

République Algérienne Démocratique et Populaire
ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
université Abderrahmane Mira – Bejaia
Faculté de Technologie
Département de Génie des procédés

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Génie des procédés
Option Génie de l'environnement

Thème

Etude et modélisation de l'effet de la bentonite sodique sur la diffusion de l'irganox 1076 à partir d'un polyéthylène à haute densité

Réalisé par :

- CHACHOUA Elamri
- MAIBECHE Nadir

S.Bey	Maître de Conférences classe A, Université A. Mira Bejaia	Président
D.KERROUCHE	Maître de Conférences classe A, Université A. Mira Bejaia	Examinatrice
A. KERKOUR	Maître de Conférences classe A, Université A. Mira Bejaia	Promoteur

Présenté et soutenu publiquement le 02 juillet 2018

Année universitaire 2017/2018

Remerciements

On remercie dieu tout-puissant, de nous avoir donné la force et la patience de pouvoir mener cette expérience à terme.

Nous exprimons nos remerciements à notre promoteur Mr : A- Hakim KERKOUR et d'avoir accepté de nous encadrer, et de nous avoir dirigé ainsi leurs conseils scientifiques et leur disponibilité.

Que tous les membres du jury reçoivent nos plus profondes pensées et nos plus sincères remerciements d'avoir eu la gentillesse de juger notre travail et pour la pertinence de leurs remarques et leurs conseils.

Enfin nos remerciements sont dressés plus particulièrement à nos familles et nos amis qui ont su nous soutenir, nous encourager, nous aider et nous supporter tout au long des années.

Liste des tableaux

Tableau:I-1 Propriétés mécaniques du PEHD.....	10
Tableau:I-2 principaux types d'additifs utilisés dans les matériaux plastiques.....	14
Tableau:II-1 valeurs de paramètres du modèle "Worst-case" pour différents polymères....	33
Tableau:II-2 valeurs des paramètres des modèles de Lim et Hollifield pour les polyoléfines.....	34
Tableau:II-3 valeurs des paramètres du modèle de Helmhroth et Coll pour les à polyoléfines à 23°C.....	35
Tableau:III-1 compositions des différentes formulations préparés.....	47
Tableau:III-2 évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température dans les différentes formulations (B100,B350,B500,B750).....	59
Tableau:III-3 Paramètres cinétiques des modèles semi-empiriques expérimentale.....	63

Listes des Figures

Fig. I-1 : Les plastiques ou matériaux polymères.....	4
Fig. I- 2 : Représentation schématiques des différentes structures moléculaires des polymères.....	12
Fig. I-3 : Schématisation de la pénétration d'un solvant dans un polymère.....	18
Fig. I-4 : Eléments structuraux de bases des argiles lamellaires.....	21
Fig. I-5 : Schéma représentant la technique de préparation de nano composites par voie solvant.....	20
Fig. I-6 : Schéma représentant la technique de préparation de nano composites par voie fondue.....	21
Fig. II-1 : Demande européenne de plastique - 2011.....	24
Fig. II-2 : Principaux polymères sur le marché de l'emballage alimentaire.....	25
Fig. II-3 : La production française de film d'emballage - année 2000 -640 000 tonnes.....	25
Fig. II-4 : Phénomènes de transport de matière au travers d'un film.....	26
Fig. II-5: Schématisation de la diffusion unidirectionnelle d'un additif mis en sandwich dans une plaque (ou films) semi-infinie.....	39
Fig. II-6 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre.....	40
Fig. II 7- – Lampe UV au deutérium.....	41
Fig. II 8- Lampe à filament de tungstène.....	41
Fig. III-2 : Structure chimique de l'irganox 1076.....	45
Fig. III-3 : La cellule de diffusion.....	49

Listes des Figures

- Fig. III-4 : L'étuve de diffusion 50
- Fig. III-5 : Evolution de la bande des spécifique de l'irganox 1076 localisé à 282 nm, dans
Les films PEHD stabilisées de 0 mg/kg à 10000mg/kg, analysé par
UV..... 51
- Fig. III-6 : Courbe d'étalonnage de l'irganox 1076 dans le PEHD pour des
concentrations..... 51
- Fig III-7 Quantification et modélisation de la diffusion de l'irganox 1076 dans la Bentonite
pour une température de calcination 100°C un temps de 15 jours : (b₁) T= 60°C, (b₂) T=
80°C, (b₃) T= 100°C..... 51
- Fig III-8 : : Quantification et modélisation de la diffusion de l'irganox 1076 dans le Bentonite
pour une température de calcination 100°C un temps de 15 jours : (b₄) T= 60°C, (b₅) T=
80°C, (b₆) T= 100°C 51
- Fig III-9 : Quantification et modélisation de la diffusion de l'irganox 1076 dans la bentonite
pour une température de calcination 100°C un temps de 15 jours : (b₇) T= 60°C, (b₈) T=
80°C, (b₉) T=
100°C..... 51
- Fig III-10 : Quantification et modélisation de la diffusion de l'irganox 1076 dans la Bentonite
pour une température de calcination 100°C un temps de 15 jours : (b₉) T= 60°C (b₁₁) T=
80°C, (b₁₂) T= 100°C..... 51
- Fig III-13 : Comparaison du modèle type-Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution
du coefficient de diffusion de l'irganox 1076 dans la Bentonite avec la formulation (B100)
aux modèles semiempiriques de Piringer et de Limm..... 51
- Figure III.14 : Comparaison du modèle type-Arrhenius de l'effet de la température sur
L'évolution du coefficient de diffusion de l'irganox 1076 dans la Bentonite avec la
formulation (B350) aux modèles semiempiriques de Piringer et de Limm..... 51
- Figure III.15 : Comparaison du modèle type-Arrhenius de l'effet de la température
sur l'évolution du coefficient de diffusion de l'irganox 1076 dans la Bentonite avec la
formulation (B750) aux modèles semi empiriques de Piringer et de Limm..... 51.

Listes des Figures

Figure III.16 : Comparaison du modèle type-Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution du coefficient de diffusion de l'irganox 1076 dans la Bentonite avec différentes formulations (B100, B350, B500, B750) aux modèles semiempiriques de Piringer et de Limm.51

Figure III.17: variation de l'énergie d'activation du PEHD en fonction de la masse molaire du stabilisant51

Liste des abréviations

A	Absorbance
A'p, a, b et τ	Paramètres spécifiques pour chaque polymère.
α', K	paramètres d'ajustement
B	Bentonite
C	Concentration du composé diffusant,
CSAH	Comité Scientifique de l'Alimentation Humaine
D₀	Coefficient de diffusion hypothétique à très haute température
d₀₀₁	Distance interlamellaire
DJT	Dose journalière tolérable
D_p	le coefficient de diffusion
DRX	Diffraction des Rayons X
E	Module d'Young
E_a	Énergie d'activation de diffusion
E_D	Énergie apparente d'activation du processus de diffusion
E_p	Énergie d'activation apparente pour le processus de perméation
EP	Époxydes
erfx	Fonction d'erreur
G	Module de cisaillement
h	Épaisseur de la couche du diffusant dans l'un des deux côtés de la plaque.
HALS	Hindred Amine Light stabilier
hν	Énergie du photon
IRTF	Infrarouge à transformée de Fourier
K	Coefficient de partage
LMG	Limites de migration globale
LMS	Limites de migration spécifique
M	Masse molaire
MET	Microscopie Électronique à Transmission
MPa	Méga pascal
n	Ordre de réflexion (DRX)
PE	Polyéthylène
PEBD	Polyéthylène basse densité
PEBDL	Polyéthylène basse densité linéaire
PEHD	Polyéthylène haut densité
PEMD	Polyéthylène moyenne densité

Liste des abréviations

PET	Polyéthylène téréphtalique
PF	Phénol-formaldéhyde
PMMA	Polyéthacrylate de méthyle
PP	Polypropylène
PS	Polystyrène
PUR	Polyuréthane
PVC	polychlorure de vinyle
QM	concentration maximale dans le matériau d'emballage
QMA	concentration maximale par unité d'emballage
r	Restriction
R	Constante de gaz
SAI/NIAS	Substances ajoutées involontairement
SI	Silicones.
SiO₄	Tétraèdres de silice
T	Température
t	Temps de diffusion
T_f	Température de fusion
T_g	Température transition vitreuse
T_m	Température à la vitesse maximale de perte
UP	Polyesters insaturés
UV	Ultraviolets
x	Direction de diffusion
χ	Coefficient de diffusion optimal
X_c	Taux de cristallinité
ε	constante diélectrique
ρ	Masse volumique
ρ_a	Masse volumique amorphe de polymère
ρ_c	Masse volumique cristalline de polymère
λ	Longueur d'onde des rayons X

SOMMAIRE

I-1 Introduction générale	1
Chapitre I : les polymères : stabilisation et vieillissement. Application au polyéthylène haute densité	4
I.1 Généralités sur les polymères.....	4
I.1.1 Définition de polymère.....	4
I.1.2 Synthèse de polymères.....	5
I-2. Classification de polymères.....	5
I-2-1. Classification selon l'origine.....	5
I-2-2. Classification selon l'architecture.....	5
I-2-3. Classification selon la structure chimique.....	6
I-2-4. Classification selon le comportement thermique.....	7
I-3 Polyéthylène.....	8
I-3-1. La réaction de polymérisation du polyéthylène.....	8
I-3-2. Classification de polyéthylène.....	8
I-3-3. Procédés de fabrication du polyéthylène.....	8
I-3-3.1 Procédés de polymérisation sous haute pression.....	8
I-3-3.2 Procédés de polymérisation sous basse pression.....	8
I.4 Le polyéthylène haute densité (PEHD).....	9
I.4.1 Histoire de PEHD.....	9
I.4.2 Propriétés des polyéthylènes hautes densité.....	9
I-4-2.1 Propriétés physiques.....	9
I-4-2.2 Propriétés mécaniques.....	10
I-4-2.3 Propriétés chimiques.....	10
I-4-2.4 Propriétés électriques.....	11
I-4-2.5 Propriétés thermiques.....	11
I-4.3 Avantages et inconvénients du PEHD.....	11
I-4.4 Domaines d'application du PEHD.....	11
I.5 Vieillissement des polymères.....	12
I-5.1 Vieillissement physique.....	12
I-5.2 Vieillissement chimique.....	12
I.6 Les additifs.....	14
I-6.1 Les stabilisants.....	15
I-6-1.1 Les stabilisants UV.....	15
I-6-1.2 Les antioxydants.....	15
I.7 Les nanocomposites.....	15
I-7.1 Définition.....	15
I-7.2 Les éléments constituant un nanocomposite.....	16
I-7-2.1 La matrice.....	16
I-7-2.2 Les charges.....	16
I.8 Nanocomposites polymère/argile.....	17
I-8.1 Les argiles.....	17

SOMMAIRE

I-8-1.1 Définition.....	17
I-8-1.2 Classification des argiles.....	17
I-8.2 Préparation des nanocomposites polymère/argile organophile.....	18
I-8-2.1 Polymérisation in-situ.....	18
I-8-2.2 Intercalation en solution.....	19
I-8-2.3 Mélanges à l'état fondu.....	20
I-8.3 Structure des nanocomposites.....	21
I-8.4 Propriétés et premières applications commerciales des nanocomposites.....	21
I-8-4.1 Comportements mécaniques.....	22
I-8-4.2 Dégradation thermique.....	22
I-8-4.3 Propriétés barrières.....	22

SOMMAIRE II

Chapitre II: POLYMERES DANS LES EMBALLAGES ALIMENTAIRES.....	24
II.1.Introduction.....	26
II.2 Transport de masse dans les emballages.....	26
II-2.1 La diffusion.....	27
II-2.2 La sorption.....	27
II-2.3 La perméation.....	27
II-2.4 La migration.....	28
II.3 Fondements sur la migration polymères / aliments.....	29
II-3.3 La dispersion de la molécule diffusante.....	29
II.4 Facteurs influençant la sorption ou la diffusion.....	29
II-4.1 Influence de la forme et de la structure du diffusant.....	30
II-4.2 Influence de la concentration du diffusant.....	30
II-4.3 Influence de la température.....	30
II-4.4 Influence de la microstructure du polymère.....	31
II.5 Conséquences des transferts de masse.....	31
II-5.1 Conséquences sur les produits emballés.....	31
II-5.2 Conséquences sur les matériaux polymères.....	32
II-5.3 Conséquences sur les emballages thermoplastiques.....	32
II.6 Le coefficient de la diffusion.....	32
II-6.1 Approche « worst-case ».....	34
II-6.2 Approche déterministe.....	35
II-6.3 Approche stochastique.....	36
II.7 Cadre réglementaire européen sur les matériaux à entrer en contact avec les denrées alimentaires.....	36
II-7.1 Champ d'application du règlement cadre.....	36
II-7.2 Les matériaux et objets.....	36
II.8 Rappels théoriques de la migration solide-solide.....	38
II.9 Technique d'analyse spectrométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible.....	39
II-9.1 Introduction.....	39
II-9.2 Principe.....	39
II-9.3 Application de la spectrophotométrie.....	39
II-9.4 Loi d'absorption de la lumière – loi de Beer Lambert.....	39

SOMMAIRE III

Chapitre III: Etude expérimentale

Introduction	44
III.1 présentation des matériaux utilisés.....	44
III-1.1 le polyéthylène haute densité (PEHD).....	44
III-1.2 La bentonite.....	44
III-1.3L'irganox 1076.....	45
III.4.principales propriétés de l'irganox 1076.....	45
III.4.1propriétés physiques et chimiques.....	46
III.4.2 Etude Toxicologiques.....	46
III.4.3Etude écologiques et évaluation et la toxicité.....	46
III.5 procédures expérimentales	47
III.5.1 préparation des formulations.....	47
III.2.2 préparation des Films.....	48
III.2.3 protocoles opératoires de l'étude de la diffusion du stabilisant irganox.....	48
III.2.4 Résultats et discussions.....	49
III.3 Courbes d'étalonnage.....	49
III.3.1 Etude de la diffusion.....	50
III.3.2 Modélisation de la diffusion aux différentes conditions expérimentales.....	56
Conclusion générale	65
Bibliographie	66

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La matière plastique a une grande importance dans notre vie quotidienne notamment dans le développement des nouvelles technologies. En effet, ils sont présents dans tous les domaines, de l'alimentaire à l'aérospatiale en passant par les cosmétiques. Ils sont légers, simples à mettre en œuvre et ont un prix de revient nettement plus bas que la majorité de leurs concurrents.

Les polymères et en particulier le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP) et le polyéthylène téréphtalate (PET) sont aujourd'hui et de loin les matériaux les plus utilisés dans l'emballage alimentaire. Ces polymères emballent en effet actuellement plus de 40% des produits alimentaires échangés à travers le monde et ceci grâce à leurs divers atouts en particulier l'effet barrière, l'inertie chimique et leur bas prix de revient [1]. Ils ont ainsi réussi à supplanter les matériaux traditionnellement utilisés pour l'emballage des aliments tel que le bois, le métal et le verre. Toutefois, il est important de noter qu'un ensemble d'additifs et de stabilisants ont été utilisés dans le but d'améliorer les propriétés physico-chimiques de ces polymères sans se soucier au départ à leur impact et leurs risques sur l'homme et son environnement [2].

Cependant, l'incorporation d'adjuvants ou d'additifs au sein d'une matrice polymérique dont ils ne sont liés aux chaînes macromoléculaires qu'avec des liaisons physiques faibles n'est pas sans risque pour l'homme et son environnement. En effet, certains additifs sont cancérigènes, mutagènes et reprotoxiques. 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.

Ainsi, la mise en contact d'un emballage plastique avec un aliment peut être source d'interactions réciproques entre contenant et contenu. Par ailleurs, les additifs contenus initialement dans le polymère peuvent migrer vers le milieu alimentaire ; il y a alors contamination du produit.

La protection de l'environnement et du consommateur est aujourd'hui une priorité

majeure, une directive REACH (Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals) impose des règles plus restrictives pour les matériaux entrant en contact avec les aliments via le règlement européen incluant une obligation de traçabilité du

Introduction générale

procédé et de la formulation des matériaux d'emballage.

Pour faire face à ces obligations des approches prédictives basées sur une description physique des transferts de masse entre l'emballage et son produit en situant l'effet de ce phénomène durant les étapes d'acheminement du couple emballage/produit jusqu'à son arrivée chez le consommateur ont été développés.

La dernière décennie a vu se développer un intérêt croissant pour les charges nanométriques (dont au moins une dimension est bien inférieure au micron). Parmi ces charges, les plus courantes sont les nanoparticules de silice et noirs de carbone, les plaquettes d'argiles, les nanofibres de cellulose, les nanotubes de carbone...etc.

L'incorporation de ces charges dans une matrice polymère a donné lieu au vocable "matériaux nanocomposites". Au sein d'une matrice polymère, de très faibles quantités de renforts de tailles nanométriques peuvent améliorer considérablement les propriétés mécaniques, la stabilité thermique, les propriétés barrière et diminuer l'inflammabilité du matériau. Ces différents aspects rendent les nano-argiles particulièrement attractives, dès lors que le procédé de mise en œuvre permet une bonne exfoliation [3].

L'objectif de notre travail consiste en l'étude de la diffusion d'un antioxydant phénolique (Irganox 1076) dans des films nanocomposites à base de PEHD à 1% de charge en argile (Bentonite sodique) qui est au préalable calcinée à quatre différentes températures : 100°C, 350°C, 500°C et 750°C.

L'étude est réalisée dans différentes températures d'exposition (60°C, 80°C et 100°C) afin de voir l'effet de la nanocharge sur le processus de diffusion de notre stabilisant.

Dans une perspective de préservation de la santé du consommateur, nous allons aussi modéliser la diffusion de notre additif en calculant sa vitesse de diffusion au sein des

Films nanocomposites et delà, nous comparerons ces résultats aux modèles semi-empiriques existants. Cela nous permettra de connaître avant même l'utilisation le risque d'exposition de l'homme à cet additif.

Pour atteindre notre objectif, nous scindrons ce mémoire en deux parties distinctes La première partie est réservée à la recherche bibliographique que nous diviserons en deux chapitres:

- Le premier chapitre est intitulé « Les polymères: vieillissement et stabilisation.

Introduction générale

Application au polyéthylène haute densité».

- Le second chapitre est intitulé « les polymères dans les emballages alimentaires :»

La seconde partie est consacrée à l'étude expérimentale dans laquelle nous allons décrire principalement les matériaux utilisés (PEHD, Irganox1076 et Bentonite), les conditions d'analyse, les modes opératoires utilisés, les résultats expérimentaux obtenus ainsi que les résultats de la modélisation employée.

Nous terminerons notre travail par une conclusion générale.

CHAPITRE I

*LES POLYMERES : VIEILLISSEMENT
ET STABILISATION APPLICATION
AU POLYETHYLENE HAUTE
DENSITE*

Chapitre I : Les Polymères : stabilisation et vieillissement. Application au polyéthylène haute densité

I.1 Généralités sur les polymères

Les polymères sont omniprésents dans notre environnement quotidien. Ils représentent une classe de matériaux de plus en plus importante. Ils concurrencent les matériaux traditionnels, métaux et matériaux minéraux, grâce à leur faible densité alliée à des propriétés thermomécaniques de plus en plus élaborées. Leurs propriétés très spécifiques (cas des polymères fonctionnels), leur possibilité de recyclage, au moins en ce qui concerne les matières thermoplastiques les rendent de plus en plus utiles[4]

I.1.1 Définition de polymère

Un polymère est une macromolécule formée de l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités de répétition qui dérivent d'un ou de plusieurs monomères (qui sont également appelés motifs) et préparée à partir de molécules appelées monomères. La figure (I-1) montre un exemple d'un polymère vinylique, l'un des plus importantes classes des polymères industrielles. Dans l'unité de répétition, X est l'un des unités monofonctionnelles comme H, CH₃, Cl, et C₆H₅ (phényl). [5]

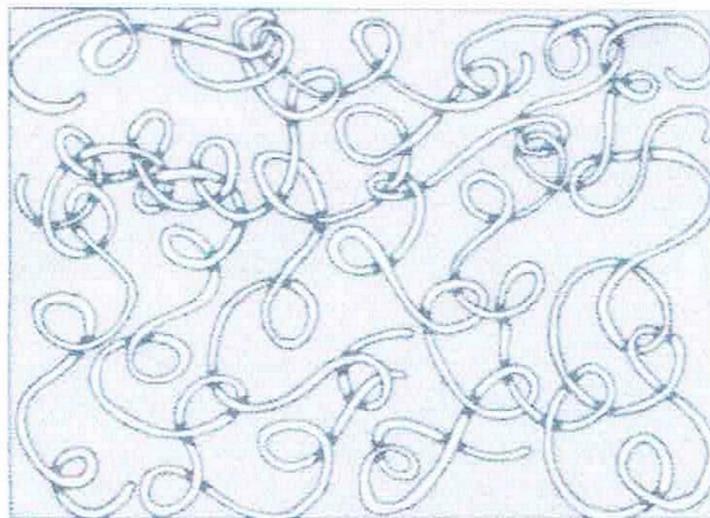


Fig. I-1 : Les plastiques ou matériaux polymères

I.1.2 Synthèse de polymères

La synthèse des macromolécules ou polymérisation fait appel aux réactions classiques de la chimie organique. On peut diviser les réactions de synthèse en deux grands types :

- Les réactions de polymérisation en chaîne ;
- Les réactions de polyaddition et de polycondensation.

Dans les deux cas, la même réaction chimique se produira un grand nombre de fois pour conduire à des macromolécules à partir de petites molécules appelées « monomères » [9].

I-2. Classification de polymères:

Plusieurs classifications des composés macromoléculaires peuvent être proposées selon qu'on choisit l'origine, le type d'architecture, la structure chimique des motifs ou le types de polymérisation, comme base de la classification.

I-2-1. Classification selon l'origine:

Les polymères classés selon l'origine peuvent être:

- **Des polymères naturels** : ce sont des composés organiques formant la matière vivante, comme les protéines, les acides nucléiques, la cellulose, la chitine ;
- Des polymères obtenus par modification chimique d'un polymère naturel, exemple: méthylcellulose ;
- **Des polymères synthétiques**: ce sont les matières plastiques, les élastomères, les fibres, les adhésifs ; [10]

II-2-2. Classification selon l'architecture:

Selon Tomalia [11], les architectures macromoléculaires peuvent être divisées en quatre grandes familles : les polymères linéaires, ramifiés, réticulés et plus récemment, les polymères dendritiques.

- **Les polymères d'architecture linéaire** : sont essentiellement obtenus par des techniques de polymérisation en chaîne (« vivante », depuis de nombreuses années, ou radicalaire contrôlée, plus récemment) ou des réactions de polymérisation par étapes ou polycondensation (entre monomères strictement difonctionnels) ;

- **Les architectures ramifiées** : découlent de réactions de transfert de chaîne, ou bien sont générées par des réactions de greffage. Dans tous les cas, ces architectures linéaires ou ramifiées définissent le domaine des thermoplastiques. Le Nylon, le Plexiglas (polymères linéaires), dont la production a débuté dans les années 1930, ou bien le polyéthylène basse densité (polymère branché), produit à partir des années 1960, sont des exemples de thermoplastiques ;
- **Les polymères réticulés** : L'introduction de liaisons covalentes entre chaînes de polymères linéaires ou ramifiés aboutit à la troisième famille, les polymères réticulés ou « crosslinked polymers ». Paul Flory a étudié le premier ces nouvelles architectures dès le début des années 1940. Elles définissent aujourd'hui le domaine communément appelé des thermodurcissables. Les résines époxy et les caoutchoucs sont des exemples de systèmes polymères réticulés ;
- **Les systèmes dendritiques** : constituent la quatrième famille d'architecture macromoléculaire. C'est Paul Flory en 1953 qui a le premier évoqué la possibilité de synthétiser des dendrimères à partir de monomères multifonctionnels, dans son célèbre livre "Principles of Polymer Chemistry" [12]. Mais ce n'est qu'à la fin des années 1970 que Vögtle [14] a décrit la première synthèse de dendrimères (qu'il a appelé « arborols »), suivi par Tomalia [11] et Newkome [13].

I-2-3. Classification selon la structure chimique:

La structure chimique des motifs permet une classification des composés macromoléculaires en homopolymères et copolymères.

- **Les homopolymères**: sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité, ces homopolymères sont des longues chaînes formées par la répétition d'un monomère, leurs propriétés mécaniques, écoulement à l'état fondu, optique, sont dues à la structure chimique des monomères et à la longueur des chaînes. [15] Il existe au sein des homopolymères différentes familles, on trouve: les homopolymères linéaires, branchés et étoilés ;
- **Les copolymères**: sont des polymères qui possèdent plusieurs unités, comme pour les homopolymères, les copolymères peuvent se classer dans différentes familles, citons: le mode statistique, alterné, séquencé et greffé.

I-2-4. Classification selon le comportement thermique:

Les polymères sont souvent classés d'après leurs propriétés thermodynamiques en trois types:

- **Les thermoplastiques:** ramollissent sous l'effet de la chaleur, ils deviennent souples, malléables et durcissent à nouveau quand on les refroidit, ces matériaux conservent leurs propriétés et ils sont facilement recyclables. Leurs polymères de base sont constitués par des macromolécules linéaires reliées par des liaisons faibles qui peuvent être rompues sous l'effet de la chaleur ou de fortes contraintes, elles peuvent alors glisser les unes par rapport aux autres pour prendre une forme différente et quand la matière refroidit, les liaisons se reforment et les thermoplastiques gardent leurs nouvelles formes [16] ;
- **Les thermodurcissables:** les matières thermodurcissables sont les produits dont la transformation conduit, par une réaction chimique, à des composés macromoléculaires tridimensionnels qui sont des matières thermodurcies ou thermorigides. Dans ce cas les chaînes de départ sont beaucoup plus courtes et plus réactives, ces chaînes vont se lier ensemble chimiquement, cette réaction conduit à des liens chimiques rigides et met en jeu toutes les molécules présentes pour former un réseau tridimensionnel [17] ;
- **Les élastomères:** ces polymères présentent les mêmes qualités élastiques que le caoutchouc, un élastomère au repos est constitué de longues chaînes moléculaires repliées sur elles même, sous l'action d'une contrainte, les molécules peuvent glisser les unes par rapport aux autres et se déformer [18].

I-3 Polyéthylène :

Le polyéthylène, est un polymère thermoplastique. Il est le principal membre de la famille des polymères polyoléfinés. Il résulte du procédé de polymérisation de l'éthylène gazeux, un produit secondaire dans le gaz naturel et le pétrole brut. Parmi ses avantages, on trouve le coût qui est relativement bas, la flexibilité, la facilité d'installation, la fiabilité, la résistance à la corrosion et la durabilité. Actuellement, Il englobe sous cette appellation trois variantes de polyéthylènes largement utilisés, à savoir :

- Le polyéthylène basse densité : PEBD (en anglais, LDPE) ;
- Le polyéthylène basse densité linéaire PEBDL (en anglais, LLDPE) ;
- Le polyéthylène haute densité : PEHD (en anglais, HDPE) [19, 20].

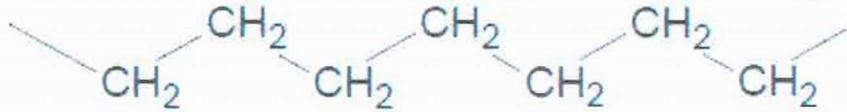
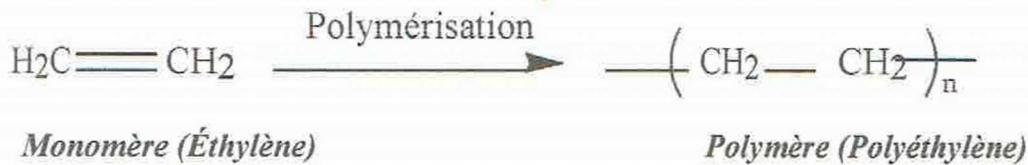


Fig. I-1 Représentation semi-développée de la chaîne macromoléculaire du polyéthylène.

I-3-1. La réaction de polymérisation du polyéthylène



I-3-2. Classification de polyéthylène

On classe habituellement les PE selon leur masse volumique à 23 °C :

- Le PE haute densité (PEHD) est commercialisé dans une gamme de densité allant de 0,94 à 0,97. Sa cristallinité varie entre 60 et 80 % ;
- Le PE moyenne densité (PEMD) est commercialisé dans une gamme de densité allant de 0,93 à 0,945. Sa cristallinité varie entre 40 et 60 % ;
- Le PE basse densité (PEBD) est commercialisé dans une gamme de densité allant de 0,915 à 0,935. Sa cristallinité est inférieure à 40 %. [21]

I-3-3. Procédés de fabrication du polyéthylène

Aujourd'hui, plusieurs procédés sous haute et basse pression sont utilisés pour la production des différents grades de polyéthylène.

I-3-3.1 Procédés de polymérisation sous haute pression

Deux procédés ont été développés ; ils diffèrent principalement par le type de réacteur : l'un utilise un réacteur autoclave agité, l'autre un réacteur tubulaire. Les conditions opératoires sont spécifiques à chaque type de réacteur et par conséquent, la gamme des polyéthylènes produite sera différente. Le procédé à réacteur tubulaire est actuellement le plus utilisé pour la production du polyéthylène basse densité.

I-3-3.2 Procédés de polymérisation sous basse pression

Les procédés de polymérisation sous basse pression peuvent être classés en trois catégories selon les conditions de réaction :

- **Procédé en solution** : dans lequel l'éthylène dissout est polymérisé pour se retrouver en solution dans le solvant ;
- **Procédé en suspension** : dans lequel l'éthylène polymérisé forme des particules solides de polymères suspendues dans un diluant du polyéthylène ;
- **Procédé en phase gazeuse** : dans lequel l'éthylène polymérisé forme des particules solides suspendues dans le monomère sous forme de vapeur [22].

Dans tous les procédés sous basse pression, le polymère est formé en polymérisation par coordination. Trois types de catalyseurs peuvent être utilisés : oxyde de chrome, Ziegler-Natta et métallocène. Le choix du catalyseur et du procédé définit la structure et les propriétés du polyéthylène produit [23].

Les polyéthylènes basse pression présentent des densités plus élevées que celles à haute pression, et sont utilisés dans des applications où la rigidité, la résistance à la chaleur et aux contraintes mécaniques et environnementales sont plus importantes [24].

I.4 Le polyéthylène haute densité (PEHD)

Le polyéthylène haute densité est un polymère thermoplastique de grande diffusion. Il fait partie de la famille des polyoléfines, au même titre que les polyéthylènes basse ou moyenne densité et le polypropylène [25].

I.4.1 Histoire de PEHD

Le polyéthylène haute densité est obtenu par des procédés de polymérisation de l'éthylène à basse pression, seul ou avec des comonomères. Les premières unités de production datent du milieu des années cinquante. La première fut construite en 1955 par la société Phillips au Texas. Ce fut ensuite Hoechst qui démarra la première unité selon le procédé Ziegler en 1956.

Dans les années soixante, des améliorations furent apportées au procédé Ziegler par l'utilisation de catalyseurs supereffectifs permettant de supprimer la coûteuse opération d'élimination des résidus catalytiques.

Les développements les plus récents proviennent des procédés de polymérisation en phase gazeuse : BASF construisit sa première unité en 1964, Union Carbide a définitivement amélioré le procédé en phase gazeuse et l'a industrialisé dans les années quatre-vingt et, aujourd'hui, de nombreux licenciés utilisent cette technologie. D'autres procédés en phase gazeuse ont été développés et améliorés par la suite [24].

I-4.2 Propriétés des polyéthylènes hautes densité

I-4-2.1 Propriétés physiques

Les matériaux en polyéthylènes sont opaques en forte épaisseur et transparents en films. Pour une épaisseur donnée, la transparence augmente avec une diminution de la masse volumique. Celle-ci est également fonction de la taille moyenne des cristallites. Plus celle-ci est faible et homogène, plus la transparence est élevée à masse volumique donnée.

La perméabilité aux gazes et aux liquides varie à l'inverse de la masse volumique. Ainsi, le PEHD est à peu près quatre fois moins perméable que le PEBD.

I-4-2.2 Propriétés mécaniques

A 23°C, les matériaux semi-cristallins sont au-dessus de leur température de transition vitreuse (environ - 120°C) ; leur phase amorphe est caoutchouteuse, ce qui affecte leurs propriétés mécaniques (tableau I-1).

Tableau I-1 : Propriétés mécaniques du PEHD

Propriétés	Unités	PEHD
Masse volumique	g/cm ³	0,945 - 0,970
Contrainte au seuil d'écoulement (traction)	MPa	26 - 34
Contrainte à la rupture	MPa	26 - 40
Allongement rupture	%	20 - 1 000
Module d'élasticité (traction)	MPa	800 - 1 300
Dureté de shore D	/	63 -67

Les propriétés mécaniques sont améliorées si les macromolécules sont orientées dans le sens de l'effort par la technique de mise en œuvre choisie. A masse volumique donnée, plus la masse molaire augmente, plus la ductilité (allongement à la rupture et contrainte à la rupture) est importante.

I-4-2.3 Propriétés chimiques

Le PEHD possède une très grande stabilité chimique, il est pratiquement insoluble. Il n'est attaqué ni par les acides, sauf les oxydants, ni par les bases, ni par les solutions de sel, d'où son utilisation en vaisselle de chimie. Insoluble dans l'eau, reconnu pour son aptitude à des applications alimentaires, bouteilles de lait par exemple. Les polyéthylènes sont sensibles à l'état naturel à l'action des ultraviolets en présence d'oxygène. Pour pallier cet inconvénient, ils sont chargés de stabilisants (anti-oxydants, absorbant UV ...) [23].

I-4-2.4 Propriétés électriques

Le PE présente d'excellentes propriétés d'isolation électrique quelles que soient sa masse moléculaire et sa cristallinité. Sa faible permittivité relative et son faible facteur de dissipation diélectrique font de lui un matériau de choix en isolation électrique [26].

I-4-2.5 Propriétés thermiques

En l'absence de contrainte, le polyéthylène haut densité peut supporter une température de 110 à 120°C (stérilisation par exemple). Ce comportement est caractérisé par la température de ramollissement Vicat (1kg) ou par la température de fléchissement sous charge qui augmente avec le taux de cristallinité ou le niveau de réticulation [24].

I-4.3 Avantages et inconvénients du PEHD

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.

Inconvénients

- Sensibilité aux UV en présence d'oxygène ;
- Sensibilité à la fissure sous contrainte ;
- Mauvaise tenue à la chaleur ;
- Collage important [26].

I-4.4 Domaines d'application du PEHD

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 [27].

Le PEHD est utilisé pour fabriquer des bouteilles a lait, jus, eau et produit a lessive, des contenants a céréales, des futs et d'autres contenants pour divers produits chimiques ménagers ou industriels, des sacs à ordures ou d'épicerie, des caisses et casiers réutilisables, des bouchons vissés ou encliquetés, des jouets, équipements sportifs, et beaucoup d'autres produits et emballage [28].

I.5 Vieillissement des polymères

Le vieillissement correspond à une évolution lente et irréversible d'une ou de plusieurs propriétés du matériau à partir d'un point de référence, généralement pris dès la fin du cycle de fabrication [25]. Cette évolution peut résulter de modifications de la structure des macromolécules qui assurent leur cohésion mécanique, de leur composition ou de sa morphologie.

Les différents mécanismes responsables du vieillissement des polymères peuvent être classés en deux grandes catégories : physique ou chimique.

I-5.1 Vieillissement physique

Ce type de vieillissement correspond à tout processus conduisant à une modification des propriétés d'utilisation du matériau sans qu'il y ait modification de la structure chimique de ce dernier. Il englobe les phénomènes de vieillissement sous contrainte mécanique, les phénomènes de relaxations, les phénomènes liés au transfert de masse (pénétration de solvants (Figure I-3), migration d'adjuvants) et les phénomènes de surface ;

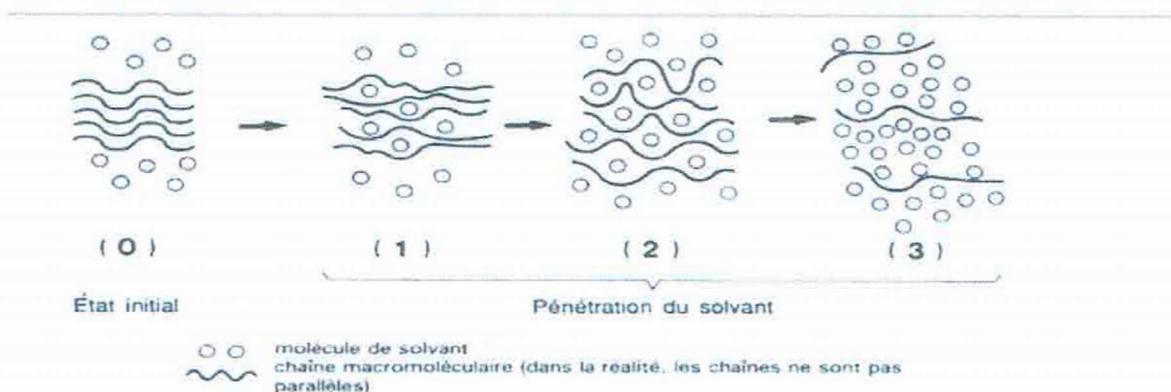


Fig. I-2 : Schématisation de la pénétration d'un solvant dans un polymère

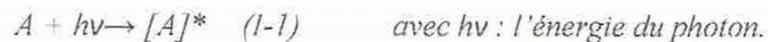
I-5.2 Vieillissement chimique

Il correspond à tout phénomène impliquant une modification chimique du matériau sous l'influence de son environnement d'usage.

Dans la pratique, ce vieillissement se superpose le plus souvent au vieillissement physique et les deux phénomènes interfèrent.

Le vieillissement chimique comprend [29] :

- **Le vieillissement thermochimique** qui correspond à tout vieillissement chimique en atmosphère inerte (thermolyse) ou dans l'air (thermoxydation), dont la cinétique dépend essentiellement d'un paramètre externe qui est la température. Pour le cas particulier de la dégradation à des températures très élevées, on parle de pyrolyse ;
- **Le vieillissement photochimique** c'est-à-dire le vieillissement résultant de l'exposition directe au rayonnement solaire. L'acte primaire de tout processus photochimique est l'absorption d'un photon. Cette absorption va amener l'espèce absorbante A à l'état excité $[A]^*$, c'est-à-dire à un niveau électronique d'énergie plus élevée, conférant à la molécule une réactivité qu'elle n'a pas à l'état fondamental



- **Le vieillissement hydrolytique** s'accompagnant d'une hydrolyse, entraîne des coupures statistiques des chaînes macromoléculaires du polymère, d'où une altération, à terme, des propriétés mécaniques. La réaction est généralement très lente à température ambiante, la vitesse de l'action chimique élémentaire étant elle-même faible et le processus étant le plus souvent contrôlé par la diffusion (également lente) de l'eau dans le matériau ;
- **Le vieillissement radiochimique** par des radiations ionisantes de forte énergie (X, α, β, γ , neutrons).

D'autres types de vieillissement chimique peuvent exister. On peut citer par exemple le vieillissement en milieu réactif, le vieillissement biochimique, le vieillissement sous contrainte mécanique conduisant à des coupures de chaînes (mécanochimique), etc.

Les processus communs à tous les types de vieillissement chimique, sont les suivants :

- **Les coupures statistiques des chaînes** : le processus de la coupure dépend de l'énergie de dissociation des liaisons chimiques dans la structure qui correspondent à la création de deux chaînes polymères à partir d'une seule [30] ;
- **La réticulation** : c'est le processus inverse de la coupure de chaînes. Il se traduit par une augmentation de la masse moléculaire à cause de la création d'une seule "grande" chaîne à partir de deux chaînes polymères [31] ;

- **Les réactions de dépolymérisation** : qui sont, comme leur nom l'indique, l'inverse des réactions de polymérisation. Elles font donc intervenir une élimination séquentielle de molécules de monomère, à partir d'un site particulièrement instable préexistant (par exemple une extrémité de chaîne) ou résultant d'une coupure statistique.

I.6 Les additifs

Les additifs sont des matières qui, ajoutées à un polymère, modifient ses propriétés ou ses caractéristiques [32]. Il existe une grande variété d'additifs pour une multitude de fonctions : développer ou étendre les propriétés des thermoplastiques, améliorer leur transformation, modifier leur aspect ou augmenter leur résistance à l'environnement extérieur.

Cette action sur les caractéristiques et les propriétés des emballages thermoplastiques s'opère de plusieurs manières : ils peuvent apporter une protection contre les rayons ultraviolets et l'oxygène pour étendre la durée de vie du produit ; ils peuvent aussi faciliter le processus de fabrication du polymère et améliorer l'apparence de l'emballage et par extension l'attractivité du produit. Deux principales classes d'additifs sont à prendre en compte : les stabilisants et les adjuvants technologiques comme montre le tableau (I-2)

Tableau I- 2 : Principaux types d'additifs utilisés dans matériaux plastiques.

Type de molécules	Effet recherché	Nature des molécules	Taux usuels
Antioxydants	Contre-vieillissement et oxydation (O ₂ , O ₃)	Dérivés phénoliques, amines aromatiques	< 0,5%
Anti-UV	Empêcher ou retarder la dégradation photochimique	Benzophénones, benzotriazoles, complexes organométalliques	< 5%
Charges	Spécifique : tenue choc, thermique, chimique, glissement, abrasion,...	TaCl, calcaire, graphite,...	<50%

I-6.1 Les stabilisants

Ces additifs permettent de conserver les propriétés physico-chimiques des polymères au cours du temps en réagissant à la place du polymère. Ils s'opposent au vieillissement, c'est-à-dire inhibent ou retardent le processus responsable des altérations de la structure pendant la mise en œuvre ou l'utilisation des matériaux. On distingue deux principaux types des stabilisants [33] :

- Les stabilisants UV ;

- Les antioxydants.

I-6-1.1 Les 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 [34].

I-6-1.2 Les antioxydants

Le PE 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:

- 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 plus courants sont les phénols encombrés et les amines secondaires aromatiques ;
- Les antioxydants fonctionnant à basse température sont les plus efficaces à température ambiante en présence d'un rayonnement lumineux (par exemple sous rayonnement UV). Il s'agit principalement des amines encombrées plus couramment appelées HALS (Hindered Amine Light Stabiliser) [35].

Le nom, la fonction chimique et les propriétés physiques de quelques antioxydants commerciaux.

Les antioxydants sont peu solubles dans les matrices polymères. C'est pourquoi, dans le PE, leur pourcentage n'exécède guère 1,0% massique.

1.7 Les nanocomposites

I-7.1 Définition

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 (silice, noir de carbone, fibre de verre...etc.) 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.

I-7.2 Les éléments constituant un nanocomposite

I-7-2.1 La 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.

I-7-2.2 Les charges

En pratique, différents types de charges (noir de carbone, silice, argile, whiskers, nanotubes de carbone...), sont utilisés pour fabriquer des nanocomposites mais leur choix reste très empirique car leur influence sur le renforcement n'est pas encore très claire.

La charge est un renfort rigide introduit dans une matrice polymère pour en améliorer les propriétés mécaniques. Plusieurs paramètres caractérisent les charges comme ; leur structure (Taille, forme), leur surface spécifique et leur interaction avec le polymère. Ces paramètres vont conditionner la qualité de la dispersion de la charge dans la matrice polymère [36].

- **La Structure**

La structure de la charge se définit selon différentes échelles de 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 existe aussi entre les agrégats conduisant 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.

- **La Surface spécifique**

C'est le rapport entre la surface de la charge et sa masse. Plus la taille de particule est petite plus la surface spécifique est grande, elle est de l'ordre de 10 à 40 (m^2/g) pour les kaolins, et de 400 (m^2/g) pour certaines silices.

- **La Nature de l'interaction**

L'interaction entre la charge et le polymère est liée à l'énergie de surface qui va déterminer leur compatibilité. La modification de la surface des charges permet de moduler cette interaction et d'avoir différents degrés de compatibilité entre les éléments.

Ce traitement de surface peut être par le greffage de petites molécules (comme des silanes ou des surfactants) ou le greffage de polymère de même nature que la matrice. La chimie de surface va jouer un rôle très important lorsque l'on voudra augmenter ou limiter le nombre d'interaction entre la charge et le polymère, d'autre part, le développement de ces agents de surface ou de couplage permet d'améliorer l'état de dispersion des charges.

I.8 Nanocomposites polymère/argile

L'utilisation des nanocharges a permis de mettre en évidence que l'effet du renforcement devient de plus en plus intéressant au fur et à mesure que la taille individuelle de la charge diminue. Contrairement aux charges conventionnelles, l'utilisation des particules d'argile comme nanocharges de 2% à 6% en poids suffit pour améliorer les propriétés barrières de la matrice, sa résistance thermique, son aptitude à la coloration, sa stabilité dimensionnelle et dans une certaine mesure ses propriétés mécaniques, sans pour autant changer de beaucoup sa transparence et sa densité.

Cependant, les propriétés attrayantes de ces matériaux nanocomposites sont étroitement liées à l'état de dispersion à l'échelle nanométrique des feuillets d'argile au sein de la matrice polymère et également aux interactions interfaciales entre les feuillets d'argile et la matrice [37].

I-8.1 Les argiles

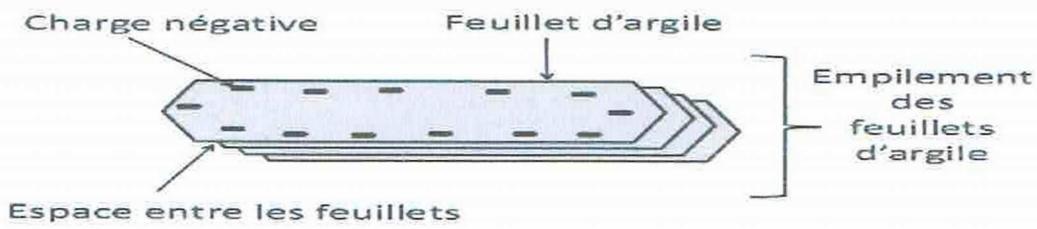
I-8-1.1 Définition

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. 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 desoxy-hydroxydes de fer et d'aluminium [29].

I-8-1.2 Classification des argiles

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi 4 groupes :

- 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 ;
- Minéraux à 14°A : Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et d'une 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;



Structure de l'argile

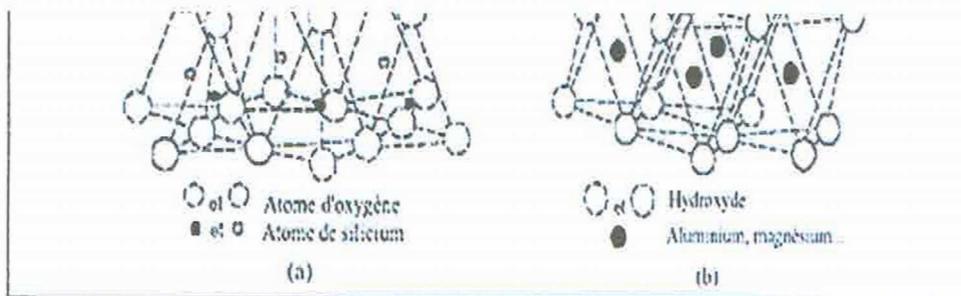


Fig. I-3 : Schématisation de la pénétration d'un solvant dans un polymère.

I-8.2 Préparation des nanocomposites polymère/argile organophile

I-8-2.1 Polymérisation in-situ :

Historiquement, cette méthode fut la première ayant permis d'obtenir des nanocomposites à charge lamellaire au sein du centre de recherche de Toyota, par la polymérisation d' ϵ -caprolactame (monomère du nylon-6) en présence de Montmorillonite. Cependant, on peut relever dans la littérature des travaux plus anciens sur la polymérisation de monomère entre feuillets d'argile et ce dès 1965 notamment les travaux de Blumstein. Ce mode de préparation consiste à faire « gonfler » une argile lamellaire avec un monomère liquide ou en solution et à initier la polymérisation entre les feuillets thermiquement ou chimiquement. Dans les premiers travaux du groupe Toyota, la montmorillonite était « gonflée » avec un -amino acide ($\text{COOH}-(\text{CH}_2)_{n-1}-$) servant à écarter plus ou moins suivant la valeur de n les feuillets et à catalyser la polymérisation par ouverture de cycle du -caprolactame. Il est généralement utilisé des Montmorillonite organophiles modifiées grâce à l'échange cationique et notamment pour la fabrication des nanocomposites à base de PMMA ou de PS. Dans les cas les plus favorables une totale exfoliation a été observée, la polymérisation elle-même semble être une force conduisant à l'exfoliation. Lan et montrent dans le cas d'époxydes qu'il est nécessaire de contrôler la balance entre la vitesse de polymérisation interlamellaire et extra lamellaire pour obtenir au final des nanocomposites à structure exfoliée. Des nanocomposites à base de polyoléfinés ont aussi pu être fabriqués à partir de la polymérisation in-situ. Alexandre et al. ont développé une méthode appelée « polymerization filling » pour le PE, où les charges ne sont pas modifiées par un tensioactif. Ils fixent un catalyseur de coordination incluant des metallocènes activés au methylaluminoxane (MAO) pour polymériser l'éthylène. La polymérisation se fait en autoclave à 70°C avec une surpression de d'hydrogène. Ils ont ainsi réussi à obtenir des structures exfoliées. [40]

I-8-2.2 Intercalation en solution

Ce mode de préparation consiste à mélanger le polymère ainsi que l'argile dans un solvant commun, pour ensuite l'éliminer. Afin d'optimiser cette méthode il est nécessaire d'utiliser un solvant pouvant à la fois gonfler l'argile et qui soit aussi un bon solvant pour le polymère. D'un point de vue thermodynamique, la perte d'entropie due à l'intercalation des chaînes et donc à leur confinement est compensée par le gain provenant de la désorption de nombreuses molécules de solvant, ce qui favorise la formation du nanocomposite [40]. Cette méthode fut efficacement utilisée dans le cas du polyoxyde d'éthylène en utilisant différents solvants plus ou moins polaires, mais aussi avec de nombreux autres polymères. Le principal désavantage de cette méthode est la forte quantité

de solvant qui doit être utilisée et qui est en totale opposition avec les défis environnementaux d'aujourd'hui et des applications industrielles.

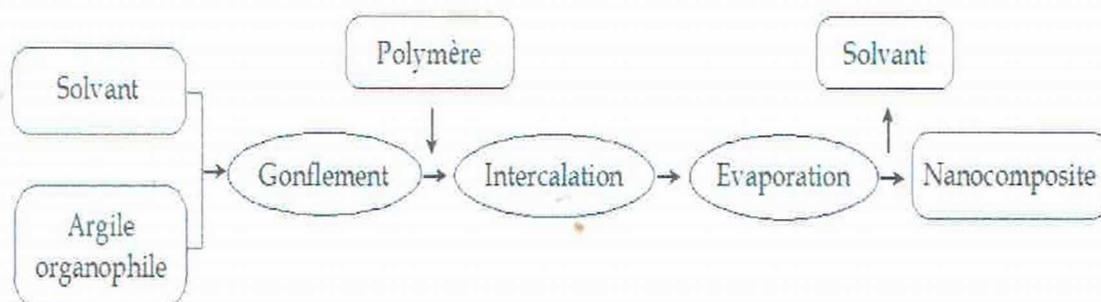


Fig. I-5 : Schéma représentant la technique de préparation de nanocomposites par voies solvant

I-8-2.3 Mélanges à l'état fondu

Contrairement au cas précédent ce mode de synthèse présente de nombreux avantages que le monde industriel ne cesse d'exploiter et développer. L'intercalation en phase fondue de Vaia et al. est sans aucun doute à l'origine des nombreux travaux existants. Ils ont démontré (Fig I.6) qu'il était possible dans des conditions simples (sans intervention d'un cisaillement externe) d'observer et de suivre la cinétique d'intercalation d'un thermoplastique modèle (ici un polystyrène) dans une fluoro-hectorite-organomodifiée. La quantité de polystyrène intercalé dépend de la température et de la longueur des chaînes. De plus, ils notent que l'utilisation d'une extrudeuse permet de

diminuer le temps de formation du composite, en effet cela permet de « casser » l'agrégat primaire dans lequel les chaînes de polymère ne pourraient pas diffuser [40].

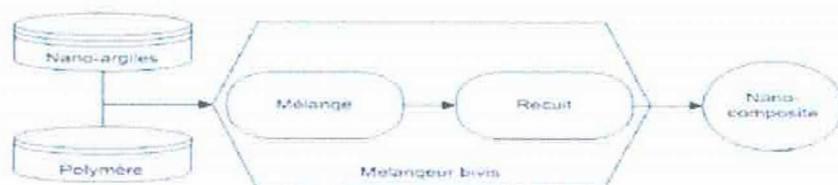


Fig. I-5 : Schéma représentant la technique de préparation de nanocomposites par voie fondue

I-8.3 Structure des nanocomposites

Suivant la méthode considérée pour l'élaboration des nanocomposites, il est possible d'obtenir principalement deux types de structures différentes [41, 42, 43].

- **Les nanocomposites intercalés** : Dans ce cas l'argile est dispersée sous forme de plaquettes interconnectées. Le composant organique pénètre entre les feuillets d'argile provoquant une extension de l'espace interfoliaire sans affecté la conformation spatiale de l'argile, les feuillets sont toujours parallèles les unes aux autres. L'alignement des feuillets limite le transfert de contrainte donnant au matériau hybride un renforcement relativement faible ;

- **Les nanocomposites exfoliés ou désaminés** : Les feuillets d'argile sont complètement et uniformément dispersés dans la matrice de polymère. L'empilement régulier disparaît pour donner une structure ne présentant aucun ordre à l'échelle locale. 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 permet d'obtenir un hybride de propriétés mécaniques et physiques importantes. Plusieurs travaux ont montré les facteurs qui régissent sur la structure de nanocomposites. Puisque ces derniers ont montré des améliorations considérables de plusieurs propriétés, 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. Selon le choix du polymère, d'autre type de modification de l'argile utilisant les agents de couplage type silane et de copolymères de bloc.

I-8.4 Propriétés et premières applications commerciales des nanocomposites

Les analyses effectuées sur les nanocomposites ont montré l'incroyable potentiel que ces matériaux peuvent présenter. Le large éventail d'applications envisageables pour le marché fait que l'industrie a très vite intégré ces nouveaux matériaux et principalement dans l'automobile ou l'emballage.

Certains industriels ont choisi de commercialiser des mélanges maîtres comme PolyOne Corporation qui propose toute une gamme de produits sous le nom de NanoblendTM [44].

I-8-4.1 Comportements mécaniques

Les nanocomposites ont montré un intérêt particulier dans l'amélioration des propriétés mécaniques face aux composites traditionnels. Le principal avantage est l'obtention de résultats comparables pour des concentrations plus faibles permettant de diminuer considérablement le poids total. On observe principalement en présence de charges lamellaires une augmentation du module d'Young [45] et de la limite élastique. Les travaux montrent qu'il est préférable d'avoir un système exfolié [46], ce qui permet d'avoir une plus grande interface et d'optimiser l'effet du facteur de forme. L'adhésion interfaciale semble être aussi un élément essentiel à prendre en compte.

General Motors Corporation [47] a utilisé ces résultats pour fabriquer des marches pieds en 2002 et des baguettes de protections TPO sur la Chevrolet Impala (modèle 2004), ces baguettes sont plus légères de 7%, présentent un meilleur état de surface et sont facilement recyclables grâce au faible taux de particules.

I-8-4.2 Dégradation thermique

La dégradation thermique est souvent caractérisée par analyse thermogravimétrique (ATG). La stabilité thermique de nanocomposites à matrice polymère a été mise en évidence dès 1965 dans le cas d'un système PMMA/Montmorillonite intercalé (10% en masse). Ce nanocomposite possède une température de décomposition 40 à 50°C supérieur à celle du PMMA pur. Des résultats encore plus spectaculaires ont été obtenus pour un poly (diméthylsiloxane) (PDMS) pour lequel la dispersion de 10% d'argile exfoliée permet une augmentation de 140°C de la température de décomposition par rapport au cas du PDMS pur. Les auteurs attribuent cette amélioration de la stabilité thermique à une diminution de la diffusion des produits volatils issus de la décomposition due à la présence de feuillets d'argile exfoliés [48].

I-8-4.3 Propriétés barrières

L'imperméabilité des matières plastique aux gaz et à l'eau peut être améliorée par l'addition d'argile lamellaire. Domenech (2012) Ont effectué des mesures de perméabilité sur des nanocomposites à matrice polyamide à base de différentes argiles. Les auteurs montrent que la perméabilité est d'autant plus réduite que les dimensions latérales des particules d'argile sont grandes. Domenech (2012) Ont obtenu des résultats similaires avec une matrice poly (ϵ caprolactame), l'effet barrière étant accentué lorsque la fraction volumique d'argile augmente. Les auteurs montrent également que les argiles lamellaires réduisent la perméabilité de façon bien plus efficace que les charges inorganiques utilisées classiquement.

L'obtention de propriétés barrières prononcées pour une faible concentration en argile est généralement interprétée comme la conséquence de la formation d'un chemin de diffusion de forte tortuosité par les feuillets d'argile. Cependant, les liens entre les propriétés barrière et l'état de dispersion des argiles ne sont pas clairement établis [48].

CHAPITRE II

POLYMERES DANS LES EMBALLAGES ALIMENTAIRES : DESCRIPTION, TOXICITE, MODELISATION ET TECHNIQUE D'ANALYSE

II.1.Introduction

Les polymères occupent une place importante au sein des matériaux. En 2000, 180 millions de tonnes (MT) de matières plastiques synthétiques ont été produites dans le monde, dont 5 MT en France. Par comparaison la production d'acier était de 750 MT et celle d'aluminium de 20 MT. La production des fibres textiles est de l'ordre de 20 % de celle des plastiques. La croissance de la production des plastiques est de l'ordre de 8 à 10 % par an depuis 10 ans [59].

Les matériaux plastiques, ou matériaux polymères, sont des matériaux constitués de macromolécules obtenues par polymérisation à partir d'un ou plusieurs motifs unitaires. Les motifs les plus simples permettent d'obtenir les plastiques de base que sont le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le poly (chlorure de vinyle) (PVC) et le polystyrène (PS.) [60].

On rencontre les polymères dans les petits objets usuels de la maison, les appareils électroménagers, et aussi en tant que matériaux de construction, en revêtements et peintures, dans les emballages, les pneus, les fibres textiles, les produits médicaux, chirurgicaux, prothèses, produits d'hygiène, articles de loisirs, pièces de structures dans les véhicules de transport, les équipements électriques, les circuits électroniques, les matelas-mousses, les colles. Ils s'infiltrent aussi dans l'alimentation, les produits cosmétiques, le ciment, ...etc. [61].

L'utilisation des polymères dans les emballages connaît de plus en plus un essor particulier, tel que le tiers des articles sont emballés dans du plastique [62].

L'agroalimentaire est le secteur le plus utilisateur de ce type d'emballage (65%) [63].

Par type de matière première, le PE représente 62% du marché de l'emballage plastique en Europe pour l'année 2000, Comme le montre la fig. II-1 ci-dessous [63].

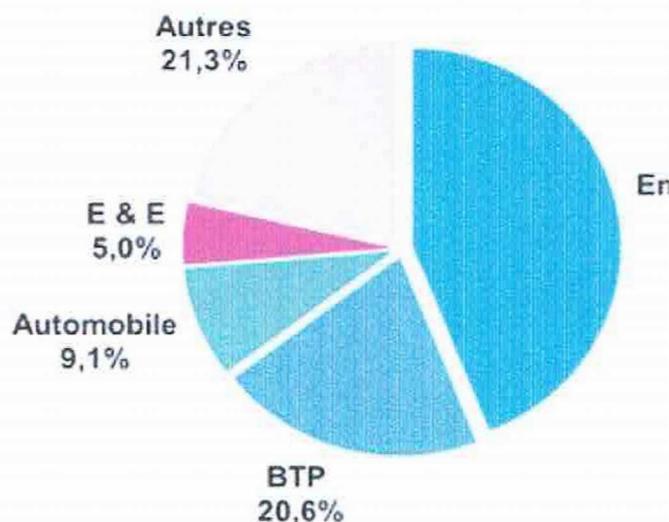


Fig. II-1 : Demande européenne de plastique

Les statistiques qui ont été faites montrent que la majorité des utilisateurs de ces emballages sont l'agroalimentaire, en grande partie (avec deux tiers du marché : 65%) devant les produits d'entretien, l'hygiène-santé-beauté et les produits industriels/transports représentant respectivement environ 13%, 12% et 10% du marché.

Par type de matière première, le PE représente 62% du marché de l'emballage plastique en Europe pour l'année 2000, Comme le montre la fig. II-2 ci-dessous [53].

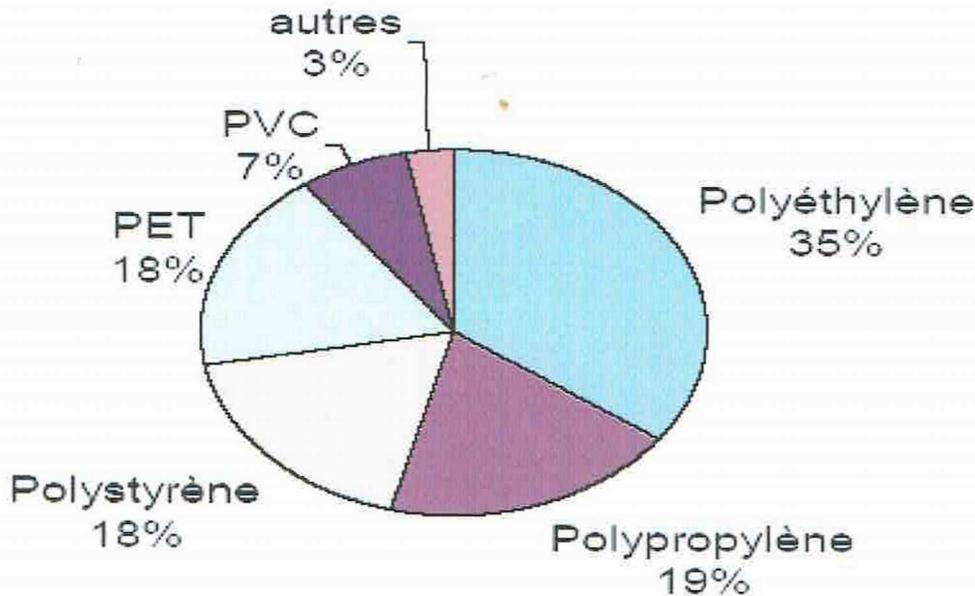


Fig. II-2 : Principaux polymères sur le marché de l'emballage alimentaire [54].

La production française des films d'emballage pour l'année 2000 est représentée dans la fig. II-2. Elle a atteint 640 000 tonnes, dont 62% sont des films de PE correspondant à une production de 396 800 tonnes [56].

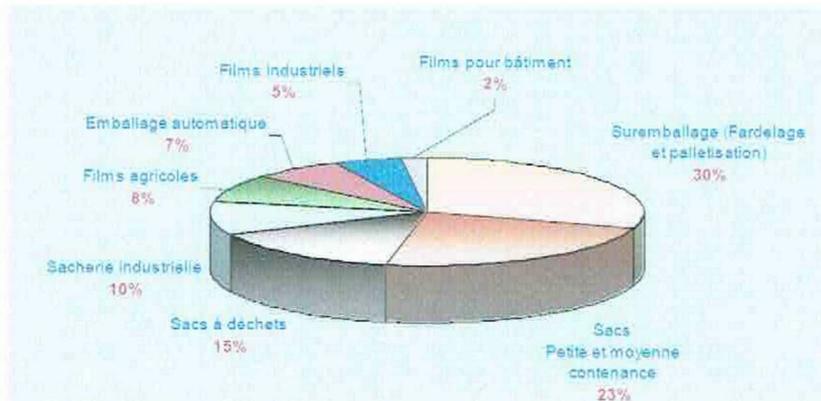


Fig. II-3 : La production française de film d'emballage - année 2000 -640 000 tonnes [57].

Transport de masse dans les emballages :

Les phénomènes de transport de masse dans les emballages (Figure II-4) sont : La sorption, la désorption, la diffusion, la migration et la perméation :

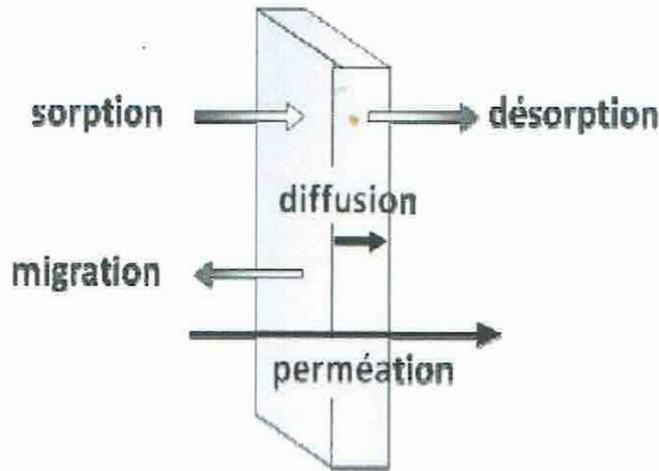


Fig. II-4 : Phénomènes de transport de matière au travers d'un film

II-2.1 La diffusion

La diffusion est le processus par lequel une petite molécule (liquides organiques, vapeurs, gaz, etc.) est transférée dans le système du fait des mouvements aléatoires des molécules.

C'est donc un terme cinétique qui reflète la mobilité du pénétrant dans la phase polymérique.

Le coefficient de diffusion (D_p) représente la vitesse de migration d'une substance à travers chaque phase. La migration des substances dans les systèmes polymère/aliment peut être modélisée par la deuxième loi de Fick suivant l'équation (II-1): [56,57]

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_p \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (II-1)$$

- C : Concentration du diffusant ; (II-1)
- t : Temps de diffusion ;
- DP : Coefficient de diffusion ;
- x : Direction de diffusion.

II-2.2 La sorption

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, d'absorption, 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 [1].

Il est important de noter que dans un même film polymérique, les molécules diffusantes peuvent être sorbées de différentes manières. De plus, la distribution du pénétrant selon ces modes divers peut changer avec la température, la concentration sorbée, le comportement du gonflement de la matrice, le temps, etc... [58].

II-2.4 La migration

Les monomères du matériau de base ou les additifs incorporés au plastique peuvent se transférer dans l'aliment, avec de graves conséquences; surtout sur les plans organoleptiques.

Ce phénomène de migration dépend de la composition de l'emballage (nature, volatilité, concentration des molécules) mais également de celle de l'aliment, puisque la migration est fonction des affinités entre le migrant et le produit emballé.

La plupart des monomères et des adjuvants étant lipophiles, la migration est généralement plus importante dans un milieu gras que dans un milieu aqueux.

Certains constituants de l'aliment, susceptibles de passer dans l'emballage et d'en modifier la structure, peuvent aussi activer la migration de composés du plastique. L'emballage peut enfin être perméable à des contaminations provenant de l'environnement

(encre utilisée sur sa face externe, odeurs du lieu de stockage...etc.), qui peuvent également altérer l'aliment.

La migration des constituants de l'emballage (monomères résiduels, additifs, néoformés, etc.) vers le produit conditionné est un autre type d'échange de matière qui constitue un problème de sécurité alimentaire. [60].

On note que plus le temps et la température de stockage sont grands plus la migration est plus importante.

Fondements sur la migration polymères / aliments

La migration peut se définir comme le transfert de matière d'une source externe vers l'aliment. De façon générale, ce transfert de matière peut se produire pendant la production, le transport, le stockage, la cuisson ou même pendant la consommation de l'aliment [61] Le processus de migration de l'emballage polymérique vers le produit fini peut être décrit en trois étapes étroitement liées entre elles. Ces étapes sont les suivantes [62]:

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

II-3.1 Diffusion du migrant à travers le polymère

Le coefficient de diffusion (D_p) détermine la vitesse de diffusion d'une substance à travers chaque phase. La migration des substances dans les systèmes polymère/aliment est définie par la deuxième loi de Fick suivant l'équation (II-1) citée au dessus.

II-3.2 Solvatisation dans l'interface polymère / aliment

Le coefficient de partage décrit l'équilibre thermodynamique entre les deux phases aliment /polymère. Le coefficient de partage (K) de chaque migrant est défini par le ratio entre la concentration en équilibre dans le polymère (C_p) et dans l'aliment (C_s), représenté par l'équation(II.2) :

$$K_p = \frac{C_p}{C_s} \quad (\text{II-2})$$

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 bas pour éviter la perte d'arômes et le goût des aliments conditionnés [63].

II-3.3 La dispersion de la molécule diffusante

Selon Lau et al. [64] au-delà de l'interface du polymère, les molécules se dispersent dans l'aliment au hasard. Le fait de mélanger ou agiter le produit conditionné pourrait accélérer la cinétique de décrochement des composés de la surface du matériau plastique.

Cependant, les principaux facteurs qui affectent la dispersion sont la solubilité du migrant envers l'aliment et le coefficient de diffusion de chaque molécule.

Facteurs influençant la sorption ou la diffusion

La sorption ou la diffusion d'une molécule dans un polymère est influencée par plusieurs facteurs, tels que les paramètres structuraux de la molécule diffusante et sa Concentration, la température et la morphologie du polymère.

II-4.1 Influence de la forme et de la structure du diffusant

La forme de la molécule diffusante influence fortement sa diffusion dans le polymère. Ainsi, pour un même volume moléculaire, les molécules linéaires diffusent plus vite que celles qui présentent des ramifications, elles-mêmes diffusent plus rapidement que celle de forme sphérique [65]

Safa [66] a montré qu'une chaîne linéaire de 10 à 14 carbones favorise la sorption dans un film de polypropylène. Alors que la présence d'une double liaison, d'une ramification ou d'un cycle apparaît défavorable à la sorption. Au niveau des fonctions, le taux de sorption décroît de manière générale : des esters aux cétones et enfin aux aldéhydes [67].

Aminabhavi et al. [68] ont également montré que dans le cas des alcanes l'ajout d'une chaîne carbonée linéaire a une influence importante sur le coefficient de diffusion. Al-Malaika et al. [69] ont essayé de corrélérer les valeurs du coefficient de diffusion

(D)

en fonction de la masse molaire (M) du diffusant par la relation suivante :

$$D = K \times M^{-\alpha} \quad (II-3)$$

Où K et α sont les coefficients de corrélations.

II-4.2 Influence de la concentration du diffusant

A notre connaissance, il existe peu de travaux reliant la diffusion aux concentrations relatives des sorbants dans un liquide. Mohny et al. [70] ont signalé que les faibles concentrations de sorbants n'affectent le polymère qu'à un degré très limité, et la quantité de composés absorbés est directement proportionnelle à la concentration des sorbants. A des concentrations plus élevées, les quantités absorbées peuvent même modifier la matrice polymérique [71,72]. Dhoot et al. [73] ont montré que l'augmentation de la sorption des n-butane et n-pentane dans polyéthylène téréphtalate biaxialement orienté augmente en fonction de la concentration de ces alcanes.

II-4.3 Influence de la température

Les phénomènes de diffusion d'une molécule dans un polymère suivent un processus d'activation de type Arrhénius [74,75], la vitesse de diffusion est fonction de la température. Selon la relation:

$$D_p = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{II.4})$$

Avec :

- D_0 : Coefficient de diffusion hypothétique à très haute température en (cm^2/s) ;

- E_a : Énergie d'activation de diffusion en (J/mol) ;

- R : Constante du gaz en ($R = 8,314 \text{ J/mol K}$) ;

- T : la température en (K).

Le facteur pré-exponentiel D_0 représente le coefficient de diffusion pour une température infinie, et E_a correspond à l'énergie nécessaire à l'ouverture d'un passage suffisamment large entre les chaînes de polymère pour permettre le saut d'une molécule diffusante.

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

II-4.4 Influence de la microstructure du polymère

Les zones cristallines sont beaucoup plus denses que les zones amorphes. Elles sont donc pratiquement imperméables. Ainsi, la diffusion se produit principalement dans les régions amorphes du polymère, où des petits mouvements vibratoires se produisent le long

des chaînes polymériques. Ces mouvements microbrowniens peuvent avoir comme conséquence la formation de trous pendant que les chaînes macromoléculaires s'éloignent les unes des autres. Ces espaces deviennent des sites actifs pour les molécules diffusantes, qui viennent s'y loger.

Plusieurs auteurs [76], [77] ont remarqué que les polymères ayant plus de zones amorphes absorbent plus les composés volatils que les polymères avec des taux de cristallinité élevés. Escobal et al. [78], par exemple, ont mesuré des quantités plus importantes d'acétate d'amyle et d'éthanol dans le polyéthylène à basse densité que dans le polyéthylène à haute densité ou le polypropylène. Ils ont également remarqué que le polypropylène absorbait plus que le polypropylène orienté. En effet, l'orientation des chaînes obtenue par étirage mécanique, provoque une orientation privilégiée à la fois des chaînes individuelles dans les phases amorphes et des domaines cristallins. Moisan a constaté que la cinétique de sorption dans un polymère cristallin dépend fortement de l'orientation des chaînes de polymères par rapport au sens de la diffusion [79].

Conséquences des transferts de masse

II-5.1 Conséquences sur les produits emballés

Les monomères du matériau de base ou les additifs incorporés au polymère peuvent se transférer à l'aliment, avec des conséquences sur les plans organoleptique et/ou toxicologique. Ce phénomène de migration est étroitement lié à la composition du produit emballé (nature, volatilité, concentration des molécules). D'autre part, la sorption de certaines molécules de

L'aliment par les matériaux polymères peut causer une perte d'arôme et un déséquilibre aromatique [80]. Plusieurs études [81]-[82] ont montré que des quantités considérables de composés aromatiques peuvent être absorbées par les emballages en plastique. Ces interactions peuvent aussi influencer la qualité sensorielle et la durée de vie du produit et même conduire à une perte totale de l'odeur ou à un changement du caractère de l'arôme.

II-5.2 Conséquences sur les matériaux polymères

Les phénomènes de transport (pénétration de solvant ou migration d'adjuvants) peuvent provoquer le vieillissement physique des polymères qui se traduisent par une altération lente et irréversible de ses propriétés [83]. Cette altération peut concerner la structure chimique de ses molécules, la composition du matériau ou son état physique [84].

Le vieillissement physique se traduit de plusieurs manières différentes que nous allons aborder : **II-5.3 Conséquences sur les emballages thermoplastiques**

Les emballages subissent les mêmes conséquences que les matériaux dont ils sont constitués. En effet, des études ont montré que suite à un contact avec un produit liquide, les propriétés mécaniques des emballages avaient évolué au cours du temps, en fonction notamment de la durée du contact [85], [86].

Parmi les propriétés affectées, on peut citer la chute du module d'Young, l'augmentation de la déformation à la rupture ou encore la diminution de la résistance à la compression verticale. Le contact plus ou moins prolongé peut provoquer également la fissuration sous contrainte. Outre une coloration du matériau d'emballage lorsque le contenu est pigmenté, nous pouvons observer un jaunissement ou une opacification des tubes ou des flacons au cours du vieillissement. Toute détérioration du contenant rejait sur l'image du contenu, même si les caractéristiques de ce dernier sont inchangées. Les modifications d'aspect des matériaux d'emballage affectent donc la perception qu'a le consommateur de la qualité du produit.

Le coefficient de la diffusion

La théorie la plus approuvée pour décrire la diffusion dans les polymères est sans doute la théorie du volume libre. Elle attribue la migration à la probabilité du migrant de trouver un trou voisin suffisamment large pour pouvoir se déplacer et migrer. Cependant, les équations permettant de prédire le coefficient de diffusion basées sur cette théorie comportent plusieurs paramètres qui sont difficiles à prédire ou mesurer [87-88]. C'est pour cette raison que nous recourons 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. Elles sont discutées ci-après. L'évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température par contre, d'après les innombrables travaux en particulier celui de T. Naylor et coll. [89], est régit par une équation type Arrhenius.

Equation (II-3) citée au-dessus.

II-6.1 Approche « worst-case »

L'utilisation de la modélisation pour des objectifs de réglementation doit toujours se situer du côté de la sécurisation de la consommation de l'aliment emballé. Il est inacceptable que le matériau d'emballage soit accepté par un modèle de prédiction, quant il est rejeté par

les expériences de migrations réelles. Une contribution significative dans ce domaine a été donnée par O. Piringer et ses collaborateurs [90-93] qui ont développé un modèle pour prédire la valeur de la migration qui est toujours plus élevée que les résultats expérimentaux. C'est l'approche appelée en anglais "worst-case" ou en français "le pire des cas". Dans ce but, ils ont collecté des centaines de coefficients de diffusion mesurés et des résultats de migration expérimentaux reportés dans la littérature en particulier celle de P. Mercea [94] et K. Hinrichs et coll. [95]. A partir de cela, ils ont proposé l'équation suivante :

$$D_p = 10^4 \cdot \exp\left(A'_p - 0,1351M^{2/3} + 0,003M - \frac{\tau + 10454}{T}\right) \quad (\text{II-5})$$

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

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-1). 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-1) est mis égal soit à 0 soit à 1577 en fonction du type de polymère [97].

Tableau II- 1: Valeurs des paramètres du modèle "worst-case" pour différents polymères.

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; <i>PBT</i>	6,0	1577
Polyéthylène naphtate; <i>PEN</i>	5,0	1577
Polyamide; <i>PA</i>	2,0	0
Polychlorure de vinyle; <i>PVC</i>	0,0	0

II-6.2 Approche déterministe

W. Limm et H. Hollifield [95] 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 :

$$D_p = D_0 \cdot \exp\left(\alpha' M^{1/2} - \frac{KM^{1/3}}{T}\right) \quad (\text{II-6})$$

Avec :

- M : La masse molaire en (g/mol) ;
- T : La température en (K) ;
- D_0 , α' et K : paramètres d'ajustement.

Les paramètres D_0 , [Symbole]' et K sont spécifiques pour chaque polymère (*Tableau4.*). 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 de PP, HDPE et LDPE vers l'huile de maïs [99]. Ce modèle a été testé pour un large nombre de coefficients de diffusions trouvés dans la littérature. 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 [100].

Tableau II-2 : Valeurs des paramètres des modèles de Limm et Hollifield pour les polyoléfines.

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

II-6.3 Approche stochastique

C'est un modèle isotherme (à T=23°C) proposé par E. Helmroth et coll. [95] 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

$$D_p = D_0 \cdot \exp\left(\alpha' M^{\frac{1}{2}} - \frac{KM^{\frac{1}{3}}}{T}\right) \quad (II-7)$$

Avec :

- M : Masse molaire ; (g/mol) ;
- M_0 : Une 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 expérimentaux des valeurs des coefficients de diffusion dans les polyoléfines à la température ambiante de 23°C [101, 102]. Celles-ci sont représentées dans le Tableau II-3.

Tableau II-3 : Valeurs des paramètres du modèle de Helmroth et coll. pour les

Polyoléfines à 23°C

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

Cadre réglementaire européen sur les matériaux à entrer en contact avec les denrées alimentaires :

Le règlement (CE) n°1935/2004 (ou « *règlement cadre* ») du Parlement européen et du Conseil du 27 octobre 2004 définit les **exigences générales** qui s'appliquent aux matériaux et objets destinés à entrer en contact directement ou indirectement avec les denrées, produits et boissons alimentaires mis sur le marché communautaire afin d'assurer un niveau élevé de protection du consommateur. Il prévoit que d'autres **exigences spécifiques** à certains matériaux pourront être adoptées.

II-7.1 Champ d'application du règlement cadre

Le texte s'applique aux matériaux et objets, y compris les matériaux actifs et intelligents :

- destinés à être mis en contact avec les denrées alimentaires ;
- déjà mis en contact avec les denrées alimentaires conformément à leur destination ;
- dont on peut raisonnablement prévoir qu'ils entreront en contact avec les denrées ou qu'ils transféreront leurs constituants aux denrées.

Par denrées alimentaires, on entend les denrées au sens de **l'article 2 du règlement (CE) n°178/2002**.

Le texte ne s'applique pas aux matériaux et objets qui ne sont pas destinés, dans les conditions normales d'utilisation ou dans d'autres conditions raisonnablement prévisibles, à entrer en contact avec les denrées alimentaires. A titre d'exemples : revêtements de sol, de plafond et de mur, étagères et tables, tableaux de bord de voiture, tabliers, nappes et sets de tables, parois internes des réfrigérateurs (hormis les bacs), tapis de caisse, plateaux repas.

Les aliments non emballés ne doivent pas être placés au contact direct des revêtements de sol, de plafond et de mur, des étagères ou tables non destinées à cet effet, des tapis de caisse... Pour ces applications et d'une manière générale pour les équipements, plans de travail et surfaces destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires, les opérateurs de l'agroalimentaire doivent veiller en particulier au respect des dispositions générales d'hygiène du règlement (CE) n°853/2004 afin de ne pas être source de contamination.

II-7.2 Les matériaux et objets soumis aux dispositions du règlement sont :

- les emballages et conditionnements de denrées alimentaires y compris les récipients, boîtes, bouteilles, films, papiers, etc. utilisés aux fins de protection ou de conservation des denrées alimentaires (dont l'emballage ménager) ;
- les articles de table et vaisselle, ustensiles de cuisine et parties des appareils électroménagers destinées à entrer en contact direct avec les denrées alimentaires : bols, récipients divers (...);
- les biberons et tétines de biberons, les tasses...
- les matériels et équipements utilisés dans la production, la transformation, le stockage ou le transport de denrées alimentaires : par exemple malaxeurs, broyeurs, pétrins, extrudeuses, équipements de cuisson ou de surgélation, doseurs, convoyeurs, pompes, outils de découpe, cuves fixes (stockage, fermentation, pasteurisation...), citernes de transport (camion, wagon-citerne...), tuyaux, tubes et raccords...

Les zones alimentaires de ces matériels et équipements doivent respecter les règles s'appliquant aux matériaux destinés au contact des denrées alimentaires. Les autres zones ne doivent pas contaminer ou altérer les aliments.

- les matériaux actifs (exemples : absorbeurs d'humidité, de gaz : éthylène, oxygène..., matériaux qui libèrent délibérément des substances autorisées dans les denrées alimentaires...) et les matériaux intelligents (exemple : indicateurs de fraîcheur) ;
- les objets divers tels que les étiquettes, les agrafes, les serviettes de table et l'essuie-tout ménager.

Ne sont pas soumis aux dispositions du règlement cadre:

- les matériaux et objets fournis en tant qu'antiquités ;
- les matériaux d'enrobage et d'enduit, tels que les matériaux de revêtement des croûtes de fromages, des produits de charcuterie ou des fruits, qui font corps avec les denrées alimentaires et sont susceptibles d'être consommés avec ces denrées (qui relèvent de la réglementation sur les denrées alimentaires) ;
- les installations fixes, publiques ou privées de distribution d'eau potable, qui font l'objet d'une réglementation spécifique.

Les matériaux et objets destinés à entrer au contact de l'alimentation animale et les sucettes pour nourrissons ne sont pas soumis aux dispositions du règlement cadre mais aux dispositions nationales du décret n°92-631 du 8 juillet 1992.

Rappels théoriques de la migration solide-solide

La diffusion dans un régime non permanent et en absence de transport et de réaction chimique d'un diffusant d'un solide vers un autre solide de la même espèce dans la direction x est exprimée par la 2ème loi de Fick (II-1) : citée au dessus

La résolution analytique de l'équation (II-1), appliquée à une plaque semi-infinie, d'un diffusant mis en sandwich et suivant les conditions aux limites indiquées en (II-6), est exprimée, selon J. Crank (1975) [103] par la relation (II-7) :

• Conditions aux limites :

$$t = 0 \left\{ \begin{array}{l} |x| > h ; \quad C = 0 \\ |x| \leq h ; \quad C = C_0 \end{array} \right.$$

$$\text{À } t \text{ quelconque} \quad \frac{\partial C}{\partial x_{x=0}} = 0.$$

$$\text{Equation de diffusion : } C = \frac{1}{2} C_0 \left[\operatorname{erf} \frac{h-x}{2\sqrt{D \cdot t}} + \operatorname{erf} \frac{h+x}{2\sqrt{D \cdot t}} \right].$$

- h : Épaisseur de la couche du diffusant dans l'un des deux côtés de la plaque ;
- X : Distance par rapport au centre de la plaque ;
- Où erf : Fonction d'erreur exprimée par l'équation (8).

▪ Fonction d'erreur $\operatorname{erf}x$:

$$\operatorname{erf}x = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-r^2} dr$$

La schématisation de la diffusion dans une plaque semi-infinie découlant de

La schématisation de la diffusion dans une plaque semi-infinie découlant de l'équation (II-8) est illustrée dans la Figure (II-5).

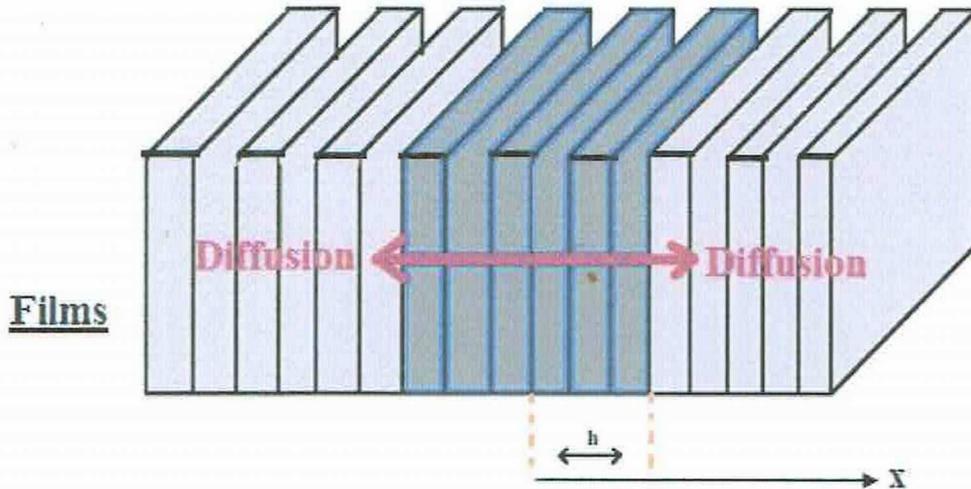


Fig. II-5 : Schématisation de la diffusion unidirectionnelle d'un additif mis en sandwich dans une plaque (ou films) semi-infinie. [102]

II-8-1 spectroscopie :

Technique d'analyse spectrométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible

II-8.2 Introduction

La spectrométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible est une technique dont l'évolution a été très importante au cours de ces dernières années en vue d'une mise en œuvre nettement plus aisée, plus rapide et plus performante. C'est une technique très efficace en analyse quantitative pour l'analyse d'éléments majeurs ou en traces.

II-9 Principe

Le spectromètre utilisé dans les domaines ultraviolet ou le visible, comporte une source de rayonnement, un dispositif monochromateur, un récepteur et un appareil de mesure ou d'enregistrement. L'échantillon, habituellement placé entre monochromateur et le récepteur, est donc éclairé en rayonnement

monochromatique [60]. Éléments constituant un spectrophotomètre U.V. visible:

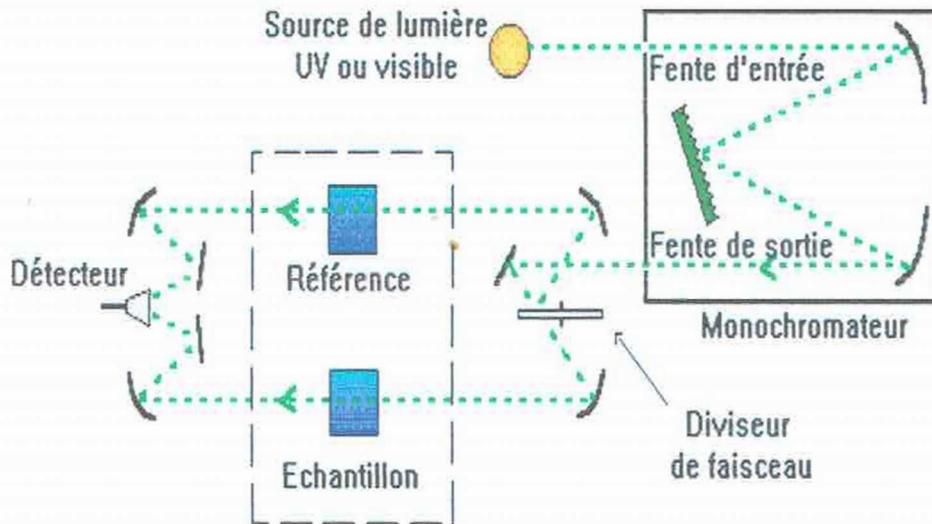


Fig. II-6 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre.

Un spectrophotomètre comprend 4 parties essentielles :

- Source lumineuse :

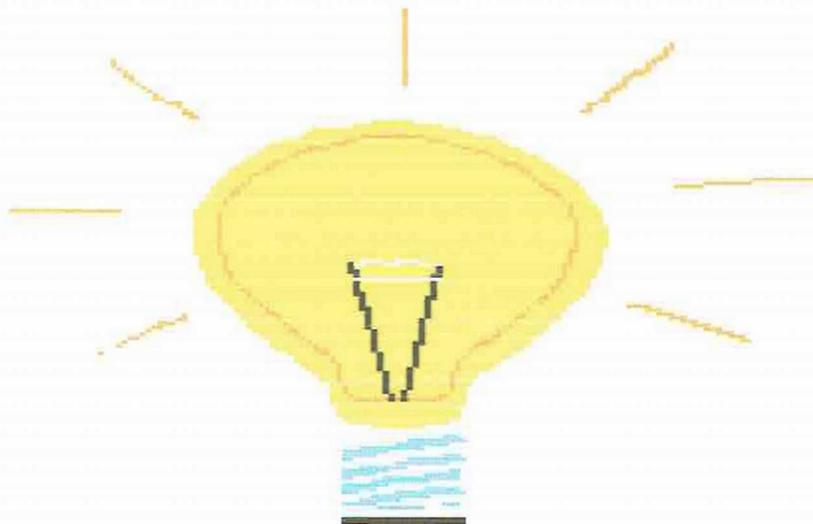
Il existe deux sources de rayonnement :

- Une lampe à décharge au deutérium utilisé dans le domaine de 190 à 400 nm avec un maximum d'émission à 652 nm.



III Figure 7- – Lampe UV au deutérium

- Une lampe à filament de tungstène alimenté en basse tension (6 à 12 V) pour la région allant de 350 à 800 nm ;



IV Figure 8- Lampe à filament de tungstène

- **Monochromateur :**

L'élément de base est un prisme, un réseau ou un filtre coloré. Le rôle du monochromateur est d'isoler le rayonnement sur lequel on fait la mesure. Il est composé principalement d'un système dispersif, d'une fente d'entrée, et d'une fente de sortie ;

- **Cuve :**

Elle contient soit l'échantillon soit la référence. Elle doit être transparente aux radiations d'étude. En UV, les cuves sont en quartz, elles ne peuvent être ni en verre ni en plastique ;

- **Détecteur :**

- **Photodiode semi-conducteur :**

Lorsqu'un photon rencontre un semi-conducteur, il peut transférer un électron de la bande de valence (niveau énergétique bas) vers la bande de conduction (niveau énergétique haut) en créant une paire électron-trou. Le nombre de paires électrons-trous est fonction de la quantité de la lumière reçue par le semi-conducteur qui peut donc être utilisé en tant que détecteur optique ;

Lorsqu'un photon rencontre un semi-conducteur, il peut transférer un électron de la bande de valence (niveau énergétique bas) vers la bande de conduction (niveau énergétique haut) en créant une paire électron-trou. Le nombre de paires électrons-trous est fonction de la quantité de la lumière reçue par le semi-conducteur qui peut donc être utilisé en tant que détecteur optique ;

- **Photomultiplicateur :**

Une radiation incidente arrache un électron de la cathode par effet photoélectrique. Cet électron est alors accéléré vers une seconde électrode appelée dynode portée à un potentiel supérieur. L'énergie de l'électron incident est suffisante pour arracher plusieurs autres électrons et ainsi de suite, d'où l'effet multiplicatif. Pour un électron arraché sur la cathode on peut récupérer jusqu'à 10^6 électrons sur l'anode [60].

II-9.3 Application de la spectrophotométrie

La technique de la spectrophotométrie exige l'utilisation d'un spectrophotomètre. Elle permet de caractériser des molécules, de déterminer des concentrations d'espèces chimiques en solution et des films et par extension de réaliser des suivis cinétiques.

II-9.4 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 :

$$A = \log (I_0/I) = \epsilon \ell C \quad (\text{II-11})$$

Avec :

- A : absorbance (densité optique) ;
- ℓ : l'épaisseur de la substance ;
- ϵ : coefficient d'extinction.

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

$$T = (I/I_0), A = \log (1/T) \quad (\text{II-12})$$

Le pourcentage de la transmission (T %) est la transmittance

Chapitre III :
ÉTUDE EXPERIMENTALE

Chapitre III : ÉTUDE EXPERIMENTALE

III. INTRODUCTION

Le but de cette partie est d'étudier la diffusion de l'irganox 1076 dans les composites à base de PEHD. Tout d'abord des matériaux PEHD/Bentonite sodique et PEHD/Bentonite sodique stabilisés avec 1% d'irganox 1076 ont été préparés par extrusion puis caractérisés par UV. Ensuite, la diffusion du stabilisant incorporé est étudiée dans de différentes températures fixe et une durée de 15 jours suivant la méthode de Roe[91]. Cette méthode consiste à mettre en contact des films stabilisés et des films non stabilisés. Cette étude va nous permettre ensuite de quantifier la temperature de diffusion exacte et de comparer ensuite nos résultats avec les modèles semi-empiriques existants. Pour atteindre cet objectif, nous procéderons comme suit : nous présenterons au début les matières premières utilisées (PEHD, l'irganox 1076 et la bentonite sodique. Les résultats obtenus seront ensuite utilisés dans le calcul des temperatures de diffusion et enfin ses dernières seront comparés aux modèles worst case (Piringer), Déterministe (Limm) et le modèle stochastique (Helmroth). Pour des raisons d'étalonnage, nous avons aussi préparé des échantillons PEHD/ stabilisés avec 1% d'irganox 1076.

III.1 Présentation des Matériaux utilisés:

III.1.1 Le polyéthylène haute densité (PEHD)

Le polyéthylène utilisé dans ce travail, est le F00952 produit par SABIC (Arabie Saoudite) ; sous forme de granulés de couleur blanche destiné à la préparation de divers d'articles en PEDH. Les principales caractéristiques du PEHD sont :

- **Sa densité** : 952 kg/m³;
- **Son indice de fluidité** : 9 g/10min.

III.1.2 La bentonite:

La Bentonite fût découverte, en 1888 à Fort Benton, région de Roche-Greek dans le Wyoming (Etats Unis d'Amérique). Le nom de Bentonite lui fût donné par Knghit qui a publié déjà une étude très complète [92]. Son principal constituant est la montmorillonite, minérale dont le nom fût proposé en 1847 par Domour et Salvetat. La bentonite est un minerai friable à grains fins contenant comme minéral prédominant, la montmorillonite (Plus de 82%), associée à d'autres minéraux argileux comme la Kaolinite, l'illite, le chlorite, en présence d'impuretés sous forme de quartz et de carbone

III.1.3 L'irganox 1076

Irganox 1076, utilisé dans notre travail est fabriqué par Ciba, un antioxydant phénolique à empêchement stérique, dont la structure chimique est illustrée ci-dessous (figure III-1). Il est très efficace, non décolorant stabilisateur pour des substrats organiques tels que les matières plastiques, les fibres synthétiques, les élastomères, les adhésifs, les cires, les huiles et graisses. Il protège ces substrats contre la dégradation thermo-oxydante. Irganox 1076 est inodore, stable à la lumière et à une excellente rétention de la couleur. Il a une bonne compatibilité avec la plupart des substrats, une faible volatilité et une haute résistance à l'extraction [93]

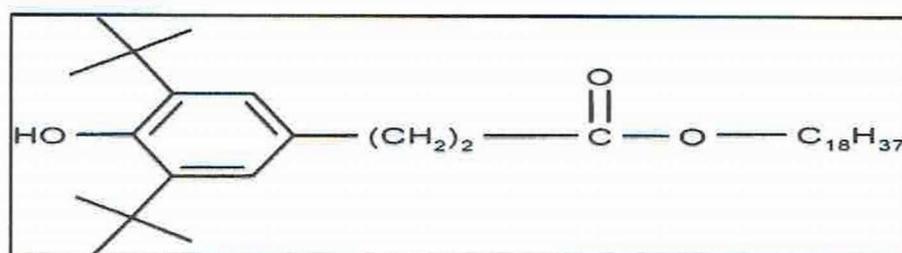


Fig.III-1 : Structure chimique de l'irganox-1076

III.4. Principales propriétés de l'irganox 1076

- **Formule empirique :** $C_{35}H_{62}O_3$;
- **Nom chimique:** -3-(3,5-di-tert-butyle-4-hydroxyphényl) propionate d'octadécyle;
- **Masse molaire:** 530g/mol;

III .4.1. Propriétés physiques et chimiques

- **Etat physique :** granulés, fin;
- **Couleur :** blanche;
- **Odeur :** inodore;
- **Valeur du pH:** 5,7 (1 % m, 20 - 25 °C) (sous forme de suspension);
- **Point de fusion:** 50 - 55 °C;
- **Point d'éclair:** 273 °C (DIN 51584);
- **Inflammabilité:** pas facilement inflammable;
- **Pression de vapeur:** 26,6 Pa (250 °C);
- **Densité:** 1,02 g/cm³ (25 °C);
- **Densité relative:** 1,012 (Ligne directrice 109 de l'OCDE);
- **Solubilité dans l'eau:** pratiquement insoluble;
- **Coefficient de partage n-octanol/eau (log Kow):** > 6 (20 - 25 °C);

- **Auto-inflammabilité:** non auto-inflammable;
- **Décomposition thermique:** > 350 °C;

III 4.2. Etude toxicologiques (Toxicité aiguë) :

- **DL₅₀ rat (par voie orale) :** > 5.000 mg/kg;
- **CL₅₀ rat (par inhalation):** > 1.800 mg/m³ 4 h (Ligne directrice 403 de l'OCDE);
- **DL₅₀ lapin (par voie cutanée):** > 2.000mg/kg.

III 4.3. Etude écologiques et évaluation de la toxicité aquatique :

Avec de fortes probabilités le produit n'est pas nocif pour les organismes aquatiques. Pas d'effet toxique pour les concentrations voisines de la solubilité dans l'eau. L'introduction appropriée de faibles concentrations en station d'épuration biologique adaptée ne perturbe pas le cycle d'action biologique des boues activées.

- **Toxicité vis-à-vis des poissons**

CL₅₀ (96 h) > 100 mg/l, Poissons

- **Invertébrés aquatiques:**

CE₅₀ > 100 mg/l, Daphnia magna

- **Plantes aquatique(s):**

CE₅₀ (72 h) > 30 mg/l, Scenedesmus sp

- **Microorganismes/Effet sur la boue activée:**

CE₅₀ (3 h) > 100 mg/l, boue activée

- **Effets chroniques sur poissons:**

Etude non réalisée

- **Effets chroniques sur les invertébrés aquatiques:**

Pas de données disponibles sur la toxicité chronique pour les daphnies.

- **Evaluation de la toxicité terrestre:**

Etude non réalisée

III.5. Procédures expérimentales:

Les procédures expérimentales menées dans ce travail pour préparer les nanocomposites et pour étudier la diffusion de l'irganox 1076 sont comme suit.

III.5.1 Préparation des formulations:

L'extrusion a été utilisée pour la préparation des différents matériaux. L'extrudeuse bi-vis utilisée est de marque (DSM Xplore) sous une température de 190°C et avec une vitesse de rotation de 60 tr/mn et un temps de séjour de 5 mn. L'extrudât récupéré est ensuite broyé.

Les formulations préparées sont:

- Le PEHD vierge (F00);
- Le PEHD vierge stabilisé (F01);
- Des formulations de nanocomposés contenant de la bentonite sodique calcinée à différentes températures.

Le composition des différentes formulations préparées est détaillée dans le tableau ci-dessous :

Tableau III-1 : composition des différentes formulations préparées

<i>Formulation</i>	<i>PEHD vierge (%)</i>	<i>Bentonite (%)</i>	<i>Irganox 76 (%)</i>	<i>Température de calcination, °C</i>
<i>F00</i>	100	0	0	-
<i>F01</i>	99	0	1	-
<i>B100_{ns}</i>	99	1	0	100
<i>B100_s</i>	98	1	1	100
<i>B350_{ns}</i>	99	1	0	350
<i>B350_s</i>	98	1	1	350
<i>B500_{ns}</i>	99	1	0	500
<i>B500_s</i>	98	1	1	500
<i>B750_{ns}</i>	99	1	0	750
<i>B750_s</i>	98	1	1	750

III.5.2. Préparation des films:

Les films utilisés dans notre étude sont d'une épaisseur de 120 μ m. Ils sont préparés dans une presse à plateaux chauffants, en portant le matériau broyé entre deux plaques métalliques de dimension de 30x30 cm² muni de feuilles de téflon à 200°C pendant 2min sous une pression de 50bars.

III.5.3. Protocoles opératoires de l'étude de la diffusion du stabilisant irganox1076

La diffusion de l'Irganox1076 est réalisée dans les différentes formulations préalablement préparées à partir du matériau stabilisé vers le matériau non stabilisé.

Pour cela, les films stabilisés et non stabilisés pour chacun des formulations sont découpés en morceaux de 3cm x 1,5cm. La vraie épaisseur est ensuite mesurée pour chacun des morceaux à l'aide d'un micromètre (précision de $\pm 1\mu$ m). On choisit ensuite, pour chaque expérience de diffusion, 11 films stabilisés et 16 films non stabilisés. On insère les films stabilisés au milieu des films non stabilisés (en sandwich), puis on dépose les films ainsi arrangés délicatement dans la cellule (Figure III-3) conformément au mode opératoire décrit dans [104]. Cette dernière est ensuite introduite, après serrage des boulons, dans l'étuve à la température désirée (Figure III-4). Après écoulement du temps expérimental sélectionné, la cellule est extraite de l'étuve. Les films de chaque cellule sont ensuite analysés individuellement par UV. Les températures expérimentales choisies sont : 60°C, 80°C, et 100°C. En ce qui est du temps expérimental, celui-ci est fixé à 15 jours pour toutes les expérimentations menées.

Chapitre III : ÉTUDE EXPERIMENTALE

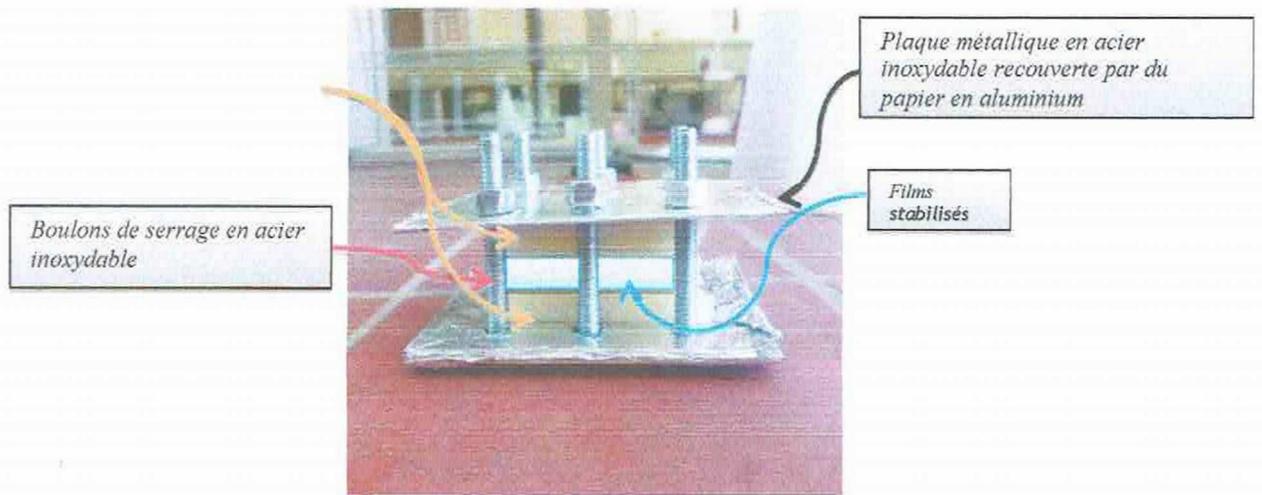


Fig. III-3 : La cellule de diffusion []

En ce qui est du temps expérimental, celui-ci est fixé à 15 jours pour toutes les expérimentations menées.

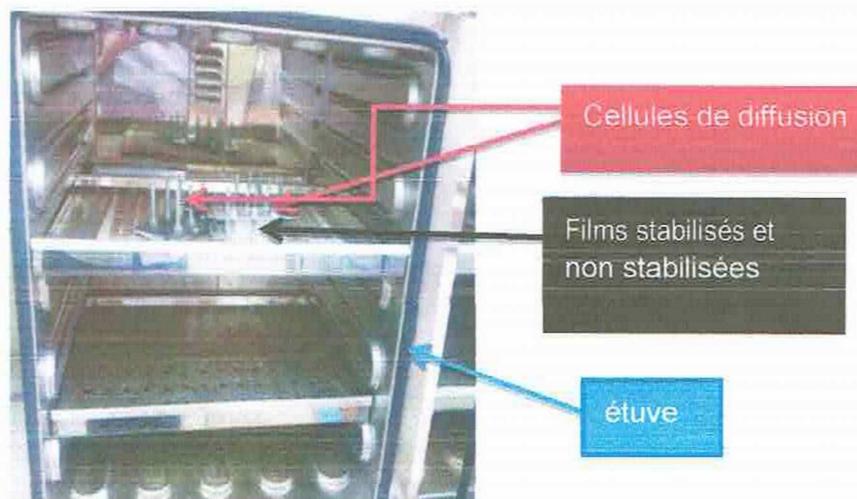


Fig. III-4 : L'étuve de diffusion

III.2.4 Résultats et discussions

III.3 Courbes d'étalonnage :

Le suivi quantitatif de la concentration de L'irganox 1076 dans les films est rendu possible grâce au suivi de l'absorbance de la bande spécifique de ce stabilisant située à 276 nm (Fig.III-5) en Uv-visible, Comme le montre la Figure. III-6, ces absorbances 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

Chapitre III : ÉTUDE EXPERIMENTALE

mg/kg à 10000 mg/kg).

Conditions d'analyse : - Type d'appareil : spectrometrie

- Etandu : 200 nm – 400 nm
- Vitesse : 1 nm/s
- Pas de ballayage : 0,5 nm

Le résultat final obtenu est alors :

$$\text{Conc} = \text{A. Abs}_{276} + \text{B} \quad (\text{III-1})$$

Les résultats obtenus sont exposés ci-dessous :

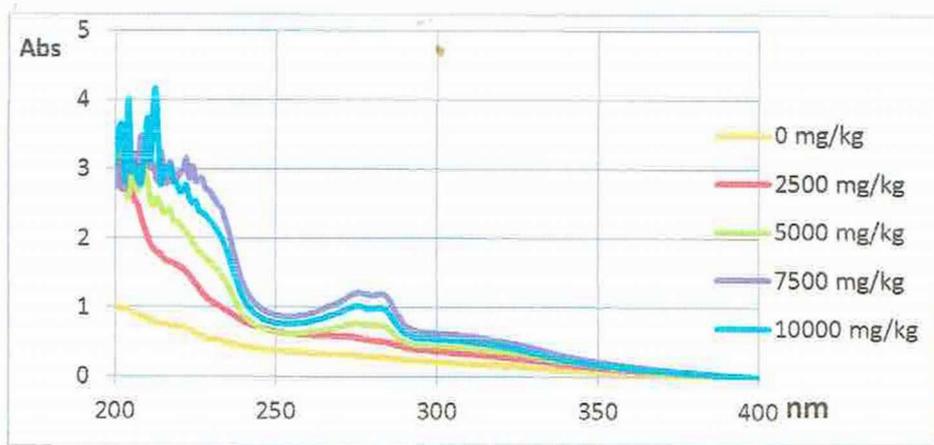


Fig. III-5 : Evolution de la bande des spécifique de l'irganox 1076 localisé à 282 nm dans les films PEHD stabilisées de 0 mg/kg à 10000mg/kg, analysé par UV.

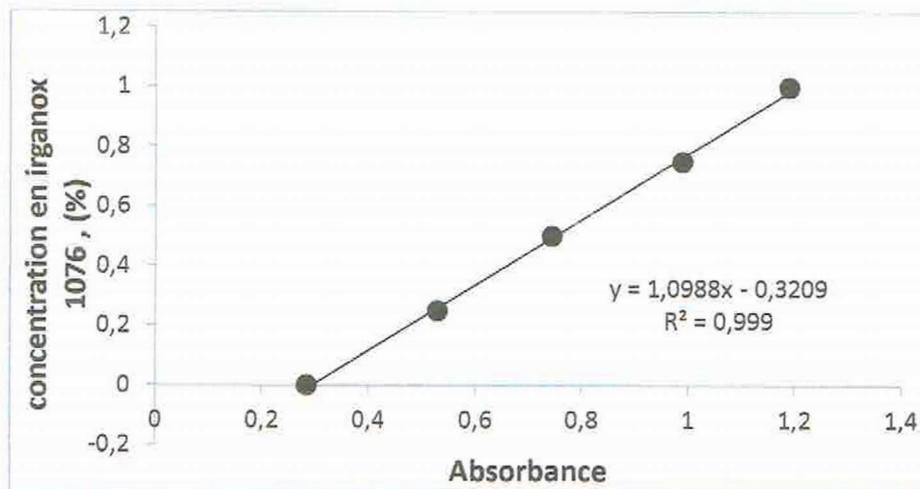
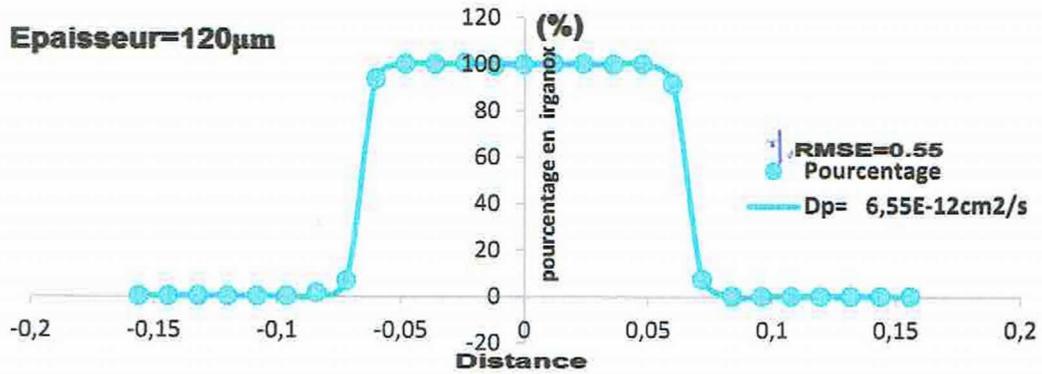


Fig. III-6 : Courbe d'étalonnage de l'irganox 1076 dans le PEHD pour des concentrations allant de 0% à 1% massique obtenue par UV.

III.3.1 Etude de la diffusion

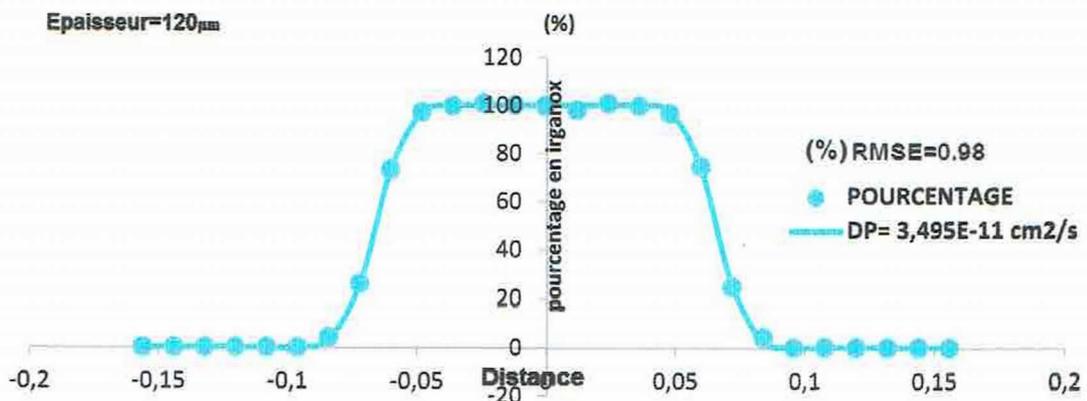
Les études de diffusion ont été réalisées pour chaque formulation de bentonite calcinée (B-100, B-350, B-500 et B-750) à trois températures (60°C, 80°C et 100°C) pour une durée de 15 jours. Rappelant que le taux de charge est maintenu à 1% en masse (voir tableau III.1).

Les résultats expérimentaux sont exposés ci-dessous (Fig-III-7 à III-11)

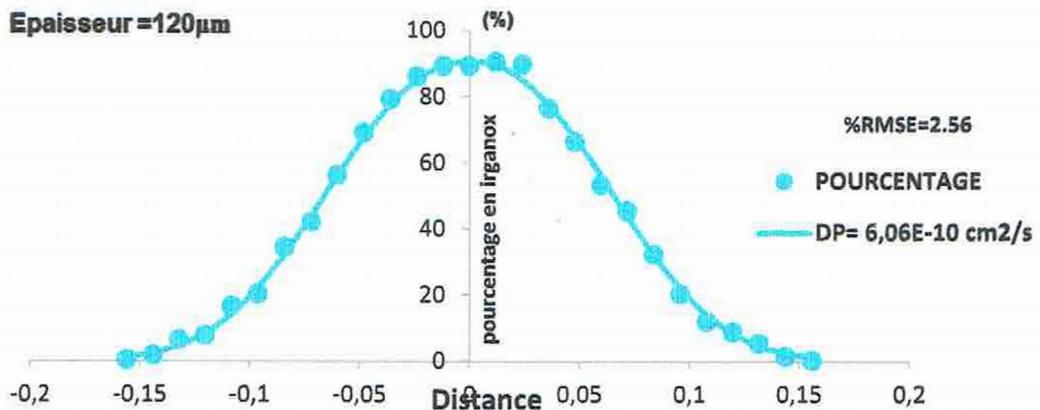


(b1) :

profil sur la totalité de diffusion de la pièce, PEHD/Bentonite,(B-100T)T=60°C t=15jours

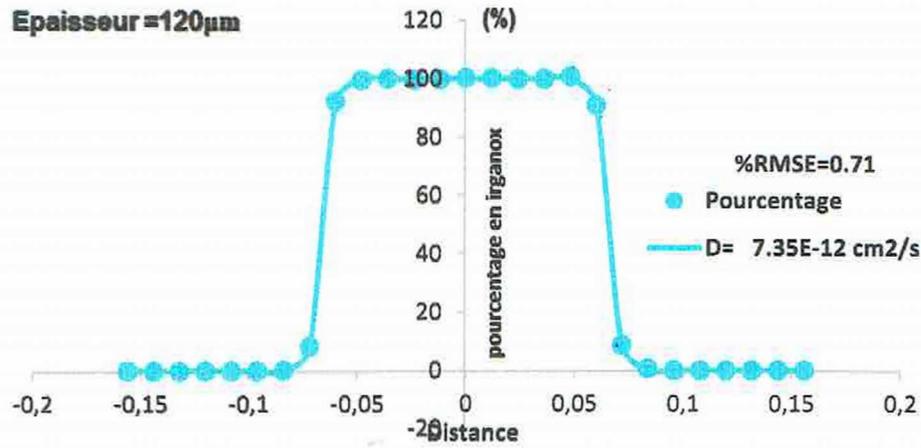


(b2) :profil sur la totalité de diffusion la pièce, PEHD/Bentonite,(B-100T)T=80°C t=15jours

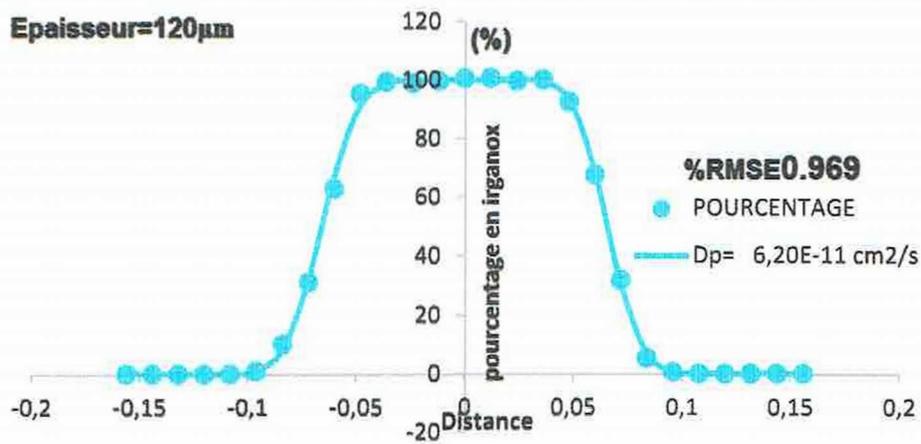


(b3) :profil sur la totalité de diffusion la pièce, PEHD/Bentonite,(B-100T)T=100°C t= 15 jour

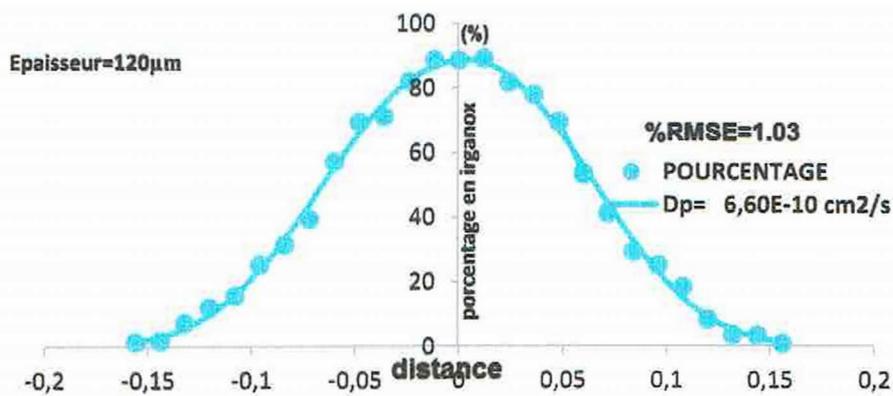
Figure III-7 : Quantification et modélisation de la diffusion de l'irganox 1076 dans la Bentonite pour une température de calcination 100°C un temps de 15 jours : (b₁) T= 60°C, (b₂) T= 80°C, (b₃) T=100°C



(b4): profil sur la totalité de diffusion la pièce, PEHD/Bentonite,(B350)T=60°Ct= 15 jours

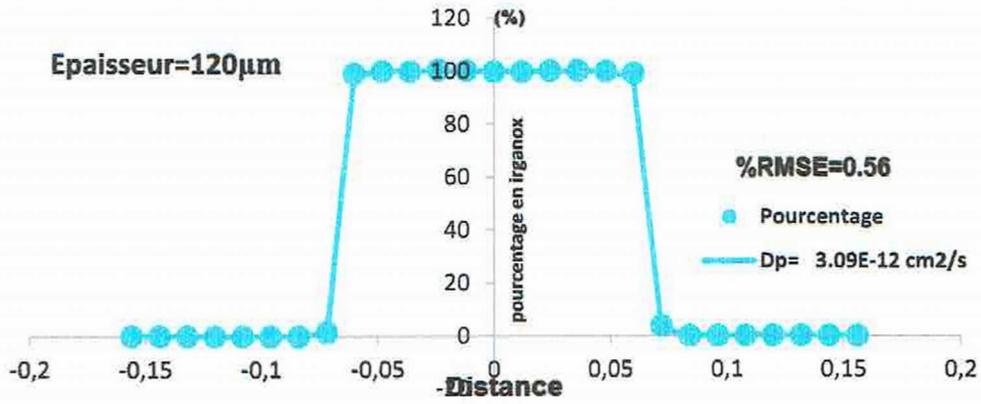


(b5): profil sur la totalité de diffusion la pièce, PEHD/Bentonite,(B350)T=80°Ct= 15 jour

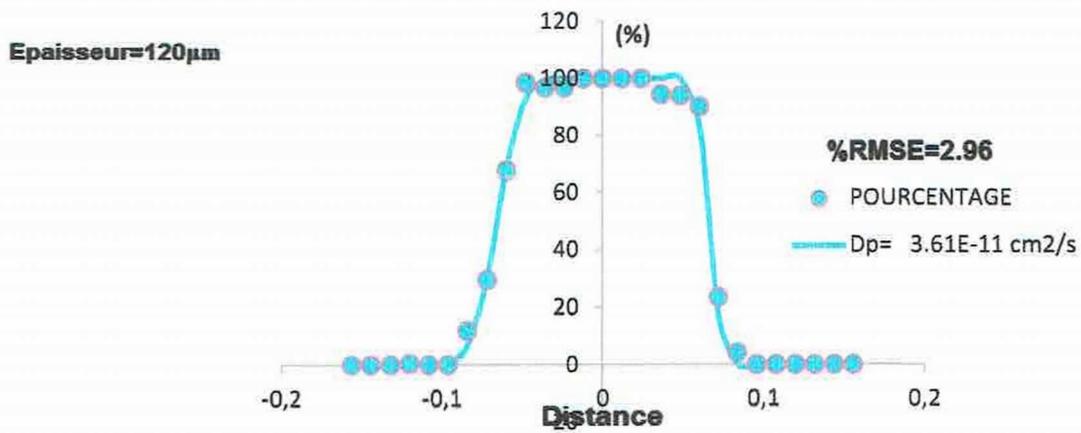


(b6): profil sur la totalité de diffusion la pièce, PEHD/Bentonite,(B350)T=100°Ct= 15 jours

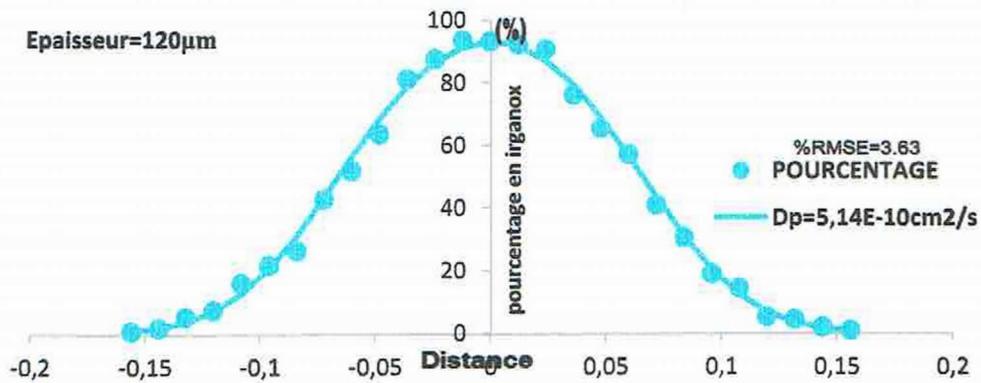
Figure III-8 : Quantification et modélisation de la diffusion de l'irganox 1076 dans le Bentonite pour une température de calcination 100°C un temps de 15 jours : (b4) T= 60°C, (b5) T= 80°C, (b6) T= 100°C.



(b7): profil sur la totalité de diffusion la pièce, PEHD/Bentonite,(B500)T=60°Ct= 15 jours

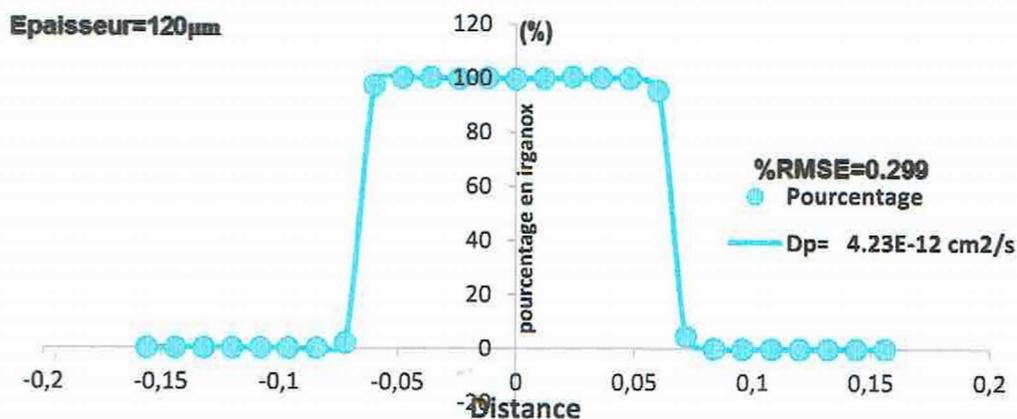


(b8): profil sur la totalité de diffusion la pièce, PEHD/Bentonite,(B500)T=80°Ct= 15 jours

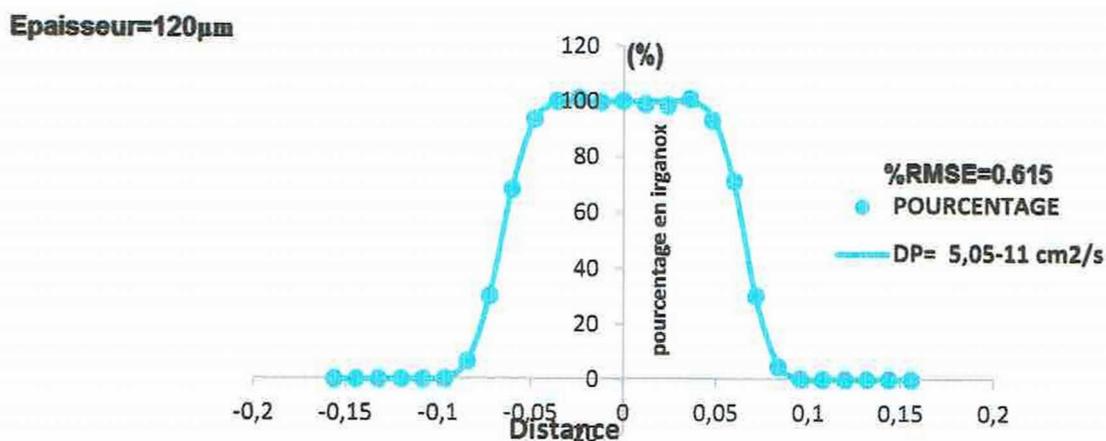


(b9): profil sur la totalité de diffusion la pièce, PEHD/Bentonite,(B500)T=100°C t= 15 jours

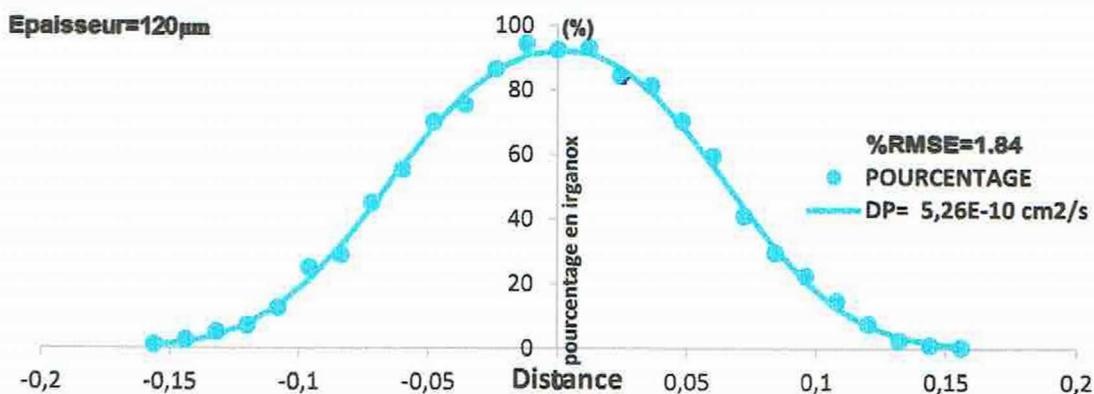
Figure III-10 : Quantification et modélisation de la diffusion de l'irganox 1076 dans la bentonite pour une température de calcination 100°C un temps de 15 jours : (b7) T= 60°C, (b8) T= 80°C, (b9) T= 100°C.



(b10): profil sur la totalité de diffusion la pièce, PEHD/Bentonite,(B750)T=60°C t= 15 jours



(b11): profil sur la totalité de diffusion la pièce, PEHD/Bentonite,(B750)T=80°C t= 15 jours



(b12): profil sur la totalité de diffusion la pièce, PEHD/Bentonite,(750)T=100°Ct=15jours

Figure III-11 : Quantification et modélisation de la diffusion de l'irganox 1076 dans la

Les figures (III-7, III-8, III-9, et III-10) montrent clairement l'effet de la température sur le processus de diffusion dans les différentes formulations. Il apparaît que la température agit comme un accélérateur de diffusion dans toutes les formulations étudiées.

A 60°C, l'irganox 1076 n'a atteint que premier film initialement non stabilisé se situant à une distance de 0,072 cm du centre de la cellule dans toutes les formulations étudiées. A 80°C la diffusion a atteint dans toutes les formulations le 2nd initialement non stabilisé se situant à 0,084 cm du centre de la cellule.

A 100°C la diffusion est arrivée au 8^{ème} et dernier film se trouvant à une distance de 0,156 cm du centre de la pièce et cela au niveau des quatre formulations.

En comparant qualitativement nos résultats des différentes formulations (B100, B350, B500 et B750), on remarque qu'à température constante, la diffusion semble être de même ordre de grandeur.

D'autre part, au niveau de chaque formulation, les observations qualitatives montrent que la température agit sur la diffusion. Plus la température augmente, plus la diffusion croît. Ceci est en accord avec la théorie de volume libre qui attribue accélération de la diffusion 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 1076 dans la matrice polymérique.

L'amplitude de la diffusion est de fait plus importante à 100°C qu'à 80°C et 60°C comme nous l'observons dans les figures (III-7, III-8, et III-9, III-10. La quantification de l'ampleur de la diffusion s'obtient par la recherche des valeurs des coefficients de diffusion expérimentaux. Cela a nécessité l'application du modèle diffusionnel, exprimé par l'équation :

$$C = \frac{1}{2} C_0 \left[\operatorname{erf} \frac{h-x}{2\sqrt{D \cdot t}} + \operatorname{erf} \frac{h+x}{2\sqrt{D \cdot t}} \right]$$

et cela en utilisant un programme informatique en langage FORTRAN 90 réalisé et fourni par Dr KERKOUR A/Hakim [106]. Ce programme permet de calculer la valeur expérimentale du coefficient de diffusion à partir des concentrations expérimentales suivant la méthode de regression non-linéaire. En variant 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-1)

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

Où :

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

La différence entre les valeurs du modèle de diffusion et les valeurs expérimentales est mesuré quant à lui par le calcul du RMSE est qui la racine carrée de la moyenne des carrés des erreurs exprimée par la formule (III)

$$\%RMSE = \sqrt{(x^2/n)} \quad (III4)$$

Où n est le nombre de film par côté de la plaque $n=14$ films.

III.3.2 Modélisation de la diffusion aux différentes conditions expérimentales

Les résultats de la modélisation de la diffusion de l'irganox 1076 à différentes températures (60°C, 80°C et 100°C) pour une durée expérimentale de 15 jours appliquée aux quatre formulations étudiées (B100, B350, B500 et B750) sont exposées dans les fig(III-7, III-8 III-9, III-10) et résumé dans le. (Tableau III-2).

En premier lieu, à température expérimentale de 60°C pour les différentes formulations calcinées, la comparaison du profil diffusionnel calculé pour les divers résultats expérimentaux dans les figures montrent fig III-7(b1) ,fig III-8(b4),fig III-9(b7),fig III-10(b10) que la cinétique est réellement diffusionnelle avec une valeur du coefficient pratique se situant respectivement à : $D_{pB100}=6,55E-12(\text{cm}^2/\text{s})$ pour B-100°C $D_{pB350}=7,35E-12(\text{cm}^2/\text{s})$ pour B-350°C, $D_{pB500}=3,09E-12(\text{cm}^2/\text{s})$ pour B-500°C et enfin $D_{pB750}=4,23E-12(\text{cm}^2/\text{s})$ pour B-750°C. Le calcul de la différence entre les valeurs du modèle et les résultats expérimental exprimé par le %RMSE avec des valeurs largement inférieures à 4% (figure III-9(b9) que le modèle est bel est bien diffusionnel.

Par ailleurs à 80°C, la superposition du profile diffusionnel calculé à différents formulations avec les résultats expérimentaux nous montre aussi d'après les fig(III-7 (b2) , III-8(b5)

III-9(b8), III-10(b11)) que son allure est belle et bien diffusionnelle avec aussi des % RMSE très basses situés tous largement au-dessous de 5% . Les valeurs calculées trouvées sont : $D_{pB100}=3,49E-11 \text{ cm}^2/\text{s}$ pour B-100°C, $D_{pB350}=6,20E-11$ pour la formulation B-350°C, $D_{pB500}=3,61E-11 \text{ cm}^2/\text{s}$ pour B-500°C et $D_{pB750}=5,05E-11$ pour la formulation B-750°C.

Chapitre III : ÉTUDE EXPERIMENTALE

Enfin à 100°C, le profil diffusionnel calculé pour les différents formulations est accolé aux résultats expérimentaux fig III-7(b3), III-8(b6) et fig III-9(b9), III-10 (b12). Le %RMSE est en effet très faibles ($\ll 5\%$). La diffusion de notre stabilisant est donc diffusionnelle à cette haute température avec une valeur de vitesse de diffusion : $D_{pB100}=6,06E-10 \text{ cm}^2/s$ pour B-100°C, $D_{pB350}=6,60E-10$ pour la formulation B-350°C, $D_{pB500}=5,14E-10 \text{ cm}^2/s$ pour B-500°C et $D_{pB750}=5,06E-10$ pour la formulation B-750°C.

Ces valeurs de la vitesse de diffusion sont plus grandes que celles déterminées à 60°C et à 80°C confirmant ainsi que l'agitation thermique favorise la diffusion. Elle a ainsi augmenté respectivement de 298% et 252% dans le PEHD et par rapport à 100°C ainsi que ce phénomène est compris pour toutes autres formulations. À partir de nos résultats expérimentaux, nous pouvons, en exploitant l'équation type non linéaire. 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-1).

Nous remarquons que notre stabilisant conserve une faible mobilité. Cela est lié d'une part à la masse molaire relativement élevée de notre stabilisant (530g/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.

La phase amorphe, quant à elle, est constituée par l'enchevêtrement désordonné de 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. La diffusion qui se situe principalement dans cette zone est freinée par l'incorporation d'une nanocharge argileuse. D'après nos résultats, la température de calcination n'a pas eu d'effet spectaculaire sur la vitesse de diffusion en d'autres termes sur quantité de matière diffusante. Cependant, ce processus se produit à des vitesses de diffusion plus ou moins voisines entre les différentes formulations.

Chapitre III : ÉTUDE EXPERIMENTALE

L'équation type Arrhenius exprimée dans l'équation (III-2), déterminer la valeur du coefficient diffusion à d'autres températures.

$$\ln D_p = \ln D_0 - E_a/RT$$

(III-2)

L'extrapolation des résultats à 23°C et à 0°C permet d'obtenir des valeurs de coefficients de diffusion plus basses pour cet antioxydant. Ces coefficients sont :

$D_{pB100}=2,957E^{-14}(cm^2/s)$, $D_{pB350}=3,64E^{-14}(cm^2/s)$, $D_{pB500}=7,44E^{-15}(cm^2/s)$,
 $D_{pB750}=1,48E^{-14}(cm^2/s)$ à 23°C et $D_{pB100}=5,78E^{-16}(cm^2/s)$, $D_{pB350}=6,89E^{-16}(cm^2/s)$,
 $D_{pB100}=8,17E^{-17}(cm^2/s)$, $D_{pB100}=2,08E^{-16}(cm^2/s)$ à 0°C.

Tableau III.2 : Evolution du coefficient de diffusion en fonction de la température dans les différentes formulations (B100, B350, B500 et B750).

T °C	$D_{p,expérimentale} (cm^2/s)$				$D_p(cm^2/s)$	$D_p(cm^2/s)$	$D_p (cm^2/s)$
	B100	B350	B500	B750	(Piringer)	(Limm et Hollifield)	(Helmroth)
-					-	-	-
100	$(6,06 \pm 0,13) E^{-11}$	$(6,60 \pm 0,255) E^{-11}$	$(5,14 \pm 0,105) E^{-11}$	$(5,06 \pm 0,15) E^{-11}$	$1,38 E^{-07}$	$9,75 E^{-09}$	
80	$(3,495 \pm 0,125) E^{-11}$	$(6,20 \pm 0,445) E^{-11}$	$(3,61 \pm 0,205) E^{-11}$	$(5,05 \pm 0,31) E^{-11}$	$2,22 E^{-08}$	$1,12 E^{-09}$	
60	$(6,55 \pm 0,45) E^{-12}$	$(7,35 \pm 0,35) E^{-12}$	$(3,09 \pm 0,42) E^{-12}$	$(4,23 \pm 0,335) E^{-12}$	$2,87 E^{-09}$	$9,92 E^{-11}$	
23	$2,957 E^{-14}$	$3,64 E^{-14}$	$7,44 E^{-15}$	$1,48 E^{-14}$	$3,13 E^{-11}$	$4,71 E^{-13}$	$6,96 E^{-12}$
0	$5,78 E^{-16}$	$6,89 E^{-16}$	$8,17 E^{-17}$	$2,08 E^{-16}$	$1,02 E^{-12}$	$8,17 E^{-15}$	

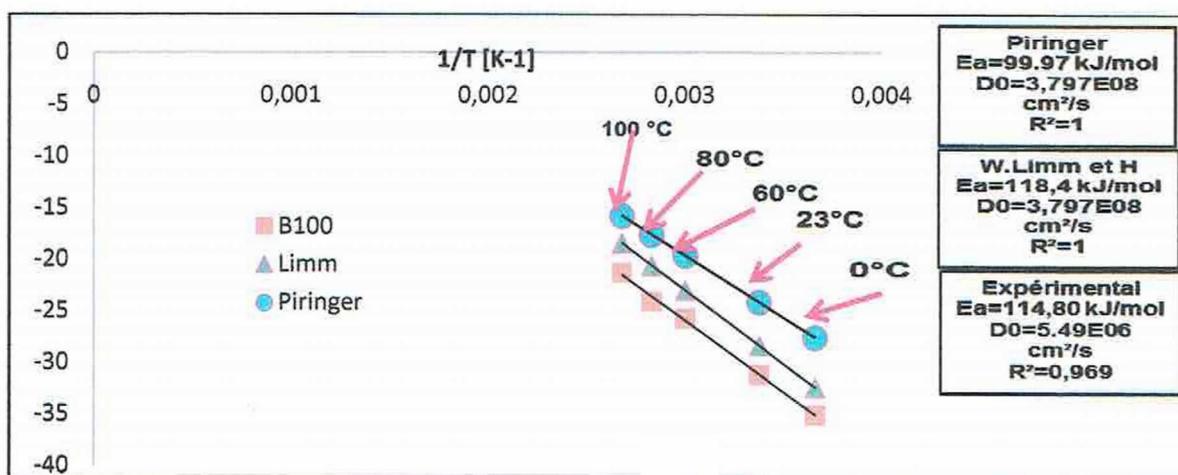


Figure III.13 : Comparaison du modèle type-Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution du coefficient de diffusion de l'irganox 1076 dans la Bentonite avec la formulation (B100) aux modèles semiempiriques de Piringer et de Limm.

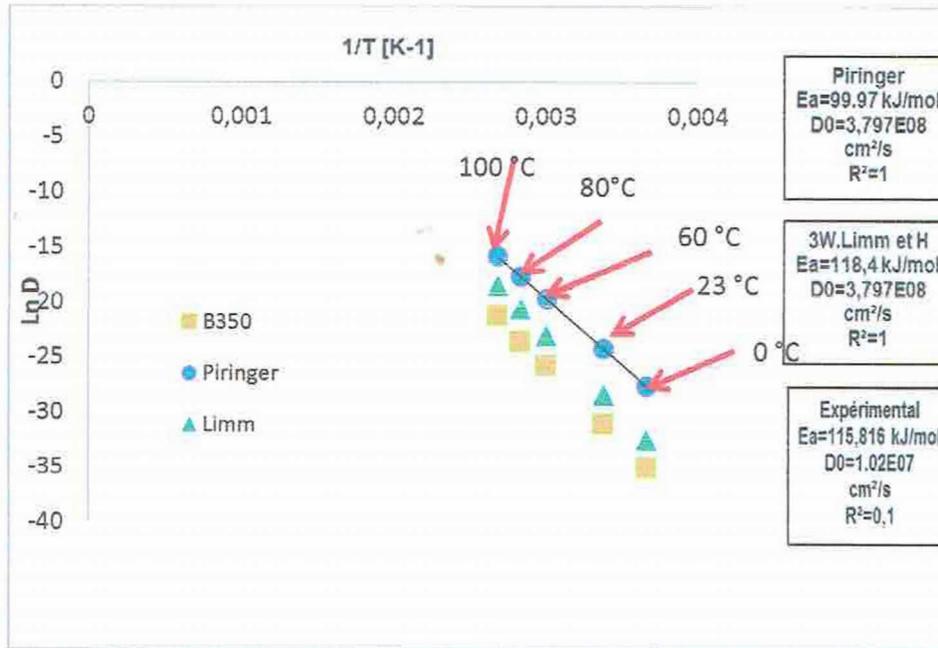


Figure III.14 : Comparaison du modèle type-Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution du coefficient de diffusion de l'irganox 1076 dans la Bentonite avec la formulation (B350) aux modèles semiempiriques de Piringer et de Limm.

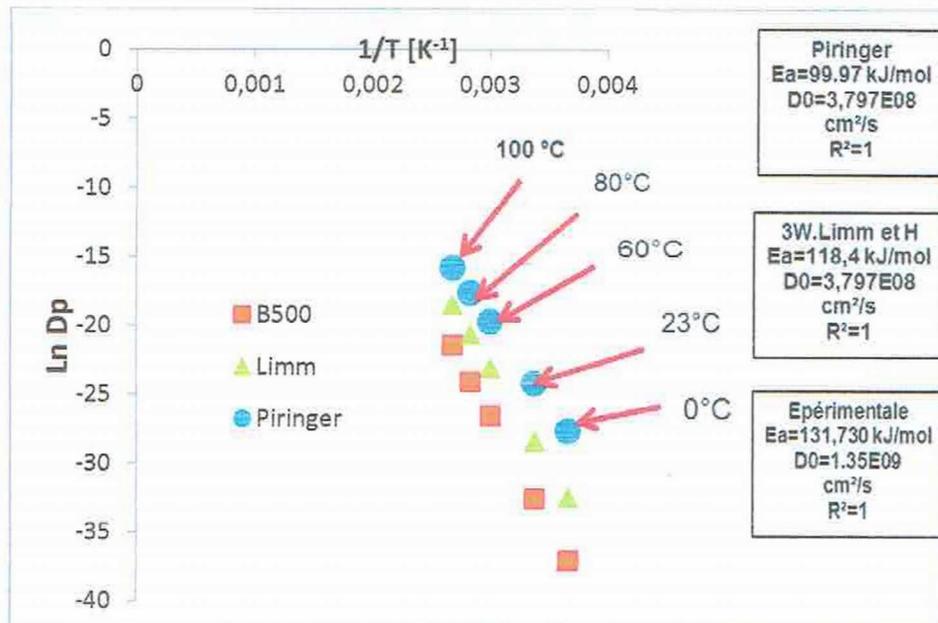


Figure III.14 : Comparaison du modèle type-Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution du coefficient de diffusion de l'irganox 1076 dans la Bentonite avec la formulation (B500) aux modèles semiempiriques de Piringer et de Limm.

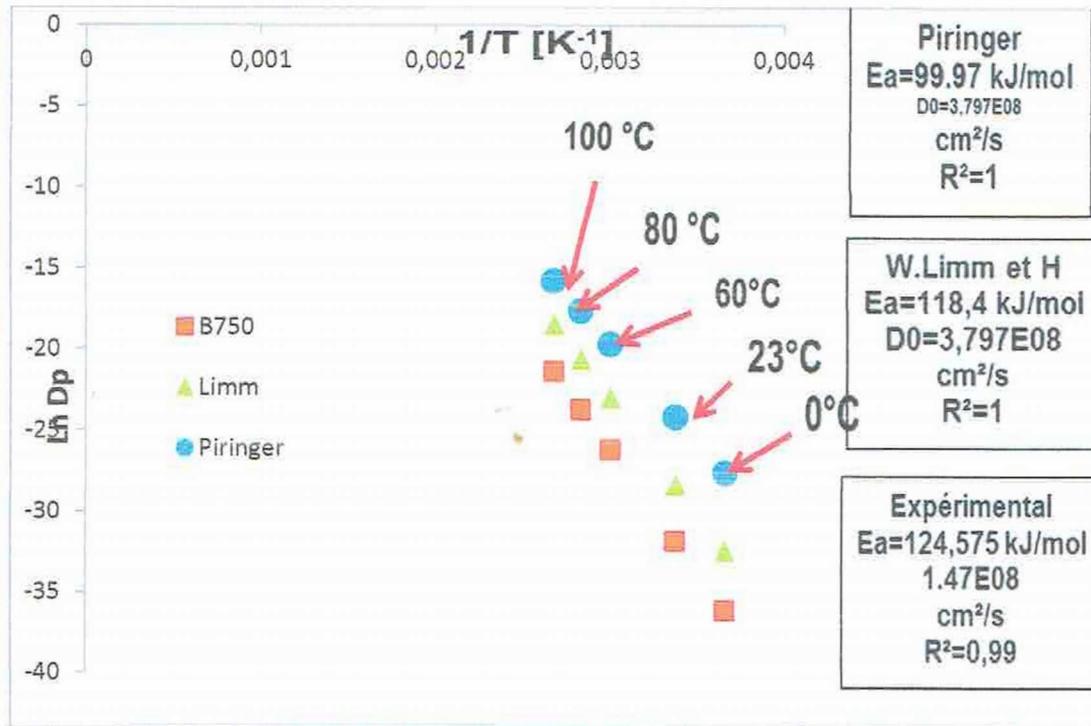


Figure III.15 : Comparaison du modèle type-Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution du coefficient de diffusion de l'irganox 1076 dans la Bentonite avec la formulation (B750) aux modèles semiempiriques de Piringer et de Limm.

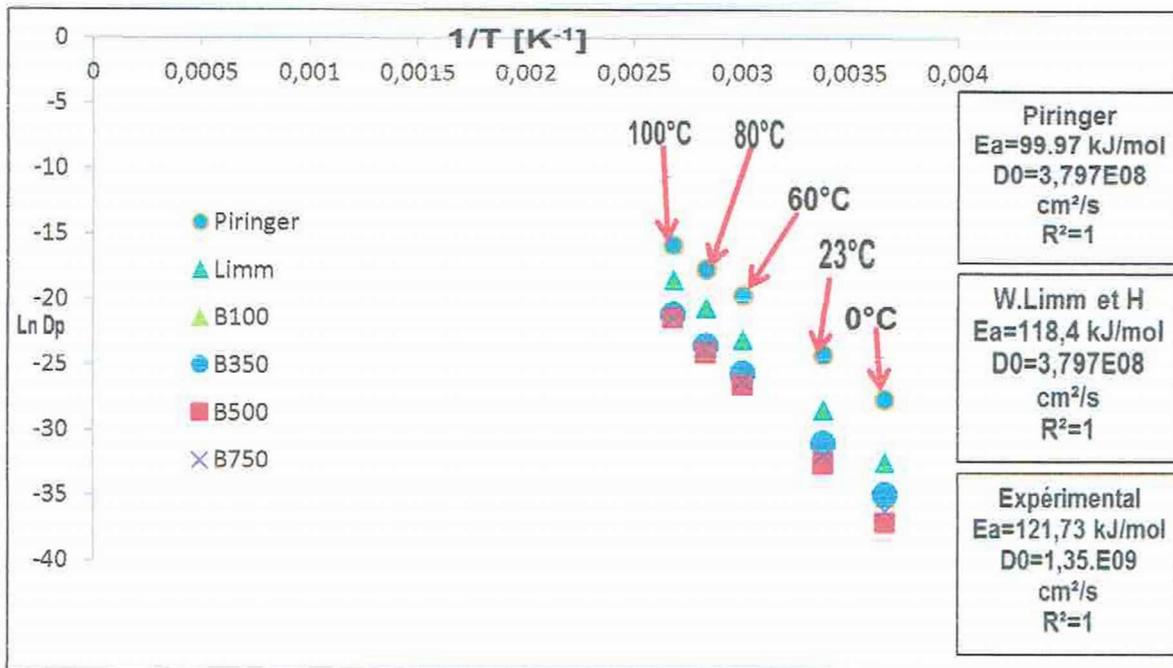


Figure III.16 : Comparaison du modèle type-Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution du coefficient de diffusion de l'irganox 1076 dans la Bentonite avec différentes formulations (B100,B350,B500,B750) aux modèles semiempiriques de Piringer et de Limm.

En comparant nos résultats pratiques aux modèles semi-empiriques (figures III.13; III.14

Chapitre III : ÉTUDE EXPERIMENTALE

III15; III16), on remarque que ces derniers sont applicables dans le cas de notre matériau. En effet la diffusion trouvée dans les quatre formulations est inférieure à celle prédite par ces modèles et aussi la différence enregistrée n'est pas très . En effet, selon la réglementation internationale de la sécurité des aliments en contact avec les emballages plastique, pour qu'un modèle semi empirique soit admis, il est en premier lieu nécessaire que ses valeurs soit voisine des valeurs expérimentales et en second lieu, il faut que la vitesse de diffusion du modèle soit plus élevée que celle obtenue expérimentalement. On dit alors que le modèle surestimation de diffusion.

A partir de ces règlements, nous constatons que pour les quatre formulations (B100, B350, B500 et B750) ces deux conditions sont satisfaites .

Selon la figure III.7 et tableau III.2) nous pouvons affirmer que :

- Le coefficient de diffusion suit un profil type Arrhenius en fonction de la temperature avec des coefficient de determination avoisinant l'unité.
- Le modèle de Piringer surestime la diffusion, cependant un écart relativement important existe entre ses valeurs et celles obtenues expérimentalement. Ainsi par d'exemple, les valeurs de la vitesse de coefficient de diffusion à 80 °C pour les différentes formulations (B100, B350, B500, B750) sont : $D_{pB100} = (3,495 \pm 0,125).E^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$, $D_{pB350} = (6,60 \pm 0,445).E^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$, $D_{pB500} = (3,61 \pm 0,205).E^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ et $D_{pB750} = (5,05 \pm 0,31).E^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ par contre $2,22.E^{-08} \text{ cm}^2/\text{s}$ pour le modèle de Piringer.
- Le modèle de Limm semble être le mieux adapté pour notre système car ses valeurs sont plus proches à nos données expérimentales. En effet, à 80 °C nous avons obtenu des valeurs voisines pour les différentes formulations (B100, B350, B500, B750) sont : $D_{pB100} = 3,495.E^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$, $D_{pB350} = 6,02.E^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$, $D_{pB500} = 3,61.E^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$, $D_{pB750} = 5,05 .E^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ et la vitesse de modèle est $(8,17 E^{-16} \text{ cm}^2/\text{s})$.
- Le modèle isotherme de Helmroth surestime la diffusion (tableau III1) Il nous permet d'atteindre une valeur du coefficient de diffusion à 23°C plus proche de la valeur expérimentale que celle calculée par le modèle de Piringer mais demeure cependant 100 fois plus élevé que les valeurs expérimentales.

Le Tableau (III2). Expose les paramètres cinétiques des modèles semi-empiriques de Piringer et celui de Limm ainsi que ceux obtenus expérimentalement.

Chapitre III : ÉTUDE EXPERIMENTALE

Tableau III-3 : Paramètres cinétiques des modèles semi-empirique et expérimentale

Modèle	Energie d'activation (kJ/mol)	Coefficient hypothétique D_0 (cm ² /s)
B100 (expérimental)	114,80	$5,49.10^7$
B350 (expérimental)	115,816	$1,02.10^7$
B500 (expérimental)	131,73	$1,35.10^9$
B750 (expérimental)	124,575	$1,47.10^8$
Modèle de Piringer	99,97	$3,797.10^5$
Modèle de Limm	118,4	$3,797.10^8$

D'après ce tableau les valeurs de l'énergie d'activations des formulations B100 et B350, avec des valeurs respectives de 114,8 et 115, 82 KJ/mol se situent entre les valeurs calculés par les modèle semi-empiriques de Piringer (worst case) et de Limm (Déterministe) alors que dans les formulations B750 et B500, les energies d'activation s'élève à des valeurs plus élevées respectivement à 124,57Kj/mol et 131,73 KJ/mol contre 99,97 KJ/mol pour le modèle worst case et 118,4 KJ/mol pour le modèle déterministe. Ceci peut être expliqué par le fait que la progression de notre additive dans les formulations B500 et B750 est plus contraignante que dans les formulations B100 et B350 malgré qu'il sont la même teneur en argile (1%) la seule différence étant la température de calcination. Cela signifie que cette dernière a une influence sur le processus de diffusion qui ne peut s'expliquer que par le phénomène d'adsorption qui a été plus important à une température de calcination 500°C et à un degré moindre à 750°C alors qu'à 350°C et 100°C son effet est moins perceptible. Cependant, l'effet majeur demeure l'effet de la température d'exposition. En d'autres termes, bien que le phénomène d'activation de la bentonite agit sur la diffusion particulièrement à 500°C son effet est moins important que celui engendré par l'agitation thermique. Ceci est d'autant plus perceptible avec la comparaison de nos résultats expérimentaux avec des travaux déjà réalisés sur la diffusion dans le PEHD où nos valeurs sont légèrement plus élevées que celles obtenues par les différents auteurs comme cela est perceptible dans la figure ci-dessous.

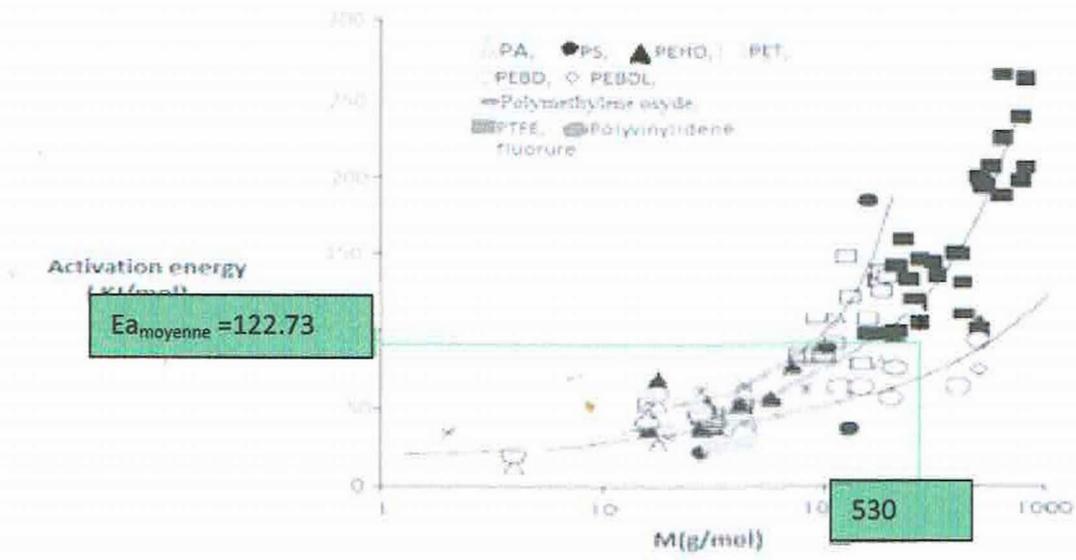


Figure III.16: variation de l'énergie d'activation du PEHD en fonction de la masse molaire du stabilisant [95].

Conclusion générale

Conclusion générale

Notre sujet traite un aspect important de la santé publique, il s'intéresse particulièrement à l'étude de la diffusion d'additifs présents dans les matériaux plastiques. Ces additifs sont censés jouer un rôle important dans l'amélioration des propriétés physico-chimiques des emballages qui présentent dans nombre de situations un caractère toxique ; l'éventuelle diffusion de ces additifs peut causer de graves conséquences tant sur le plan organoleptique que toxicologique ; principalement lorsque ces emballages sont destinés à être en contact direct avec les aliments. La diffusion de ces additifs dans des proportions supérieures aux seuils maximaux autorisés peut malheureusement engendrer de graves conséquences sur la santé humaine comme l'apparition de cancer, une perturbation endocrinienne, de l'hyperactivité, de l'allergie, etc. Le suivi de leur diffusion et sa modélisation devient alors plus que nécessaire.

L'étude que nous avons faite consiste à suivre et à modéliser la diffusion de l'Irganox 1076 au sein d'un nanocomposite PEHD/Bentonite à taux de charge en Bentonite est de 1 % suivant la méthode de Roe, dans différentes températures de (60°C, 80°C et 100°C) pendant une durée de 15 jours.

Les résultats que nous avons obtenus montrent que :

1. Notre additif conserve une mobilité réduite et sa diffusion n'est franchement perceptible après 15 jours que pour les températures 80°C et 100°C. Ceci est dû d'une part à sa masse molaire relativement élevée (530g/mol) et d'autre part à la nature semi-cristalline à taux de cristallinité élevée du PEHD (65%) où les zones cristallines caractérisées par un faible volume libre agissent comme des barrières imperméables au processus de diffusion.
2. La diffusion de l'Irganox 1076 dans le PEHD/Bentonite suit une cinétique diffusionnelle conforme à la 2ème 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.
3. L'incorporation de la Bentonite dans la matrice du PEHD semble avoir un effet relativement freinant le processus de diffusion de notre additif. Nous constatons une faible vitesse de diffusion occasionnée par l'ajout d'une charge de 1%;

Références bibliographique

- [1] **N.H. Stoffers**, Certified Reference Materials for Food Packaging Specific Migration Tests: Development, Validation and Modeling, Doctorate Thesis, Wageningen University, The Netherlands,(2005).
- [2] **A. H. kerkour**, << Etude et modélisation de la migration du CHIMASSORB 2020 d'un film en Polyéthylène Basse Densité >> THESE en Génie des Procédés, option Génie des Matériaux, Université de Jijel (2010)
- [3] **BELLE, P.E.;BAYER..N.LL. MAECKER, R.P. PAPENUS, D.B.,PRIDDY**, *J. Appl . Polyme .Sci.,vol 54, 1605-1612, (1994).*
- [4] **M. Zitouni**, « Optimisation de la polymérisation adiabatique de l'acrylamide basique et comportement », Mémoire de Magister en Chimie Physico-Chimie Organiques Macromoléculaire, Université de Tlemcen, 2010.
- [5] **.Teraoka**, «Polymer Solutions, An introduction to physical properties», Ed. Polytechnic University Brooklyn, New York, 2002.
- [6] **R. Deterre, G. Froyer** ; « Introduction aux matériaux polymères », isbn, 1997.
- [7] **M.Zitouni**, « Optimisation de la polymérisation adiabatique de l'acrylamide basique et comportement », Mémoire de Magister en Chimie Physico-Chimie Organiques Macromoléculaire, Université de Tlemcen, 2010.
- [8] **. Teraoka**, «Polymer Solutions, An introduction to physical properties», Ed. Polytechnic University Brooklyn, New York, 2002.
- [9] Polymère" Microsoft ® Encarta ® 2007. [CD].Microsoft Corporation.
- [10] **D.A. Tomalia, J. M .J. Fréchet**. «Dendrimers and other Dendritic polymers» Wiley, New York, 2001.
- [11] Polymère" Microsoft ® Encarta ® 2007. [CD].Microsoft Corporation.
- [12] **D.A. Tomalia, J. M .J. Fréchet**. « Dendrimers and other Dendritic Polymers»; Wiley, New York, 2001.
- [13] **P.J. Flory**. « Principles of Polymer Chemistry»; Ithaca, NY: Cornell University Press, 1953.
- [14] **Dr Laurent Duranel**, Développement polyoléfines – Europe, Total Petrochemicals, Colloque, «Activités Humaines et Pollutions », Académie de Versailles, 2011.
- [15] **E. Buhleier, W. Wehner, F.Vögtle**, Synthesis 1978, 155

Références bibliographique

- [16] **S. Jouenne**, «option chimie et physicochimie des polymères»; Thèse de Doctorat Université Pierre et Marie Curie France, 2005.
- [17] **N. Bourzama** "Etude de la cinétique de déplacement d'additifs dans les emballages alimentaires" mémoire de magister en génie des polymères université de Bejaia, 2015.
- [18] **P.Y., Pennarun**, Migration from recycled PET bottles. Elaboration and validation of a model usable of fonctionnal barriers, University of Reims Champagne-Ardenne, Reims (France),2001.
- [19] **M. Fontanille, P. Vairon** ; Polymérisation; Techniques de l'ingénieur, Traité plastiques et composites; (A3 040)
- [20] **M. Carrega**, «Materiaux polymeres». 2^{ème} édition ed, Paris: DUNOD, 2007.
- [21] Le polyéthylène, Société Française de Chimie. <http://www.sfc.fr/donnees/mater/pe/cadpe.htm>.
- [22] **Mkacher**, «Vieillissement thermique des gaines PE et PVC de câbles électriques», l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers 2012.
- [23] **M. Nobelen**, « étude du procédé d'homogénéisation de polyéthylènes à distribution bimodale des masses molaires par extrusion en conditions supercritiques » Institut National, polytechnique de Lorraine, 2006.
- [24] **M. Carrega et Coll**, « Matériaux Polymères », 2^e édition, Dunod, Paris, 2007.
- [25] **R. Dossogne**, polyéthylène a haute densité PE-HD, © Techniques de l'ingénieur, traité Matériaux non métalliques.
- [26] « Le polyéthylène », Disponible sur : wikipedia.org/wiki/Polyéthylènehaute densité
- [27] **Kouame Affoueteulaiss Flora**, «Etude de la migration des antioxydants phénoliques dans les boissons en sachet (Abidjan-cote d'ivoire) », thèse, université cheikh anta diop de Dakar juin 2004.
- [28] **J. Verdu**, « Différents types de vieillissement chimique des plastiques. » Techniques de l'ingénieur, AM 3 152, Ed. Afnor technique, 2002.
- [29] **J. Verdu**, « Vieillissement Physique des Plastiques. », Techniques de l'Ingénieur, Ed. Afnor technique, traité Plastiques et Composites, A 3 150, 1990.
- [30] **J. Verdu**, « Vieillissement chimique des plastiques. » Techniques de l'ingénieur, Ed. Afnor technique, AM 3 152, 2002.
- [31] **O. Lau, S.Wong** «Contamination in food from packaging material». *Journal of Chromatography A*, 2000, Vol. 882, 255-270

Références bibliographique

- [32] **L. Carette, R. Defosse**, *Techniques de l'ingénieur*, 1996, Vol. A32
- [33] **E. L. Bradley, V. Boughtflower, T.L. Smith, D.R. Speck, L. Castle**, «Survey of the migration of melamine and formaldehyde from melamine food» contact articles available on the UK market. *Food Additives and Contaminants*, Vol. 22, N°. 6, 597-606
- [34] **A. Reynier, P. Dole, A. Feigenbaum**, «Integrated approach of migration prediction using numerical Modeling associated to experimental determination of key parameters». *Food Additives and Contaminants*, 2002, Vol. 19, Supplement, 42-55
- [35] **S. Wallf, M.J. Wang, E.H. Tan**, «Surface Energy of fillers and its effect on rubber reinforcement», *Materials Science and Engineering*, Vol 30, 1994, pp 45
- [36] **A. Gaboune**, «Utilisation de la technique de compound âge par polymérisation pour la préparation de nano composite de polyéthylène/montmorillonite», thèse, Université Laval, Québec, Canada, 2006.
- [37] **K. Boubekri**, «Propriétés Mécaniques des Nano composites à base de Polypropylène», Thèse de Doctorat, Génie Chimique, Université Laval Québec, 2006.
- [38] **E. Errais**, «Réactivité de surface d'argiles naturelles. Etude de l'absorption de colorants anioniques», université de Strasbourg, mars 2011.
- [39] **S. Bourbigot, E. Devaux, and X.** «Flammability of polyamide6 /clay hybrid nanocomposite textiles, *Polymer Degradation and Stability*», 75(2), pp. 397–402. Flambard 2002
- [40] **G. Derafa**, «Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques», Mémoire de Magister, Génie Chimique, Université Ferhat Abbas- Sétif- 1, 2014.
- [41] **B. Sylvain**, « Développement de formulation polyoléfines/silicates lamellaires : contrôle de la nano structuration par la gestion des interactions physico-chimiques et le procédés de mise en œuvre dans le fondu », Thèse de Doctorat, INSA Lyon, France, 2004.
- [42] **N.T.T. Van**, « Elaboration de mousse nano composites polystyrène/silicates lamellaire en milieu supercritique », Thèse de Doctorat, INSA Lyon, France, 2007.
- [43] **J.P. Linssen, J.L. Janssens, J.C. Reitsma, J.P. Roozen**, «Sensory Analysis of Polystyrene Packaging Material Taint in Cocoa Powder for Drinks and Chocolate Flakes, *Food Additives and Contaminants* 8, 1-7, 1991.

Références bibliographique

- [44] **O. Piringer, M. Rütter**, «Sensory Problems caused by Food and Packaging Interactions In "Plastic Packaging Materials for Food. Barrier Function, Mass Transport, Quality Assurance and Legislation». O.G. Piringer & A.L. Baner (Eds), Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
- [45] **C. Wessling, T. Nielsen, A. Leufven, M. Jagerstad**, «Retention of tocopherol in Low Density Polyethylene (LDPE) and Polypropylene (PP) in Contact with Foodstuffs and Food Simulating liquids». *Journal of the Science of Food and Agriculture* 79, 1999, 1635-1641.
- [46] **Y. Mwang, M.J. Chen, W. Chen**, «Antimicrobial Food Packaging Materials from Poly (ethylene)co-methacrylic acid». *Food Science and Technology* 32, 1999, 191-195.
- [47] **J. A. Brydson**, "Plastics materials", 6th edition. Butterworth Heinemann, oxford 1995.
- [48] **I. Severin, A. M. Riquet, et M. C. Chagnon**, «Évaluation et gestion des risques- Matériaux d'emballage à contact alimentaire». *Cahiers de Nutrition et de Diététique* 46(2), 59- 66, 2011.
- [49] **M. Reyne** «Technologie des plastiques » Paris, hermes ,1998
- [50] **P. Y. PENNARUN**, Migration from recycled PET bottles. Elaboration and validation of a model usable of fonctionnal barriers, University of Reims Champagne-Ardenne, Reims (France), 2001.
- [51] **G. SCOTT**, Migration and loss of antioxidants from polyethylene Food Additives & Contaminants 5(Supl. 1), 421-432, (1988).
- [52] **AFSSA**, 2006. Evaluation sanitaire des matériaux en poly(éthylène téréphtalate) recyclésutilisés en tant que matériaux au contact des denrées alimentaires et de l'eau de boisson.
- [53] **M. HEDENQVIST, et U. W. GEDDE**, Diffusion of small-molecule penetrants in semicrystalline polymers. *Progress in Polymer Science* 21, 299-333, (1996).
- [54] **W. LIMM, et H. C. HOLLIFIELD**, Modelling of additive diffusion in polyolefins. *Food Additives & Contaminants: Part A: Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment* vol 13(8), 949-967, (1996).
- [55] Commission Européenne, «Aide d'Etat S A. 37131(2013/N)-France», Bruxelles,le, C1858 final, 2014.
- [56] **W.Limm, et H. C.Hollifield**, «Modelling of additive diffusion in polyolefins. *Food Additives & Contaminants: Part A: Chemistry, Analysis,Control, Exposure & Risk Assessment*13(8),949-967,1996
- [57] **M.Hedenqvist, et U.W.Gedde**, «Diffusion of small-molecule penetrants in semicrystalline polymers». *Progress in Polymer Science* 21, 299-333, 1996.

Références bibliographique

- [58] **T. V. Naylor**, « Permeation properties. In Comprehensive Polymers Science », pp. 643 668: Pergamon Press , 1989.
- [59] **D. Cava, J. M. Lagaron, A. Lopez-Rubio and al**, « On the applicability of FT-IR spectroscopy to test aroma transport properties in polymer films », *Polymer Testing* 23
- [58] **B.Flaconnèche, J.Martin, M.H.Klopper**, « Permeability, Diffusion and Solubility of Gases in Polyethylene, Polyamide 11 and Poly(vinylidene fluoride) », *Oil & Gas Science and Technology* 56, 261-278, 2001.551-557, 2004.
- [59] **F.Madi**, «Étude et Quantification de la diffusion du CHIMASSOB 81 dans le polyéthylène basse densité» mémoire de master université de Bejaia 2014.
- [60] **S.S.Ray and M.Okamoto** «Polymer/layered silicate nanocomposites :a review from preparation to processing». *Progress in polymer science*, vol. 28, n°11:p.1539-1641, 2003.
- [61] **J. Verdu**, « Vieillissement chimique des plastiques. » *Techniques de l'ingénieur*, Ed. Afnor technique, AM 3 152, 2002
- [62] **Van Willige, R.W.G, D.Schoolmeester, Van Ooij, A., Linssen, J.& Voragen, A. G.J.** «influence of stroge time and temperature on absorpction of flavor compounds from solutions by plastics packaging materials. *Journal of food science* 67, 2023-2031, 2002.
- [63] **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. In "Plastic Packaging Materials for Food. Barrier Function, Mass transport, Quality Assurance and Legislation". O.G. Piringer & A.L. Baner (Eds), Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
- [64] **Siddaramaiah, P.Mallu**, «Sorption and Diffusion of Aldehydes and Ketones Through Castor Oil-Based Interpenetrating Polymer Networks of PU–PS. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, Vol. 67, 2047–2055
- [65] **H.Safa**, «l'étude de la pénétration des composants de produits emballés dans des thermoplastiques, influence de la structure chimique des produits sorbés et des milieux en contact». Thèse de Doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, 04 Juillet 1997.
- [66] **L.Safa**«Evaluation of Model Compounds- Polypropylene Film Interactions by Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FTIR) Method». *Packaging Technology and Science*, 2008, Vol. 21, 149–157
- [67] **Aminabhavi, T.M, Phayde, H.T.S.** «Molecular transport characteristics of Santoprene thermoplastic rubber in the presence of aliphatic alkanes over the temperature interval of 25 to 70°C. *European Polymer Journal*, 1995, Vol. 36, N°. 5, 1023-1033

Références bibliographique

- [68] **S.Al-Malaika, M.D.Goonetilleka, G.Scott.** «Migration of 4-substituted 2- hydroxy benzophenones in low density polyethylene: part I – Diffusion characteristics». *Polymer Degradation and stability*, 1991, 32, 231-247.
- [69] **S. M.Mohney, R.J.Hernández, J. R.Giacin, B.R.Harte, J.Miltz,** «Permeability and solubility of d-limonene vapor in cereal package liners». *Journal of Food Science*, 1988, Vol. 53, 253-257
- [70] **G.D.Sadler, R.J.Braddock,** «Oxygen permeability of low density polyethylene a function of limonene absorption: An approach to modeling flavor scalping». *Journal of Food Science*, 1990, Vol. 5, 587-588
- [71] **Z.N.Charara, J.W.Williams, R.H.Schmidt, M.R.Marshall,** «Orange flavor absorption into various polymeric packaging materials». *Journal of Food Science*, 1992, Vol.57,963-966
- [72] **S.N. Dhoot, B.D. Freeman, M.E. Stewart, A.J.Hill,** «Sorption and Transport of Linear Alkane Hydrocarbons in Biaxially Oriented Polyethylene Terephthalate». *Journal of Polymer Science: Part B : Polymer Physics*, 2001, Vol. 39, 1160–1172
- [73] **I.J. Chiang, C.C. Chau, S. Lee,** «The Mass Transport of Ethyl Acetate in Syndiotactic Polystyrene». *Syndiotactic Polymer Engineering and Science*, 2002, Vol. 42, N°. 4, 724-732.
- [74] **M. Patzlaff, A.Wittebrock, K.H.Reichert,** «Sorption Studies of Propylene in Polypropylene. Diffusivity in Polymer Particles Formed by Different Polymerization Processes». *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, Vol. 100, 2642–2648
- [75] **F. Johansson,** «packages for food - materials, concepts and interactions, literature review. SIK - The Swedish Institute for Food and Biotechnology», Göteborg, 1993, 118p
- [76] **J.A. Wesselingh, R.Krishna,** «*Mass transfer in multicomponent mixtures*», Delft, Netherlands: University Press, 2000, 329 p.
- [77] **A.Escobal, C.Iriondo, I.Katimed,** Organic solvents adsorbed in polymeric films used in food packaging: Determination by head-space gas chromatography». *Polymer Testing*, 1999, Vol. 18, 249-255
- [78] **P. Hernández-Muñoz, R.Catalá, R.J.Hernández, Gavara, R.** «Food Aroma Mass Transport in Metallocene Ethylene-Based Copolymers for Packaging Applications». *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1998, Vol. 46, 5238-5243.
- [79] **J.Y. Moisan,** des additifs du polyéthylène – II: Influence de l'orientation. *European Polymer Journal*, 1980b, Vol. 16, 997-1002

Références bibliographique

- [80] **D.K.Arora,A.P.Hansen,M.S.Armagost**,«Sorption of flavor compounds by low-density polyethylene film Compounds by low-density polyethylene film».». *Journal of Food Science*, 1991, Vol. 56, 1421-1423
- [81] **C. Berlinet, V.Ducruet, J.M.Brillouet, M.Reynes, P.Brat**,«Evolution of aroma compounds from orange juice stored in polyethylene terephthalate (PET) ». *Food Additives and Contaminants*, 2005, Vol. 22, N°2, 185-195
- [82] **J. Verdu**, «Traité des matières plastiques : Vieillissement chimique», *Techniques de l'ingénieur*, 1990a, A3150
- [83] **H.H. Kausch**, «The effect of Degradation and Stabilization on the Mechanical Properties of Polymers Using Polypropylene Blends as the Main Example. *Macromolecular*». *Symposia*, 2005, Vol. 225, 165-178
- [84] **C.G. Vom Bruck, K.Figge, F. B.Rudolph**, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1981, Vol. 58, N°. 8, 811
- [85] **S. A. Jabarin, W. J.Kollen**, «Polyolefin Properties for Rigid Food Packaging.polymer Engineering and Science ,1988, Vol. 28, N°18, 1156-1161
- [86] **A. Boudet**, Les Spolymères, leurs structures et leurs propriétés, Dr en Sciences Physiques», Thérapeute psycho-corporel, Enseignant Cet article est un résumé de mon livre: *Voyage au coeur de la matière plastique*, CNRS Éditions, 2003.
- [87] European Plastic Converters, www.packplast.org
- [88] Chambre Syndicale de l'Emballage en Matière Plastique, www.packplast.org
- [89] **P.Amarelis**, « Nanocomposites polyméthacrylate de méthyle - silicates lamellaires », thèse doctorat,Université Paris 6, France, 2005.
- [90] **M.N.Andres Perez**, « Etude Calorimétrique et Diélectrique de Nanocomposites Silicones » thèse doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, France, 2008
- [91] **A.Gaboune**, « Utilisation de la technique de compoundage par polymérisation pour la préparation de nanocomposite de polyéthylène/montmorillonite», thèse, Université Laval, Québec, Canada, 2006.
- [92] **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. In "Plastic Packaging Materials for Food. Barrier Function, Mass transport, Quality Assurance and Legislation". O.G. Piringer & A.L. Baner (Eds), Wiley-VCH, Weinheim, 2000.

Références bibliographique

[93] **K. Hinrichs O. Piringer**, «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, Brussels, 2002.

[94] **M. Reyne** «Technologie des plastiques » Paris, hermes ,1998

[95] **M. Minet J.**, « Synthèse et caractérisation de silicates de calcium hydratés hybrides », Université Paris XI, Orsay, France, 2003.

[96] **A. Illaïk**, «Synthèse et caractérisation de nanocomposites polymères / hydroxydes doubles lamellaires (HDL) ». Material chemistry. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, French “NNT : 2008CLF21858”, 2008.

[97] <https://www.economie.gouv.fr/dgccrf/Fiche-generale-relative-a-la-reglementation-des-ma>

[98] **M. Alexandre et P. Dubois**, «Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials». Materials Science and Engineering: R: Reports, 28 (1-2): p. 1-63, 2000