

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

UNIVERSITE ABDERRAHMANE MIRA - BEJAIA



FACULTE DE TECHNOLOGIE



DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

En vue de l'obtention du diplôme de master en génie des procédés
Spécialité génie chimique

Thème

**Modélisation de la diffusion de l'Irganox 1035 dans le
composite polyéthylène haute densité (Ellen
H555J)/Cloisite_{15A}**

Réalisé par :

- BOURENANE Nadjjet
- BENYAHIA Rafik

Membres du jury :

Mme D. AMIMER	Maître de Conférences, Université A. Mira Bejaia	Présidente
Mme N. CHIBANI	Maître de Conférences, Université A. Mira Bejaia	Examineur
Mr A. KERKOUR	Professeur, Université A. Mira Bejaia	Encadreur
Mme A. MOULOU	Doctorante, Université A. Mira Bejaia	Co-encadreur

Présenté et soutenu le 03/10/2021

Année Universitaire 2020/2021

Remerciements

En préambule à ce mémoire, nous remercions ALLAH qui nous aide et nous donne la patience et le courage durant ces longues années d'études. Nous souhaitons adresser nos remerciements les plus sincères aux personnes qui nous ont apporté leur aide et qui ont contribué à l'élaboration de ce projet ainsi qu'à la réussite de cette formidable année universitaire.

Ces remerciements vont tout d'abord au corps professoral et administratif de la faculté de technologie et du département Génie des procédés, pour la richesse et la qualité de leur enseignement ainsi que les efforts déployés pour assurer à leurs étudiants une formation respectable.

Nous tenons à remercier sincèrement notre promoteur, le professeur Abdelhakim KERKOUR et sa doctorante Aicha MOULOUD, qui nous ont communiqué une confiance importante, se sont toujours montrés à l'écoute et disponibles tout au long de la réalisation de ce projet, ainsi que pour l'inspiration, l'aide et le temps qu'ils ont bien voulu nous consacrer et sans qui, ce mémoire n'aurait jamais vu le jour.

Nous remercions ensuite l'ensemble des membres du jury, qui nous font l'honneur de bien vouloir étudier avec attention notre travail et d'avoir accepté de consacrer une portion de leur précieux temps à examiner ce mémoire.

Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à nos parents, proches et amis pour leurs contributions, encouragements, patience, ainsi que soutien inconditionnel, de près ou de loin, au cours de la réalisation de ce mémoire.

Merci à toutes et à tous.

Dédicaces

A mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mon cycle et de ma vie en général.

A mon frère bien aimé, pour ces chaleureux encouragements et soutien infaillible et inconditionnel.

A toute ma famille ainsi qu'amis, pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire.

Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux et prières incessantes, et le témoin de votre soutien inébranlable.

Merci d'être toujours là pour moi !

BENYAHIA Rafik.

Dédicaces

A mes chers parents

Qui m'ont fourni les meilleures conditions pour terminer mes études, en témoignage du grand amour, tendresse, encouragement, et leurs prières tout au long de mon parcours universitaire, que dieu les protège et les garde à mes côtés

A mes sœurs Nassima et Sahra

Pour leurs aides, support et encouragement, et à qui je souhaite plus de succès

A tous les membres de ma famille

A toutes mes amies

A tous mes enseignants qui méritent mon profond respect

Et tous ceux qui m'aiment

Merci !

BOURENANE Nadjet.

Table des matières

Table des matières

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale	1
 Chapitre I. Nanocomposites à base de polyéthylène haute densité	
I.1 Polyéthylène haute densité (PEHD).....	3
I.1.1 Définition.....	3
I.1.2 Propriétés du PEHD.....	3
I.1.2.1 Propriétés rhéologiques.....	4
I.1.2.2 Propriétés mécaniques.....	4
I.1.2.3 Propriétés thermiques.....	4
I.1.2.4 Propriétés chimiques.....	5
I.1.2.5 Propriétés électriques.....	5
I.1.3 Avantages et inconvénients du PEHD.....	6
I.1.3.1 Avantages.....	6
I.1.3.2 Inconvénients.....	6
I.1.4 Applications.....	7
I.2 Stabilisation.....	7
I.2.1 Vieillessement.....	7
I.2.2 Stabilisants.....	8
I.2.3 Additifs.....	9
I.2.3.1 Définition.....	9
I.2.3.2 Types d'additifs.....	9
I.3 Nanocomposites	10
I.3.1 Définition de nanocomposites.....	10
I.3.2 Objectif d'incorporation d'un nano-objet dans un polymère.....	10
I.3.3 Eléments constituant un nanocomposite.....	10
I.3.3.1 Matrice.....	10
I.3.3.2 Charges.....	11

I.3.4 Paramètres caractéristiques des charges.....	11
I.3.5 Classification des nanocomposites.....	12
I.3.5.1 Classification suivant la nature de la matrice.....	12
I.3.5.2 Classification suivant la forme de la nanocharge.....	12
I.4 Matériaux polyéthylène/argile.....	13
I.4.1 Argiles.....	13
I.4.1.1 Définition.....	13
I.4.1.2 Structure des argiles lamellaires.....	14
I.4.2 Types et classification des argiles.....	15
I.4.3 Modification des argiles.....	16
I.5 Réalisation des nanocomposites polymère/argile organophile.....	16
I.5.1 Polymérisation in situ.....	16
I.5.2 Utilisation de solvant.....	17
I.5.3 Mélange à l'état fondu.....	17
I.6 Morphologie des nanocomposites polymère/argile.....	18
I.6.1 Nanocomposites intercalés.....	18
I.6.2 Nanocomposites exfoliés ou désaminés.....	19
I.7 Caractérisation des nanocomposites.....	19
I.7.1 Analyse par diffraction de rayon X.....	20
I.7.2 Microscopie électronique à transmission (MET).....	21
I.8 Propriétés des nanocomposites polymère/argile.....	23
I.8.1 Propriétés thermiques et propriétés barrière.....	23
I.8.2 Propriétés mécaniques.....	24

Chapitre II. Les polymères dans les emballages alimentaires : description, toxicité, modélisation et technique d'analyse

II.1 Introduction.....	25
II.2 Emballage alimentaire	27
II.2.1 Définition.....	27
II.2.2 Fonctions de l'emballage.....	27
II.3 Emballages plastiques.....	27
II.3.1 Matériaux thermoplastiques.....	27
II.3.2 Sources de contamination de l'aliment.....	28

II.3.3 Constituants des polymères dans les emballages.....	29
II.4 Interactions emballages/aliments.....	29
II.4.1 Migration.....	30
II.4.1.1 Principaux produits migrants.....	30
II.4.1.2 limites de migrations.....	31
II.4.1.3 Conséquences de la migration des additifs.....	32
II.4.2 Perméation.....	32
II.4.3 Sorption.....	33
II.5 Notions sur la migration polymères/aliments.....	33
II.5.1 Solvatation de l'interface polymère/aliment.....	33
II.5.2 Diffusion du migrant à travers le polymère.....	34
II.6 Equations de Fick.....	34
II.7 Coefficient de diffusion.....	35
II.7.1 Approche "worst-case".....	36
II.7.2 Approche déterministe.....	37
II.7.3 Approche stochastique.....	38
II.8 Application de la seconde loi de Fick.....	39
II.9 Facteurs influençant sur la migration/diffusion.....	40
II.9.1 Nature de la matrice polymère.....	41
II.9.1.1 Température de transition vitreuse.....	41
II.9.1.2 Masse molaire.....	41
II.9.1.3 Polarité des substituants.....	41
II.9.1.4 Cristallinité.....	41
II.9.2 Nature des molécules migrantes.....	42
II.9.3 Effet des charges.....	42
II.9.4 Effet de la température.....	43
II.10 Toxicité.....	43
II.11 Spectrophotométrie d'absorption moléculaire UV-visible.....	44
II.11.1 Intérêt analytique des spectres d'absorption UV-visible.....	45
II.11.2 Loi d'absorption de la lumière (loi de Beer Lambert).....	45
II.11.3 Aspect quantitatif.....	46

Liste des figures

Liste des figures

Figure I.1 : Réaction de polymérisation du polyéthylène.....	3
Figure I.2 : Structure de l'argile.....	14
Figure I.3 : Eléments structuraux de bases des argiles lamellaires.....	14
Figure I.4 : Structure des minéraux.....	15
Figure I.5 : Structure d'un nanocomposite par polymérisation in-situ.....	17
Figure I.6 : Structure d'un nanocomposite par mélange en solution.....	17
Figure I.7 : Structure d'un nanocomposite à l'état fondu.....	18
Figure I.8 : Différentes configurations possibles pour l'argile lamellaire au sein de la matrice polymère.....	19
Figure I.9 : Principe de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X.....	20
Figure I.10 : Diffraction des rayons X pour différentes morphologies de nanocomposites.....	21
Figure I.11 : Clichés MET de différentes structures.....	22
Figure I.12 : Tortuosité du trajet des molécules diffusant à travers un film nanocomposite.....	23
Figure I.13 : Mécanisme de renfort en matériaux composites.....	24
Figure II.1 : Utilisation du plastique selon les domaines en millions de tonnes.....	25
Figure II.2 : Demande des plasturgistes par polymères.....	26
Figure II.3 : Interactions entre l'aliment, le matériau en contact et l'environnement.....	30
Figure II.4 : Schématisation de la diffusion unidirectionnelle d'un additif mis en sandwich dans une plaque (ou films) semi-infinie.....	40
Figure II.5 : Schéma représentatif des facteurs influant sur la diffusion.....	40
Figure II.6 : Spectre électromagnétique de la lumière et domaine UV-visible.....	45
Figure II.7 : Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-visible.....	46
Figure III.1 : Structure moléculaire de la Cloisité 15A.....	48
Figure III.2 : Extrudeuse bi-vis Xplore.....	51
Figure III.3 : Cellule de diffusion.....	53
Figure III.4 : Etuve où se déroule la diffusion.....	53
Figure III.5 : Evolution de l'absorbance pour le film de référence de la formulation F00.....	55

Figure III.6 : Evolution de l'absorbance pour le film de référence de la formulation F01.....	55
Figure III.7 : Evolution de l'absorbance pour le film de référence de la formulation F30.....	56
Figure III.8 : Evolution de l'absorbance pour le film de référence de la formulation F31.....	56
Figure III.9 : Courbe d'étalonnage de l'Irganox 1035 dans le PEHD pour des concentrations allant de 0% à 1% massique obtenue par UV.....	57
Figure III.10 : Courbe d'étalonnage de l'Irganox 1035 dans le PEHD/C15A à 3%, pour des concentrations allant de 0% à 1% massique obtenue par UV.....	57
Figure III.11 : Quantification et modélisation de la diffusion de l'Irganox 1035 dans le PEHD pour des temps de 20, 10 et 6 jours (coté droit de la cellule) : (a) T=60°C, (b) T=80°C, (c) T=100°C.....	59
Figure III.12 : Comparaison du modèle type Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution du coefficient de diffusion de l'Irganox 1035 dans le PEHD, aux modèles semi-empiriques de Piringer et de Limm dans le système PEHD _{stabilisé} (F01)/PEHD _{non stabilisé} (F00).....	62
Figure III.13 : Quantification et modélisation de la diffusion de l'Irganox 1035 pour un temps de 10 jours à 80°C, dans les films nanocomposites PEHD/Cloisité 15A (coté droit de la cellule) à différents taux de charge. (a) PEHD/Cloisité 15A (0%), (b) PEHD/Cloisité 15A (3%).....	65
Figure III.14 : Evolution du modèle type Arrhenius du coefficient de diffusion de l'Irganox 1035 dans le PEHD/Cloisité 15A à différents taux de la nano-charge (0% et 3%).....	67
Figure III.15 : Variation de l'énergie d'activation du PEHD en fonction de la masse molaire du stabilisant.....	69
Figure III.16 : Quantification et modélisation de la diffusion de l'Irganox 1035 dans les films nanocomposites PEHD/Cloisité 15A (0%) (coté droit de la cellule) à T= 100°C, pour une durée de : (a) t= 1 jour, (b) t = 4 jours, (c) t = 6 jours.....	71
Figure III.17 : Superposition des profils de la diffusion de l'Irganox 1035 dans les films nanocomposites PEHD/Cloisité 15A (0%) sur la moitié de la pièce à T= 100°C. Pour une durée de 1 jour, 4 jours et 6 jours.....	72

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Principales caractéristiques du PEHD.....	5
Tableau I.2 : Principaux types d'additifs utilisés dans le but de stabiliser les matériaux plastiques.....	9
Tableau II.1 : Matrices plastiques à grande diffusion les plus courantes.....	28
Tableau II.2 : Valeurs des paramètres du modèle "worst-case" pour différents polymères.....	37
Tableau II.3 : Valeurs des paramètres du modèle de Limm et Hollifield (polyoléfinés)...	38
Tableau II.4 : Valeurs des paramètres du modèle de Helmroth et coll. Pour les polyoléfinés à 23°C.....	39
Tableau II.5 : Risque de migration dans certains matériaux polymères à température ambiante.....	42
Tableau II.6 : Risques toxiques des principaux polymères de grande diffusion.....	43
Tableau III.1 : Caractéristiques du PEHD.....	47
Tableau III.2 : Propriétés organiques des particules de la Cloisité 15A.....	48
Tableau III.3 : Noms et structure chimique de l'Irganox 1035.....	49
Tableau III.4 : Propriétés physico-chimiques de l'Irganox 1035.....	49
Tableau III.5 : Tests de toxicité aiguë.....	50
Tableau III.6 : Tests de toxicité en milieu aquatique.....	50
Tableau III.7 : Formulations des films à préparer.....	52
Tableau III.8 : Evolution du coefficient de diffusion en fonction de la température dans le système PEHD _{stabilisé} (F01)/PEHD _{non stabilisé} (F00).....	62
Tableau III.9 : Paramètres cinétiques des modèles semi-empirique et expérimental.....	63
Tableau III.10 : Evolution des coefficients de diffusions moyens de l'Irganox 1035 dans les films nanocomposites pour les différents taux de la nano-charge (0% et 3%).....	66
Tableau III.11 : Paramètres cinétiques des modèles semi-empirique et expérimental pour les systèmes avec et sans charge.....	68
Tableau III.12 : Valeurs expérimentales des coefficients de diffusion à 100°C après 1 jour, 4 jours et 6 jours (côté droit de la cellule).....	69

Liste des abréviations

Liste des abréviations

A	Absorbance.
A'_p, τ, a et b	Paramètres spécifiques pour chaque polymère.
AIPEA	Association Internationale pour l'Etude des Argiles.
Al	Aluminium.
Al(OH₆)	Octaèdres d'aluminium.
BTP	Bâtiment et travaux publics.
C	Concentration du diffusant.
C₀	Concentration initiale.
CAS	Chemical abstracts services.
CE	Concentration efficace.
CEC	Capacité d'échange cationique.
CL	Concentration létale.
C_{mesurée}	Concentration en stabilisant expérimentale.
C_{calculée}	Concentration en stabilisant calculée.
C.M.R	Cancérogènes, mutagènes et neurotoxiques.
C_p	Concentration en équilibre dans le polymère.
C_s	Concentration dans le contenu.
D	Coefficient de diffusion.
D₀	Coefficient de diffusion hypothétique à très haute température.
DJT	Dose Journalière Tolérable.
DL	Dose létale.
D_p	Coefficient de diffusion pratique.
DRX	Diffraction des rayons X.
E_a	Energie d'activation de diffusion.
erf	Fonction d'erreur, également appelée la fonction d'erreur de Gauss.
h	Épaisseur de la couche du diffusant dans l'un des deux côtés de la plaque.
HIPS	Polystyrène choc.
I	Lumière transmise.
I₀	Lumière incidente absorbée.
IF	Indice de fluidité à chaud.
J	Flux (ou vitesse de transfert) par unité d'aire.

K	Coefficient de partage.
ℓ	Epaisseur de la substance.
LMG	Limite de migration globale.
LMS (SML)	Limite de migration spécifique.
M	Masse molaire.
M₀	Valeur de référence de 1 g/mol.
MET :	Microscopie électronique en transmission.
MMCs	Metal Matrix Composites.
n	Nombre de films dans un seul côté de la pièce.
O	Octaédrique.
P	Coefficient de perméabilité ou perméabilité.
PA	Polyamide.
PA-6	Polycaprolactame.
PBT	Polybutylène téréphtalate.
PE	Polyéthylène.
PEBD	Polyéthylène basse densité.
PEBDL	Polyéthylène à basse densité linéaire.
PEHD	Polyéthylène haute densité.
PEN	Polyéthylène naphtate.
PET	Polyéthylène téréphtalate.
pH	Potentiel hydrogène.
pKA	Constante d'acidité.
PMA	Polyméthylméthacrylate.
PP	Polypropylène.
PS	Polystyrène.
PSE	Polystyrène expansible.
PVC	Chlorure de polyvinyle.
QM	Concentration maximale dans le matériau.
QMA	Concentration maximale par unité de surface.
R	Constante du gaz.
RMSE	Racine carrée de la moyenne de la somme des carrées des erreurs.
S	Coefficient de solubilité.
SiO₄	Tétraèdres de silice.

T	Température.
t	Temps.
T_g	Température de transition vitreuse.
UV	Ultra-violet.
x	Epaisseur de la section traversée par le flux des rayons.
χ	Coefficient de diffusion optimal.
α', K	Paramètres d'ajustement.
ε	Coefficient d'extinction.
λ	Longueur d'onde.
θ	Angle de diffraction mesuré ou angle de Bragg.

Introduction générale

Les matériaux polymères ou plastiques occupent une partie importante de la vie moderne comme élément essentiel dans la composition des voitures, ordinateurs et des emballages, aucun espace de nos sociétés n'a été épargné par les plastiques. Ils sont aujourd'hui la troisième composante de la science des matériaux avec les métaux et les céramiques. On distingue les polymères trouvés à l'état naturel comme la cellulose, des polymères synthétiques entièrement fabriqués par l'homme à partir de monomères réactifs (le nylon, le polyéthylène, le téflon...etc.) et enfin les polymères artificiels ou régénérés, obtenus par modification chimique d'un polymère naturel ^[1].

Les matériaux polymères offrent une facilité de transformation et sont donc largement utilisés dans tous les secteurs industriels. Leurs propriétés intrinsèques étant cependant relativement faibles, il est nécessaire de les améliorer grâce à des adjuvants (antistatiques, colorant, charges, renforts, déroulants...etc.). L'évolution des matériaux polymères est passée par le développement de composites à matrice organique renforcée par des particules de petites tailles (ex : talc, fibre de verre, copeaux de bois, carbonate de calcium...etc.), encore appelées charges. L'introduction de charge permet d'améliorer les propriétés mécaniques et physiques de la matrice (polymère) pour un coût de revient modéré ^[1].

Cependant, différentes études ont démontré des aspects du transfert de matière dans un système aliment/emballage pouvant causer la possible migration de certains composés. Cette migration ne concerne pas les composés majeurs des matériaux d'emballage mais plutôt des constituants mineurs, plus mobiles. Le transfert peut s'effectuer par diffusion moléculaire depuis l'environnement vers l'aliment, à travers l'emballage, en causant certaines détériorations dans les produits alimentaires, et dans des cas plus rares, certains composés du produit emballé peuvent diffuser à travers la surface de l'emballage ^[2].

Certains additifs sont appelés C.M.R (cancérogènes, mutagènes et neurotoxiques). Ceux-là sont totalement bannis du contact avec l'aliment. D'autres adjuvants présentent quant à eux des risques de toxicité lorsqu'ils dépassent un certain seuil appelé Limite Spécifique de Migration (SML en anglais). Ceux-là, ne sont autorisés que lorsque leur migration n'atteint pas ce seuil ^[3].

L'objectif du travail mené ci-dessous consiste à l'étude et la quantification de la vitesse de diffusion d'un antioxydant phénolique (Irganox 1035), qui présente un taux de toxicité élevé et dangereux pour l'homme s'il dépasse (SML=2,4 ppm) ^[4] dans un matériau à base de PEHD (polyéthylène haute densité) à 0% et 3% en taux de charge d'argile (Cloisité 15A) selon des conditions expérimentales variées.

Dans une perspective de préservation de la santé du consommateur, les résultats obtenus seront confrontés au modèle diffusionnel et aux modèles semi-empiriques existants. Cela divulguera alors, avant toute consommation, le taux de toxicité et le risque d'exposition de l'homme à cet additif.

Le projet est divisé en deux parties distinctes :

- La première partie est réservée à la recherche bibliographique qui est divisée en deux chapitres :
 - Le premier chapitre, intitulé : « Nanocomposites à base de polyéthylène haute densité », englobe les principaux types de polymères, les propriétés physico-chimiques et les diverses utilisations du polyéthylène, le phénomène de vieillissement de ce polymère, les différentes classes d'additifs et de stabilisants ainsi que leurs caractéristiques.
 - Le second chapitre, intitulé : « Les polymères dans les emballages alimentaires : description, toxicité, modélisation et technique d'analyse. », est dédié aux interactions emballage/aliment, à l'effet de la température, à la toxicité, et aux méthodes d'analyses utilisées dans les emballages alimentaires polymériques.
- La seconde partie est consacrée à l'étude expérimentale : la description des principaux matériaux utilisés, les modes opératoires suivis, les résultats expérimentaux obtenus ainsi que les résultats de la modélisation employée.

L'étude se termine par une conclusion générale résumant les principaux enseignements de l'expérience ainsi que les références bibliographiques consultées.

Chapitre I.

Nanocomposites à base de polyéthylène haute densité

I.1 Polyéthylène haute densité (PEHD) :

I.1.1 Définition :

Le polyéthylène haute densité est un thermoplastique commercial semi-cristallin (taux de cristallinité 70% à 80%), blanchâtre, semi-opaque, possédant des propriétés similaires au polyéthylène basse densité (PEBD) mais nettement plus solide et rigide, offrant une meilleure résistance chimique. Sa résistance aux impacts est assez élevée et se conserve à basse température ^[5].

Les procédés basse pression utilisés dans la production du PEHD sont basés sur l'utilisation de catalyseurs et nécessitent des pressions faibles < 50 bars ce qui permet d'obtenir un PE plus cristallin que le PEBD (1 à 5 ramifications / 1000 carbones), et sa densité varie de 0,940 à 0,960 g/cm³ ^[6].

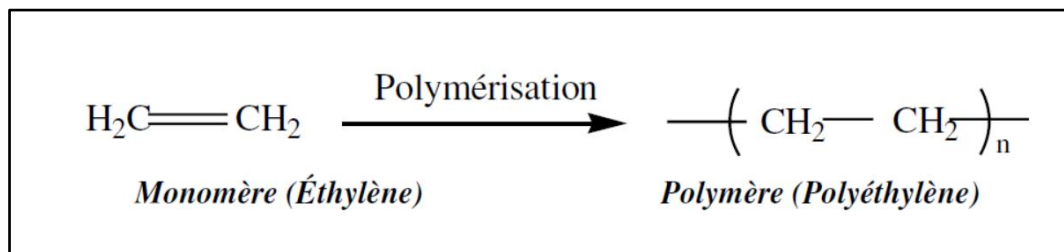


Figure I.1 : Réaction de polymérisation du polyéthylène ^[6].

I.1.2 Propriétés du PEHD ^[7]:

Les propriétés des polyéthylènes dépendent essentiellement de trois paramètres structuraux à savoir : la cristallinité, la masse molaire et la distribution des masses molaires.

- **Taux de cristallinité** : Le taux de cristallinité est étroitement dépendant de la structure moléculaire. L'incorporation des branches courtes dans les chaînes linéaires, favorisant l'encombrement stérique, abaisse la cristallinité. La diminution du taux de cristallinité amène à la diminution de la densité, et par conséquent à l'augmentation de certaines propriétés mécaniques comme la résistance au choc.
- **Masse molaire** : D'une manière générale, plus les chaînes polymériques sont longues (masse molaire grande) plus la viscosité à l'état fondu est élevée, la mise en œuvre est plus difficile et les propriétés mécaniques sont meilleures. Dans la pratique, la détermination de l'indice de fluidité à chaud (IF) du PE, qui est inversement proportionnel à la viscosité, donne une estimation sur sa masse molaire.

- **Distribution de la masse molaire :** En plus de la densité et de la masse molaire, la répartition des masses molaires est un facteur qui peut aussi affecter les propriétés du PE. Un polymère avec une distribution étroite se cristallise plus rapidement avec une grande uniformité permettant d'avoir une grande rigidité et un minimum de torsion. Une large distribution assure la facilité de mise en œuvre ainsi qu'une bonne résistance au choc et à la fissuration sous contrainte.

I.1.2.1 Propriétés rhéologiques :

Le PEHD à l'état fondu présente un comportement viscoélastique non linéaire, cela signifie que sa viscosité diminue avec l'augmentation du cisaillement. Lors de l'extrusion, le polyéthylène est soumis à un gradient de vitesse de cisaillement, du cylindre de l'extrudeuse à la filière. Il est donc important de connaître la courbe de viscosité-vitesse sur l'étendue de la plage de cisaillement. La mesure de l'indice de fluidité à chaud (IF) permet d'estimer la viscosité à une vitesse de cisaillement donnée [8].

I.1.2.2 Propriétés mécaniques :

La rigidité et la dureté du PEHD augmentent avec la densité, et donc avec la cristallinité. La rigidité est mesurée au moyen de module d'élasticité qui est d'environ 1600 MPa (dans le cas du PEHD) alors que la dureté (Shore D) est d'environ 60.

Le PE est un thermoplastique résistant au choc et à l'impact, même à de basses températures ($T < 0^{\circ}\text{C}$), due à sa faible température de transition vitreuse $\ll T_g \gg$ (jusqu'à -110°C). Cette résistance est d'autant meilleure que :

- La masse molaire est plus élevée ;
- La cristallinité est plus faible ;
- La distribution des masses molaires est plus large.

Le touché paraffinique du PE lui assure un faible coefficient de friction. Sa résistance à l'abrasion augmente avec la masse molaire et la cristallinité. Elle est remarquable pour les PEHD de masse molaire très élevée [9].

I.1.2.3 Propriétés thermiques :

Le point de fusion du PEHD se situe entre 120 et 136°C . La conductivité thermique et le coefficient de dilatation thermique linéaire sont en fonction du taux de cristallinité, ils sont plus élevés pour les homopolymères que les copolymères [8].

I.1.2.4 Propriétés chimiques :

Les propriétés chimiques du PE vis-à-vis des agents chimiques sont déterminées par leur structure paraffinique apolaire, par son caractère cristallin et sa très haute masse molaire. Il résiste bien aux acides forts (les acides inorganiques) et les bases fortes (les solutions salines), mais il est attaqué par les acides oxydants (les acides nitriques concentrés).

Il se gonfle dans les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques et dans leurs dérivés halogénés, dans lesquels il se dissout à température élevée, ce qui explique sa grande perméabilité aux vapeurs de ces produits. Il est également peu perméable à la vapeur d'eau, à cause de son caractère hydrophobe (l'absorption d'eau est d'environ 0,01% et 0,5 % pour le PE contenant du noir de carbone) ^[10].

I.1.2.5 Propriétés électriques:

Le PE présente d'excellentes propriétés d'isolation électrique quelles que soient sa masse molaire et sa cristallinité. Sa faible permittivité relative et son faible facteur de dissipation diélectrique font de lui un matériau de choix en isolation électrique ^[8]. Les propriétés du PEHD sont résumées dans le tableau I.3 :

Tableau I.1 : Principales caractéristiques du PEHD ^[7].

Type	Propriétés	PEHD	Méthode d'essai
Physiques	-Masse volumique (g/cm ³). -Taux de cristallinité (%). -Masse molaire moyenne (g/mol).	0.925 - 0.956 75 - 80 10000	/
Mécaniques	-Contrainte à la Rupture (MPa). -Module de traction (MPa). -Module de flexion (MPa). -Dureté (Echelle D).	13 - 25 200 - 300 60 - 400 41 - 60	BS.2782:301.E

Type	Propriétés	PEHD	Méthode d'essai
Thermiques	-T° de fusion (°C). -T° Vicat (°C). -Tg (°C). -Plage de T° de résistance (°C). -Retrait au moulage (%).	120 - 136 85 - 87 Environ -110 De -70 à 60 1,5 - 3,5	BS.2782 : Pt.2 ASTM:D955-51
Electriques	-Permittivité ($\Omega.cm$). -Résistivité volumique ($\Omega.cm$).	2,25 - 2,35 > 1018	BS.2782 : Pt.2

I.1.3 Avantages et inconvénients du PEHD ^[11]:

I.1.3.1 Avantages :

- Mise en œuvre aisée ;
- Excellentes propriétés d'isolation électrique ;
- Résistance aux chocs ;
- Grande inertie chimique ;
- Qualité alimentaire ;
- Perte du caractère perméable des PE que ce soit à l'eau, mais aussi à l'air et aux hydrocarbures.

I.1.3.2 Inconvénients :

- Sensibilité aux UV en présence d'oxygène ;
- Sensibilité à la fissure sous contrainte ;
- Mauvaise tenue à la chaleur ;
- Collage important.

I.1.4 Applications :

Le PEHD est fabriqué industriellement par la polymérisation de l'éthylène. A l'origine, cette matière première était laiteuse et cireuse. Elle est déjà utilisée dans le commerce depuis 1957, dans les systèmes de conduites, pour l'isolation des câbles et dans les matériaux d'emballage. Aujourd'hui, c'est une matière synthétique thermoplastique avancée avec d'excellentes propriétés de transformation. L'ajout d'additifs permet à cette matière plastique de s'adapter aux exigences spécifiques. Le PEHD est stable à des températures comprises entre -40°C et 70°C et résistant à la plupart des acides, solutions de nettoyage alcalines et aux produits chimiques ^[12].

Le PEHD est utilisé pour fabriquer : Bouteilles de lait, bidons d'huile, flacons détergents solides et liquides, bidons produits sanitaires, bidons produits chimiques, réservoirs à essence, cuves, casiers, sacs poubelles, palettes, seaux ménager, jouets, planches à voile...etc.

En Algérie, l'usine qui produit ce polymère se trouve dans la wilaya de Skikda, c'est la société POLYMED (Société Méditerranéenne des Polymères) dans la zone industrielle SONATRACH qui produit le PEHD suivant le procédé PHILIPS, d'une densité comprise entre $0,940$ et $0,965 \text{ g/cm}^3$. Sa production est de 130.000 tonnes/an, dont 54% est exportée ^[5].

I.2 Stabilisation :

Les polymères de grande diffusion sont instables. Leur instabilité se manifeste sous l'effet de contraintes thermomécaniques en machines de transformation ou dans les conditions d'utilisation, sous l'action d'agressions thermiques, lumineuses, ou chimiques qui altèrent leurs propriétés. Ceci implique que tous les efforts doivent être orientés vers l'absorption de cette énergie, pour inhiber ou retarder les réactions responsables de dégradations des polymères ^[13].

I.2.1 Vieillessement :

Le vieillissement des thermoplastiques se manifeste par une dégradation souvent irréversible de leurs propriétés physiques, chimiques ou mécaniques. Ce phénomène de dégradation entraîne la notion de « durée de vie » du matériau, c'est à dire le temps nécessaire pour qu'une propriété atteigne un seuil critique en dessous duquel le matériau n'a plus les propriétés attendues. Les différents mécanismes responsables de la dégradation des polymères peuvent être classés dans deux grandes catégories : les vieillissements physiques et chimiques ^[19].

I.2.2 Stabilisants :

Leur fonction est d'empêcher ou de retarder les dégradations par oxydation de la structure chimique du polymère. Cette oxydation peut se produire pendant la mise en œuvre ou l'usage du matériau plastique. Les stabilisants permettent d'inhiber, réduire ou/et modifier la formation de ces radicaux afin d'augmenter la durée de vie du polymère. Il existe deux principales familles de stabilisants ^[13,15] :

- **Antioxydants** : Les antioxydants sont ajoutés pour freiner les réactions d'oxydation lors de l'extrusion, la mise en forme et de l'utilisation de la matière plastique. Ils sont normalement ajoutés jusqu'à une quantité de 2% en masse avant la mise en œuvre du polymère. Il existe différents types d'antioxydants destinés aux matières plastiques selon le mécanisme utilisé pour inhiber l'oxydation: des donneurs d'hydrogène, des piègeurs de radicaux libres et des composés facilitant la décomposition de groupements hydroperoxydés. Les antioxydants phénoliques appartiennent au groupe des donneurs d'hydrogène et ils sont les plus utilisés pour la stabilisation des polymères ^[16,17]. Pour le PE, il peut être stabilisé par une grande variété d'antioxydants. Ces derniers sont généralement classés selon leur mécanisme d'action ou selon leur température de fonctionnement ^[18] :
 - Les antioxydants agissant à haute température sont appelés antioxydants de mise en œuvre. Il s'agit, principalement, des phosphites organiques et des composés organosoufrés ;
 - Les antioxydants à large gamme de température sont également désignés par le nom d'antioxydants de fonctionnement. Ils garantissent la durée de vie de la pièce ;
 - Les antioxydants fonctionnant à basse température sont les plus efficaces à température ambiante en présence d'un rayonnement lumineux (par exemple sous rayonnement UV).
- **Stabilisants UV** : La cause principale de la dégradation par photo-oxydation des matériaux plastiques est la présence d'impuretés ou de groupements chromophores dans le polymère. Le mécanisme de protection des stabilisants UV est basé sur l'absorption de la radiation UV dangereuse et ensuite sa dissipation par exemple sous forme de chaleur. Les stabilisants UV les plus communs sont les 2-hydroxybenzophénones, les 2-hydroxyphenylbenzotriazoles et des composés organiques à base de nickel et des amines ^[17].

I.2.3 Additifs :**I.2.3.1 Définition :**

Les additifs sont ajoutés aux matières plastiques afin de faciliter leur mise en œuvre, de modifier, d'améliorer ou d'adapter leurs propriétés mécaniques, chimiques et biologiques afin d'augmenter leur durée de vie. Il existe un grand nombre d'additifs avec une multitude de rôles. Les additifs sont la source la plus importante de migrants potentiels en générant des néoformés parce qu'ils ne sont pas liés chimiquement à la chaîne polymérique ^[13].

I.2.3.2 Types d'additifs :

Les principaux types d'additifs utilisés pour stabiliser les matériaux plastiques sont présentés dans le tableau I.4 :

Tableau I.2 : Principaux types d'additifs utilisés pour stabiliser les matériaux plastiques ^[14].

Type de molécules	Effet recherché	Nature des molécules	Taux usuel
Antioxydant	Contre le vieillissement et l'oxydation (O ₂ , O ₃)	Dérivés phénolique, amine aromatique.	< 0.5
Anti-UV	Empêche ou retarde la dégradation photochimique	Benzophénones, benzotriazoles, complexe organométalliques	< 5
Charges	Tenue choc thermique, chimique, glissement, abrasion	Talc, calcaire, graphite.	< 50
Colorants	Donner un aspect coloré	Pigments minéraux et organique (noir de C)	< 1
Antistatiques	Dissiper l'énergie électrostatique	Dérivés aminé, ammonium quaternaire, alkylphénol ; alkylsulfonate	< 2
Lubrifiants internes	Faciliter le moulage, surfaces brillantes	Stéarate de Ca ou de Zn, oléamines, érucylamine, stéarate	< 2
Lubrifiants externes	Faciliter la séparation du moule	Cires, paraffine stéarate	< 2

I.3 Nanocomposites :

I.3.1 Définition de nanocomposites :

Depuis plusieurs décennies, les polymères sont mélangés à d'autres produits pour former des composites, afin d'allier les qualités de chacun de leur constituant dans un matériau aux propriétés améliorées : thermiques, mécaniques, barrière...etc. Dans les microcomposites conventionnels, les charges minérales utilisées ont des tailles de l'ordre du micron. Dans les années 90, une nouvelle classe de matériaux composites est remise au goût du jour, les nanocomposites, dont les charges élémentaires, des silicates lamellaires, ont une de leur dimension de l'ordre du nanomètre tandis que les deux autres varient de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs microns ^[21].

I.3.2 Objectif d'incorporation d'un nano-objet dans un polymère ^[20]:

Les propriétés intrinsèques d'un objet (micrométrique ou nanométrique) peuvent permettre de conférer au matériau des propriétés spécifiques telles que magnétiques ou électriques et/ou de modifier ses propriétés thermiques, mécaniques ou optiques. Il existe deux raisons essentielles pour l'introduction d'un objet de dimension nanométrique plutôt qu'un objet de dimension micrométrique :

- L'interface polymère/charge est décuplée grâce à la taille nanométrique de l'objet par rapport à un objet micrométrique ;
- Le nano-objet peut se structurer à plusieurs échelles au sein du matériau.

L'utilisation des nanocharges à la place des charges traditionnelles de taille micrométrique permet d'obtenir des propriétés mécaniques intéressantes à des taux de la charge plus bas.

I.3.3 Eléments constituant un nanocomposite :

I.3.3.1 Matrice :

Le polymère pur, très performant à température ambiante, verra souvent ses propriétés chuter lorsque la température augmente. Dans un nanocomposite, le polymère joue le rôle de matrice dans laquelle les charges renforçantes vont être incorporées ^[22].

I.3.3.2 Charges ^[23]:

Les charges sont généralement des substances solides, inorganiques ou organiques, qui sont dispersées dans une matrice polymère sous forme de poudres ou fibres, destinées à modifier de manière sensible les propriétés mécaniques, électriques ou thermiques, d'améliorer l'aspect de surface, et éventuellement, à diminuer le prix de revient du produit final.

Elles varient beaucoup selon leur prix, leur composition et leurs caractéristiques physiques et chimiques. Alors que pour un polymère donné, le choix d'une charge est déterminé par l'application de produit fini, les substances utilisées comme charges des matières plastiques devront d'abord satisfaire à un certain nombre d'exigences :

- Compatibilité avec la résine de base : non-toxicité, absence de coloration ou d'impuretés gênantes, neutralité et inertie chimique, stabilité à la chaleur et à la lumière, faible absorption d'eau, aucune influence sur la stabilité du polymère ou sa couleur ;
- Mouillabilité : bonne répartition des poudres dans la matrice polymérique ou adhérence des fibres à la résine de base ;
- Uniformité de qualité et de granulométrie ainsi que le bas prix de revient ;
- Stabilité thermique et facilité de manipulation.

Les charges se distinguent des autres adjuvants par un taux d'incorporation beaucoup plus élevé et par un mode d'action plutôt physico-mécanique que chimique au sein de la matrice.

Ces charges existent sous deux formes :

- Charges organiques ;
- Charges minérales (inorganiques).

I.3.4 Paramètres caractéristiques des charges ^[24]:

- **Structure** : La structure de la charge se définit selon différentes échelles de la taille. La structure primaire de la plupart des charges nanométriques découle du regroupement lors de la synthèse de particules élémentaires sous forme d'agrégat indivisible. Une attraction plus faible existant entre les agrégats mène à la formation d'une structure secondaire sous forme d'agglomérats. La structure secondaire est destructible sous l'effet d'une action mécanique comme par exemple lors du malaxage ou au cours de sollicitations.

- **Surface spécifique** : C'est la surface développée de la charge par unité de masse. Elle détermine la surface de contact entre les deux phases et affecte remarquablement les propriétés mécaniques du composite. Plus la taille de la particule est petite, plus la surface spécifique est grande.
- **Activité chimique de la surface** : elle permet de contrôler la compatibilité (dispersion et formation des interactions) entre la charge et la matrice. L'énergie de surface détermine les interactions charge/charge et polymère/charge.

I.3.5 Classification des nanocomposites :

I.3.5.1 Classification suivant la nature de la matrice ^[25]:

On peut appliquer la classification classique des composites suivant la nature de la matrice, dans l'ordre croissant de la température d'utilisation.

- **Composites à matrice organique** : Elles se subdivisent en deux groupes :
 - Les matrices thermoplastiques ;
 - Les matrices thermodurcissables. Ce type est aussi appelé composites à matrice polymère.
- **Composites à matrice métallique** : Les composites à matrice métallique encore appelés MMCs (metal matrix composites) sont développés grâce à la facilité et à la maîtrise des procédés de fabrication ainsi qu'à leur faible coût. Ils peuvent être utilisés jusqu'à 600°C.
- **Composites à matrice céramique** :
Ils sont utilisés pour des applications à plus haute température jusqu'à 1000°C, comme des oxydes, carbures ou nitrures. L'utilisation des céramiques est limitée notamment par leur ténacité à rupture, leur résistance à la fatigue et aux chocs thermiques.

I.3.5.2 Classification suivant la forme de nanocharge :

Les trois classifications majeures sont les :

- **Nanocharges à une dimension nanométrique (feuilletés)** : Ils possèdent deux directions privilégiées. La particule possède une dimension de l'ordre du nanomètre et les deux autres de l'ordre du micromètre. Parmi ce type de matériaux, les argiles sont probablement les plus connues car elles sont naturelles donc faciles à extraire ^[26].

- **Nanocharges à deux dimensions nanométriques (nanofibres) :** Sont des particules ayant deux dimensions de l'ordre du nanomètre. La troisième est beaucoup plus grande. Il existe des fibres creuses, les plus connues étant les nanotubes de carbone qui possèdent en particulier des propriétés mécaniques et électriques exceptionnelles [27].
- **Nanocharges à trois dimensions nanométriques (nanoparticules) :** Les trois dimensions de la particule sont de l'ordre du nanomètre. Il s'agit le plus souvent de particules de forme sphérique dont le diamètre est compris entre 30 et 150nm. Dans cette catégorie, on compte, par exemple, les agrégats d'atomes, les nanoparticules métalliques (or, fer, cobalt, argent, platine...) et les fullerènes [27].

I.4 Matériaux polyéthylène/argile :

La première démarche consiste à mélanger la matrice choisie, le polyéthylène, avec les argiles organophiles. Les traitements cationiques qui semblaient apporter le plus d'affinité avec les chaînes de polyéthylène apolaire, sont les alkylammoniums avec de longues parties alkyles, en l'occurrence les « hydrogenated tallow » qui sont des chaînes possédant en majorité 18 carbones sans insaturations, ce qui correspond notamment aux Cloisites 6A, 15A, 20A et 25A. Elles diffèrent uniquement par le taux de cations organiques adsorbés, hormis pour la Cloisite 25A qui présente une chaîne ramifiée. Les variations dans les taux d'échange donnent des écartements initiaux différents ainsi que des arrangements moléculaires différents et donc ils influent sur les répartitions des charges, les polarités et les interactions [27].

I.4.1 Argiles :

I.4.1.1 Définition :

Le mot argile peut avoir plusieurs significations, mais désigne en principe les matériaux naturels qui sont composés essentiellement de minéraux finement plastiques après hydratation avec une quantité d'eau appropriée, et qui durcissent au séchage ou à la cuisson (Figure I.2). Cette définition correspond en pratique à des sols ou des roches d'origine sédimentaire contenant essentiellement des minéraux tels que des phyllosilicates (ou silicates en feuillets), des silices (silice colloïdale, quartz) et des oxy-hydroxydes de fer et d'aluminium [28].

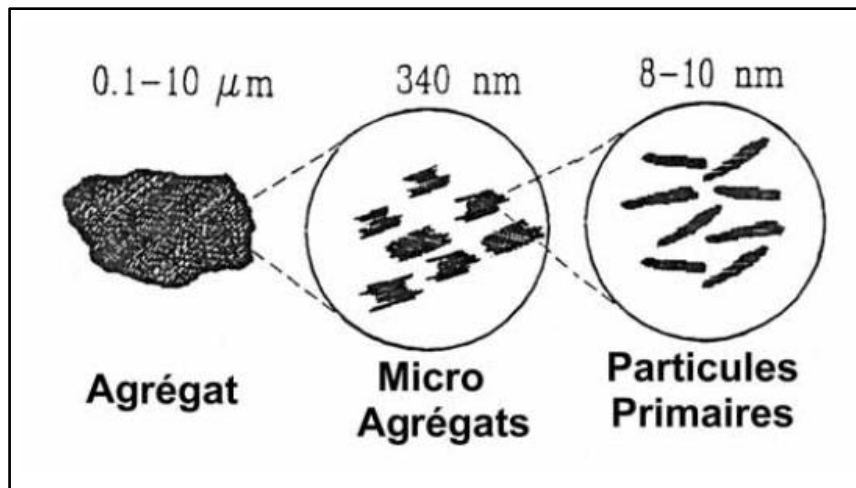


Figure I.2 : Structure de l'argile [28].

I.4.1.2 Structure des argiles lamellaires [29]:

La structure des argiles a été étudiée et déterminée il y a de nombreuses années. Elles sont formées à partir d'éléments structuraux élémentaires, les tétraèdres de silice SiO_4 et les octaèdres d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_6$ (Figure I.3).

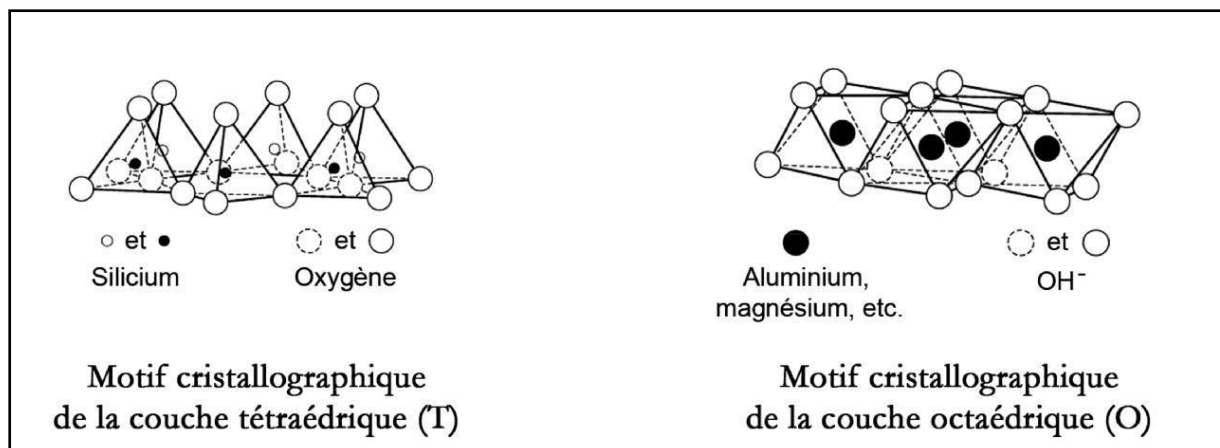


Figure I.3 : Eléments structuraux de bases des argiles lamellaires [29].

Ces deux éléments sont associés pour former deux types de "couches", tétraédrique (T) et octaédrique (O), et reliées entre elles par la mise en commun d'oxygènes. Les feuillets résultent alors d'une combinaison de la couche tétraédrique et de la couche octaédrique.

Selon l'agencement des deux couches et la substitution isomorphe, les argiles peuvent être dénombrées en un très grand nombre d'espèces [30].

I.4.2 Types et classification des argiles :

Les travaux de l'AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles, 1966-1972) et plus tard, ceux de Pedro (1994), ont permis d'aboutir à une classification qui repose sur l'utilisation des critères suivants ^[31]:

- Type de feuillets 2:1 ou 1:1 ;
- Charge globale du feuillet ;
- Nature des cations interfoliaires.

La classification la plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi 4 groupes ^[30]:

- Minéraux à 7°A : Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou 1:1 ;
- Minéraux à 10°A : Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou 2:1 (Figure I.4) ;
- Minéraux à 14°A : Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires ;
- Minéraux interstratifiés : L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argile appartenant aux groupes ci-dessus.

La valeur de la charge permanente du feuillet a servi de critère pour établir une classification des phyllosilicates 2:1. Cette classification est déduite des travaux de Mckenzie (1975) et Brindley (1996).

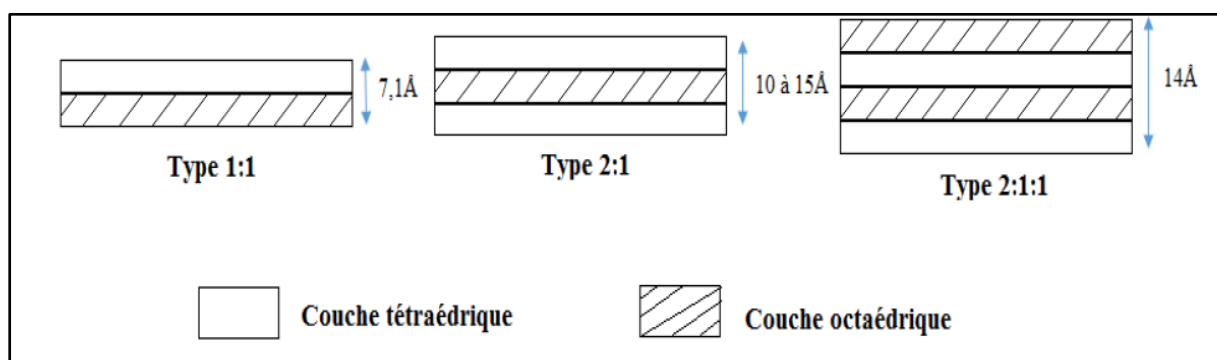


Figure I.4 : Structure des minéraux ^[30].

I.4.3 Modification des argiles ^[32]:

Puisque, dans leur état naturel, les phyllosilicates sont seulement miscibles avec les polymères hydrophiles, tels que le poly (oxyde d'éthylène) et le poly (alcool vinylique), afin de les rendre miscibles avec d'autres polymères (les rendre organophile) tels que les polyoléfines, il est nécessaire de les modifier.

Ainsi la modification des propriétés surfaciques des argiles est une première étape indispensable pour la fabrication des nanocomposites polymère/argile.

En effet, les argiles présentent une grande affinité avec l'eau, due à la présence de charges à leur surface. La séparation des feuillets d'argile en la dispersant dans un polymère fondu est donc très difficile. Elle nécessite de remplacer les cations compensateurs par des molécules organiques qui vont compenser la charge perçue à la surface.

I.5 Réalisation des nanocomposites polymère/argile organophile ^[33]:

Il existe plusieurs techniques qui permettent éventuellement de séparer les feuillets et de les disperser dans la matrice polymère. Parmi elles, on peut distinguer trois stratégies principales, fréquemment utilisées pour réaliser des nanocomposites :

- Polymérisation in situ ;
- Utilisation de solvant ;
- Mélange à l'état fondu.

I.5.1 Polymérisation in situ :

Cette technique consiste en général en l'introduction de l'argile organophile dans un monomère liquide ou en solution. Le monomère va pénétrer dans l'espace entre les feuillets par diffusion. La réaction de polymérisation peut être déclenchée par chauffage, rayonnement ou en utilisant un initiateur intercalé également dans l'espace entre les feuillets (Figure I.5).

Les chaînes polymères se forment alors dans l'espace entre les feuillets, et vont écarter ceux-ci, résultant en une augmentation de la distance interlamellaire et une éventuelle exfoliation à la fin de la polymérisation. Parmi les nombreux travaux concernant cette technique, on peut citer par exemple la polymérisation in situ du 1'-caprolactame dans la montmorillonite, les nanocomposites nylon/montmorillonite, les nanocomposites époxydes et les nanocomposites polyméthacrylate de méthyle ^[34].

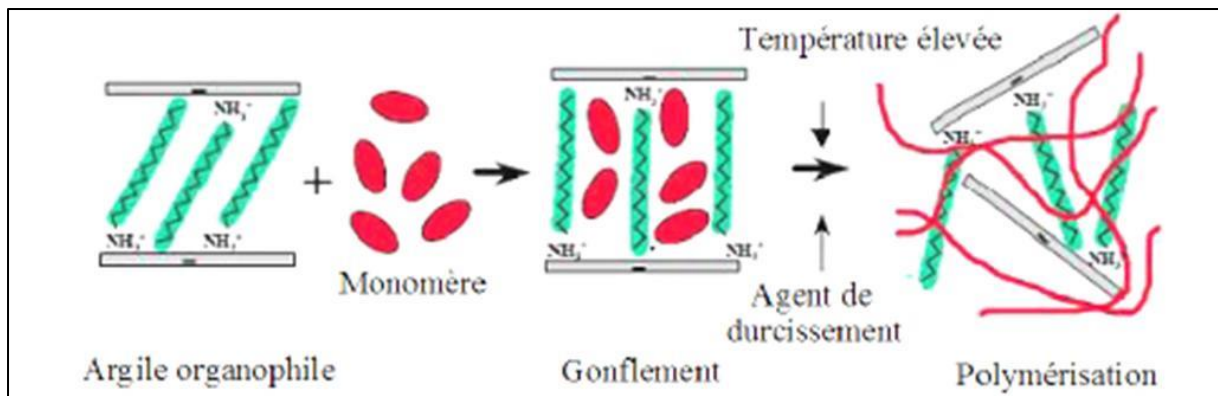


Figure I.5 : Structure d'un nanocomposite par polymérisation in-situ ^[35].

I.5.2 Utilisation de solvant :

Cette technique est également appelée exfoliation/adsorption. Elle se divise en trois grandes étapes de synthèse (Figure I.6). L'argile est tout d'abord gonflée dans un solvant, ensuite on introduit le polymère, et enfin le solvant est éliminé par évaporation. Cette technique est utilisée pour des polymères sans ou avec une faible polarité. Le point le plus important est le choix du solvant, qui est à la fois capable d'exfolier les feuillets d'argile et de solubiliser le polymère. La nécessité de l'utilisation de solvant est le principal inconvénient de cette technique. Cependant, elle est particulièrement adaptée aux polymères hydrosolubles, qui permettent d'employer l'eau comme solvant ^[34].

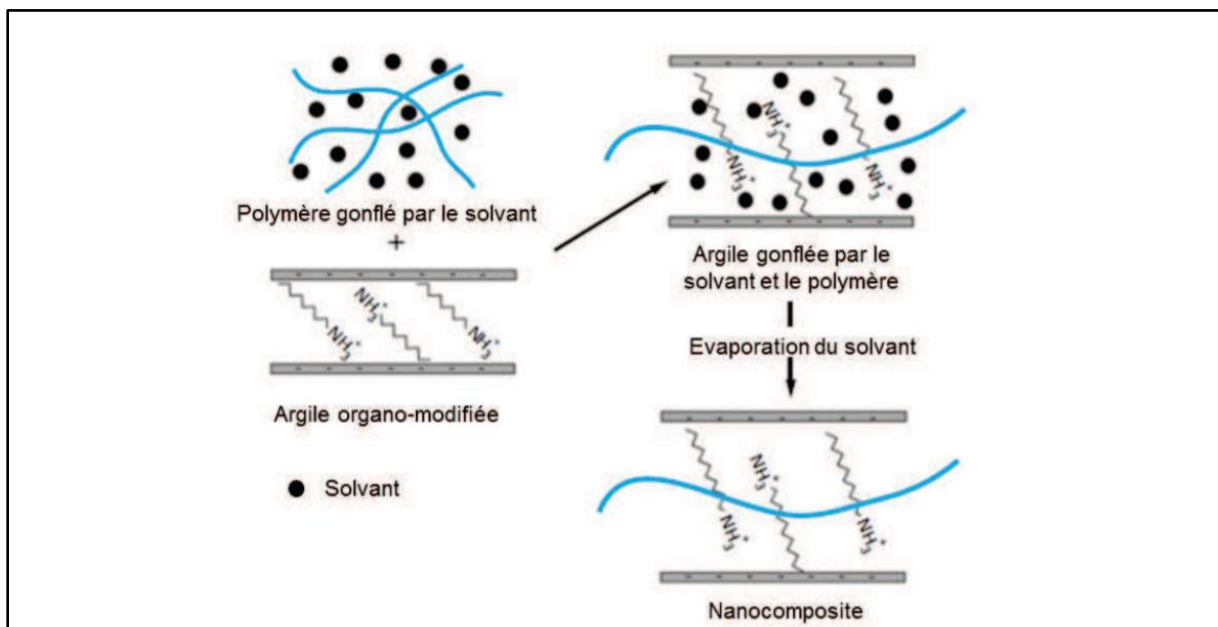


Figure I.6 : Structure d'un nanocomposite par mélange en solution ^[36].

I.5.3 Mélange à l'état fondu :

Cette technique consiste à mélanger directement les argiles dans un polymère à l'état fondu (Figure I.7). Elle présente un grand intérêt, puisqu'elle permet de travailler en absence de solvant et de ne pas modifier le procédé de mise en œuvre habituel des polymères thermoplastiques. La séparation se fait grâce à la diffusion des chaînes macromoléculaires dans l'espace entre les feuillets et par un procédé de mélange classique, comme par exemple l'extrusion bi-vis. Cependant, cette méthode requiert des conditions particulières, notamment la compatibilité entre la matrice et l'argile [34].

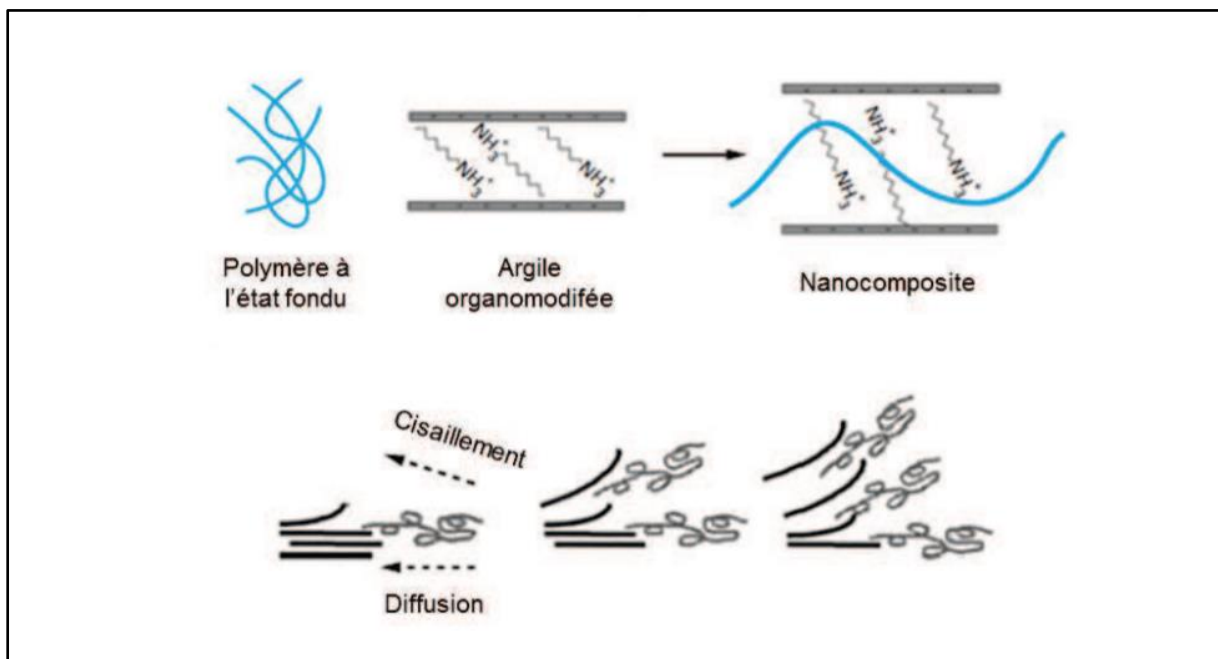


Figure I.7 : Structure d'un nanocomposite à l'état fondu [37].

I.6 Morphologie des nanocomposites polymère/argile et caractérisation :

Les nanocomposites à renfort d'argile lamellaire sont constitués par une dispersion des feuillets élémentaires dans une matrice polymère. Selon les techniques de préparation, on peut obtenir ces nanocomposites dans différents états de dispersion (Figure I.8).

I.6.1 Nanocomposites intercalés :

Dans ce cas l'argile est dispersée sous forme des plaquettes interconnectées. Le composant organique pénètre entre les feuillets d'argile provoquant une extension de l'espace interfoliaire sans affecter la conformation spatiale de l'argile, les feuillets sont toujours parallèles les uns aux autres. L'alignement des feuillets limite le transfert de contrainte donnant au matériau hybride un renforcement relativement faible [38].

I.6.2 Nanocomposites exfoliés ou désaminés :

Les feuillets d'argile sont complètement et uniformément dispersés dans la matrice de polymère. Cette morphologie est la plus intéressante car elle permet d'avoir une interaction maximale entre les feuillets d'argile et la matrice polymère, ce qui facilite le transfert de contrainte à la phase renforçante permettant d'obtenir un hybride de propriétés mécaniques et physiques importantes. Il est important de comprendre les facteurs qui affectent la délamination de l'argile. Ces facteurs incluent, la capacité d'échange cationique (CEC), la polarité du milieu réactionnel et la nature chimique des cations interfoliaires ^[39].

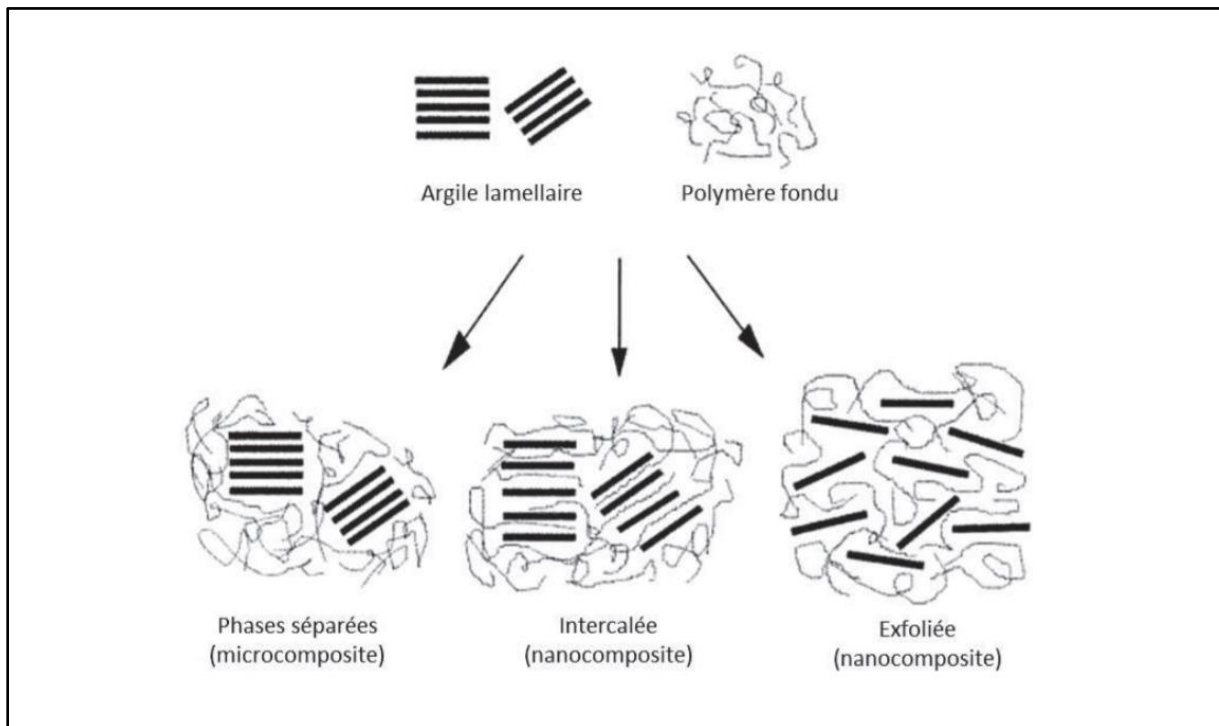


Figure I.8 : Différentes configurations possibles pour l'argile lamellaire au sein de la matrice polymère ^[40].

I.7 Caractérisation des nanocomposites :

Pour visualiser la morphologie des nanocomposites deux outils sont couramment utilisés : la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique en transmission (MET). Ils fournissent des informations complémentaires sur la dispersion des argiles au sein de la matrice polymère.

I.7.1 Analyse par diffraction de rayon X :

L'analyse par diffraction des rayons X ou diffractométrie X permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. Comme les rayons X sont diffractés de façon différente par les éléments du réseau suivant la construction de ce dernier, l'irradiation de la matière par rayons X permet de connaître sa nature cristallographique ^[41].

Cette technique permet de déterminer les espaces entre les couches du silicate en utilisant la loi de Bragg :

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (\text{I.1})$$

λ correspond à la longueur d'onde du rayonnement X utilisé dans l'expérience de diffraction, d la distance entre les plans réticulaires diffractionnels et θ est l'angle de diffraction mesuré ou angle de Bragg ^[35].

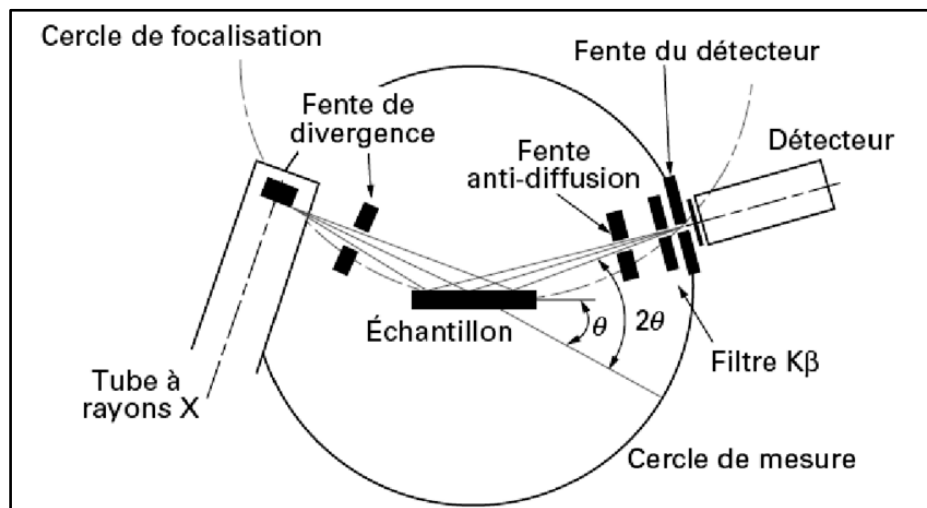


Figure I.9 : Principe de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X ^[42].

La figure I.10 présente un exemple de diffraction des rayons X pour les différentes morphologies de nanocomposites. Pour la morphologie intercalée, la distance interlamellaire augmente, entraînant un déplacement du pic de diffraction vers les angles plus petits.

Dans le cas d'une morphologie intercalée désordonnée, les spectres de diffraction ne montrent pas un pic très net mais plutôt une bosse, car les plans de diffraction des feuillets proches ne sont plus parallèles. La morphologie exfoliée se caractérise en général par la disparition du pic de diffraction.

Cette technique permet de distinguer rapidement la morphologie intercalée et exfoliée des nanocomposites. Toutefois, en DRX, la disparition du pic n'est pas un argument suffisant pour affirmer l'obtention de morphologie exfoliée [43]. Cette disparition du pic peut être causée par une forte désorganisation de la charge au sein du polymère rendant impossible la détection d'un signal en diffraction des rayons X [44].

Par conséquent, la diffraction des rayons X employée seule peut donc conduire à une mauvaise interprétation de l'état d'exfoliation. Pour cette raison, de nombreux auteurs préconisent de croiser les résultats obtenus par diffraction des rayons X avec des observations en microscopie électronique à transmission [45].

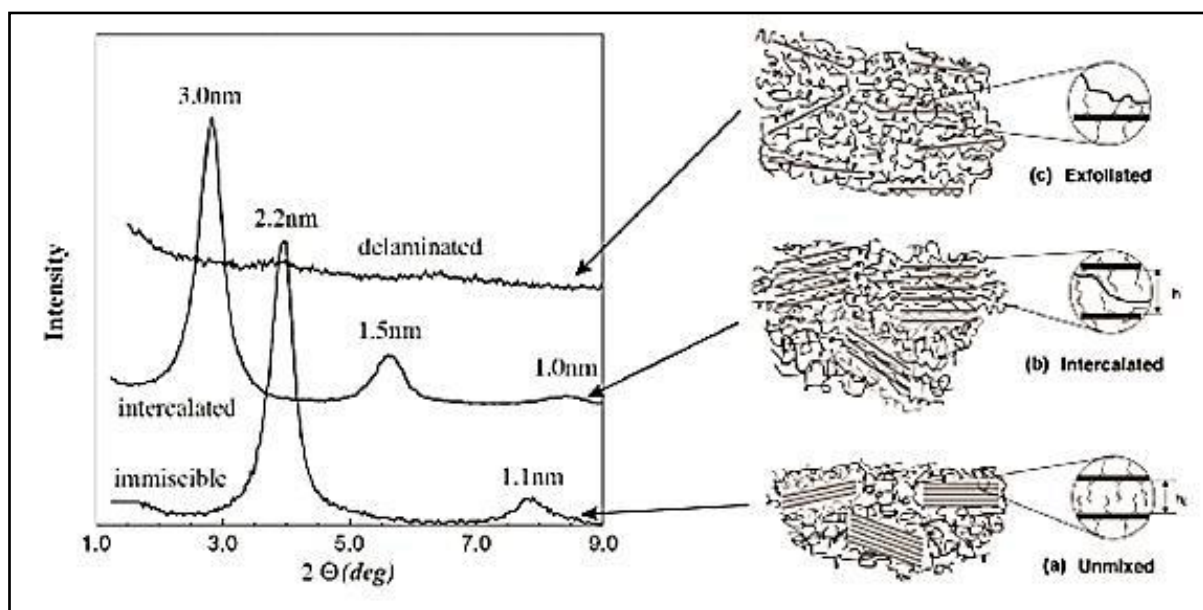


Figure I.10 : Diffraction des rayons X pour différentes morphologies de nanocomposites [29].

En outre, certains phyllosilicates ne présentent pas des réflexions basales bien définies. L'élargissement des pics et la diminution de l'intensité sont ainsi très difficiles à étudier de façon systématique. Par conséquent, il est nécessaire de coupler cette technique avec la microscopie électronique à transmission MET [35].

I.7.2 Microscopie électronique à transmission (MET) :

La microscopie électronique en transmission (MET) est une technique de microscopie où un faisceau d'électron est transmis à travers un échantillon très mince. Les effets d'interactions entre les électrons et l'échantillon donnent naissance à une image, dont la résolution peut atteindre 0,08 nm.

Cette technique permet une compréhension qualitative de la structure interne du matériau et peut fournir des informations, dans l'espace réel dans une zone localisée sur la morphologie et les défauts de structures ^[46,47].

L'échantillon, suffisamment mince, est placé sous un faisceau d'électron. Son image est projetée grâce à un système de lentilles magnétiques sur un écran phosphorescent qui transforme l'image électronique en image optique. Le principal avantage de la microscopie électronique en transmission est donc de fournir une observation directe de la morphologie.

Du fait que les couches de silicate sont composées d'éléments tels que (Al, Si et O) plus lourds que ceux présents dans les intercouches et ses matrices environnantes (C, H et N), ils apparaissent plus sombres sur des images à fond clair. Une micrographie typique présentera une alternance de lignes sombres et claires correspondant respectivement à des sections de feuillets de silicates de 1 nm d'épaisseur et à la matrice polymère ^[43].

La figure I.11 est un exemple typique de micrographies MET obtenues pour un nanocomposite intercalé et exfolié.

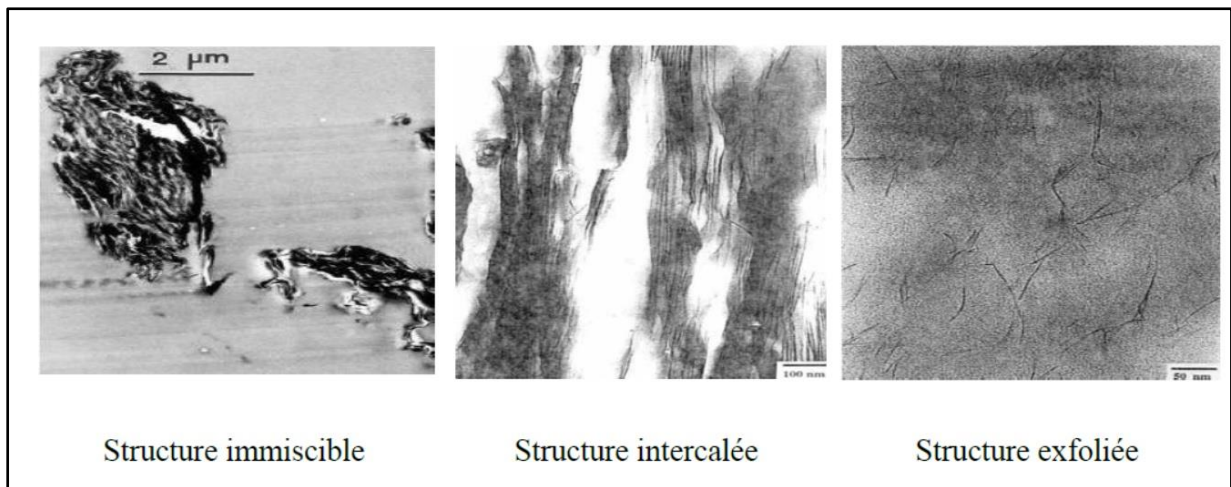


Figure I.11 : Clichés MET de différentes structures ^[48].

I.8 Propriétés des nanocomposites polymère/argile :

Les nanocharges de type argile permettent d'améliorer un grand nombre de propriétés du polymère dans lequel ils sont dispersés. Ainsi, l'argile va permettre d'améliorer les propriétés mécaniques, mais aussi la stabilité thermique, le comportement au feu ou les propriétés barrières au gaz ou au liquide, l'amélioration de ces propriétés peut survenir même à des taux de charges très faibles, généralement moins de 5 % en masse. La principale raison expliquant les propriétés améliorées des nanocomposites est la forte interaction interfaciale entre la matrice polymère et les feuillets ^[21].

I.8.1 Propriétés thermiques et propriétés barrières :

- **Propriétés thermiques :** En règle générale, l'incorporation de l'argile dans la matrice polymère a pour effet d'améliorer la stabilité thermique du nanocomposite, en agissant comme isolant et comme barrière au transport de masse des produits volatiles générés lors de la décomposition. L'argile permet la formation de charbon après décomposition thermique ^[35].
- **Propriétés barrières :** Les polymères nanocomposites sont caractérisés par de très fortes améliorations de leurs propriétés barrières (réduction de l'absorption de l'humidité et de la perméabilité à l'eau et au gaz). L'ajout de taux de charges faibles en argile à des polymères alliant des résines époxydes, des mastiques, des polymères semi-perméables aux polymères très hydrophiles permet une amélioration jusqu'à un ordre de grandeur par rapport aux polymères vierges. L'amélioration spectaculaire des propriétés barrières peut être expliquée par le concept de chemins tortueux. Autrement dit, lorsque des nanoparticules imperméables sont incorporées dans un polymère, les molécules qui imprègnent sont contraintes à se tortiller autour d'une voie sinueuse ^[35].

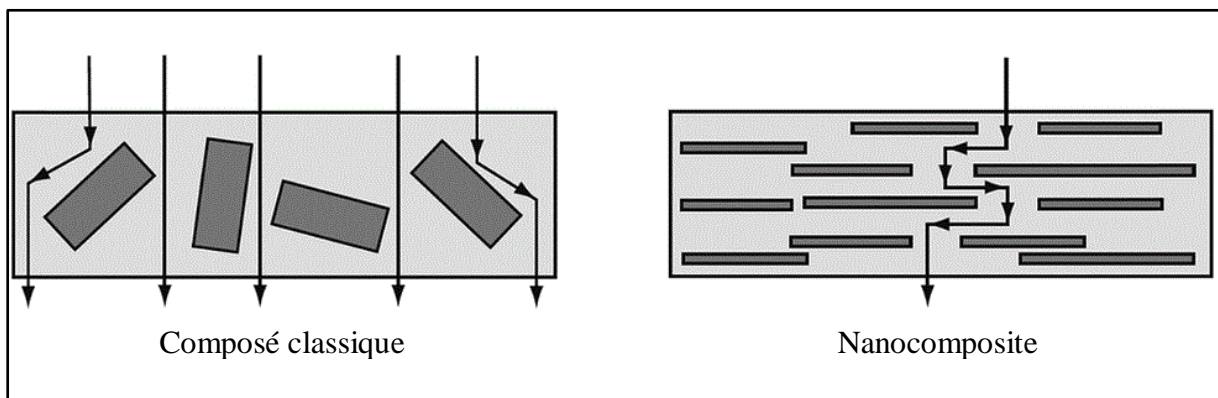


Figure I.12 : Tortuosité du trajet des molécules diffusant à travers un film nanocomposite ^[49].

- **Propriété de retard au feu :** Le cône calorimètre est l'un des appareils de mesure les plus pertinents pour mesurer les propriétés au feu d'un matériau : temps d'ignition, quantité de chaleur dégagée, la production de fumée, quantité de CO et de CO₂.

Une forte diminution du pic de chaleur dégagée est généralement observée lorsqu'un matériau est renforcé par une nanocharge de type argile ^[51].

I.8.2 Propriétés mécaniques :

Une des caractéristiques des mélanges polymères-argiles est de présenter un bon compromis entre les propriétés mécaniques et la ténacité. L'augmentation des propriétés mécaniques des nanocomposites a attiré l'attention de nombreux chercheurs sur cette nouvelle classe de matériaux. Le premier mécanisme qui a été mis en avant pour expliquer l'action de renforcement des phyllosilicates est aussi valable pour des renforts conventionnels, telles que des fibres (Figure I.13). Les renforts constituent des charges rigides naturellement résistantes à la déformation en raison de leur fort module. Par conséquent, lorsqu'une matrice relativement plus souple tel qu'un polymère est renforcée par de telles charges, elle devient très résistante mécaniquement et ce, du fait qu'une partie importante de la charge appliquée sera portée par le renfort, en supposant, que la liaison entre les deux phases et que la surface de la charge en contact avec le polymère soient suffisantes ^[33].

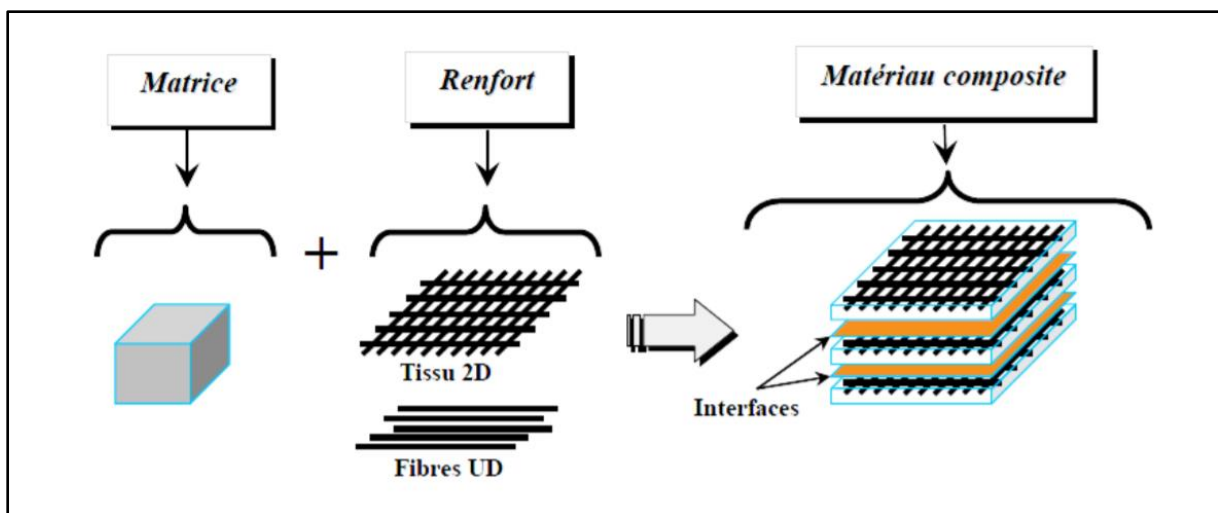


Figure I.13 : Mécanisme de renfort en matériaux composites ^[50].

Chapitre II.

**Les polymères dans les emballages
alimentaires : description, toxicité,
modélisation et technique
d'analyse**

II.1 Introduction :

Depuis longtemps, l'homme a utilisé les récipients de peau, de feuilles et la poterie pour protéger ses aliments. La première bouteille en verre est apparue il y a environ 2000 ans, les emballages en papier ont vu le jour il y a 193 ans, les boîtes en fer blanc sont apparues il y a environ 150 ans et le plastique environ 70 ans.

Avec les développements scientifiques et les avancées technologiques récentes notamment en matière de conservation des aliments, l'industrie des emballages alimentaires n'a cessé de se développer pour d'une part, suivre ces développements, et d'autre part, répondre aux exigences croissantes du consommateur ^[51]. L'emballage demeure le principal secteur d'application des matières plastiques (37 %), suivi par le BTP (21 %). Le secteur de l'automobile et celui de l'électricité et électronique en utilisent 8 % et 6 %, respectivement, la médecine, les loisirs et les autres applications en utilisent 28 % (Figure II.1) ^[52].

Aujourd'hui, on assiste à une myriade d'emballages alimentaires qui remplissent des fonctions au-delà de la protection des aliments (séduction, répondre aux exigences réglementaires...etc.) ^[51].

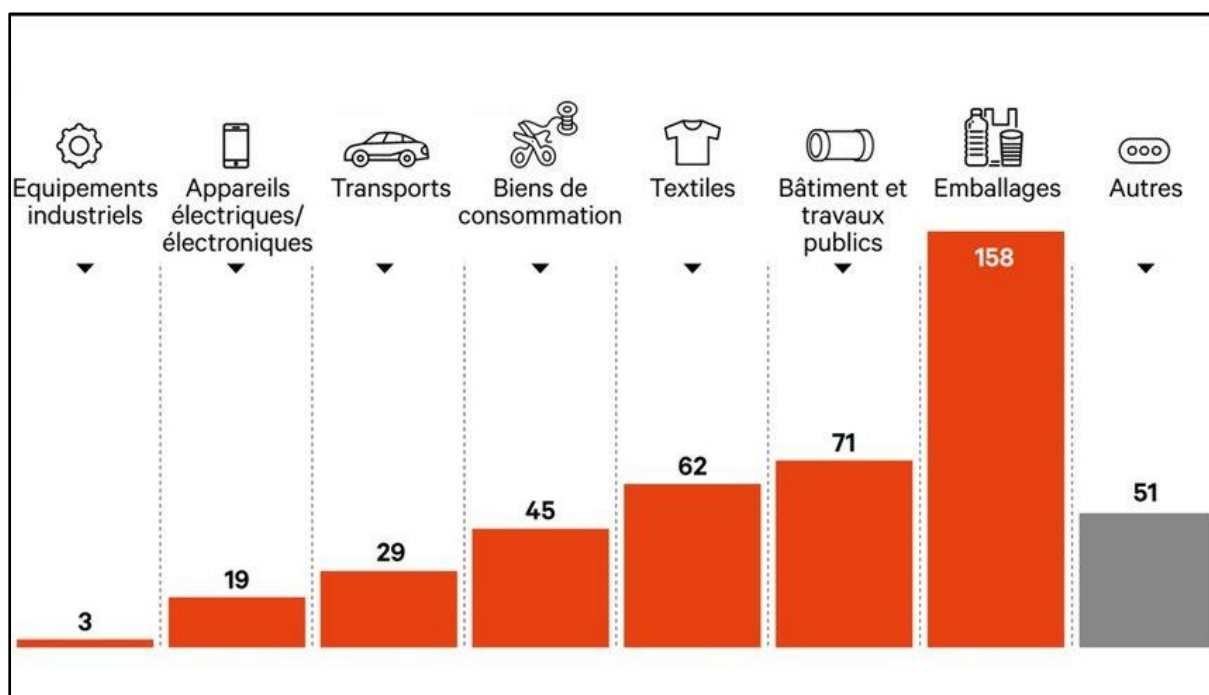


Figure II.1 : Utilisation du plastique selon les domaines en millions de tonnes ^[52].

Depuis les années 50, les matières privilégiées dans la production de ces récipients et emballages sont des polymères (matières plastiques, des fibres textiles naturelles et synthétiques, des biomatériaux...etc.).

Il existe près de vingt sortes distinctes de matières plastiques, chacune ayant plusieurs niveaux de qualité pour permettre un choix optimum pour chaque application spécifique. On compte cinq familles de plastiques principales : le polyéthylène [comprenant le polyéthylène à basse densité (PEBD), le polyéthylène à basse densité linéaire (PEBDL) et le polyéthylène à haute densité (PEHD)], le polypropylène (PP), le chlorure de polyvinyle (PVC), le polystyrène (comprenant le PS solide et le PSE expansible) et le polyéthylène téréphtalate (PET). Ces cinq grandes familles totalisent ensemble près de 75 % de la demande totale de matières plastiques en Europe (2019) (Figure II.2) ^[52].

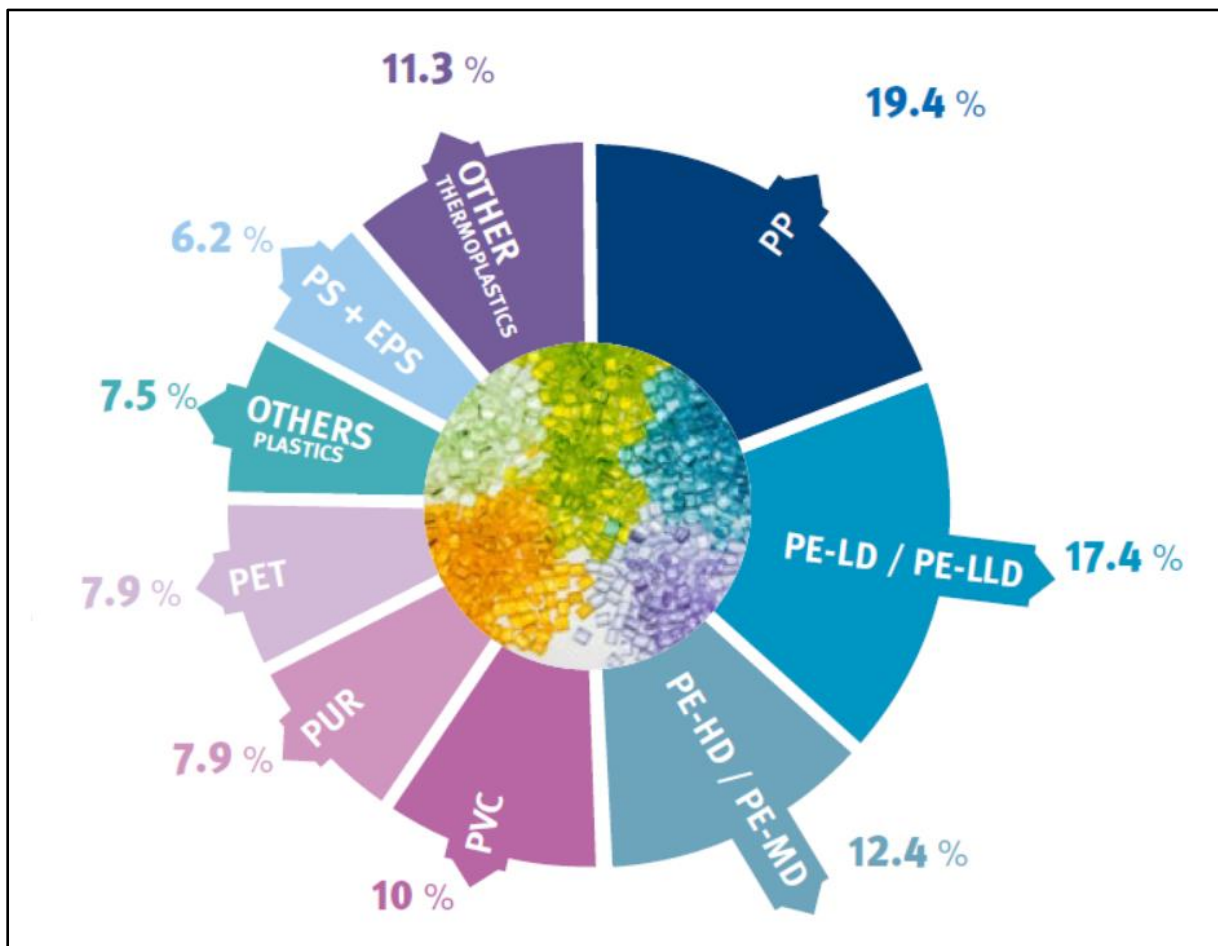


Figure II.2 : Demande des plasturgistes par polymères ^[52].

II.2 Emballage alimentaire :

II.2.1 Définition :

L'emballage est défini comme tout objet constitué de matériaux de toute nature destiné à contenir et à protéger des marchandises allant des matières premières aux produits finis, d'assurer leur préservation et de permettre leur manutention et leur acheminement du producteur au consommateur ou à leur utilisateur ^[53].

Selon l'LNE (2013), l'emballage alimentaire ne doit pas présenter de danger pour la santé humaine, ne doit pas modifier les caractéristiques organoleptiques des aliments et ne doit pas altérer la composition des aliments ^[54].

II.2.2 Fonctions de l'emballage ^[55]:

- *Préserver/protéger* : Assurer la conservation du produit et le protéger face à l'environnement extérieur...etc.
- *Informé* : Renseigner sur les informations légales et obligatoires et diffuser des informations liées aux caractéristiques propres au produit, afin d'éviter les mauvais usages.
- *Regrouper* : Rassembler les produits en unités manipulables, assurer la préhension et faciliter la mise en rayon...etc.
- *Transporter/Stocké* : Assurer la livraison du lieu de production au lieu de vente sans dommages et assurer les possibilités de rangement chez le consommateur...etc.
- *Faciliter l'usage* : Faciliter l'ouverture pour certains groupes de consommateurs...etc.
- *Industrialiser l'opération de conditionnement du produit* : Garantir la sécurité des employés responsables du conditionnement...etc.
- *Etre visible et véhiculer les valeurs de la marque de l'entreprise* : Faciliter l'acte d'achat et garantir l'acceptabilité pour le consommateur...etc.


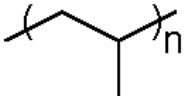
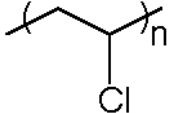
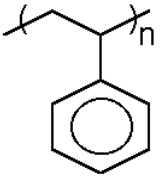
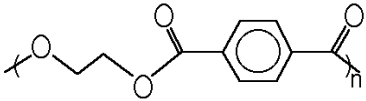
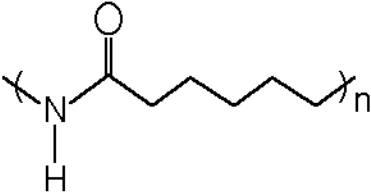
II.3 Emballages plastiques :

II.3.1 Matériaux thermoplastiques :

La plupart des polymères utilisés pour l'emballage alimentaire sont des matériaux thermoplastiques constitués de chaînes linéaires qui peuvent avoir des ramifications plus ou moins longues. Ils ont la propriété d'être malléables lorsqu'on les chauffe, une fois refroidis, ce sont des plastiques durs. Les thermoplastiques conservent leurs propriétés. Ils sont réversibles et facilement recyclables ^[56].

Les matrices les plus courantes sont résumées dans le tableau II.1 :

Tableau II.1 : Matrices plastiques à grande diffusion les plus courantes ^[57].

Sigle	Nom	Structure moléculaire	Monomère	Densité (kg/m ³)
PE	Polyéthylène		Ethylène	910-965
PP	Polypropène		Propylène	900
PVC	Polychlorure de vinyle		Chlorure de vinyle	1220-1360
PS	Polystyrène		Styrène	1050
PET	Polytéréphtalate d'éthylène		Acide téréphtalique éthylène glycol	1400
PA-6	Polycaprolactame		Caprolactone	1140

II.3.2 Sources de contamination de l'aliment ^[58]:

- La première source de contamination est due à l'emballage et en particulier aux additifs ajoutés au polymère en vue d'améliorer sa qualité, de le stabiliser, de le rendre plus souple, ou encore de le teinter. Des monomères peuvent aussi être transférés à l'aliment, ce phénomène de migration peut avoir des conséquences tant sur le plan organoleptique que toxicologique ;

- La deuxième source est due à l'aliment lui-même. En effet, certains de ses constituants sont susceptibles d'être transférés à l'emballage et d'en modifier la structure, activant ainsi la migration du contenant vers le contenu. C'est le cas des aliments gras pour lesquels les interactions avec l'emballage augmentent avec le temps, la chaleur et leur richesse en matières grasses. C'est aussi le cas des arômes, molécules volatiles dont la fuite, dans ou au travers de l'emballage entraîne une baisse de la qualité organoleptique (arôme et goût) du produit ;
- La troisième source est une contamination par l'environnement ; les odeurs résiduelles d'un lieu de stockage, les constituants d'encres de la paroi externe de l'emballage peuvent traverser le contenant et venir altérer l'aliment.

II.3.3 Constituants des polymères dans les emballages :

La matière plastique utilisée par les industriels sous plusieurs nuances et noms est constituée principalement d'un polymère, un adjuvant et un additif. Ces différents composés sont introduits dans le polymère de base pour améliorer les propriétés mécaniques, physiques, chimiques et thermiques (résistance aux chocs, résistance au courant électrique, résistance au vieillissement, résistance aux hydrocarbures) ^[59]. Les additifs sont la source la plus importante de migrants potentiels en générant des néoformés parce qu'ils ne sont pas liés chimiquement à la chaîne polymérique ^[60].

II.4 Interactions emballages/aliments ^[61]:

Les matériaux d'emballage à contact alimentaire jouent un rôle incontournable en matière de conservation et de protection des denrées, mais aussi d'optimisation du contrôle de leurs conditions de transport et de stockage. Pour autant, un emballage s'avère rarement inerte : il existe toujours des échanges entre l'emballage et l'aliment. Ces interactions peuvent se dérouler :

- De l'emballage (additifs, monomères résiduels, produits de dégradation du polymère...etc.) vers le produit, c'est la migration ;
- Du produit (arômes, tensioactifs, solvant, principe actif...etc.) vers l'emballage, c'est le phénomène de sorption ;
- Du produit vers le milieu extérieur, c'est la perméation.

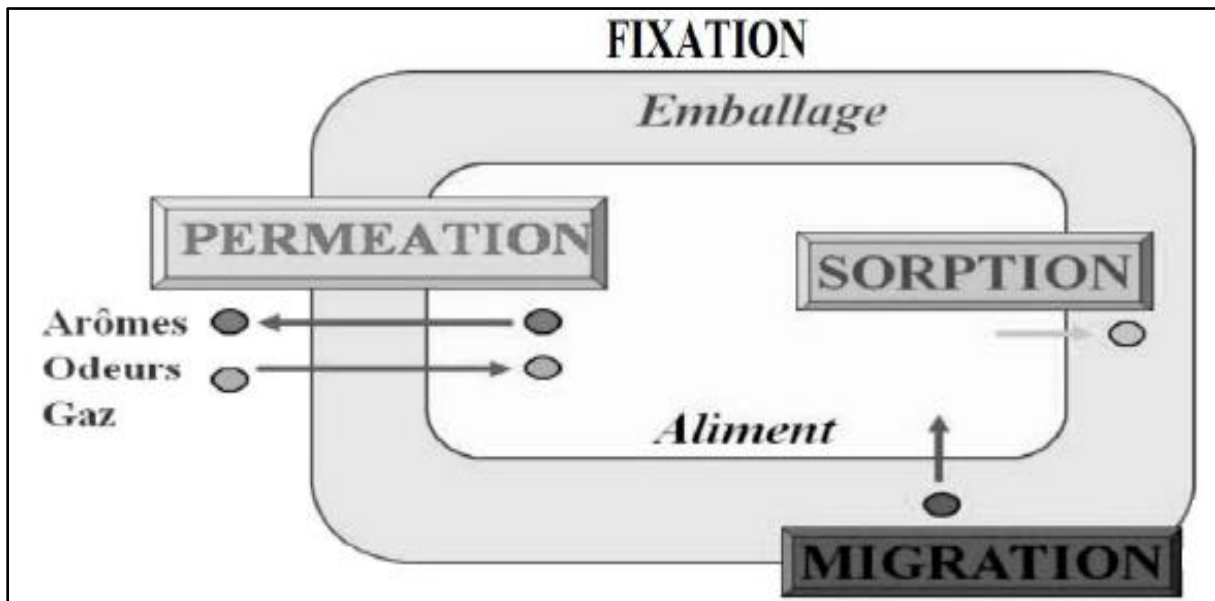


Figure II.3 : Interactions entre l'aliment, le matériau en contact et l'environnement ^[61].

II.4.1 Migration ^[62]:

La migration correspond au transfert des constituants de l'emballage vers l'aliment. Il peut s'agir d'adjuvants technologiques (catalyseurs, plastifiant, anti-oxydants), de monomères résiduels, d'oligomères, de pigments, des solvants des encres d'impression et des produits néoformés ou des produits de dégradation.

La migration des constituants de l'emballage vers le produit conditionné est un autre type d'échange de matière qui constitue un problème de sécurité alimentaire.

La migration peut induire des problèmes de toxicité mais également des odeurs indésirables et c'est pourquoi elle est considérée comme un processus de contamination des aliments.

II.4.1.1 Principaux produits migrants ^[63]:

- Les constituants des polymères synthétiques :
 - Les monomères résiduels tels que le styrène, l'acide téréphtalique...etc.
 - Les prépolymères comme les téréphtalates de mono ou dihydroxyéthyle.
 - Les oligomères qui proviennent d'une polymérisation incomplète, tel que le polystyrène de bas poids moléculaire.
- Les produits de dégradation des polymères synthétiques : les polymères peuvent se dégrader au cours du temps ou lors de leur mise en œuvre. Par exemple, la photo-oxydation des polyoléfines, fragmente les chaînes carbonées en de plus petites molécules plus facilement transférées, mais rarement caractérisées.

- Les adjuvants des polymères synthétiques ou naturels :
 - Les agents nécessaires à la polymérisation, comme les tensioactifs, les catalyseurs...etc.
 - Les agents nécessaires à la mise en œuvre ou à l'utilisation, comme les antistatiques, les colorants...etc.
 - Les modificateurs de propriétés mécaniques, comme les plastifiants...etc.
 - Les agents de stabilisation tels que les antioxydants et anti-UV...etc.

II.4.1.2 Limites de migrations ^[64]:

- **Migration globale** : (LMG) ou transfert massique de tout composé vers l'aliment, elle est exprimée par la masse de l'ensemble de ce qui migre, sans prise en compte de la nature des différents éléments ayant migrés. Elle est limitée en Europe à 60 mg/kg d'aliment (ou 10 mg/dm²) au delà duquel un matériau est jugé inapte à être utilisé au contact des denrées alimentaires.
- **Migration spécifique** : La réglementation européenne a fixé une limite de migration spécifique (LMS) concernant les migrants de façon individuelle et basée sur des critères toxicologiques. Elle est fixée à partir de la « Dose Journalière Tolérable » (DJT en mg/kg de masse corporelle), en admettant qu'un individu moyen de 60 kg ingère quotidiennement 1 kg d'aliment emballé en contact avec un matériau de 6 dm² de surface, soit :

$$LMS = \frac{DJT \times 60}{6} = DJT \times 10 \text{ mg/dm}^2 \text{ de matériau} \quad (\text{II.1})$$

- **Concentration maximale dans le matériau (QM)** : Elle est fixée à partir du seuil de non préoccupation (environ 1 ppb, valeur encore en discussion) dans l'aliment pour des substances inconnues et à partir de leur LMS pour les autres. Ce seuil de non préoccupation est la concentration en dessous de laquelle la substance ne présente qu'un risque négligeable. Les propriétés de diffusion et les rapports de volumes matériau/aliment permettent de déterminer cette concentration maximale dans le matériau.
- **Concentration maximale par unité de surface (QMA)** : Cette concentration est fixée pour des substances dont la migration est très faible (< 50 ppb dans l'aliment) ou lorsque la migration est inférieure au seuil de toxicité. Elle est exprimée en mg pour une surface de 6 dm² de matériau.

II.4.1.2 Conséquences de la migration des additifs :

Le transfert de masse (migration) du matériau de l'emballage vers l'aliment peut avoir des conséquences négatives et positives :

- La migration de substances toxiques de l'emballage vers l'aliment présente un risque sérieux de sécurité de l'aliment ^[65] ;
- La migration de substances particulières pourrait induire des détériorations sensorielles de l'aliment ^[66] ;
- La migration d'additifs particuliers vers les aliments tels que les antioxydants et les agents antimicrobiens, améliore la durée de conservation du produit et en même temps minimalise l'usage direct de ces additifs dans la fabrication de l'aliment ^[67] ;
- Une meilleure compréhension de la migration dans les plastiques est importante non seulement pour parer aux dangers que peut générer une migration de produits toxiques mais aussi trouver des applications pratiques bénéfiques à ce phénomène tel que le contrôle de la libération de produits pharmaceutiques à travers les polymères ^[68].

II.4.2 Perméation ^[63]:

Généralement, on parle de perméation lorsqu'un gaz ou une vapeur organique entre en contact avec un polymère. Plus spécifiquement, la perméabilité est un flux de vapeur à travers une matrice. Ce flux part d'une zone où la vapeur a une certaine concentration vers une autre zone où le niveau de concentration est plus faible.

La perméabilité consiste à mesurer au cours du temps la quantité d'une espèce qui traverse de part en part un film de polymère soumis à une différence d'activité de l'espèce considérée. Les propriétés de perméabilité d'un polymère dépendent de nombreux paramètres et en particulier des cinétiques de diffusion et de solubilité des perméants : $P = D \times S$ (où P est le coefficient de perméabilité ou perméabilité, D est le coefficient de diffusion, et S est le coefficient de solubilité).

Tous les paramètres influant sur D et S joueront également des rôles importants sur la perméabilité. Généralement, ces coefficients évoluent dans le même sens. La perméabilité sera donc plus importante pour des molécules linéaires ou allongées que pour celles de géométrie sphérique.

Par contre, une augmentation de la taille du perméant entraîne des effets opposés : une augmentation de la solubilité et une diminution du coefficient de diffusion.

II.4.3 Sorption ^[63]:

Le terme de sorption, par opposition à celui de désorption, est généralement utilisé pour décrire tout processus intégrant la pénétration puis la dispersion du diffusant dans la matrice. Ce processus inclut donc les phénomènes d'adsorption, de diffusion et de dispersion du diffusant dans un volume libre. Le transport des diffusants dépend donc de leur propre aptitude à se mouvoir et de la mobilité des chaînes du polymère considéré.

Mis à part les substances réagissant chimiquement sur les polymères (bases et acides forts par exemple), les molécules des contenus sont susceptibles de s'adsorber sur les parois de l'emballage, puis de pénétrer dans les polymères lorsque leur masse et leur encombrement stérique ne sont pas trop importants.

Etant donné la complexité des produits emballés, qu'ils appartiennent aux domaines alimentaires, cosmétiques ou parachimiques, le nombre de polluants potentiels est énorme.

De plus, les études traitant de la sorption vers la matrice polymérique sont moins nombreuses que les travaux sur la migration.

II.5 Notions sur la migration polymères/aliments ^[69]:

D'une manière générale, les phénomènes de transport de gaz, composés volatiles et d'eau à travers un système polymérique (non poreux tel qu'une membrane ou un emballage) peuvent être décomposés en trois étapes successives :

- La solvation de l'interface polymère/aliment contrôlée par le coefficient de partage (K) ;
- La diffusion du migrant à travers le polymère gouvernée par le coefficient de diffusion (D) ;
- La dispersion de la molécule diffusante dans l'aliment qui dépend de la solubilité et du coefficient de diffusion.

II.5.1 Solvation de l'interface polymère/aliment ^[70]:

Le coefficient de partage est l'équilibre thermodynamique entre les deux phases contenu/contenant polymère. Le coefficient de partage (K) d'un migrant est défini par le ratio entre la concentration en équilibre dans le polymère (C_p) et dans le contenu (C_s), représenté par l'équation suivante :

$$K = \frac{C_p}{C_s} \quad (\text{II.2})$$

En termes de sécurité alimentaire même si une valeur de K élevée limite la migration de substances de l'emballage vers l'aliment, il est souhaitable d'avoir des coefficients de partition faibles pour éviter la perte des arômes et le goût des aliments conditionnés.

II.5.2 Diffusion du migrant à travers le polymère ^[71]:

Le phénomène de diffusion correspond à un transport irréversible de matière causant la formation d'un courant de particules. La diffusion ne s'observe que dans les systèmes où il existe une inhomogénéité de concentration d'une espèce moléculaire, c'est-à-dire quand il existe un gradient de concentration. Ces inhomogénéités qui rendent le système hors d'équilibre peuvent être transitoires, ne durant que le temps nécessaire au système pour retrouver l'équilibre, ou avoir un caractère permanent si le milieu extérieur agit de façon à maintenir le système hors d'équilibre. La migration des substances dans les systèmes polymère/aliment peut être modélisée par la loi de Fick.

II.6 Equations de Fick :

Par analogie avec les équations de Fourier décrivant les transferts de chaleur dans un matériau, Fick proposa d'appliquer leur principe au transport de matière dans un milieu solide, liquide ou gazeux. Il définit dans ces équations un coefficient de diffusion D intégrant de nombreux paramètres liés au polymère, au diffusant ou à l'environnement du système polymère/diffusant comme la concentration du diffusant, la température, la géométrie du diffusant...etc. ^[72,73,74,75]

Le traitement mathématique des cinétiques de diffusion est basé sur l'existence d'un gradient de concentration dans un milieu isotrope. Alors, la vitesse de transfert d'une substance diffusante au travers d'un plan perpendiculaire au flux de diffusion est proportionnelle au gradient de concentration normal à ce plan. Ceci se traduit par la première loi de Fick ^[75,76] :

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

Où J est le flux (ou vitesse de transfert) par unité d'aire ;

C la concentration du diffusant ;

x l'épaisseur de la section traversée par le flux ;

D le coefficient de diffusion (ou diffusivité).

Si une seule direction de l'espace est considérée, il existe une accumulation de matière au cours du temps dans un volume délimité par deux plans perpendiculaires au sens du flux de diffusion. Lorsque l'épaisseur de ce volume tend vers 0, l'augmentation de la concentration au cours du temps est donnée par la seconde loi de Fick ^[77,78] :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (\text{II.4})$$

Lorsque D est constant, la seconde loi de Fick s'écrit sous la forme :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial^2 x} \quad (\text{II.5})$$

Comme le montre l'équation (II.4), le coefficient de diffusion D peut dépendre de x donc de l'endroit où la concentration est calculée. Localement, le coefficient de diffusion dépendra donc de l'environnement de la molécule diffusante dans le polymère.

II.7 Coefficient de diffusion :

Le coefficient de diffusion est le paramètre principal permettant la caractérisation des propriétés de diffusion d'un composé dans un matériau. Il est à la base de toute modélisation et prédiction de migration pour un système emballage/aliment.

La théorie la plus approuvée pour décrire la diffusion dans les polymères est sans doute la théorie du volume libre. Elle attribue la diffusion à la probabilité du diffusant de trouver un trou voisin suffisamment large pour pouvoir se déplacer et diffuser. Cependant, les équations permettant de déterminer le coefficient de diffusion basées sur cette théorie comportent plusieurs paramètres qui sont difficiles à prédire ou mesurer ^[79,80].

C'est pour cette raison que les scientifiques du domaine ont recours actuellement, pour les applications pratiques, à l'utilisation de relations semi empiriques du coefficient de diffusion comme une fonction de la masse molaire du migrant et de la température.

L'évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température, d'après les innombrables travaux en particulier celui de T. Naylor et coll. ^[73,81], est régi par l'équation type Arrhenius :

$$D_p(T) = D_0 \times \exp \left(- \frac{E_a}{RT} \right) \quad (\text{II.6})$$

Avec :

- D_0 : Coefficient de diffusion hypothétique à très haute température (cm^2/s) ;
- E_a : Énergie d'activation de diffusion (J/mol) ;
- R : Constante du gaz (J/mol.K) ;
- T : Température (K).

Les valeurs de D_0 et E_a peuvent être obtenues par extraction des données expérimentales.

II.7.1 Approche "worst-case" :

Un bon nombre d'études ont été dédiées à l'estimation du coefficient de diffusion. Certains auteurs ont proposé une corrélation directe entre le coefficient de diffusion D et la masse molaire du produit migrant (Limm et Hollifield). Cependant, ces méthodes sont loin d'être les plus précises, et la relation empirique ci-dessous a été proposée par O. Piringer et ces associés [82,83,84] :

$$D_p = 10^4 \times \exp\left(A'_p - 0,1351 \cdot M^{2/3} + 0,003 \cdot M - \frac{\tau + 10454}{T}\right) \quad (\text{II.7})$$

Avec : A'_p et τ : Paramètres spécifiques pour chaque polymère.

Cette équation permet le calcul d'une limite supérieure de la migration. Cette approche est appelée modèle « worst case » qui se traduit par « pire des cas ». Si la limite supérieure calculée ne dépasse pas les valeurs limites des réglementations, il n'est pas nécessaire d'effectuer des expériences de migration, et telle est l'utilité principale de cette approche.

Cette équation est adaptée pour différents polymères et cela en utilisant une valeur appropriée de A'_p . Cette dernière est déterminée pour un large nombre de polymères différents incluant le polyéthylène, le polypropylène le polystyrène et le polyamide (Tableau II.2). Les valeurs de A'_p ont été déterminées directement à partir des valeurs du coefficient de diffusion ou indirectement à partir des expériences de migration. Pour tenir compte de l'effet de la température sur le polymère, le paramètre τ (Tableau II.2) est mis égal soit à 0 soit à 1577 en fonction du type de polymère [85,86].

Tableau II.2 : Valeurs des paramètres du modèle "worst-case" pour différents polymères ^[89].

Polymère	A'p	τ (K)
Polyéthylène basse densité et très basse densité, LDPE, LLDPE	11,5	0
Polyéthylène haute densité, HDPE	14,5	1577
Polypropylène, PP (homo et random)	13,1	1577
Polypropylène, PP (rubber)	11,5	0
Polystyrène, PS	0,0	0
Polystyrène choc, HIPS	1,0	0
Polyéthylène téréphtalate, PET	6,0	1577
Polybutylène téréphtalate, PBT	6,0	1577
Polyéthylène naphtate, PEN	5,0	1577
Polyamide, PA	2,0	0
Polychlorure de vinyle, PVC	0	0

II.7.2 Approche déterministe :

W. Limm et H. Hollifield ^[86] ont proposé une équation pour la détermination du coefficient de diffusion dans les polyoléfines. Celle-ci a été développée à partir de la théorie de la diffusion physique. Elle est exprimée par :

$$D_p = D_0 \times \exp \left(\alpha' \times M^{1/2} - \frac{K \cdot M^{1/3}}{T} \right) \quad (\text{II.8})$$

Avec :

- M : Masse molaire (g/mol) ;
- T : Température (K) ;
- D_0 , α' et K : Paramètres d'ajustement.

Les paramètres D_0 , α' et K sont spécifiques pour chaque polymère (Tableau II.3). Ils sont déterminés à partir des coefficients de diffusion calculés à partir des données de migration des antioxydants Irganox 1010 et Irganox 1076 à partir du PP, HDPE et LDPE vers l'huile de maïs [87].

Ce modèle a été testé pour un large nombre de coefficients de diffusions trouvés dans la littérature [43]. En général, il donne une prédiction variant entre approximativement 2 fois plus faible et 8 fois plus grande, avec un extrême de 4 fois plus faible et 37 fois plus haut que les valeurs expérimentales [25].

Tableau II.3: Valeurs des paramètres du modèle de Limm et Hollifield (polyoléfines) [89].

Polymère	$\ln D_0$	α'	K
PP	-2,10	0,597	1335,7
HDPE	0,90	0,819	1760,7
LDPE	-4,16	0,555	1140,5

II.7.3 Approche stochastique :

C'est un modèle isotherme (à $T=23^\circ\text{C}$) proposé par E. Helmroth et coll. [25], à trois paramètres M_0 , a et b . Ce modèle se base sur le calcul de la probabilité pour laquelle une limite de migration donnée est dépassée. Le coefficient de diffusion proposé est calculé à partir de l'équation suivante :

$$D_p = a \times \exp\left(\left[-\frac{M}{M_0}\right]^b\right) \quad (\text{II.9})$$

Avec :

- M : Masse molaire (g/mol) ;
- M_0 : Valeur de référence de 1 g/mol ;
- a et b : Paramètres spécifiques pour chaque polymère et température.

Les paramètres a et b et la probabilité de distribution du coefficient de diffusion sont dérivés à partir des données expérimentales des valeurs des coefficients de diffusion dans les polyoléfines à la température ambiante de 23°C [41,86]. Celles-ci sont représentées dans le tableau II.4 :

Tableau II.4 : Valeurs des paramètres du modèle de Helmholtz et coll. pour les polyoléfines à 23°C [41,86].

Polymère	A	B
LDPE, LLDPE	$1,2 \cdot 10^{-6}$	0,37
MDPE et HDPE	$7,2 \cdot 10^{-7}$	0,39
PP	$1,9 \cdot 10^{-8}$	0,36

II.8 Application de la seconde loi de Fick :

Les premières résolutions mathématiques des équations de Fick ont été proposées par les scientifiques du 19^{ème} siècle J. Stefan et F. Neumann [88]. Ils sont parmi les premiers à employer les conditions aux limites pour résoudre les équations de diffusion. Une expérience a porté sur la diffusion de sel dans une plaque composée de deux demi-plaques d'épaisseur égale h . La concentration initiale C_0 de l'espèce diffusante se trouve à la jonction de deux demi-espaces. Si les deux demi-plaques ont la même diffusivité, selon les conditions aux limites suivantes :

$$\text{à } t = 0 \begin{cases} |x| > |h| ; C = 0 \\ |x| \leq |h| ; C = C_0 \end{cases} \quad (\text{II.10})$$

$$\text{à } t \text{ quelconque : } \frac{\partial C}{\partial x_{x=0}} = 0 \quad (\text{II.11})$$

Le champ de diffusion peut s'écrire de la manière suivante :

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \left[\operatorname{erf} \left(\frac{x+h}{2\sqrt{Dt}} \right) + \operatorname{erf} \left(\frac{x-h}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (\text{II.12})$$

Où erf représente la fonction d'erreur, également, appelée la fonction d'erreur de Gauss, définie par :

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt \quad (\text{II.13})$$

La schématisation de la diffusion dans une plaque semi-infinie découlant de l'équation précédente est illustrée dans la figure II.4 :

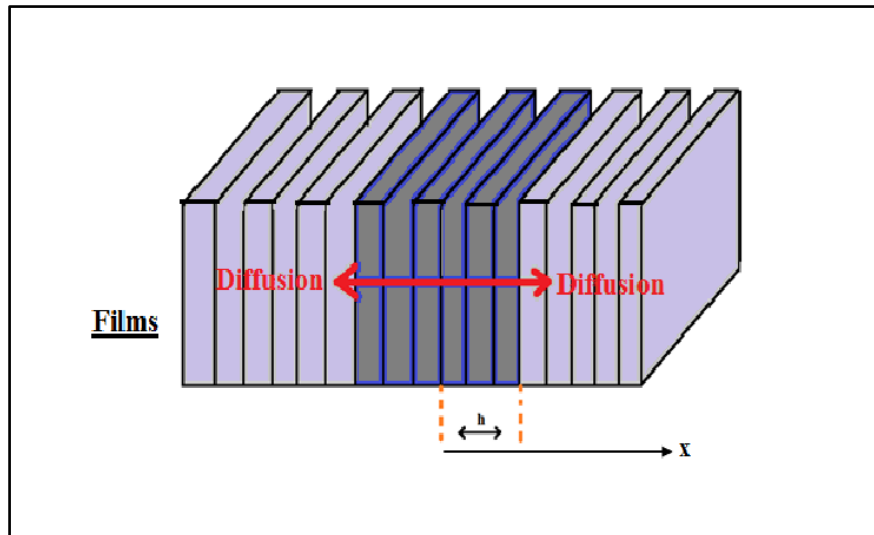


Figure II.4 : Schématisation de la diffusion unidirectionnelle d'un additif mis en sandwich dans une plaque (ou films) semi-infinie ^[89].

II.9 Facteurs influençant sur la diffusion :

Le schéma suivant (Figure II.5) résume les principaux paramètres pouvant avoir une influence sur la diffusion :

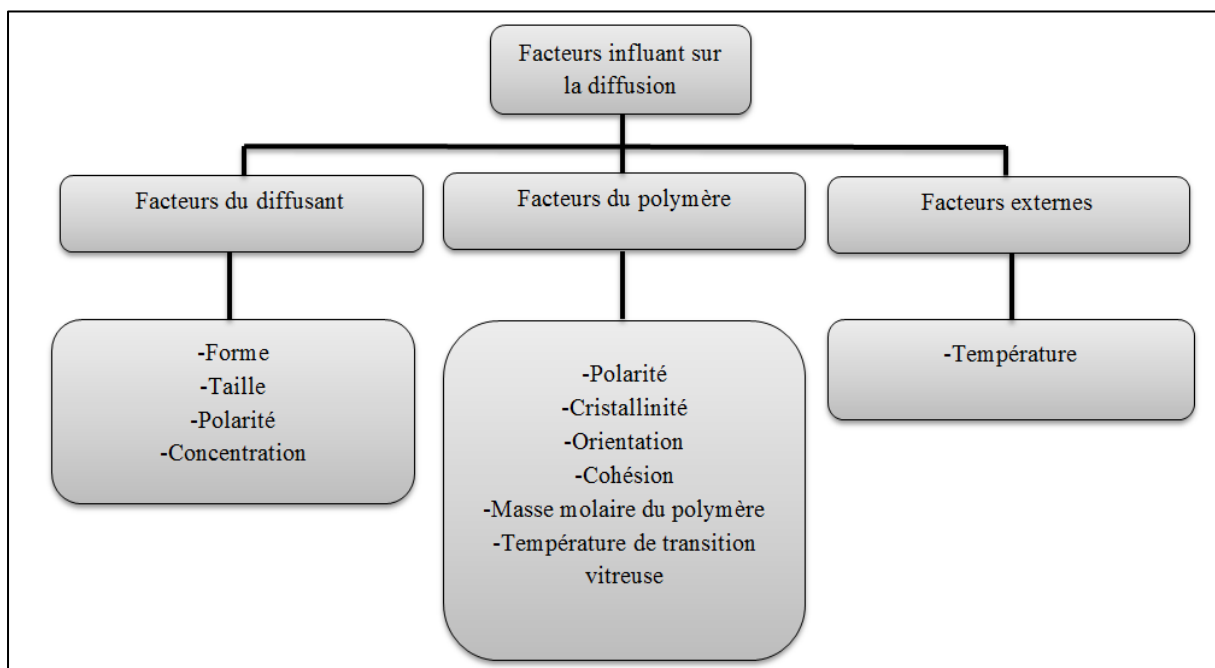


Figure II.5 : Schéma représentatif des facteurs influant sur la diffusion.

II.9.1 Nature de la matrice polymère :

Le transport des molécules dépend du volume libre à l'intérieur de la matrice polymère et de la mobilité des chaînes polymères ^[90]. La mobilité de celles-ci est affectée par une multitude de facteurs qui sont explicités ci-dessous :

II.9.1.1 Température de transition vitreuse ^[90]:

La température de transition vitreuse (Tg) a une influence très importante sur les propriétés de transport des molécules. La mobilité des chaînes et donc la diffusivité dans le polymère est directement reliée à la température de transition vitreuse. La mobilité des chaînes polymères est impossible en dessous de la température de transition vitreuse. Les coefficients de diffusion des matrices polymères ont tendance à diminuer lorsque leur température de transition vitreuse augmente. Les molécules auront tendance, par exemple, à migrer plus facilement dans une matrice en silicone que dans du polyméthylméthacrylate (PMA).

II.9.1.2 Masse molaire ^[91]:

La masse molaire des matrices polymères influence significativement la diffusion de molécules. Lorsque la masse molaire augmente, la densité de fins de chaînes diminue. Les fins de chaînes représentent une discontinuité et elles peuvent former des sites où les molécules qui pénètrent la matrice seront adsorbées dans le polymère amorphe. Sur une série d'échantillons de polystyrène, la diffusivité de molécules organiques (acétone, benzène...etc.) diminue d'un facteur proche de 10 lorsque la masse molaire augmente de 10.000 à 300.000 g/mol.

II.9.1.3 Polarité des substituants ^[92]:

La polarité des groupes fonctionnels d'un polymère est liée à la perméabilité de la matrice. En effet, en augmentant la polarité des groupes fonctionnels sur une chaîne polymère de type vinylique, la perméabilité à l'oxygène (molécule apolaire) est réduite par un facteur proche de 50.000.

II.9.1.4 Cristallinité ^[93]:

De façon générale, l'augmentation du taux de cristallinité dans un même type de polymère améliore les propriétés barrières puisque les cristallites formées sont imperméables. La diffusion des molécules dans la matrice polymère a lieu dans les fractions amorphes. Ce phénomène est illustré dans le tableau II.5 ci-dessous, où le risque de diffusion augmente avec la proportion de phase amorphe dans le polymère :

Tableau II.5 : Risque de migration dans certains matériaux polymères à température ambiante ^[94].

Etat du polymère à la température ambiante	Exemple de polymères	Niveau de risque de migration
Semi-cristallin vitreux	PET	Très faible
Semi-cristallin caoutchoutique	PE, PP (polyoléfines)	Faible à moyen
Amorphe vitreux	PS	Faible
Amorphe caoutchoutique	Elastomères	Très important

II.9.2 Nature des molécules diffusantes :

La diminution de la diffusivité est directement reliée à l'augmentation de la taille des molécules diffusantes. Kim et al. ^[95] ont observé une diminution de l'absorption d'alcane lorsque la longueur des chaînes augmente (de l'heptane au dodécane) lors de la diffusion au sein du polystyrène réticulé. La forme des molécules qui diffusent a également un effet sur la perméabilité. Des molécules planes ou allongées ont des coefficients de diffusion plus importants que des molécules sphériques de volume moléculaire équivalent ^[91,96].

II.9.3 Effet des charges ^[97]:

La diffusion et le transport dans des polymères chargés dépendent de la nature des charges, du degré d'adhésion et de la compatibilité avec la matrice polymère. Si les charges inertes utilisées sont compatibles avec la matrice polymère, les charges vont combler les volumes libres et créer des passages tortueux pour les molécules diffusant dans la matrice polymère. Le degré de tortuosité est dépendant de la fraction volumique de la charge mais aussi de la forme et de l'orientation des particules. Lorsque la charge est incompatible avec le polymère, du vide est présent à l'interface de la charge avec la matrice ce qui augmente le volume libre du système et par conséquent la perméabilité.

II.9.4 Effet de la température ^[98,99]:

Les phénomènes de diffusion suivent un processus d'activation de type Arrhénius d'où la dépendance de D en fonction de la température selon l'équation (II.6) décrite précédemment :



$$D_p(T) = D_0 \times \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{II.6})$$






Où E_a correspond à l'énergie d'activation du processus de diffusion dans la gamme de température considérée et dépend des dimensions des molécules de diffusant et de l'état physique du polymère. Elle peut être déterminée par la représentation de $\ln D$ en fonction de $1/T$, qui donne une droite de pente $-E_a/R$. Cette expression indique que la température est directement reliée à la diffusion dans un milieu.

II.10 Toxicité ^[100,101]:

Le contact des aliments avec les matières plastiques depuis leur production jusqu'à leur consommation, pose le problème des interactions contenu-contenant qui constitue l'un des aspects essentiels de la sécurité alimentaire. De nombreuses études scientifiques ont démontré que des plastifiants toxiques tels le bisphénol A, l'antimoine ou les phtalates s'infiltrent dans la nourriture que l'on entrepose dans des contenants en plastique. Ce risque est significativement augmenté lorsque ces produits chimiques sont absorbés par des enfants, dont le système immunitaire et les différents organes en plein développement sont plus vulnérables. Les effets toxiques de ces substances chimiques sur la santé humaine sont au cœur d'une préoccupation sanitaire mondiale car elles peuvent être cancérigènes, mutagènes, perturbateurs endocriniens...etc.

Tableau II.6 : Risques toxiques des principaux polymères de grande diffusion ^[101].

Nom du polymère	Code de recyclage	Application	Risque toxique
PET		Bouteilles, pots de beurre d'arachide	Le PET émet du trioxyde d'antimoine et contient de l'acétaldéhyde pouvant migrer du polymère au liquide
PEHD		Bouteilles de lait opaques, certains sacs en plastique	Le PEHD a peu de risque d'être toxique

Nom du polymère	Code de recyclage	Application	Risque toxique
PVC		Films plastiques, bouteilles déformables (eaux, vins, huiles)	Le PVC est un plastique instable et peut libérer des métaux lourds ainsi que des plastifiants
PEBD		Sacs en plastique et emballages étirables servant à la palettisation.	Le PEBD a peu de risque d'être toxique
PP		Pots, pailles, films d'emballage	Le PP a peu de risque d'être toxique
PS		Couverts, verres et d'ustensiles à l'usage unique.	Le PS dégage du styrène qui est un perturbateur endocrinien mimant l'œstrogène.
Autre		Biberons, vaisselle (assiettes, gobelets), bouteilles d'eau à usage sportif, et revêtement intérieur des contenants alimentaires métalliques (canettes).	Le polycarbonate émet du bisphénol A (BPA) qui serait un perturbateur endocrinien

II.11 Spectrophotométrie d'absorption moléculaire UV-visible :

La spectrophotométrie correspond à l'étude des variations de grandeurs photométriques spectrales ou de leur équivalent énergétique résultant de l'interaction du rayonnement avec une substance placée sur le faisceau ^[101].

Le domaine de longueur d'onde de l'UV se situe entre 10 nm à 400 nm, celui du visible se situe entre 400 nm à 800 nm ^[102].

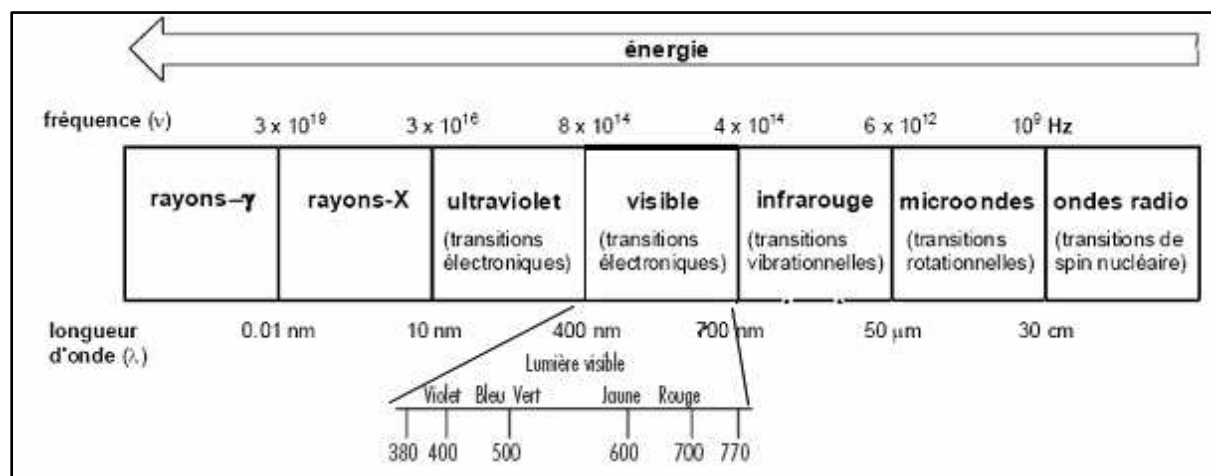


Figure II.6 : Spectre électromagnétique de la lumière et domaine UV-visible ^[102].

II.11.1 Intérêt analytique des spectres d'absorption UV-visible ^[102]:

Le spectre d'absorption UV-visible permet de caractériser une molécule. Il est, par conséquent, un des critères d'identification de la molécule. Toutefois, l'absorption dans l'UV-visible permet plutôt de caractériser des groupements fonctionnels, et non une molécule dans son ensemble. Ainsi, la spectrophotométrie d'absorption moléculaire UV-visible ne permet pas d'identifier de façon absolue une molécule, et les spectres des molécules d'une même famille chimique sont très proches donc difficiles à différencier.

II.11.2 Loi d'absorption de la lumière (loi de Beer Lambert) :

Lorsque la lumière arrive sur un milieu homogène de longueur ℓ (trajet optique), une partie de cette lumière incidente notée I_0 est absorbée par le milieu et le reste noté I est transmis. La fraction de la lumière incidente absorbée par une substance de concentration C de longueur ℓ est donnée par la loi de Beer Lambert ^[103].

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot \ell \cdot C \quad (\text{II.14})$$

A : Absorbance (densité optique) ;

ℓ : Epaisseur de la substance ;

ε : Coefficient d'absorption molaire (coefficient d'extinction).

On définit également la transmission T comme le rapport de l'intensité transmise à l'intensité incidente ^[104]:

$$T = \left(\frac{I_0}{I}\right), A = \log\left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{II.15})$$

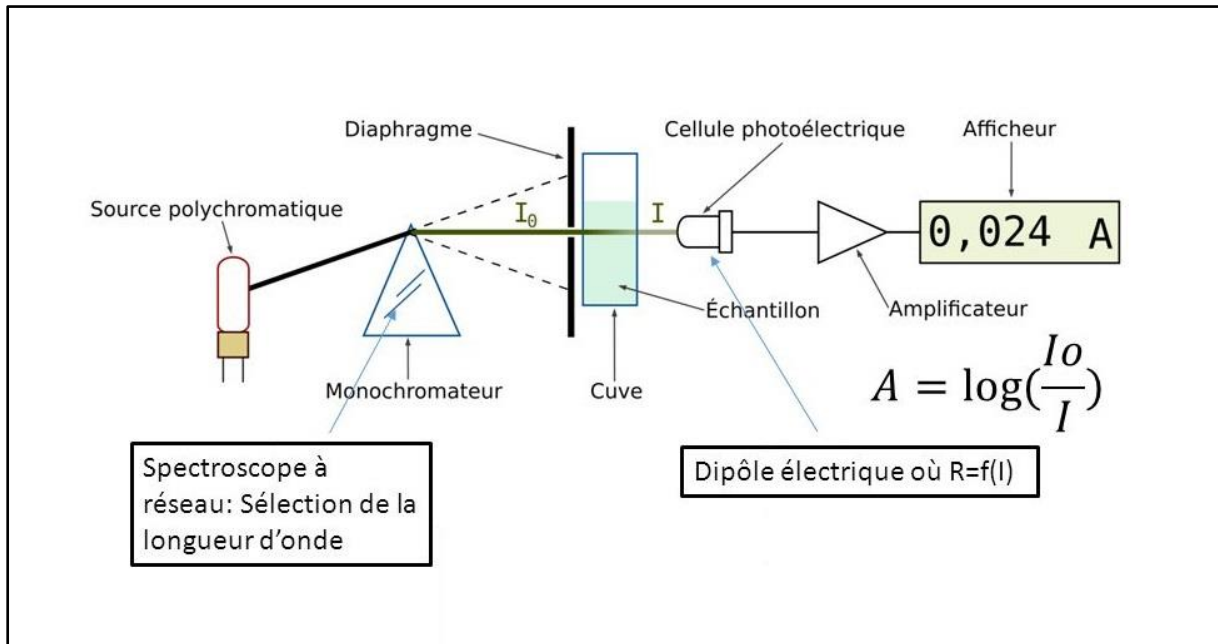


Figure II.7 : Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-visible ^[105].

II.11.3 Aspect quantitatif ^[102]:

La loi de Beer Lambert décrite précédemment se prête à l'analyse quantitative dans la mesure où le signal mesure A (Absorbance) est proportionnel à la concentration en soluté absorbant de la solution.

Validité de la loi de Beer Lambert :

Cette relation de proportionnalité n'est vraie que dans certaines conditions :

- Lumière monochromatique ;
- Concentration peu élevée ;
- Absence de fluorescence et diffusion négligeable (hétérogénéité) ;
- La substance ne doit pas donner lieu à des réactions chimiques sous l'effet du rayonnement incident ;
- La substance ne doit pas donner lieu à des associations variables avec le solvant.

Par ailleurs, lorsque plusieurs substances absorbantes sont présentes en solution, on observe une additivité des phénomènes.

Chapitre III.
Étude expérimentale

III.1 Introduction :

Ce chapitre concerne l'étude de la diffusion de l'Irganox 1035 (antioxydant phénolique) dans un matériau à base PEHD (polymère d'emballage). Les échantillons utilisés sont issus de films auxquels le stabilisant (Irganox 1035) et une argile (Cloisite/15A) leur ont été ajoutés. Ces matériaux sont préparés par extrusion selon quatre formulations distinctes.

Les échantillons sont arrangés selon la méthode de Roe ^[106] qui consiste en la mise en contact des films stabilisés (riches en additifs) avec les films non stabilisés, puis sont placés dans des étuves où la diffusion est suivie selon différentes conditions de températures (60°C, 80°C et 100°C) et de temps. Les résultats obtenus sont alors comparés aux modèles semi-empiriques existants.

Ce chapitre a pour objectif :

- La présentation des matières premières utilisées (PEHD, Cloisite/15A, Irganox 1035) ;
- La description des protocoles opératoires impliqués dans la préparation des films ;
- La description des conditions d'analyse (spectrophotomètre UV-visible) ;
- L'élaboration des résultats de la diffusion (calcul de la vitesse de diffusion) ;
- Et enfin, la confrontation des résultats aux modèles « worst case » (Piringer) et déterministe (Limm).

III.2 Présentation des matériaux utilisés :

III.2.1 Le polyéthylène haute densité (PEHD) ^[107]:

Le PEHD Ellen H555J fourni par SCG Chemicals (Thaïlande) est une résine de polyéthylène haute densité avec une bonne résistance à la fissuration sous contrainte environnementale et de bonnes propriétés organoleptiques. Il est particulièrement conçu pour le moulage par injection et le moulage par compression continue de bouchons et de fermetures pour l'emballage de bouchons et de fermetures de boissons.

Tableau III.1 : Les caractéristiques du PEHD ^[107].

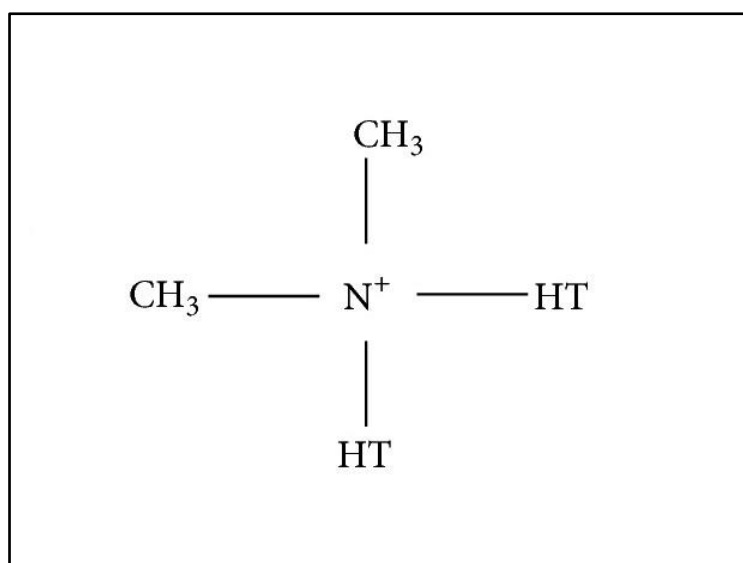
Densité	953 kg/m ³
Indice de fluidité	1,8 g/10min
Cristallinité	70%

III.1.2 Cloisite 15A ^[108]:

La Cloisite 15A qui a été intercalée par le diméthyle, le suif déshydrogéné et l'ammonium quaternaire a été fournie par Southern Clay Products, Inc., USA. La structure des ions ammonium quaternaire est $N^+(CH_3)_2(HT)_2$. L'eau distillée a été utilisée comme absorbant pour l'absorption physique. D'autres propriétés des particules de l'argile sélectionnées sont données dans le tableau III.2, et la structure de l'ion modifiant est schématisée sur la figure III.1.

Tableau III.2 : Propriétés organiques des particules de la Cloisite 15A ^[108].

	Cloisite 15A	MMT général
Taille des particules	<13	<10
Densité (g/cm ³)	1,33	1,38
Angle de contact	91	85

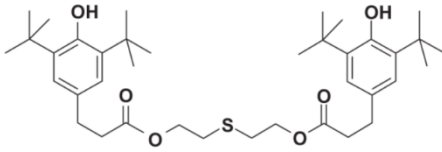
**Figure III.1** : Structure moléculaire de la Cloisite 15A.**III.2.3 Irganox 1035** ^[109]:

L'Irganox 1035 est un antioxydant phénolique et stabilisant thermique à base de soufre principalement utilisé dans la production de résines de polyéthylènes dans le domaine de l'alimentaire. On peut aussi le trouver dans un grand nombre de polyoléfines, polypropylènes, ainsi que d'autres polymères tels que les styrènes homo- et copolymères.

L'Irganox 1035 est très utilisé de part son efficacité, ses propriétés de stabilisation thermique accrues sur le long terme ainsi que sa compatibilité avec une large gamme de polymères.

Les nomenclatures les plus répandues de l'Irganox 1035 sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau III.3 : Noms et structure chimique de l'Irganox 1035 ^[109].

Nom commun	Formule empirique	Nom selon L'UIPAC	Structure chimique	Masse molaire
Irganox 1035	$C_{38}H_{58}O_6S$	Thiodiethylenebis[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy-phenyl)propionate]		643 g/mol

III.2.3.1 Propriétés physiques et chimiques de l'Irganox 1035 :

Les principales propriétés physico-chimiques de l'Irganox 1035 sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau III.4 : Propriétés physico-chimiques de l'Irganox 1035 ^[109].

Propriétés	Irganox 1035
Forme	Poudre/Granulés
Couleur	Blanc/Crème
Odeur	Inodore
pH	8,0
Numéro CAS	41484-35-9
Point de décomposition	>300 °C
Point éclair	140 °C
Taux d'évaporation	L'Irganox 1035 est un solide non volatil
Inflammabilité	Peu inflammable
Température d'allumage	380 °C
Pression de vapeur	<0,000001 Pa (20 °C)

Propriétés	Irganox 1035
Densité	1 g/cm ³ (20 °C)
Solubilité dans l'eau	<0,001 g/l (20°C)
Densité apparente	540 – 680 kg/m ³
pKA	12 (25 °C)
Coefficient de partage n-octanol/eau	10 (25 °C)

III.2.3.2 Etude toxicologique :

La toxicité d'une substance est sa capacité de produire des effets nocifs à un organisme vivant. Elle varie selon la dose, la fréquence, la durée d'exposition et le temps d'apparition des signes cliniques. Toute substance destinée à être mise sur le marché que ce soit un médicament ou autre produit chimique doit subir des essais ^[110].

Les résultats des études de la toxicité aiguë ainsi que celles de la toxicité aquatique sont résumés dans les tableaux suivants :

Tableau III.5 : Tests de toxicité aiguë ^[109].

Organisme	Type de test	Voie	Dose
Rat	DL50	Orale	5000 mg/kg
Rat	DL50	Dermique	2000 mg/kg
Souris	DL50	Orale	6300 mg/kg
Cochon d'Inde	DL50	Orale	6300 mg/ kg

Tableau III.6 : Tests de toxicité en milieu aquatique ^[109].

Organisme	Sujet du test	Type de test	Durée d'exposition	Dose
Poissons	Brachydaniorerio	CL50	96 h	>57 mg/l
Plantes aquatiques	Desmodesmussubspicatus	CE50	72 h	>100 mg/l
Microorganismes	Boue activée	CE20	3 h	>100 mg/l
Invertébrés	Daphnia magna	CE50	48 h	>100 mg/l

III.3 Procédures expérimentales :

III.3.1 Conditions d'extrusion :

La première étape de la préparation des films consiste en la formation des nanocomposites stabilisés et non stabilisés, cela à l'aide d'une extrudeuse bi-vis de marque Xplore maintenue à une température de 190 °C, avec une vitesse de rotation de 75 tr/min pendant 7 minutes. Une fois synthétisé, le matériau est aplati à l'aide d'une presse hydraulique de marque Carver qui exerce une force sur le nanocomposite de 10 tonnes, à une température de 190 °C et cela pendant 5 minutes. Les différentes formules préparées sont présentées en détail ci-dessous.



Figure III.2 : Extrudeuse bi-vis Xplore.

III.3.2 Préparation des formulations :

Les différentes formulations préparées sont :

- **F00** : Le PEHD vierge ;
- **F01** : Le PEHD vierge stabilisé ;
- **F30** : Le PEHD vierge contient un nanocomposite ;
- **F31** : Le PEHD vierge stabilisé contient un nanocomposite.

Elles sont présentées dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.7 : Formulations des films à préparer.

Formulation	PEHD	Additif (Irganox 1035)	Argile (Cloisite 15A)
F00	100 %	0 %	0 %
F01	99 %	1%	0 %
F30	97%	0%	3 %
F31	96%	1%	3 %

III.3.3 Protocoles opératoires de l'étude de la diffusion du stabilisant Irganox 1035 :

L'expérience de diffusion est réalisée sur les films à différentes formulations préparés, stabilisés avec l'Irganox 1035 et non stabilisés, suivant le mode opératoire suivant :

- Les films, toutes formules comprises, sont découpés en rectangles de 1,2 cm par 3 cm (3,6 cm²) chacun ;
- Les échantillons stabilisés sont soumis à une analyse UV-visible avant toute expérience de diffusion ;
- L'épaisseur de chaque échantillon est mesurée avec précision à l'aide d'un micromètre ($\pm 1\mu\text{m}$) ;
- Le choix des films à utiliser pour l'expérience (12 stabilisés et 16 non stabilisés) se fait sur la base des résultats de l'analyse UV-visible préliminaire ;
- Une fois numérotés, les échantillons stabilisés sont insérés entre les échantillons non stabilisés (en sandwich), puis le tout est disposé dans une cellule en acier inoxydable recouverte par du papier aluminium (Figure III.3) ;

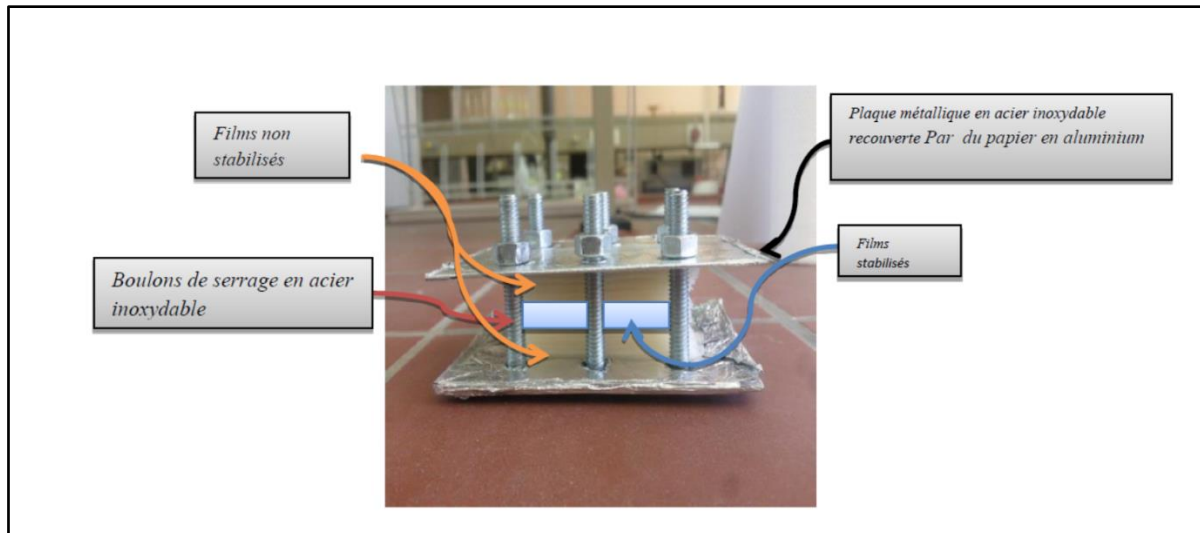


Figure III.3 : Cellule de diffusion.

- Après serrage des boulons, les cellules sont introduites dans les étuves (Figure III.4) réglées aux différentes températures expérimentales (60 °C, 80 °C et 100 °C) ;



Figure III.4 : Etuve où se déroule la diffusion.

- Après plusieurs jours, les cellules sont retirées des étuves afin que les films soient analysés individuellement par le même spectrophotomètre UV-visible utilisé précédemment (Evolution 600) selon les conditions suivantes : mode d'analyse (Absorbance), résolution (0,5 nm), étendue (200 nm - 400 nm), vitesse (240 nm/min) ;
- Les cellules sont remises dans les étuves pour effectuer d'autres essais à différents temps de séjour ;
- Après ces essais d'ajustement, les temps de séjours qui serviront aux calculs expérimentaux sont choisis pour chaque température :
 - 10, 14, 20, 31 et 45 jours pour 60 °C ;
 - 5, 10, 14 et 20 jours pour 80 °C ;
 - 1, 4 et 6 jours pour 100 °C.

III.4 Résultats et discussions :

III.4.1 Courbe d'étalonnage :

Les figures III.5, III.6, III.7 et III.8 illustrent, respectivement, les spectres de références en UV-visible des formulations F00, F01, F30 et F31 où une large bande d'absorption, présentant deux maximums d'absorption situés à 282 nm ainsi qu'à 276 nm dans les deux formulations contenant 1% de stabilisant (F01 et F31), est notable. Le suivi qualitatif de la concentration de l'Irganox 1035 dans cette étude se fera à partir de l'aire de la bande.

Comme les montrent les figures III.9 et III.10, les aires de la bande évoluent linéairement en fonction de la concentration du stabilisant dans le film dans l'intervalle de concentration variant de 0% à 1% massique (de 0 mg/kg à 10000 mg/kg).

Le résultat final s'écrit sous la forme :

$$\text{Conc} = A \times \text{Aire}_{\text{bande}} + B \quad (\text{III.1})$$

Les résultats obtenus sont exposés ci-dessous :

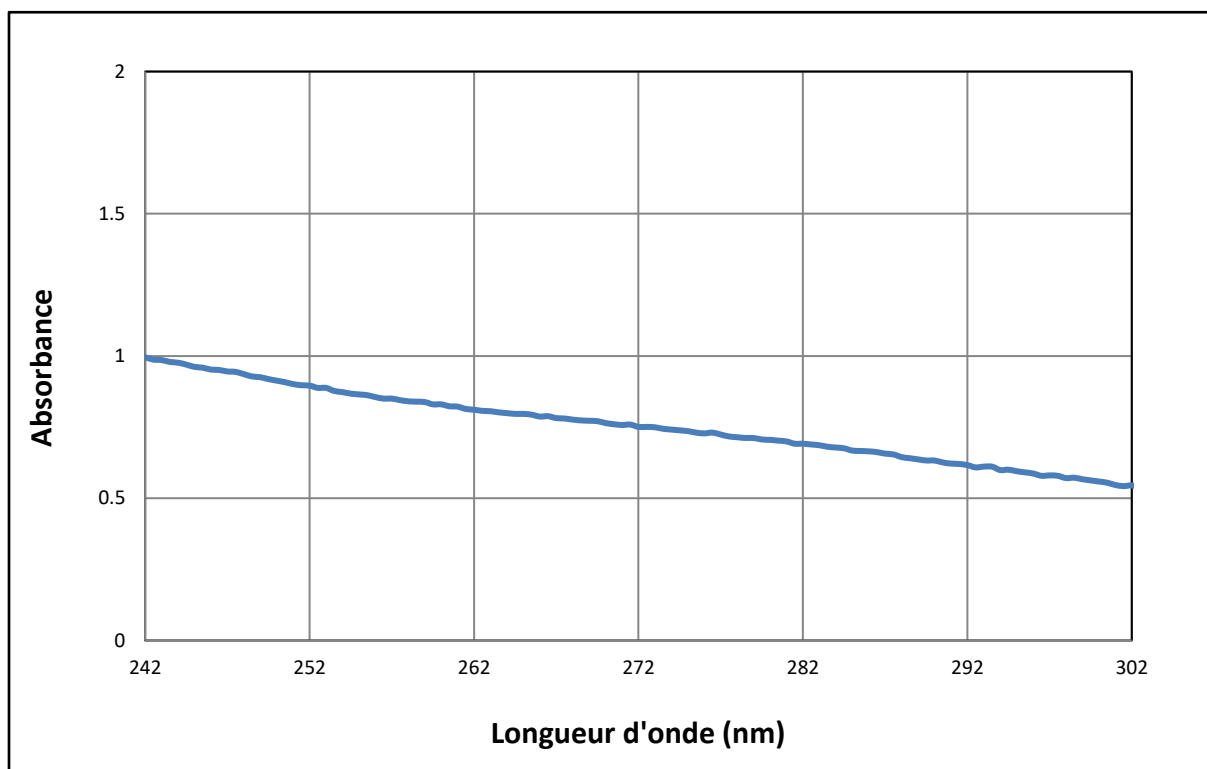


Figure III.5 : Evolution de l'absorbance pour le film de référence de la formulation F00.

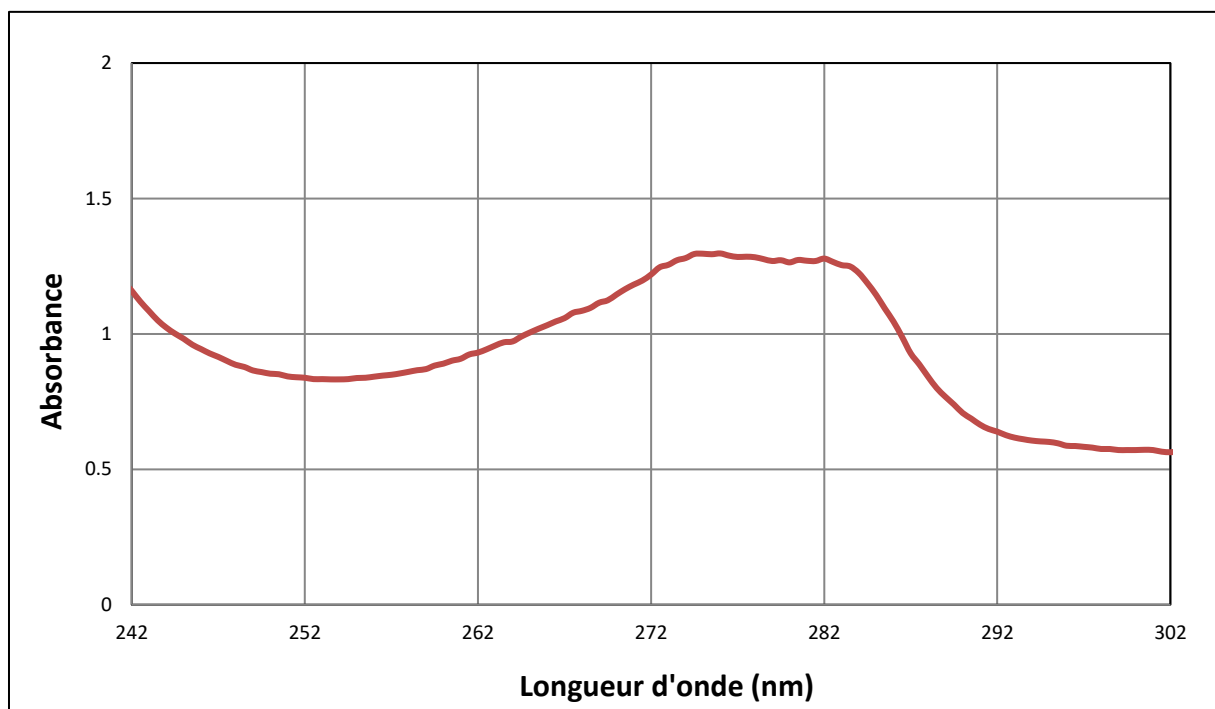


Figure III.6 : Evolution de l'absorbance pour le film de référence de la formulation F01.

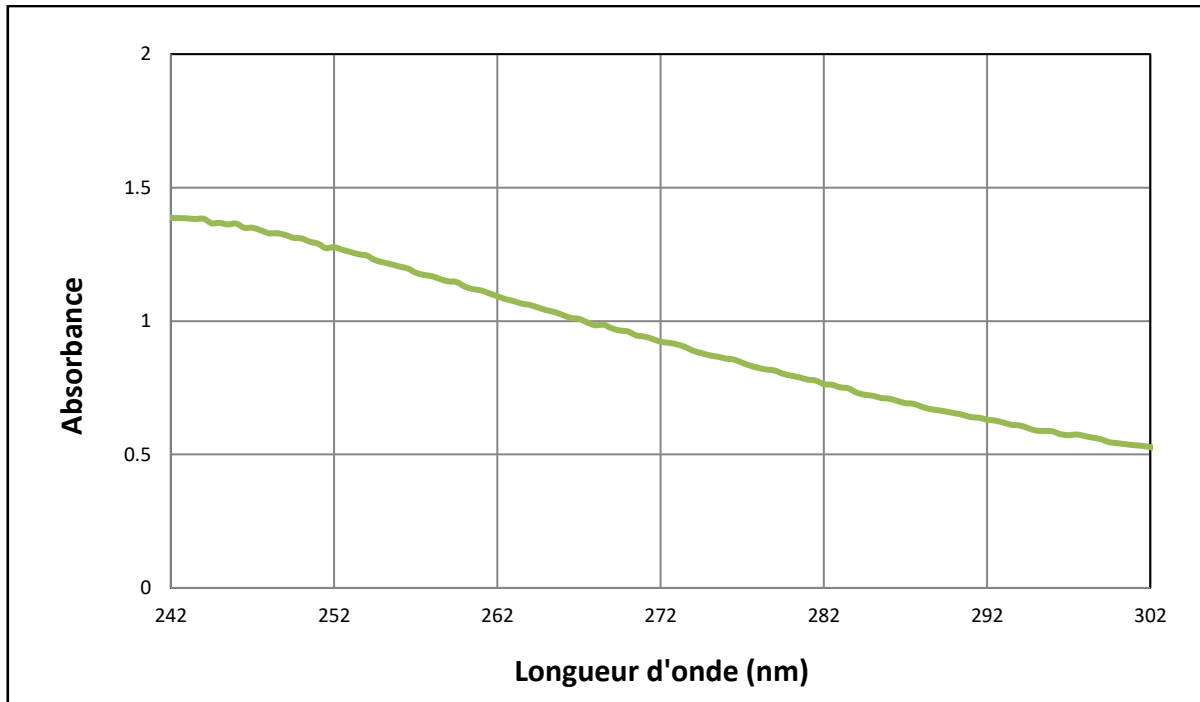


Figure III.7 : Evolution de l'absorbance pour le film de référence de la formulation F30.

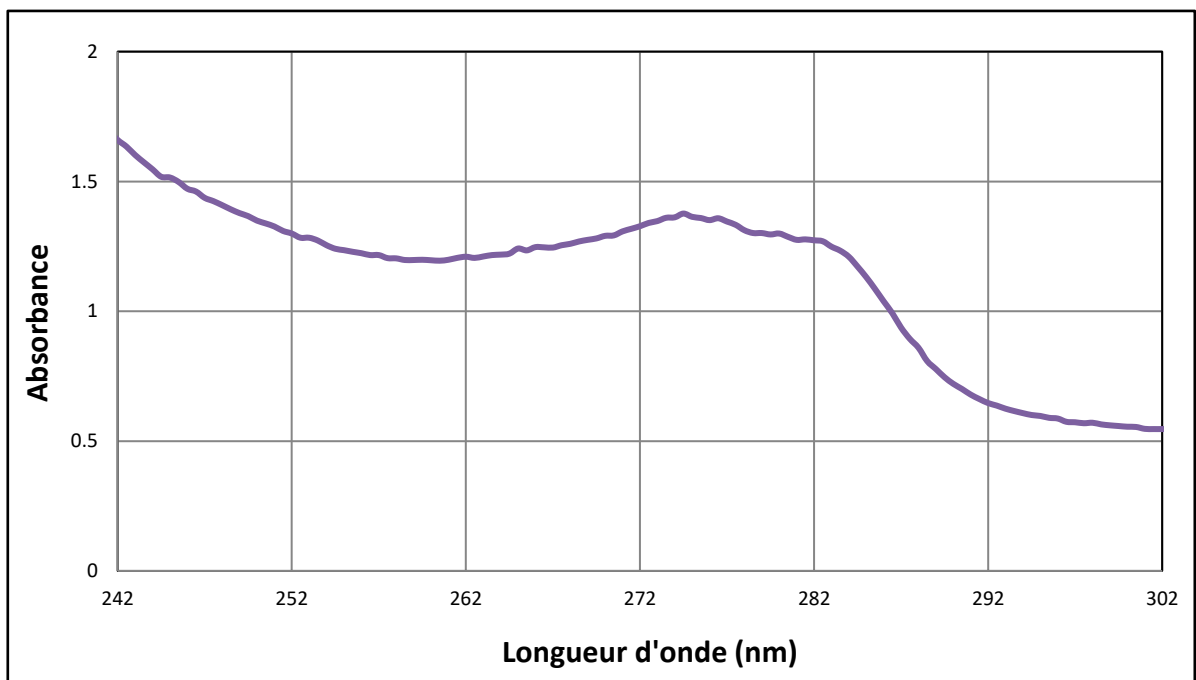


Figure III.8 : Evolution de l'absorbance pour le film de référence de la formulation F31.

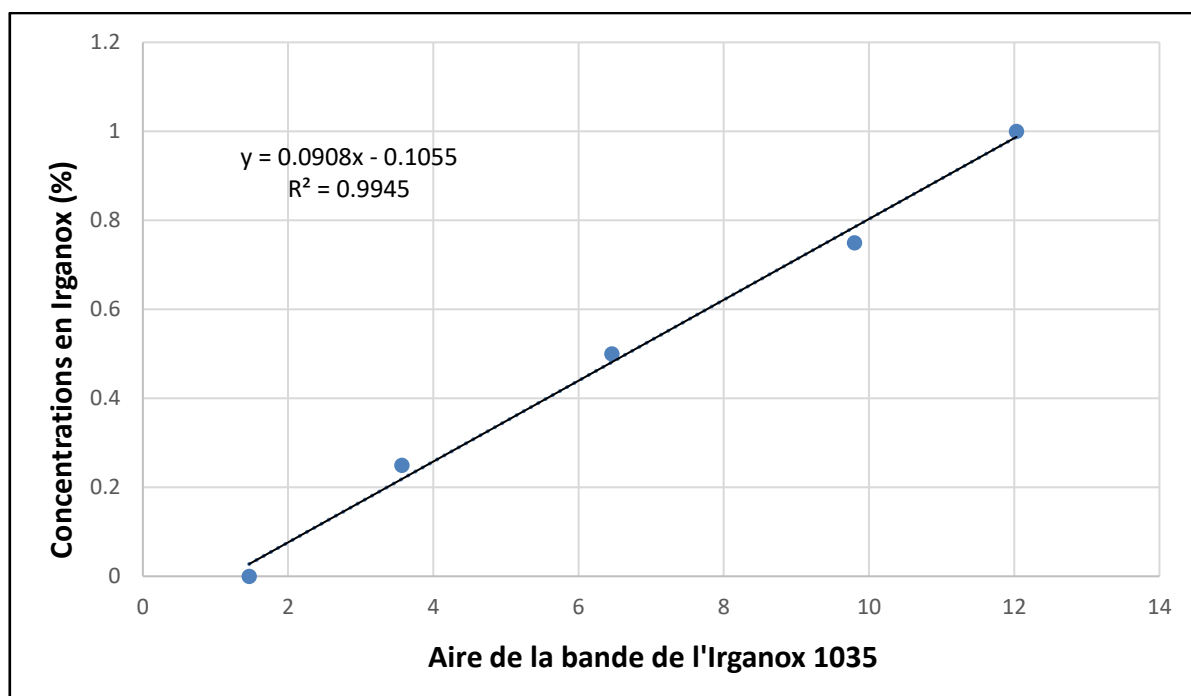


Figure III.9 : Courbe d'étalonnage de l'Irganox 1035 dans le PEHD pour des concentrations allant de 0% à 1% massique obtenue par UV.

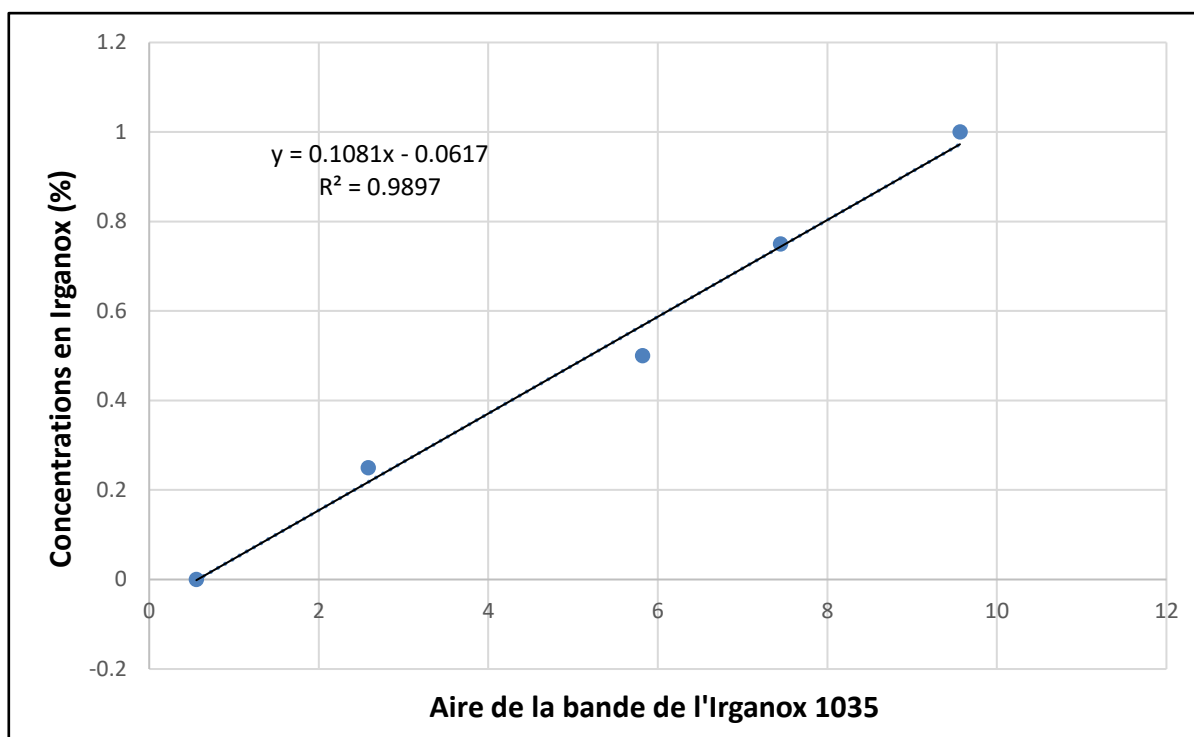


Figure III.10 : Courbe d'étalonnage de l'Irganox 1035 dans le PEHD/C15A à 3%, pour des concentrations allant de 0% à 1% massique obtenue par UV.

III.4.2 Etude de la diffusion :

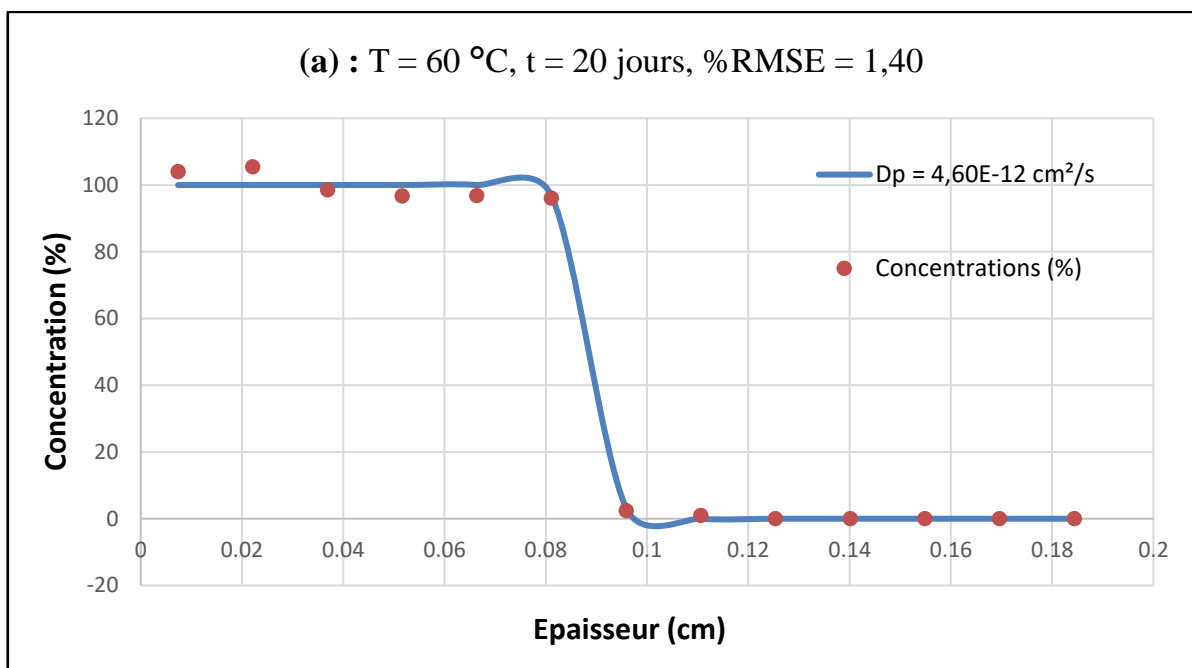
Trois paramètres différents furent variés lors des expériences de diffusions menées pour ce projet : La température, le temps ainsi que le taux de la nano-charge.

Les résultats expérimentaux détaillés ci-dessous démontrent l'influence de chacun des paramètres sur le processus de diffusion de l'antioxydant à travers le polymère et cela en faisant varier deux des paramètres et en fixant le troisième.

III.4.2.1 Effet de la température :

En premier lieu, une étude de l'effet de la température est effectuée sur le processus de diffusion dans le système PEHD_{stabilisé}(F01)/PEHD_{non stabilisé}(F00) durant 20 jours pour 60 °C, 10 jours pour 80 °C ainsi que durant 6 jours pour une température de 100 °C.

Les résultats du suivi quantitatif de la concentration du stabilisant pour les différentes températures sont illustrés sur les graphiques suivants :



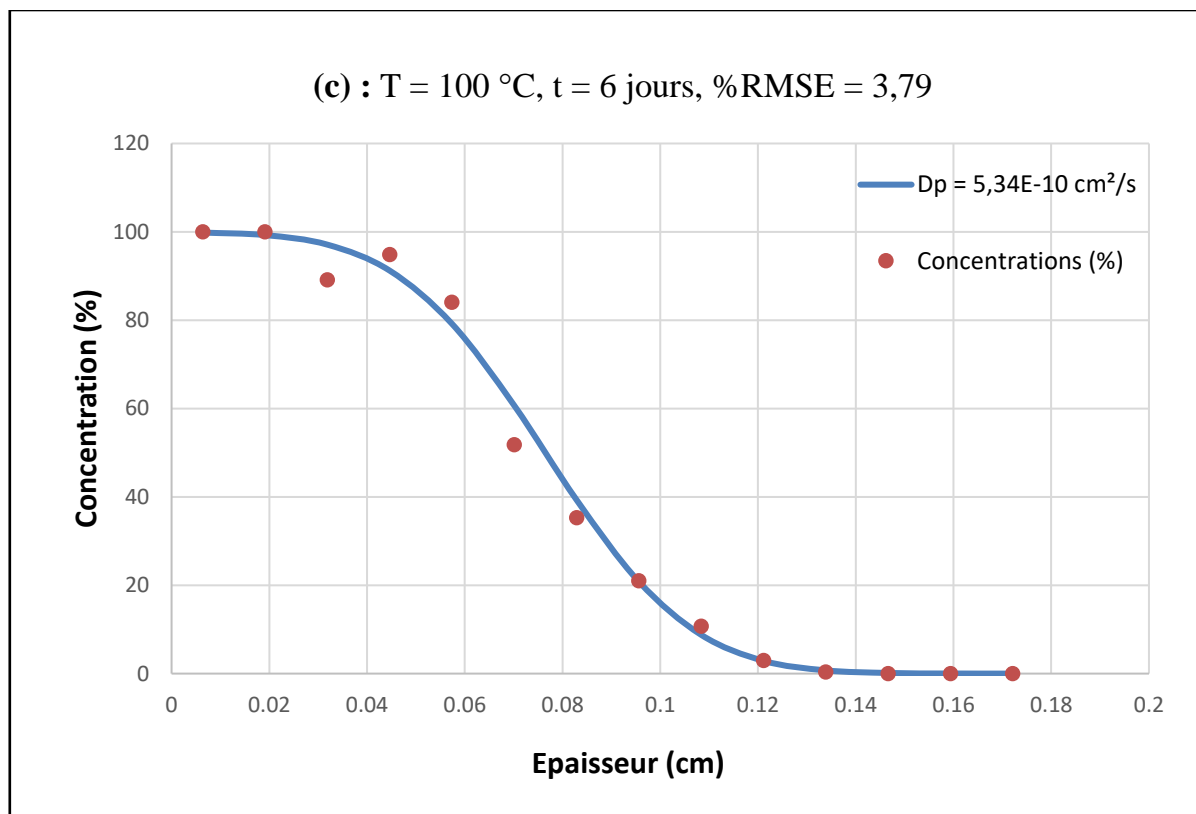
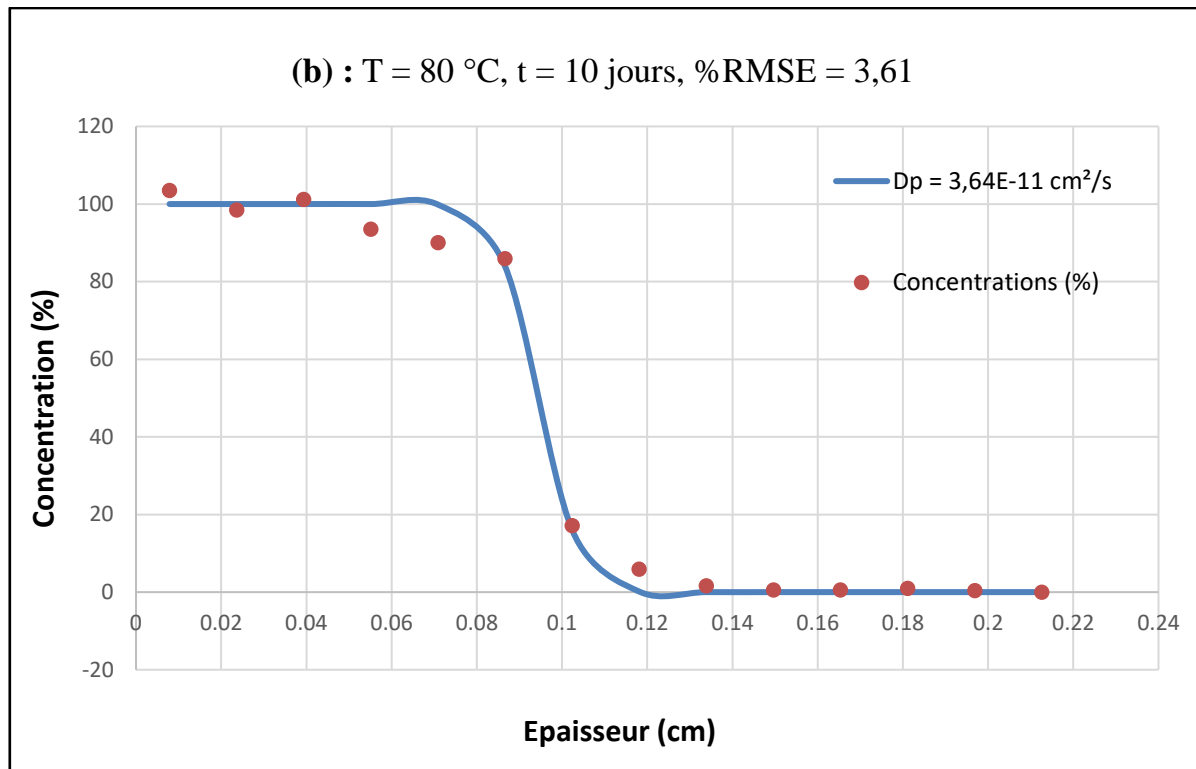


Figure III.11 : Quantification et modélisation de la diffusion de l'Irganox 1035 dans le PEHD pour des temps de 20, 10 et 6 jours (coté droit de la cellule) : (a) $T=60\text{ °C}$, (b) $T=80\text{ °C}$, (c) $T=100\text{ °C}$.

La figure (III.11) montre clairement l'effet de la température sur le processus de diffusion, où la température agit comme un accélérateur de diffusion. Les valeurs moyennes calculées du coefficient de diffusion pour les trois températures et les différents temps expérimentaux étudiés et sur les deux côtés des plaques semi-infinies dans le système PEHD_{stabilisé}(F01)/PEHD_{non stabilisé}(F00) sont révélées dans le tableau III.8.

A cet effet, à 60°C l'Irganox 1035 n'a pu atteindre que le 1^{er} film initialement non stabilisé se situant à une distance de 0,096 cm du centre de la cellule. Cependant, à 80°C et à 100°C la diffusion a atteint respectivement le 2^{ème} et 4^{ème} film initialement non stabilisé se situant à 0,118 cm et 0,121 cm du centre de la cellule respectivement.

Les résultats des analyses sont en accord avec la théorie de volume libre qui attribue cette accélération à l'agitation thermique qui, en augmentant avec la température, augmente la mobilité des chaînes macromoléculaires et engendre un accroissement du volume libre entre les chaînes du polymère facilitant ainsi la diffusion de l'Irganox 1035 dans la matrice polymérique.

L'application du modèle diffusionnel, exprimé par l'équation (II.12), à ces résultats a nécessité l'exploitation d'un programme informatique en langage FORTRAN 90 réalisé par le Dr KERKOUR A/Hakim ^[89]. Le programme réalisé permet de déterminer la valeur expérimentale du coefficient de diffusion à partir des concentrations expérimentales suivant la méthode de régression non-linéaire de Levenberg-Marquardt ^[106]. En faisant varier le coefficient de diffusion d'un minimum à un maximum, le coefficient de diffusion optimal correspondra à celui minimisant χ^2 calculé à partir de l'équation (III.2) :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{\infty} (C_{\text{mesurée}} - C_{\text{calculée}})^2 \quad (\text{III.2})$$

Où : $C_{\text{mesurée}}$ et $C_{\text{calculée}}$ sont respectivement les concentrations en stabilisant expérimentales et les concentrations en stabilisant calculées à partir de l'équation (II.13).

Les résultats ainsi trouvés sont largement exposés ci-dessous.

III.4.2.2 Modélisation de la diffusion aux différentes conditions expérimentales :

Les résultats de l'évolution du coefficient de diffusion à 60°C, 80°C et 100°C pour les temps expérimentaux choisis de l'Irganox 1035 sont exposés dans le tableau III.8.

Tout d'abord, à 60°C le profil diffusionnel calculé pour les différents temps avec les résultats expérimentaux dans le système PEHD_{stabilisé}(F01)/PEHD_{nonstabilisé}(F00) montre que la cinétique est effectivement diffusionnelle avec une valeur du coefficient pratique moyen se situant à $4,20 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ (Figure III.11 (a)).

Le profil diffusionnel est donc confirmé du fait que le $\%RMSE_{moyen}$ est inférieur à la limite des 8% nécessaire à la validation du modèle.

Le $\%RMSE$ exprime le pourcentage d'écart entre les résultats obtenus à partir du modèle théorique et du modèle expérimental de la diffusion :

$$\%RMSE = \sqrt{\frac{\chi^2}{n}} \quad (III.3)$$

RMSE : racine carrée de la moyenne de la somme des carrés des erreurs ;

n = Nombre de films dans un seul côté de la pièce (n=14).

Par ailleurs, à 80°C la superposition du profil diffusionnel calculé à différents temps avec les résultats expérimentaux révèle aussi (Figure III.11 (b)) que la cinétique est également diffusionnelle ($\%RMSE_{moyen}=5,07$) avec une valeur de vitesse de diffusion pratique moyenne se situant à $4,26.10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$. Les résultats obtenus confirment les constatations citées ci-dessus, à savoir que la vitesse de diffusion augmente avec la température passant de $4,20.10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ à 60°C pour atteindre $4,26.10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ à 80°C.

Enfin, à 100°C la confrontation du profil diffusionnel calculé pour les différents temps expérimentaux est dans une large mesure similaire aux résultats expérimentaux (Figure III.11 (c)). La cinétique du déplacement de l'additif au sein de la matrice du PEHD est également diffusionnelle ($\%RMSE_{moyen}=3,39$) à cette haute température avec une valeur du coefficient de diffusion moyen de $4,28.10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$. Cette valeur de la vitesse de diffusion est plus élevée que celle déterminée à 80°C et à 60°C confirmant ainsi que l'agitation thermique favorise la diffusion.

A partir des résultats expérimentaux, en exploitant l'équation type Arrhenius exprimée dans l'équation (III.4), il est possible de déterminer la valeur du coefficient de diffusion à d'autres températures.

$$\ln D_p = \ln D_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (III.4)$$

Dans le système PEHD_{stabilisé} (F01)/PEHD_{non stabilisé} (F00), le coefficient de diffusion évolue en fonction de la température (Figure III.12) suivant donc l'équation (III.5) :

$$\ln D_p = \ln(205,01. 10^5) - \frac{119,25.10^3}{RT} \quad (III.5)$$

L'extrapolation à d'autres températures permet de calculer d'autres vitesses de diffusion comme par exemple à 40 °C, 23 °C et à 0 °C pour lesquelles les valeurs de coefficients de diffusion sont faibles pour cet antioxydant phénolique. Ces coefficients se situent à hauteurs respectives de $2,63 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$, $1,89 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ et $3,21 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Tableau III.8 : Évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température dans le système PEHD_{stabilisé}(F01)/PEHD_{non stabilisé}(F00).

Température (°C)	Coefficient de diffusion (cm^2/s) PEHD pratique	Coefficient de diffusion à MM=643 g/mol (Piringer)	Coefficient de diffusion à MM=643 g/mol (Limm)
100	$(4,28 \pm 0,39) \cdot 10^{-10}$	$5,78 \cdot 10^{-08}$	$5,29 \cdot 10^{-09}$
80	$(4,26 \pm 0,23) \cdot 10^{-11}$	$9,30 \cdot 10^{-09}$	$5,27 \cdot 10^{-10}$
60	$(4,20 \pm 0,32) \cdot 10^{-12}$	$1,20 \cdot 10^{-09}$	$3,98 \cdot 10^{-11}$
40 (extrapolé)	$2,63 \cdot 10^{-13}$	$1,20 \cdot 10^{-10}$	$2,16 \cdot 10^{-12}$
23 (extrapolé)	$1,89 \cdot 10^{-14}$	$1,32 \cdot 10^{-11}$	$1,33 \cdot 10^{-13}$
0 (extrapolé)	$3,21 \cdot 10^{-16}$	$4,32 \cdot 10^{-13}$	$1,77 \cdot 10^{-15}$

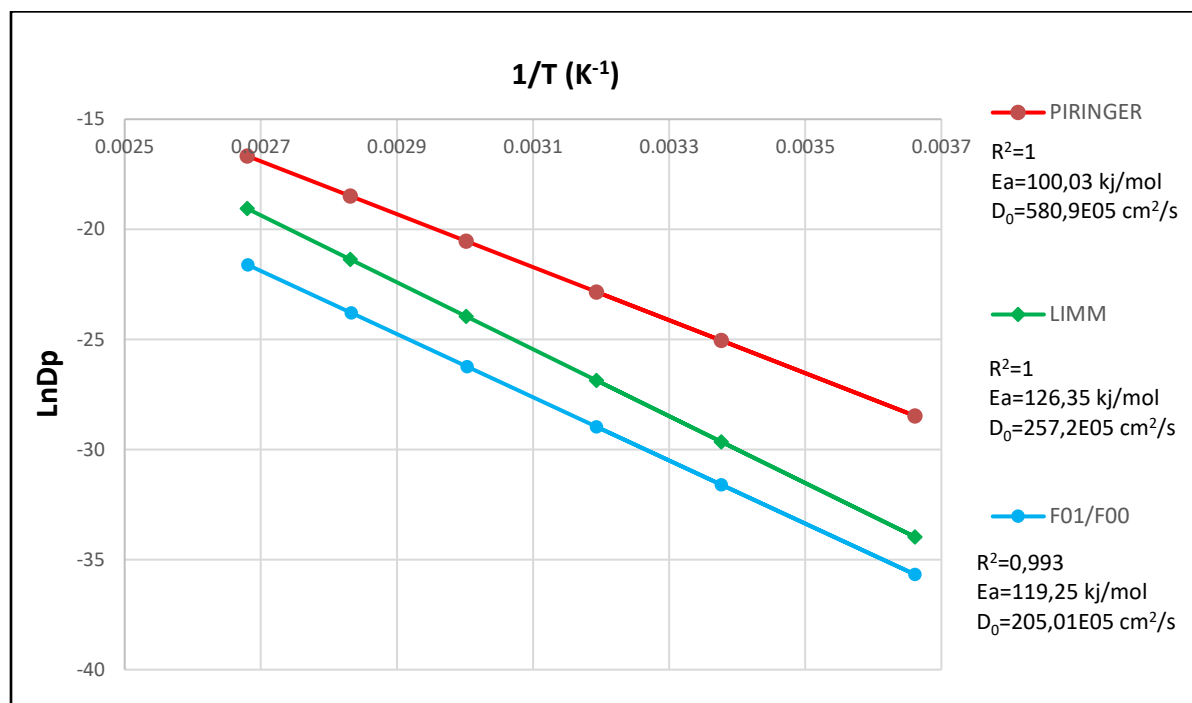


Figure III.12 : Comparaison du modèle type Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution du coefficient de diffusion de l'Irganox 1035 dans le PEHD, aux modèles semi-empiriques de Piringer et de Limm dans le système PEHD_{stabilisé}(F01)/PEHD_{non stabilisé}(F00).

La comparaison des résultats pratiques aux modèles semi-empiriques (Tableau III.8 et Figure III.12) montre généralement que ceux-ci sont plus au moins proches. Cependant, selon la réglementation internationale de la sécurité des aliments en contact avec les emballages plastiques, pour qu'un modèle semi-empirique soit accepté, il est en premier lieu obligatoire que ses valeurs soient voisines des valeurs expérimentales et en second lieu, il faut que la vitesse de diffusion du modèle soit plus élevée que celle obtenue expérimentalement. On parle alors de surestimation de diffusion.

A partir de ces deux conditions, il est possible de constater pour les trois températures expérimentales utilisées que :

- Le coefficient de diffusion évolue suivant un profil type Arrhenius en fonction de la température ;
- Les modèles semi-empiriques « worst-case » de Piringer et déterministe de Limm surestiment la diffusion. L'usage de ces modèles est adapté à ce matériau ;
- Il existe un grand écart entre les valeurs du modèle de Piringer et celles obtenues expérimentalement. A titre d'exemple, la valeur moyenne du coefficient de diffusion à 100°C est de $4,28 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ contre $5,78 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ pour celle de Piringer. La vitesse obtenue par le modèle est donc 135 fois plus élevée que celle obtenue expérimentalement ;
- Le modèle de Limm semble être le mieux adapté pour ce système car ses valeurs (Figure III.12) sont plus proches des données expérimentales particulièrement à basses températures, ce qui est visible graphiquement (Figure III.12). En effet, à 0 °C les valeurs obtenues sont voisines, la vitesse du modèle $D_p = 1,77 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ n'est que 2,45 fois plus rapide que celle obtenue expérimentalement $D_p = 7,23 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$.

La valeur pratique de l'énergie d'activation est exposée dans le tableau III.9 :

Tableau III.9 : Paramètres cinétiques des modèles semi-empirique et expérimental.

Modèle	Energie d'activation (kJ/mol)	Coefficient hypothétique D_0 (cm^2/s)
Expérimental	119,25	$2,05 \cdot 10^7$
Modèle de Piringer	100,03	$5,81 \cdot 10^6$
Modèle de Limm	126,35	$2,57 \cdot 10^8$

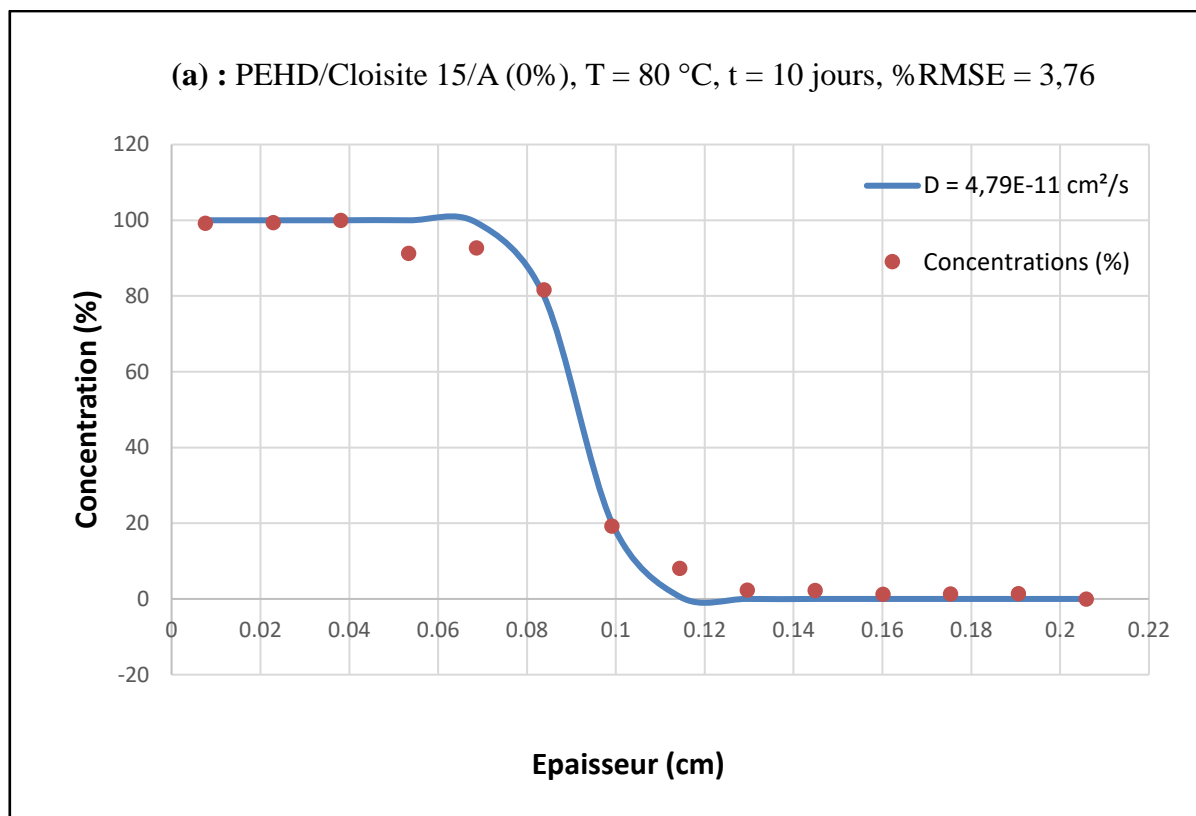
III.4.2.3 Effet de la nano-charge :

Cette partie est dédiée à l'étude de l'effet de la nano-charge (Cloisite 15A) sur le processus de diffusion de l'Irganox 1035 dans des films nanocomposites à base de PEHD. Au cours de cette étude, les formulations contenant 3% de nano-charge sont comparées à celles contenant 0% de Cloisite 15A.

Les expériences de diffusion ont été effectuées dans différentes conditions opératoires : pour des temps allant de 1 jour à 45 jours, et à des températures de 60°C, 80°C et 100°C.

En effet, 12 films PEHD/Cloisite 15A à différents taux de nano-charge en Cloisite 15A (0% et 3%), initialement stabilisés avec 1% d'Irganox 1035 ont été placés au milieu de 16 films non stabilisés (en sandwich).

Les résultats du suivi quantitatif de la concentration du stabilisant pour les différents taux de la nano-charge en Cloisite 15A durant 10 jours à une température de 80°C, sont illustrés dans la figure III.13.



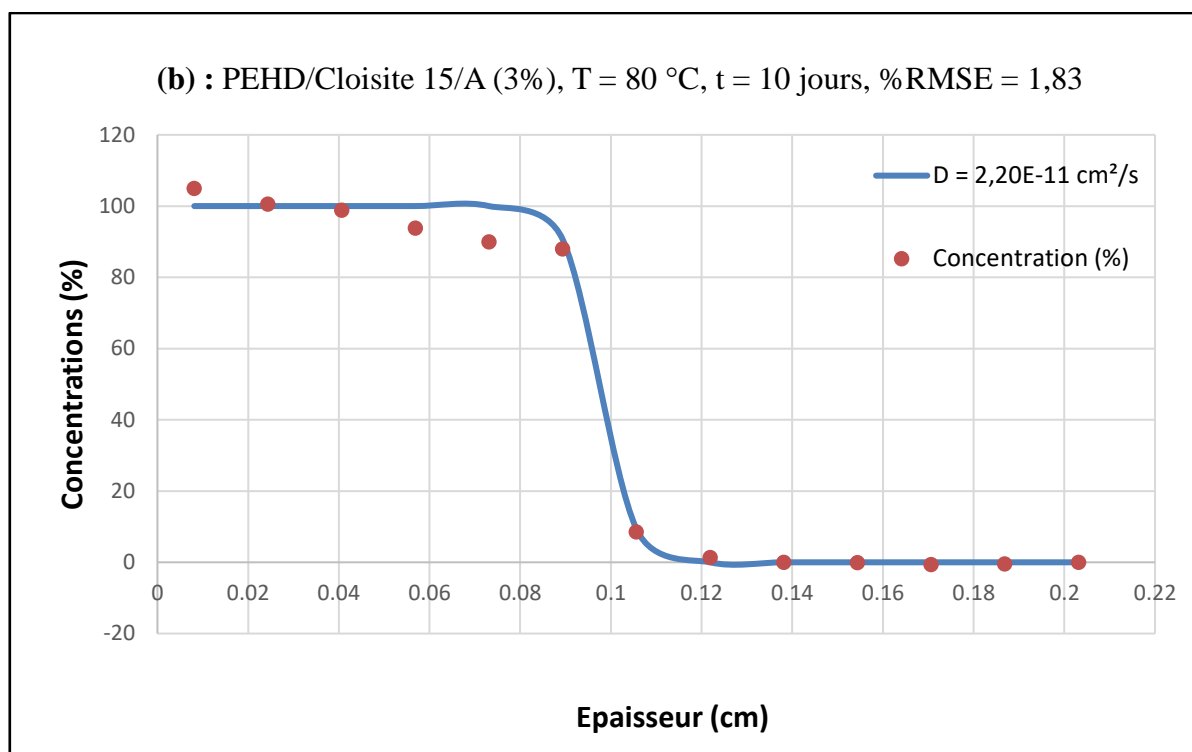


Figure III.13 : Quantification et modélisation de la diffusion de l'Irganox 1035 pour un temps de 10 jours à 80°C, dans les films nanocomposites PEHD/Cloisite 15A (coté droit de la cellule) à différents taux de charge. (a) PEHD/Cloisite 15A (0%), (b) PEHD/Cloisite 15A (3%).

La figure III.13 montre que l'incorporation de la Cloisite 15A dans la matrice du PEHD a un effet sur la diffusion de l'Irganox 1035. Effectivement, la vitesse de diffusion de l'Irganox 1035 diminue lors de l'incorporation de 3% de la nano-charge en Cloisite 15A.

L'Irganox 1035 a parcouru une distance de 0,129 cm à partir du centre de la cellule dans le PEHD sans Cloisite 15A avec une vitesse de diffusion de $4,79 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ (%RMSE=3,76), alors que la distance parcourue de l'Irganox 1035 dans les films PEHD/Cloisite 15A à 3%, est de 0,106 cm, et avec un coefficient de diffusion de $2,20 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ (%RMSE=1,83).

Les résultats globaux de l'évolution du coefficient de diffusion de l'Irganox 1035 dans le PEHD/Cloisite 15A à 0% et 3% sont regroupés dans le tableau III.10 suivant, ceux-ci ont tous des %RMSE < à 8% :

Tableau III.10 : Evolution des coefficients de diffusions moyens de l'Irganox 1035 dans les films nanocomposites pour les différents taux de la nano-charge (0% et 3%).

Température (°C)	Coefficient de diffusion (cm ² /s) PEHD/Cloisite 15A (3%)	Coefficient de diffusion (cm ² /s) PEHD/Cloisite 15A (0%)	$\frac{D_p(0\%C15A)}{D_p(3\%C15A)}$
100	$(3,00 \pm 0,28) \cdot 10^{-10}$	$(4,28 \pm 0,39) \cdot 10^{-10}$	1,43
80	$(3,26 \pm 0,16) \cdot 10^{-11}$	$(4,26 \pm 0,23) \cdot 10^{-11}$	1,31
60	$(2,85 \pm 0,20) \cdot 10^{-12}$	$(4,20 \pm 0,32) \cdot 10^{-12}$	1,47
40 (extrapolé)	$1,76 \cdot 10^{-13}$	$2,63 \cdot 10^{-13}$	1,49
23 (extrapolé)	$1,21 \cdot 10^{-14}$	$1,89 \cdot 10^{-14}$	1,56
0 (extrapolé)	$1,93 \cdot 10^{-16}$	$3,21 \cdot 10^{-16}$	1,66

L'exploitation de l'équation type Arrhenius énoncée dans (III.4), a permis de déterminer la valeur du coefficient de diffusion pour les températures 40°C, 23°C et 0°C par extrapolation de l'équation (III.6). Les résultats sont exposés dans le tableau III.10 ci-dessus.

$$\ln D_p = \ln(273,71 \cdot 10^5) - \frac{121,05 \cdot 10^3}{RT} \quad (\text{III.6})$$

La confrontation des résultats des coefficients de diffusion expérimentaux obtenus pour les deux systèmes [PEHD_{stabilisé} (F01) / PEHD_{non stabilisé} (F00)] et [PEHD+C15A_{stabilisé} (F31) / PEHD+C15A_{non stabilisé} (F30)] avec un taux de nano-charge de 0% et 3% respectivement aux modèles semi-empiriques de Limm et de Piringer montrent clairement que ces valeurs sont plus basses que celles prévues par ces deux modèles. Ils se situent, en effet, graphiquement (Figure III.14) au-dessous des droites types-Arrhenius appartenant aux modèles de Limm et Piringer. Ces modèles, en surestimant la diffusion, peuvent être appliqués pour les deux types de matériaux. Cependant, comme démontré précédemment, le modèle de Limm demeure le plus adapté aux matériaux utilisés pour ces expériences.

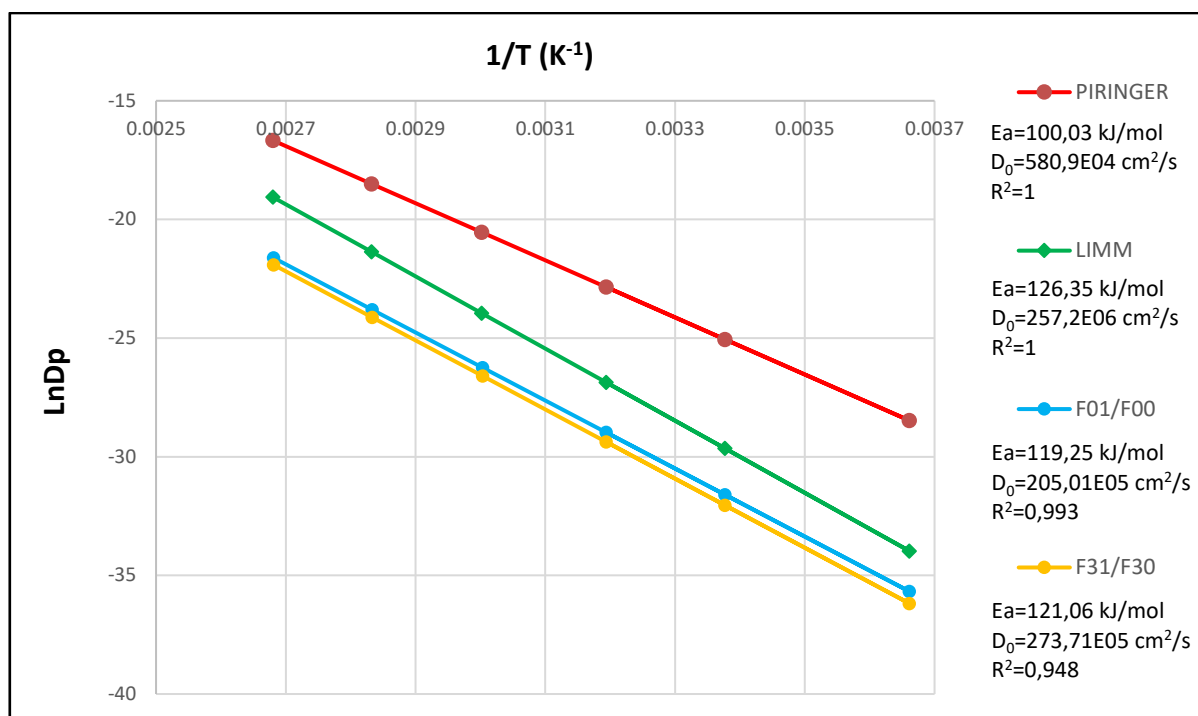


Figure III.14 : Evolution du modèle type Arrhenius du coefficient de diffusion de l'Irganox 1035 dans le PEHD/Cloisite 15A à différents taux de la nano-charge (0% et 3%).

La comparaison des différentes valeurs des coefficients de diffusion pour les différentes formulations révèle que la vitesse de diffusion est plus importante dans le polymère chargé à 0% d'argile. Celles-ci diminuent lorsque le taux de la nano-charge augmente à 3%. Ceci est vérifié graphiquement (Figure III.14) ainsi qu'à l'aide du tableau III.10.

Afin d'élucider les raisons de ces observations, il est nécessaire de déterminer les paramètres cinétiques des modèles semi-empiriques de Piringier et de Limm et les comparer à ceux obtenus expérimentalement. Ceux-ci sont exposés dans le tableau suivant :

Tableau III.11 : Paramètres cinétiques des modèles semi-empirique et expérimental pour les systèmes avec et sans charge.

Modèle	Energie d'activation (kJ/mol)	Coefficient hypothétique (cm²/s)
Modèle de Piringer	100,03	5,81.10 ⁶
Modèle de Limm	126,36	2,57.10 ⁸
PEHD/Cloisite 0%	119,25	2,05.10 ⁷
PEHD/Cloisite 3%	121,05	2,74.10 ⁷

L'énergie d'activation obtenue dans le nanocomposite à 3% ($E_a=121,05$ kJ/mol) est légèrement plus élevée que celle du nanocomposite à 0% ($E_a=119,25$ kJ/mol). Cette légère augmentation est liée à l'effet barrière occasionné par la présence de 3% d'argile dans la matrice du polymère.

L'ajout de 3% de Cloisite 15A a engendré une diminution de la vitesse de diffusion de l'ordre de 49% et une augmentation de l'énergie d'activation de 1,02%. Des constatations peuvent être observées sur l'effet de l'incorporation de la Cloisite 15A lors du processus de diffusion de l'Irganox 1035 dans les films nanocomposites à base de PEHD sont en accord avec la théorie du volume libre qui attribue cette diminution de la vitesse de diffusion à la réduction du volume libre présent initialement dans le PEHD, occasionné par l'incorporation de la Cloisite 15A. La présence des feuillets d'argile aura pour conséquence d'améliorer l'effet barrière du matériau. Ce dernier augmente généralement avec la diminution de la température comme cela est observé dans le tableau III.10.

La comparaison de la valeur de l'énergie d'activation trouvée expérimentalement pour le système non chargé F01/F00 ($E_a=119,25$ kJ/mol) avec les valeurs obtenues par différents auteurs sur le PEHD non chargé synthétisées dans les travaux de Dole et al ^[111] exposées dans la figure III.15 révèle que ces valeurs sont sensiblement proches à celles trouvées expérimentalement. Malgré l'incorporation de 3% de nano-charge (système F31/F30) la valeur de l'énergie d'activation expérimentale ($E_a=121,05$ kJ/mol) est en accord avec celles synthétisées par Dole ^[111] (Figure III.13) probablement due à la faible teneur de la charge incorporée.

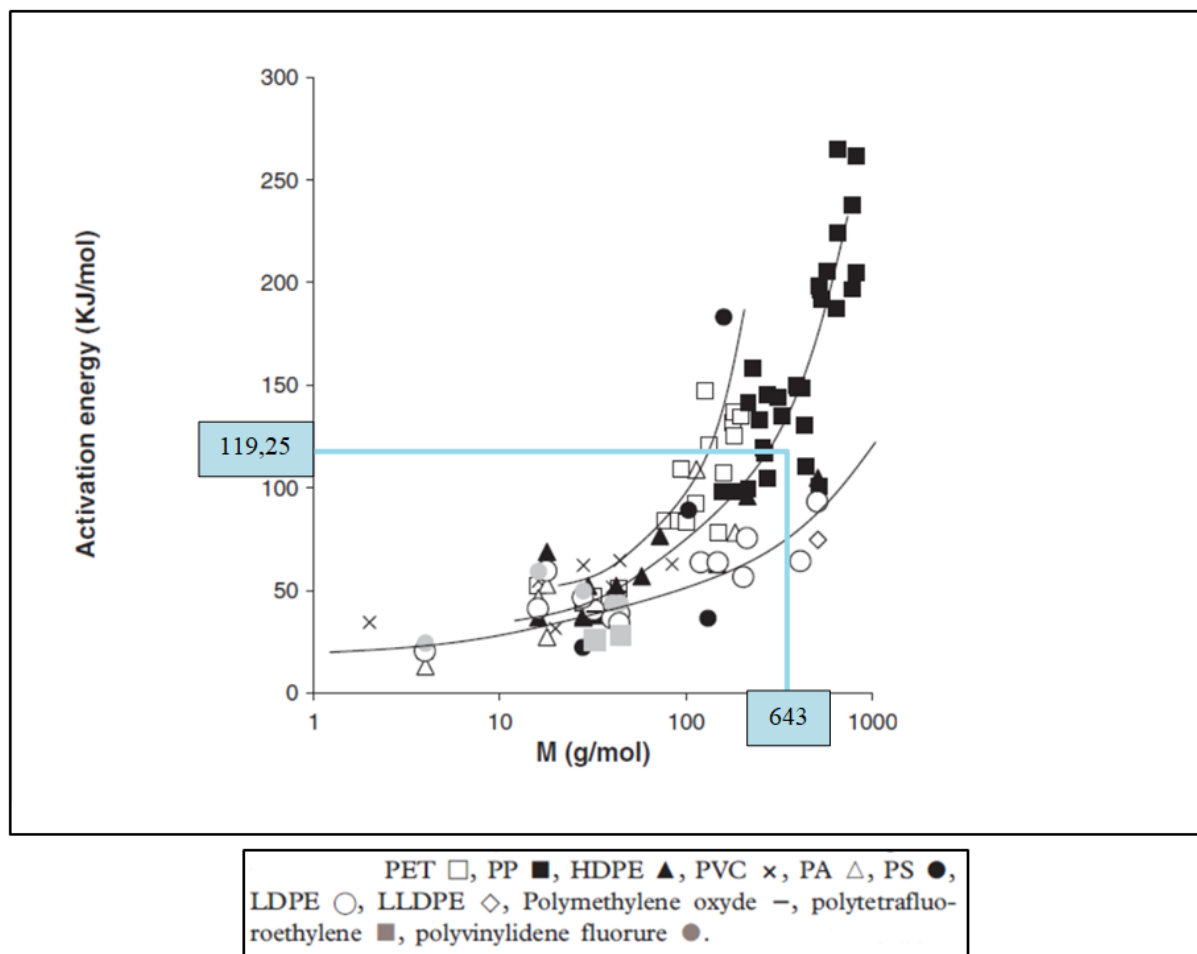


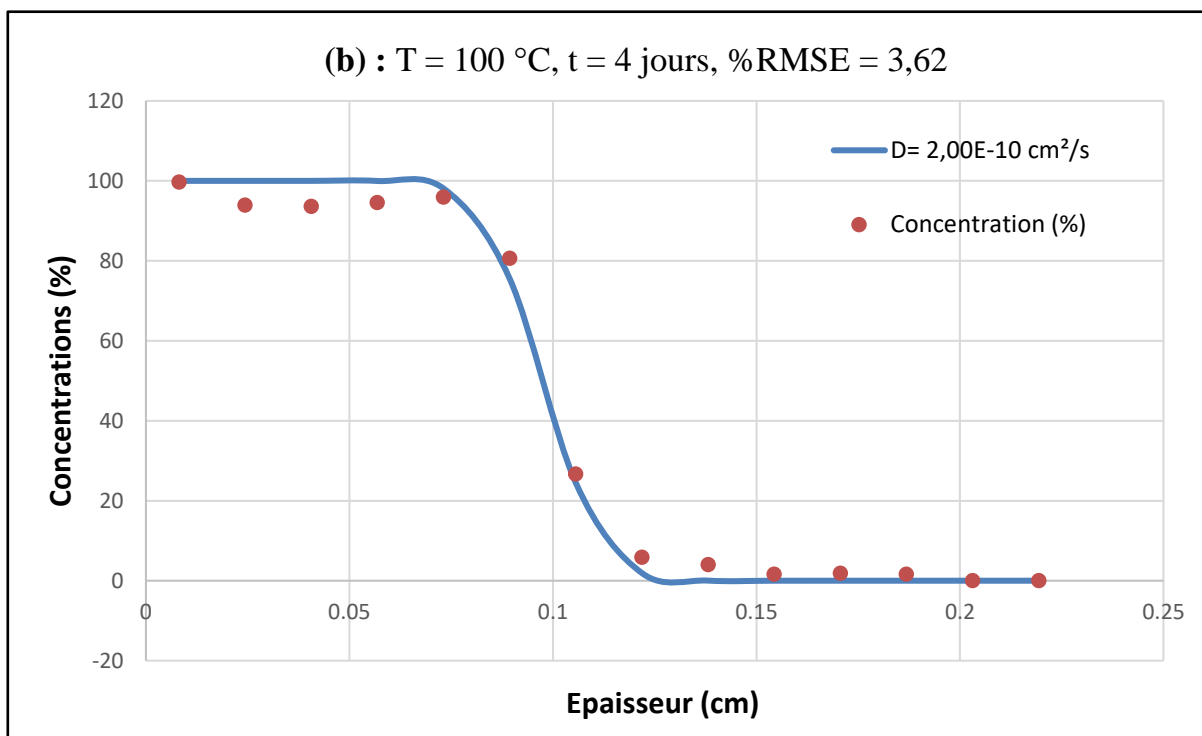
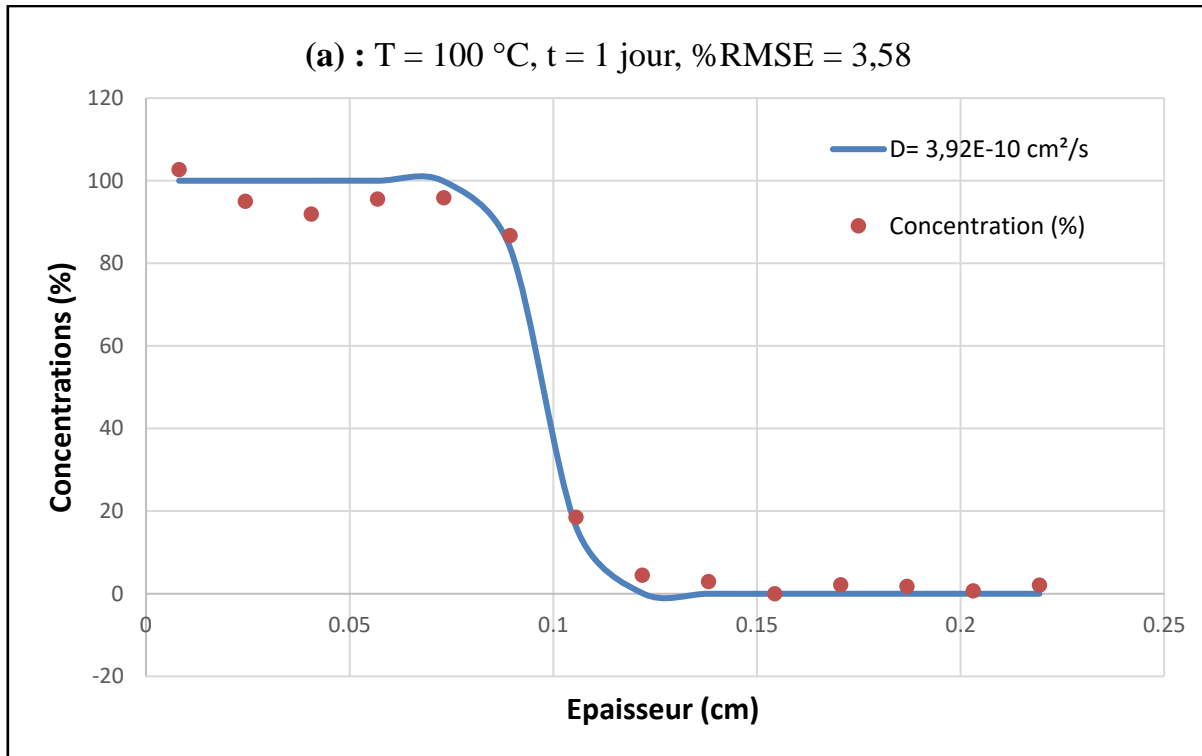
Figure III.15 : Variation de l'énergie d'activation du PEHD en fonction de la masse molaire du stabilisant ^[111].

III.4.2.4 Effet du temps :

Le tableau III.12 ci-dessous donne les valeurs des vitesses de diffusion de l'Irganox 1035 dans le PEHD/Cloisite 15A (0%) à une température de 100°C pour des temps de séjours variant entre 1 et 6 jours pour le côté droite de la cellule :

Tableau III.12 : Valeurs expérimentales des coefficients de diffusion à 100°C après 1 jour, 4 jours et 6 jours (coté droit de la cellule).

Temps (jours)	Dp (cm ² /s)
1	3,92.10 ⁻¹⁰
4	2,00.10 ⁻¹⁰
6	2,51.10 ⁻¹⁰



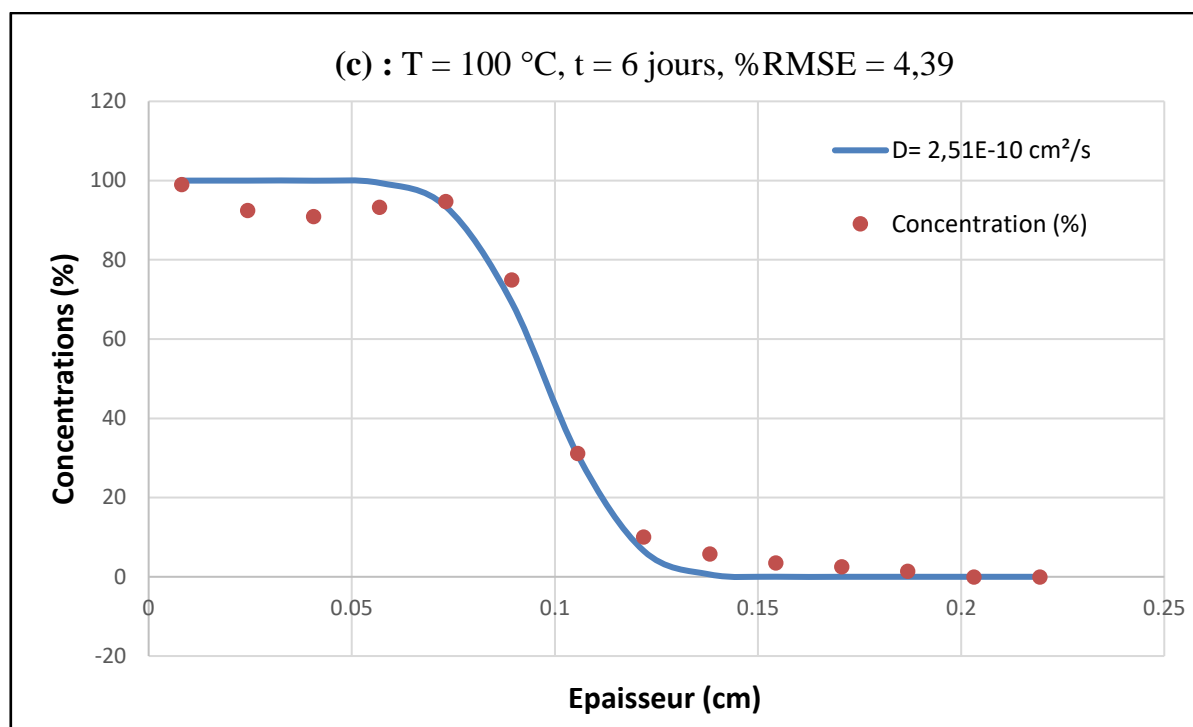


Figure III.16 : Quantification et modélisation de la diffusion de l’Irganox 1035 dans les films nanocomposites PEHD/Cloisite 15A (0%) (coté droit de la cellule) à T= 100°C, pour une durée de : (a) t= 1 jour, (b) t = 4 jours, (c) t = 6 jours.

Le tableau III.12 expose le résultat du suivi quantitatif de la concentration de l’Irganox 1035 dans les films PEHD à 100°C (Figure III.16). Celui-ci montre que le coefficient de diffusion subit une légère diminution de $3,92 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ après 1 jour à $2,00 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ après 4 jours puis demeure relativement stable pour les expérimentations réalisées à 4 et 6 jours. Ce résultat se reproduit pour les autres formulations.

Par conséquent, à la lumière des résultats trouvés dans le tableau III.12 et la figure III.16, il en découle que le temps n’a pas eu une influence significative sur la vitesse de diffusion de l’Irganox 1035 dans les PEHD pendant les six premiers jours.

A partir des différentes expérimentations, l’additif semble conserver une mobilité réduite. En effet, après plusieurs essais de diffusion aux températures choisies pour des temps allant de 1 à 6 jours, la diffusion n’est franchement visible qu’au-delà de 4 jours. Ceci est dû d’une part à la masse molaire relativement élevée de l’additif (643 g/mol), et d’autre part à la nature semi-cristalline à fort taux de cristallinité (supérieur à 65%) du PEHD.

En effet, les zones cristallines qui sont constituées par l’assemblage ordonné de chaînes macromoléculaires liées entre elles par des liaisons covalentes, sont caractérisées par un faible volume libre et agissent comme des barrières imperméables au processus de diffusion, en

augmentant d'une part, la longueur du chemin effectif de la diffusion et en diminuant d'autre part, la mobilité des chaînes de la phase amorphe.

Contrairement aux zones cristallines, la phase amorphe est quant à elle réalisée par l'enchevêtrement désordonné des chaînes macromoléculaires. Elle est caractérisée par un volume libre plus important pouvant contenir le stabilisant en lui offrant une mobilité plus importante, facilitant ainsi son déplacement au sein de la matrice polymérique. Le processus de diffusion se produit principalement dans cette zone.

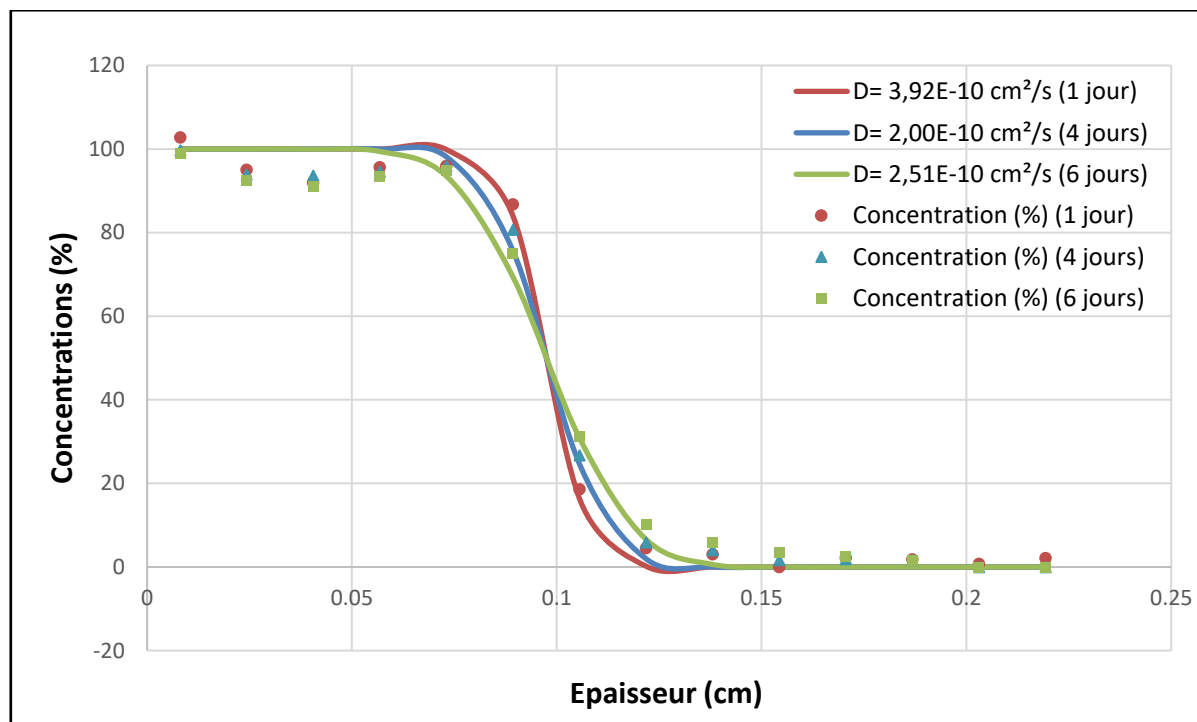


Figure III.17 : Superposition des profils de la diffusion de l'Irganox 1035 dans les films nanocomposites PEHD/Cloisite 15A (0%) sur la moitié de la pièce à $T= 100^{\circ}\text{C}$. Pour une durée de 1 jour, 4 jours et 6 jours.

D'après les résultats de la figure III.17, le temps n'affecte presque en rien la vitesse de diffusion de l'additif à travers le polymère, et le processus se produit à une vitesse de constante durant les six premiers jours. Cela signifie que la vitesse de diffusion ne varie pas en fonction de temps si la nature de la matrice du polymère ne subit pas d'altérations significatives.

Conclusion générale

Les expériences menées dans ce mémoire sur des films plastiques de PEHD ont pour but l'étude de la diffusion des additifs présents dans les matériaux polymériques. L'objectif de l'incorporation de ces additifs est d'améliorer les propriétés mécaniques et physico-chimiques des emballages plastiques. Cependant, la plupart des adjuvants représentent un risque aux consommateurs de part leur caractère toxique, notamment dans le cas des emballages alimentaires, ce qui engendre des répercussions indésirables tant au niveau organoleptique que toxicologique. L'incorporation de ces additifs nécessite donc un suivi et une modélisation des phénomènes de diffusion et de migration afin de mieux comprendre ces processus et de trouver des solutions durables.

L'étude réalisée consiste à suivre et à modéliser la diffusion de l'Irganox 1035 au sein d'un nanocomposite PEHD/C_{15A} à différents taux de charge en Cloisite 15A (0% , 3%) suivant la méthode de Roe, dans différentes conditions opératoires à savoir pour des temps allant de 1 jour à 45 jours et à des températures de 60°C, 80°C et 100°C.

A partir des résultats obtenus des expériences réalisées, il est possible de tirer les conclusions suivantes :

- L'additif conserve une mobilité réduite et sa diffusion n'est franchement perceptible qu'au-delà de 4 jours pour les températures choisies. Cela peut être justifié par sa masse molaire relativement élevée (643 g/mol) et sa nature semi-cristalline à taux de cristallinité élevée du PEHD où les zones cristallines caractérisées par un faible volume libre agissent comme des barrières imperméables au processus de diffusion.
- La diffusion de l'Irganox 1035 dans le PEHD/Cloisite 15A suit une cinétique diffusionnelle conforme à la 2^{ème} loi de Fick dans les conditions opératoires choisies. De plus, les valeurs calculées du coefficient de diffusion pour les différentes formulations évoluent en fonction de la température suivant une cinétique type-Arrhénius.
- Les coefficients de diffusion de l'additif trouvés dans la matrice PEHD non chargée sont en moyenne de $4,20 \cdot 10^{-12}$ cm²/s, $4,26 \cdot 10^{-11}$ cm²/s et $4,28 \cdot 10^{-10}$ cm²/s à, respectivement, 60°C, 80°C et 100°C. Ces résultats montrent que le coefficient de diffusion et par conséquent la vitesse de diffusion augmente avec l'élévation de la température, ce qui signifie que la température joue un rôle d'accélérateur du processus de diffusion. Ceci semble être attribué à une augmentation du volume libre ce qui entraîne un accroissement des transferts par l'élévation de la température.

- L'énergie d'activation du processus de diffusion de l'additif dans la matrice PEHD non chargée est de 119,25 kJ/mol. Cette valeur élevée est liée à la masse molaire importante de l'additif (643 g/mol).
- Le calcul des coefficients de diffusion de l'additif au sein de la matrice chargée PEHD/C_{15A} a donné des résultats à hauteurs de $2,85 \cdot 10^{-12}$ cm²/s, $3,26 \cdot 10^{-11}$ cm²/s et $3,00 \cdot 10^{-10}$ cm²/s à, respectivement, 60°C, 80°C et 100°C. Cette diminution dans le coefficient de diffusion et donc de la vitesse de diffusion a entraîné une augmentation de l'énergie d'activation passant de 119,25 kJ/mol à 121,05 kJ/mol. L'ajout de la Cloisite 15A a eu par conséquent un effet freinant sur la diffusion. Ceci est dû à l'effet barrière engendré par la présence des feuillets d'argile sur le chemin des molécules diffusantes qui bloquent ou du moins augmentent la longueur du chemin effectif de leur diffusion, aboutissant ainsi à une plus grande tortuosité et donc à un meilleur effet barrière.
- Le temps n'a pas une influence significative sur la vitesse de diffusion de l'Irganox 1035 dans les PEHD si la nature de la matrice du polymère ne subit pas de changements significatifs.
- Les valeurs des coefficients de diffusion obtenues expérimentalement sont plus proches de celles du modèle semi-empirique déterministe de Limm que de celles du modèle « worst-case » de Piringier. C'est pourquoi le modèle de Limm est nettement plus adapté dans le cadre de cette étude.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] M. Fontanille, Y. Gnanou, « Chimie et Physico-chimie Des Polymères (cours), 2^{ème} et 3^{ème} cycles », Ed. Dunod, Paris, 2005.
- [2] E. Mousavi, « Migration de molécules volatiles dans un système aliment/emballage bois : Modélisation des transferts et mesure des coefficients de diffusion », thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie et des Industries Alimentaires, 1998.
- [3] S. Eberhartinger, I. Steiner, J. Washüttl, G. Kroyer, Study of the Migration of Acetaldehyde from PET Bottles into Soft Drinks Containing Carbonic Acid, 191 (4), p.286-289, 1990.
- [4] RÈGLEMENT (UE) No 10/2011 DE LA COMMISSION du 14 janvier 2011 concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires, Journal officiel de l'Union européenne.
- [5] S. Sofiane, « Contribution à l'étude expérimentale d'un polyéthylène à haute densité (PEHD) - Effet de la température et la vitesse de déformation », mémoire de magister, Université Annaba, 2007.
- [6] L. Douminge, « L'étude du comportement du polyéthylène haute densité sous irradiation ultraviolette ou sollicitation mécanique par spectroscopie de fluorescence », thèse de doctorat, Université de la rochelle, France, 2010.
- [7] M. Bouterfa, « Etude de la détermination du paramètre d'interaction entre deux polymères par voie mécanique effet du comptabilisant source paramètre », mémoire magister, Université Farhat Abbas de Sétif, 2011.
- [8] M. Carrega et Coll, « Matériaux Polymères », 2^{ème} édition, Ed. Dunod, Paris, 2007.
- [9] J. Verou, « Précis matières plastiques », Ed. Afnor, Paris, 2000.
- [10] J-P. Trotignon, J. Verdu, A. Dobraczynski, M. Piperaud, « Livre des Matières plastiques » Ed. ENSAM, Paris, 1997.

- [11] E. Postaire, « Les matières plastiques à usage pharmaceutique », Ed. Médicales internationales, Paris, 2000.
- [12] K. A. Flora, « Etude de la migration des antioxydants phénoliques dans les boissons en sachet », Université cheikh Anta Diop de Dakar, 2004.
- [13] O. Zaki, « Contribution à l'étude et à la modélisation de l'influence des phénomènes de transfert de masse sur le comportement mécanique de flocons en polypropylène », thèse de doctorat, Université de Paris-Est, Paris, 2008.
- [14] G. Gillet, « Prévion de la conformité des matériaux d'emballage par intégration de méthode de déformation et de modélisation du coefficient de partage », thèse de doctorat, Institut national polytechnique de lorraine, France, 2008.
- [15] O. W. Lau, S. K. Wong, Contamination in food from packaging material. *Journal of Chromatography A*, 882 (1-2), p.255-270, 2000.
- [16] H. Zweifel, « Handbook of Plastic Additives », 5^{ème} Ed. Carl Hanser Verlag, Munich, Allemagne, 2001.
- [17] C. Strandberg, A. Albertsson, « Advances in Polymer Science », Ed. H. Springer, Allemagne, 2008.
- [18] W. Mueller, I. Jakob, Oxidative resistance of high-density polyethylene geomembranes. *Polymer degradation and stability*, 79 (1), p.161-176, 2003.
- [19] A. Tidjani, R. Aranud, Formation of treeing figures during the photooxidation of polyolefins, *Polymer*, 36 (14), p.2841-2844, 1995.
- [20] S. Bizet, « Nanomatériaux hybrides organique/inorganique par copolymérisation de polysilsesquioxanes polyédriques (POSS) avec des monomères méthacrylates », thèse de doctorat, INSA de Lyon, France, 2004.
- [21] R. Yallaoui, F. Mellahi, « Etude de la diffusion d'un antioxydant phénolique au sein de la matrice d'un composite à base de PEHD », mémoire master en génie des procédés, Université de Béjaïa, 2016.

- [22] S. Wallf, M. J. Wang, E. H. Tan, Surface Energy of fillers and its effect on rubber reinforcement, *Materials Science and Engineering*, 30, p.45, 1994.
- [23] C. A. Naudin, C. C. Clozza, Les charges, *Techniques de l'ingénieur A*, 220 (3), p.11, Paris, 1996.
- [24] J. Ramie, « Comportements mécaniques des élastomères, influence de l'adhésion charge - polymère, influence de la morphologie », thèse de doctorat, INSA de Lyon, France, 2004.
- [25] A. Illaik, « Synthèse et caractérisation de nanocomposites polymères/hydroxydes doubles lamellaires (HDL) », thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, France, 2008.
- [26] N. A. Perez, « Etude calorimétrique et diélectrique de nanocomposites silicones », thèse de doctorat, INPG de Grenoble, France, 2008.
- [27] M. Ambid, « Evaluation de nanocomposites polypropylène/silicate pour l'isolation électrique : Etude des phénomènes de polarisation, de conduction et des propriétés optiques », thèse de doctorat, Université de Toulouse III, France, 2007.
- [28] B. Rotenberg, « Modélisation multi-échelles du comportement de l'eau et des ions dans les argiles », thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie Paris 6, France, 2007.
- [29] M. W. Lertwimolnun, « Réalisation des nanocomposites polypropylène - Argile par extrusion bivis », thèse de doctorat, Ecole des mines de Paris, France, 2006.
- [30] T. D. Fornes, D. R. Paul, Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories, *Polymer*, 44, p.4993-5013, 2003.
- [31] G. Pedro, Les minéraux argileux dans la pédologie (2 - Constituants et propriétés du sol), Ph. Duchaufour et B. Southier Masson, 665, p.47-64, Paris, 1994.
- [32] A. Psychés-Bach, « Interactions vin/emballage/environnement », thèse de doctorat, Centre international d'étude supérieurs en sciences agronomiques de Montpellier, France, 2009.
- [33] M. Alexandre, P. Dubois, Polymer-layered silicate nanocomposite : preparation, properties and uses of a new class of materials, *Mater. Sci. Eng.*, 28, p.1-63, 2000.

- [34] H. Djamel eddine, « Synthèse et caractérisation de nanoblend polyéthylène haute densité polystyrène / monmorillonite (PEhd-PS/MMT) et polyéthylène basse densité polystyrène / monmorillonite (PEbd-PS/MMT) », mémoire de magister en physicochimie analytique, Université Mentouri Constantine, 2009.
- [35] B. Chahinez, « Nanocomposites à base d'argile et de surfactants polymérisables (surfmers) : Synthèse et propriétés », Thèse de Doctorat, Université EsSenia d'Oran, 2014.
- [36] A. Habi, W. Fermas, M. Khennache et al., « Etude des nanocomposites binaires PBAT/Nanocharges et ternaires PBAT/PLA/Nanocharges », thèse de doctorat, Université de Béjaia, 2013.
- [37] A. Loiseau, « Elaboration et caractérisation de nanocomposites modèles Laponite / Polyoxyde d'éthylène », thèse doctorat, Université de Le Mans UFR sciences et techniques, France, 2006.
- [38] B. Sylvain, « Développement de formulation polyoléfines/silicates lamellaires : contrôle de la nanostructuration par la gestion des interactions physico-chimiques et le procédé de mise en œuvre dans le fondu », thèse de doctorat, INSA Lyon, France, 2004.
- [39] N. T. T. Van, « Elaboration de mousse nanocomposites polystyrène/silicates lamellaire en milieu supercritique », thèse de doctorat, INSA Lyon, France, 2007.
- [40] E. P. Giannelis, R. Krishnamoorti, E. Manias, Polymer-silicate nanocomposites : model systems for confined polymers and polymer brushes, *Advances in Polymer Science*, 138, p.107-147, 1999.
- [41] S. S. Ray and M. Okamoto, Polymer/layered silicate nanocomposites : A review from preparation to processing, *Progress in Polymer Science*, 28, p.1539-1641, 2003.
- [42] K. Tabalaiev, « Etude de la structure et des propriétés de l'acier à béton après déformations à froid », thèse de doctorat, École doctorale : Matériaux de Lyon, France, 2010.
- [43] S. Pavlidoua, C. D. Papaspyrides, A review on polymer-layered silicate nano-composites, *Progress in Polymer Science*, 33, p.1119-1198, 2008.
- [44] S. Solariski, « Développement de nouveaux filaments de polylactide nanocomposites », thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, France, 2006.

- [45] A. Vermogen, « Genèse des microstructures et conséquences sur les propriétés mécaniques dans les polymères semi-cristallins renforcés par des charges lamellaires », thèse doctorat, l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, 2006.
- [46] J. Ma, J. Xu, J. H. Ren, Z. Z. Yu, New approach to polymer/montmorillonite nanocomposites, *Polymer*, 44 (16), p.4619-4624, 2003.
- [47] A. B. Morgan, J. W. Gilman, Characterization of polymer-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electronmicroscopy and X-ray diffraction : A comparative study, *Journal of Applied Polymer Science*, 87 (8), p.1329-1338, 2003.
- [48] R. Waché, « Formulation et caractérisation de polyéthylènes chargés avec des argiles : Propriétés barrière des nanocomposites obtenus, Thèse de doctorat, Ecole doctorale : Science de la matière, de l'information et de la vie », Université de Bretagne occidentale, France, 2004.
- [49] S. Bruzaud, « La polymérisation in-situ pour l'élaboration de matériaux nanocomposites », thèse de doctorat, Université de Bretagne-sud, France, 2006.
- [50] A. Mokhtari, « Modélisation du comportement et de l'endommagement des composites à matrice thermoplastiques », thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, 2016.
- [51] F. Benmeziane, « Cours Emballage et Stockage des aliments », Université d'El tarf.
- [52] PlasticsEurope, Association européenne des organisations du recyclage et de la valorisation des plastiques, « Matières plastiques : faits et chiffres 2020 (Analyse de la production, de la consommation et de la valorisation des matières plastiques en Europe pour l'année 2019) », 2020.
- [53] M. Hayert, L'emballage : source d'innovation pour la filière fruits & légumes, Rencontres annuelles CERVIA, p.39, île de France, 2010.
- [54] Exigences réglementaires européennes des matériaux et objets destinés au contact avec les aliments pour les emballages, articles culinaires, équipements de l'agroalimentaire et tout objet destiné au contact avec les aliments, Laboratoire National de métrologie et d'Essais, 29, Avenue Roger Hennequin 78197 TRAPPES codex, p.16, France, 2004.

- [55] CNE., L'emballage et la santé, l'hygiène et la sécurité, Siret n° 41513678700025 APE : 913, p.2-3, Paris, 2010.
- [56] Z. Oussama, « Contribution à l'étude et à la modélisation de l'influence des phénomènes de transferts de masse sur le comportement mécanique de flacons en polypropylène », thèse de doctorat, Université de Paris-Est, France, 2008.
- [57] A. Seyni, « Propriétés physico-chimiques et d'usage de matériaux composites à charge dégradable produits par co-broyage », thèse de doctorat en Génie des Procédés et Environnement, Université de Toulouse, France, 2008.
- [58] A-M. Riquet, « L'emballage alimentaire et sécurité du consommateur », thèse de doctorat, Paris, 1998.
- [59] S.S. Hosseini et col. Hydrolytic Degradation of Poly(ethyleneterephthalate), Journal of Applied Polymer Science, 103, p.239, 2007.
- [60] B. Cristina « Evaluation de la migration des constituants de l'emballage en poly(éthylène téréphtalate) (PET) vers l'eau, des facteurs d'influence et du potentiel toxique des migrats », thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, France, 2012.
- [61] M-C. Chagnon, « Évaluation et gestion des risques : Matériaux d'emballage à contact alimentaire », texte issu d'une conférence IFN, Université de Bourgogne, 1, esplanade Erasme, 21000 Dijon, France le 29 juin 2010.
- [62] H. Hoellinger, « Connaissances sur une approche globale de l'appréciation de l'innocuité appliquée des migrants issus de matériaux au contact des denrées alimentaires », Ed. Afssa, 1999.
- [63] M. Mairesse, J.M. Petit, J. Cheron, M. Falcy, Produits de dégradation thermique des matières plastiques, Cahiers de notes documentaires, Hygiène et sécurité du travail, 1999.
- [64] P-Y. Pennarun, « Migration à partir de bouteilles en PET recyclé. Elaboration et validation d'un modèle applicable aux barrières fonctionnelles », thèse de doctorat, Université de Reims – Champagne Ardenne, France, 2001.
- [65] L-L. Katan, « Effects of migration : Migration from food contact materials », thèse de doctorat, Blackie Academic and Professional, Londre, Royaume-Uni, 1996.

- [66] J-P. Linssen, J-L. Janssens, Sensory Analysis of Polystyrene Packaging Material Taint in Cocoa Powder for Drinks and Chocolate Flakes, Food Additives and Contaminants, 8, p.1-7, 1991.
- [67] Y.M. Weng, M.J. Chen, W. Chen, Anti-microbial Food Packaging Materials from Poly(ethylene) co-methacrylic acid, Food Science and Technology, 32, p.191-195, 1999.
- [68] J-A. Brydson, Plastics materials, Butterworth Heinemann, 6^{ème} édition, Oxford, 1995.
- [69] P. Mercea, Diffusion Data for Low Molecular Weight Organic Substances in Polyethylenes, Appendix I, table 1 and table 2 and in Polypropylene. Appendix I, table 3. Journal : Plastic Packaging Materials for Food. Barrier Function, Mass transport, Quality Assurance and Legislation, Ed. O.G. Piringier & A.L. Baner, Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
- [70] K. Hinrichs, O. Piringier, Evaluation of migration models to used under Directive 90/128/EEC. Final report contract SMT4-CT98-7513, European Commission, Directorate General for Research, Report-EUR 20604EN, Bruxelles, Belgique, 2002.
- [71] T. Olynyk, « Coefficients de transport de particules browniennes en solution : approche expérimentale et modélisation », thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, France, 2001.
- [72] C. E. Rogers, Solubility and diffusivity, Physics and chemistry of the organicsolid state, 2, Interscience Publishers, p.509-635, New York, Etats-Unis, 1965.
- [73] T. Naylor, Polymer properties : Permeation properties, Comprehensive Polymer Science, Ed. Pergamon, 2, Wheaton & Co Ltd, Exeter, Royaume-Uni, 1989.
- [74] J. Crank, The mathematics of diffusion, Clarendon Press, 2^{ème} Edition, Oxford, Royaume-Uni, 1975.
- [75] J.M. Vergnaud, « Liquid transport processes in polymeric materials. Modeling and industrial applications », Ed. Prentice Hall et Englewood cliffs, New Jersey, USA, 1991.
- [76] N.T. Crosby, Aspects of analysis and migration of contaminants, Applied Science Publishers LTD, p.108-149, Londres, Royaume-Uni, 1981.

- [77] A.L. Perou, « Etude des transferts de matière et de chaleur dans des matériaux polymériques », Thèse de doctorat, Saint-Etienne, France, 1997.
- [78] I.D. Rosca, J.M. Vergnaud, Transfer of contaminant into solid from a bottle made of bilayer polymers with a recycled and a virgin layer - effect of the thicknesses of these polymer layers, *Journal of Applied Polymer Science*, 66, p.1291-1301, 1997.
- [79] *The EFSA Journal*, 293, p.1-15, 2005.
- [80] F. Rouessac, A. Rouessac, « Analyse Chimique : Méthodes et Techniques Instrumentales Modernes : Cours et Exercices Résolus », 4^{ème} Ed. Dunod, Paris, 1998.
- [81] P. Galez, « Mesures Physiques Annecy : Techniques spectroscopiques d'analyse / Spectrométrie Infrarouge MPh2 SE3 ME3 (cours) », Université Savoie Mont Blanc, France, 2011.
- [82] M. L. Milan, « Elaboration de compounds à charges lamellaires : suivi et compréhension des mécanismes de dispersion dans le fondu », thèse de doctorat, Villeurbanne : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, 2006.
- [83] P. Amarelis, « Nanocomposites polyméthacrylate de méthyle - silicates lamellaires », thèse de doctorat, Université Paris 6, France, 2005.
- [84] M. A. Perez, « Etude calorimétrique et diélectrique de nanocomposites silicones », thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, France, 2008.
- [85] A. Gaboune, « Utilisation de la technique de compoundage par polymérisation pour la préparation de nanocomposite de polyéthylène/montmorillonite », thèse de doctorat, Université LAVAL, Québec, Canada, 2006.
- [86] R. E. White, Principles and practice of soil science, The soil as a natural resource, *The Journal of Applied Ecology*, 36 (1), p.186, 1999.
- [87] J. Minet, « Synthèse et caractérisation de silicates de calcium hydratés hybrides », thèse de doctorat, Université Paris XI, Orsay, France, 2003.
- [88] H. Mehrer, N. A. Stolwijk, Heroes and Highlights in the History of Diffusion, *Journal for the Basic Principles of Diffusion Theory, Experiment and Application*, 11, p.1-32, 2009.

- [89] A. Kerkour, « Etude et modélisation de la migration du CHIMASSORB 2020 d'un film en Polyéthylène Basse Densité », thèse de doctorat, Université de Jijel, 2010.
- [90] S. C. George, S. Thomas, Transport phenomena through polymeric systems, Progress in Polymer Science, 26 (6), p.985-1017, 2001.
- [91] A. R. Berrens, H. B. Hopfenberg, Diffusion of organic vapors at low concentrations in glassy PVC, Polystyrene, and PMMA, Journal Member Science, 10, p.282, 1982.
- [92] S. Steingiser, S. P. Nemphos, M. Salame, Ed. Mark HF, 3^{ème} édition, Encyclopedia of chemical technology, 3, New York : Wiley/Interscience, p.481, Etats-Unis, 1978.
- [93] L. K. Massey, Permeability properties of plastics and elastomers, Guide to Packaging and Barrier Materials, 2, 2003.
- [94] O. Vitrac, C. Joly, Contact alimentaire : évaluation de conformité partie 1, Techniques de l'Ingénieur, référence AF6930, Paris, 10 juillet 2008.
- [95] D. Kim, J. M. Caruthers, N. A. Peppas, Viscoelastic properties of dodecane/polystyrene systems, Macromolecules, 26, p.1841, 1993.
- [96] N. Yi-Yan, R.M. Felder, W. J. Koros, Selective permeation of hydrocarbon gases in poly(tetrafluoroethylene) and poly(fluoroethylene-propylene) copolymer, Journal of Applied Polymer Science, 25, p.1755, 1980.
- [97] J. Crank, G. S. Park, Diffusion in polymers, New-York : Academic Press, 1968.
- [98] R. M. Barrer, Nature of the Diffusion Process in Rubber, Nature, 140, p.106, 1937.
- [99] R. M. Barrer, E. K. Rideal, Activated diffusion in membranes, Trans Faraday Science, 35, p.628, 1939.
- [100] INRS, « Produits de dégradation thermique des matières plastiques », Cahier des notes documentaires – Hygiène et sécurité du travail, N°174, 1999.
- [101] M. Vaubourdolle, « Toxicologie Sciences Mathématiques, Physiques et chimiques, Tome 1 », Ed. Wolters Kluwer, 2005.

- [102] A. Camut, « Mise en place du contrôle terminal des préparations d'anticancéreux injectables par spectrométrie UV-visible / IRTF, Multispec® à l'Unité de Pharmacie Clinique et Cancérologique de l'Hôpital Bon Secours de Metz : Aspects analytiques et organisationnels », thèse pour le diplôme d'état de docteur en pharmacie, Université Henri Poincaré - Nancy I, France, 2009.
- [103] T. C. Chung, Synthesis of functional polyolefincopolymers with graft and block structures, Program Polymer Science, 27, p.39-85, 2002.
- [104] H. Kaczmarek, D. Oldak, A. Podgorski, Photochemical properties of polyethylene modified by low-molecular organic compounds, Polymer Journal, 35 (8), p.634-639, 2003.
- [105] Y. Mrabet, Principe du spectrophotomètre mono-faisceau, Disponible sur : <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Spectrophotometer-fr.svg>, image créée le 27 décembre 2007, consulté le 27 juillet 2021.
- [106] R. J. Roe, H. E. Bair, C. G. Genieswski, Solubility and Diffusion of Antioxidants in Polyethylene, Journal of Applied Polymer Science, 8, p.843-856, 1974.
- [107] UL : Société indépendante spécialisée dans la science de la sécurité, Disponible sur : <https://plastics.ulprospector.com/fr/datasheet/e108445/scg-hdpe-h555j>, consulté le 28 juillet 2021.
- [108] M. Rezaei, A. F. Ismail, T. Matsuura, B. C. Abdullah, Fabrication and characterization of porous polyetherimide / montmorillonite hollow fiber mixed matrix membranes for CO₂ absorption via membrane contactor, Chemical Engineering Journal, 260, p.875-885, 2015.
- [109] BASF, Safety data sheet according to UN GHS 4th rev (Irganox® 1035), 02 Mai 2017.
- [110] J-M. Frémy, P. Lassus, « Toxines d'algues dans l'alimentation », Ed. Quae, 2001.
- [111] P. Dole, A. Feigenbaum, C. De la Cruz, S. Pastorelli, P. Paseiro, T. Hankemeier, Y.Voulzatis, S. Aucejo, P. Saillard, C. Papaspyrides, « Typical Diffusion Behaviour in Packaging Polymers Application to Functional Barriers ». Food Additives and Contaminants, 23 (2), p.202-211, 2006.

Résumé

Ce travail, consiste à étudier le comportement diffusionnel par UV d'un additif de la classe des antioxydants phénoliques au sein d'une matrice à base de PEHD Ellen H555J dans deux systèmes : l'un chargé à 3% en Cloisite 15A et le second non chargé. Le PEHD étudié est extrudé sous forme de films d'une centaine de micromètres d'épaisseur. La diffusion de l'adjuvant est modélisée en calculant sa vitesse de diffusion au sein des films PEHD et de là, il y a lieu de comparer les résultats expérimentaux à ceux des modèles semi-empiriques existants.

L'expérience de diffusion est réalisée dans différentes conditions opératoires sur des films contenant 1% d'Irganox 1035 suivant la méthode de Roe. Les températures expérimentales choisies sont de : 60 °C, 80 °C et 100°C, pour des temps de séjours allant de 1 jour à 45 jours.

La vitesse de diffusion semble évoluer proportionnellement avec la température alors que l'incorporation de la charge dans les matrices du PEHD semble, quand à elle, avoir un effet freinant le processus. En ce qui concerne le temps, il n'affecte pas le phénomène de manière significative.

D'après la comparaison des résultats obtenus aux modèles semi-empiriques existants, le modèle déterministe de Limm est le mieux adapté pour la prédiction de la diffusion de l'Irganox 1035 dans les matrices à base de PEHD étudiées.

Mots clés : Diffusion, PEHD, Ellen H555J, Irganox 1035, charge, Cloisite 15A.