que le DEHP peut avoir des propriétés toxiques et cancérigènes [11]. Des rongeurs exposés à de faibles doses de phtalates ont contracté un cancer du foie, des changements dans le système de reproduction et une toxicité embryotoxique [8, 9]. Dans d'autres études, les résultats montrent une évolution de l'asthme, une neurotoxicité et des problèmes endocriniens [10]. Cette toxicité a influencé les marchés qui exigent maintenant des plastifiants sans phtalates, mais avec une performance similaire ou supérieure à ces

esters [11].

1.2.7 Nouveaux plastifiants pour le PVC

Dans la recherche d'une alternative aux esters dérivés de l'anhydride phtalique comme plastifiants pour le PVC, plus de 200 structures chimiques ont été évaluées mais seulement un tiers d'entre elles ont des propriétés commercialement attrayantes, mais leurs performances sont seulement proches des phtalates et leur coût est plus élevé [22]. C'est pourquoi les plastifiants d'usage général restent un petit groupe de six ou sept phtalates. Certains composés à partir de sources renouvelables et/ou une faible toxicité, applicables dans les industries médicales et alimentaires, qui ont montré des performances attractives et des coûts inférieurs sont les suivants :

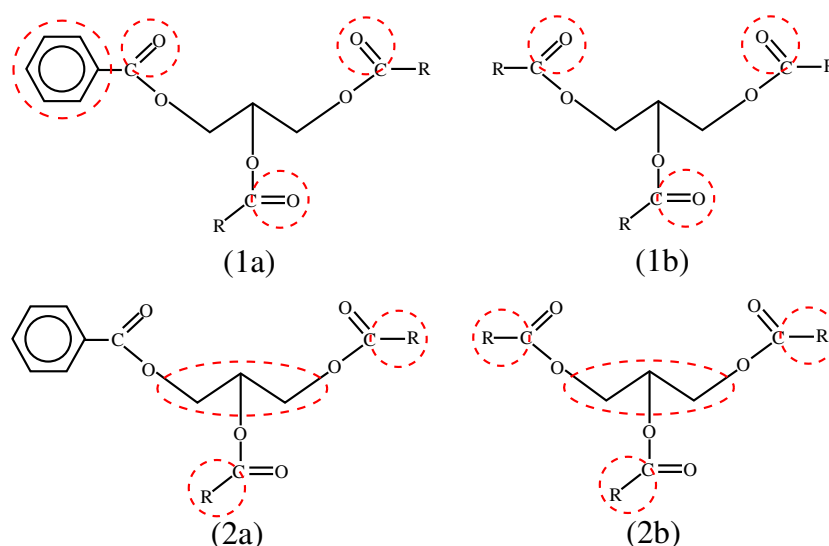
- Esters d'acide citrique. Ils sont utilisés en films en contact avec aliments et en applications médicales. Le groupe hydroxyle est généralement estérifié avec un acide organique de faible masse moléculaire et les trois groupes acides réagissent avec des alcools plus lourds. Dans les plastifiant "sans-phthalates", les citrates ont les plus gros succès commercial, mais l'application comme plastifiants d'usage général est limitée en raison du coût [22].
- Imidazoles, succinates d'ammonium, et phosphonates. Les "liquides ioniques" ont une structure similaire aux phtalates et trimellitates. Les films produits avec ces substances ont des propriétés comparables à celles obtenues avec le DEHP, en particulier, ils sont très résistants à l'exposition à des températures élevées [23].
- Esters du pentaérythritol et de mélanges pentaérythritol/dipentaérythritol. Les produits laminés à ces produits sont d'une utilité limitée en raison de son coût élevé. Cependant, leurs performance dans les applications nécessitant une faible volatilité, comme retardateur de flamme et à cause de la faible production de fumée est beaucoup plus élevée que celle des phtalates [22].
- Dérivés époxy d'acides gras. Couramment utilisés comme stabilisants dans les produits avec le PVC, mais en plus de cette action, ils ont une capacité plastifiante. En raison de problèmes de compatibilité faible, leur utilisation est limitée [22, 24].
- Glycidyle-éthyl-hexyle phtalate. Ce diester est conforme aux caractéristiques de la bonne performance d'un phtalate avec une haute stabilité thermique des dérivés époxy sans les inconvénients de la faible compatibilité [25]. Ce plastifiant n'est pas encore commercialisé.
- 1,5-pentanediol dibenzoate. Ce plastifiant présente une performance très similaire à celle du DEHP, et les tests en sols ont montré un taux élevé de biodégradation [26]. En dépit de ces caractéristiques, cette substance n'est pas encore un plastifiant commercial.
- Dérivés acétiques de l'acide méthyle 9(10)-formyl-stéarate. L'application de ces plastifiants a été testée dans des films biodégradables, mais leur compatibilité avec le PVC est faible de sorte qu'ils ont été proposés comme plastifiants secondaires [27].
- Esters d'isosorbide. Les films des oligomères de 1,4 :3,6-dianhydride-D-glucitol obtenus à partir d'acide adipique, hexanoïque et subérique, ont des propriétés très similaires à celles du diisooctyl-phtalate (DIOP) et sont présentés comme des substituts potentiels des phtalates avec des avantages du point de vue biodégradabilité [28].
- Succinates. Les diesters de l'acide succinique produits à partir de matières premières

- renouvelables, comme l'octanol, le hexanol, le butanol et l'éthanol, ont une efficacité plastifiante pour le PVC supérieure ou égale à celle du DEHP [29].
- Esters d'alcools de dioxane. Les produits obtenus à partir de la réaction entre le 4-méthyl-4-hydroxy-1,3-dioxane, 4-diméthyl-5-hydroxyméthyl-1,3-dioxane et 5-(1-méthyl-1-hydroxy-éthyl) 1,3-dioxane, et l'acide acétique, l'acide adipique, l'acide oxalique et l'acide butyrique pour être utilisés comme plastifiants dans les films avec le PVC, génèrent des performances similaires à celles obtenues avec le DEHP et le di-2-éthyl hexyle adipate [30]. Aucun des esters de dioxane n'est commercialisé comme plastifiant.

1.2.8 Potentiel des esters de glycérol comme plastifiants pour le PVC

La structure d'un triester de glycérol est similaire à celle d'un triester d'acide citrique. La compatibilité des citrates avec les polymères est attribuée aux groupes ester, tandis que les chaînes latérales assurent une séparation entre les chaînes du polymère et l'effet combiné est responsable de la plastification [12]. Alors on peut s'attendre à un effet similaire de plastification pour une molécule de triester de glycérol.

La compatibilité des esters du glycérol plastifiants serait une conséquence des interactions entre le polymère et les groupes de forte densité électronique et/ou polarisables, tandis que les chaînes provenant de l'acide donnerait la séparation avec l'effet d'augmenter le volume libre. La figure 1.3 montre les groupes de compatibilité et de séparation dans les esters simples et mixtes du glycérol.



1. Ester mixte, 2. Ester simple

Figure 1.3. Structures d'esters de glycérol. (a) des groupes de compatibilité et (b) les groupes qui assurent la séparation des chaînes.

Ainsi, les esters de glycérol avec un comportement acceptable comme plastifiants ont l'avantage d'être exempts de phtalates, produits à partir de matières premières renouvelables, et sur cette base, pourraient être commercialisés en dépit d'un coût plus élevé que

les phtalates². De plus, les produits de métabolyse et la biodégradation des glycérols et de ses dérivés, de basse masse molaire, tels que la triacétine [31], et de masse molaire élevée, tels que les esters de rosine [32], la trilaureine, la tricapriline, la trioléine, la tristéarine et la triricinoléine [33], sont considérés comme inoffensifs aux humains. D'autre part, l'utilisation de cycles aromatiques dans la structure des esters de glycérol ne peut pas impliquer directement une toxicité des esters, en tant que certains dérivés benzoïques, y compris le tribenzoate de glycérol, ont été testés dans des études qui concluent que les effets ne sont pas nocifs pour les humains, même à une dose considérée comme élevée [34].

1.2.9 Prédiction de l'effet plastifiant

En supposant que l'efficacité et la compatibilité de plastification d'un plastifiant avec un polymère est liée à la structure moléculaire [35], il y a eu différentes approches à ce phénomène en utilisant la simulation moléculaire. Tarvainen et.al. [35] ont proposé une méthodologie pour évaluer la performance d'un plastifiant, avec des applications spécifiques à la cellulose, basée sur 42 descripteurs obtenus à partir de la structure moléculaire et regroupés en deux catégories : caractère hydrophile et caractère hydrophobe. En utilisant une étude QSPR³ il a été conclu que, pour la plastification du PVC, il faut avoir un équilibre entre le moment dipolaire, la masse molaire et le volume molaire du plastifiant, descripteurs obtenus à partir de la modélisation moléculaire, en utilisant une molécule à dix unités de monomère comme représentation du PVC [36]. Dans une étude similaire, une méthode a été présentée pour prédire la température de transition vitreuse des résines époxy durcies avec des groupes amino [37].

La dynamique moléculaire a été également utilisée pour prédire la température de transition vitreuse du PVC[38], mais les groupes de test contenant du chlore et de carbone, face à des groupes d'essai contenant des groupes carbonyle et des chaînes alkyles courtes, n'ont pas été utilisés comme chaînes complètes de plastifiant ou de PVC. Cette étude a conclu que la prédiction est très dépendante des champs de force appliqués et bien que les systèmes à chaîne courte utilisés pour représenter la chaîne de polymère soient loin d'être complets, les calculs de la température de transition vitreuse ont donné des résultats très proches des valeurs expérimentales. D'autre part, en utilisant les équations d'état et les règles de mélange, une corrélation a été développée pour prédire l'effet de plastification, basée sur 26 composés de base[39]. Les résultats montrent une bonne prédiction de la température de transition vitreuse jusqu'à 50 PHR, à partir de cette valeur, il y a des écarts importants indiquant que le phénomène montre un écart à des proportions élevées de plastifiant.

Les conclusions obtenues à partir des différentes approches présentées et des théories de plastification offrent la possibilité de prédire le phénomène, mais peu de choses sont connues sur la nature des interactions polymère-plastifiant, et il n'est pas toujours possible d'expliquer pourquoi certains plastifiants sont supérieurs à d'autres [35].

D'autre part, parmi les méthodes semi-empiriques développées pour la chimie numérique, PM6 (parameterization method 6) est la plus utilisée en raison de sa capacité à reproduire fidèlement les systèmes organiques et en termes de calcul la demande est moins exigeante

2. L'estimation pour le prix de plastifiants suggéré est entre 6.5 et 20 dollars par kilogramme

3. Quantitative Structure Property Relationship : relations quantitatives structure-propriété

que pour les méthodes *ab-initio* et elle a la même précision, mais cet outil n'a pas été utilisé pour la modélisation de la plastification. Les résultats des simulations moléculaires peuvent être liés à la thermodynamique, il est donc possible de calculer l'énergie interne, l'enthalpie et l'entropie[40], mais les études pour prédire l'effet de plastification n'ont pas utilisé cette approche.

1.3 Modélisation des procédés

Quel que soit le type de modèle, dans sa construction il y a des quantités mathématiques qui ne sont pas connues *a priori*, et sont caractéristiques tant des types d'équations utilisées dans le modèle que du processus lui-même. Ces montants sont appelés paramètres, et doivent être estimés à partir des données expérimentales avant d'utiliser le modèle pour son objet spécifique.

1.3.1 Identification des paramètres - méthode du maximum de vraisemblance

La méthode du maximum de vraisemblance est un outil pour estimer la valeur des paramètres d'un modèle basé sur des observations expérimentales où sont connues les distributions d'erreur. Les bases de la méthode sont présentées ci-dessous [41]. La notation pour les composants du modèle et l'identification paramétrique est :

Nombre de mesures expérimentales n_m , $m = [1, 2, \dots, m_j]$

Nombre de composants ou de types de mesure n_j , $j = [1, 2, \dots, j]$

Nombre de paramètres n_θ , $\theta = [1, 2, \dots, \theta]$

Conditions de fonctionnement X_{ij}

Valeur mesurée i de la mesure j , y_{ij}

Valeurs correspondantes prédites par le modèle $\hat{y}_j(x_{ij}, \theta)$

Valeurs réelles (inconnues) $\hat{y}_j(x_{ij}, \theta^*)$

Valeur vraie des paramètres (inconnues) θ^*

Erreur de mesure $\epsilon_{ij} = y_{ij} - \hat{y}_j(x_{ij}, \theta^*)$

Si on a un certain nombre de mesures expérimentales divisé en m catégories différentes et que pour chacune de ces catégories on cherche à ajuster un modèle prédéterminé semi-analytique qui dépend d'un vecteur de paramètres θ de n_θ élément, commun à toutes les catégories de mesure, le modèle statistique pour la catégorie j correspondant à l'équation refoq :estadisticoj.

$$y_j(x_{i,j}) = \hat{y}_j(x_{i,j}, \theta) + \epsilon_{i,j} \quad (1.1)$$

où $y_j(x_{i,j})$ est le résultat de l'observation i de la catégorie j , et $\hat{y}_j(x_{i,j}, \theta)$ est la valeur du modèle analytique j qui a une structure prédéfinie et dépend de façon continue (dérivable) des paramètres inconnus θ . On suppose qu'il n'y a pas d'incertitude par rapport à x_i , et $\epsilon_{i,j}$ est l'erreur, modélisée par une variable aléatoire qui suit une loi de probabilité normale de moyenne nulle et de variance V_j a priori inconnue. Pour les catégories $j = 1$ à p , on suppose que la variance V_j ne dépend que de sa catégorie j . Pour les catégories $j = p + 1$ à m , on suppose que la variance V_j peut être exprimée par :

$$V_j = a_j | \hat{y}_j(x_{i,j}, \theta) |^{b_j} \quad (1.2)$$

Les coefficients a_j et b_j sont inconnus a priori, ce qui signifie que pour les catégories j_{p+1} à m , l'incertitude est fortement liée à la valeur absolue de la mesure. On suppose que le signe de $\hat{y}_j(x_{i,j}, \theta)$ ne change pas dans le domaine de variation des catégories pym $p - m$. Il y a n_j mesures dans la catégorie j et un total de $n_\theta = \sum_{j=1}^m n_j$ mesures expérimentales indépendantes. Le problème posé par la méthode est de savoir comment obtenir une "bonne" estimation, pas détournées et de variance minimale, pour les paramètres θ et en même temps des variances V_j et des coefficients a_j y b_j .

La vraisemblance L de l'ensemble des observations obtenu est le produit des fonctions de densité de probabilité, présentes dans l'équation 1.3.

$$L = \prod_{j=1}^p \prod_{i=1}^{n_j} \frac{1}{\sqrt{2\pi V_j}} \exp\left(\frac{-\epsilon_{i,j}^2}{2V_j}\right) \prod_{j=p+1}^m \prod_{i=1}^{n_j} \frac{1}{\sqrt{2\pi a_j} |\hat{y}_j(x_{i,j}, \theta)|^{b_j}} \exp\left(\frac{-\epsilon_{i,j}^2}{2a_j} |\hat{y}_j(x_{i,j}, \theta)|^{b_j}\right) \quad (1.3)$$

La méthode vise à trouver les estimations $\hat{\theta}$ de θ , $\hat{V}_j$ de V_j , $\hat{a}_j$ de a_j y $\hat{b}_j$ de b_j pour maximiser la vraisemblance L ou son logarithme $M = Ln(L)$. La manipulation de l'expression de M en utilisant le fait que les dérivées partielles de l'expression respect à a_j , b_j et V_j sont nulles, ce qui conduit à l'expression 1.4.

$$\begin{aligned} M = & - \sum_{j=1}^p n_j Ln \left(\sum_{i=1}^{n_j} (\hat{y}_j(x_{i,j}, \theta) - y_j(x_{i,j}))^2 \right) \\ & - \sum_{j=p+1}^m n_j Ln \left(\sum_{i=1}^{n_j} \left(\frac{(\hat{y}_j(x_{i,j}, \theta) - y_j(x_{i,j}))^2}{|\hat{y}_j(x_{i,j}, \theta)|^{b_j}} \right) \right) \\ & - \sum_{j=p+1}^m b_j \sum_{i=1}^{n_j} Ln(|\hat{y}_j(x_{i,j}, \theta)|) \end{aligned} \quad (1.4)$$

Les valeurs de θ obtenu par maximisation de M (ou minimisation de $-M$) remplissent les conditions de la méthode du maximum de vraisemblance, mais dans ce cas les valeurs de b_j doivent être connues a priori. Cela se fait en déterminant le modèle de l'erreur de l'expérimentation avec des données provenant de tests de répétition, en traçant le moyenne des observations par rapport à la variance pour chaque catégorie j . Si la ligne obtenue a une pente nulle ou négative, on considère que le type de mesure j a une variance qui dépend uniquement de la catégorie elle-même, et dans le cas où la pente est positive, b_j est égal à la valeur de la pente.

1.3.2 Validation des modèles

Après l'obtention d'un modèle qui s'ajuste aux mesures expérimentales selon les critères choisis, une validation est réalisée, ce qui implique des étapes qui tendent à voir comment le modèle s'ajuste aux données observées avec les données simulées. Une mauvaise performance conduit à rejeter le modèle mais une bonne performance conduit à avoir une confiance avec un certain degré. Après acceptation, le modèle n'est pas la description définitive ou complète du système, seulement une description avec une approximation suffisante [42].

Pour la méthode de maximum de vraisemblance, la validation commence par diviser les

mesures expérimentales n_m en trois groupes : les expériences de répétition⁴, les expériences d'identification⁵ et les expériences de validation, donc on a n_{Rj} expériences de répétition, n_{Ij} expériences d'identification et n_{Vj} expériences de validation pour chaque catégorie j . Avec les données des expériences d'identification, on réalise l'identification des paramètres du modèle, et avec les données des expériences de validation, on réalise la validation des paramètres, pour lesquels il est nécessaire d'appliquer le test de Fisher-Snedecor aux variances de chaque groupe [41]. Les degrés de liberté du modèle gl_m , ceux des expériences d'identification gl_{Ij} pour chaque catégorie j , ceux des expériences de répétition gl_{Rj} pour chaque catégorie j et ceux des expériences de validation gl_{Vj} pour chaque catégorie j sont calculés avec les équations 1.5, 1.6, 1.7 et 1.8 respectivement.

$$gl_m = \sum n_m - n_\theta - n_j + 1 \quad (1.5)$$

$$gl_{Ij} = \frac{n_j gl_m}{\sum n_m} \quad (1.6)$$

$$gl_{Rj} = n_{Rj} - 1 \quad (1.7)$$

$$gl_{Vj} = n_{Vj} \quad (1.8)$$

La variance de l'identification des paramètres pour chaque catégorie j (V_{Ij}), la variance de la validation pour la catégorie j (V_{Vj}) et la variance des répétitions pour la catégorie j (V_{Rj}) sont calculées en utilisant les équations 1.9, 1.10 et 1.11 respectivement.

$$V_{Ij} = \left(\sum_{i=1}^{n_{Ij}} (\hat{y}_j(x_{i,j}, \theta) - y_j(x_{i,j}))^2 \right) \frac{\sum n_m}{gl_m n_j} \quad (1.9)$$

$$V_{Vj} = \frac{1}{n_{Vj}} \left(\sum_{i=1}^{n_{Vj}} (\hat{y}_j(x_{i,j}, \theta) - y_j(x_{i,j}))^2 \right) \quad (1.10)$$

$$V_{Rj} = \frac{1}{n_{Rj} - 1} \left(\sum_{i=1}^{n_{Rj}} \left(\frac{1}{n_{Rj}} \left(\sum_{p=1}^{n_{Rj}} y_j(x_{p,j}) \right) - y_j(x_{i,j}) \right)^2 \right) \quad (1.11)$$

L'application du test de Fisher-Snedecor [43, 44] devrait être faite en sélectionnant un niveau de signification β , et en appliquant un test de type II. Ensuite, le test compare les variances de chaque catégorie j , en deux parties, le premier test vérifie l'exactitude de l'expérience et la deuxième la qualité du modèle :

Premier test : relation entre les variances de répétitions et d'identification :

$$\frac{1}{F_\beta(gl_{Ij}, gl_{Rj})} \leq \frac{V_{Rj}}{V_{Ij}} \leq F_\beta(gl_{Rj}, gl_{Ij})$$

Deuxième test : relation entre les variances de validation et d'identification :

4. les expériences de répétition sont effectuées pour déterminer le modèle de l'erreur des observations
 5. Généralement le nombre d'expériences d'identification est de deux tiers des expériences indépendantes

$$\frac{1}{F_\beta(gl_{I_j}, gl_{V_j})} \leq \frac{V_{V_j}}{V_{I_j}} \leq F_\beta(gl_{V_j}, gl_{I_j})$$

Si le premier test n'est pas atteint, mais le second l'est, nous avons un modèle de comportement généralisable. Si les deux conditions sont remplies, cela veut dire que le modèle est de connaissance, toutefois, si les deux conditions ne sont pas remplies, cela ne peut pas dire que le modèle n'est pas validé car il est considéré comme valide par défaut.

$$M_{individu} \leq M_{point\ optimal} + \frac{n_m(n_\theta + m - 1)}{n_m - n_\theta - m + 1} F_\beta(n_\theta - m + 1, n_m - n_\theta - m + 1) \quad (1.12)$$

Un autre test pour vérifier la qualité de l'identification paramétrique c'est le test t-student. Avec le même β utilisé dans le test de Fisher-Snedecor, on fait le test présenté dans l'équation 1.13.

$$\hat{y}_j(x_{ij}, \theta) - V_{I_j} St_\alpha(g_{I_j} g_{Lm}) \leq y_{ij} \leq \hat{y}_j(x_{ij}, \theta) + V_{I_j} St_\alpha(g_{I_j} g_{Lm}) \quad (1.13)$$

1.4 Optimisation multiobjectif

La simulation, la conception, le contrôle et l'optimisation en génie chimique sont basées sur la disponibilité de modèles mathématiques détaillés [45], et dans le cas particulier de l'optimisation, les conditions pour construire la fonction d'optimisation incluent des variables en conflit ; par exemple, dans la recherche d'une réduction des coûts pour une réaction chimique, la fonction comprend un terme de diminution de la température, mais ceci implique une conversion plus faible ou plus de temps de réaction, qui implique une augmentation des coûts. Pour répondre à ces conditions contradictoires, on utilise des méthodes d'optimisation multi-critères, qui sont structurés à partir de quatre vecteurs colonne :

$$J = [J_1(x), \dots, J_z(x)]^T$$

$$x = [x_1, \dots, x_i, \dots, x_n]^T$$

$$g = [g_1(x), \dots, g_{m_1}(x)]^T$$

$$h = [h_1(x), \dots, h_{m_2}(x)]^T$$

Nous voulons minimiser $J(x, \theta)$ de z objectifs appartenant aux réels, où les objectifs individuels J sont dépendants du vecteur x de n variables de conception et aussi le vecteur des paramètres θ . Les variables de conception individuelle sont continues et le concepteur peut les changer indépendamment entre les limites supérieures et inférieures (x_{LB} et x_{HB}).

$$x_{i, LB} \leq x_i \leq x_{i, HB} (i = 1, 2, 3, \dots, n)$$

$$x \in S$$

Pour un conception particulière, x est dans le domaine faisable S , les vecteurs de l'inégalité g avec m_1 contraintes et h avec m_2 restrictions doivent être respectées.

$$g(x, \theta) \leq 0$$

$$h(x, \theta) = 0$$

Le problème se concentre sur la minimisation simultanément de tous les éléments du vecteur objectif [3, 46], mais une solution peut être meilleure, pire ou indifférente à d'autres solutions en ce qui concerne les objectifs d'optimisation. La meilleure solution est celle qui n'est pas pire dans tout objectif et au moins meilleure en un objectif que les autres. Une solution "Optimale" est celle qui n'est pas dominée par une autre dans le domaine d'analyse. Cette solution est appelé optimale de Pareto et l'ensemble complet des optimum est appelé le front de Pareto [46], qui est représenté schématiquement dans la figure 1.4.

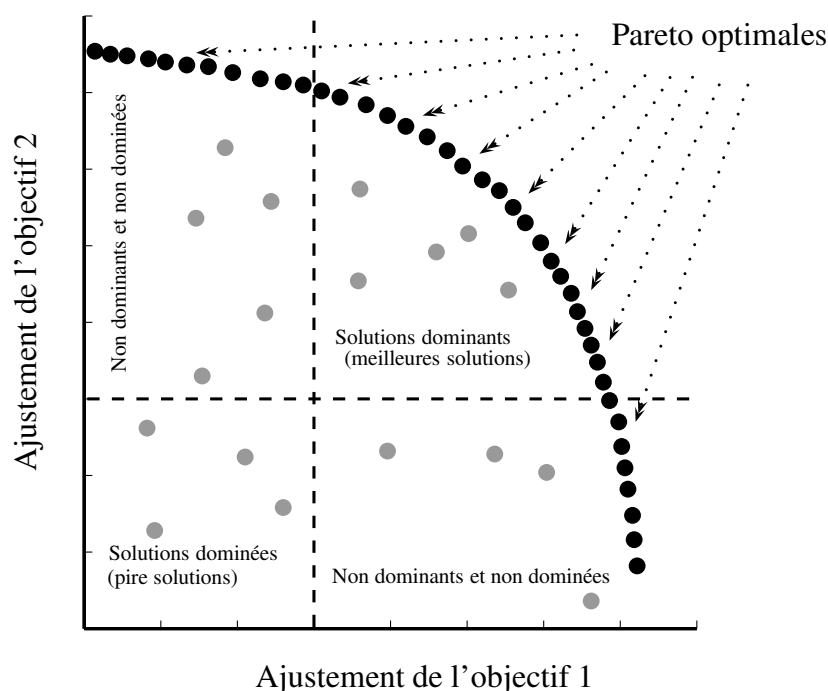


Figure 1.4. Schéma du front de Pareto d'après [3]

En principe, il est possible de générer la solution complète du système en question et de déterminer ensuite le domaine de Pareto, mais en pratique cela n'est pas possible, car cela impliquerait une forte demande informatique pour obtenir un nombre infini de points. Pour remédier à cette difficulté, nous utilisons des algorithmes comme l'algorithme évolutionnaire, ce qui permet une représentation du domaine de Pareto à partir d'un ensemble fini de solutions [47].

1.4.1 Algorithme évolutionnaire

L'utilisation de l'algorithme évolutionnaire est présentée comme une alternative d'optimisation imitant les processus au début de l'évolution organique, utilisant des concepts tels que la population, recombinaison et la mutation comme les règles qui guident l'évolution de la recherche optimale [48]. la base pour la mise en oeuvre de l'algorithme dans des problèmes d'ingénierie est proposée dans [49, 50, 51] et en particulier pour la détermination du domaine de Pareto dans [52]. L'algorithme évolutionnaire est un processus itératif d'optimisation qui part d'une population de candidats-solution, générés dans un intervalle

de calcul pré-établi, qui représente les solutions potentielles au problème [3] comme le montre la figure 1.5.

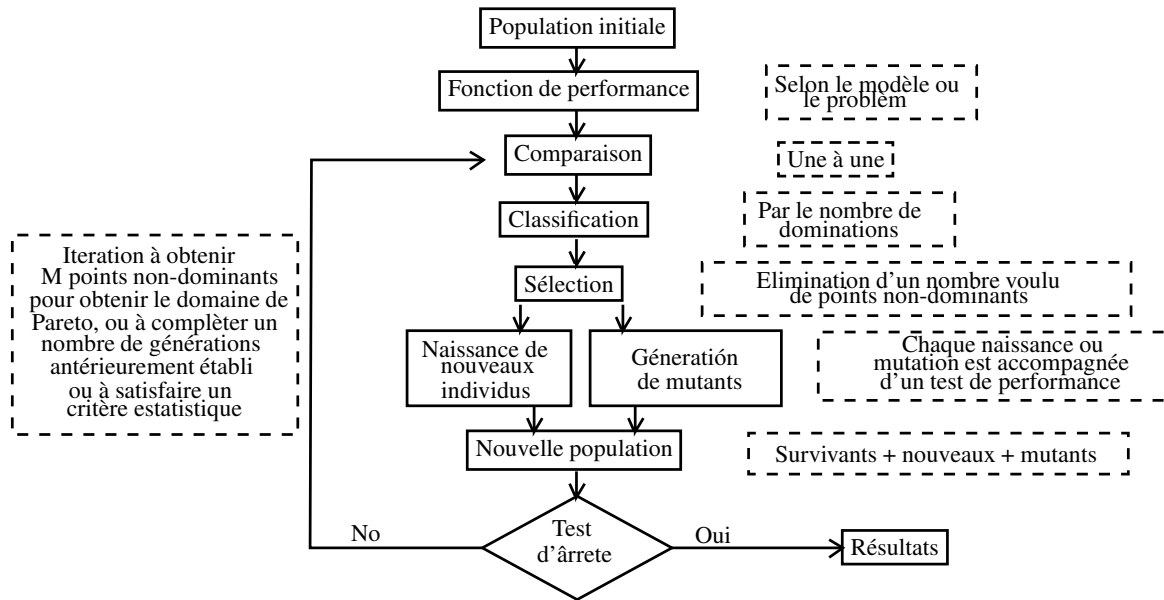


Figure 1.5. Schéma de l'algorithme évolutionnaire

La procédure de comparaison, mort et naissance est répétée jusqu'à remplir l'un des deux critères de terminaison :

- Nombre de générations : Critère de sécurité pour éviter une consommation inutile des ressources informatiques.
- La perte de biodiversité : Lorsque la différence dans la performance du premier individu dans le classement à l'égard du dernier, est inférieure à une erreur précédemment établie.

Le processus permet de combiner des solutions existantes pour générer de nouvelles, ce qui conduit à plusieurs groupes d'optimum en une seule itération de l'algorithme au lieu d'avoir à l'exécuter séparément, comme c'est le cas des méthodes d'optimisation stochastique [3].

1.5 Méthodes d'aide à la décision - analyse multi-critères

La prise de décisions de conception en génie est essentiellement un problème de décision multicritère, où le défi réside dans la caractérisation appropriée du contexte de prise de décision, et sur un réglage des méthodes d'aide [53]. Si on part d'une optimisation réalisée par une méthode multiobjectif, la zone de Pareto obtenue n'offre pas la préférence d'un critère sur un autre, mais fournit une information globale sur la zone d'intérêt du problème. Puis, dans les solutions, il faut faire un choix définitif pour isoler la meilleure solution. Pour cela, nous devons introduire une notion subjective, un modèle de décision

humaine pour y inclure les préférences d'un décideur ayant une expérience dans le domaine [54, 55], qui détermine les paramètres de la décision.

Le but est d'appliquer le modèle de la décision à l'ensemble des options, qui sont comparées une à une, en notant un éventuelle sur-classement, et les alternatives sont choisies en offrant la meilleure compensation dans les objectifs fixés [56]. La méthode est divisée en trois étapes [47] : Poser des critères de formalisation, construction d'un ensemble diffus pour modéliser l'importance et l'interaction entre les critères et calcul d'un indice de décision.

L'aide à la décision pour l'analyse multi-critères permet de prendre en compte à la fois les données expérimentales et le "savoir-faire" d'un expert quant au produit et sa fabrication. L'indice de décision permet d'identifier les régions les plus prometteuses dans le domaine de Pareto [47], où finalement les conditions sont sélectionnées pour le processus. Trois méthodes d'aide à la décision multicritère sont décrites.

1.5.1 Théorie de l'utilité multi-attribut - MAUT

La méthode MAUT⁶ est une extension de la théorie de l'utilité appliquée à des problèmes multicritères [57]. Le principe de cette méthode est de modéliser les préférences d'un décideur dans une fonction d'utilité multiattribut U (équation 1.14), en quatre étapes : Déterminer les valeurs limites pour chaque critère, définir les fonctions d'utilité individuelles, évaluer le poids de chaque critère et construire la fonction d'utilité multi-attribut.

$$U_i = \sum_{j=1}^n (w_j * f_j(C_j)) \quad (1.14)$$

Les fonctions d'utilité individuelles $f_j(C_j)$ sont établies sur la base de l'exigence intrinsèque associée à chaque critère j . Les fonctions utilisées peuvent être exponentielles, linéaires ou par morceaux, en fonction des préférences du décideur [58]. La détermination des poids de chaque critère w_j est une étape très importante dans le développement de la méthode MAUT, et peut être faite par déduction, par identification ou par l'expérience du décideur. La dernière étape de la méthode est la détermination de la fonction d'utilité multiattribut selon l'équation 1.14.

1.5.2 Méthode de mesure par catégorie sur la base d'évaluation technique - Macbeth

La méthode Macbeth est une approche aux problèmes de la prise de décision multicritère qui applique la méthode MAUT, et qui est basée sur un consensus des valeurs des critères d'évaluation pour trouver un critère global unique [59]. Selon la théorie de l'utilité [60], chaque critère fournit une description partielle de l'utilité globale de chacune des alternatives, puis l'utilité globale peut être calculée à partir des utilités partielles, en utilisant une combinaison linéaire des poids et les fonctions obtenues à partir des évaluations d'un groupe d'experts [60], selon l'équation 1.14, où U est l'utilité de l'alternative i , w_j est le poids du critère j (n critères) et $f_j(C_j)$ est une fonction de préférence pour chaque critère j .

6. Multiattribute utility theory : théorie de l'utilité multi-attribut

La différence fondamentale de Macbeth avec d'autres méthodes multicritères est que, pour générer les scores des options et pondérer les critères, elle ne nécessite que des jugements qualitatifs de la différence de l'attractivité entre les critères. Avec cet objectif, la méthode permet d'établir différentes catégories sémantiques d'attractif : nulle, très faible, faible, modérée, forte, très forte et extrême [59].

Dans un premier temps, les experts doivent les ordonner dans l'ordre décroissant, en fonction de l'importance qu'ils considèrent pour chaque critère par rapport au résultat final. Ensuite, ils devraient donner la valeur numérique qui sépare une alternative de la suivante, en tenant compte seulement de deux critères à la fois. Le poids de chaque critère (w_j) est calculé par la différence a_{jk} entre le critère j et le critère k (équation 1.15).

$$w_j = \frac{\frac{\sum_{j=1}^n a_{jk} - \sum_{j=0}^{k-1} a_{jk}}{\sum_{j=1}^n a_{jk}}}{\sum_{j=1}^n \frac{\sum_{j=1}^n a_{jk} - \sum_{j=0}^{k-1} a_{jk}}{\sum_{j=1}^n a_{jk}}} \quad (1.15)$$

Pour obtenir la fonction de chaque critère basée sur les catégories visées dans l'intervalle de variation, pour les variables continues, ou les options, pour les variables discontinues, les experts divisent le domaine de variation de chaque critère, conformément aux catégories établies antérieurement, et à chaque catégorie pour chaque critère est attribuée une valeur. Avec le poids obtenus et avec la fonction pour chaque critère, on évalue l'utilité U_i de chaque alternative i et on classe par ordre décroissant l'ensemble des alternatives. C'est ce classement final qui est utilisé pour la prise de décision.

1.5.3 Rough sets - ensembles approximatifs

La méthode de classification Rough sets est basée sur la théorie développée par Paulak [61, 62], qui part d'une représentation tabulaire des informations sur les préférences d'un groupe d'alternatives, où les colonnes de la table sont des objets (alternatives) et les rangs leurs attributs (propriétés ou des résultats de performance de chaque alternative). La méthodologie générale est décrite dans [63].

1.6 Conclusions de la revue de la bibliographique

Dans ce chapitre, les fondements théoriques nécessaires à la compréhension de la thèse ont été présentés. Selon la revue faite, nous pouvons définir certains sujets dans lesquels ce travail vise à apporter une contribution. La première est l'application d'esters de glycérol comme plastifiants pour le PVC, bien qu'il y a information, la performance de ces esters est inconnue et l'influence de la variation de la taille et la forme des chaînes des acides dans le phénomène de plastification. D'autre part, aucune information de l'obtention des esters du glycérol à partir d'acides différents aux gras ou à l'acide acétique n'est disponible, il est donc nécessaire d'établir les conditions de ces processus.

Du point de vue de la simulation moléculaire, il existe des études pour prédire l'effet de plastification, mais aucune n'a compris les esters de glycérol dans la prédiction, et il n'y a pas de rapports de méthodes pour les substances qui ne plastifient pas pour valider les méthodes. Aucun des modèles construits n'a utilisé la méthode semi-empirique PM6.

Une modélisation des réactions d'estérification du glycérol peut contribuer à la compréhension du phénomène et peut servir de base à la conception du procédé. En outre, l'optimisation multi-critères et l'analyse multi-critères ont été utilisées récemment pour établir les conditions de fonctionnement de divers procédés de génie chimique, avec des résultats qui impliquent de multiples objectifs d'optimisation et des critères de décision d'experts, un engagement que nous voulons transférer à la production d'esters de glycérol. Finalement, les substances qui ont été proposées comme substituts pour les phtalates ont des problèmes de performances, de sorte que la sélection d'alternatives doit offrir une conciliation entre les avantages et les inconvénients des plastifiants. A cet effet, l'analyse multi-critères est la mieux adaptée pour la construction d'un modèle de sélection, mais cette méthode n'a pas été appliquée à la sélection de nouveaux plastifiants pour le PVC.

1.6.1 Hypothèse

Cette thèse propose une méthodologie pour la conception de produits, basée sur la prémisse que les esters de glycérol plastifient le PVC, selon l'hypothèse suivante :

Les esters de glycérol provenant d'acides carboxyliques de chaîne courte peuvent être utilisés comme plastifiants du PVC, dans ces substances les trois groupes ester fournissent la compatibilité tandis que les chaînes provenant des acides produisent la séparation des chaînes du polymère, produisant l'effet de plastification. Si la compatibilité est faible, elle peut être améliorée par le remplacement d'un acide aliphatique par un acide aromatique, qui peut être polarisé en raison de leur forte densité électronique, donnant un effet d'attraction entre le plastifiant et le polymère.

Objectif général : Développer le procédé d'obtention de plastifiants libres de phtalates pour le PVC, par estérification du glycérol dans le laboratoire, en utilisant des méthodes d'analyse multi-critères et la modélisation moléculaire.

1.7 Méthodologie générale de la thèse

La conception du produit part de l'identification de la nécessité et d'une approche à cette nécessité ; dans ce cas, les esters de glycérol provenant de chaînes courtes d'acides carboxyliques sont évaluées comme des alternatives pour une nouvelle utilisation pour le glycérol et pour offrir une alternative libre de phtalates pour l'industrie des plastifiants. Le développement de produits est abordé sous deux perspectives : une semi-empirique, qui correspond à l'évaluation de la performance en formulation avec le PVC avec un groupe d'esters. La deuxième approche est une approche alternative pour réduire le travail expérimental, en utilisant de nouveaux outils de génie chimique, correspondant à la simulation moléculaire, en utilisant les résultats de la performance pour valider le modèle.

Après, avec quelques produits conçus, il faut choisir le meilleur potentiel, alors trois outils d'analyse multi-critères sont mis en oeuvre : MAUT, Macbeth et rough sets, qui n'ont pas été utilisés pour le cas spécifique de plastifiants. Le résultat est un modèle de sélection de plastifiants qui considère une application spécifique et une application pour un usage général, et ce modèle est le point de départ pour la prochaine étape du travail.

Pour la conception du procédé, nous proposons un modèle phénoménologique et à partir de données expérimentales, ses paramètres sont ajustés. Pour cela, nous faisons un plan d'expériences dans le laboratoire, nous obtenons les résultats, nous déterminons les paramètres avec la méthode du maximum de vraisemblance, avec validation par le test de Fisher-Snedecor. Pour faire le changement d'échelle du procédé au niveau industriel, il faut définir les conditions dans lesquelles doit commencer l'étude pilote, qui sont obtenues par l'optimisation multi-objectifs, et avec la sélection des conditions opératoires en appliquant l'aide à la décision avec analyse multi-critères avec la méthode Macbeth.

Chapitre 2

Sélection des esters de glycérol et performance comme plastifiants pour le PVC

Une fois le besoin identifié, la deuxième étape de la méthodologie de conception du produit est de définir un groupe de substances qui peuvent répondre aux exigences du produit et d'évaluer leurs performances dans l'application considérée. D'autre part, comme les conditions d'obtention des esters de glycérol à partir d'acides différents comme les acides gras et l'acide acétique sont inconnues, ainsi que la performance des films de PVC plastifiés avec ces esters, ce chapitre présente la sélection d'un groupe d'acides carboxyliques pour produire des esters qui peuvent atteindre l'objectif de plastifier le PVC. Nous présentons le développement expérimental en laboratoire, afin de produire douze esters de glycérol, qui ont été utilisés pour l'évaluation de la performance dans les films avec du PVC. L'objectif de cette partie de la thèse est d'obtenir des données expérimentales que permettent de vérifier l'hypothèse, et d'avoir des informations suffisantes sur la performance des produits plastifiés, afin de valider le modèle de simulation moléculaire décrit dans le chapitre 3, développé en même temps que la phase expérimentale. De même, l'information obtenue permet la construction de modèles de sélection de plastifiants présentés dans le chapitre 4.

2.1 Production d'esters de glycérol

2.1.1 Sélection des acides pour l'estérification

Les acides carboxyliques ont été choisis en fonction de leur disponibilité et leur prix, de la possibilité de comparer l'effet de la longueur de chaîne et des ramifications, de la présence de doubles liaisons et des substituants, et de l'effet de l'inclusion d'un groupe aromatique sur la plastification du PVC. Le groupe sélectionné inclut les acides propanoïque (propionique), butanoïque (butyrique), iso-butanoïque (isobutyrique), iso-pentanoïque (isovalérique), 2-éthyl-hexanoïque, ricinoléïque, 12-hydroxiestearique, benzoïque et acétylsalicylique.

2.1.2 Sélection des esters à produire

Avec le groupe des acides sélectionnés, il est possible de produire plus de 65 esters de glycérol. Donc, pour définir le nombre à produire, nous considérons les critères suivants :

- Esters simples. Réaction du glycérol avec un acide carboxylique pour estérifier les trois groupes hydroxyles.
- Esters mixtes de l'acide benzoïque. Réaction du glycérol en deux étapes, à la première, le glycérol réagit avec l'acide benzoïque pour estérifier un seul des groupes hydroxyles et, dans une deuxième étape, le produit intermédiaire monobenzoate de glycérile (MB), réagit avec un acide carboxylique pour estérifier les deux autres groupes hydroxyles.
- Esters mixtes de l'acide acétylsalicylique. Comme dans le cas précédent, la réaction entre l'acide acétylsalicylique et le glycérol est réalisé pour estérifier un seul groupe hydroxyle et puis compléter le triester avec un acide carboxylique.
- Esters mixtes d'acides gras. L'estérification du glycérol est réalisée en deux étapes : la première avec un acide gras, en cherchant à obtenir le monoester est ensuite complété par la réaction entre le monoglycéride et un acide carboxylique.

Nous avons cherché à obtenir les quatorze esters de glycérol, qui sont présentés dans le tableau 2.1.

Table 2.1. Esters de glycérol produits dans le laboratoire

Réactions	Produit	Acronyme	Masse molaire
Glycerol + 3 propionique	Tripropanoate	TP	260.3
Glycerol + 3 butanoïque	Tributanoate	TB	302.4
Glycerol + 3 isobutanoïque	Triisobutanoate	TisoB	302.4
Glycerol + 3 isopentanoïque	Triisovalerate	TisoV	344.4
Monobenzoate + 2 propionique	Monobenzoate di-propanoate	MBP	308.3
Monobenzoate + 2 butanoïque	Monobenzoate di-butanoate	MBB	336.4
Monobenzoate + 2 isobutanoïque	Monobenzoate di-isobutanoate	MBisoB	336.4
Monobenzoate + 2 isopentanoïque	Monobenzoate di-isovalerate	MBisoV	364.4
Monobenzoate + 2 éthylhexanoïque	Monobenzoate di-2éthylhexanoate	MB2EH	448.6
Monoacétylsalicylate + 2 propionique	Monoacétylsalicylate di-propanoate	MASP	366.3
Monoacétylsalicylate + 2 butanoïque	Monoacétylsalicylate di-butanoate	MASB	394.4
Mono 12hydroxystéarate + 2 propionique	Mono 12hydroxystéarate di-propanoate	M12HEP	486.2
Mono 12hydroxystéarate + 2 butanoïque	Mono 12hydroxystéarate di-butanoate	M12HEB	514.3
Monoricinoléate + 2 propionique	Monoricinoléate di-propanoate	MRP	484.7

2.1.3 Production des esters choisis

L'objectif de la production d'esters choisis est principalement d'avoir les substances pour l'étude de la performance comme plastifiants pour le PVC. Les conditions dans lesquelles les réactions ont été effectuées pour obtenir les esters de glycérol sont :

- La température était proche, mais ce n'est que le point d'ébullition de l'acide, pour éviter l'oxydation du glycérol et la génération de la couleur.
- Le catalyseur utilisé dans les réactions a été l'acide methanesulphonique AMS, avec un rapport de 1 à 2 % par rapport au glycérol. La quantité de catalyseur est faible car il peut générer de la couleur [64].
- Pour estérifier les trois groupes hydroxyles du glycérol, il est nécessaire d'utiliser un excès d'acide, même si cela implique une augmentation des coûts de séparation. Pour

cette raison, le rapport molaire glycérol/acide pour les réactions sont restés faibles, de 1/3 à 1/4.5.

La réaction de production d'esters simple est présentée dans la figure 2.1. Pour les esters mixtes, deux réactions ont été effectuées, illustrées dans la figure 2.2.

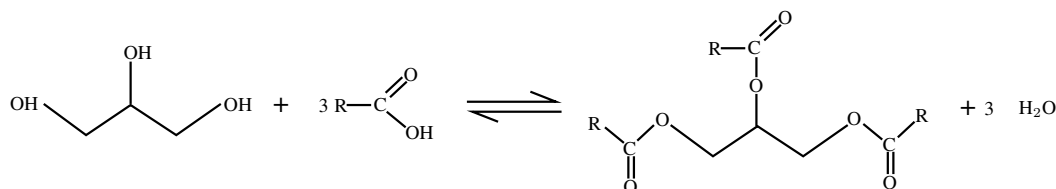


Figure 2.1. Réaction pour obtenir des triesters simples

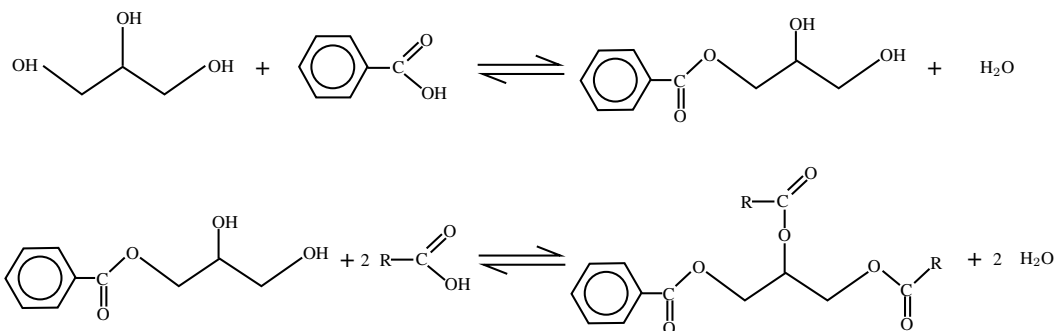


Figure 2.2. Réaction pour obtenir des triesters mixtes (benzoates)

Procédure expérimentale

Les réactions d'estérification et de neutralisation ont été réalisées dans des réacteurs en verre de 300 ml, à fond plat, équipés d'un système d'agitation qui contrôle la vitesse entre 0 et 1000 rpm/min avec une précision de 5 rpm/min. Le réacteur est équipé d'un système de chauffage avec des résistances électriques et un régulateur (SR-1 Shimaden, Tokyo, Japon). Les vapeurs sont collectées dans un piège Dean-Stark attaché à un condenseur refroidi à l'eau à température ambiante. Le vide est généré par une pompe Vacuubrand ME-2 (Wertheim, Allemagne). Les mesures de teneur en acide et la teneur en eau ont été faites dans un titrateur automatique DL-53 Mettler-Toledo GmbH (Schwerzenbach, Suisse). Les mesures ont été suivies par le prélèvement d'échantillons du réacteur et du liquide recueilli dans le piège Dean-Stark. Le teneur d'acide a été déterminée à la suite de la norme ASTM 1045-95.

Après la réaction, l'acide restant a été neutralisé avec du bicarbonate de sodium. Après la neutralisation, trois lavages à l'eau distillée ont été faits, puis l'eau restante a été distillée. La teneur en eau du produit final a été déterminée selon la norme ASTM E203, ainsi que la teneur en acide (ASTM 1045-95), l'indice de saponification (ASTM D5598-95) et de la densité (ASTM D 891-09). Le spectre infrarouge des esters a été déterminé avec un FTIR-1000 Perkin Elmer (Waltham - Etats-Unis) et les spectres de résonance magnétique

nucléaire du carbone (C-RMN) avec un modèle Bruker 400 (Madison-USA). Comme test supplémentaire, la perte de plastifiant par volatilité a été déterminée (ASTM 2288-97)¹.

Résultats et discussion

Les esters butanoïques et propioniques de l'acide acétylsalicylique ont été exclus de l'étude car, dans les conditions de travail testées, la de-acétylation de l'acide salicylique est favorisée et non la réaction avec le glycérol, un fait corroboré par l'augmentation de la teneur en acide et la présence d'acide acétique.

Compte tenu de la teneur en acide dans les produits, l'indice de saponification mesuré et l'indice théorique, il est possible de calculer le pourcentage de triester dans les esters produits. Ce pourcentage ainsi que la caractérisation des esters sont présentées dans les tableaux 2.2 et 2.3.

Table 2.2. Caractérisation des esters après le procédure de purification

Ester	Teneur en acide (% poids)	Teneur en eau (% poids)	Indice de saponification (mgKOH/g)	Cendres (% poids)	Teneur en triester (%)
TP	2.88	0.01	605.5	0.21	35.2
TB	1.04	0.44	546.9	0.09	77.83
TisoB	1.01	0.75	534.7	0.12	61.5
TisoV	1.84	0.28	496.1	0.13	95.4
MB	1.04	0.32	284.2	0.45	—
MBP	0.33	0.49	507.0	0.13	59.1
MBB	0.31	0.35	502.1	0.21	99.7
MBisoB	0.60	0.94	503.4	0.47	99.1
MBisoV	2.69	0.5	440.5	0.06	41.3
MB2EH	6.94	0.11	339.8	0.10	43.2*
M12HEP	0.49	0.56	307.3	0.51	50.1
M12HEB	0.50	0.49	282.6	0.41	35.8

* Proportion de diester.

Les résultats du test de perte de poids dans le tableau 2.3 montrent une restriction aux esters simples à cause de leur volatilité, les autres esters peuvent être utilisés dans ces étapes et on s'attend à un comportement similaire à des produits commerciaux.

Pour vérifier la production d'esters de glycérol, des spectres infrarouges ont été effectués, et les substances ont été testées par RMN du carbone. Ces tests montrent que les produits contiennent les esters que l'on cherche à obtenir dans l'étape de réaction, mais aussi les tests mettent en évidence la présence de groupes hydroxyles, qui peuvent influencer la performance de ces substances dans la plastification du PVC. En raison des conditions énoncées dans la purification du MRP et de la réaction dy MASP et du MASH, ces trois esters ont été rejetés pour le test de compatibilité avec le PVC, alors que le reste du groupe de onze esters, quatre simples et sept mixtes, ont été utilisés pour le test de plastification.

1. Ce test a aussi été fait pour trois plastifiants commerciaux, 2-ethyl-di-hexyl phtalate DEHP, acétyl tributyle citrate ATBC et acétyl tri-isobutyl citrate ATisoBC, comme référence.

Table 2.3. Perte de poids en fonction du temps (pourcentage) dans le test de volatilité pour les esters de glycérol et les plastifiants commerciaux

	Temps de test (heures)		
Ester	2	4	24
TP	99.53	99.75	99.91
TB	92.74	99.43	99.96
TisoB	99.46	99.61	99.92
TisoV	98.94	99.3	99.89
MBP	28.01	35.27	88.65
MBB	26.04	33.48	93.33
MBisoB	26.39	32.44	84.66
MBisoV	23.68	32.43	89.46
MB2EH	12.79	16.64	65.43
DEHP	6.45	12.83	82.01
ATBC	15.67	30.42	93.45
ATisoBC	18.97	36.87	96.25

2.2 Fabrication de films

2.2.1 Matériels et méthodes

Pour la production de films, on a utilisé : PVC 450 de Mexichem Colombia (Cartagena, Colombie), comme stabilisant un mélange de stéarates de zinc et de calcium (Polystab ZC-600) de Carboquímica (Bogota, Colombie) et comme lubrifiant l'acide stéarique, aussi de Carboquímica SA. Les films ont été réalisés dans un moulin à rouleaux Polymix 150P de Schwabenthan (Berlin, Allemagne).

La capacité à générer des films avec le PVC de onze esters de glycérol a été testée en utilisant les formulations présentées dans le tableau 2.4. Ce test a également été réalisé avec le glycérol et le monobenzoate de glycéryle après avoir été purifié, comme les blancs pour voir le comportement des matières premières non estérifiées. Ce test a également été réalisé avec trois plastifiants de référence, bis 2-éthylhexyle phtalate - DEHP (di-octyle phtalate, DOP), acétyl triisobutyle citrate (ATisoBC) tous deux de Carboquímica (Bogota, Colombie), et acétyl tributyle citrate (ATBC) de Scandiflex (Sao Paulo, Brésil), pour voir le comportement des plastifiants commerciaux.

2.2.2 Résultats et discussion

Dans le groupe de treize substances testées, certaines n'ont pas produit de films :

- Glycérol : Ne génère pas de film mais le mélange est homogène avec le PVC, le produit est fragile.
- Glycéryle monobenzoate : Génère un film à 40 PHR et à 70 PHR. Mais à 70 PHR, il y a une exsudation excessive du film.
- M12HEP et M12HEB : Pas de film généré, le mélange avec le PVC est homogène et

Table 2.4. Formulations utilisées dans la fabrication de films.

Composant	40 PHR	Composition équivalente (% poids)	70 PHR	Composition équivalente (% poids)	100 PHR	Composition équivalente (% poids)
PVC	100	70.32	100	58.67	100	49.45
Plastifiant	40	28.12	70	40.65	100	49.45
Stabilisateur	2	1.42	2	1.16	2	0.98
Lubrifiant	0.2	0.14	0.2	0.11	0.2	0.10

aucune séparation de phase n'a été observée. L'aspect des produits est semblable à une huile végétale solide.

Comme premier résultat, neuf esters de glycérol ont une capacité plastifiante stable dans la gamme 40 à 100 PHR. Les films produits ont une apparence claire, sans points et sans bulles, avec flexibilité sans rupture. Sauf le MB2EH à 70 et 100 PHR et le TP à 100 PHR, les films n'ont montré aucune exsudation pendant le stockage. En tenant compte de la théorie du gel et l'approche empirique de Moorshead, les esters simples du glycérol ont seulement les groupes carbonyle comme points polaires qui créent l'attraction avec le PVC, de sorte que la production de films montre qualitativement, comme indiqué dans l'hypothèse, que les groupes carbonyle des esters de glycérol sont capables de générer l'attraction nécessaire avec les chaînes du polymère pour obtenir un mélange plastifié stable. En tenant compte de la théorie de volume libre, les deux chaînes aliphatiques des esters simples, ainsi que le groupe aromatique dans les esters mixtes, sont responsables de la séparation des chaînes du polymère dans le mélange, phénomène qui complète l'effet plastifiant.

Le mélange de PVC et les esters d'acide 12-hydroxystéarique est homogène, sans présenter lixiviation, ce qu'indique que les trois groupes carbonyle sont suffisantes pour maintenir une liaison stable avec le polymère, de sorte que le second effet nécessaire pour la plastification, la séparation des chaînes, est l'effet qui influe dans la non-génération de films des esters gras. Peut être conclu qu'une chaîne d'acide gras génère la rupture de liaisons polymère-polymère qui sont nécessaires à maintenir la structure plastifiée, en d'autres termes, les esters de glycérol dérivés d'acides gras génèrent un volume libre supérieur au nécessaire pour la plastification du PVC.

2.3 Tests de performance

Qu'un ester soit compatible avec le PVC n'est pas suffisant pour établir qu'il sera un bon plastifiant. Alors, la performance a été évaluée avec des tests appliqués aux films réalisés dans les trois formulations mentionnées dans le tableau 2.4. Pour faire des comparaisons par rapport au rendement dans les produits commerciaux, les mêmes tests ont été effectués dans les mêmes conditions pour les films réalisés avec les trois plastifiants de référence : le DEHP, l'ATisoBC et l'ATBC. Le DEHP a été choisi comme plastifiant (phtalate) car il est le plus utilisé dans le monde, et l'ATBC et l'ATiosBC, parce que les citrates sont actuellement utilisés comme substituts des phtalates.

Les 36 films obtenus ont été caractérisés, puis soumis aux six tests de performance, dont la signification est la suivante :

- Dureté, comme la première indication de l'efficacité de plastification, un plastifiant à faible dureté est préférable.
- Résistance à la traction, comme seconde indication de l'efficacité de plastification, plus la résistance à la traction est faible, meilleure est la plastification.
- Extraction à l'huile végétale (1) et l'extraction à l'eau savonneuse (2), pour déterminer l'extraction de plastifiant quand il est en contact avec des substances d'usage commun.
- Compatibilité dans des conditions humides, comme une indication de la compatibilité et du comportement dans des conditions de stockage.
- La stabilité thermique statique, comme une indication de la stabilité du matériau lorsqu'il est soumis à des températures élevées, comme c'est le cas dans toutes les machines qui traitent les produits finaux.

2.3.1 Matériels et méthodes

Les films nécessaires pour cette partie de l'étude ont été faits selon la procédure décrite dans la section 2.2. Pour observer la morphologie des films, ceux-ci ont été analysés par microscopie électronique avec un microscope Quanta 200, FEI (Hillsboro - Etats-Unis). Nous avons effectué une calorimétrie différentielle DSC des films pour déterminer la température de transition vitreuse, avec un modèle 2910 de TA Instruments (New Castle - Etats-Unis).

Les test de traction ont été réalisés selon les normes ASTM D-0882-09 et ASTM D-6287, avec un équipement Autograph AS-15 de Shimadzu (Kyoto, Japon). Pour le test d'extraction, on a suivi la norme ASTM 1239-07, huile comestible de soja de Grasco Groupe (Bogota, Colombie) a été utilisée, ainsi qu'une solution de stéarate de sodium à 0.55 % dans l'eau. Les tests de compatibilité dans des conditions humides ont été basés sur la méthode ASTM D 2383. Le test de stabilité thermique a été réalisée selon la norme ASTM D 2115-04 à 180°C et une heure.

En plus des comparaisons qui peuvent être faites pour chaque test, pour voir les résultats d'une façon globale, une normalisation a été utilisée par la variable *pourcentage de performance*. On utilise l'équation 2.1 pour les essais d'extraction, de dureté, de compatibilité dans des conditions humides (apparence et perte de poids) et de résistance à la traction, et l'équation 2.2 pour le test de stabilité thermique (temps de brûlure).

$$\text{pourcentage de performance du test} = \left(1 - \frac{\text{résultat du test} - \text{valeur inférieure du group}}{\text{valeur supérieure du group} - \text{valeur inférieure du group}} \right) \quad (2.1)$$

$$\text{pourcentage de performance du test} = \left(\frac{\text{résultat du test} - \text{valeur inférieure du group}}{\text{valeur supérieure du group} - \text{valeur inférieure du group}} \right) \quad (2.2)$$

Les pourcentages de performance ont été utilisés pour la normalisation interne des résultats et pour générer des graphiques de type radar et pour visualiser la performance de chaque plastifiant.

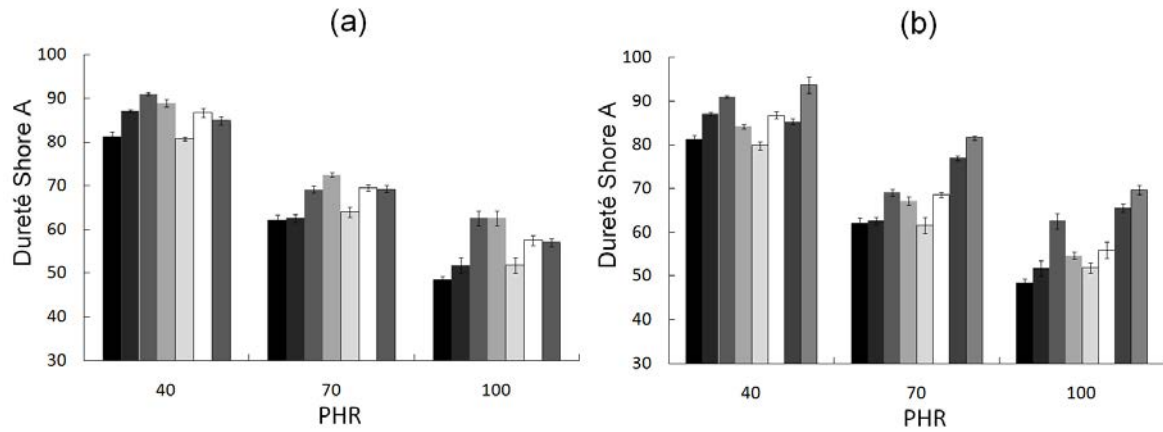
2.3.2 Résultats et discussion

Les photographies de microscopie électronique montrent que la surface des film est homogène à l'exception du MB2EH. Quant à l'apparence de la coupe, ce qui indique

l'homogénéité de la structure, les esters simples et les esters mixtes présentent une morphologie des vagues et des échelles qu'ont également les esters commerciaux. Les films de MB2EH dans les trois PHR montrent un aspect grumeleux, qui indique que ce produit n'a pas une bonne compatibilité avec le PVC, générant un mélange non homogène, cet effet a une influence significative sur la performance de cet ester.

Dureté

Les résultats des mesures de dureté, le test le plus important du point de vue industriel², sont présentés dans la figure 2.3.



- (a) Plastifiants commerciaux et esters simples : DEHP (■), ATBC (■), ATisoBC (■), TP (■), TB (■), TisoB (□), TisoV (■).
- (b) Plastifiants commerciaux et esters mixtes : DEHP (■), ATBC (■), ATisoBC (■), MBP (■), MBB (■), MBisoB (□), MBisoV (■), MB2EH (■).

Figure 2.3. Résultats du test de dureté.

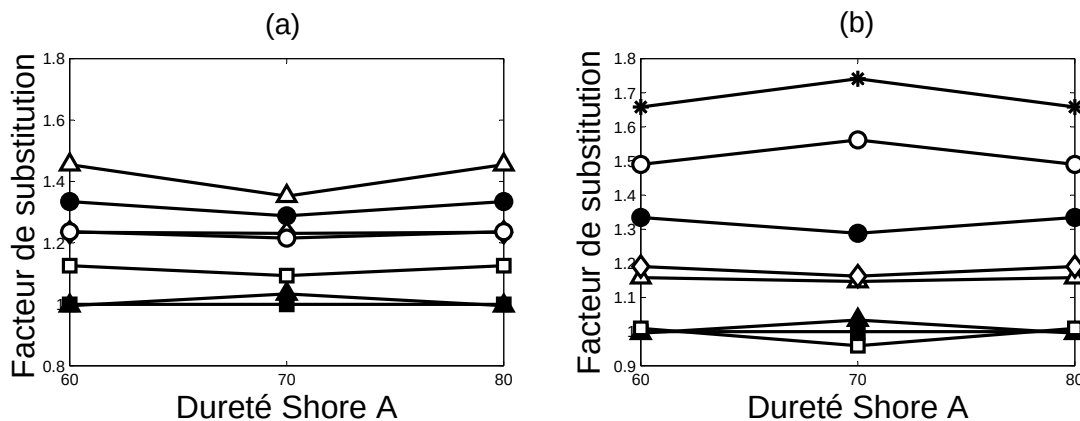
Comme prévu, la dureté diminue avec l'augmentation de la proportion du plastifiant. Sauf le MB2EH, tous les niveaux de dureté obtenus sont acceptables pour des applications commerciales dans les produits semi-rigides et flexibles, qui demande une dureté Shore A comprise entre 50 et 90 [65]. Pour voir plus directement la différence entre les plastifiants, on utilise le facteur de substitution, un critère largement utilisé dans l'industrie pour établir les PHR nécessaire pour atteindre une dureté semblable à celle d'un plastifiant de référence. Ce facteur est calculé par l'équation suivante :

$$\text{Facteur de substitution} = \left(\frac{\text{PHR du plastifiant à dureté } x}{\text{PHR du plastifiant de référence à dureté } x} \right) \quad (2.3)$$

Dans ce cas, l'analyse a été faite avec le DEHP comme plastifiant de référence par comparaison avec les valeurs de dureté Shore A de 60, 70 et 80. Les résultats sont présentés dans la figure 2.4. Le DEHP, comme référence, a une valeur de 1 et très près de

². Selon les entrevues avec le personnel du département de recherche et développement de Carboquímica

lui se trouve l'ATBC, de sorte que ces plastifiants ont une efficacité similaire. La facteur de remplacement est de près de 1.3 par l'ATisoBC, ce qui signifie que, pour atteindre une même dureté que le DEHP, on devrait utiliser 30% de plus, et par conséquent, l'ATisoBC est 30% moins efficace que les deux autres plastifiants commerciaux.



(a) Plastifiants commerciaux et esters simples : DEHP (■), ATBC (▲), ATisoBC (●), TP (△), TB (□), TisoB (◇), TisoV (○).

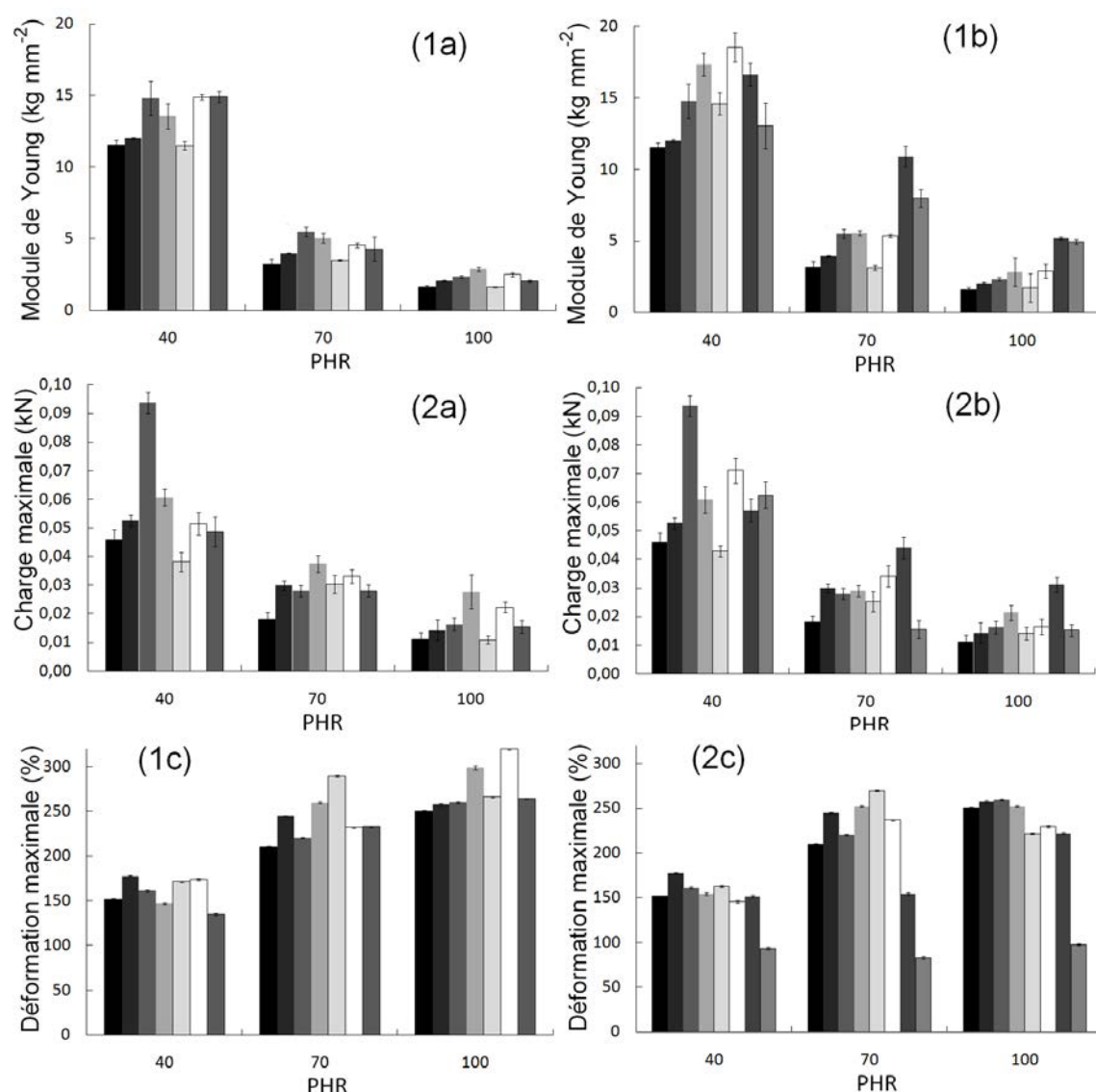
(b) Plastifiants commerciaux et esters mixtes : DEHP (■), ATBC (▲), ATisoBC (●), MBP (△), MBB (□), MBisoB (◇), MBisoV (○), MB2EH (*).

Figure 2.4. Facteur de substitution pour les plastifiants.

Le facteur de substitution pour les esters simples est compris entre 1.1 et 1.45, alors ils ne sont pas aussi efficaces que le DEHP pour plastifier le PVC. Il convient de noter que l'ajout du groupe aromatique à la structure de l'ester de glycérol améliore la plastification, car le facteur de substitution est plus faible pour les esters mixtes par rapport aux esters simples correspondants ; ainsi, entre les esters propioniques, le facteur est réduit de 30%, 10% pour les butanoates et 5 % pour les isobutanoates. Seulement, dans le cas de l'ester isovalérique, l'ester simple est plus efficace, avec un facteur de substitution 25% plus élevé que l'ester mixte. Ces résultats indiquent, selon la théorie du volume libre, que la fonction aromatique ajoute du volume libre au mélange avec une amélioration de la plastification.

Propriétés tensiles

La résistance à la traction est un autre indicateur des changements que le plastifiant induit dans le polymère [14]. Les propriétés de traction sont présentées dans la figure 2.5. La résistance à la traction diminue avec l'augmentation de la longueur de la chaîne pour une famille de plastifiants [66, 67], car les plastifiants courts ne séparent pas complètement les chaînes de polymère et permettent une plus grande association entre les chaînes du PVC. Dans le cas des esters du glycérol, cet effet ne peut être pleinement apprécié, seulement à 40 PHR pour les esters simples et à 70 PHR pour les mixtes, mais globalement les résultats sont très proches de sorte que, compte tenu de l'erreur expérimentale, on ne peut avoir une analyse concluante. Les esters de glycérol sont dans l'ordre de performance du DEHP et des citrates, pour le module de Young et pour la charge maximale, mais ils ont une déformation maximale supérieure.



1. Module de Young, 2. charge maximale, 3. déformation maximale

(a) Plastifiants commerciaux et esters simples : DEHP (■), ATBC (■), ATisoBC (■), TP (■), TB (■), TisoB (□), TisoV (■).

(b) Plastifiants commerciaux et esters mixtes : DEHP (■), ATBC (■), ATisoBC (■), MBP (■), MBB (■), MBisoB (□), MBisoV (■), MB2EH (■).

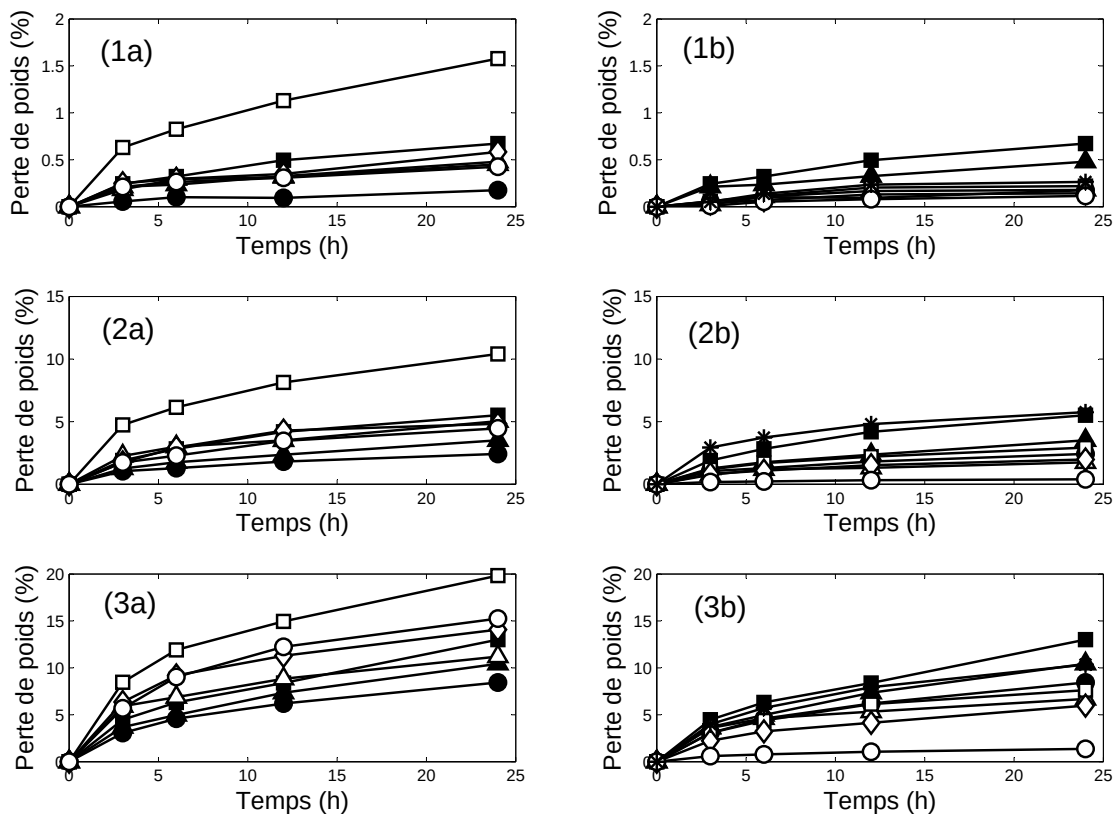
Figure 2.5. Résultats des propriétés tensiles

Un effet significatif est que la résistance à la traction des esters mixtes est plus élevée que pour les correspondants esters simples, et comme on a démontré que l'addition de plastifiants polaires augmente la résistance à la traction du mélange plastifié [66, 67], alors il est clair que l'amélioration de la performance par l'ajout du groupe aromatique dans la structure des esters de glycérol est due à la polarité du cycle aromatique, ce qui conduit à une plus grande attraction entre le plastifiant et les chaînes de PVC, offrant une compatibilité meilleure que l'ester simple. Pour renforcer cette idée, d'autres études

[66, 67] affirment que cet effet d'augmentation de la résistance à la traction avec la polarité ne provoque pas de changements importants de l'allongement, et comme le montre la figure 2.5, à 40 et 70 PHR la déformation maximale entre les esters simples et les mixtes est pratiquement la même, la différence est à 100 PHR, mais cette différence est due à la formation de bulles microscopiques pendant la formation des films par la vaporisation du plastifiant, générant une rupture prématurée dans certains cas.

Extractions : perte de poids dans l'huile végétale, perte de poids dans l'eau savonneuse et compatibilité dans des conditions humides

Les résultats des tests d'extraction à l'huile végétale, et à l'eau savonneuse sont présentées dans les figures 2.6 et 2.7 respectivement.



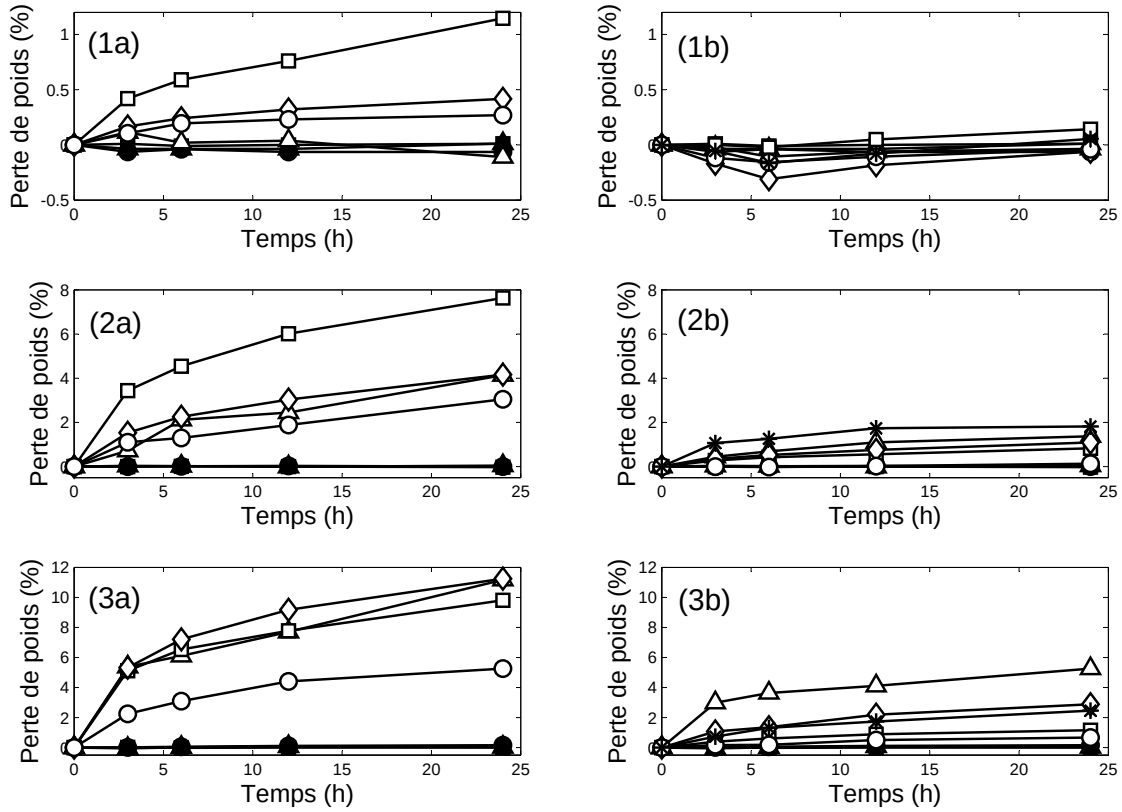
1. 40PHR 2. 70 PHR 3. 100 PHR

- (a) Plastifiants commerciaux et esters simples : DEHP (■), ATBC (▲), ATisoBC (●), TP (△), TB (□), TisoB (◇), TisoV (○).
- (b) Plastifiants commerciaux et esters mixtes : DEHP (■), ATBC (▲), ATisoBC (●), MBP (△), MBB (□), MBisoB (◇), MBisoV (○), MB2EH (*).

Figure 2.6. Perte de poids dans le test d'extraction à l'huile végétale.

La résistance du DEHP à l'extraction avec huile est supérieure à celle du citrate, et en général, les esters de glycérol sont compris entre les deux ou présentent même une perte

inférieure. Au même PHR, les esters simples ont tendance à avoir plus de perte que les plastifiants commerciaux, tandis que les mixtes ont une perte inférieure à ces derniers.



1. 40PHR 2. 70 PHR 3. 100 PHR

- (a) Plastifiants commerciaux et esters simples : DEHP (■), ATBC (▲), ATisoBC (●), TP (△), TB (□), TisoB (◇), TisoV (○).
- (b) Plastifiants commerciaux et esters mixtes : DEHP (■), ATBC (▲), ATisoBC (●), MBP (△), MBB (□), MBisoB (◇), MBisoV (○), MB2EH (*).

Figure 2.7. Perte de poids dans le test d'extraction à l'eau savonneuse.

Pour le test de extraction à l'eau savonneuse, les résultats sont différents : dans les plastifiants commerciaux la perte de poids est inférieure à 0.2% dans les trois concentrations évaluées. Pour les esters simples, l'extraction est inférieure à 10% tandis pour les mixtes, elle est de 5%, et elle augmente avec le PHH.

Le comportement observé dans le test d'extraction à l'eau savonneuse coïncide avec le test de compatibilité dans des conditions humides (figure 2.8)³. Les produits commerciaux ont une perte de poids très faible tandis que les esters simples, et les mixtes ont des résultats intermédiaires.

Le trois tests d'extraction présentés sont un indicatif direct de la compatibilité entre les plastifiants et le PVC, avec la perte de poids dans des conditions humides comme la

3. Le premier résultat du test est la perte de poids et le second est l'apparence, qui était acceptable pour la plupart des spécimens à l'exception du TP à 100 PHR et du MB2EH à 70 et 100 PHR, dans lesquels des gouttelettes de plastifiant ont été observées sur la surface

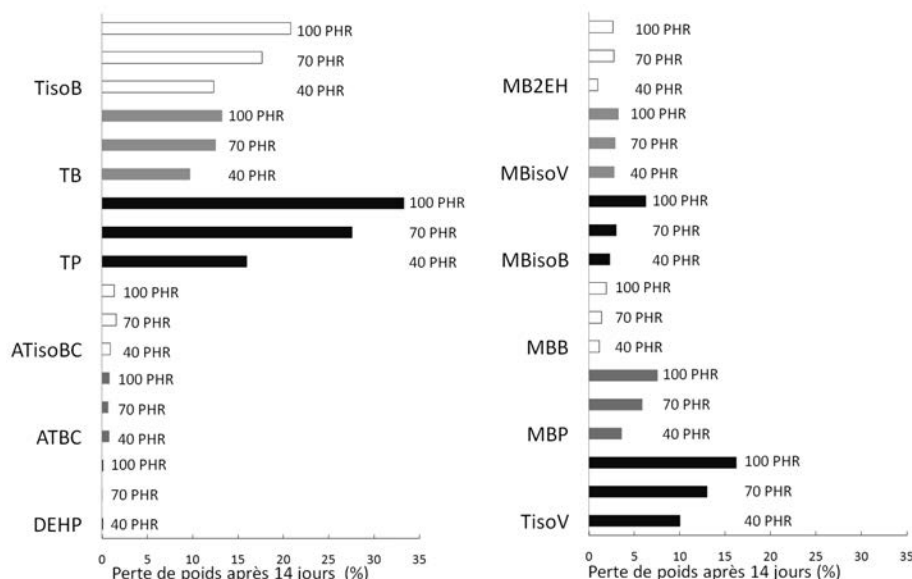


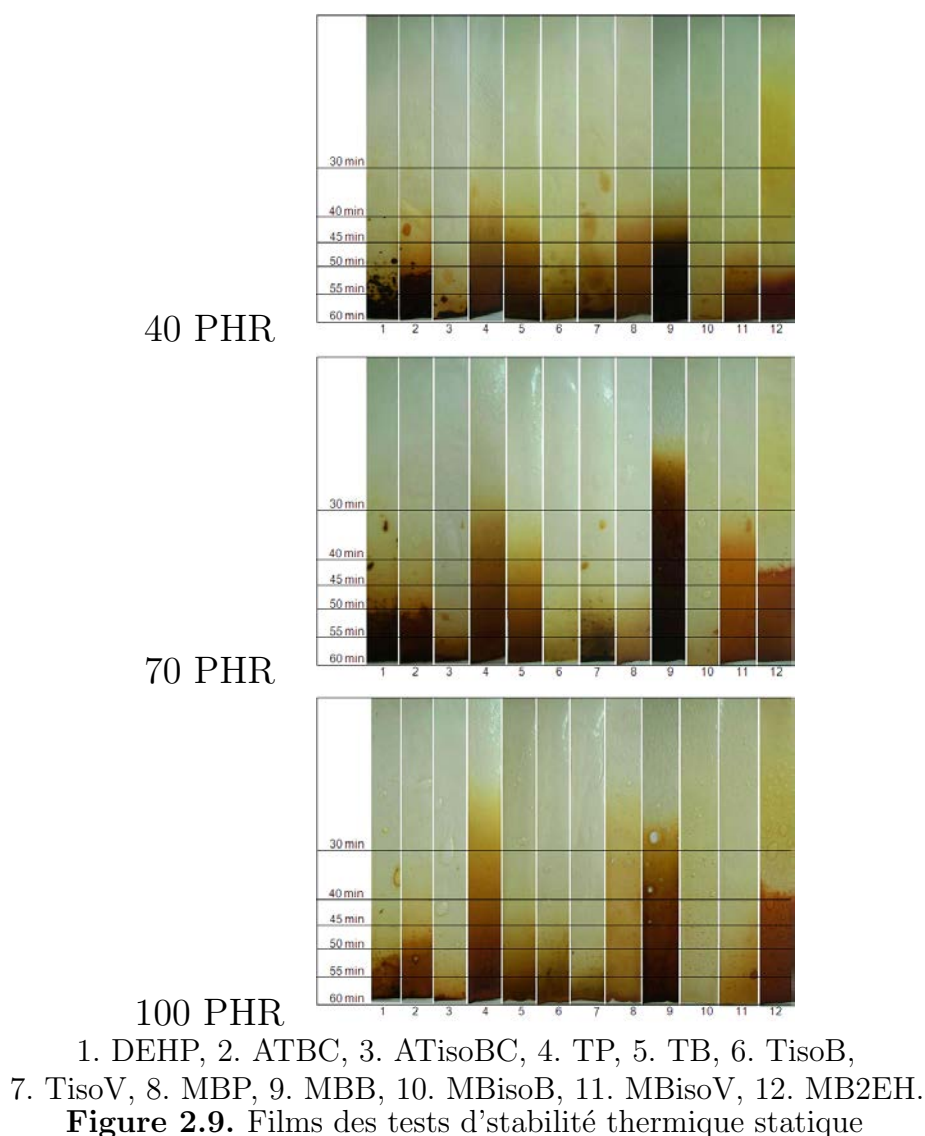
Figure 2.8. Perte de poids dans le test de compatibilité dans des conditions humides.

plus concluante, parce que, dans cet essai, le film n'est pas plongé dans un solvant et l'extraction du plastifiant est due à son faible attrait au polymère. Toutefois, comme le test est effectué à une température élevée, l'influence de la volatilité est évidente. Donc, pour obtenir une image complète de la compatibilité, on doit analyser les trois tests de résistance à l'extraction. Lorsque le film est immergé dans un solvant, la perte de poids est influencée par la solubilité du plastifiant dans le solvant et par la diffusivité de ce dernier à travers de la matrice plastique, qui est plus faible si le plastifiant est plus compatible avec le polymère.

La performance présentée par les esters mixtes dans les tests d'extraction sont l'évidence de ce que l'ajout de la fonction aromatique à la structure du plastifiant améliore la compatibilité, car ce groupe fonctionnel est capable de générer une plus grande attraction entre le plastifiant et la chaîne de polymère.

Stabilité thermique statique

Dans le test de stabilité thermique statique, dont les résultats sont présentés dans la figure 2.9, la plupart des films réalisés avec des plastifiants qui ont des ramifications (ATisoBC, TisoB, TisoV, MBisoB) montrent une meilleure stabilité. Pour les esters TP, TB, MBB, MB2EH et MBisoV, la coloration apparaît avant les 45 minutes dans tous les PHR, représentant une dégradation précoce du PVC et du plastifiant, le reste des esters du glycérol montre des résultats comparables à ceux du DEHP et des citrates testés. Le comportement du TP, du MBisoV et du MB2EH s'explique par la teneur en acide, qui est relativement élevée pour ces plastifiants. On montre que la dégradation se produit plus rapidement en présence de substances qui peuvent donner des protons [14, 68].

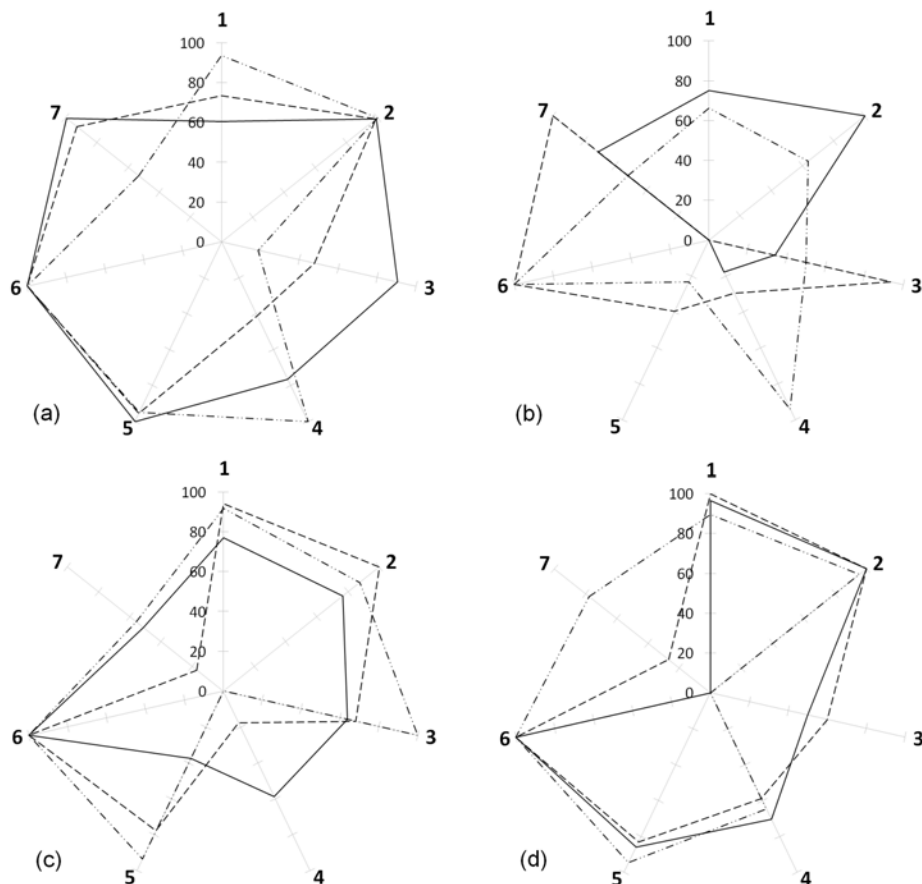


2.3.3 Analyse globale de la performance.

Pour comparer les performances des différents plastifiants de manière globale, les résultats des tests ont été normalisés, et avec les résultats, les diagrammes de radar ont été construits (figures 2.10, 2.11 et 2.12), où le plastifiant idéal est celui dont les performances couvrent toute la zone de l'heptagone formé.

2.4 Conclusions

Les trois groupes carbonyles des esters de glycérol sont suffisants pour atteindre l'effet de plastification du PVC, comme le démontre la formation de films dans l'intervalle de 40 à 100 PHR. Il y a une plus grande compatibilité des esters mixtes par rapport aux esters simples, mis en évidence dans les trois tests d'extraction, en raison de la présence du groupe aromatique, qui améliore la plastification par sa contribution au volume libre,



(a) DEHP (—), ATBC (- - -), ATisoBC (---)

(b) TP (—), TB (- - -), TisoB (---)

(c) TisoV (—), MBP (- - -), MBB (---)

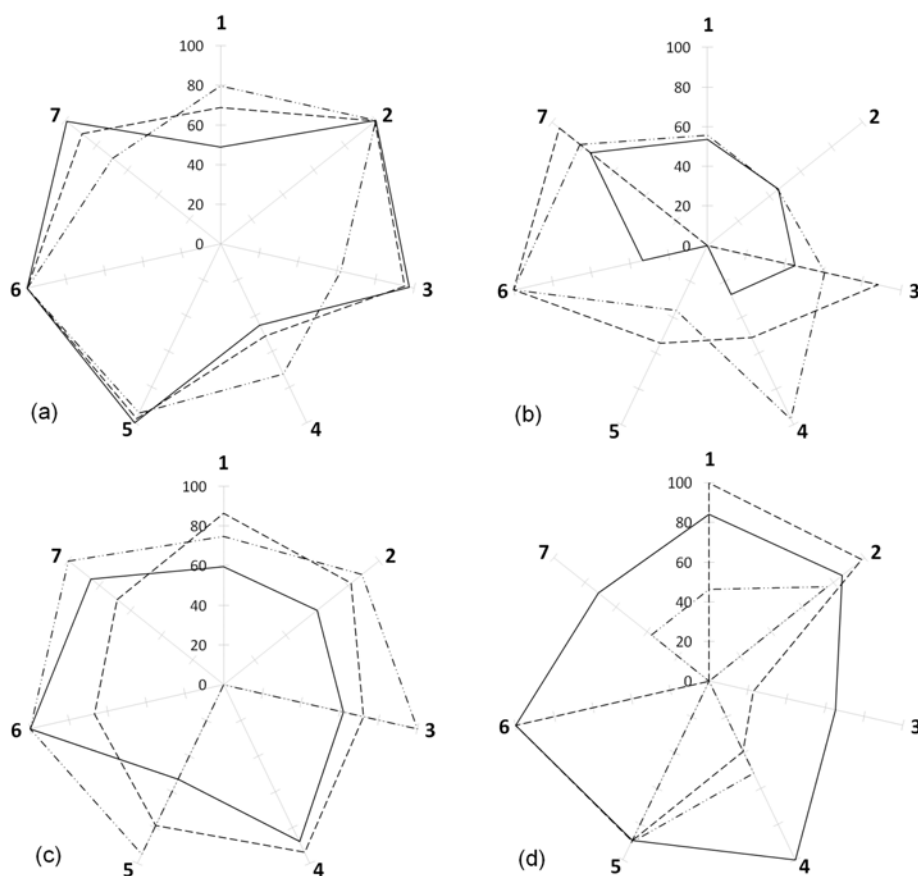
(d) MBisoB (—), MBisoV (- - -), MB2EH (---)

1- Extraction en huile, 2- extraction à l'eau savonneuse, 3- dureté,
4- stabilité thermique, 5- compatibilité à des conditions humides - perte de poids,
6- Compatibilité dans des conditions humides - apparence, 7- module de Young

Figure 2.10. Graphiques en radar pour la performance des films, 40 PHR.

démontrée avec le test de dureté, et avec une plus grande attraction du PVC à cause de sa polarité, vérifiée avec les tests de résistance à la traction.

L'analyse globale montre que le TB peut remplacer le DEHP dans les applications jusqu'à 55 PHR et peut remplacer l'ATBC dans toutes les formulations. Le TisoB et le TisoV ont une dureté similaire, mais toujours inférieure à celle du ATisoBC, alors ces deux nouveaux plastifiants peuvent prendre des segments du isobutyl-citrate. Le MBB a une stabilité thermique très faible, mais sa dureté est faible, comme dans le cas du MBisoV, les applications commerciales sont possibles, mais nécessitent l'utilisation de grandes quantités de stabilisant thermique pour éviter la dégradation prématurée des produits dans les unités de traitement. Les applications des esters mixtes peuvent être des produits en contact avec des substances huileuses où le DEHP et les citrates ont



(a) DEHP (—), ATBC (- - -), ATisoBC (-.-.-)

(b) TP (—), TB (- - -), TisoB (-.-.-)

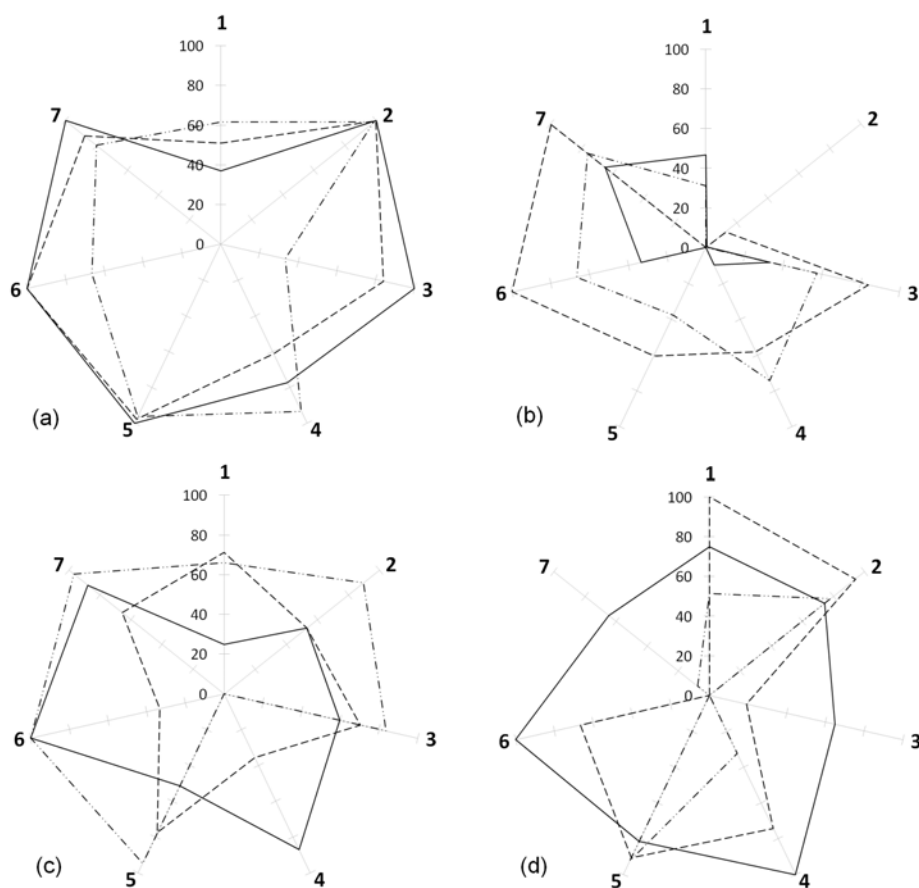
(c) TisoV (—), MBP (- - -), MBB (-.-.-)

(d) MBisoB (—), MBisoV (- - -), MB2EH (-.-.-)

1- Extraction en huile, 2- extraction à l'eau savonneuse, 3- dureté,
4- stabilité thermique, 5- compatibilité à des conditions humides - perte de poids,
6- Compatibilité dans des conditions humides - apparence, 7- module de Young

Figure 2.11. Graphiques en radar pour la performance des films, 70 PHR.

une mauvaise performance. Les résultats des esters mixtes MBB, MBisoV et MBisoB peuvent être comparées à celles obtenues pour l'ATisoBC, de sorte que ces nouveaux plastifiants peuvent être utilisés dans un large éventail d'applications où les citrates occupent maintenant une partie du marché.



(a) DEHP (—), ATBC (- - -), ATisoBC (---)

(b) TP (—), TB (- - -), TisoB (---)

(c) TisoV (—), MBP (- - -), MBB (---)

(d) MBisoB (—), MBisoV (- - -), MB2EH (---)

1- Extraction en huile, 2- extraction à l'eau savonneuse, 3- dureté,
4- stabilité thermique, 5- compatibilité à des conditions humides - perte de poids,
6- Compatibilité dans des conditions humides - apparence, 7- module de Young

Figure 2.12. Graphiques en radar pour la performance des films, 100 PHR.

Chapitre 3

Modèle de simulation moléculaire pour prédire la plastification

Le chapitre 2 permet de conclure que les esters de glycérol ont un potentiel dans des applications comme plastifiants, mais pour arriver à cette conclusion, une quantité importante d'expériences était nécessaire. Puis, continuant avec la méthodologie de conception de produits, ce chapitre vise à construire un modèle de simulation moléculaire pour évaluer d'autres esters de glycérol et d'esters en général, comme plastifiants du PVC, sans la nécessité de l'expérimentation, mais quelques-uns des résultats doivent être validés dans le laboratoire.

Pour élaborer une méthode de prédiction de la plastification qui peut être utilisée en esters de glycérol, qui permet une réduction des tests requis pour essayer de nouvelles substances, dans la modélisation moléculaire utilisée, nous cherchons à trouver l'ordre de grandeur des interactions PVC-plastifiant qu'une substance doit avoir pour atteindre l'effet de plastification. Le modèle construit est de type QSPR, qui a été utilisé en génie chimique pour la prédiction de la conversion d'estérification en utilisant les fluides supercritiques [69].

3.1 Méthodologie

Nous avons choisi la comparaison des molécules par interaction binaire, en évaluant certaines propriétés avec une simulation moléculaire. Nous avons réalisé une modélisation des molécules individuelles (plastifiants et non plastifiants) et des paires de molécules qui comprennent les couples plastifiant-plastifiant, plastifiant-PVC et PVC-PVC. La méthodologie utilisée a été :

1. Pour chaque molécule, cinq géométries moléculaires ont été construits avec l'aide du paquet gabedit version 2.1.8 [70]¹. Dans le cas des plastifiants, chaque configuration a un changé de l'angle sous lequel se trouvent les chaînes aliphatiques provenant de l'acide par rapport à la chaîne du glycérol, et dans le cas du PVC on a commencé avec une chaîne isotactique.

1. Logiciel développé par Abdul-Rahman Allouche, disponible sur <http://gabedit.sourceforge.net>

2. Les cinq géométries de chaque molécule ont été soumises à l'optimisation, en utilisant comme critère l'énergie du point zéro². Le calcul a été réalisé avec le paquet MOPAC version 2009³, en utilisant la méthode semi-empirique PM6 [71]. Pour chaque molécule, la géométrie avec la plus faible énergie du point zéro a été sélectionnée.
3. Pour chacune des géométries d'énergie minimale sélectionnées, le calcul de la thermochimie se fait à l'aide de MOPAC avec PM6⁴. D'après les résultats, les valeurs de l'enthalpie et l'entropie sont extraites en fonction de la température, qui sont les valeurs utilisées dans les calculs pour les molécules individuelles.
4. Pour le calcul des interactions entre les paires de molécules, les configurations moléculaires plastifiant-plastifiant, plastifiant-PVC et PVC-PVC ont été construites, mais comme il n'est pas possible de déterminer quelle est la position exacte prise par le plastifiant par rapport au polymère, ni la position où se trouvent les chaînes de PVC entre elles, ni la position qu'une molécule de plastifiant prend par rapport à une autre molécule de plastifiant, pour chaque paire, dix configurations ont été utilisées. Alors, en utilisant la structure de plus basse énergie pour le PVC et pour les plastifiants, dix paires PVC-plastifiant, dix paires plastifiant-plastifiant et dix paires de PVC-PVC ont été construites avec le paquet Gabedit, et dans tous les cas, les positions des molécules changent entre elles. En règle générale, la séparation entre les molécules a été maintenue entre 0.8 et 1.1 nanomètres.
5. Toutes les paires, dix pour chacun, ont été optimisées en fonction de l'énergie du point zéro avec MOPAC PM6.
6. Pour toutes les configurations, 20 pour chaque substance, le calcul thermodynamique a été appliqué avec MOPAC PM6, et des résultats, on a extrait les valeurs de l'enthalpie et de l'entropie en fonction de la température.
7. Pour chaque paire évaluée, la valeur des propriétés thermodynamiques utilisés pour les calculs est la moyenne des dix résultats.

Le PVC est un polymère, qui, s'il est représenté de manière complète dans une simulation moléculaire, implique une forte consommation de ressources informatiques et des temps extrêmement longs pour la convergence des solutions. Pour les simulations réalisées, une chaîne courte de PVC avec une masse molaire de 939.5 a été sélectionnée, ce qui équivaut à une chaîne de 14 unités de monomère. Le choix de cette chaîne est faite sur la base de données de Gibbons [66] qui a utilisé dans ses calculs une chaîne avec 13 unités, en précisant que c'est l'unité hélicoïdale de PVC, et qu'un plastifiant doit être capable de séparer deux unités hélicoïdales pour générer l'effet de plastification et dans le cas d'un plastifiant idéal, une molécule plastifiante doit être capable d'isoler tous les groupes polaires de l'unité hélicoïdale avec une monocache [66].

L'interaction binaire a été faite en tenant compte du mélange d'une molécule de PVC et d'un plastifiant pour donner une paire PVC-plastifiant, comme le montre la figure 3.1.

2. Energie de la molécule due uniquement à l'interaction entre les coeurs et les électrons, en ne considérant pas l'influence de la température, de la pression ou de champs électromagnétiques

3. Un logiciel développé par James J. P. Stewart, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA, <http://OpenMOPAC.net>

4. Dans le lien <http://openmopac.net/manual/index.html> la méthode et la forme que le programme utilisent pour calculer les propriétés thermodynamiques peuvent être trouvées.

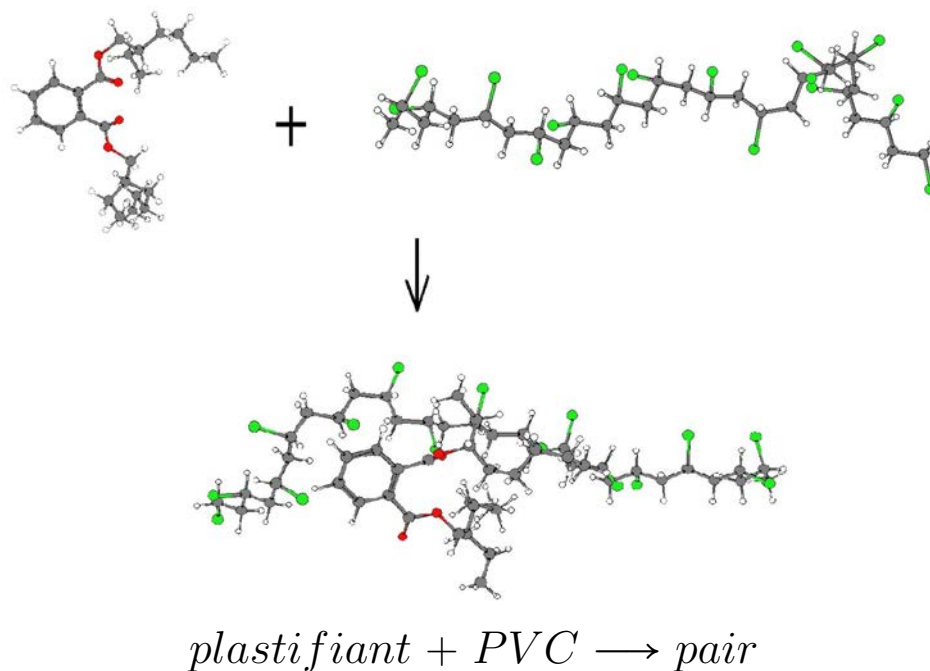


Figure 3.1. Schéma du modèle d'interaction binaire utilisé pour le modèle moléculaire

Les calculs ont été effectués pour vingt substances, qui peuvent être divisées en quatre groupes :

- Plastifiants pour le PVC commerciaux ou testés dans d'autres études : DEHP, ATBC, ATisoBC, ester dipropionique d'isosorbide (C3 isosorbide) et dibenzoate pentanediol (PDDBenz). Les résultats de ce groupe sont présentés en bleu ⁵.
- Esters simples du glycérol évalués dans cette étude : TP, TB, TisoB, TisoV. Les résultats de ce groupe sont présentés en noir.
- Esters mixtes du glycérol évalués dans cette étude : MBP, MBB, MBisoB, MBisoV, MB2EH. Les résultats de ce groupe sont présentés en vert.
- Substances non plastifiants du PVC : glycérol, triacétine (TAC), M12HEP, M12HEB, oléine, phénylstéarate (PheEst) et glycérol tribenzoate (TriBenz), bien qu'il existe des rapports selon lesquels cet ester, utilisé en petites quantités, plastifie le PVC [72, 73]. Les résultats de ce groupe sont présentés en rouge.

Le but de l'utilisation de différents groupes dans l'évaluation est de différencier qualitativement les régions de possible plastification, en différenciant où se trouvent les substances non plastifiantes, où se trouvent les plastifiants commerciaux, où se trouvent les plastifiants avec potentiel commercial et où se trouvent les plastifiants qui peuvent avoir des problèmes de compatibilité et de performance. Ainsi, nous pouvons déterminer pour une substance évaluée comme plastifiant du PVC dans quelle zone elle devrait être placée pour prédire s'il y a l'effet de plastification et si la substance aura une bonne performance.

5. L'idée d'utiliser différentes couleurs dans les graphiques des résultats est de différencier, qualitativement, les régions de possible plastification, en différenciant les substances non plastifiantes (rouge) de celles qui ont l'effet plastifiant (bleu, vert et noir)

Pour la prédiction de la plastification des esters de glycérol de calcul en utilisant des méthodes moléculaires, deux approches ont été sélectionnées, la première est thermodynamique avec trois critères de compatibilité et la seconde est une approche de l'énergie.

3.1.1 Approche thermodynamique

Les propriétés thermodynamiques à évaluer sont le changement de l'énergie libre de Gibbs ΔG , le changement de l'enthalpie ΔH et la variation de l'entropie ΔS . Etant donné que les équations thermodynamiques sont écrites en référence à un système spécifique, comme l'intérêt dans la propriété n'est pas la valeur absolue mais les variations [74], l'estimation du changement dans les propriétés évaluées avec la simulation moléculaire a été faite à un état de référence, qui est la température inférieure du calcul, soit 200 K.

D'autre part, puisque les méthodes numériques calculent l'énergie comme la somme des interactions entre les coeurs et les électrons et entre les électrons et les électrons, les substances évaluées ont une énergie plus élevée avec l'augmentation de la masse molaire. En outre, une substance petite, qui est fortement polarisable pourrait avoir la même ampleur d'interaction avec le PVC qu'un plastifiant de masse molaire élevée avec une polarité due seulement aux groupes carbonyle, et inversement, une molécule de faible polarité mais de haute masse molaire pourrait avoir une interaction similaire à celle d'un plastifiant bon. Pour éliminer des résultats l'influence de la taille moléculaire et en même temps favoriser les molécules avec une plus grande interaction avec le PVC (plus polarisables), les résultats sont normalisés en multipliant par le facteur $[Masse\ molaire\ du\ plastifiant / Masse\ molaire\ du\ PVC]$, utilisés dans d'autres études de plastifiants [66, 67].

Les expressions pour le calcul, avec l'état de référence et avec la normalisation de masse molaire, du changement de l'énergie libre de Gibbs ΔG_i^* , du changement de l'enthalpie ΔH_i^* et du changement de l'entropie ΔS_i^* sont présentées dans les équations 3.1, 3.2 et 3.3 respectivement. Dans ces équations, l'indice *pair* se réfère à la paire plastifiant-PVC.

$$\Delta G_i^* = (\Delta G_{pair} - \Delta G_{PVC} - \Delta G_i) \frac{MM_i}{MM_{PVC}} \quad (3.1)$$

$$\Delta G_{pair} = (H_{pair}|_{298} - H_{pair\ 200K}) - T(S_{pair}|_{298} - S_{pair\ 200K})$$

$$\Delta G_{PVC} = (H_{PVC} - H_{PVC\ 200K}) - T(S_{PVC} - S_{PVC\ 200K})$$

$$\Delta G_i = (H_i - H_{i\ 200K}) - T(S_i - S_{plast\ i})$$

$$\Delta H_i^* = (\Delta H_{pair*} - \Delta H_{PVC*} - \Delta H_{i*}) \frac{MM_i}{MM_{PVC}} \quad (3.2)$$

$$\Delta H_{pair*} = H_{pair} - H_{pair\ 200K}$$

$$\Delta H_{PVC*} = H_{PVC} - H_{PVC\ 200K}$$

$$\Delta H_{i*} = H_i - H_{i\ 200K}$$

$$\Delta S_i^* = (\Delta S_{pair*} - \Delta S_{PVC*} - \Delta S_{i*}) \frac{MM_i}{MM_{PVC}} \quad (3.3)$$

$$\Delta S_{pair*} = S_{pair\ i} - S_{pair\ i\ 200K}$$

$$\Delta S_{PVC*} = S_{PVC} - S_{PVC\ 200K}$$

$$\Delta S_{i*} = S_i - S_{plast\ i\ 200K}$$

3.1.2 Approche d'interaction énergétique

Avec les mêmes résultats que ceux obtenus pour l'enthalpie, on a pris la deuxième approche qui est l'interaction énergétique directe. Cette interaction est la différence entre l'énergie d'interaction plastifiant-plastifiant et l'énergie d'interaction plastifiant-polymère. Si la différence entre les deux est très élevée, il y aura une tendance à former des agrégats et alors il y aura une incompatibilité. L'énergie d'interaction ϵ_i^* est calculée comme la différence entre l'énergie de la paire plastifiant-plastifiant et la paire PVC-plastifiant (équation 3.4), cette différence représente la compatibilité du mélange. La normalisation par la masse molaire a été utilisée⁶.

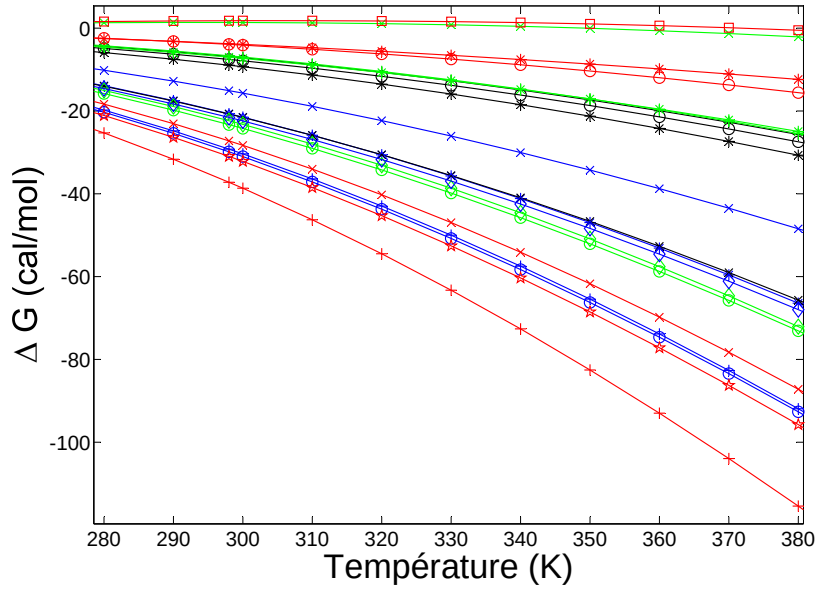
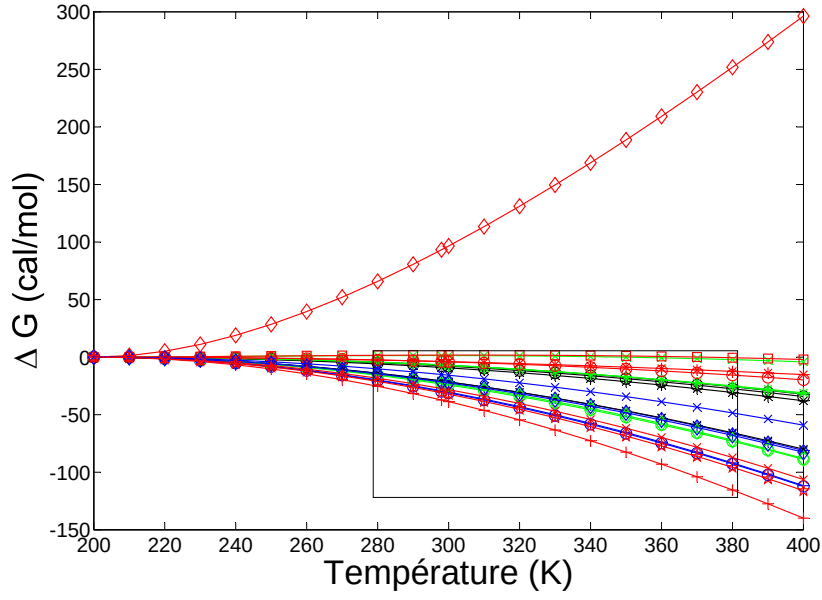
$$\Delta\epsilon_i^* = (H_{\text{plastifiant } i\text{-plastifiant } i} - H_{\text{pair PVC-plastifiant } i}) \frac{MM_i}{MM_{PVC}} \quad (3.4)$$

3.2 Résultats et discussion

3.2.1 Approche thermodynamique

Les résultats pour le changement de l'énergie libre de Gibbs ΔG_n^* , pour le changement de l'enthalpie ΔH_n^* , et pour le changement de l'entropie ΔS_n^* sont présentés dans les figures 3.2, 3.4 et 3.4 respectivement.

6. Quand ce facteur est appliqué pour l'énergie, il y a une inversion graphique des résultats, et les substances de plus grande différence dans l'énergie qui se trouvent sur le dessus d'un graphe, se trouvent dans le fond, et vice versa.



—*— DEHP, —○— ATBC, —+— ATisoBC, —*— TP, —○— TB, —+— TisoB, —×— TisoV,
 —*— MBP, —○— MBB, —+— MBisoB, —×— MBisoV, —◇— MB2EH,
 —*— Glicerol, —○— TAC, —+— M12HEP, —×— M12HEB, —◇— Oleina, —□— PheEst,
 —◇— IsosorbC3, —×— PDDBenz, —★— TriBenz.

Figure 3.2. Résultats du critère pour le changement de l'énergie libre de Gibbs

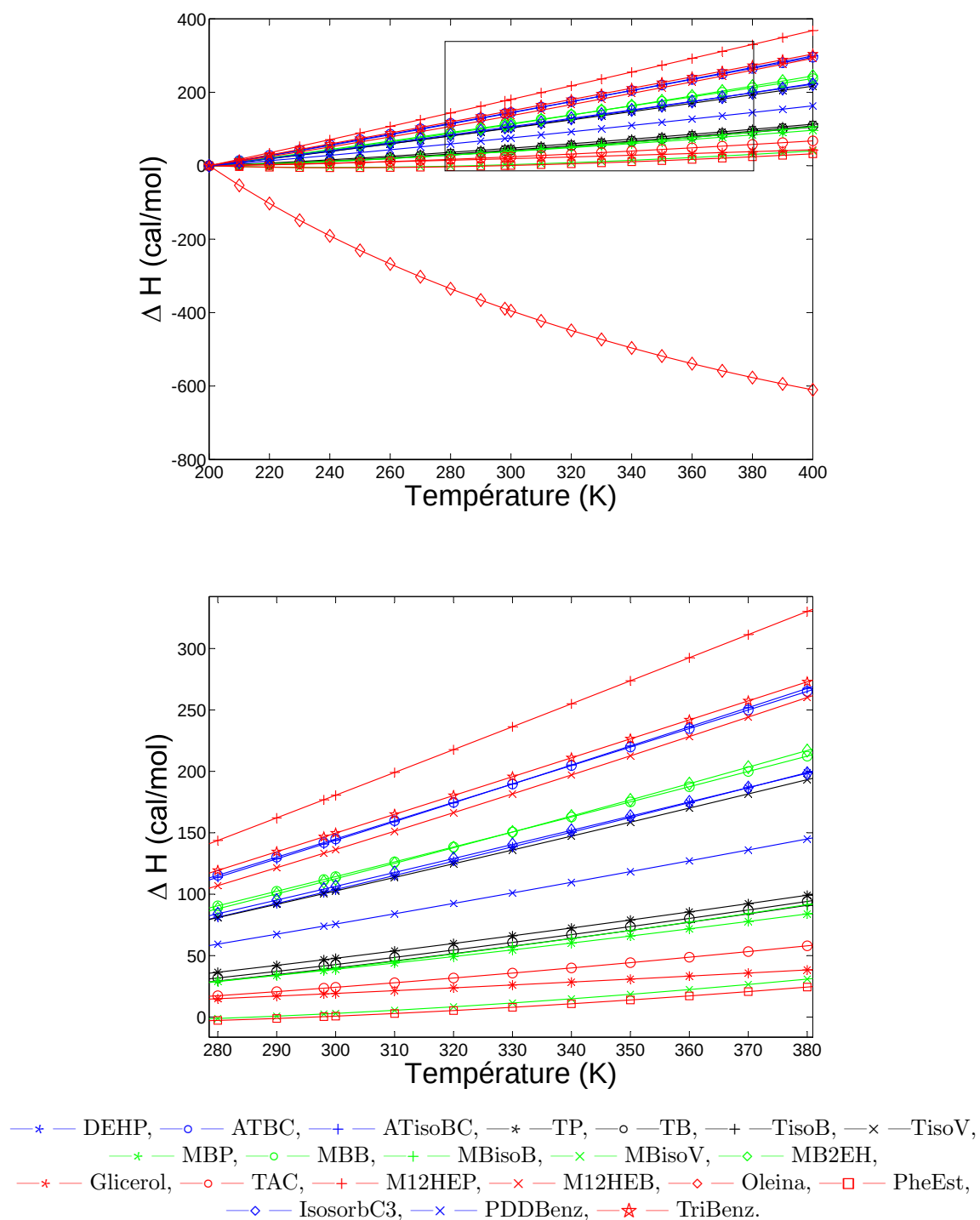


Figure 3.3. Résultats pour le critère de changement de l'enthalpie

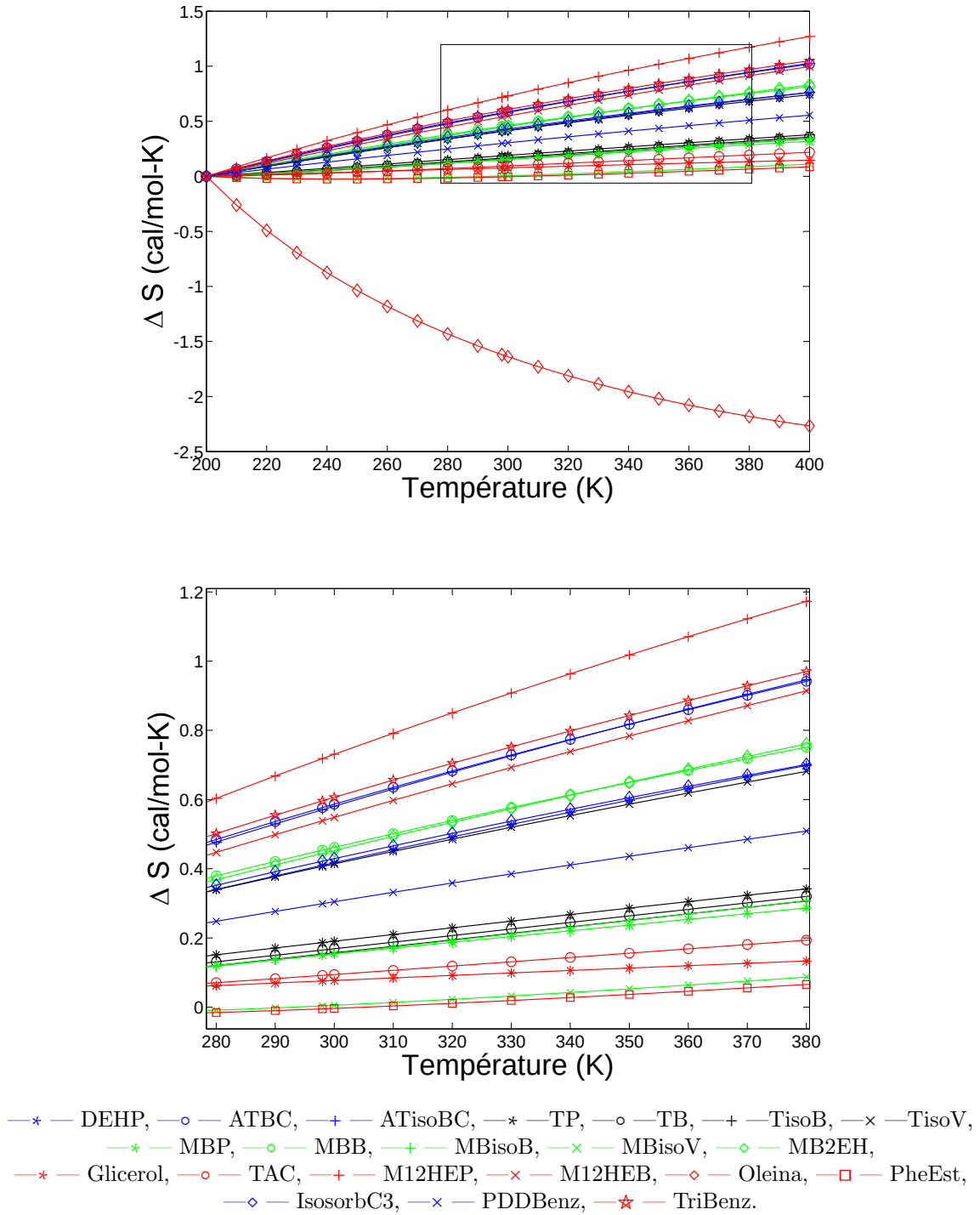


Figure 3.4. Résultats pour le critère de changement de l'entropie

Les figures 3.2, 3.3 et 3.4 montrent un comportement similaire : les substances qui plastifient le PVC sont situées dans une zone entre les substances qui ne sont pas plastifiantes et l'ordre dans lequel elles sont situées est le même dans les trois cas. Les résultats de l'énergie libre de Gibbs peuvent être interprétés comme la compatibilité en termes de désagrégation du mélange. Dans le chapitre 2, on a montré que le glycérol et les dérivés de l'acide 12-hydroxystéarique ne plastifient pas, mais les mélanges avec le PVC sont homogènes, sans présenter de lixiviation, de sorte qu'ils ont une énergie libre de Gibbs ΔG négative. En ce qui concerne l'enthalpie, qui est considérée comme un critère d'approximation par rapport à l'énergie d'interaction, le résultat est similaire ; pour le cas de la plastification, au moins un demi-degré d'interaction entre molécules, une interaction à haute énergie entre la paire PVC-plastifiant impliquent moins de mobilité des molécules, et donc moins de capacité de plastification. Cela semble être le cas pour les 12-hydroxystéarates⁷, ce qui explique en outre pourquoi ces esters ne génèrent pas des films. À l'autre extrême, une interaction faible indique qu'il y a des problèmes de compatibilité, et selon les résultats, le glycérol, la triacétine et le phénylestéarate génèrent des mélanges homogènes avec le PVC, mais leur extraction serait très facile en contact avec les fluides. Dans la figure 3.3, on peut noter que dans la partie inférieure de l'interaction se trouvent les triesters qui avaient des problèmes avec l'extraction en fonction des résultats présentés dans le chapitre 2, ce qui renforce l'idée que l'interaction faible, ΔH situé dans le bas du graphique indique les problèmes de compatibilité.

L'analyse présentée ci-dessus peut être répétée pour le cas de la variation d'entropie, de faibles valeurs indiquant peu de liens bloqués, ce qui a pour effet que les chaînes de polymère ne sont pas séparées et le mélange reste dans un état semi-rigide, et les valeurs élevées indiquent une séparation qui implique la difficulté à générer un film stable.

Selon les résultats de la simulation, comme l'approche empirique de Moorshead proposée, il doit exister un équilibre entre les groupes polarisables et les groupes non polarisables dans la molécule pour l'effet plastifiant. Puis, en utilisant le DEHP comme la molécule qui offre le meilleur équilibre, représenté par ses bonnes performances, les substances qui se trouvent à côté de ce phtalate, ont un bon équilibre pour plastifier le PVC. La zone marquée par le groupe constitué par les esters TP, TB, TisoB, MBP et MBisoB pourrait définir la limite d'une bonne performance, parce que même si les quatre premiers plastifient, ils ont aussi des problèmes de performance ; mais cette zone ne peut être écartée car on y trouve le MBisoB, qui a été classé comme l'ester de glycérol plastifiant de meilleur comportement. Au-dessus de ce groupe, on peut avoir compatibilité, mais la plastification ne peut être assurée, représentée par le fait que le glycérol ne présente pas d'extraction dans le mélange et que le MBisoV plastifie le PVC, mais il a une dureté élevée.

L'autre "limite de performance" est marquée par les citrates, qui ont un bon comportement comme plastifiants, mais les substances qui ne plastifient pas sont très proches. Compte tenu des résultats présentés dans le chapitre 2, on peut dire que dans la limite supérieure de la figure 3.2 se trouvent les substances de haute résistance à l'extraction à l'huile et dans la limite inférieure se trouvent les substances qui ont une résistance à l'extraction à

7. Notez que l'interaction ne dépend pas de la masse moléculaire donc l'oléine est placée avec des valeurs négatives dans le graphique alors que les dérivés de l'acide 12-hydroxystéarique sont dans le haut de la zone positive.

l'eau savonneuse. Les régions de plastification mentionnées peuvent être subdivisées en fonction des performances présentées dans ce travail et dans la littérature, en établissant une zone probable et une zone très probable. Ces zones pour les trois critères ΔG_n^* , ΔH_n^* et ΔS_n^* , sont présentées dans la figure 3.5.

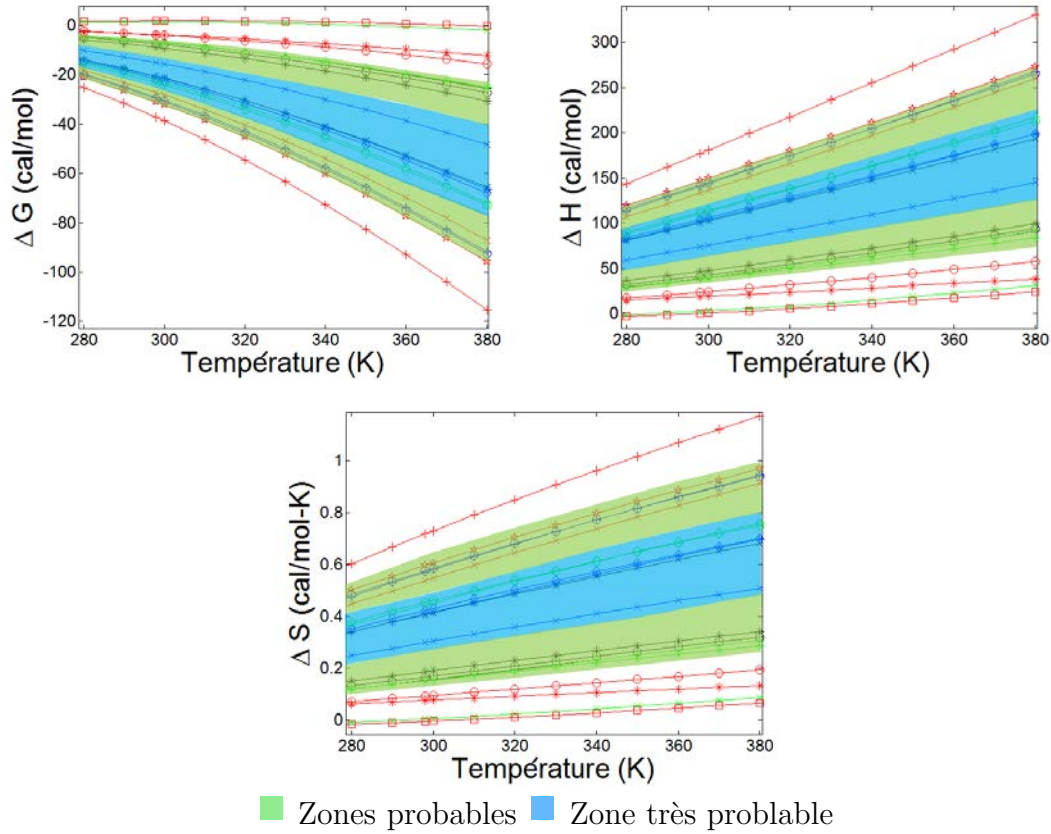


Figure 3.5. Distribution des zones pour le modèle moléculaire de la recherche plastifiants

Pour les trois propriétés, il y a trois résultats qui ne concordent pas avec l'expérimentation. Le premier est le MBisoV qui est toujours situé à côté de substances qui ne sont pas plastifiantes, et le second est le MB2EH qui est toujours situé à proximité du DEHP, et le troisième est que les citrates ont été placés à côté de substances non-plastifiantes. Dans le cas du MB2EH, on confirme que l'amélioration du rapport de triester se traduira par une amélioration significative de la performance de ce plastifiant. Pour avoir un ajustement des trois non-conformités par rapport aux résultats expérimentaux, on doit voir la seconde approche de la simulation.

3.2.2 Approche d'interaction énergétique

Les résultats du calcul de l'énergie d'interaction pour toutes les substances évaluées sont présentées dans la figure 3.6.

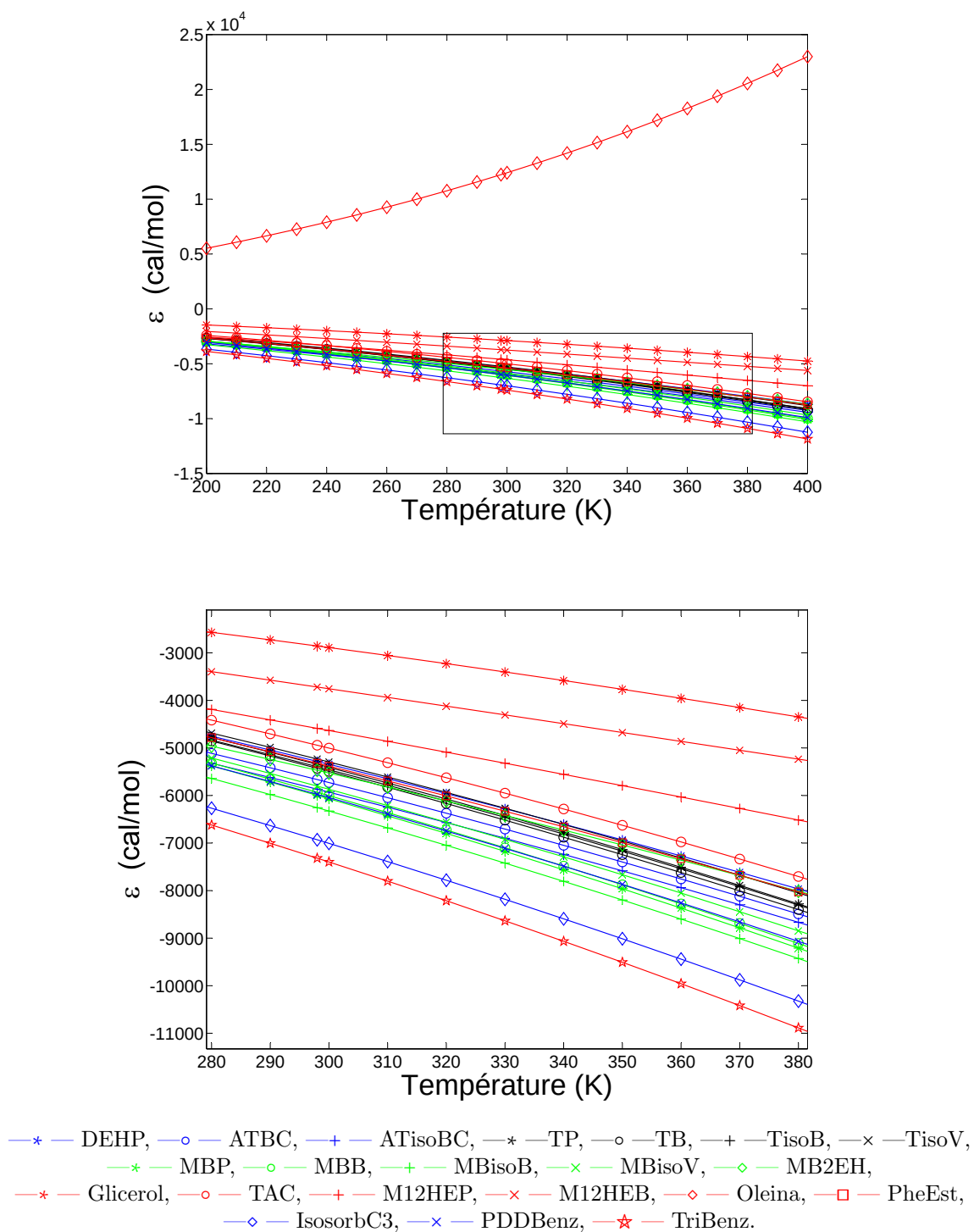


Figure 3.6. Interaction énergétique

Comme dans le cas du calcul des propriétés thermodynamiques, l'oléine a un résultat qui exclut son utilisation comme plastifiant, un effet qui peut être extrapolé en utilisant cet outil de simulation. Les substances inscrites sur le quadrant positif de la figure 3.6 ne présentent pas une compatibilité, et ne seront pas plastifiantes pour le PVC. Les résultats pour l'énergie d'interaction ϵ_i^* qui se trouvent dans le quadrant négatif, ont trois zones. Une zone de non plastification où sont le glycérol, les hydroxyestéarates, et la triacétine. Si une substance évaluée est située dans ce domaine, on peut dire qu'elle ne génère pas des films avec le PVC. La deuxième zone est étroite et il y a sept substances, six avec capacité plastifiante, TisoV, DEHP, TP, TisoB, TB et MB2EH, et une non plastifiante, le phényle stéarate. La troisième zone présente huit plastifiants, tous de bonne performance, et se termine par une substance qui, bien que plastifiée, elle le fait avec une mauvaise efficacité, le tribenzoate de glycéryle.

Comme mentionné ci-dessus, il doit y avoir un équilibre entre les parties polarisables et non polarisables dans un plastifiant, le calcul des propriétés thermodynamiques offre une vision de l'intervalle de cet équilibre, mais l'énergie d'interaction montre la classification de l'équilibre. Les résultats ont à une extrémité la substance avec l'équilibre le plus bas, l'oléine, qui a une forte proportion de non-polaires, et à l'autre extrémité se trouve le tribenzoate, qui avec trois groupes carbonyle et trois cycles aromatiques est la substance avec la plus polarisable. Donc le résultat est un classement qui distingue deux catégories, les plastifiants et les non plastifiants, avec un seul écart, le phényl-stéarate qui se trouve à côté du DEHP. Cela indique pour l'énergie d'interaction que, si une substance a un résultat à côté de plastifiants avec de bonnes performances, cela ne garantit pas la génération de films, mais seulement que la substance a un équilibre approprié entre polarité et non polarité.

3.3 Conclusions

Si on analyse l'ensemble des résultats présentés à partir de deux méthodes de simulation moléculaire, on peut affirmer que le modèle prédit la capacité plastifiante sans ambiguïté. Pour la prédiction de la capacité de plastifiant d'esters de glycérol et d'esters en général (non-polymères), on peut dire que si une substance se trouve dans les zones probables du critère ΔG_n^* ⁸ et en outre se trouve au-dessous du DEHP pour le critère ϵ_i^* , l'ester évalué aura un effet plastifiant pour le PVC et une performance acceptable pour des applications commerciales, et encore plus si la substance est située dans la zone hautement probable du critère ΔG_n^* sa performance sera proche de celle du DEHP, comme c'est le cas de l'ester d'isosorbide, et du TisoV.

8. Critères équivalents en résultats à ΔH_n^* et ΔS_n^*

Chapitre 4

Modèles de sélection de plastifiants

Dans la méthodologie de conception des produits, puis de détermination des composés ou des préparations ayant des propriétés qui répondent aux besoins de l'application, les alternatives doivent être choisies avec le plus grand potentiel. En utilisant les résultats de la performance, ce chapitre présente la construction de trois modèles qui permettent la classification des plastifiants, et d'établir leur potentiel d'application commerciale. On utilise trois méthodes : MAUT (modèle linéaire) en considérant les plastifiants comme d'usage général, Macbeth, en considérant deux applications pour les plastifiants, tubes médicaux et sacs thérapeutiques, et Rough sets en considérant les applications médicales et les applications d'usage général.

4.1 Méthodes

4.1.1 Modèle linéaire général

Nous avons utilisé MAUT, avec une fonction d'utilité présentée dans l'équation suivante :

$$\text{Fonction d'utilité} = \left(\sum_1^7 \text{résultat normalisé} * \text{facteur de pondéré} \right) \quad (4.1)$$

Les facteurs de pondération ont été établis, par consensus, par un groupe d'experts¹, qui a évalué le poids de chaque test. Les facteurs retenus pour chaque essai sont présentés dans le tableau 4.1.

4.1.2 Modèle multicritère - Macbeth

Les poids pour le calcul ont été obtenus à partir de l'information d'un groupe d'experts². Le classement obtenu pour les deux applications est le même, ce qui est logique étant donné qu'ils ont des utilisations très similaires. La classification et les poids obtenus pour les deux applications sont présentés dans le tableau 4.2.

1. Département de Recherche et Développement de CARBOQUÍMICA-Colombie

2. Ibid

Table 4.1. Valeurs pour la pondération utilisées dans la fonction d'utilité du modèle linéaire général

Test de performance	Facteur de pondération
Dureté Shore A	30
Stabilité thermique statique	30
Extraction à l'huile végétale	11
Extraction à l'eau savonneuse	11
Compatibilité dans des conditions humides - perte de poids	10
Compatibilité dans des conditions humides - l'apparence	6
Résistance à la traction	2

Table 4.2. Poids pour chacun des critères de performance pour les deux applications considérées, selon la méthode Macbeth

Critère	Poids de la fonction pour l'application en sacs thérapeutiques	Poids de la fonction pour l'application en tubes médicaux
Dureté	0.22	0.22
Compatibilité dans des conditions humides	0.19	0.19
Apparence après 14 jours dans des conditions humides	0.17	0.17
Extraction à l'eau savonneuse	0.14	0.14
Module de Young	0.13	0.12
Extraction à l'huile végétale	0.10	0.11
Stabilité thermique statique	0.02	0.03

Une fois le poids de la fonction obtenus, la prochaine étape est de construire les fonctions de préférence pour les sept tests de performance. À cette fin, cinq catégories ont été établies :

- Très bon : 1
- Bon : 0.75
- Acceptable : 0.5
- Malo : 0.25
- Inacceptable : 0

Avec ces catégories, le groupe d'experts a classé les intervalles des résultats entre les meilleurs et les pires obtenus pour les sept tests de performance. Avec les évaluations, on a construit une fonction par morceaux qui correspond à la forme prévue par les experts. Les fonctions de préférence obtenues pour les deux applications sont présentées à l'annexe

Table 4.3. Préférences des experts dans l'application de la méthode Rough Sets

Application médicale			
Préférence	40 PHR	70 PHR	100 PHR
1	ATisoBC	ATBC	ATBC
2	MB2EH	MBisoB	ATisoBC
3	MBP	TisoB	MBisoV
4	TisoB	MB2EH	TisoB
Application générale			
Préférence	40 PHR	70 PHR	100 PHR
1	MBP	ATBC	ATBC
2	MB2EH	MBisoB	ATisoBC
3	ATisoBC	MB2EH	MBisoV
4	TisoB	TisoB	TisoB

A.

Avec les poids et les fonctions de préférence, nous calculons *l'utilité* avec l'équation, 1.14, pour chacune des plastifiants. Avec la variation des PHR, on peut établir une formulation possible, car ce qui est important pour l'application n'est pas la concentration mais *l'utilité*. Par conséquent, nous avons effectué le calcul de *l'utilité* pour tous les plastifiants dans l'intervalle 40 à 100 PHR.

4.1.3 Modèle multicritère - Rough sets

En fonction des résultats pour les sept tests de performance, on a fait une classification des plastifiants par le nombre de domination pour les trois PHR évalués. Les plastifiants ont été classés pour chaque test de performance et chaque PHR pour établir le nombre de domination et après on extrait les plastifiants deuxième, cinquième, huitième et onzième de la classification. Avec ce petit groupe, on a demandé le classement du groupe d'experts du plus désirable au moins désirable en fonction uniquement de la performance des quatre plastifiants extraits. La classification a été demandée pour les deux types d'applications, l'usage général (GP) et des applications médicales (MA). La classification par le groupe d'experts pour les deux applications et les trois PHR est présentée dans le tableau 4.3. Les résultats de classification ont été analysés avec le logiciel 4eMka2³. L'objectif était d'extraire les règles de décision qui sont implicites dans la classification proposée par les experts, et avec eux, de classer l'ensemble du groupe de plastifiants. Les règles de décision obtenus sont :

- Application générale à 40 PHR : Les critères sont la perte de poids dans l'extraction à l'huile, la résistance à la traction et la stabilité thermique.
- Application générale à 70 et 100 PHR et application médicale à 100 PHR : Le critère à considérer est la perte de poids dans l'eau savonneuse.
- Application médicale à 40 PHR : Le critère à considérer est la perte de poids dans le

3. Un logiciel développé par : Institut d'Informatique Science, Université de Technologie de Poznan, en Pologne, <http://idss.cs.put.poznan.pl/site/4emka.html>

test de compatibilité dans des conditions humides.

- Application médicale à 70 PHR : Le critère à considérer est la dureté.

Dans les règles de décision obtenues il y a une préférence pour la basse extraction du plastifiant, qui affecte non seulement le film mais affecte qualitativement la performance globale.

4.2 Résultats et discussion

4.2.1 Modèle linéaire

A partir des valeurs normalisées avec lesquelles on a construit les graphiques en radar présentés dans le chapitre 2, nous avons appliqué l'équation 4.1 pour obtenir *l'utilité* de chaque plastifiant. La classification se présente dans le tableau 4.4.

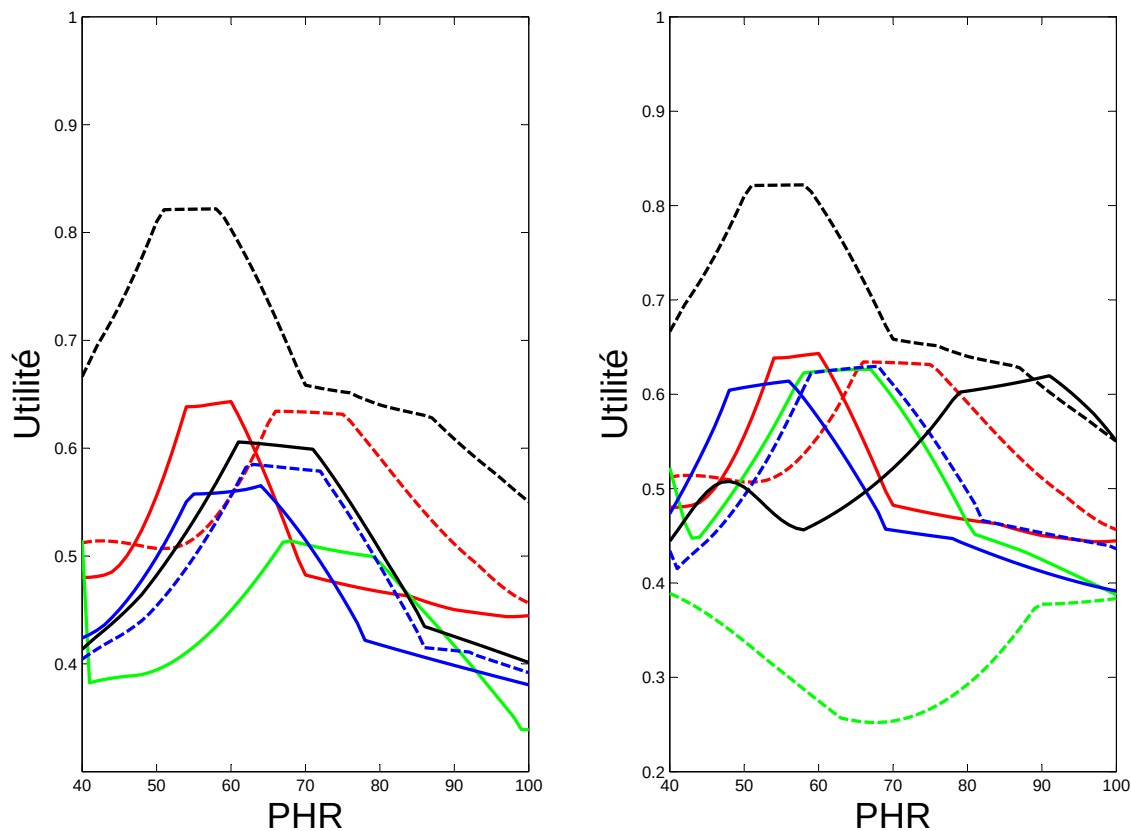
Table 4.4. Classification selon le modèle linéaire général

PHR Plastifiant	Utilité (%)			
	40	70	100	Moyenne
DEHP	83	86	77	86
MBisoB	73	85	81	80
ATisoBC	74	77	71	74
ATBC	63	80	78	74
TisoV	65	71	66	67
MBP	61	82	57	66
MBB	66	66	60	64
MBisoV	73	55	62	64
TisoB	67	70	52	63
TB	49	55	58	54
MB2EH	57	39	33	43
TP	36	36	21	31

Selon ce méthode d'aide à la décision, l'alternative qui doit être choisie comme substitut des phtalates dans des applications à usage général est le MBisoB, mais la classification présentée indique que le TisoV, le MBP, le MBB et le MBisoV peuvent aussi être considérés. Enfin, il convient de noter que *l'utilité* obtenue pour le MB2EH et le TP rejette leur utilisation comme plastifiants du PVC.

4.2.2 Modèle de sélection en utilisant la méthode Macbeth

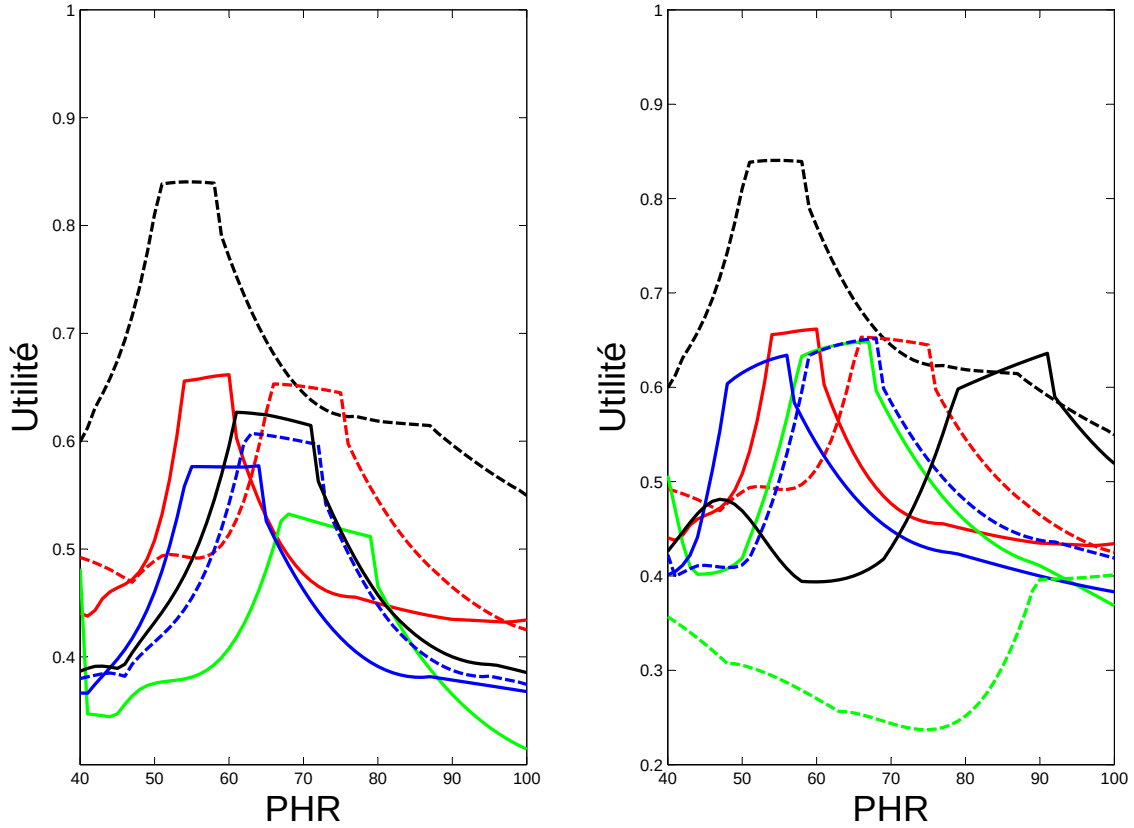
Les résultats de la *l'utilité* pour tous les plastifiants, et pour l'intervalle de PHR, pour l'application en sacs thérapeutiques et pour l'application en tubes médicaux présentés dans les figures 4.1 y 4.2 respectivement.



(a) Plastifiants commerciaux et esters simples : DEHP (— —), ATBC (—), ATisoBC (— —), TP (—), TB (—), TisoB (— —), TisoV (—)
 (b) Plastifiants commerciaux et esters mixtes : DEHP (—), ATBC (—), ATisoBC (— —), MBP (—), MBB (—), MBisoB (— —), MBisoV (—), MB2EH (— —)

Figure 4.1. Utilité des plastifiants en fonction du PHR pour l'usage dans des sacs thérapeutiques

Dans les figures, on peut voir que le DEHP a la plus haute *utilité*. Les citrates, qui sont largement utilisés comme substituts des phtalates, n'ont pas une *utilité* proche de celle du DEHP, et leur *utilité* est proche de celle des esters de glycérol. Il est clair que le TP et MB2EH, dans les conditions utilisées, ne sont pas de bons choix pour des applications médicales en toute proportion. Pour les esters simples, pour les deux applications, *l'utilité* a une valeur d'au moins 50%, ce qui indique qu'elle n'est pas un choix approprié pour les applications considérées, mais son usage ne peut pas être exclu radicalement. En raison de la meilleure compatibilité, les esters mixtes ont une meilleure *utilité* que les esters non mixtes, mais plus important, c'est que *l'utilité* est très proche entre eux, ce qui signifie que n'importe quelle ester mixte peut s'utiliser dans les applications médicales, de sorte que la sélection finale dépendra d'autres critères qui ne sont pas appliqués dans ce modèle. Une observation utile dans la classification selon la méthode de Macbeth est que *l'utilité* des esters mixtes est presque égale à celle des citrates utilisés, ce qui confirme les conclusions du chapitre 2, les ester mixtes de glycérol peuvent remplacer le citrates dans des applications commerciales, dans ce cas, les applications médicales.



(a) Plastifiants commerciaux et esters simples : DEHP (— —), ATBC (—), ATisoBC (— —), TP (—), TB (—), TisoB (— —), TisoV (—)
 (b) Plastifiants commerciaux et esters mixtes : DEHP (—), ATBC (—), ATisoBC (— —), MBP (—), MBB (—), MBisoB (— —), MBisoV (—), MB2EH (— —)

Figure 4.2. Utilité des plastifiants en fonction du PHR pour l'usage dans des tubes médicaux

4.2.3 Modèles de sélection en utilisant la méthode Rough sets

Selon les règles de décision obtenues par la méthode de Rough sets, la qualification pour les plastifiants est présentée dans le tableau 4.5.

Le classement, comme dans le cas de Macbeth, ne permet pas distinguer un ou deux des esters de glycérol comme la meilleure alternative. Mais du point de vue du PHR, la sélection des alternatives doit tenir compte des produits qui sont situés sur le haut du classement : pour 40 PHR le MBisoB et le MB2EH devraient être utilisés, à 70 PHR le MBisoB et le MBB et à 100 PHR le MBisoV et le MBB.

4.3 Conclusions

Les classements obtenus donnent généralement les plastifiants commerciaux comme premiers choix, ce qui est logique, mais l'ordre dans lequel les esters de glycérol sont regroupés diffère entre les trois modèles. En examinant les données et les décisions des

Table 4.5. Classification des plastifiants selon la méthode Roug sets en utilisant six critères

Préférence	GP a 40 PHR	MA a 40 PHR	GP a 70 PHR	MA a 70 PHR	GP y MA a 100 PHR
1	ATisoBC	DEHP	DEHP	MBB	ATisoBC
2	MB2EH	ATBC	ATBC	DEHP	DEHP
3	DEHP	ATisoBC	ATisoBC	ATBC	ATBC
4	MBisoV	MB2EH	MBisoV	TB	MBisoV
5	MBisoB	MBB	MBB	MBP	MBB
6	TisoB	MBisoB	MB2EH	MBisoB	MBisoB
7	ATBC	MBisoV	MBisoB	ATisoBC	MBP
8	TB	MBP	MBP	TisoV	MB2EH
9	TisoV	TB	TisoV	TisoB	TisoV
10	MBB	TisoV	TB	TP	TP
11	MBP	TisoB	TP	MBisoV	TisoB
12	TP	TP	TisoB	MB2EH	TB

experts, on peut voir que les trois modèles qui ont été construits comme outils d'aide à la décision, présentent une image complète du plastifiant, de la production à la consommation finale, avec la vision du producteur du plastifiant (modèle linéaire), la vision du producteur de films (modèle linéaire Macbeth) et la vision du consommateur (modèle Rough sets). La sélection des plastifiants doit prendre en compte les trois classifications, tant pour l'usage général comme l'usage médical :

- Pour PHR près de 40 : MBisoB, MBB y MBisoV.
- Pour PHR près de a 70 : MBisoB, MBB, MBisoV y MBP.
- Pour PHR près de a 100 : MBisoB, MBisoV y MBB.

Chapitre 5

Modèles de production de plastifiants

La partie final de la méthodologie est de concevoir le processus de production pour les alternatives avec le plus grand potentiel. Deux esters ont été sélectionnés selon le modèle du chapitre 4, un de chaque groupe : pour les esters simples, le TisoV et pour les esters mixtes, le MBisoB. Avec un plan d'expériences, on a étudié l'effet de la variation de la température, de la pression et du rapport molaire sur le temps de conversion pour les réactions d'esterification. Les données obtenus ont été utilisées pour l'analyse statistique et pour la détermination des paramètres et la validation d'un modèle phénoménologique, qui peut prédire le comportement de la réaction en fonction des variables du processus. Enfin, à partir d'une des techniques d'optimisation multi-objectif et d'aide à la décision, les conditions pour l'étude de mise à l'échelle ont été obtenues.

5.1 Modèles phénoménologiques

Avant l'ajout du catalyseur au réacteur, il n'y avait pas vaporisation, mais une fois ajouté l'AMS et la réaction initiée, on a observé une courant de sortie de vapeurs contenant l'acide et l'eau. Dans des conditions de fonctionnement, la vapeur a été si doux qui a provoqué une fuite dans le piège ou un remplissage rapide de la même, une condition qui est géré par modifier l'assemblage pour avoir reflux total. Pour surveiller la réaction, on a effectué trois mesures, la teneur en acide dans le réacteur et dans le piège et la masse accumulée dans le piège, comme schématisé dans la figure 5.1.

5.1.1 Modèle de production de TisoV

L'estérification du glycérol a trois réactions consécutives d'équilibre, dans lesquelles on prouduit le monoester (équation 5.1), après le diester (équation 5.3) et enfin le triester

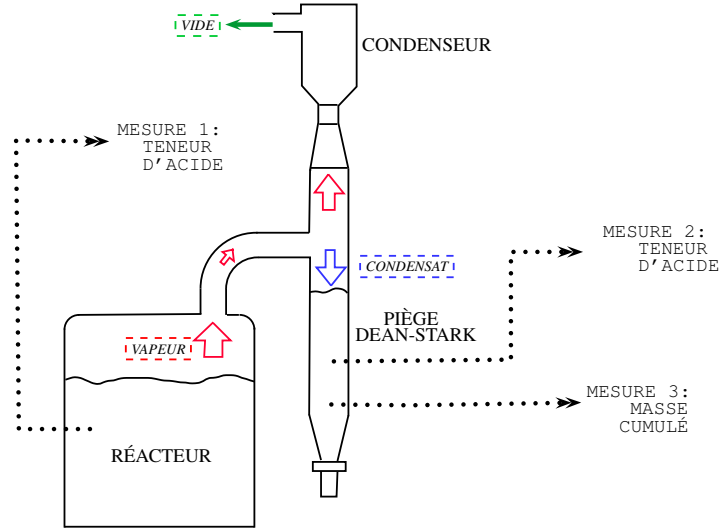
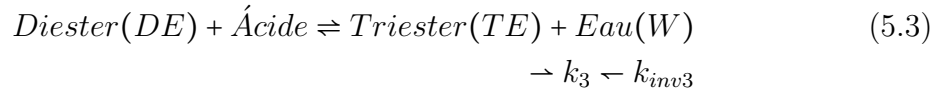
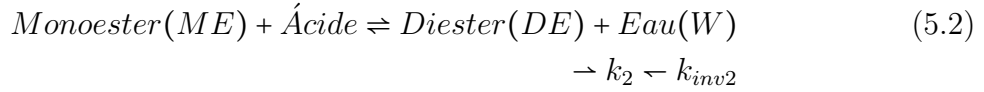
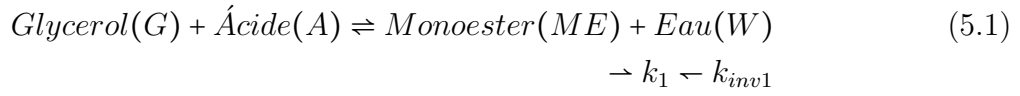


Figure 5.1. Schéma du réacteur utilisé pour obtenir TisoV et MBisoB.

(équation 5.3).



Pour le modèle on a formulé les hypothèses suivantes :

- Les esters de glycérol ne sont pas volatiles dans les conditions d'étude.
- La perte de puissance entre la pompe à vide et le réacteur est très faible, et la pression dans le réacteur est la même que dans le piège.
- La masse de vapeur condense complètement et s'accumule dans le piège.
- La masse volumique du mélange est constante.
- L'échantillonnage n'affecte pas significativement la masse de réaction ou la masse accumulée dans le piège.

Les équations de la vitesse de réaction ($\mathfrak{R}_i$) sont de premier ordre par rapport aux concentrations C_i (équations 5.4 à 5.9), incluant l'influence du catalyseur C_{cat} . On a utilisé le modèle d'Arrhenius pour calculer les constantes de vitesse K_i (équations 5.10 à 5.12). Alors, les facteurs de fréquence $k0_i$ et les énergies d'activation Ea_i sont des

paramètres du modèle.

$$Re_1 = k_1 C_G C_A C_{cat} \quad (5.4)$$

$$\mathfrak{R}_{inv1} = k_{inv1} C_{ME} C_W C_{cat} \quad (5.5)$$

$$\mathfrak{R}_2 = k_2 C_{ME} C_A C_{cat} \quad (5.6)$$

$$\mathfrak{R}_{inv2} = k_{inv2} C_{DE} C_W C_{cat} \quad (5.7)$$

$$\mathfrak{R}_3 = k_3 C_{DE} C_A C_{cat} \quad (5.8)$$

$$\mathfrak{R}_{inv3} = k_{inv3} C_{TE} C_W C_{cat} \quad (5.9)$$

$$k_j = k0_j \exp\left(\frac{-Ea_j}{RT}\right) \quad (5.10)$$

$$k_{invj} = k0_{invj} \exp\left(\frac{-Ea_{invj}}{RT}\right) \quad (5.11)$$

$j = 1, 2, 3$

Les bilans matières dans le réacteur en fonction des concentrations molaires et des taux de réaction sont présentés dans les équations 5.12 à 5.18. Les termes Φ_A et Φ_W sont les flux molaires de la vapeur d'acide et d'eau respectivement (kmol/s).

Bilan d'acide :

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{-\Phi_A}{V} - \mathfrak{R}_1 + \mathfrak{R}_{inv1} - \mathfrak{R}_2 + \mathfrak{R}_{inv2} - \mathfrak{R}_3 + \mathfrak{R}_{inv3} \quad (5.12)$$

Bilan de glycerol :

$$\frac{dC_G}{dt} = -\mathfrak{R}_1 + \mathfrak{R}_{inv1} \quad (5.13)$$

Bilan de monoester :

$$\frac{dC_{ME}}{dt} = \mathfrak{R}_1 - \mathfrak{R}_{inv1} - \mathfrak{R}_2 + \mathfrak{R}_{inv2} \quad (5.14)$$

Bilan de diester :

$$\frac{dC_{DE}}{dt} = \mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_{inv2} - \mathfrak{R}_3 + \mathfrak{R}_{inv3} \quad (5.15)$$

Bilan de triester :

$$\frac{dC_{TE}}{dt} = \mathfrak{R}_3 - \mathfrak{R}_{inv3} \quad (5.16)$$

Bilan d'eau :

$$\frac{dC_W}{dt} = \frac{-\Phi_W}{V} + \mathfrak{R}_1 - \mathfrak{R}_{inv1} + \mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_{inv2} + \mathfrak{R}_3 - \mathfrak{R}_{inv3} \quad (5.17)$$

Bilan de matière dans le réacteur :

$$\frac{dm_R}{dt} = -\frac{dm_p}{dt} = -\frac{-\Phi_A}{V} M_A - \frac{-\Phi_W}{V} M_W \quad (5.18)$$

On utilise une simplification pour la modélisation de la vaporisation, avec des équations impliquant indirectement la température et la pression, avec le nombre de Danckwerts (DA_i), équation 5.19, où P_{sati} est la pression de saturation de l'espèce i à la température T et $a1_i$ et $a2_i$ sont des paramètres du modèle. Les expressions pour le calcul de la pression de vapeur d'eau et d'acide sont données par les équations 5.20, 5.21 et 5.22 [75] :

$$DA_i = \frac{V_{Reaction}}{\Phi_i} = \frac{V(\mathfrak{R}_1 + \mathfrak{R}_2 + \mathfrak{R}_3)}{\Phi_i} = \frac{1}{a1_i \exp(a2_i \frac{P_{sati}}{Pres})} \quad (5.19)$$

$$P_{sat\ eau} = 22120000 \exp((-7.76\alpha + 1.46\alpha^{1.5} - 2.78\alpha^3 + 1.23\alpha^6)/(1 - \alpha)) \quad (5.20)$$

$$\alpha = 1 - \frac{T}{647.3} \quad (5.21)$$

$$P_{sat\ acide\ iv} = 9.82519e - 4 \exp(4.1856 \times 10^{-2}T) \quad (5.22)$$

La masse accumulée dans le piège MAP , est calculée selon l'équation 5.23 :

$$MAP = \int \phi_A dt + \int \phi_W dt \quad (5.23)$$

Le modèle a un total de seize paramètres : six constantes de vitesse ($k0_i$), six énergies d'activation (Ea_i) et quatre coefficients de vaporisation ($a1_i$ et $a2_i$). Les constantes du modèle sont présentées dans le tableau 5.1.

Table 5.1. Variables du modèle de production de TisoV

Variable	Symbole	Unités	Valeur
Masse molaire du glycerol	M_G	$kg/kmol$	92.04
Masse molaire de l'acide	M_A	$kg/kmol$	102.13
Masse molaire de l'eau	M_W	$kg/kmol$	18.01
Masse molaire du monoester	M_{ME}	$kg/kmol$	176.21
Masse molaire du diester	M_{DE}	$kg/kmol$	260.33
Masse molaire du triester	M_{TE}	$kg/kmol$	344.45
Masse molaire du KOH	M_{KOH}	$kg/kmol$	56.1
Masse molaire du AMS	M_{AMS}	$kg/kmol$	96.11
Masse volumique du mélange	ρ	kg/m^3	1000
Volume de reaction	VR	m^3	0.00037
Pureté du catalyseur	$CatPur$	fraction	0.7

Les variables du modèle dont la valeur est connue sont la température T en degrés Kelvin, la pression $Pres$ en Pascals, l'excès d'acide EX en pourcentage et le pourcentage de catalyseur par rapport au glycérol $CatP$). Avec ces données, le modèle calcule d'abord la masse de glycérol m_G , la masse de catalyseur mc , le montant initial d'acide m_A et la masse d'acide en excès (m_e), selon les équations 5.24 à 5.27 respectivement. Puis, on calcule les concentrations d'acide C_A et de glycérol C_G , et la masse initiale dans le réacteur m_{IR} , avec les équations 5.28 5.29 et 5.30. Ces valeurs sont les données initiales pour résoudre les équations différentielles du modèle (bilans de matière) :

$$m_G = \frac{VR \cdot \rho}{1 + \left(\left(1 + \frac{EX}{100} \right) \cdot 3 \cdot \frac{M_A}{M_G} \right) + \frac{CatP}{CatPur}} \quad (5.24)$$

$$mc = m_G \cdot \frac{CatP}{CatPur} \quad (5.25)$$

$$m_A = \left(1 + \frac{EX}{100}\right) \cdot m_G \cdot 3 \cdot \frac{M_A}{M_G} \quad (5.26)$$

$$m_E = m_A - m_G \cdot 3 \cdot \frac{M_A}{M_G} \quad (5.27)$$

$$C_A = \frac{m_A}{M_A \cdot VR} \quad (5.28)$$

$$C_G = \frac{m_G}{M_G \cdot VR} \quad (5.29)$$

$$m_{iR} = m_A + m_G \quad (5.30)$$

Au cours de la résolution d'équations, pour différencier les conditions dans lesquelles les tests ont été effectués avec vaporisation et accumulation de masse dans le piège, des expériences avec reflux total sont réalisées comme suit :

Si après cinq minutes ou moins, le piège est rempli, il y a un changement de vaporisation ouvert à reflux total. Dans le modèle, on fait une intégration des équations à 300 secondes et d'après les résultats nous prenons la masse dans le réacteur et est soustraite de la masse initiale, si le résultat est supérieur à la capacité du piège (0.01 kg), alors le piège est rempli dans les cinq minutes et par conséquent le modèle doit changer pour être calculée pour des conditions de reflux total. Dans ce cas, Φ_A et Φ_W sont nuls.

L'intégration du modèle calcule également la masse d'acide cumulé dans le piège m_{AT} (équation 5.31). Les résultats de l'intégration sont la concentration en fonction du temps et la masse dans le réacteur en fonction du temps. Pour comparer les résultats du modèle avec les résultats expérimentaux en utilisant la fonction du maximum de vraisemblance, le modèle calcule la teneur en acide dans le réacteur en fonction du temps $TAc_R(t)$, la teneur en acide dans le piège de la fonction temps $TAc_T(t)$ et la masse accumulée dans le piège en fonction du temps $m_{P(t)}$, selon les équations 5.32, 5.33 et 5.34 respectivement. Finalement, la conversion est calculée en fonction du temps ($Conv(t)$) avec l'équation 5.35.

$$\frac{dm_{AP}}{dt} = \Phi_A \cdot M_A \quad (5.31)$$

$$TAc_R(t) = C_A(t) \cdot 1000 \cdot M_{KOH} / \rho \quad (5.32)$$

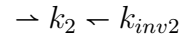
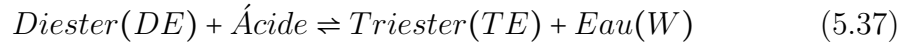
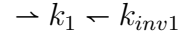
$$TAc_T(t) = 56100 \cdot \frac{m_{AT}(t)}{m_P(t) \cdot M_A} \quad (5.33)$$

$$m_T(t) = m_{iR} - m_R(t) \quad (5.34)$$

$$Conv(t) = \frac{m_A - m_{AP}(t) - \left(\frac{C_A(t) \cdot M_A \cdot m_R(t)}{\rho} \right)}{m_A - m_E} \quad (5.35)$$

5.1.2 Modèle pour la production de MBisoB

Pour construire le modèle pour le MBisoB on a utilisé les méthodes et on a fait les mêmes hypothèses que pour le modèle du TisV. Cependant, il y a certains changements dans les expressions mathématiques en raison de différences dans les matières premières. Les réactions sont la production de diester (équation 5.36) et la production de triester (équation 5.37) :



La cinétique du modèle a la même forme que pour le modèle du TisoV, selon les équations 5.38 à 5.45 :

$$\mathfrak{R}_1 = k_1 C_{MB} C_A C_{cat} \quad (5.38)$$

$$\mathfrak{R}_{inv1} = k_{inv1} C_{DE} C_W C_{cat} \quad (5.39)$$

$$\mathfrak{R}_2 = k_2 C_{DE} C_A C_{cat} \quad (5.40)$$

$$\mathfrak{R}_{inv2} = k_{inv2} C_{TE} C_W C_{cat} \quad (5.41)$$

$$k_1 = k_{01} \exp\left(\frac{-E_{a1}}{RT}\right) \quad (5.42)$$

$$k_{inv1} = k_{0_{inv1}} \exp\left(\frac{-E_{a_{inv1}}}{RT}\right) \quad (5.43)$$

$$k_2 = k_{02} \exp\left(\frac{-E_{a2}}{RT}\right) \quad (5.44)$$

$$k_{inv2} = k_{0_{inv2}} \exp\left(\frac{-E_{a_{inv2}}}{RT}\right) \quad (5.45)$$

Les bilans de matière dans le réacteur en fonction des concentrations molaires et des taux de réaction sont présentés dans les équations 5.46 à 5.51 :

Bilan de l'acide :

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{-\Phi_A}{V} - \mathfrak{R}_1 + \mathfrak{R}_{inv1} - \mathfrak{R}_2 + \mathfrak{R}_{inv2} \quad (5.46)$$

Bilan du monobenzoate :

$$\frac{dC_{MB}}{dt} = -\mathfrak{R}_1 + \mathfrak{R}_{inv1} \quad (5.47)$$

Bilan de diester :

$$\frac{dC_{DE}}{dt} = \mathfrak{R}_1 - \mathfrak{R}_{inv1} - \mathfrak{R}_2 + \mathfrak{R}_{inv2} \quad (5.48)$$

Bilan de triester :

$$\frac{dC_{DE}}{dt} = \mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_{inv2} \quad (5.49)$$

Bilan de l'eau :

$$\frac{dC_W}{dt} = \frac{-\Phi_W}{V} + \mathfrak{R}_1 - \mathfrak{R}_{inv1} + \mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_{inv2} \quad (5.50)$$

Bilan de matière dans le réacteur :

$$\frac{dm_R}{dt} = -\frac{dm_p}{dt} = -\frac{-\Phi_A}{V}M_A - \frac{-\Phi_W}{V}M_W \quad (5.51)$$

Pour le calcul de Φ_A et Φ_W , on utilise le nombre de Danckwerts 5.52. Les expressions de la pression de saturation sont présentées dans les équations 5.20, 5.21 et 5.53 :

$$DA_i = \frac{V \text{ Reaction}}{\Phi_i} = \frac{V(\mathfrak{R}_1 + \mathfrak{R}_2)}{\Phi_i} = \frac{1}{a1_i \exp\left(a2_i \frac{P_{sati}}{P_{res}}\right)} \quad (5.52)$$

$$P_{sat \text{ acide } ib} = 0.01057 \exp(0.03797T); \quad (5.53)$$

Le modèle a un total de douze paramètres, quatre constantes de vitesse ($k0_i$), quatre énergies d'activation (Ea_i) et quatre coefficients de vaporisation ($a1_i$ et $a2_i$). Les constantes du modèle sont présentées dans le tableau 5.2.

Table 5.2. Constantes du modèle de production de MBisoB

Constant	Nomenclature	Unités	Valeur
Masse molaire du monobenzoate	M_{MB}	$kg/kmol$	196.16
Masse molaire de l'acide	M_A	$kg/kmol$	102.13
Masse molaire de l'eau	M_W	$kg/kmol$	18.01
Masse molaire du diester	M_{DE}	$kg/kmol$	266.26
Masse molaire du triester	M_{TE}	$kg/kmol$	336.36
Masse molaire de KOH	M_{KOH}	$kg/kmol$	56.1
Masse molaire de AMS	M_{MSA}	$kg/kmol$	96.11
Teneur en acide du monobenzoate	CA_{MB}	(mgKOH/g mezcla)	24.36
Pureté du monobenzoate	P_{MB}	fracción	0.9314
Masse volumique du mélange	ρ	(kg/m^3)	1155
Volume de réaction	VR	(m^3)	0.00037
Pureté du cataliseur	$CatPur$	fraction	0.7

La manière dont le calcul est effectué pour la vaporisation et pour comparer les valeurs simulées avec les valeurs expérimentales est identique à TisoV.

5.2 Expérimentation

5.2.1 Plan d'expériences

Selon les comportements observés au cours de la phase de production des esters, les trois variables qui influent sur les réactions d'estérification du glycérol sont : la température (100 et 130 °C), la pression (50.9 à 30.6 kPa) et l'excès d'acide (20 à 60% pour le TisoV et 26.3 à 68.5% pour le MBisoB). Pour avoir des mesures expérimentales nécessaires à l'identification paramétrique le plan d'expériences sélectionné est de surface de réponse composite central isovariant avec quatre points centraux et la variable de réponse est la conversion calculé à 15, 30, 60, 120, 240 et 360 minutes. Les conditions de chaque test sont dans le tableau 5.3.

Table 5.3. Plan d'expériences sélectionné

Bloc	Température (K)	Pression (kPa)	Excès d'acide (%) TisoV	Excès d'acide (%) MBisoB
1	388	40.7	40	47.4
2	388	40.7	40	47.4
3	388	40.7	40	47.4
4	388	40.7	40	47.4
5	373	30.6	60	68.5
6	388	23.6	40	47.4
7	413	40.7	40	47.4
8	373	50.9	20	26.3
9	362	40.7	40	47.4
10	373	50.9	60	68.5
11	403	30.6	20	26.3
12	388	57.8	40	47.4
13	388	40.7	73.6	82.8
14	403	50.9	60	68.5
15	403	30.6	60	68.5
16	388	40.7	6.3	11.9
17	373	30.6	20	26.3
18	403	50.9	20	26.3

Les valeurs expérimentales sont la teneur en acide dans le réacteur et dans le piège, et la masse accumulée dans le piège. Pour la production de MBisoB, on n'avait pas étudié la production de glycérol monobenzoate, et on a fait un lot de 3.2kg de monobenzoate à partir de glycérine USP et d'acide benzoïque.

5.2.2 Résultats expérimentaux et analyse statistique

Les résultats des trois mesures expérimentales en fonction du temps, et les résultats de la conversion pour les deux esters sont présentés dans l'annexe B.

TisoV

L'équation 5.54 montre la forme générale du polynôme de second ordre pour la conversion C_{mod} , en fonction de la température T , la pression P et l'excès d'acide E . Les p -valeurs pour 95% de confiance sont présentées dans le tableau 5.4.

$$C_{mod} = a_0 + a_1T + a_2P + a_3E + a_4T^2 + a_5TP + a_6TE + a_7P^2 + a_8PE + a_9E^2 \quad (5.54)$$

Table 5.4. p -valeurs pour 95% de confiance pour l'analyse statistique de la production de TisoV.

	Temps (minutes)					
Coefficient	15	30	60	120	240	360
a_0	0.0032	0.0051	0.0010	0.0002	0.0399	0.0989
a_1	0.7742	0.9211	0.8717	0.0291	0.0496	0.0781
a_2	0.2280	0.3506	0.1086	0.0004	0.0026	0.0046
a_3	0.2181	0.2103	0.0982	0.0042	0.0273	0.0387
a_4	0.0542	0.0305	0.0111	0.2070	0.4149	0.5265
a_5	0.1200	0.0990	0.1461	0.2715	0.6236	0.5561
a_6	0.2320	0.3972	0.4340	0.9829	0.5159	0.3928
a_7	0.5418	0.6211	0.3592	0.3362	0.2949	0.3825
a_8	0.0377	0.0423	0.0563	0.1969	0.8070	0.6067

Selon les p -valeurs au début de la réaction, le phénomène dominant est la cinétique de la réaction, alors si la température est plus élevée, la vitesse augmente et donc la conversion est plus élevée. Mais après 120 minutes, l'équilibre de la réaction commence à devenir notable, et après 240 minutes, c'est l'effet dominant, et pour atteindre une conversion plus élevée doit avoir une concentration d'acide plus élevée (l'excès).

La transition entre la période dominée par la cinétique et la période dominée par la thermodynamique est l'intervalle où il est important d'appliquer le vide, parce que l'effet de la cinétique sur la conversion diminue, il est important d'éliminer l'eau produite pour déplacer l'équilibre, qui est fonction du vide, mais il arrive un moment où la vaporisation commence à avoir une influence négative dans la réaction, car il supprime également l'acide du milieu, alors que pour avoir une augmentation de la conversion, l'action devrait être l'ajout d'acide dans le réacteur.

MBisoB

Le modèle d'ajustement pour la conversion C_{mod} pour le MBisoB est le même présenté dans l'équation 5.54. Les p -valeurs pour une fiabilité de 95% sont présentés dans le tableau 5.5.

Table 5.5. p -valeurs avec 95% de confiance pour l'analyse statistique de la production de MBisoB.

	Temps (minutes)					
Coefficient	15	30	60	120	240	360
a_0	0.0000	0.0003	0.0092	0.0498	0.3590	0.7140
a_1	0.0615	0.0390	0.0458	0.1024	0.1958	0.2764
a_2	0.0002	0.0015	0.0026	0.0012	0.0004	0.0004
a_3	0.0002	0.0246	0.1620	0.2578	0.5381	0.7235
a_4	0.3600	0.2856	0.1564	0.0724	0.0175	0.0120
a_5	0.0075	0.0633	0.0886	0.1467	0.3286	0.4891
a_6	0.0688	0.5959	0.7128	0.3530	0.0524	0.0275
a_7	0.7126	0.2519	0.1593	0.2626	0.3172	0.4086
a_8	0.0988	0.6190	0.4059	0.2834	0.0825	0.0666

Le comportement du modèle statistique pour le MBisoB est très similaire à celui du TisoV, mais les différences sont que la réaction de l'ester mixte atteint des conversions élevées en moins de temps, tant d'un volume molaire plus faible de l'acide en tant que la matière première utilisée a déjà un groupe ester. Au début de la réaction, le phénomène dominant est la cinétique et à la fin c'est la thermodynamique. Comme le système s'approche de l'équilibre, le changement de la température n'affecte pas significativement la vitesse de réaction, de sorte pour modifier l'équilibre on devrait effectuer une modification avec un effet physique des concentrations des réactifs et des produits, ce qui est obtenu en réduisant la pression (vide) ou avec l'excès d'acide mais entre les deux l'excès a un effet plus important.

5.3 Identification paramétrique

5.3.1 Méthodologie

Pour l'identification paramétrique, on a utilisé un algorithme évolutionnaire sur MatLab¹, avec les caractéristiques suivantes :

- Nombre d'individus égal à quarante fois le nombre de paramètres.
- Nombre de survivants : 10% des individus.
- Nombre de mutants : 5% des individus.
- Pour la détermination des paramètres, le critère d'arrêt a été le nombre de générations (sept). Pour la détermination des intervalles de confiance, le critère d'arrêt a été la conformité du critère statistique présentée dans l'équation 1.12.
- Chaque calcul a été effectué trois fois, en notant que dans les trois cas, les résultats pour chaque intervalle de confiance ou chaque paramètre doivent être proches de la même valeur.

1. Mathworks (Natick, Etats-Unis)

Le modèle d'erreur pour l'identification des paramètres est additif pour la teneur en acide dans le réacteur et dans le piège, et multiplicatif pour la masse dans le piège, avec un ordre 2. On a utilisé la méthode de d-optimalité pour la sélection des expériences pour l'identification et validation ; les résultats sont :

- Pour l'identification de paramètres : expériences 5,6,7,8,9,11,15,16,17,18.
- Pour la validation : expériences 10,12,13,14.
- Pour calculer le modèle d'erreur et pour le test de validation/réplication, les expériences 1,2,3,4.

5.3.2 Identification paramétrique pour le modèle de production de TisoV

Avec 60 mesures de la teneur en acide dans le réacteur CA_{Rexp} , 42 mesures de teneur en acide dans le piège CA_{Pexp} , 42 mesures de la masse accumulée dans le piège m_{Pexp} , et le modèle d'erreur de mesure, la fonction de vraisemblance f appliquée à l'identification des paramètres est présentée dans l'équation 5.55 :

$$f = 60 \log \sum_{i=1}^{10} (TA_{Rexp\ i} - TA_{Rmod\ i})^2 + \quad (5.55)$$

$$42 \log \sum_{i=1}^{10} (TA_{Pexp\ i} - TA_{Pmod\ i})^2 +$$

$$42 \log \sum_{i=1}^{10} \left(\frac{(m_{Texp\ i} - m_{Tmod\ i})^2}{|m_{Pmod\ i}|^2} \right) + 2 \log \left(\sum_{i=1}^{10} m_{Pmod\ i} \right)$$

Le résultat de l'identification de paramètres pour le TisoV sont présentés dans le tableau 5.6. Les graphiques des individus obtenus dans l'optimisation de l'intervalle de confiance (Annexe B montrent que le modèle est fortement non-linéaire.

Les énergies d'activation Ea_i et les constantes de vitesse k_i sont de l'ordre de grandeur de celles présentés dans d'autres études sur les esters de glycérol [76, 77, 78]. Les réactions pour obtenir le monoester et le diester sont endothermiques ($Ea_i \geq Ea_{inv}$) et sont favorisées lorsque la température augmente. La réaction pour obtenir le triester est exothermique.

Validation du modèle

Les données d'analyse de variance (test de Fisher-Snedecor) sont présentés dans les tableaux 5.7, 5.8 et 5.9, et les résultats du test t -student sont présentés dans la figure 5.2.

Il y a deux résultats en dehors des intervalles, la *masse dans le piège* pour validation/identification et la *teneur d'acide dans la piège* pour réplication/identification, mais le modèle reproduit correctement la teneur d'acide dans le réacteur qui est la variable qui affecte plus la modélisation de la conversion et des concentrations. D'autre part, les résultats du test t -student (Figure 5.2) sont satisfaisants. Quelques résultats graphiques du modèle peuvent être vus dans l'annexe B, et la comparaison entre les conversions calculées avec le modèle et la conversion calculée à partir des données expérimentales et présentées dans la figure 5.3. Le contenu en diester est proche de zéro sur toute la période de réaction, c'est-à-dire que les paramètres trouvés conduisent à une prédiction dans laquelle le diester est un intermédiaire qui est produit est consommé immédiatement.

Table 5.6. Intervalles de confiance et paramètres optimaux pour le modèle de production de TisoV

Paramètre	Minimum	Maximum	Optimum
$k0_1 \frac{m^6}{kmol^2.s}$	46219	55410	47193
$k0_{inv1} \frac{m^6}{kmol^2.s}$	46735	53452	50125
$k0_2 \frac{m^6}{kmol^2.s}$	56146	77408	71687
$k0_{inv2} \frac{m^6}{kmol^2.s}$	54002	64514	59324
$k0_3 \frac{m^6}{kmol^2.s}$	36684	42717	42032
$k0_{inv3} \frac{m^6}{kmol^2.s}$	55139	57207	56440
$Ea_1 \frac{kJ}{kmol}$	43099	43847	43769
$Ea_{inv1} \frac{kJ}{kmol}$	23645	25731	23945
$Ea_2 \frac{kJ}{kmol}$	51513	53121	51915
$Ea_{inv2} \frac{kJ}{kmol}$	44854	46968	45604
$Ea_3 \frac{kJ}{kmol}$	26128	27615	27296
$Ea_{inv3} \frac{kJ}{kmol}$	44736	49999	49006
$a1_{acido}$	1.13×10^{-4}	1.29×10^{-4}	1.18×10^{-4}
$a2_{acido}$	6.59	6.77	6.60
$a1_{agua}$	3.46×10^{-4}	4.04×10^{-4}	3.65×10^{-4}
$a2_{agua}$	0.24	0.33	0.29

Table 5.7. Variances et degrés de liberté dans la détermination des paramètres du modèle de production de TisoV

Degrés de liberté de tout le modèle = 126						
Mesure expérimental	V_{UBj}	GL_{ident}	V_{Rj}	$GL_{réplique}$	V_{Valj}	$GL_{validation}$
$TA_{réacteur}$	10413	53	16453	23	4876	24
$TA_{piège}$	73979	37	6035	23	55732	24
$masse_{piège}$	1.68×10^{-3}	37	1.57×10^{-3}	23	3.91×10^{-4}	24

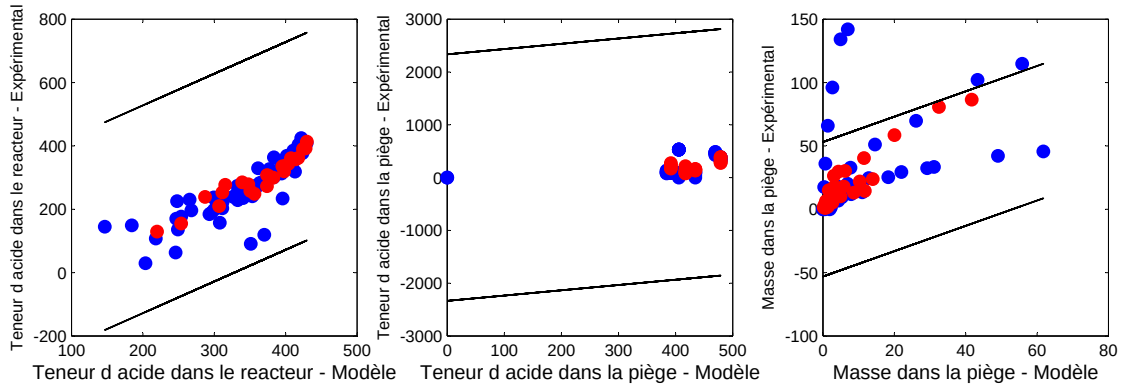
Table 5.8. Analyse de variance, test de validation/identification, pour le TisoV

$\beta = 0.975$	$\frac{1}{F_{\beta}(GL_{ident}, GL_{validation})}$	$\frac{V_{Vj}}{V_{Ij}}$	$F_{\beta}(GL_{validation}, GL_{ident})$
Teneur en acide dans le réacteur	0.476	0.478	1.919
Teneur en acide dans le piège	0.462	0.753	2.048
Masse dans le piège	0.462	0.232	2.048

Ce modèle peut être utilisé pour prédire les changements dans les compositions et pour déterminer la quantité de vapeur produite et que doit être condensée et recueillie dans le processus de production du plastifiant TisoV. Aussi, le modèle peut identifier la région où il faut changer le mode de fonctionnement du réacteur, vaporisation ouvert à reflux total, comme le montre la figure 5.4.

Table 5.9. Analyse de variance, test de Réplication/Identification, pour le TisoV

$\beta = 0.975$	$\frac{1}{F_{\beta}(GL_{ident}, GL_{réplique})}$	$\frac{V_{Vj}}{V_{Ij}}$	$F_{\beta}(GL_{réplique}, GL_{ident})$
Teneur en acide dans le réacteur	0.469	1.580	1.933
Teneur en acide dans le piège	0.455	0.082	2.061
Masse dans le piège	0.455	0.934	2.061



• tests d'identification, • tests de validation.

Figure 5.2. Test de t -Student pour le modèle de production de TisoV

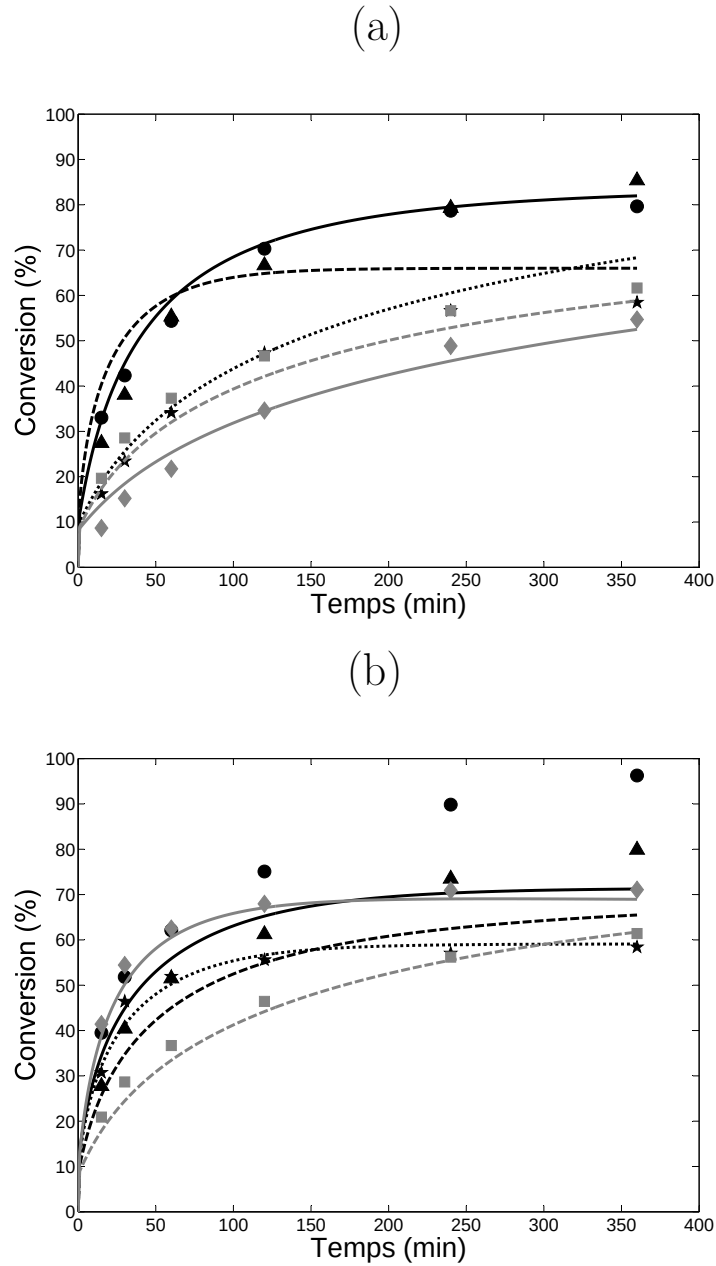
5.3.3 Identification paramétrique du modèle de production MBi-soB

Le modèle d'erreur et les blocs sélectionnés pour l'identification, la validation et la réplication sont les mêmes que pour le TisoV. Les données pour les expériences d'identification comprennent 60 données pour la teneur en acide dans le réacteur, 24 données pour la teneur en acide dans le piège et 24 données pour la masse cumulée dans le piège, de sorte que la fonction de vraisemblance à appliquer pour l'identification des paramètres est présentée dans l'équation 5.56.

$$\begin{aligned}
 f = & 60 \log \sum_{i=1}^{10} (TA_{Rexp\ i} - TA_{Rmod\ i})^2 + \\
 & 24 \log \sum_{i=1}^{10} (TA_{pexp\ i} - TA_{pmod\ i})^2 + \\
 & 24 \log \sum_{i=1}^{10} \left(\frac{(m_{Texp\ i} - m_{Tmod\ i})^2}{|m_{Tmod\ i}|^2} \right) + 2 \log \left(\sum_{i=1}^{10} m_{Tmod\ i} \right)
 \end{aligned} \tag{5.56}$$

Comme dans le cas du TisoV, le modèle de la MBi-soB est capable de différencier les cas avec vaporisation ouverte des cas avec reflux total. Le résultat de l'identification des paramètres pour MBi-soB sont présentés dans le tableau 5.10.

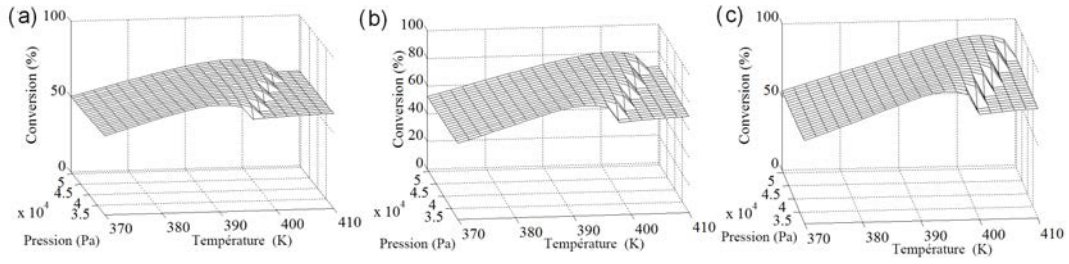
Les énergies d'activation qui ont été obtenues pour les réactions de diester et triester sont de l'ordre de grandeur de celles obtenues pour le TisoV, cependant, les énergies d'activation



(a) 373 K, 30.6 kPa y 60% expérimental (★) et simulé (···); 388 K, 23.6 kPa y 40% (● et —);
 413 K, 40.7 Pa, 40% et reflux total (▲ et - -); 373 K, 50.9 kPa y 20% (■ et - -);
 362 K, 40.7 kPa et 40% (◆ et —)
 (b) 403 K, 30.6 kPa, 20% et reflux total (★ et ···); 403 K, 30.6 kPa, 60% et reflux total (● et —);
 388 K, 40.7 Pa et 6.3% (▲ et - -); 373 K, 30.6 kPa et 20% (■ et - -);
 403 K, 50.9 kPa et 20% (◆ et —)

Figure 5.3. Comparaison des valeurs expérimentales et simulées pour la conversion de TisoV

des réactions inverses ont des valeurs élevées, alors les deux réactions (équations 5.36 et 5.37) sont exothermiques et sont favorisées à basses températures.



(a) excès de 20% , (b) excès de 40% , (c) excès de 60% .

Figure 5.4. Surfaces de réponse obtenues avec le modèle de production de TisoV, après six heures de réaction

Table 5.10. Intervalles de confiance et paramètres optimaux pour le modèle de production de MBisoB

Paramètre	Minimum	Maximum	Optimum
$k_{01} \frac{m^6}{kmol^2.s}$	3663951	4918860	3967976
$k_{0inv1} \frac{m^6}{kmol^2.s}$	21408	32289	32289
$k_{02} \frac{m^6}{kmol^2.s}$	16276	20863	17263
$k_{0inv2} \frac{m^6}{kmol^2.s}$	37647	41879	40748
$Ea_1 \frac{kJ}{kmol}$	62926	63788	63096
$Ea_{inv1} \frac{kJ}{kmol}$	263154	401424	316812
$Ea_2 \frac{kJ}{kmol}$	62644	63723	62971
$Ea_{inv2} \frac{kJ}{kmol}$	510507	729058	567458
a_{1acido}	3.44×10^{-2}	4.86×10^{-2}	3.87×10^{-2}
a_{2acido}	3.18	3.71	3.49
a_{1agua}	0.13	0.19	0.15
a_{2agua}	0.11	0.16	0.13

Validation du modèle

Les valeurs de l'analyse de variance (test de Fisher-Snedecor) sont présentées dans les tableaux 5.11, 5.12 et 5.13, et les résultats du test *t*-student sont présentés dans la figure 5.5.

Table 5.11. Variances et degrés de liberté dans la détermination des paramètres du modèle de production de MBisoB

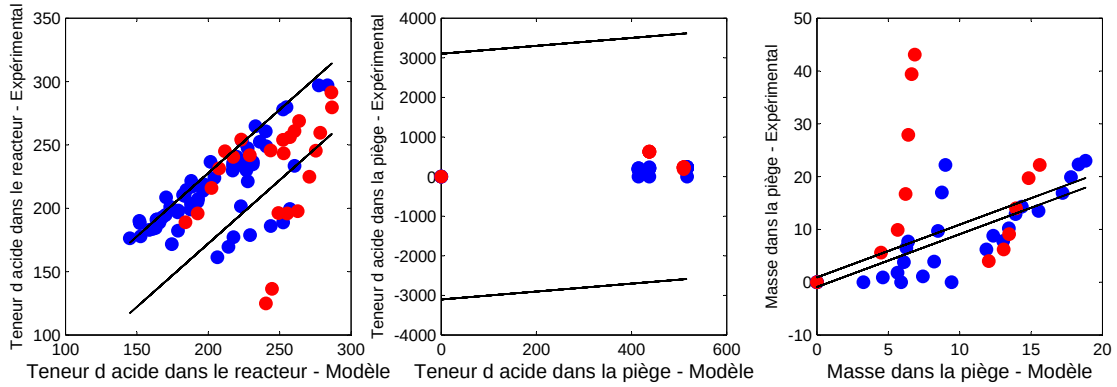
Degrés de liberté de tout le modèle = 90						
Mesure expérimental	V_{UBj}	GL_{ident}	V_{Rj}	$GL_{réplique}$	V_{Valj}	$GL_{validation}$
$TA_{réacteur}$	924.48	52	19.46	23	1759.9	24
$TA_{piège}$	105706.19	21	0	23	55264.48	24
$masse_{piège}$	3.57×10^{-5}	21	0	23	2.31×10^{-5}	24

Table 5.12. Analyse de variance, test de validation/identification, pour le MBisoB

$\beta = 0.975$	$\frac{1}{F_{\beta}(GL_{ident}, GL_{validation})}$	$\frac{V_{Vj}}{V_{Ij}}$	$F_{\beta}(GL_{validation}, GL_{ident})$
Teneur en acide dans le réacteur	0.476	1.902	1.921
Teneur en acide dans le piège	0.433	0.523	2.368
Masse dans le piège	0.433	6.480	2.368

Table 5.13. Analyse de variance, test de Réplication/Identification, pour le MBisoB

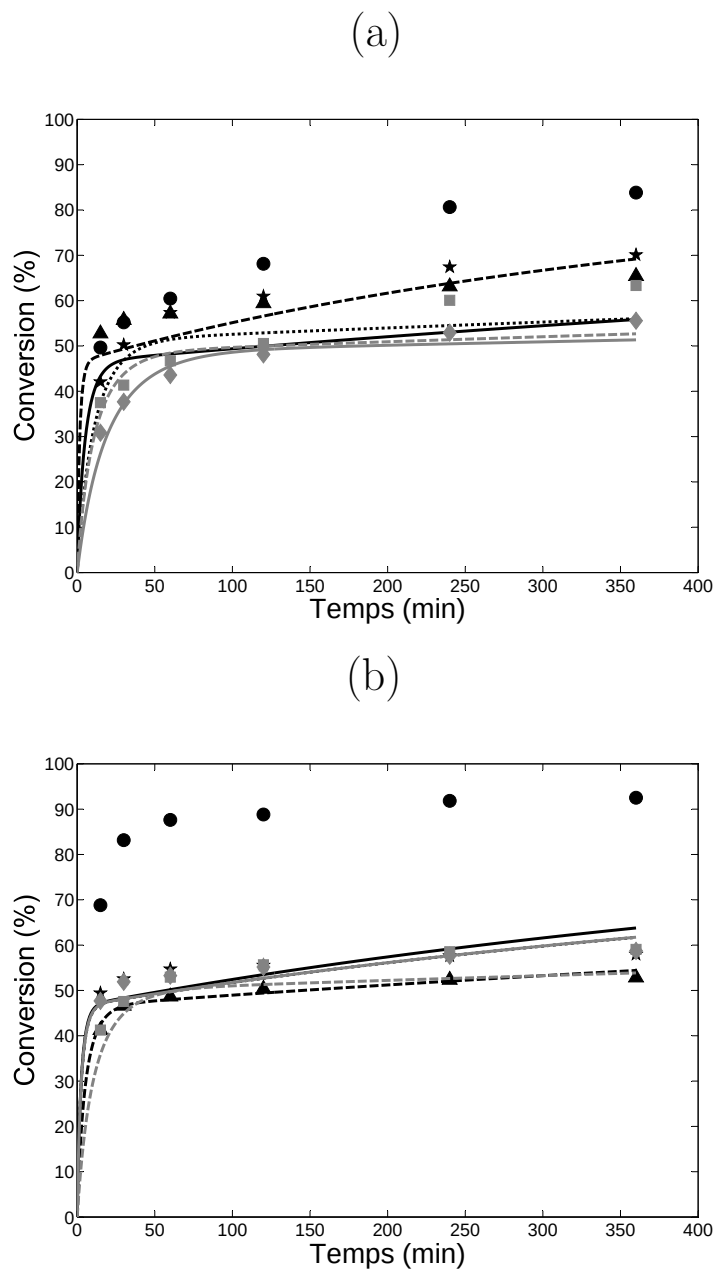
$\beta = 0.975$	$\frac{1}{F_{\beta}(GL_{ident}, GL_{réplique})}$	$\frac{V_{Rj}}{V_{Ij}}$	$F_{\beta}(GL_{réplique}, GL_{ident})$
Teneur en acide dans le réacteur	0.469	0.021	1.935
Teneur en acide dans le piège	0.427	NA	2.380
Masse dans le piège	0.427	NA	2.380



• tests d'identification, • tests de validation.

Figure 5.5. Test de t -Student pour le modèle de production de MBisoB

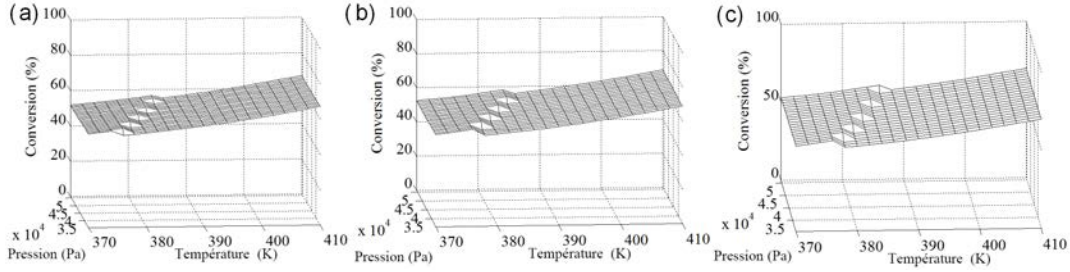
Le test de validation/réplication présente pour la variable *masse dans le piège* une valeur au-dessus de l'intervalle acceptable. Dans ce cas, la variance de l'identification est très faible, les résultats du test t -student montrent que le modèle est très irrégulier pour la prédiction de cette variable. Quelques graphiques pour les résultats du modèle peuvent être vus dans l'annexe B, et la comparaison entre la conversion calculée avec le modèle et la conversion calculée à partir des données expérimentales est présentée dans la figure 5.6. Le modèle reproduit correctement le changement rapide dans la première partie de la réaction.



(a) 373 K, 30.6 kPa et 68.5% expérimental (★) et simulé(⋯); 388 K, 23.6 kPa, 47.4% et reflux total (● et —); 413 K, 40.7 Pa, 47.4% et reflux total(▲ et —);
 373 K, 50.9 kPa et 26.3% (■ et —); 362 K, 40.7 kPa et 47.4% (◆ et —)
 (b) 403 K, 30.6 kPa, 26.3% et reflux total (★ et ⋯); 403 K, 30.6 kPa, 68.5% et reflux total (● et —);
 388 K, 40.7 kPa, 11.9% et reflux total (▲ et —);
 373 K, 30.6 kPa et 26.3% (■ et —); 403 K, 50.9 kPa, 26.3% et reflux total (◆ et —)

Figure 5.6. Comparaison des valeurs expérimentales et simulées pour la conversion de MBisoB

Les surfaces de réponse présentées dans la figure 5.7 montrent la zone de changement d'opération de vaporisation ouverte à reflux total.



(a) excès de 26.3% , (b) excès de 47.4% , (c) excès de 68.5% .

Figure 5.7. Surfaces de réponse obtenues avec le modèle de production de MBisoB, après six heures de réaction

5.4 Optimisation et aide à la décision

Pour l'optimisation, il y a quatre critères qui influent sur le coût du processus et qui sont contradictoires, deux devraient être maximisés, la pression et la conversion, et deux doivent être minimisés simultanément, l'excès d'acide et la température. L'optimisation peut être effectuée selon deux approches : l'une prenant en compte non seulement la réaction, mais aussi le coût du processus, et autre qui se concentre principalement sur la productivité de la réaction. Puis, deux fonctions ont été construites pour l'optimisation, une pour chaque approche.

Dans une première étape, les régions de Pareto ont été construites en utilisant les équations 5.57 à 5.60, qui permet la maximisation de tous les critères en utilisant une normalisation où le minimum min et maximum max sont les intervalles utilisées pour le plan d'expériences. Pour obtenir ces régions, un algorithme évolutionnaire similaire à celle utilisée dans l'étape d'identification paramétrique a été utilisé, en commençant avec une population aléatoire d'au moins 1000 individus dont les caractéristiques sont une valeur de température, de pression, d'excès et de conversion. Le test s'arrête quand 90% de la population est constituée par des individus dominants.

$$f_{Conversion} = conversion \quad (5.57)$$

$$f_{Température} = \frac{T_{max} - T}{T_{max} - T_{min}} \quad (5.58)$$

$$f_{Pression} = \frac{P - P_{min}}{P_{max} - P_{min}} \quad (5.59)$$

$$f_{Excès} = \frac{E_{max} - E}{E_{max} - E_{min}} \quad (5.60)$$

5.4.1 Optimisation multi-critère

Les fronts et la zone de Pareto pour l'obtention de TisoV sont présentés dans la figure 5.8, et pour l'obtention de MBisoB dans la figure 5.9.

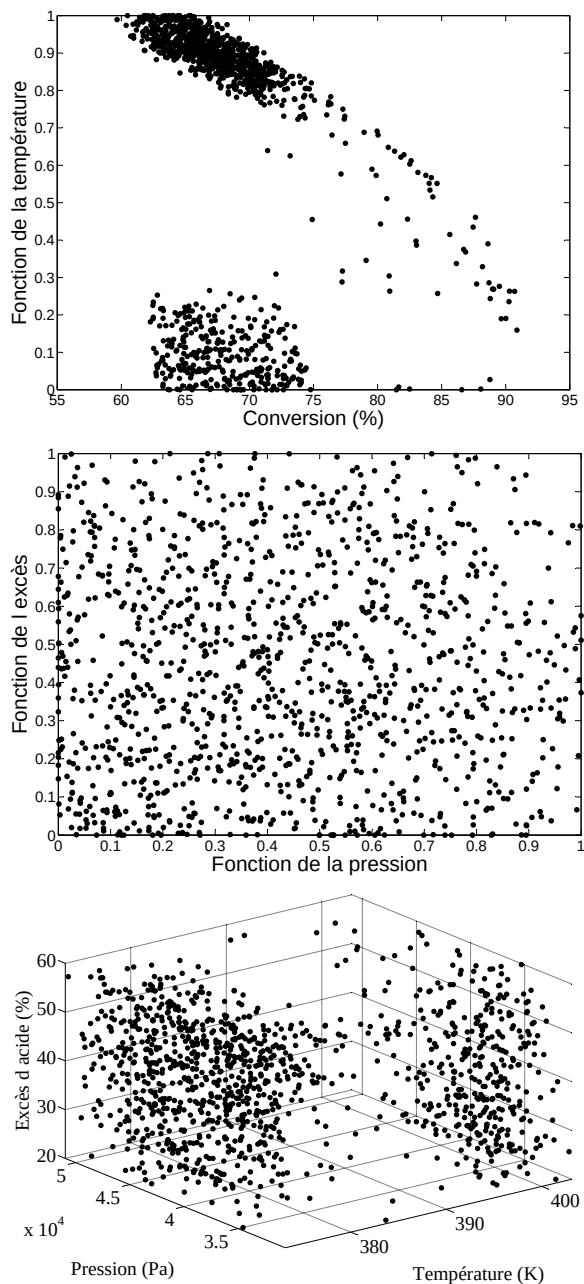


Figure 5.8. Fronts et zone de Pareto, obtenus par optimisation multicritères de la production de TisoV

5.4.2 Aide à la décision

Les résultats de l'optimisation montrent une grande dispersion des alternatives, donc il est nécessaire d'appliquer une méthode de prise de décision qui contient les préférences d'un décideur, pour établir les meilleures régions pour la production des esters. Le domaine de Pareto a été classé en utilisant deux fonctions de classification, construites avec la méthode Macbeth. La méthodologie utilisée pour la construction des fonctions a été

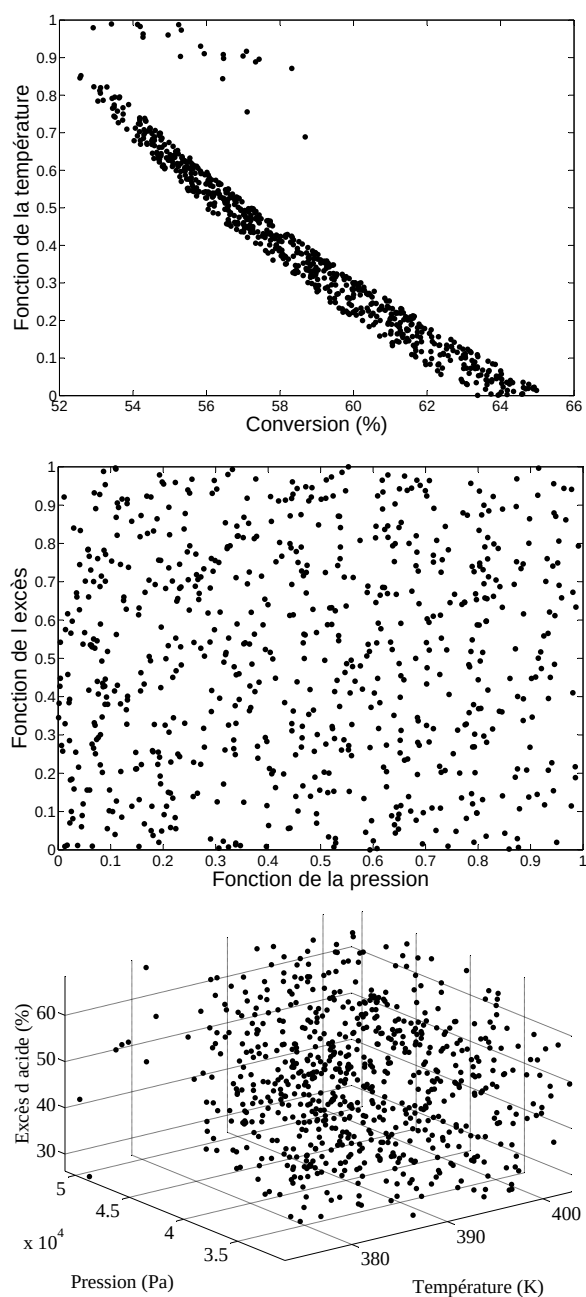


Figure 5.9. Fronts et zone de Pareto, obtenus par optimisation multicritères de la production de MBisoB

la même que celle présentée dans le chapitre 2. On a demandé à un groupe d'experts² les données pour calculer les poids de pondération présentés dans le tableau 5.14, et la classification des critères selon la catégorie de classement (0-1) figurant dans le tableau 5.15. Le classement obtenu est présenté dans la figure 5.10.

La préférence des experts montre une grande importance pour les conversions élevées et

2. Département de Recherche et Développement de Carboquímica - Colombie

Table 5.14. Poids des facteurs pour l'optimisation

Critère	Poids pour l'optimisation basé sur les coûts	Poids pour l'optimisation basé sur la productivité
Conversion	0.366	0.851
Excès	0.352	0.099
Température	0.212	0.028
Pression	0.070	0.022

Table 5.15. Catégories d'évaluation pour la construction des fonctions de préférence en utilisant la méthode Macbeth, pour l'aide à la décision.

Catégorie d'évaluation	Évaluation
Très bon	0.8 a 1.0
Bon	0.6 a 0.8
Acceptables	0.4 a 0.6
Mauvais	0.3 a 0.4
Inacceptable	0.0 a 0.3

pour les excès faibles. Avec les fonctions d'optimisation, on a calculé *l'utilité* de chaque individu du domaine de Pareto, la population a été triée par ordre décroissant *d'utilité*, et a été classée en divisant les résultats en quintiles.

Application pour l'obtention de TisoV

Le classement de *l'utilité* en fonction des résultats obtenus avec les deux fonctions d'optimisation est présenté dans les zones et fronts de Pareto dans la figure 5.11.

La comparaison entre les fronts de Pareto obtenus avec chacune des fonctions de *utilité*, pour la température, l'excès et la conversion, en éliminant la pression qui n'induit aucune préférence dans le classement, est présentée dans la figure 5.13. On peut voir qu'il y a trois régions d'haute *utilité* qui sont communs dans les deux cas. Alors ces trois régions sont les meilleures alternatives pour la phase de changement d'échelle du processus.

Application pour l'obtention de MBisoB

Le classement de *l'utilité* en fonction des résultats obtenus avec les deux fonctions d'optimisation, est présentée dans les zones et fronts de Pareto dans la figure 5.14.

Le changement dans les régions de haute préférence en fonction du temps est illustré dans la figure 5.15.

Les fronts de la fonction de l'excès ne montrent pas une préférence de la pression. Alors en répétant l'opération de construction des fronts de Pareto sans la pression et en comparant les résultats, les résultats (figure 5.16) montrent qu'il existe une région commune pour les deux approches d'aide à la décision. C'est dans cette région que devrait commencer l'étude de changement d'échelle pour produire le MBisoB.

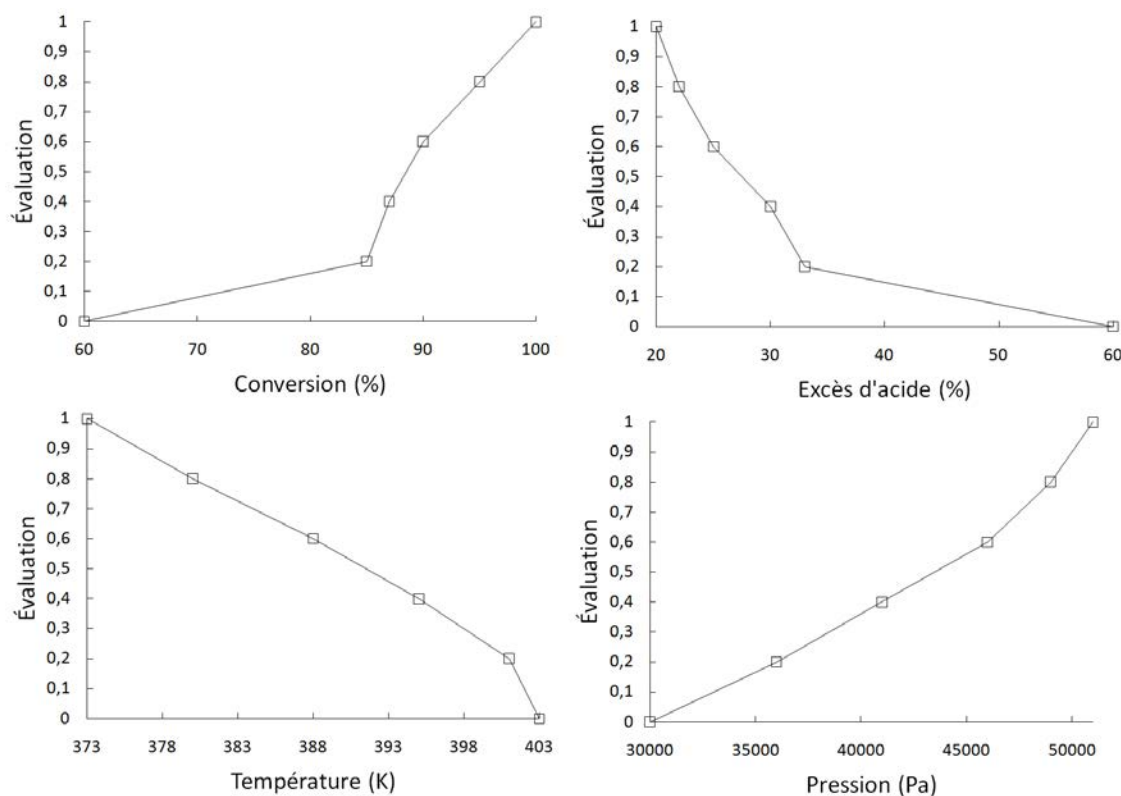


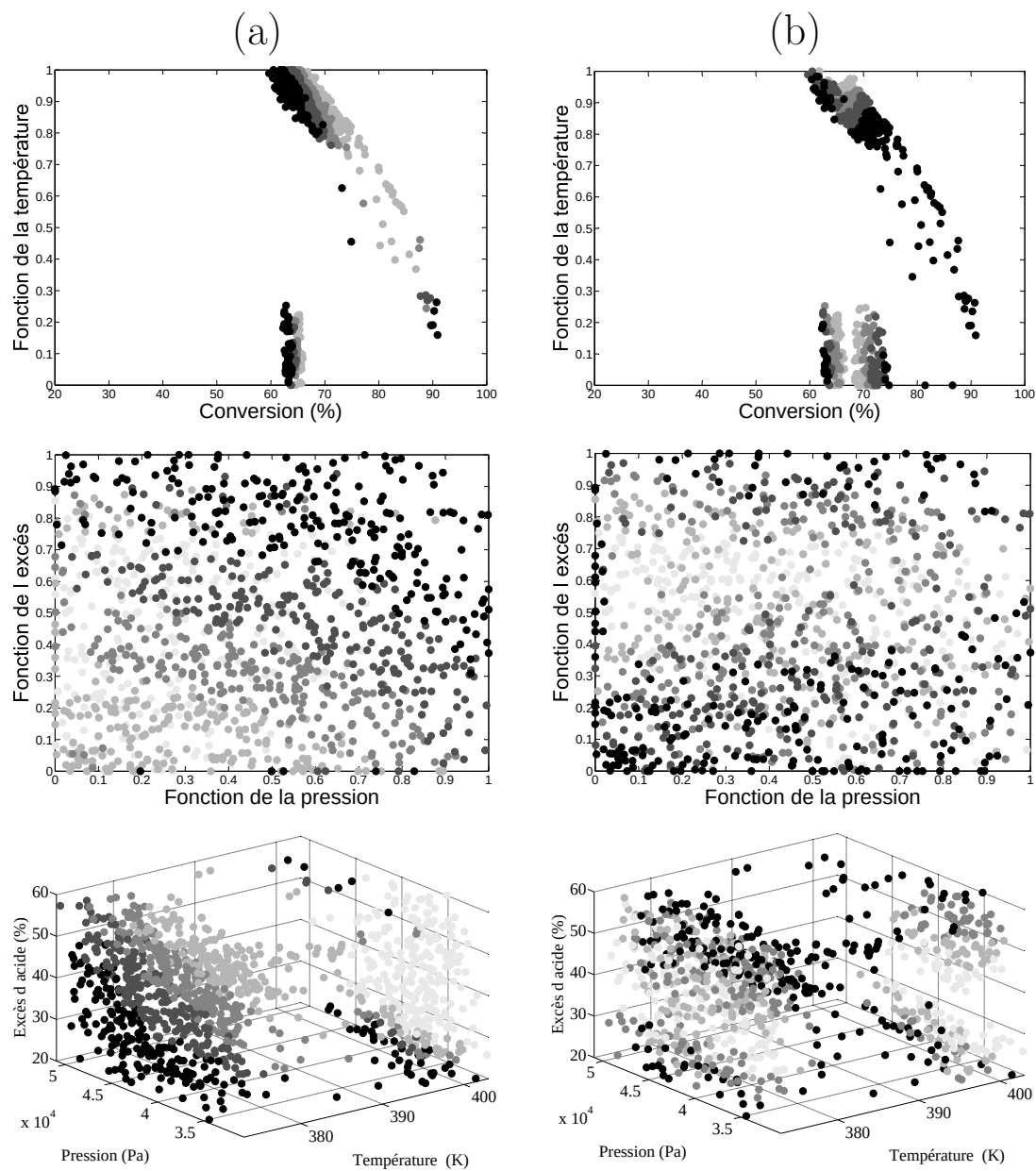
Figure 5.10. Evaluation de la performance par intervalles pour les quatre critères d'optimisation établie par les experts, pour la production d'esters de glycérol

5.5 Conclusions

L'analyse statistique montre un comportement similaire pour les deux esters, alors on peut faire une généralisation pour la production d'esters de glycérol à partir d'acides à chaîne courte :

Au début de la réaction, la température est la force motrice du processus, en influençant la cinétique de la réaction. Puis, à un point intermédiaire de la réaction, les concentrations s'approchent de l'équilibre, la pression devient important en modifiant les concentrations dans le réacteur par la sortie de l'eau produite. Plus tard, la vaporisation a un effet négatif car elle supprime également l'acide. Si trop d'acide est éliminé par évaporation, il est nécessaire de maintenir une concentration suffisante pour favoriser la progression, et ceci est obtenu avec un fort excès.

Les deux modèles sont similaires et bien qu'on ait travaillé avec des esters de différents types et à partir de différents acides, les résultats sont similaires et ils offrent une bonne représentation du phénomène ; on peut donc conclure que ce type de modélisation peut être utilisé pour d'autres esters de glycérol, simples ou mixtes. On a utilisé l'optimisation multi-objectif avec l'analyse multi-critères sur les modèles. Les valeurs auxquelles il est recommandé de commencer le processus de changement d'échelle sont présentées dans le tableau 5.16.



20% meilleures alternatives (●), suivant 20% (●), suivant 20% (●), suivant 20% (●),
20% final (●)

Figure 5.11. Fronts et zones de Pareto classés par intervalles de 20%, avec la fonction de coût (a) et avec la fonction de productivité (b), pour la production de TisoV

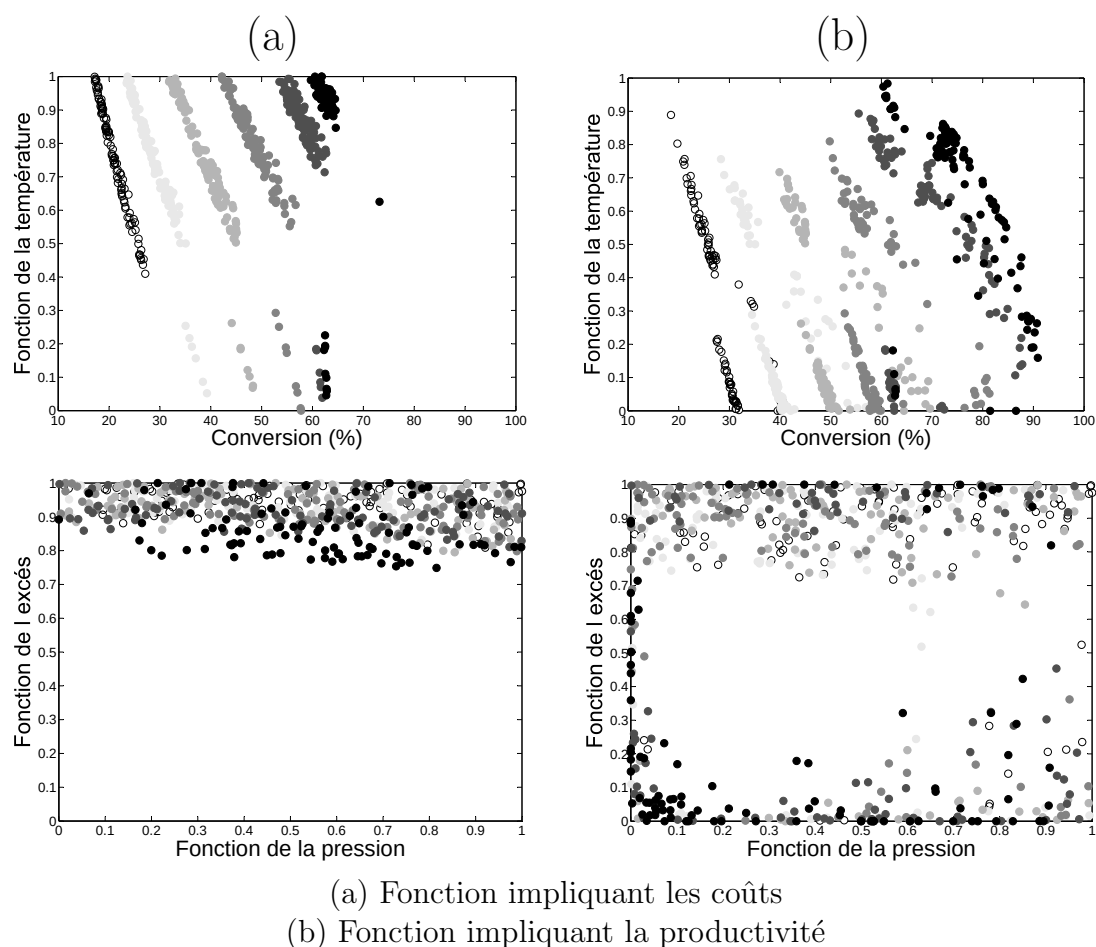
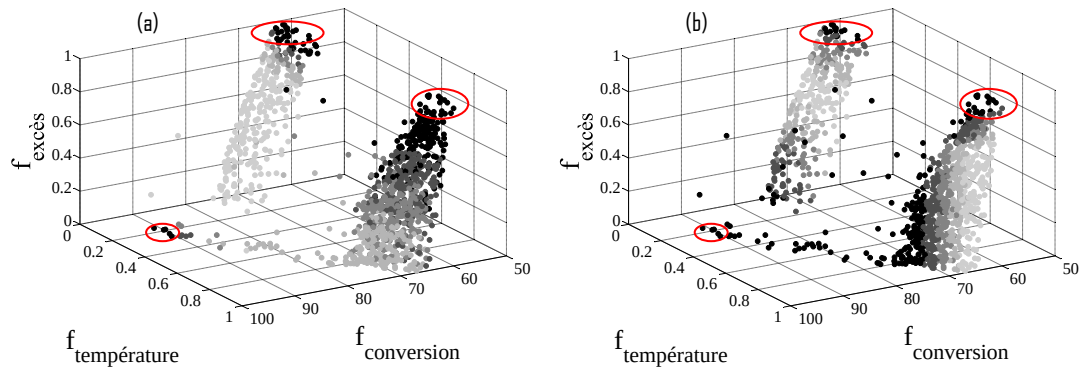


Figure 5.12. Evolution dans le temps des résultats optimaux dans les fronts de Pareto de température-conversion et excès-pression, pour les deux fonctions d'aide à la décision dans la production de TisoV

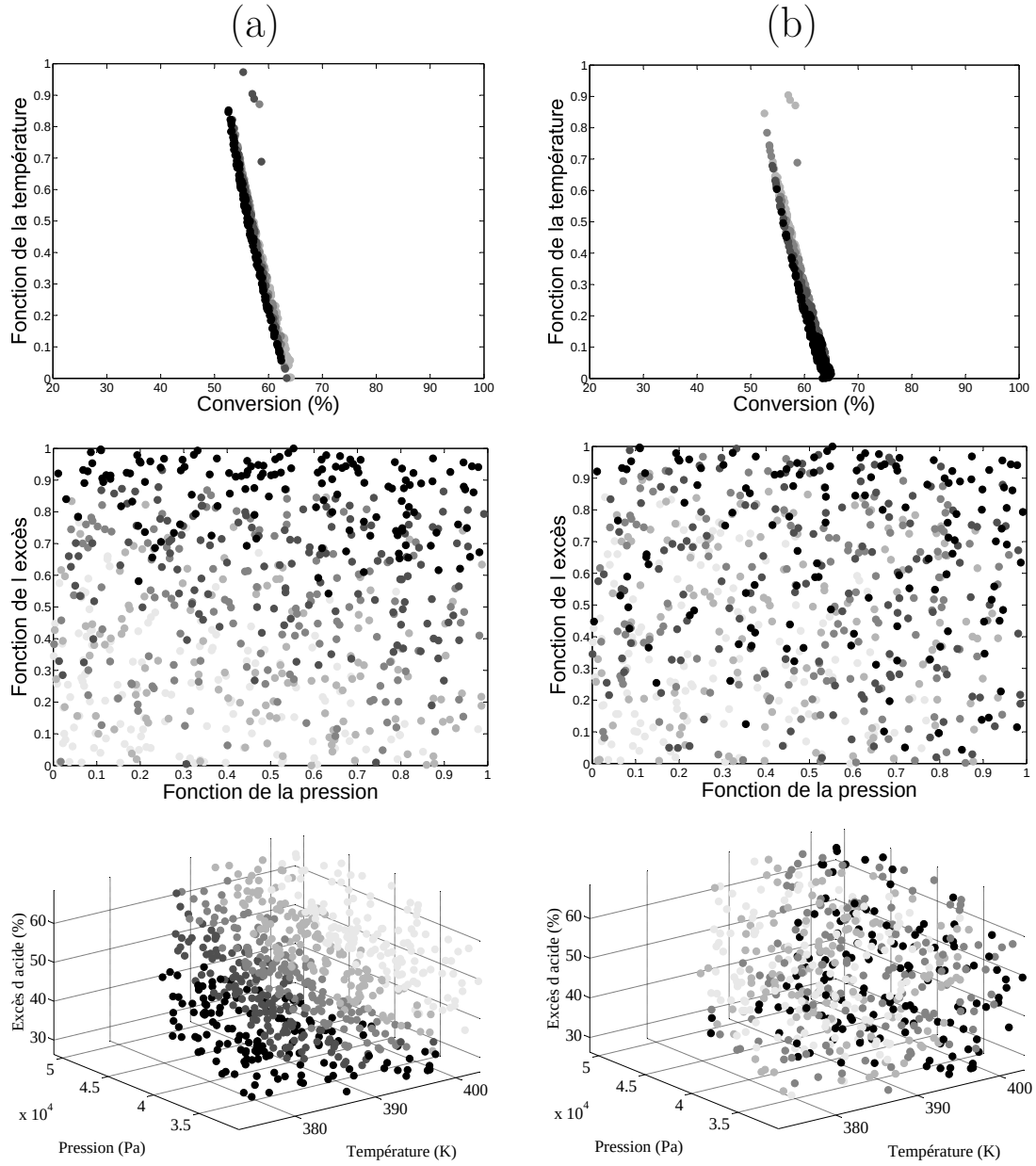
Table 5.16. Intervalles suggérés pour la production de TisoV et de MBisoB.

	Température (K)	Pression (kPa)	Excès d'acide (%)	Conversion (%) à 6 heures de réaction	Condition
TisoV	397-398	41-47	60	90-91	Vaporisation avec collection
MBisoB	399-401	32-35	26.5-28	62-63	Reflux total



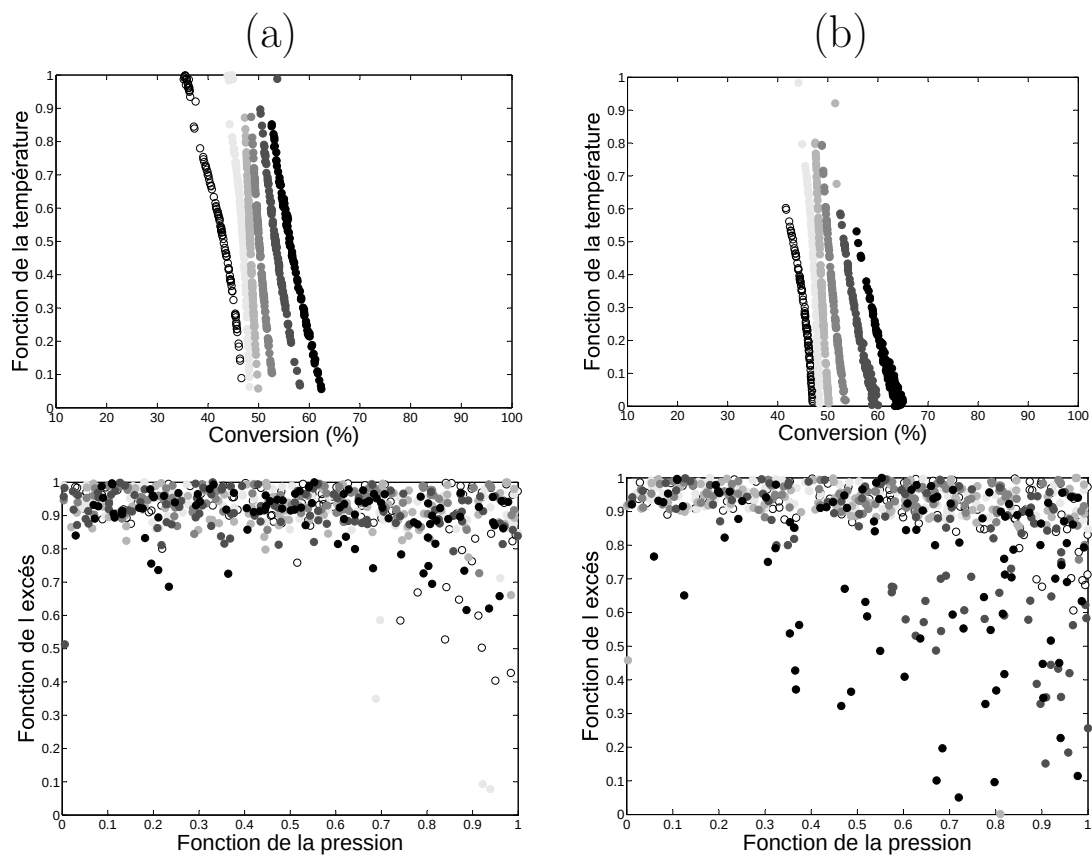
20% meilleures alternatives (●), suivant 20% (●), suivant 20% (●), suivant 20% (●),
20% final (●)

Figure 5.13. Fronts de Pareto classés par intervalles de 20%, avec la fonction de coût (a) et avec la fonction de productivité (b), pour la production de TisoV - meilleures alternatives



20% meilleures alternatives (●), suivant 20% (●), suivant 20% (●), suivant 20% (●),
20% final (●)

Figure 5.14. Fronts et zones de Pareto classées par intervalles de 20%, avec la fonction de coût (a) et avec la fonction de productivité (b), pour la production de MBisoB

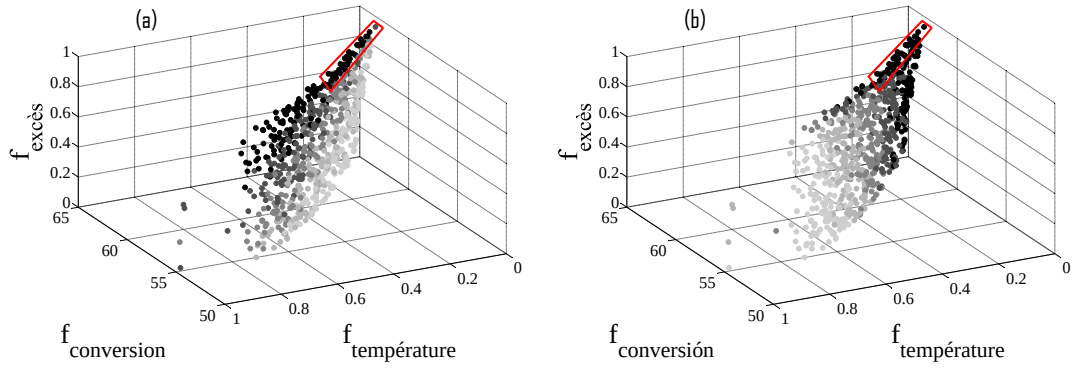


(a) Fonction impliquant les coûts

(b) Fonction impliquant la productivité

Temps : 15 (○), 30 (●), 60 (●), 120 (●), 240 (●) y 360 (●) minutes

Figure 5.15. Evolution dans le temps des résultats optimaux dans les fronts de Pareto de température-conversion et excès-pressure, pour les deux fonctions d'aide à la décision dans la production de MBisoB



20% meilleures alternatives (●), suivant 20% (●), suivant 20% (●), suivant 20% (●),
20% final (●)

Figure 5.16. Fronts de Pareto classés par intervalles de 20%, avec la fonction de coût (a) et avec la fonction de productivité (b), pour la production de MBisoB - meilleures alternatives

Chapitre 6

Conclusions

Le but de cette étude était de fournir une alternative à l'utilisation de la glycérine et une nouvelle option de plastifiants d'origine biologique pour le PVC. Nous avons appliqué une méthodologie pour la conception de produits qui peut être utilisée pour d'autres esters de glycérol, et peut être généralisée à d'autres types d'esters, pour évaluer la plastification du PVC.

L'étude de ces nouveaux plastifiants doit commencer par une évaluation de la plastification en utilisant la simulation moléculaire présentée dans le chapitre 3, et si le résultat est acceptable, les esters doivent être produits au laboratoire ainsi que les films avec le PVC, suivant les directives présentées dans le chapitre 2. Avec la mesure de la performance des films, on peut appliquer le modèle construit avec la méthode de Macbeth pour voir l'application éventuelle du plastifiant dans les articles médicaux, ou appliquer les règles de décision obtenues avec la méthode des Rough sets pour évaluer l'utilisation dans des applications à usage général. En cas d'accord avec l'évaluation, le plastifiant a une application potentielle, il est possible d'utiliser le type de modélisation présenté dans le chapitre 5 et d'appliquer les fonctions d'optimisation obtenues pour trouver les conditions dans lesquelles l'étude de changement d'échelle pour la production du plastifiant doit commencer.

En plus de la méthodologie proposée ci-dessus, le travail montre que les esters de glycérol ont les caractéristiques nécessaires pour être utilisés comme plastifiants pour le PVC, du point de vue moléculaire et de la performance, avec la perspective d'applications commerciales.

La prédiction de la capacité plastifiante des esters du glycérol à travers la simulation moléculaire d'interactions binaires en utilisant la méthode semi-empirique PM6 est possible. Si la substance satisfait aux conditions d'être dans les zones hautement probables du critère ΔG_i^* ou ΔH_i^* ou ΔS_i^* , et en plus s'il est en dessous du DEHP pour le critère de ϵ_i^* , l'ester évalué sera plastifiant pour le PVC et il aura une performance acceptable pour des applications commerciales. En outre, si la substance est située dans les zones fortement probables pour le critère de ΔG_i^* , la performance sera proche de celle du DEHP. Ce calcul permettra de réduire le nombre d'expériences pour évaluer de nouveaux esters plastifiants pour le PVC.

Du point de vue de l'hypothèse, la production en laboratoire de douze esters du glycérol et leur évaluation comme plastifiants pour le PVC, permet de conclure :

- Neuf esters produits, TP, TB, TisoB, TisoV, MBP, MBB, MBisoB, MBisoV et MB2EH ont la capacité plastifiante pour le PVC, et la morphologie des films est homogène, ce qui indique que les groupes carbonyles des esters du glycérol sont capables de générer l'attraction nécessaire aux chaînes de polymère pour obtenir un mélange plastifié stable.
- Les chaînes aliphatiques et le groupe aromatique sont responsables de la production de volume libre et de la séparation des chaînes du PVC dans le mélange, ainsi que l'attraction des groupes carbonyle complète l'effet plastifiant.
- L'inclusion de la fonction aromatique dans la structure des esters du glycérol améliore la performance comme plastifiant, un fait mis en évidence par l'essai de dureté et les trois essais d'extraction utilisées.
- La résistance à la traction présentée par les esters mixtes par rapport à leurs esters simples est plus faible, ce qui prouve que l'amélioration des performances due à l'ajout de la fonction aromatique dans le plastifiant est due à la polarité du cycle, ce qui favorise l'attraction entre le plastifiant et les chaînes du PVC, offrant une plus grande compatibilité par rapport à l'ester simple, ce qui conduit à moins d'extraction dans la présence de solvants.
- L'inclusion de la fonction aromatique induit un changement significatif de la dureté, montrant une efficacité de plastification plus grande pour un ester mixte par rapport à l'ester simple correspondant, qui est expliquée par la théorie du volume libre.

En général, les esters du glycérol ont une perte de poids inférieure aux plastifiants commerciaux dans les essais d'extraction à l'huile végétale et en particulier les esters mixtes ont toujours de meilleures performances. Les résultats des tests de perte de poids dans l'extraction à l'eau savonneuse et la perte de poids dans des conditions humides, sont semblables. Ces extractions ne sont pas dues aux masses moléculaires relativement faibles des esters, mais à une incompatibilité des esters et à une forte volatilité, en particulier dans les esters simples, un facteur limitant leur utilisation comme plastifiants commerciaux.

Les trois modèles de sélection des plastifiants qui ont été construits comme outils d'aide à la décision présentent une image complète du produit, depuis la production jusqu'à la consommation finale, avec la vision du fabricant de plastifiants dans le modèle linéaire général, la vision du fabricant de films dans la méthode de Macbeth et la vision du consommateur dans la méthode de Rough sets.

L'usage des triesters comme alternatives commerciales viables dépend de l'application et du PHR nécessaires. Les résultats suggèrent que le TB peut remplacer le DEHP dans les applications jusqu'à 55 PHR et peut remplacer l'ATBC dans toutes les applications. Le TisoB et le TisoV peut prendre des segments de l'isobutyl-citrate, le MBisoB peut être un plastifiant à usage général, et le MBB et le MBisoV peut avoir des applications commerciales, mais avec des formulations utilisant une plus grande proportion de stabilisant thermique.

Les applications d'esters mixtes peuvent être comme des produits en contact avec des substances huileuses où le DEHP et les citrates ont une mauvaise performance et, puisque les résultats des benzoates MBB MBisoV et MBisoB peuvent être comparés à ceux obtenus pour le ATisoBC, ces nouveaux plastifiants peuvent être utilisés dans un large éventail d'applications où les citrates sont maintenant partie du marché. En outre, selon le classement obtenu par la méthode de Macbeth, les esters mixtes peuvent être utilisés dans des applications médicales. Plus précisément, nous suggérons les considérations

suivantes :

- Applications avec PHR proche à 40 : MBisoB, MBB et MBisoV.
- Applications avec PHR proche à 70 : MBisoB, MBB, MBisoV et MBP.
- Applications avec PHR proche à 100 : MBisoB, MBB et MBisoV.

Les modèles phénoménologiques construits peuvent tenir compte des conditions diverses de fonctionnement avec vaporisation ouverte ou des conditions de reflux total, ce qui permet de prédire le comportement complet du phénomène.

En utilisant le même ensemble d'équations présenté dans cette thèse et qui constitue le modèle de production, la modélisation à partir d'un plan d'expériences composite central isovariant avec identification paramétrique par la méthode du maximum de vraisemblance, et avec validation selon la méthode de Fisher-Snedecor et de *t*-student, peut être appliquée à d'autres esters du glycérol, simples ou mixtes.

Depuis le règlement qui a été fait pour comparer les fronts de Pareto qui ont été classés avec les fonctions obtenues avec la méthode Macbeth pour minimiser les coûts et maximiser la productivité, nous suggérons que l'étude d'un processus de mise à l'échelle commence à les conditions 124°C, 45kPa 60% d'excès d'acide à pour le TisoV et 127°C, 33 kPa et 27% de d'excès d'acide pour le MBisoB. Ces conditions peuvent produire environ 90% et 62% de conversion respectivement, après six heures de réaction.

Bibliographie

- [1] S. Shams Yazdani and R. Gonzalez. Anaerobic fermentation of glycerol : a path to economic viability for the biofuels industry. *Current Opinion in Biotechnology*, 18 :213–219, 2007.
- [2] Graff G. Glycerin glut sends prices plummeting. *Purchasing*, june 2006.
- [3] Ajith Abraham, Lakhmi C. Jain, and Robert Goldberg. *Evolutionary Multiobjective Optimization*. Springer, New York, 2005.
- [4] M. Hill. Chemical product engineering-the third paradigm. *Computers and Chemical Engineering*, 33(5) :947–953, 2009.
- [5] R. Costa, G.D. Moggridge, and P.M. Saraiva. Chemical product engineering : An emerging paradigm within chemical engineering. *AIChE Journal*, 52(6) :1976–1986, 2006.
- [6] J.-C. Charpentier. Among the trends for a modern chemical engineering, the third paradigm : The time and length multiscale approach as an efficient tool for process intensification and product design and engineering. *Chemical Engineering Research and Design*, 88(3) :248–254, 2010.
- [7] M.A. Dasari. *Catalytic conversion of glycerol and sugar to value-added products*. PhD thesis, University of Missouri-Columbia, 2006.
- [8] A.M. Saillenfait and A. Laudet-Hesbert. Phthalates [phtalates]. *[EMC] - Toxicologie-Pathologie*, 2(1) :1–13, 2005.
- [9] A.M. Saillenfait and A. Laudet-Hesbert. Phthalates ([ii]) [phtalates ([ii])]. *[EMC] - Toxicologie-Pathologie*, 2(4) :137–150, 2005.
- [10] C.A. Staples, D.R. Peterson, T.F. Parkerton, and W.J. Adams. The environmental fate of phthalate esters : A literature review. *Chemosphere*, 35(4) :667–749, 1997.
- [11] M. Rahman and C.S. Brazel. The plasticizer market : An assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 29(12) :1223–1248, 2004.
- [12] P.H. Daniels. A brief overview of theories of [pvc] plasticization and methods used to evaluate [pvc]-plasticizer interaction. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 15(4) :219–223, 2009.
- [13] P. Marker. *World outlook for natural glycerin*. ICON group international, 2009.
- [14] Geroge Wypych. *The handbook of plasticizers*. Chem. Tec. publ., Toronto, 2004.
- [15] Raymond Kirk and Donald Othmer. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Wiley-Interscience, New York, 2001.
- [16] J.K. Sears and J.R. Darby. *The Technology of Plasticizers*. John Wiley and Sons, New York, 1982.
- [17] William Aiken, Alfrey Turner, Arthur Janssen, and Mark Hermann. Creep behavior of plasticized vinylite [vynw]. *Journal of Polymer Science*, 2(2) :178–198, 1948.

- [18] Chris Howick. Studies of molecular interactions between pvc and plastic sers. *Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications*, 23(1) :53–60, 1995.
- [19] D.L. Tabb and J.L. Koenig. Fourier transform infrared study of plasticized and unplasticized poly(vinyl chloride). *Macromolecules*, 8(6) :929–934, 1975.
- [20] Garnaik Baijayantimala and Sivaram Swaminathan. Study of polymer-plasticizer interaction by ^{13}C [cp/mas nmr] spectroscopy : Poly(vinyl chloride)-bis(2-ethylhexyl) phthalate system. *Macromolecules*, 29(1) :185–190, 1996.
- [21] N.J. Clayden and C. Howick. Effect of the processing temperature on the interaction between plasticizer and poly(vinyl chloride) as studied by solid state n.m.r. spectroscopy. *Polymer*, 34(12) :2508–2515, 1993.
- [22] L.G. Krauskopf. How about alternatives to phthalate plasticizers? *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 9(4) :159–171, 2003.
- [23] M. Rahman and C.S. Brazel. Ionic liquids : New generation stable plasticizers for poly(vinyl chloride). *Polymer Degradation and Stability*, 91(12) :3371–3382, 2006.
- [24] M.T. Benaniba and V. Massardier-Nageotte. Evaluation effects of biobased plasticizer on the thermal, mechanical, dynamical mechanical properties, and permanence of plasticized pvc. *Journal of Applied Polymer Science*, 118(6) :3499–3508, 2010.
- [25] S.-W. Kim, J.G. Kim, J.-I. Choi, I.R. Jeon, and K.H. Seo. Synthesis of glycidylethylhexylphthalate and its effects on poly(vinyl chloride) films as a novel plasticizer. *Journal of Applied Polymer Science*, 96(4) :1347–1356, 2005.
- [26] N. Firlotte, D.G. Cooper, M. Marian, and J.A. Nicell. Characterization of 1,5-pentanediol dibenzoate as a potential “green” plasticizer for poly(vinyl chloride). *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 15(2) :99–107, 2009.
- [27] R.A. Awl, E.N. Frankel, E.H. Pryde, and J.C. Cowan. Acetal derivatives of methyl 9(10)-formylstearate : Plasticizers for [pvc]. *Journal of the american oil chemists’ society*, 49 :222–228, 1972.
- [28] Yin Bo and Hakkarainen Minna. Oligomeric isosorbide esters as alternative renewable resource plasticizers for [pvc]. *Journal of Applied Polymer Science*, 119(4) :2400–2407, 2010.
- [29] A. Stuart, M.M. McCallum, D. Fan, D.J. LeCaptain, C.Y. Lee, and D.K. Mohanty. Poly(vinyl chloride) plasticized with succinate esters : synthesis and characterization. *Polymer Bulletin*, pages 1–10, 2010.
- [30] I.L. Glazko, O.P. Gur’yanova, S.V. Levanova, S.A. Kozlova, and N.S. Neiman. Synthesis of esters of dioxane alcohols and their performance as plasticizers for polyvinyl chloride compounds. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 78(6) :950–954, 2005.
- [31] F.A. Andersen. Final report on the safety assessment of triacetin. *International Journal of Toxicology*, 22(2) :1–10, 2003.
- [32] N.H. Sahu, P.M. Mandaogade, A.M. Deshmukh, V.S. Meghre, and A.K. Dorle. Biodegradation studies of rosin-glycerol ester derivative. *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, 14(4) :344–360, 1999.
- [33] W. Johnson Jr. Final report on the safety assessment of various acyl glycerols, glyceryl triacetyl hydroxystearate, glyceryl triacetyl ricinoleate, and glyceryl stearate diacetate. *International Journal of Toxicology*, 20(4) :61–94, 2001.

- [34] EFSA Panel on Food Contact Materials Enzymes Flavourings and Processing Aids. Benzyl alcohols, benzaldehydes, a related acetal, benzoic acids, and related esters from chemical groups 23 and 30. *European Food Safety Authority Journal*, 8(7), 2010.
- [35] M. Tarvainen, R. Sutinen, M. Somppi, P. Paronen, and A. Poso. Predicting plasticization efficiency from three-dimensional molecular structure of a polymer plasticizer. *Pharmaceutical Research*, 18(12) :1760–1766, 2001.
- [36] M. Chandola and S. Marathe. A [qspr] for the plasticization efficiency of polyvinylchloride plasticizers. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 26(5) :824–828, 2008.
- [37] H. Liu, A. Uhlherr, and M.K. Bannister. Quantitative structure–property relationships for composites : prediction of glass transition temperatures for epoxy resins. *Polymer*, 45 :2051–2060, 2004.
- [38] B.F. Abu-Sharkh. Glass transition temperature of poly(vinylchloride) from molecular dynamics simulation : explicit atom model versus rigid [ch]₂ and [chc]l groups model. *Computational and Theoretical Polymer Science*, 11 :9–34, 2001.
- [39] T.M. Martin and D.M. Young. Correlation of the glass transition temperature of plasticized [pvc] using a lattice fluid model. *Polymer*, 44(16) :4747–4754, 2003.
- [40] H.D. Holtje, W. Sipp, D. Rognan, and G. Folkers. *Molecular modeling*. Wiley-VCH, Weinheim, 1997.
- [41] E. Walter and L. Pronzato. *Identification of Parametric Models from Experimental Data*. Springer, London, 1997.
- [42] Lennart Ljung. *System identification : theory for the user*. Prentice Hall, New Jersey, 1999.
- [43] R.A. Fisher. *Statistical Methods for Research Workers*. Oliver and Boyd, Edinburgh, 1970.
- [44] G.W. Snedecor and W.G. Cochran. *Statistical Methods*. Iowa State University Press, Iowa, 1989.
- [45] F. Galvanin, M. Barolo, F. Bezzo, and S. Macchietto. A backoff strategy for model-based experiment design under parametric uncertainty. *AIChE Journal*, 56(8) :2088–2102, 2010.
- [46] De Weck. multiobjective optimization : history and promise. *Symposium on Optimization of Structural and Mechanical Systems ([CJK]-[OSM]3)*, 2004.
- [47] Laure Morel-Guimaraes, Mauricio Camargo Pardo, and Christian Fonteix. Application d’un index d’évaluation global basé sur l’intégrale de choquet pour la conception des produits dans l’industrie chimique. In *11ème Congrès de la Société Française de Génie des Procédés*, 2007.
- [48] C. Fonteix, F. Bicking, E. Perrin, and I. Marc. Haploid and diploid algorithms, a new approach for global optimization : compared performances. *International Journal of Systems Science*, 26(10) :1919–1933, 1995.
- [49] D. Mokeddem and A. Khellaf. Multicriteria optimization of multiproduct batch chemical process using genetic algorithm. *Journal of Food Process Engineering*, 33(6) :979–991, 2010.
- [50] A. Dietz, C. Azzaro-Pantel, L. Pibouleau, and S. Domenech. Optimal design of batch plants under economic and ecological considerations : Application to a biochemical batch plant. *Mathematical and Computer Modelling*, 46(1-2) :109–123, 2007.
- [51] Rémy Viennet, Christian Fonteix, and Ivan Marc. New multicriteria optimization method based on the use of a diploid genetic algorithm : Example of an industrial problem. In Jean-Marc Alliot, Evelyne Lutton, Edmund Ronald, Marc Schoenauer, and Dominique

- Snyers, editors, *Artificial Evolution*, volume 1063 of *Lecture Notes in Computer Science*, pages 120–127. Springer Berlin - Heidelberg, 1996.
- [52] R. Viennet, C. Fonteix, and I. Marc. Multicriteria optimization using a genetic algorithm for determining a pareto set. *International Journal of Systems Science*, 27(2) :255–260, 1996.
- [53] X. Jin and K.A. High. Decision making for a sustainable chemical process. pages 7271–7283, 2004.
- [54] B. Benyahia, M.A. Latifi, C. Fonteix, and F. Pla. Multicriteria dynamic optimization of an emulsion copolymerization reactor. *Computer Aided Chemical Engineering*, 28(C) :457–462, 2010.
- [55] Silvère Massebeuf, Christian Fonteix, Sandrine Hoppe, and Fernand Pla. Development of new concepts for the control of polymerization processes : Multiobjective optimization and decision engineering. i. application to emulsion homopolymerization of styrene. *Journal of Applied Polymer Science*, 87 :2383–2396, 2003.
- [56] D. Mokeddem and A. Khellaf. Pareto-optimal solutions for multicriteria optimization of a chemical engineering process using a diploid genetic algorithm. *Computers and Chemical Engineering*, 32(6) :1106–1113, 2008.
- [57] R. Keeney and H. Raiffa. *Decisions with multiple objectives*. Wiley, New York, 1976.
- [58] A.D.P Henriksen. *Multiobjective evolutionary algorithms : a comparative case study and the strenght Pareto aproach*. John Wiley and Sons, New York, 1997.
- [59] C.A. Bana E Costa and J-C. Vansnick. A theoretical framework for measuring attractiveness by a categorical based evaluation technique ([macbeth]). *Multicriteria Analysis*, pages 15–24, 1997.
- [60] R. Keeney and H. Raiffa. *Decisions with multiple objectives : preferences and value tradeoffs*. Wiley and Sons, Cambridge, 1976.
- [61] Z. Pawlak. Rough sets, informational. *Journal of Information and Computer Sciences*, 11(5) :341–356, 1982.
- [62] Z. Pawlak. Rough set approach to knowledge-based decision support. *European Journal of Operational Research*, 99 :48–57, 1997.
- [63] S. Vafaeyan and J. Thibault. Selection of pareto-optimal solutions for process optimization using rough set method : A new approach. *Computers and Chemical Engineering*, 33(11) :1814–1825, 2009.
- [64] Methanesulfonic acid as a catalyst in the esterification of phthalic anhydride. Technical report, Atofina Chemicals, 2001.
- [65] Wilkes, Summers, Daniels, and Berard. *PVC handbook*. Hanser Gardner Pub., Cincinnati, 2005.
- [66] W. S. Gibbons and R. P. Kusy. Influence of plasticizer configurational changes on the mechanical properties of highly plasticized poly(vinyl chloride). *Polymer*, 39(26) :6755–6765, 1998.
- [67] S. Donenpudi and M. Yaseen. Controlled release [pvc] membranes : Influence of phthalate plasticizers on their tensile properties and performance. *Journal of Polymer Engineering Science*, 39(3) :399–405, march 1999.
- [68] S. Gupta, D.D. Agarwal, and S. Banerjee. Thermal stabilization of poly(vinyl chloride) by hydrotalcites, zeolites, and conventional stabilizers. *Journal of vinyl and additive technology*, 15(3) :164–170, 2009.

- [69] M. Esteki, M. Rezayat, H.S. Ghaziaskar, and T. Khayamian. Application of [qspr] for prediction of percent conversion of esterification reactions in supercritical carbon dioxide using least squares support vector regression. *Journal of Supercritical Fluids*, 54(2) :222–230, 2010.
- [70] A.R. Allouche. Gabedit : a graphical user interface for computational chemistry softwares. *Journal of computational chemistry*, 32 :174–182, 2011.
- [71] J. P. Stewart J. Optimization of parameters for semiempirical methods v : Modification of [nndo] approximations and application to 70 elements. *Journal of Molecular Modeling*, 13 :1173–1213, 2007.
- [72] Jan Gooch. *Encyclopedic dictionary of polymers*. Springer, Atlanta, 2007.
- [73] Sarwan Kanna. Pvc molding composition. *US patent*, (4.168.256), 1979.
- [74] J.M. Smith, H.C. Van Ness, and M.M. Abbott. *Introduction to chemical engineering thermodynamics*. Mc Graw Hill, New York, 1996.
- [75] Bruce Poling, John Prausnitz, and John O’Connell. *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw Hill, 2002.
- [76] J. Bonet, J. Costa, R. Sire, J.-M. Reneaume, A.E. Plesu, V. Plese, and G. Bozga. Revalorization of glycerol : Comestible oil from biodiesel synthesis. *Food and Bioproducts Processing*, 87(3) :171–178, 2009.
- [77] P. C. Narváez, Rincón. S.M., and F.J. Sánchez. Kinetics of palm oil methanolysis. *Journal of the American Oil Chemists’ Society*, 84, 2007. 10.1007/s11746-007-1120-y.
- [78] J. McFarlane, C. Tsouris, Birdwell Jr., D.L. J.F., Schuh, H.L. Jennings, A.M. Palmer Boitrigo, and S.M. Terpstra. Production of biodiesel at the kinetic limit in a centrifugal reactor/separator. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49(7) :3160–3169, 2010.

L^AT_EX

Annexe A

Fonctions de préférence - modèle Macbeth

Les fonctions de préférence obtenues pour l'utilisation dans le cas des applications thérapeutiques :

Fonction de préférence p pour le critère de dureté H pour le cas des applications thérapeutiques :

$$\begin{cases} H \leq 63 & p = 1.67 \times 10^2 H - 8 \times 10^{-1} \\ H \leq 69 & p = -4.94 \times 10^{-3} H^2 + 7.68 \times 10^{-1} H - 2.84 \times 10^{-1} \\ H \leq 74 & p = 1 \\ H \leq 84 & p = 5.22 \times 10^{-3} H^2 - 0.89 H + 38.95 \\ H \leq 94 & p = -0.024 H + 2.33 \end{cases}$$

Fonction de préférence p pour le critère de perte de poids dans le test de compatibilité dans des conditions humides - $PPCCHH$ pour le cas des applications thérapeutiques :

$$\begin{cases} PPCCHH \leq 0.12 & p = 1 \\ PPCCHH \leq 0.85 & p = 0.2(PPCCHH^{-0.76}) \\ PPCCHH \leq 34 & p = -6.83 \times 10^{-3} PPCCHH + 0.23 \end{cases}$$

Fonction de préférence p pour le critère d'apparence dans le test de compatibilité dans des conditions humides - $APCCHH$ pour le cas des applications thérapeutiques :

$$\begin{cases} APCCHH \leq 3 & p = -0.12 APCCHH^2 + 0.12 APCCHH + 1 \\ APCCHH \leq 4 & p = -0.25 APCCHH + 1 \end{cases}$$

Fonction de préférence p pour le critère de perte de poids dans l'extraction à l'eau savonneuse - $PEAJ$ pour le cas des applications thérapeutiques :

$$\begin{cases} PEAJ \leq 0.034 & p = 1.01 \exp(-68.52 PEAJ) \\ PEAJ \leq 11.25 & p = -8.9 \times 10^{-3} PEAJ + 0.1 \end{cases}$$

Fonction de préférence p pour le critère du module de Young - MY pour le cas des applications thérapeutiques :

$$\begin{cases} MY \leq 2.8 & p = 1 \\ MY \leq 10 & p = -0.55 \ln(MY) + 1.58 \\ MY \leq 18.5 & p = -0.035 MY + 0.64 \end{cases}$$

Fonction de préférence p pour le critère de perte de poids dans le test d'extraction à l'huile - $PEAV$ pour le cas des applications thérapeutiques :

$$\begin{cases} PEAV \leq 8 & p = 0.01 PEAV^2 - 0.2 PEAV + 1.04 \\ PEAV \leq 18.6 & p = -8.283 \times 10^{-3} PEAV + 0.15 \end{cases}$$

Fonction de préférence p pour le critère de stabilité thermique statique - ETE pour le cas des applications thérapeutiques :

$$\begin{cases} ETE \leq 47.6 & p = 1 \\ ETE \leq 22 & p = 0.04ETE - 0.89 \end{cases}$$

Les fonctions de préférence obtenus pour l'utilisation dans les tubes médicaux est la suivante :

Fonction de préférence p pour le critère de dureté H pour l'application en tubes médicaux :

$$\begin{cases} H \leq 59 & p = 9.4 \times 10^{-3}H - 0.44 \\ H \leq 69 & p = 7.9 \times 10^{-3}H^2 - 0.94H + 28.09 \\ H \leq 74 & p = 1 \\ H \leq 84 & p = -1.52 \times 10^{-3}H^3 + 0.37H^2 - 30.69H + 839.08 \\ H \leq 94 & p = -0.024H + 2.26 \end{cases}$$

Fonction de préférence p pour le critère de perte de poids dans le test de compatibilité dans des conditions humides - $PPCCHH$ pour l'application en tubes médicaux :

$$\begin{cases} PPCCHH \leq 0.125 & p = 1 \\ PPCCHH \leq 0.85 & p = 0.2(PPCCHH^{-0.76}) \\ PPCCHH \leq 34 & p = -6.83 \times 10^{-3}PPCCHH + 0.23 \end{cases}$$

Fonction de préférence p pour le critère d'apparence dans le test de compatibilité dans des conditions humides - $APCCHH$ pour l'application en tubes médicaux :

$$\begin{cases} APCCHH \leq 3 & p = -0.12APCCHH^2 + 0.12APCCHH + 1 \\ APCCHH \leq 4 & p = -0.25APCCHH + 1 \end{cases}$$

Fonction de préférence p pour le critère de perte de poids dans l'extraction à l'eau savonneuse - $PEAJ$ pour l'application en tubes médicaux :

$$\begin{cases} PEAJ \leq 0.034 & p = 1.015 \exp(-68.52PEAJ) \\ PEAJ \leq 11.25 & p = 8.9 \times 10^{-3}PEAJ + 0.1 \end{cases}$$

Fonction de préférence p pour le critère du module de Young - MY pour l'application en tubes médicaux :

$$\begin{cases} MY \leq 11 & p = -9.45 \times 10^{-3}MY^2 + 0.015MY + 0.99 \\ MY \leq 18.5 & p = -2.3 \times 10^{-4}MY + 4.28 \times 10^{-3} \end{cases}$$

Fonction de préférence p pour le critère de perte de poids dans le test d'extraction à l'huile - $PEAV$ pour l'application en tubes médicaux :

$$\begin{cases} PEAV \leq 8 & p = 0.01PEAV^2 - 0.2PEAV + 1.04 \\ PEAV \leq 18.6 & p = -8.28 \times 10^{-3}PEAV + 0.15 \end{cases}$$

Fonction de préférence p pour le critère de stabilité thermique statique - ETE pour l'application en tubes médicaux :

$$\begin{cases} ETE \leq 50 & p = 1 \\ ETE \leq 28 & p = 0.04ETE - 1.02 \\ ETE \leq 22 & p = 0.016ETE - 0.37 \end{cases}$$

Annexe B

Résultats des modèles

B.1 Données expérimentales

Table B.1. Résultats expérimentaux pour le TisoV

Test 1				Test 2			
Temps (s)	Masse dans le piège (kg)	Teneur en acide dans le piège	Teneur en acide dans le réacteur	Temps (s)	Masse dans le piège (kg)	Teneur en acide dans le piège	Teneur en acide dans le réacteur
900	0.0048	462.369	376.771	900	0.0042	357.948	375.853
1800	0.0155	411.042	347.257	1800	0.0148	354.766	339.026
3600	0.0349	406.995	301.263	3600	0.0303	358.617	291.853
7200	0.0558	440.633	208.967	7200	0.0485	377.303	232.795
14400	0.0727	460.258	112.192	14400	0.0647	401.664	136.056
21600	0.0853	470.079	74.048	21600	0.0706	405.385	105.468
Test 3				Test 4			
Temps (s)	Masse dans le piège (kg)	Teneur en acide dans le piège	Teneur en acide dans le réacteur	Temps (s)	Masse dans le piège (kg)	Teneur en acide dans le piège	Teneur en acide dans le réacteur
900	0.0058	250.732	372.732	900	0.0046	356.016	368.481
1800	0.0175	253.569	333.915	1800	0.015	337.792	337.429
3600	0.0291	261.945	293.522	3600	0.0314	340.519	292.765
7200	0.0457	285.194	227.978	7200	0.0495	362.71	220.587
14400	0.0612	336.067	161.863	14400	0.066	399.339	135.69
21600	0.0683	354.067	120.349	21600	0.074	404.784	97.592
Test 5				Test 6			
Temps (s)	Masse dans le piège (kg)	Teneur en acide dans le piège	Teneur en acide dans le réacteur	Temps (s)	Masse dans le piège (kg)	Teneur en acide dans le piège	Teneur en acide dans le réacteur
900	0.0175	527.182	408.95	900	0.0181	425.838	341.024
1800	0.036	529.119	377.063	1800	0.0328	445.613	300.816
3600	0.0659	529.991	318.808	3600	0.0511	464.126	240.919
7200	0.0961	529.239	233.946	7200	0.0698	466.017	157.486
14400	0.1341	532.931	119.348	14400	0.1021	481.694	63.406
21600	0.142	531.931	90.811	21600	0.1148	485.794	29.697
Test 7				Test 8			
Temps (s)	Masse dans le piège (kg)	Teneur en acide dans le piège	Teneur en acide dans le réacteur	Temps (s)	Masse dans le piège (kg)	Teneur en acide dans le piège	Teneur en acide dans le réacteur
900	0	0	363.868	900	0.0012	85.777	368.634
1800	0	0	329.551	1800	0.0021	87.603	336.695
3600	0	0	273.841	3600	0.0049	95.257	306.211
7200	0	0	237.321	7200	0.0098	98.762	274.239
14400	0	0	196.492	14400	0.0166	100.281	239.577
21600	0	0	176.847	21600	0.0201	104.663	221.37
Test 9				Test 10			
Temps (s)	Masse dans le piège (kg)	Teneur en acide dans le piège	Teneur en acide dans le réacteur	Temps (s)	Masse dans le piège (kg)	Teneur en acide dans le piège	Teneur en acide dans le réacteur
900	0.0003	78.419	424.661	900	0.0014	273.335	413.479
1800	0.001	87.563	404.136	1800	0.0032	273.335	390.142
3600	0.0036	95.074	385.3	3600	0.0064	241.178	357.847
7200	0.0071	102.074	345.942	7200	0.015	221.484	319.586
14400	0.0108	124.502	300.474	14400	0.0264	178.568	272.95
21600	0.0151	134.865	282.615	21600	0.0297	170.774	248.69
Test 11				Test 12			
Temps (s)	Masse dans le piège (kg)	Teneur en acide dans le piège	Teneur en acide dans le réacteur	Temps (s)	Masse dans le piège (kg)	Teneur en acide dans le piège	Teneur en acide dans le réacteur
900	0	0	326.798	900	0.001	215.252	361.119
1800	0	0	269.313	1800	0.002	150.252	335.628
3600	0	0	249.248	3600	0.0053	117.252	305.624
7200	0	0	235.838	7200	0.0102	100.219	278.887
14400	0	0	230.497	14400	0.0131	83.04	253.071
21600	0	0	225.518	21600	0.0145	80.09	238.916
Test 13				Test 14			
Temps (s)	Masse dans le piège (kg)	Teneur en acide dans le piège	Teneur en acide dans le réacteur	Temps (s)	Masse dans le piège (kg)	Teneur en acide dans le piège	Teneur en acide dans le réacteur
900	0.002	153.99	392.181	900	0.0179	275.643	343.526
1800	0.0063	163.99	361.823	1800	0.0302	291.455	299.794
3600	0.0123	155.458	337.424	3600	0.0404	302.391	257.815
7200	0.0179	140.52	307.723	7200	0.0585	349.298	209.941
14400	0.0219	136.06	285.039	14400	0.0807	385.73	154.889
21600	0.0238	135.13	277.06	21600	0.0865	387.45	129.483
Test 15				Test 16			
Temps (s)	Masse dans le piège (kg)	Teneur en acide dans le piège	Teneur en acide dans le réacteur	Temps (s)	Masse dans le piège (kg)	Teneur en acide dans le piège	Teneur en acide dans le réacteur
900	0	0	348.387	900	0	0	316.904
1800	0	0	312.817	1800	0.0118	47.62	273.628
3600	0	0	283.098	3600	0.0188	94.759	228.627
7200	0	0	245.625	7200	0.0246	90.837	189.082
14400	0	0	203.001	14400	0.0294	98.365	136.039
21600	0	0	184.446	21600	0.0324	102.129	107.703
Test 17				Test 18			
Temps (s)	Masse dans le piège (kg)	Teneur en acide dans le piège	Teneur en acide dans le réacteur	Temps (s)	Masse dans le piège (kg)	Teneur en acide dans le piège	Teneur en acide dans le réacteur
900	0	0	362.78	900	0.0095	325.643	286.616
1800	0.001	39.528	335.353	1800	0.0159	332.455	235.292
3600	0.0016	41.8	306.342	3600	0.0253	352.391	198.585
7200	0.0068	83.98	273.334	7200	0.0334	369.298	170.132
14400	0.0119	87.361	239.187	14400	0.0421	385.73	149.113
21600	0.0134	88.63	219.994	21600	0.0456	389.45	144.899

Table B.2. Résultats expérimentaux pour le MBisoB

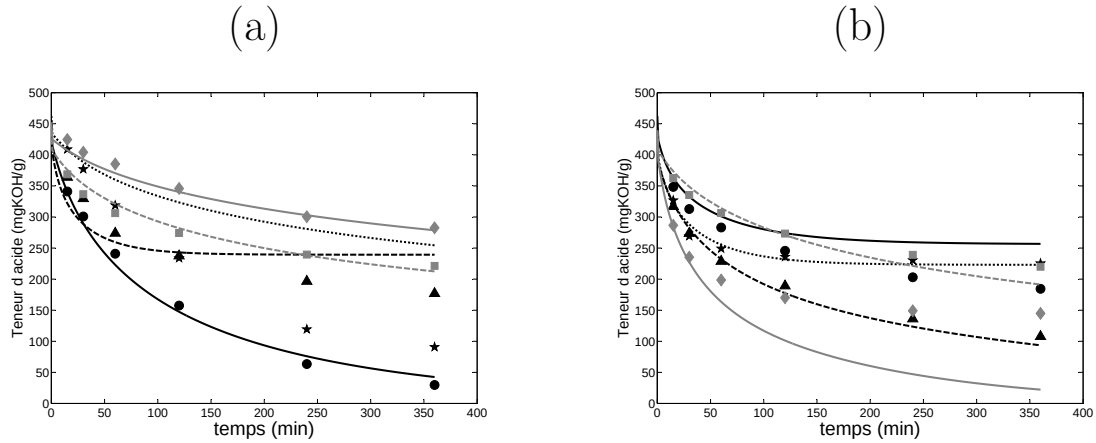
Test 1				Test 2			
Temps (s)	Masse dans le piège (kg)	Teneur d'acide dans le piège	Teneur d'acide dans le réacteur	Temps (s)	Masse dans le piège (kg)	Teneur d'acide dans le piège	Teneur d'acide dans le réacteur
900	0	0	242.957	900	0	0	229.749
1800	0	0	235.899	1800	0	0	225.247
3600	0	0	226.774	3600	0	0	217.107
7200	0	0	220.477	7200	0	0	216.493
14400	0	0	219.157	14400	0	0	215.387
21600	0	0	217.306	21600	0	0	217.306
Test 3				Test 4			
Temps (s)	Masse dans le piège (kg)	Teneur d'acide dans le piège	Teneur d'acide dans le réacteur	Temps (s)	Masse dans le piège (kg)	Teneur d'acide dans le piège	Teneur d'acide dans le réacteur
900	0	0	238.151	900	0	0	238.398
1800	0	0	230.311	1800	0	0	232.958
3600	0	0	225.465	3600	0	0	226.774
7200	0	0	217.761	7200	0	0	219.529
14400	0	0	210.707	14400	0	0	217.534
21600	0	0	209.766	21600	0	0	215.863
Test 5				Test 6			
Temps (s)	Masse dans le piège (kg)	Teneur d'acide dans le piège	Teneur d'acide dans le réacteur	Temps (s)	Masse dans le piège (kg)	Teneur d'acide dans le piège	Teneur d'acide dans le réacteur
900	0	0	296.951	900	0	0	248.8831
1800	0.0062	232.091	277.963	1800	0	0	234.672
3600	0.0078	235.112	260.7	3600	0	0	221.229
7200	0.0102	216.706	252.44	7200	0	0	201.576
14400	0.0129	215.019	236.647	14400	0	0	169.537
21600	0.0143	213.991	230.03	21600	0	0	161.356
Test 7				Test 8			
Temps (s)	Masse dans le piège (kg)	Teneur d'acide dans le piège	Teneur d'acide dans le réacteur	Temps (s)	Masse dans le piège (kg)	Teneur d'acide dans le piège	Teneur d'acide dans le réacteur
900	0	0	241.018	900	0	0	247.356
1800	0	0	233.405	1800	0.0011	210.028	236.6
3600	0	0	229.778	3600	0.0039	206.686	221.596
7200	0	0	223.951	7200	0.0097	234.22	209.771
14400	0	0	214.439	14400	0.017	207.65	182.276
21600	0	0	208.572	21600	0.0222	210.703	171.678
Test 9				Test 10			
Temps (s)	Masse dans le piège (kg)	Teneur d'acide dans le piège	Teneur d'acide dans le réacteur	Temps (s)	Masse dans le piège (kg)	Teneur d'acide dans le piège	Teneur d'acide dans le réacteur
900	0	0	297.022	900	0.0056	625.836	291.428
1800	0.0009	175.268	279.769	1800	0.0099	628.596	268.867
3600	0.0018	178.002	264.753	3600	0.0167	629.09	243.339
7200	0.0038	189.983	253.197	7200	0.0279	630.812	196.253
14400	0.0065	208.906	240.629	14400	0.0394	631.054	136.402
21600	0.0077	211.455	233.699	21600	0.0431	630.589	124.913
Test 11				Test 12			
Temps (s)	Masse dans le piège (kg)	Teneur d'acide dans le piège	Teneur d'acide dans le réacteur	Temps (s)	Masse dans le piège (kg)	Teneur d'acide dans le piège	Teneur d'acide dans le réacteur
900	0	0	213.771	900	0.004	189.266	254.189
1800	0	0	205.11	1800	0.0062	228.092	244.98
3600	0	0	199.032	3600	0.0091	230.26	231.432
7200	0	0	196.784	7200	0.014	236.981	216.032
14400	0	0	190.991	14400	0.0197	233.335	195.932
21600	0	0	190.04	21600	0.0222	234.43	188.964
Test 13				Test 14			
Temps (s)	Masse dans le piège (kg)	Teneur d'acide dans le piège	Teneur d'acide dans le réacteur	Temps (s)	Masse dans le piège (kg)	Teneur d'acide dans le piège	Teneur d'acide dans le réacteur
900	0	0	279.634	900	0	0	260.964
1800	0	0	259.559	1800	0	0	256.153
3600	0	0	245.432	3600	0	0	253.973
7200	0	0	224.847	7200	0	0	245.599
14400	0	0	197.71	14400	0	0	241.841
21600	0	0	195.905	21600	0	0	240.531
Test 15				Test 16			
Temps (s)	Masse dans le piège (kg)	Teneur d'acide dans le piège	Teneur d'acide dans le réacteur	Temps (s)	Masse dans le piège (kg)	Teneur d'acide dans le piège	Teneur d'acide dans le réacteur
900	0	0	233.481	900	0	0	210.578
1800	0	0	199.411	1800	0	0	194.717
3600	0	0	188.807	3600	0	0	188.749
7200	0	0	185.979	7200	0	0	183.704
14400	0	0	178.82	14400	0	0	177.84
21600	0	0	177.194	21600	0	0	176.322
Test 17				Test 18			
Temps (s)	Masse dans le piège (kg)	Teneur d'acide dans le piège	Teneur d'acide dans le réacteur	Temps (s)	Masse dans le piège (kg)	Teneur d'acide dans le piège	Teneur d'acide dans le réacteur
900	0.0088	233.021	235.999	900	0	0	219.007
1800	0.0135	242.813	217.168	1800	0	0	207.282
3600	0.0169	239.869	201.141	3600	0	0	203.492
7200	0.0199	233.914	192.953	7200	0	0	198.211
14400	0.0223	226.342	184.449	14400	0	0	191.269
21600	0.023	224.342	182.907	21600	0	0	188.308

Table B.3. Conversion obtenue pour les six instants d'échantillonnage, réactions de production de TisoV

Test	15 min.	30 min	60 min	120 min	240 min	360 min
1	22.60	31.27	43.26	64.04	82.96	88.12
2	23.30	34.48	47.61	61.69	83.05	89.34
3	24.81	37.47	49.60	66.95	80.61	88.98
4	26.59	38.44	52.05	64.00	78.99	88.01
5	16.97	26.88	43.64	67.05	93.62	98.7
6	33.34	44.15	58.96	75.51	93.26	98.34
7	26.96	37.62	54.93	66.28	80.92	86.78
8	18.92	27.69	36.06	46.16	56.29	61.01
9	8.06	14.44	20.30	33.24	48.45	54.31
10	16.47	24.97	36.52	51.13	69.15	76.69
11	30.33	46.09	51.59	55.27	58.81	60.12
12	27.86	35.78	45.58	55.35	63.64	68.12
13	45.76	58.65	68.68	80.80	89.57	92.76
14	41.96	56.18	68.58	79.00	88.72	88.72
15	39.06	51.41	61.72	74.73	91.76	97.94
16	27.32	40.03	51.15	60.95	73.24	79.65
17	20.47	27.99	36.29	46.07	55.87	61.09
18	45.56	60.54	70.37	77.77	83.06	83.06

B.2 Résultats des modèles

B.2.1 TisoV

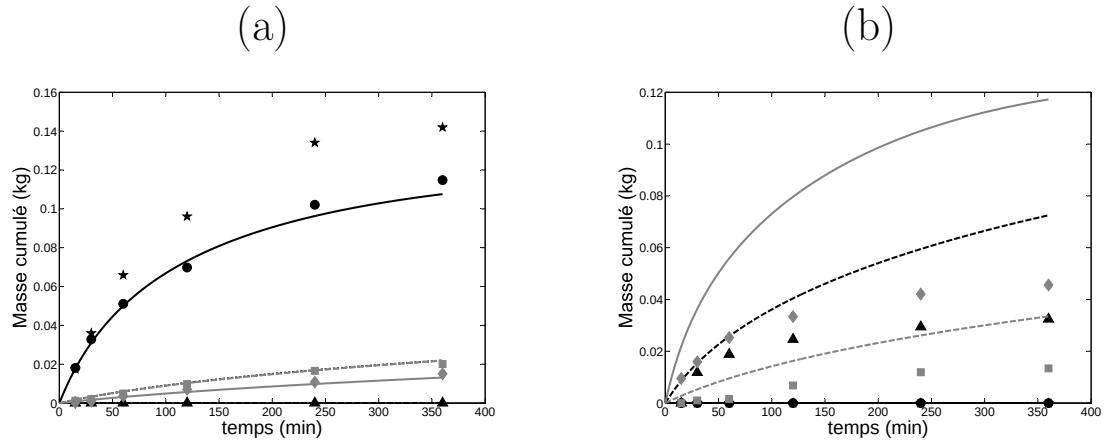


((a) 373 K, 30.6 kPa y 60 % expérimental (★) et simulé (···); 388 K, 23.6 kPa y 40% (● et —);
413 K, 40.7 Pa, 40 % et reflux total (▲ et —); 373 K, 50.9 kPa y 20% (■ et —);
362 K, 40.7 kPa et 40% (◆ et —)
(b) 403 K, 30.6 kPa, 20 % et reflux total (★ et ···); 403 K, 30.6 kPa, 60% et reflux total (● et —);
388 K, 40.7 Pa et 6.3 % (▲ et —); 373 K, 30.6 kPa et 20% (■ et —);
403 K, 50.9 kPa et 20% (◆ et —)

Figure B.1. Résultats du modèle pour le TisoV, teneur d'acide dans le réacteur

Table B.4. Conversion obtenue pour les six instants d'échantillonnage, réactions de production de MBisoB

Test	15 min.	30 min	60 min	120 min	240 min	360 min
1	45.13	48.10	51.95	54.60	55.64	56.11
2	46.52	50.69	52.59	56.02	56.58	57.02
3	47.16	50.46	52.50	55.74	55.96	56.43
4	47.05	49.34	51.95	55.00	55.37	56.12
5	33.60	42.62	50.34	54.32	61.38	64.32
6	42.64	48.62	54.28	62.56	72.89	77.61
7	45.95	49.16	50.69	53.14	57.04	58.65
8	30.39	34.56	40.44	44.75	55.19	59.88
9	22.36	29.63	35.95	41.03	46.36	49.10
10	33.50	41.40	48.86	62.45	79.37	87.39
11	43.28	46.64	48.99	49.86	52.13	53.95
12	41.11	44.41	50.00	56.11	64.04	67.55
13	49.53	59.10	65.83	75.65	87.68	91.74
14	49.94	52.13	53.12	56.92	57.55	58.13
15	58.34	72.90	85.89	95.35	97.83	98.84
16	35.02	40.82	43.00	44.84	45.90	46.47
17	34.68	41.70	47.78	50.83	54.11	55.89
18	41.39	45.94	47.41	49.46	50.55	51.30



(a) 373 K, 30.6 kPa y 60 % expérimental (★) et simulé (···); 388 K, 23.6 kPa y 40% (● et -);
 413 K, 40.7 Pa, 40 % et reflux total (▲ et -); 373 K, 50.9 kPa y 20% (■ et -);
 362 K, 40.7 kPa et 40% (◆ et -)

(b) 403 K, 30.6 kPa, 20 % et reflux total (★ et ···); 403 K, 30.6 kPa, 60% et reflux total (● et -);
 388 K, 40.7 Pa et 6.3 % (▲ et -); 373 K, 30.6 kPa et 20% (■ et -);
 403 K, 50.9 kPa et 20% (◆ et -)

Figure B.2. Résultats du modèle pour le TisoV, masse dans le piège

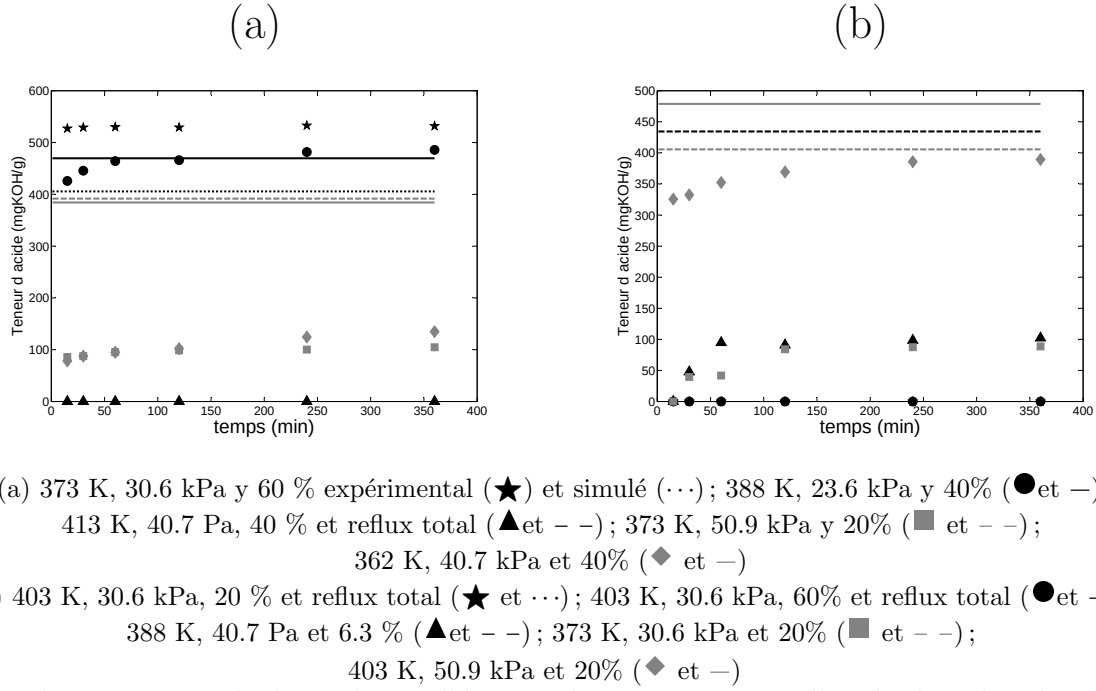


Figure B.3. Résultats du modèle pour le TisoV, teneur d'acide dans le piège

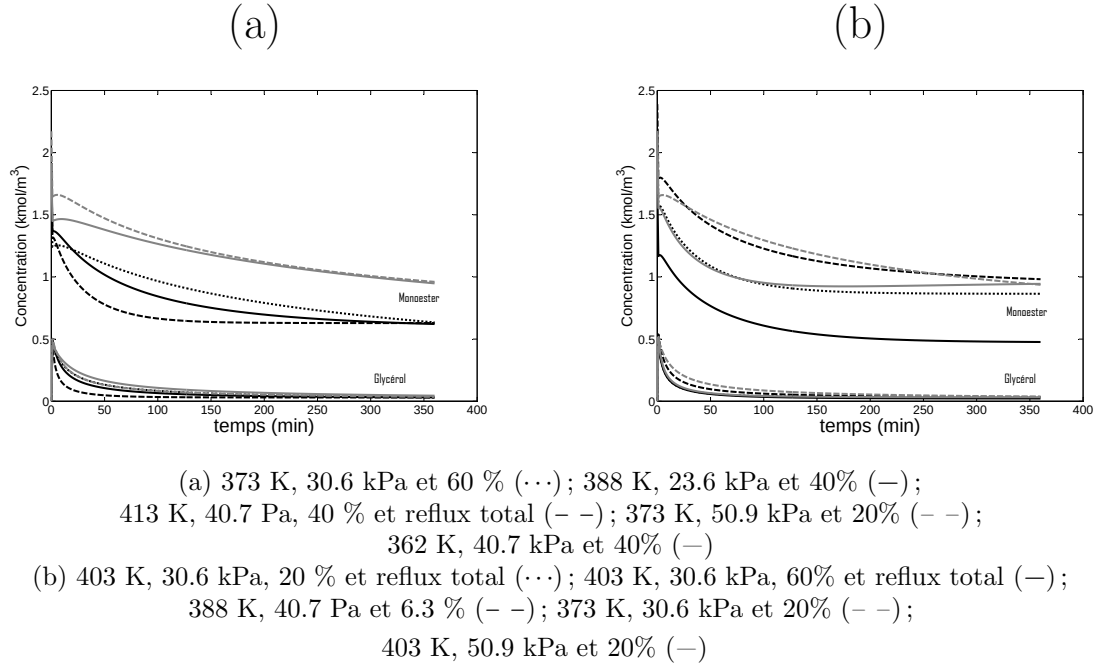
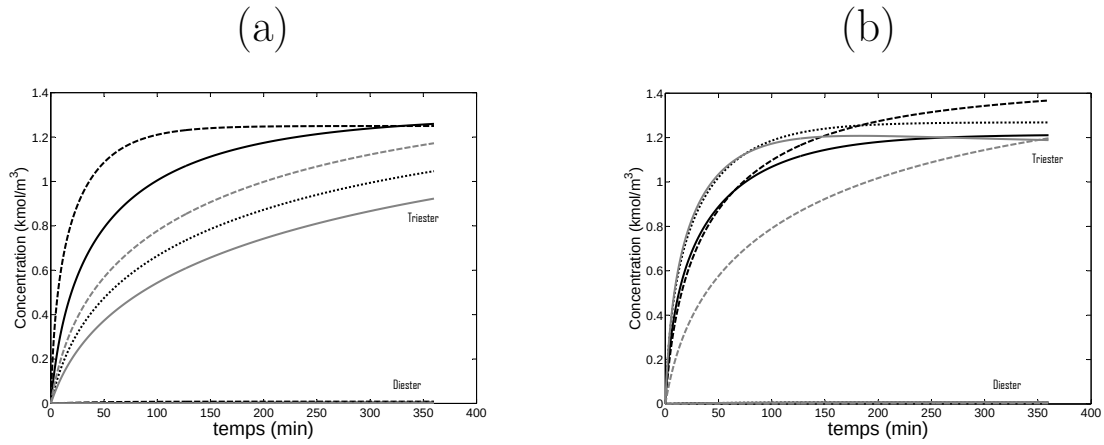
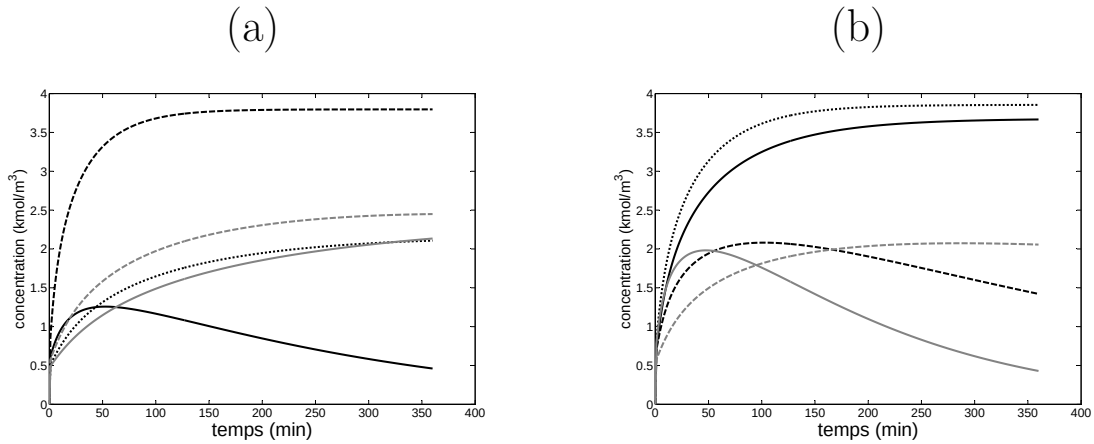


Figure B.4. Résultats du modèle pour le TisoV, Concentration du glycérol et du monoester.



- (a) 373 K, 30.6 kPa et 60 % ($\cdots$); 388 K, 23.6 kPa et 40% ($-$);
 413 K, 40.7 Pa, 40 % et reflux total ($- -$); 373 K, 50.9 kPa et 20% ($- -$);
 362 K, 40.7 kPa et 40% ($-$)
 (b) 403 K, 30.6 kPa, 20 % et reflux total ($\cdots$); 403 K, 30.6 kPa, 60% et reflux total ($-$);
 388 K, 40.7 Pa et 6.3 % ($- -$); 373 K, 30.6 kPa et 20% ($- -$);
 403 K, 50.9 kPa et 20% ($-$)

Figure B.5. Résultats du modèle pour le TisoV, Concentration du diester et du triester.



- (a) 373 K, 30.6 kPa et 60 % ($\cdots$); 388 K, 23.6 kPa et 40% ($-$);
 413 K, 40.7 Pa, 40 % et reflux total ($- -$); 373 K, 50.9 kPa et 20% ($- -$);
 362 K, 40.7 kPa et 40% ($-$)
 (b) 403 K, 30.6 kPa, 20 % et reflux total ($\cdots$); 403 K, 30.6 kPa, 60% et reflux total ($-$);
 388 K, 40.7 Pa et 6.3 % ($- -$); 373 K, 30.6 kPa et 20% ($- -$);
 403 K, 50.9 kPa et 20% ($-$)

Figure B.6. Résultats du modèle pour le TisoV, Concentration de l'eau

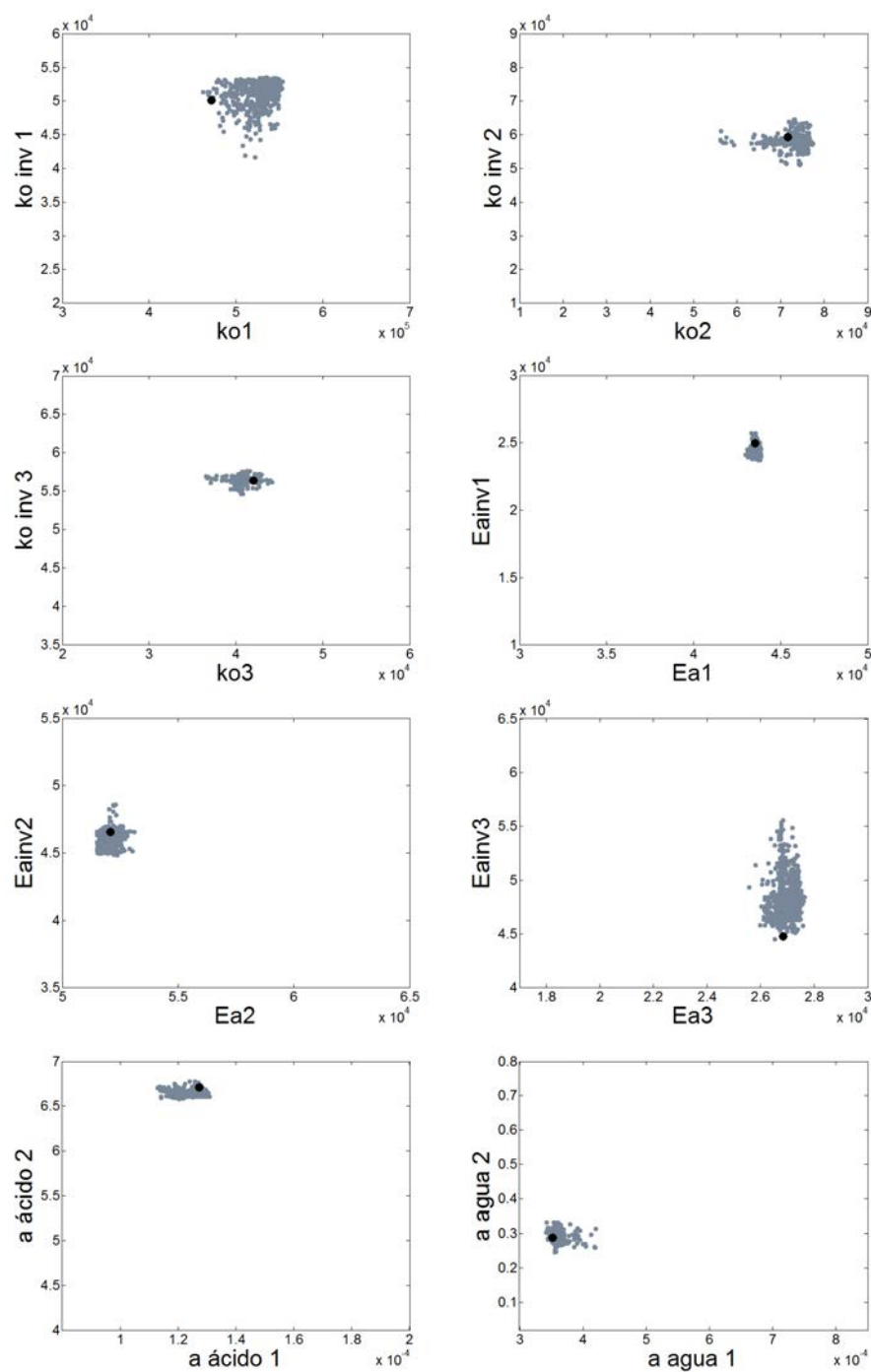
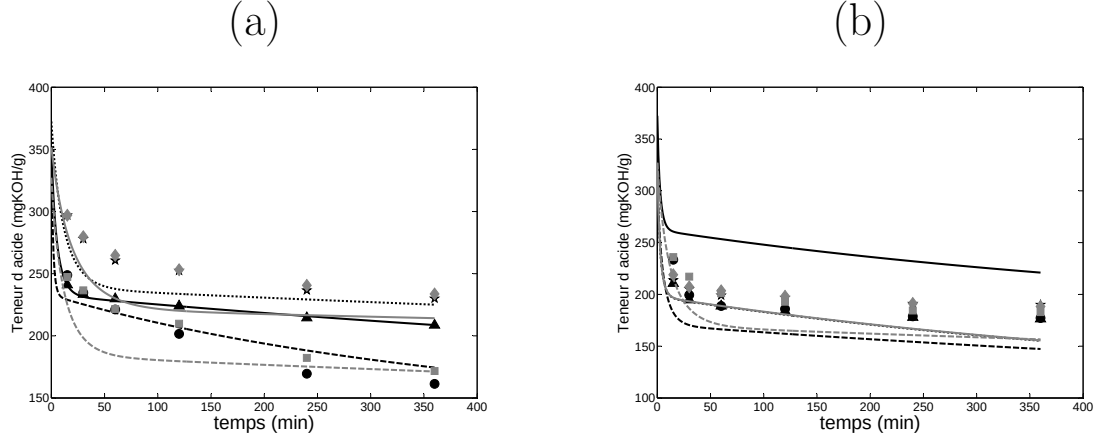
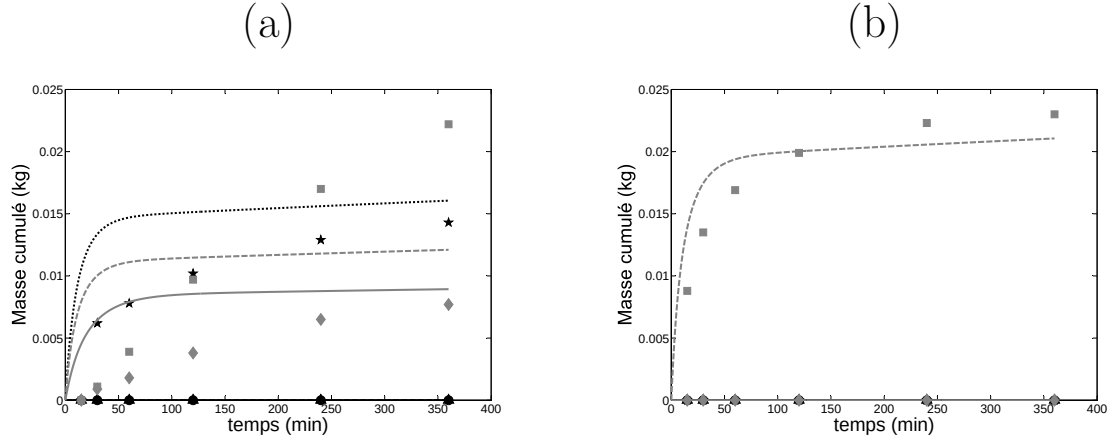


Figure B.7. Intervalles de confiance et optimale dans l'espace d'identification de paramètres pour le TisoV.

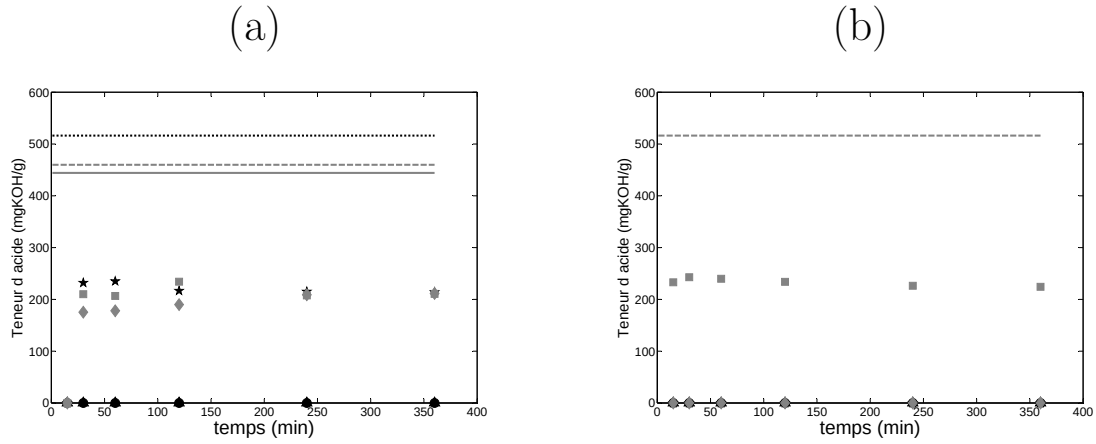
B.2.2 MBisoB



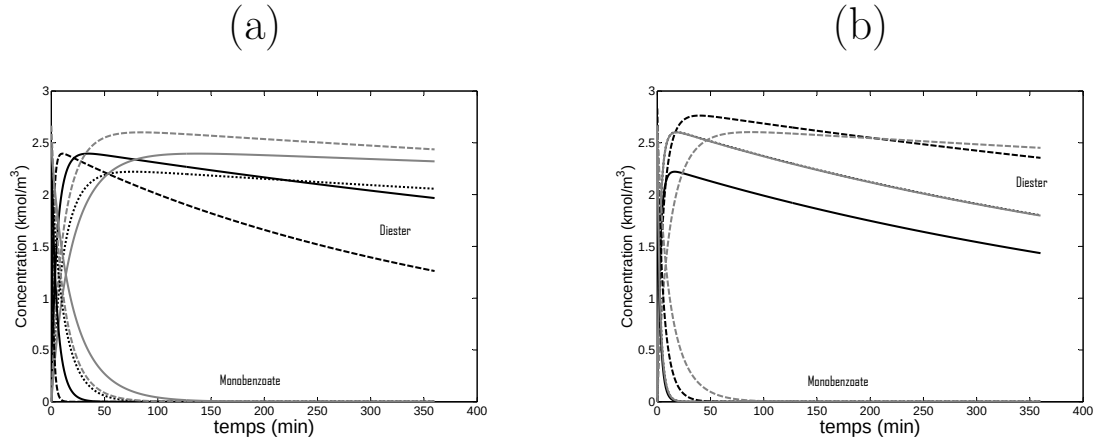
(a) 373 K, 30.6 kPa y 68.5 % expérience (★) et simulation (···); 388 K, 23.6 kPa, 47.4% et reflux total (● et -); 413 K, 40.7 Pa, 47.4 % et reflux total (▲ et - -); 373 K, 50.9 kPa y 26.3% (■ et - -); 362 K, 40.7 kPa et 47.4% (◆ et -)
 (b) 403 K, 30.6 kPa, 26.3 % et reflux total (★ et ···); 403 K, 30.6 kPa, 68.5% et reflux total (● et -); 388 K, 40.7 kPa, 11.9 % et reflux total (▲ et - -); 373 K, 30.6 kPa et 26.3% (■ et - -) et; 403 K, 50.9 kPa, 26.3% et reflux total (◆ et -)
Figure B.8. Résultats du modèle pour le MBisoB, teneur d'acide dans le réacteur



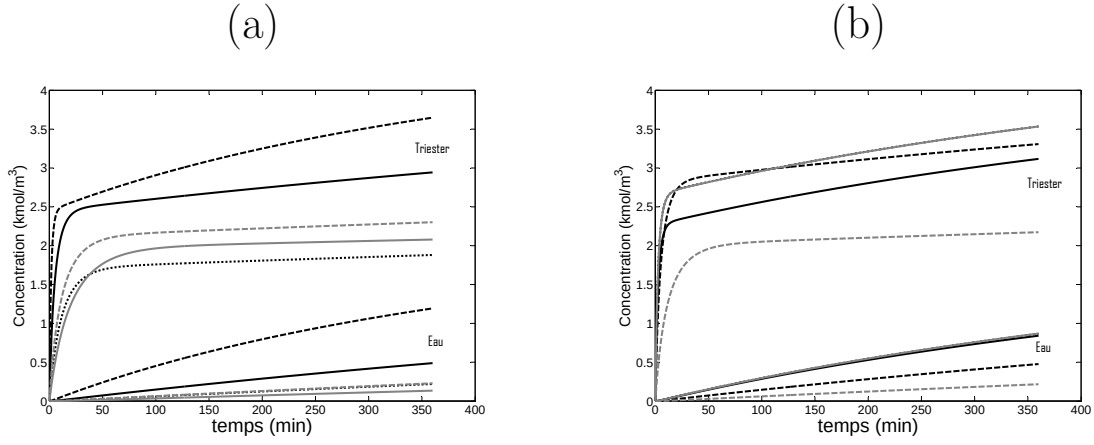
(a) 373 K, 30.6 kPa et 68.5 % expérience (★) et simulation (···); 388 K, 23.6 kPa, 47.4% et reflux total (● et -); 413 K, 40.7 Pa, 47.4 % et reflux total (▲ et - -); 373 K, 50.9 kPa y 26.3% (■ et - -); 362 K, 40.7 kPa et 47.4% (◆ et -)
 (b) 403 K, 30.6 kPa, 26.3 % et reflux total (★ et ···); 403 K, 30.6 kPa, 68.5% et reflux total (● et -); 388 K, 40.7 kPa, 11.9 % et reflux total (▲ et - -); 373 K, 30.6 kPa y 26.3% (■ et - -) et; 403 K, 50.9 kPa, 26.3% et reflux total (◆ et -)
Figure B.9. Résultats du modèle pour le MBisoB, masse dans le piège



(a) 373 K, 30.6 kPa y 68.5 % expérience (★) et simulation (···); 388 K, 23.6 kPa, 47.4% et reflux total (● et —); 413 K, 40.7 Pa, 47.4 % et reflux total (▲ et — —);
 373 K, 50.9 kPa y 26.3% (■ et — —); 362 K, 40.7 kPa et 47.4% (◆ et —)
 (b) 403 K, 30.6 kPa, 26.3 % et reflux total (★ et ···); 403 K, 30.6 kPa, 68.5% et reflux total (● et —);
 388 K, 40.7 kPa, 11.9 % et reflux total (▲ et — —);
 373 K, 30.6 kPa et 26.3% (■ et — —) et; 403 K, 50.9 kPa, 26.3% et reflux total (◆ et —)
Figure B.10. Résultats du modèle pour le MBisoB, teneur d'acide dans le piège



(a) 373 K, 30.6 kPa et 68.5% (···); 388 K, 23.6 kPa, 47.4% et reflux total (—); 413 K, 40.7 Pa, 47.4 % et reflux total (— —);
 373 K, 50.9 kPa et 26.3% (— —); 362 K, 40.7 kPa et 47.4% (—)
 (b) 403 K, 30.6 kPa, 26.3 % et reflux total (···); 403 K, 30.6 kPa, 68.5% et reflux total (—); 388 K, 40.7 kPa, 11.9 % et reflux total (— —);
 373 K, 30.6 kPa et 26.3% (— —); 403 K, 50.9 kPa, 26.3% et reflux total (—)
Figure B.11. Résultats du modèle pour le MBisoB, Concentration du monobenzoate et du diester.



(a) 373 K, 30.6 kPa et 68.5% ($\cdots$); 388 K, 23.6 kPa, 47.4% et reflux total ($-$); 413 K, 40.7 Pa, 47.4 % et reflux total ($- -$);
 373 K, 50.9 kPa et 26.3% ($- -$); 362 K, 40.7 kPa et 47.4% ($-$)
 (b) 403 K, 30.6 kPa, 26.3 % et reflux total ($\cdots$); 403 K, 30.6 kPa, 68.5% et reflux total ($-$); 388 K, 40.7 kPa, 11.9 % et reflux total ($- -$);
 373 K, 30.6 kPa et 26.3% ($- -$); 403 K, 50.9 kPa, 26.3% et reflux total ($-$)

Figure B.12. Résultats du modèle pour le MBisoB, Concentration du triester y de l'eau

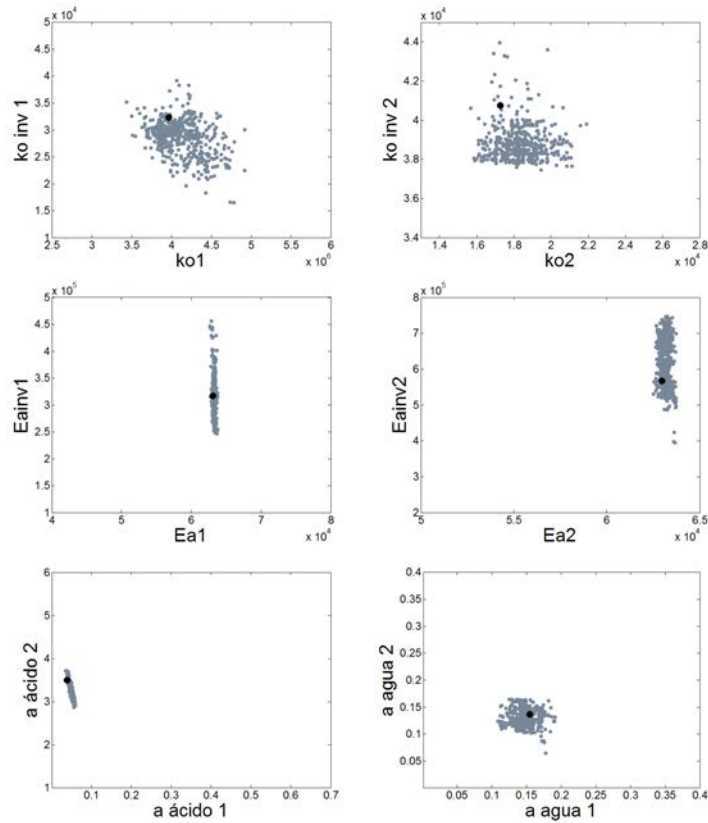


Figure B.13. Intervalles de confiance et optimale dans l'espace d'identification de paramètres pour le MBisoB

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur Miguel ALFARO M., Professeur, Université de Santiago du Chili

Monsieur Jorge Alberto MEDINA, Professeur, Université de los Andes - Colombie

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur SUÁREZ PALACIOS Oscar Yesid

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

"Production et modélisation de glycerol-esters comme plastifiants pour le PVC. "

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Génie des Procédés et des Produits** »

Fait à Vandœuvre, le 08 juillet 2011

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENT



PRODUCTION ET MODÉLISATION DE GLYCEROL-ESTERS COMME PLASTIFIANTS POUR LE PVC

L'augmentation de la production mondiale de glycérine, en raison de la croissance dans l'utilisation du biodiesel, et la tendance à remplacer les plastifiants dérivés de l'anhydride phtalique dans l'industrie du PVC, ont conduit à la recherche de la plastification du PVC avec des esters de glycérol. Cette étude a utilisé une méthodologie pour la conception du produit, avec une approche du troisième paradigme du génie chimique. Plusieurs esters de glycérol ont été produits avec neuf acides carboxyliques, et l'efficacité et la performance comme plastifiant du PVC ont été évaluées.

L'évaluation expérimentale comprend la détermination de la capacité à former des films et six tests de performance utilisés dans l'industrie. La modélisation moléculaire utilise les interactions binaires entre une molécule de plastifiant et une molécule modèle de PVC. Avec les résultats expérimentaux de la performance des films avec le PVC, et en appliquant des méthodes d'évaluation multicritère pour la sélection d'alternatives, trois modèles ont été développés pour la sélection des plastifiants pour des applications générales et une utilisation médicale.

Enfin, nous avons étudié expérimentalement la production en laboratoire de deux esters, qui ont montré une performance appropriée selon l'évaluation multicritère. Deux modèles ont été construits pour simuler la production, et en utilisant une optimisation multi-objectif des modèles et un outil d'analyse multi-critères, nous avons établi les conditions dans lesquelles une étude de changement d'échelle devrait être réalisée pour une production industrielle.

Mots clé: esters du glycerol, plastifiants, PVC, modélisation, méthodes multicritère

PRODUCTION AND MODELLING OF GLYCEROL-ESTERS AS PVC PLASTICIZERS

Phthalates are the most important plasticizers used in the polymer industry. However, their fossil origin and results of recent test have showed a potential negative effect on human health, have encouraged polymer industry to demand free phthalate plasticizers. At the same time, biodiesel industry produces a glut of glycerol, leading the scientific community to seek new applications for this substance. A methodology for the evaluation of new free-phthalate plasticizers for PVC applied to a new type of plasticizers, esters of glycerol, is proposed. This thesis presents an overview of the performance of eight esters derived from glycerol as new plasticizers for poly(vinyl chloride) - PVC and an outline of its compatibility with the polymer based in a method to predict the plasticization effect of glycerol esters, constructed with molecular modeling.

Having several alternatives of new PVC-plasticizers, three multicriteria methods were used to construct models to select the best alternatives: multiattribute utility theory - MAUT, Measuring Attractiveness by a Categorical Based Evaluation Technique - Macbeth and Rough sets. With these methods the preferences of a group of experts was modeled.

In order to establish the conditions in which this new type of plasticizers must be produced at industrial scale, a model of the process is presented. A parametric identification was done. Also, a multicriteria optimization, in Pareto's sense, was performed using an evolutionary algorithm. Besides, a decision aid tool based on two different functions to minimize costs and maximize productivity, respectively, was conducted with the technique Macbeth.

Key words: glycerol esters, plasticizers, PVC, modeling, multicriteria methods.