

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'ETUDE

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

Option Génie des procédés des matériaux

Thème

**INVESTIGATION DE LA DIFFUSION DE L'IRGANOX
1035 DANS LE COMPOSITE POLYETHYLENE HAUTE
DENSITE (Sabic M80064)/Cloisite 15 A**

Réalisé par:

- ❖ M^{lle}. ACHACHE Hayet
- ❖ M^{lle}. AKHELAK Nassima

Membres de jury :

Mme N. ROUBA	Maître de conférences, Université A. Mira Bejaia	Présidente
Mme D. AMIMEUR	Maître de conférences, Université A. Mira Bejaia	Examinatrice
Mr A. KERKOUR	Professeur, Université A. Mira Bejaia	Promoteur
Mme A. MOULOUD	Doctorante, Université A. Mira Bejaia	Co-promotrice

Année Universitaire 2020/2021

Remerciements

Au terme de notre travail, nous tenons à remercier vivement monsieur A.Hakim KERKOUR et mademoiselle Aicha MOULOUD pour leur soutien déterminé, leurs conseils et leurs orientations tout au long des étapes de ce travail.

Nos remerciements s'adressent également aux membres du jury pour nous avoir fait l'honneur d'examiner notre travail.

Ainsi nos familles, proches et amis pour leur contribution, leur soutien et encouragements afin de réaliser ce mémoire.

Merci à toutes et à tous.

Dédicace

Je dédie ce mémoire à

Mes très chers parents qui m'ont toujours soutenu et encourager et qui ont toujours cru en moi, à mon cher frère Hamza et ma sœur Fatima ainsi que son mari Yassine

A mon neveu Aksel

A ma tante Akila

A mes copines Lynda, Aldja, Hanane, Siham, Lamia, Syham et Sabrina

A mes très chers amis Hmimi et Nadjim

A toute ma famille et à tous ceux qui par un mot, m'ont donné la force et la volonté de continuer

A mon binôme Hayet

Nassima

Dédicaces

A mes très chers parents, source de vie, d'amour et d'affection

A mes chers frères, sœurs et leurs enfants, source de joie et de bonheur

A toute ma famille, source d'espoir et de motivation

A tous mes amis

A Nassima mon binôme

A vous chers lecteurs

Hayet

SOMMAIRE

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale..... 1

Chapitre I : Les polymères : Vieillessement et Stabilisation Application au Polyéthylène Haute Densité

I.1 Généralités.....	4
I.1.1 Définition.....	4
I.1.2 Synthèse de polymères.....	4
I.2 Polyéthylène.....	4
I.2.1 Classification et préparation des polyéthylènes.....	4
I.2.2 Caractéristiques des PE.....	5
I.3 Le polyéthylène haute densité (PEHD).....	6
I.3.1 Histoire de PEHD.....	6
I.3.2 Les propriétés de PEHD.....	7
I.3.3 Avantages et inconvénients du PEHD.....	8
I.3.3.1 Avantages.....	8
I.3.3.2 Inconvénients.....	8
I.3.4 Mise en œuvre et applications du PEHD.....	8
I.4 Vieillessement des polymères.....	9
I.5 Stabilisation des polymères.....	12
I.5.1 Les stabilisants UV (Absorbants UV).....	13
I.5.2 Les antioxydants.....	13
I.6 Les nanocomposites.....	14
I.6.1 Définition.....	14
I.6.2 Classification des nanocomposites suivant la matrice.....	15
I.6.3 Classification suivant les différents types de renfort ou charges.....	16

I.7 Nanocomposites polymère/argile.....	17
I.8 Les argiles.....	17
I.8.1 Définition.....	17
I.8.2 Structure cristallographique de l’argile lamellaire.....	18
I.8.3 Morphologie des nanocomposites.....	18
I.8.4 Modifications de l’argile.....	20
.9 Propriétés des nanocomposites polymère/argile.....	20
I.9.1 Propriétés thermiques.....	20

**Chapitre II : Les polymères dans les emballages alimentaires : Description,
Toxicité, Modélisation et Techniques d’Analyse**

II.1 Introduction.....	22
II.2 L’emballage alimentaire	23
II.2.1 La position des matières plastiques dans le secteur de l’emballage alimentaire.....	24
II.2.2 Les additifs des matières plastiques	25
II.2.3 Les conséquences de la migration des additifs	27
II.3 Interactions emballage/aliment.....	27
II.3.1 La sorption	28
II.3.2 La migration	28
II.3.3 La perméation.....	29
II.4 Fondement sur la migration polymères/aliments	29
II.4.1 Migration à partir d’un polymère	29
II.4.2 Coefficient de partage à l’interface polymère / aliment	30
II.4.3 La dispersion de la molécule diffusante	30
II.5 Les facteurs influençant la migration	30
II.5.1 La nature des constituants du polymère.....	31
II.5.1.1 Poids molaire	31
II.5.1.2 Polarité et hydrophobicité	32
II.5.2 La nature et l’état du polymère	33
II.5.2.1 Température de transition vitreuse (Tg) et volume libre.....	33
II.5.3 La cristallinité du polymère dans l’emballage	33
II.5.4 Le milieu au contact	34

II.5.5 La température	34
II.6 Le coefficient de diffusion	35
II.6.1 Approche worst-case	35
II.6.2 Approche déterministe	37
II.7 Rappels théoriques de la diffusion solide-solide dans une plaque semi-infinie.....	38
II.8 Spectroscopie d'absorption dans l'UV-visible	39
II.8.1 Domaine spectral	39
II.8.2 Principe	40

Chapitre III : Etude expérimentale

III.1 Présentation des matériaux utilisés.....	41
III.1.1 Le polyéthylène haute densité	41
III.1.2 La Cloisite 15A	41
III.1.3 L'Irganox 1035	42
III.2 Procédures expérimentales	44
III.2.1 Elaboration des mélanges dans une extrudeuse bi-vis.....	44
III.2.2 Préparation des films	45
III.2.3 Protocoles opératoires de l'étude de diffusion du stabilisant Irganox 1035	45
III.3 Techniques de caractérisation.....	46
III.3.1 Spectroscopie UV-visible.....	46
III.4 Résultats et discussions	47
III.4.1 Courbe d'étalonnage	47
III.4.2 Etude de la diffusion	48
III.4.2.1 Effet de la température	49
III.4.2.1.1 Modélisation de la diffusion aux différentes conditions expérimentales.....	52
III.4.2.2 Effet de la nanocharge (Cloisite 15A)	57
III.4.2.3 Effet du temps	61
Conclusion générale.....	63
Références bibliographiques.....	65

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 schéma de pénétration d'un solvant dans un polymère.....	10
Figure I.2 photo ox induite par impuretés chromophores.....	12
Figure I.3 Définition morphologique de nanocomposites : (1) composite à renforts de dimension inférieure ou égale au nanomètre. (2) Matériaux résultant de mélanges multiphasiques, avec une répartition en tailles caractéristiques, voisines de la centaine de nanomètres, voire inférieur.....	15
Figure I.4 Géométrie des différents types de renforts.....	17
Figure I.5 Eléments structuraux de bases des argiles lamellaires.....	18
Figure I.6 Structure d'un nanocomposite intercalé.....	19
Figure I.7 Structure d'un nanocomposite exfolié.....	19
Figure I.8 Image schématique d'une réaction d'échange cationique.....	20
Figure I.9 Modèle proposé pour le chemin tortueux de diffusion en zigzag dans un nanocomposite polymère-argile exfolié lorsqu'il est utilisé en tant que barrière contre les gaz.....	21
Figure II.1 Secteurs consommateurs de plastique en France, 2017.....	23
Figure II.2 Répartition des quantités de plastiques livrées par secteurs, 2004.....	24
Figure II.3 Part, en quantités, des différents plastiques de base, 2004.....	25
Figure II.4 Transferts de matières emballage/aliment.....	28
Figure II.5 Schématisation de la diffusion unidirectionnelle d'un additif mis en sandwich dans une plaque (ou films) semi-infinie.....	39
Figure II.6 Principe de fonctionnement de la spectroscopie UV-visible.....	40
Figure III.1 Structure de l'ion modifiant de la Cloisite 15A.....	42
Figure III.2 Structure chimique de l'irganox 1035.....	43
Figure III.3 La cellule de diffusion.....	46
Figure III.4 Evolution de la bande spécifique de l'irganox 1035, localisée à 282 nm, dans les films PEHD stabilisés de 0 mg/kg à 10000mg/kg, analysé par UV.....	47
Figure III.5 Courbe d'étalonnage de l'irganox 1035 dans le PEHD pour des concentrations allant de 0% à 1% massique obtenue par UV.....	48
Figure III.6 Courbe d'étalonnage de l'irganox 1035 dans PEHD/C15A à 3%, pour des concentrations allant de 0% à 1% massique obtenue par UV.....	48
Figure III.7 Quantification et modélisation de la diffusion de l'irganox 1035 dans le PEHD pour un temps de; (a) 25 jours à T= 60°C, (b) 13 jours à T= 80°C, (c) 3 jours à	

LISTE DES FIGURES

T= 100°C.....	50
Figure III.8 Comparaison du modèle type Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution du coefficient de diffusion de l'irganox 1035 dans le PEHD, aux modèles semi-empiriques de Piringer et de Limm.....	54
Figure III.9 : variation de l'énergie d'activation du PEHD en fonction de la masse moléculaire dustabilisant.....	56
Figure III.10 Quantification et modélisation de la diffusion de l'irganox 1035 pour un temps de 1 jour à 100°C, dans les films nanocomposites PEHD/Cloisite 15A à différents taux de charge. (a) PEHD/Cloisite 15A (0%), (b) PEHD/Cloisite 15A (3%).....	58
Figure III.11 Evolution du modèle type Arrhenius du coefficient de diffusion de l'irganox 1035 dans le PEHD/cloisite 15A à différents taux de charge (0% et 3%).....	60
Figure III.12 Quantification et modélisation de la diffusion de l'irganox 1035 dans les films nanocomposites PEHD/cloisite 15A à 3% massique en C15A. Pour une durée de temps de : (a) t=4 heures, (b) t= 1 jour, (c) t= 3 jours.....	63

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : classification de PEHD.....	5
Tableau I.2 : caractéristiques des différentes catégories des polyéthylènes.....	6
Tableau I.3 : Propriétés mécaniques du PEHD.....	7
Tableau I.4 : Nom, fonction chimique, masse moléculaire (M) et température de fusion (Tf) de quelques antioxydants commerciaux du PE. La lettre (R) désigne un segment aliphatique.....	14
Tableau II.1 Principaux types d'additifs utilisés pour stabiliser les matériaux plastiques.....	26
Tableau II.2 : Catégories des migrants potentiels emballage/aliment classifiées selon leur poids molaire.....	32
Tableau II.3 : Valeurs des paramètres du modèle "worst-case" pour différents polymères.....	36
Tableau II.4 : Valeurs des paramètres du modèle de Limm et Hollifield pour les polyoléfines.....	38
Tableau III.1 : Caractéristiques de la Cloisite 15A.....	42
Tableau III.2 : Notation des différentes formulations préparées.....	45
Tableau III.3 : Évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température.....	53
Tableau III.4 : Paramètres cinétiques des modèles semi-empirique et expérimentale.....	55
Tableau III.5 : Évolution du coefficient de diffusion de l'irganox 1035 dans les films nanocomposites pour les différents taux de charge (0% et 3%).....	59
Tableau III.6 : Paramètres cinétiques des modèles semi-empiriques et Expérimentales.....	61
Tableau III.7 : Valeurs expérimentales des coefficients de diffusion à 100°C pour les différentes formulations pour les temps (4 heures, 1 jour et 3 jours).....	62

LISTE DES ABREVIATIONS

Å	Angström
Abs	Absorbance
ABS	Acrylonitrile-butadiène-styrène
BASF	BadischeAnilin- & Soda-Fabrik
BHT	Butylatedhydroxytoluène
BTP	Bâtiments et travaux publique
C, Conc	Concentration du composé diffusant
CEC	Capacité d'échange cationique
CE50	Concentration efficace médiane
CL50	Concentration létale
C15A	Cloisite 15A
DL50	Dose létale médiane
DLTDP	Dilaurylthiodipropionate
DSTDP	Distearylthiodipropionate
DRX	Diffraction des Rayons X
Ea	Énergie d'activation de diffusion
Ep	Énergie d'activation apparente pour le processus de perméation
Erfx	Fonction d'erreur
EVA	Ethylène-Acétate de Vinyle
EVOH	Ethylène-Alcool vinylique
F	Formulation
HALS	Hindered Amine Light Stabiliser
HIPS	High impact polystyrene
IF	Indice de fluidité
ISO	Organisation international de normalisation
LMG	Limites de migration globale
LMS	Limites de migration spécifique
M	Masse molaire
Mb	Myoglobine
MMC	Métal-matrix composite

LISTE DES ABREVIATIONS

NOEC	Dose sans effet observable
OCDE	Organisation de coopération de développement économiques
PA	Polyamides
PBT	Polybutylène téréphtalate
PE	Polyéthylène
PEBD	Polyéthylène base densité
PEHD	Polyéthylène haut densité
PEMD	Polyéthylène moyenne densité
PEN	Polyéthylènnenaphtate
PET	Polyéthylène téréphtalique
PETBD	Polyéthylène très basse densité
PF	Phénol-formaldéhyde
PM	Poids molaire
PP	Polypropylène
PS	Polystyrène
PT	Polythiophène
PVC	Polychlorure de vinyle
PVDC	Poly(chlorure de vinylidène)
RMSE	Racine de l'erreur quadratique moyenne
SABIC	Saoudi Basic Industries Corporation
SB	Styrène-Butadiène
SiO₂	Dioxyde de silicium (Silice)
T	Température
t	Temps de diffusion
T_f	Température de fusion
T_g	Température transition vitreuse
UV	Ultraviolets
UV-VIS	Ultraviolet-visible
α', K'	paramètres d'ajustement
β	Rayonnement
Δh_{cond}	Enthalpie molaire de condensation
Δh_{mix}	Enthalpie du mélange
ΔH_s	Enthalpie de sorption

LISTE DES ABREVIATIONS

ϵ	Constante diélectrique (Polarité)
λ	Longueur d'onde des rayons X
ρ	Masse volumique
ρ_a	Masse volumique amorphe de polymère
ρ_c	Masse volumique cristalline de polymère

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les polymères, appelés communément « matières plastiques », sont indissociables de notre environnement et de notre vie pratique. Ils se sont imposés dans tous les domaines de nos activités : des objets les plus banals jusqu'à des applications techniques sophistiquées, en passant par leur utilisation dans les produits d'hygiène ou alimentaires [1].

Le plus souvent synthétiques, quelquefois naturels, ils doivent cet essor à leur large gamme de caractéristiques, durs, mous ou élastiques, transparents ou opaques, isolants et quelquefois conducteurs, plus ou moins résistants aux conditions agressives de leur usage, toujours légers. C'est la nature particulière de leurs molécules en forme de chaîne, ainsi que la variété des modes d'assemblage qu'elles adoptent, qui est à l'origine de cette diversité. Toutefois, les matériaux polymères présentent plusieurs inconvénients. Ils sont moins résistants à la chaleur et à la lumière, plus perméables à l'eau et la migration de petites molécules, en particulier les monomères et les additifs, vers les aliments et l'environnement, peut se produire en particulier par des phénomènes de diffusion [1].

Les propriétés mécaniques et physico-chimiques des polymères permettent de développer des contenants performants qui répondent mieux aux besoins des industriels et des consommateurs. Ce qui implique donc l'étude des phénomènes de transferts de masse susceptibles de se produire entre le produit alimentaire et son emballage [2].

Les polyoléfinés représentent, en volume, environ les deux tiers de la production mondiale de polymères thermoplastiques. Cette famille est composée des différents types de polypropylènes et polyéthylènes. Parmi ces derniers, on retrouve le polyéthylène haute densité (PEHD) qui est un matériau largement répandu dans le monde [3].

Depuis sa découverte dans les années 1960, le PEHD a su s'imposer dans de nombreuses applications particulièrement dans les emballages alimentaires, du fait de ses propriétés intrinsèques sans cesse améliorées par le développement de nouveaux procédés de fabrications. Aujourd'hui, lorsqu'on achète une bouteille de lait, un sac plastique réutilisable, un flacon de shampoing ou encore un bidon de lessive, il y a de grandes chances qu'ils soient fabriqués en polyéthylène haute densité [3].

La synthèse d'un polymère peut se faire de différentes manières : polymérisation anionique, cationique, radicalaire, en émulsion.... Le point commun à ces synthèses est souvent la présence d'agents amorceurs de réaction et/ou de catalyseurs, qui sont ajoutés pour augmenter la vitesse de polymérisation. Malheureusement, les polymères « purs » sont fragiles, et ils peuvent subir, sous l'action de diverses sources (chaleur, humidité, lumière...) des dégradations qui se traduisent par une modification de leur structure chimique, et entraînent une altération des propriétés physiques. Ils ne peuvent donc pas être utilisés tels quels. Lors de leur élaboration, les fabricants ajoutent diverses substances qui modifient et renforcent leurs propriétés pour lutter contre le processus de vieillissement [4] :

- Des antioxydants, permettant aux polymères de ne pas réagir en présence de l'oxygène de l'air ;
- Stabilisants UV : qui, après réaction chimique, peuvent se lier aux chaînes de polymères pour former des ponts inter-moléculaires. Ces agents permettent la formation d'un réseau macromoléculaire, qui confère au matériau une meilleure stabilité mécanique et thermique ;
- D'autres additifs peuvent aussi être ajoutés, comme des plastifiants, des colorants..., en fonction des propriétés recherchées [4].

Par conséquent, l'incorporation de ces additifs de faible masse molaire présentent des risques d'interaction avec les aliments contenant les emballages, en libérant dans ceux-ci une partie de leurs additifs ou auxiliaires de fabrications [5]. En effet, certains additifs sont cancérigènes, mutagènes et reprotoxiques, d'autres engendrent des risques de toxicité s'ils dépassent la Limite Spécifique de Migration (SML), (dans notre cas $SML=2,4\text{ppm}$) [6].

Ce mémoire de projet de fin d'étude concerne l'effet d'une nanocharge, de la température et du temps sur la diffusion d'un antioxydant primaire dans une matrice à base d'un polyéthylène haute densité de 0% et 3% de charge, d'indice de fluidité spécifiquement élevé ($IF=8\text{ g}/10\text{min}$).

Pour atteindre cet objectif, le mémoire est divisé en une partie théorique et une partie pratique.

La partie théorique englobe la recherche bibliographique qui est divisée en deux chapitres :

- Le premier chapitre intitulé : « les polymères : vieillissement, stabilisation et renforcement : application au polyéthylène haute densité ».
- Le deuxième chapitre intitulé : « les polymères dans les emballages alimentaires : description, toxicité et modélisation ».

La seconde partie est consacrée à l'étude expérimentale dans laquelle nous allons décrire principalement les matériaux utilisés (PEHD, Irganox1035 et Cloisite (15A), les modes opératoires suivis, les résultats expérimentaux obtenus ainsi que les résultats de la modélisation employée.

Pour finaliser ce travail, nous allons résumer l'essentiel de cette étude dans une conclusion générale.

CHAPITRE I. LES POLYMERES
VIEILLISSEMENT, STABILISATION ET
RENFORCEMENT : APPLICATION AU
POLYETHYLENE HAUTE DENSITE

CHAPITRE I : LES POLYMERES

VIEILLISSEMENT, STABILISATION ET RENFORCEMENT : APPLICATION AU POLYETHELENE HAUTE DENSITE.

I.1 Généralités :

Les polymères sont devenus l'élément essentiel d'un nombre très important d'objets de la vie courante, dans lesquels ils ont souvent remplacé les substances naturelles. Ils sont présents dans de nombreux domaines industriels.

I.1.1 Définition :

Le terme polymère désigne une famille de matériaux. D'un point de vue chimique, les polymères sont des macromolécules, c'est-à-dire de longues chaînes de groupes chimiques appelés monomères reliés entre elles par des liaisons covalentes [7].

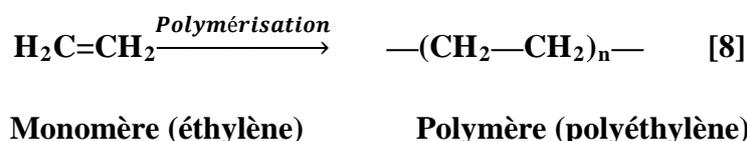
I.1.2 Synthèse de polymères :

Lors de la synthèse d'un polymère, les chaînes peuvent adopter une conformation régulière et ordonnée ou un arrangement aléatoire et plus chaotique. La première forme est appelée phase cristalline. Les chaînes sont alors orientées dans la même direction et avec un espacement régulier dans les trois directions de l'espace de telle sorte qu'une maille cristalline périodique peut être définie. A l'inverse, on appelle phase amorphe les zones ayant une répartition plus aléatoire, en forme pelote, où les chaînes voisines sont enchevêtrées les unes dans les autres. Dans un polymère, les deux phases sont généralement présentes simultanément [7].

I.2 Polyéthylène :

I.2.1 Classification et préparation des polyéthylènes :

Le PE est le thermoplastique de grande diffusion le plus consommé à travers le monde. On l'obtient par polymérisation de l'éthylène $\text{CH}_2=\text{CH}_2$:



Le domaine de température et de pression choisi pour effectuer la polymérisation aura une influence directe sur la structure du polymère et, par la suite sur ses propriétés. Le procédé « haute pression » conduit à des PE fortement ramifiés, peu cristallin que l'on appelle polyéthylène basse densité (PEBD). Le procédé « basse pression », basé sur l'utilisation des catalyseurs (oxyde de chrome, Ziegler-Natta et métallocène), permet l'obtention de PE de chaînes très longues, peu ramifiées et facilement cristallisables appelés polyéthylènes haute densité (PEHD). Des variantes de ces procédés permettent d'élaborer différents grades de PE dont la structure est parfaitement contrôlée, aux chaînes plus ou moins longues, plus ou moins linéaires.

La structure moléculaire des PE est un facteur déterminant pour leurs propriétés; par exemple, plus le poids molaire moyen des chaînes est élevé, plus les interactions et les enchevêtrements entre chaînes sont nombreux, ce qui diminue la mobilité de ces chaînes, en particulier à l'état fondu. Le polymère est alors plus visqueux. Par conséquent, l'indice de fluidité est un indicateur de la structure des chaînes macromoléculaires [8].

On répartit souvent les (PE) d'après leurs masses volumiques (à 23°C) qui définissent de grandes catégories :

Tableau I.1 : Classification de PEHD [8].

Catégories PE	densité	cristallinité
PEHD	0,94-0,97	60%-80%
PEMD	0,93-0,945	40%-60%
PEBD	0,915-0,935	<40%

I.2.2 Caractéristiques des PE :

Le polyéthylène haute densité (PEHD) représente une structure dense et une forte cristallinité, alors que le polyéthylène basse densité (PEBD) possède des branchements importants pouvant avoir des ramifications. En revanche, le PEBD est moins ordonné et possède une plus basse cristallinité que le PEHD. Ce qui confère à ce dernier de bonnes propriétés mécaniques tel que le module de Young E ou de cisaillement G, c'est la raison pour laquelle il est utilisé principalement pour la fabrication des produits rigides (tubes, flacons...etc.). Quant au PEBD, a des applications plus restreintes, comme des produits souples (films, sachets...etc.).

Le polyéthylène moyenne densité (PEMD) est caractérisé par des ramifications plus courtes et en moins grand nombre que le PEBD, et possède généralement une densité comprise entre celle du PEHD et PEBD.

Le taux de cristallinité (X_c) exprimé en fraction massique est déterminé à partir de l'équation suivante :

$$X_c = 100 \frac{\left(\frac{1}{\rho_a} - \frac{1}{\rho}\right)}{\left(\frac{1}{\rho_a} - \frac{1}{\rho_c}\right)} \quad \text{(I.1) [9].}$$

ρ : Masse volumique (g/cm^3) du PE analysé et mesuré dans des conditions standards de température (23°C) et pression atmosphérique.

a et **c** : Masse volumique d'un PE entièrement amorphe ou cristallin respectivement.[9]

Tableau I.2 : Caractéristiques des différentes catégories des polyéthylènes [9].

Type de polyéthylène	Masse volumique (g/cm^3)	Température de fusion ($^\circ\text{C}$)	Température de transition vitreuse ($^\circ\text{C}$)	Module de Young en traction (MPa)
PEHD	0,945-0,970	130-138	-120	800-1300
PEMD	0,930-0,945	125-130	-	350-800
PEBD	0,915-0,935	95-117	-133 à -103	120-135

I.3 Le polyéthylène haute densité (PEHD):

Un polymère thermoplastique de grande diffusion, le polyéthylène fait partie de la famille des polyoléfines, au même titre que les polyéthylènes basse ou moyenne densité et le polypropylène [10].

I.3.1 Histoire de PEHD :

Le polyéthylène haut densité est obtenu par des procédés de polymérisation de l'éthylène à basse pression, seul ou avec des cosmonomies. 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 superactifs 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 [10].

I.3.2 Les propriétés de PEHD :

Le PEHD est solide, opaque en forte épaisseur et transparent en film. Il est résistant à l'humidité et à la plupart des produits chimiques (sauf ceux ayant un contenu aromatique et une teneur en chlore). Le PEHD peut être soumis à des températures pouvant atteindre 120°C, ce qui permet de l'utiliser comme emballage stérilisable par vapeur [11]. Quelques propriétés importantes de PEHD sont rassemblées dans le Tableau suivant :

Tableau I.3 : Propriétés mécaniques du PEHD [12] :

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	%	20-1000
Modèle d'élasticité (traction)	Mpa	800-1300
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.3.3 Avantages et inconvénients du PEHD :

I.3.3.1 Avantages :

- Mise en œuvre aisée.
- Excellentes propriétés d'isolation électrique.
- Résistance aux chocs.
- Grande inertie chimique.
- Qualité alimentaire
- Perte du caractère perméable des PE que ce soit à l'eau, mais aussi à l'air et aux hydrocarbures [13].

I.3.3.2 Inconvénients :

- Sensibilité aux UV en présence d'oxygène.
- Sensibilité à la fissure sous contrainte.
- Mauvaise tenue à la chaleur.
- Collage important [13].

I.3.4 Mise en œuvre et applications du PEHD :

Le polyéthylène haute densité adopte les techniques de mise en œuvre, lesquelles sont décrites dans le présent traité :

❖ Injection :

On peut distinguer :

- L'injection simple ;
- L'injection bimatière produisant des pièces dont la peau donne l'aspect et les caractéristiques, et le cœur est fait de matière allégée ou recyclée ;
- La co-injection de gaz dans le PEHD.

Cette technique est utilisée dans la production des articles de manutention, articles ménagères et bouchons (bouchons bi vis) [14].

❖ **Extrusion-soufflage :**

Cette technique permet d'obtenir, en grandes séries, à coût intéressant, les corps creux les plus divers dont le volume peut aller de quelques millilitres (flacons pharmaceutiques) à plusieurs mètres cubes (réservoirs à mazout, fosses septiques) [14].

❖ **Extrusion en continu (Extrusion de tubes) :**

Il s'agit d'une des applications les plus techniques du polyéthylène haute densité. On distingue les applications « pression » pour la distribution du gaz, l'adduction d'eau potable, l'irrigation, les applications industrielles et les applications sans pression pour le gainage de câbles, l'évacuation, etc.

Pour la fabrication de films, le polyéthylène haute densité, utilisé seul ou en mélange avec d'autres polyéthylènes, est mis en œuvre sur les machines d'extrusion-gonflage [14].

❖ **Moulage par rotation :**

Le rotomoulage est particulièrement bien adapté à la production de pièces creuses, ouvertes ou fermées, de grand volume, ou bien de pièces plus petites mais dont les séries ne peuvent justifier l'investissement d'un moule d'extrusion-soufflage. Les applications sont assez nombreuses dans les domaines les plus variés : fosses septiques, cuves à engrais, conteneurs à produits chimiques, poubelles, bateaux, articles de signalisation routière (par exemple délinéateurs), réservoirs à carburants, etc[14].

❖ **Enduction :**

Pour l'enduction de tissus divers, cols de chemise par exemple, on utilise des poudres issues du broyage de polyéthylène haute densité. Les produits utilisés ont en général une fluidité élevée [14].

I.4 Vieillissement des polymères :

Une particularité importante des polymères doit être gardée présente à l'esprit quand on étudie leur dégradation. Ces matériaux sont utilisés la plupart du temps dans un état thermodynamiquement instable. En effet, tous les articles manufacturés en matériaux polymères l'ont été par des procédés de mise en forme au cours desquels une grande concentration de contraintes thermiques et/ou mécaniques a été générée à l'intérieur du matériau. L'accumulation des contraintes est due à la vitesse de refroidissement souvent très

élevée dictée par la nécessité de la productivité industrielle. Cet état thermodynamiquement instable va évoluer d'autant plus rapidement que le matériau sera exposé à des agressions multiples générées par des conditions d'usage [15]. Les principaux agents de dégradation auxquels les polymères sont exposés sont la lumière, la température, l'oxygène et l'eau. On distingue deux types de vieillissement, qui sont :

a) Le vieillissement physique :

Le vieillissement physique d'un polymère n'altère pas sa composition chimique. Cette notion recouvre l'ensemble des modifications lentes qui touchent la structure physique du matériau et qui pourrait se traduire par une variation dimensionnelle ou juste une réorganisation interne des chaînes polymères. Une augmentation de la cristallinité, une relaxation de contraintes thermiques ou mécaniques, un gonflement par absorption de petites molécules (eau, N₂, hydrocarbures...), une migration d'additifs... sont autant de phénomènes que subissent les polymères en cours de vieillissement sans que leur chimie n'en soit affectée [16].

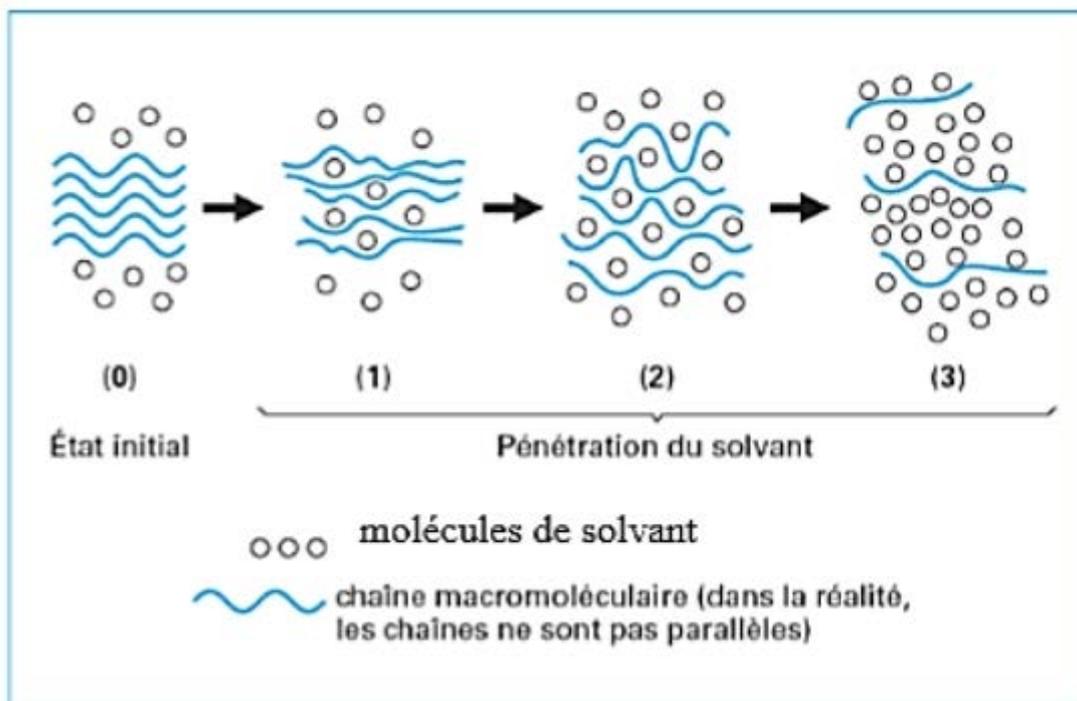


Figure I.1 schéma de pénétration d'un solvant dans un polymère [16].

b) Vieillissement chimique :

Le vieillissement chimique touche à la constitution chimique du polymère. Ce dernier peut soit réagir avec des petites molécules présentes dans son environnement telles que l'eau (hydrolyse) ou l'oxygène (oxydation) ou bien subir des coupures de chaînes et des recombinaisons en absence de petites molécules (photolyse, radiolyse, thermolyse...). Lors de ces processus chimiques, de nombreux sous-produits peuvent se former dont des composés volatils qui, à leur tour, peuvent réagir avec le polymère (auto-oxydation) ou quitter la matrice et se retrouver dans l'environnement. Dans la majorité des cas de vieillissement, plusieurs de ces facteurs interviennent de façon synergique. C'est ainsi que dans les conditions d'usage les plus courantes (vieillissement naturel), l'eau, le dioxygène, la lumière et la chaleur sont impliqués de façon concourante dans la dégradation de polymères. On parle alors de vieillissement hydrolytique, de photo-oxydation et de thermo-oxydation [17].

- **Photo-oxydation et thermo-oxydation :**

En condition de vieillissement environnemental, le vieillissement des matériaux polymères s'accompagne d'une modification de leurs fonctions chimiques, propriétés structurelles ainsi que fonctionnelles. Dans le cas d'un vieillissement sous lumière UV (rayonnement compris entre 295 et 400 nm) et en milieu oxydant (dioxygène ou air) le matériau peut être soumis à des phénomènes de photo-oxydation et se dégrader via des mécanismes radicalaires en chaîne. Pour que ces mécanismes aient lieu, il faut impérativement que le matériau polymère absorbe une partie du rayonnement UV (entre 295 et 400nm) [17]. Dans le cas contraire, c'est la présence d'impuretés chromophores (ou autres défauts) absorbant ce rayonnement UV qui amorceront les réactions radicalaires en chaîne et conduiront à la dégradation du matériau, comme schématisé sur la figure :

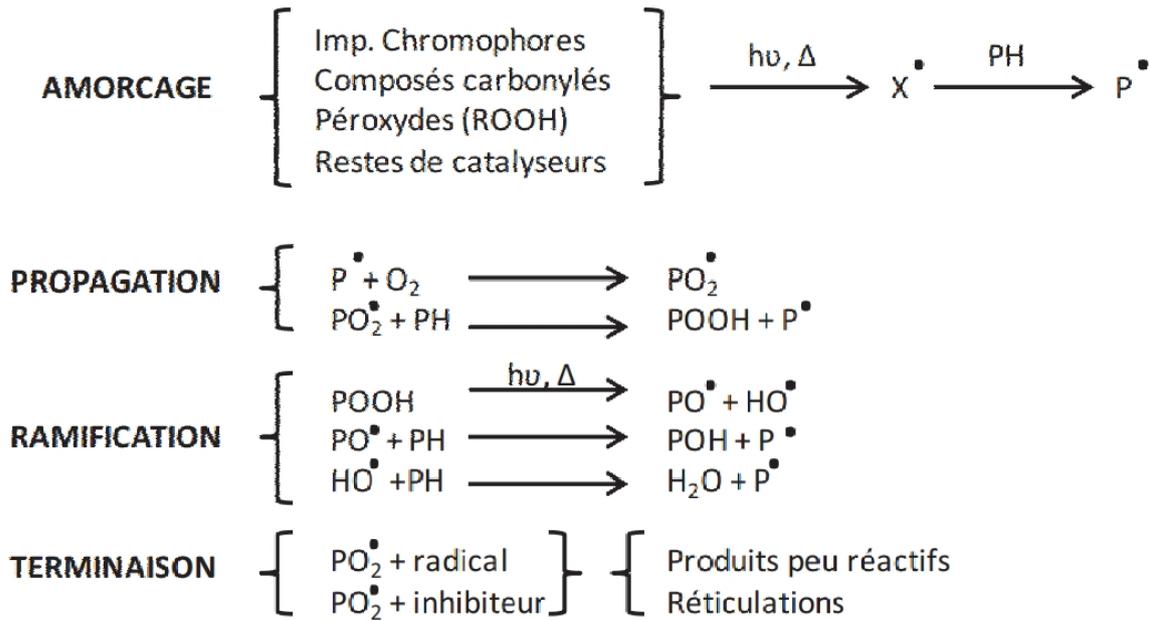
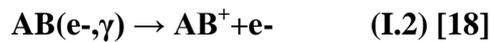


Figure I.2 photo ox induite par impuretés chromophores [18].

Le mécanisme présenté est valable pour la photo et thermo-oxydation. Il implique comme photo ou thermo-produits primaires les hydroperoxydes (POOH). Ces derniers, facilement décomposables thermiquement ou photochimiquement, vont conduire à la formation de photoproduits ou thermoproduits stables. Ces derniers seront responsables de la propagation des mécanismes de dégradations radicalaires en chaînes.

• **La radiooxydation :**

Les phénomènes d'ionisation chimique des molécules sont déclenchés par les rayonnements β et γ . Dans le cas des rayonnements β l'ionisation est issue de diffusion inélastique, pour les rayonnements γ ceux-ci sont dus à l'effet Compton. Ces processus génèrent au sein de la molécule irradiée la formation de cation ainsi que la formation d'électrons. Il s'agit là de la radiolyse primaire [18]:



I.5 Stabilisation des polymères :

Les stabilisants concèdent la conservation des propriétés physico-chimiques des polymères au cours du temps en réagissant à la place du polymère. Ils se confrontent au

vieillissement, c'est-à-dire excluent ou retardent le processus responsable des altérations de la structure pendant la mise en œuvre ou lors de l'utilisation des matériaux.

On distingue deux principaux types de stabilisants du PE :

I.5.1 Les stabilisants UV (Absorbants UV) :

Les stabilisants pour polymères sont utilisés seuls ou en combinaison pour empêcher l'oxydation, la fission en chaîne, les recombinaisons incontrôlées et les réactions de réticulations causées par la photo-oxydation des polymères. Les polymères deviennent altérés par l'impact direct ou indirect de la chaleur ou de la lumière ultraviolette. Les absorbeurs d'UV dissipent l'énergie lumineuse absorbée des rayons UV sous forme de chaleur par transfert intramoléculaire réversible de protons. Cela réduit l'absorption des rayons UV par la matrice polymère et réduit donc le taux d'altération [19].

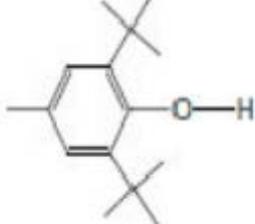
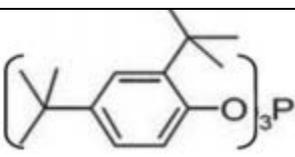
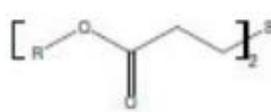
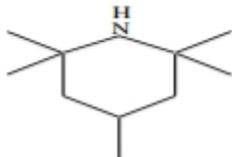
I.5.2 Les antioxydants :

La stabilisation du polyéthylène peut être effectuée par une grande variété d'antioxydants. Ces derniers sont souvent classés selon leur mécanisme d'action ou selon leur température de fonctionnement :

- On appelle les antioxydants agissant à haute température des 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 assurent 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 opérants à température ambiante en présence d'un rayonnement lumineux (par exemple sous rayonnement UV). Il s'agit principalement des amines encombrées plus couramment appelés HALS (Hindered Amine Light Stabiliser) [20].

Le nom, la fonction chimique et les propriétés physiques de quelques antioxydants commerciaux du PE sont rapportés au (**Tableau I- 4**). Les antioxydants sont peu solubles dans les matrices polymères. C'est pourquoi, dans le PE, leur pourcentage n'excède guère 1,0% massique [21].

Tableau I-4 : Nom, fonction chimique, masse moléculaire (M) et température de fusion (T_f) de quelques antioxydants commerciaux du PE. La lettre (R) désigne un segment aliphatique [21].

Antioxydants				
Famille	Fonction chimique	Nom commercial	M (g/mol)	T_f (°C)
Phénols encombrés		BHT Irganox	220	70
		Irganox 1076	531	50
		Irganox 1081	358	85
		Irganox 1010	1177	115
		Irganox 1035	643	63-78
Phosphites organiques		Irgafos 168	646	182
Composés organosoufres		DLTDP (R=C ₁₂ H ₂₅)	514	42
		DSTDP (R=C ₁₈ H ₃₇)	683	65
Amines encombrés (HALS)		Tinuvin	315	140
		Chimassorb 944	2000 à 3000	11- 135
		Chimassorb 81	326	48

I.6 Les Nanocomposites :

I.6.1 Définition :

Le terme nanocomposite est défini de nombreuses manières. Cependant, une caractéristique reste : la taille nanométrique du ou des renfort(s) (**Figure I.3**) dans la matrice (1) ou des domaines multiphasiques qui constituent le composite (2).

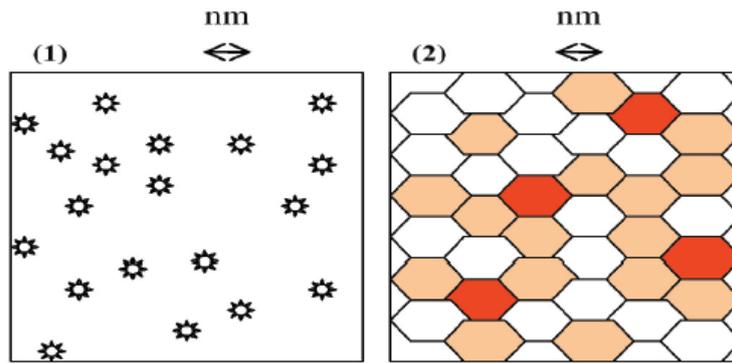


Figure I- 3: Définition morphologique de nanocomposites : (1) composite à renforts de dimension inférieure ou égale au nanomètre. (2) Matériaux résultant de mélanges multiphasiques, avec une répartition en tailles caractéristiques, voisines de la centaine de nanomètres, voir inférieure [22].

I.6.2 Classification des nanocomposites suivant la matrice :

Classiquement les nanocomposites sont classés suivant la nature de la matrice et l'ordre croissant de la température d'utilisation.

a. Composites à matrice polymère :

Ils sont sûrement les plus développés du fait de l'importance commerciale de ces derniers et de la maîtrise (coût et savoir-faire) de nombreux processus de fabrication. Les matériaux composites à matrices organique ne peuvent pas être utilisés que dans un domaine de températures ne dépassant pas 200 à 300 °C [22].

b. Composites à matrice métallique :

Un domaine de température allant, jusqu'à 600 °C dont certains procédés de fabrication, s'inspire de la métallurgie des poudres. Les particules de seconde phase peuvent être des oxydes, borures, carbures, nitrures.

Les composites à matrice métallique encore appelés MMCs pour *métal-matrix composite* se sont développés grâce à la facilité et à la maîtrise des procédés de fabrication ainsi qu'à leur faible coût [22].

c. Composites à matrice céramique :

Pour des applications à plus haute température (1000°C) comme les oxydes, les carbures ou les nitrures. L'utilisation des céramiques est limitée notamment par leur ténacité à la rupture, leur résistance à la fatigue et aux chocs thermiques [22].

I.6.3 Classifications suivant les différents types de renfort ou charges :

Les renforts ont au moins une de leurs dimensions morphologiques inférieure à 100 nm et peuvent être classés en fonction de leur géométrie (**Figure I.4**).

1. Les nanoparticules :

Les premières nanoparticules ont été utilisées il y a plus de cent ans. Les améliorations et nouvelles méthodes visent à obtenir un meilleur contrôle de la taille, de la morphologie et des propriétés de surface [23].

2. Les nanotubes et nanofibres :

Ils ont un diamètre inférieur à 100 nm et un rapport longueur/diamètre d'au moins 100. Une avancée plus récente est venue des nanotubes de carbone avec leurs exceptionnelles propriétés mécaniques et électriques. Ils peuvent être utilisés avec une grande variété de matrices polymères (polyamides, polyester, polycarbonate, polystyrène,...). La dispersion des nanotubes dans le polymère [23].

3. Plaques/lamelles/feuilles :

Ce sont des matériaux constitués de couches d'épaisseur de l'ordre du nanomètre et avec un rapport de forme, dans les deux autres dimensions, d'au moins 25. Parmi ces types de matériaux, les argiles sont peut-être les plus connues, elles sont naturelles donc faciles à extraire. Leur structure a été étudiée et déterminée il y a de nombreuses années [23].

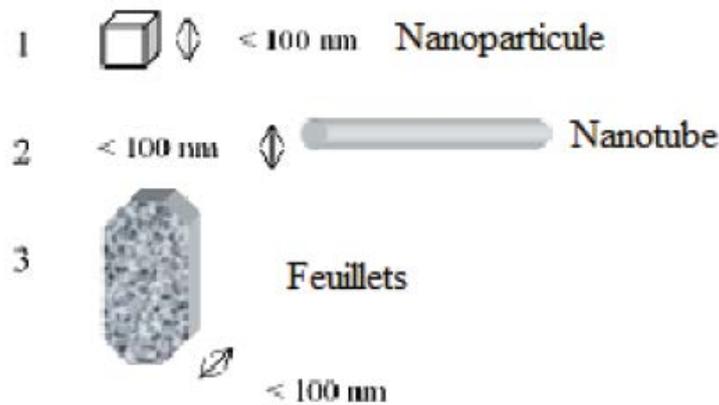


Figure 1.4 Géométrie des différents types de renforts [23].

I.7 Nanocomposites polymère/argile :

L'utilisation des nanocharges a permis de mettre en évidence que l'effet de 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 [24].

I.8 Les argiles :

I.8.1 Définition :

L'argile est une roche plastique, imperméable, façonnable et résistante quand elle est imbibée d'eau. Elle est d'origine sédimentaire ou volcanique. Les argiles constituent un groupe d'aluminosilicates hydratés formés par l'altération de roches feldspathiques comme le granite. Le degré de pureté des argiles varie dans les plus larges limites, depuis l'aluminium pratiquement pur jusqu'aux marnes argileuses et à la terre glaise en passant par les argiles riches en oxydes de silicium SiO_2 , en oxyde de calcium et en alcalins [25].

I.8.2 Structure cristallographique de l'argile lamellaire

La structure des argiles a été étudiée et déterminée il y a de nombreuses années. Chaque feuillet de cette argile est composé d'une couche octaédrique d'alumine ou de magnésium encadrée par deux couches tétraédriques externes de silice, de telle manière que la couche octaédrique ait en commun avec la couche tétraédrique ses atomes d'oxygène [26].

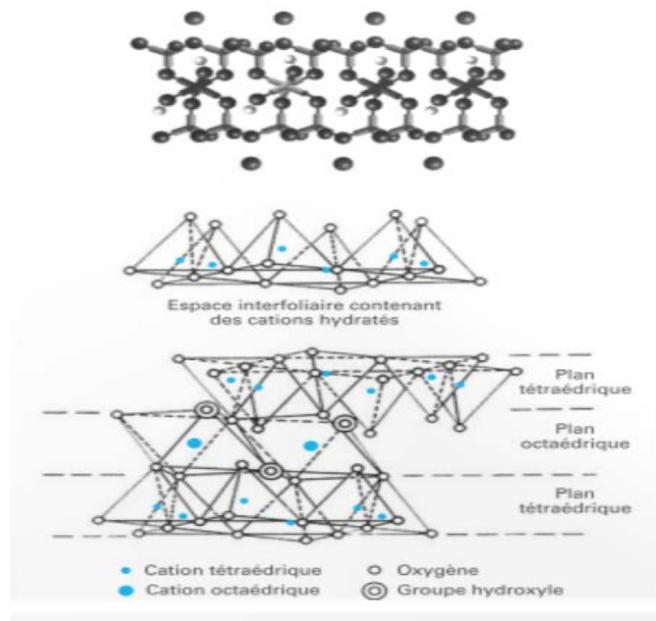


Figure I-5. : Eléments structuraux de bases des argiles lamellaires [27].

I.8.3 Morphologie des nanaocomposites :

Suivant la méthode utilisée pour la préparation des nanocomposites à base de Polymère-argile, il est possible d'obtenir principalement deux types de composites différents :

A. Les nanocomposites intercalés :

Dans ce cas, l'argile est dispersée sous forme d'empilements de plaquettes plus ou moins interconnectées appelés tactoïdes. Les chaînes de polymère pénètrent entre les feuillets d'argile provoquant une extension de l'espace interfoliaire. Une structure multicouche ordonnée est obtenue avec une alternance entre les couches de polymère et les couches inorganiques. L'intercalation induit une séparation des plaquettes de moins de 20–30Å [28]. **Figure I.6**

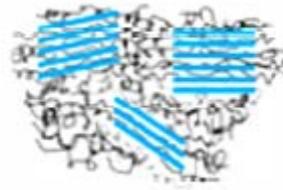


Figure I.6 Structure d'un nanocomposite intercalé [28].

B. Les nanocomposites exfoliés ou ramifiés :

Dans ce type de nanocomposite, les feuillets d'argile sont bien séparés entre eux et uniformément dispersés dans la matrice polymère. Dans ce cas, le polymère sépare les couches d'argile de plus de 80–100 Å. C'est la structure la plus intéressante car elle permet d'avoir une interaction maximale entre les feuillets d'argile et la matrice polymère ; la quasi-totalité de la surface d'interfaces est concernée [29]. **Figure I.7**

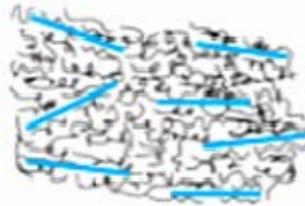


Figure I.7 Structure d'un nanocomposite exfolié [29].

L'exfoliation est particulièrement intéressante car elle maximise l'interaction entre le polymère et l'argile rendant toute la surface des couches disponibles pour le polymère. Cela conduit à un changement important dans les propriétés mécaniques et physiques, raison pour laquelle les systèmes exfoliés sont préférés aux systèmes intercalés. La dispersion complète des nanocouches d'argile dans un polymère optimise le nombre d'éléments de renforcement disponibles pour l'application de forces externes et pour les déflexions de fissures. La combinaison de la grande surface spécifique de l'argile et la matrice de polymère permet de faciliter le transfert des contraintes à la phase de renforcement, ce qui induit l'amélioration des propriétés mécaniques [30].

I.8.4 Modifications de l'argile :

Les silicates, dans leur état naturel, sont hydrophiles et ne sont miscibles qu'avec des polymères hydrophiles tels que le poly (oxyde d'éthylène), le poly (vinylalcool). Afin de les rendre miscibles avec d'autres polymères organophiles et améliorer leur compatibilité et de la même manière permettre l'intercalation des chaînes de polymère à l'intérieur des galeries de l'argile, il est nécessaire de procéder à une réaction d'échange des contre ions compensateurs alcalins (Na^+ , Li^+ , K^+ ...) par des tensioactifs organiques cationiques et ce en s'appuyant sur la capacité d'échange cationique (CEC) des argiles. L'échange de ces cations va avoir pour conséquence l'augmentation de la distance séparant les feuillets, facilitant ainsi la pénétration des macromolécules. De plus, la présence des cations organiques crée une « phase organique » entre les feuillets et rend donc l'argile et la matrice polymère compatibles (**Figure I.8**) [31].

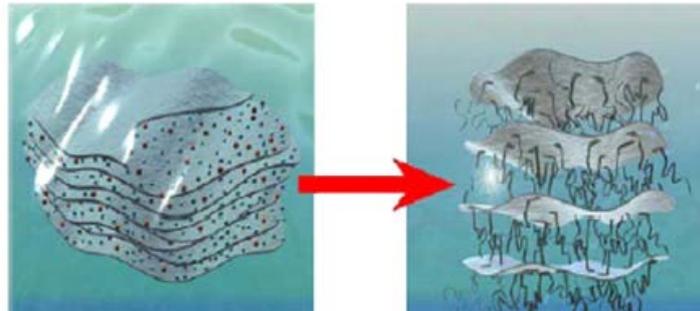


Figure. I-8 Image schématique d'une réaction d'échange cationique [32].

I.9 Propriétés des nanocomposites polymères/argiles :

I.9.1 Propriétés thermiques :

Les principales améliorations recherchées par l'incorporation de charges inorganiques, telles que les argiles ou les oxydes, à des polymères sont la stabilité thermique et la tenue au feu.

La stabilité thermique est généralement évaluée par analyse thermogravimétrique (ATG) sous atmosphère inerte ou oxydante. De manière générale, la température de dégradation des polymères est augmentée après l'incorporation de silicates lamellaires exfoliés, ce qui valorise ces polymères et permet leur utilisation à de plus hautes températures [33].

I.9.2 Propriétés barrière :

L'incorporation de charges inorganiques aux polymères est apparue prometteuse en matière de propriétés barrières aux gaz et aux fluides.

Les premières études montrant l'intérêt de réaliser des nanocomposites afin d'augmenter les propriétés barrières ont été réalisées par Yano et al [34]. L'introduction de quelques pourcent en poids de nanocharges lamellaires dans une matrice polyamide a diminué fortement la perméabilité à l'oxygène, à l'hydrogène et la vapeur d'eau.

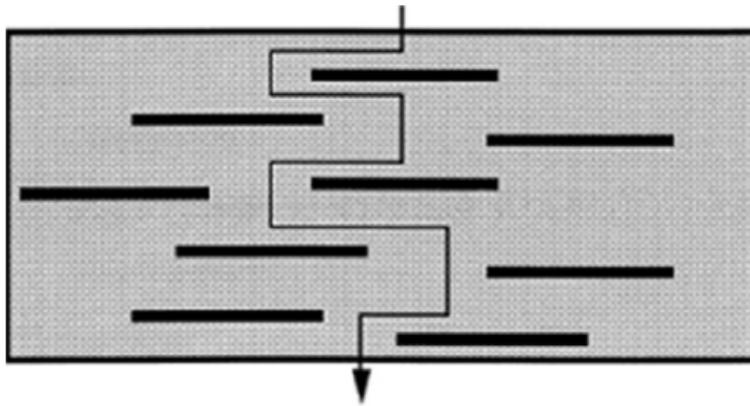


Figure I.9 Modèle proposé pour le chemin tortueux de diffusion en zigzag dans un nanocomposite polymère-argile exfolié lorsqu'il est utilisé en tant que barrière contre les gaz [34].

***CHAPITRE II. LES POLYMERES DANS LES
EMBALLAGES ALIMENTAIRES : DESCRIPTION,
TOXICITE ET MODELISATION.***

.

CHAPITRE II : LES POLYMERES DANS LES EMBALLAGES ALIMENTAIRES : DESCRIPTION, TOXICITE ET MODELISATION

II.1.Introduction :

Depuis longtemps, l'homme a utilisé les récipients de peau, de feuilles, les paniers en bois, la poterie. La première bouteille en verre est apparue il y a environ 2000 ans, les emballages en papier ont vu le jour il y a deux siècles, les boîtes en fer blanc sont apparues il y a environ 150 ans et le plastique environ 70 ans. Avec les développements scientifiques et les avancées technologiques récentes notamment en matière de conservation des aliments, l'industrie des emballages alimentaires n'a cessé de se développer pour d'une part, suivre ces développements, et d'autre part, répondre aux exigences croissantes du consommateur.

Les emballages plastiques constituent une bonne part des emballages utilisés dans le domaine agroalimentaire. L'aspect pratique de l'emballage en plastique joue un rôle très important pour le consommateur des produits de grande consommation. Les produits qui ont leur approbation ont par exemple un bec verseur permettant une réutilisation facile et pratique ; ils offrent par conséquent un autre service au consommateur.

L'industrie des matières plastiques offre des emballages alimentaires légers, résistants et polyvalents (flexible ou rigide, opaque ou translucide, résistant à la congélation et aux micro-ondes). Les propriétés anti-éclats permettent de réduire les risques de coupure et les pertes de produits [2]. Comme ils sont recyclables ou incinérables, ce qui permet d'éviter leur amas dans les décharges publiques.

Avec 4,8 millions de tonnes de plastique utilisé chaque année, la France, par exemple, est l'un des principaux consommateurs de cette matière en Europe. Ramené au nombre d'habitants, cela représente plus de 70kg de plastique par français par an.

Le principale responsable de cette forte consommation est bien identifié : en France, l'emballage représente le premier secteur utilisateur de matières plastique et draine 45% du plastique consommé, une proportion encore plus forte que la moyenne européenne (où 40% du plastique est utilisé pour l'emballage). Léger et bon marché, le plastique s'est ainsi imposé au fil du temps comme le matériau privilégié pour emballer nos produits. Aujourd'hui en France, 58% des unités d'emballages ménager mis en marché sont en plastique. Ils

représentent annuellement 100 milliards d'unités, soit 1,2 millions de tonnes de plastique par an, rien que pour les emballages ménagers (hors emballage industriels et commerciaux) [35].

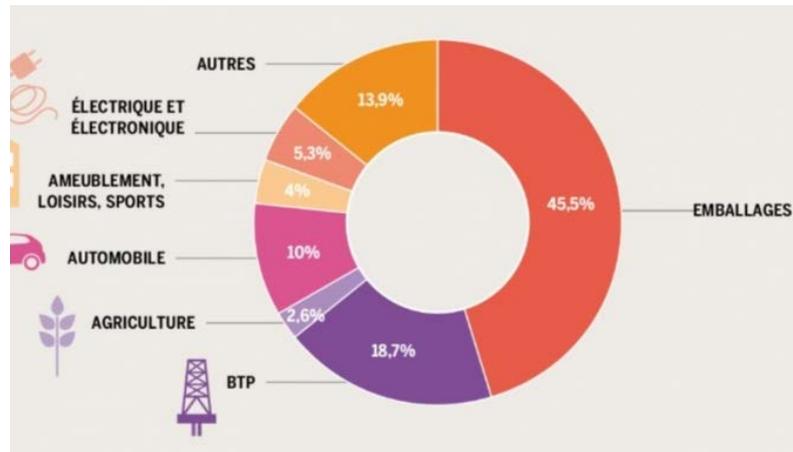


Figure II.1 Secteurs consommateurs de plastique en France, 2017 [35]

La sauvegarde de la santé publique et la sécurité alimentaire réside dans la bonne adéquation entre la conservation de produit et la non toxicité de l'emballage qui doit garantir la qualité et la sécurité d'emploi.

II.2 L'emballage alimentaire :

L'emballage alimentaire est défini comme tout objet constitué de matériaux de toute nature, destiné à contenir et à protéger des marchandises données allant des matières premières aux produits finis, à permettre leur manutention et leur acheminement du producteur au consommateur ou à l'utilisateur, et à assurer leur présentation [36].

On reconnaît plusieurs altérations des produits alimentaires :

- Actions physiques (gel, écrasement au cours de la récolte ou du transport, flétrissement par déshydrations...).
- Détériorations chimiques (brunissement, rancissement par oxydation, rassissement du pain et des pattes).
- Altérations dues à l'évolution naturelle des aliments (ramollissement exagéré des fruits, brunissement...).
- Altérations d'origine microbienne [37].

L'emballage va concourir à la conservation du produit en entretenant sa qualité sanitaire et organoleptique le plus long possible en retardant ou excluant les effets des mécanismes d'altérations physico-chimiques ou microbiennes.

Dans le but d'anticiper la dégradation de la qualité de l'aliment, le choix des emballages doit être approprié afin de prévenir toute prise ou perte d'eau des aliments sensibles à l'eau, éluder l'amplification de microorganismes ou également borner les réactions physico-chimiques, comme pour autant, réduire la modification du profil aromatiques de ces aliments et leur convenabilité.

II.2.1 La position des matières plastiques dans le secteur de l'emballage alimentaire :

Dans le domaine de l'emballage alimentaire, les matériaux plastiques ont pris ces dernières années, une partie de plus en plus importante dans le marché. Le secteur de l'emballage représente en quantité 30% de l'utilisation de matières plastiques [38], **figure II.2.**

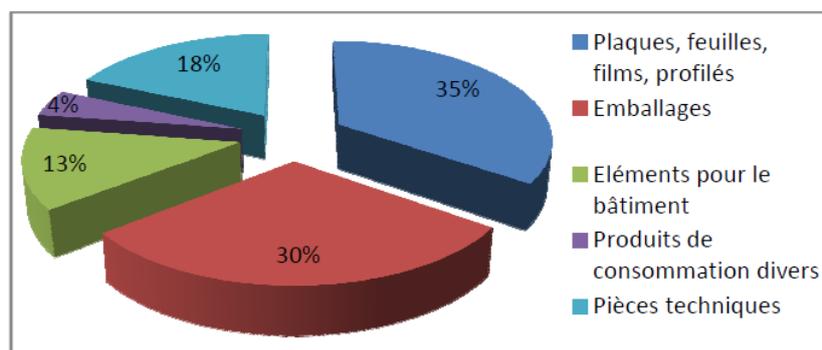


Figure II.2 Répartition des quantités de plastiques livrées par secteurs, 2004 [38].

Les principaux polymères utilisés dans ce domaine sont [39] :

- Polyéthylène (PE)
- Polythiophène (PT)
- PET
- Ethylène-Acétate de vinyle (EVA)
- Ethylène-alcool vinylique (EVOH)
- Polyamides (PA)
- Polychlorure de vinyle (PVC)
- Poly(chlorure de vinylidène) (PVdC)
- Polystyrène (PS)

- Styrène-butadiène (SB)
- Acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS)

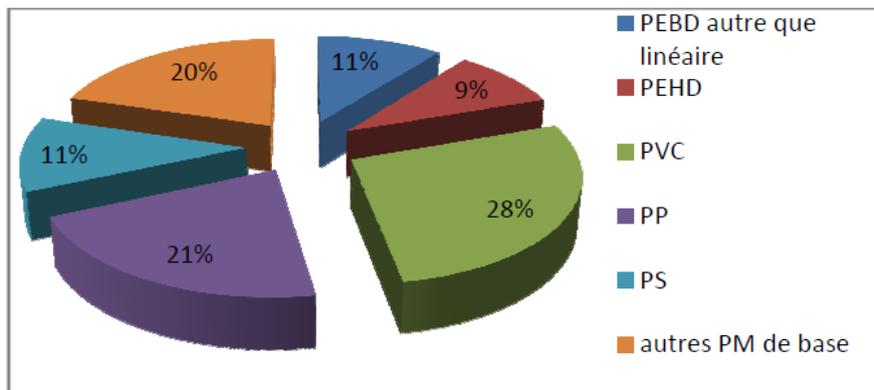


Figure II.3 Part, en quantités, des différents plastiques de base, 2004[38].

Pour ceux-ci nous avons choisis de nous focaliser plus spécifiquement sur le PE et le PS, qui représentent respectivement 20% et 11% des plastiques de base utilisés en 2004 (**figure II.3**). Dans l’emballage en particulier, les Polyoléfines (PE et PP) et les PS représentent 54% et 18% des matériaux plastiques utilisés.

II.2.2 Les additifs des matières plastiques :

La durée de vie des plastiques est limitée dans le temps. Ceux-ci subissent divers phénomènes de vieillissement qui peuvent être liés à des facteurs physiques ou chimiques tels que des sollicitations mécaniques, des agents chimiques ou la température. Pour éviter ce genre de phénomènes, faciliter la mise en œuvre ou donner des propriétés supplémentaires (brillance, couleur...), les matériaux plastiques sont complétés au cours de leur fabrication à l’aide de substance appelées additifs [40].

Les types et taux d’additifs utilisés dans un matériau donné dépendent de sa nature et de son utilisation. Ces types sont illustrés dans le tableau suivant (**II.1**) :

Tableau II.1 Principaux types d'additifs utilisés pour stabiliser les matériaux plastiques [40].

Type de molécules	Effet recherché	Natures des molécules	Taux usuels
Antioxydants	Contre-vieillessement 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...	Talc, calcaire, graphite,...	<50%
Colorants	Donner un aspect coloré	Pigments minéraux (oxyde de Ti, Fe, Cr, Cd, Mb,...) et organiques (noir de C)	<1%
Antistatiques	Dissiper l'énergie électrostatique	Dérivés amins, ammonium quaternaire, alkylphénol, alkylsulfonate	<2%
Lubrifiants internes	Faciliter le moulage, surfaces brillantes	Stéarate de Ca ou de Zn, oléamines, érucylamines, acides palmitique, stéarique	<2%
Lubrifiants externes	Faciliter la séparation du moule	Cires, paraffines, stéarates	<2%

II.2.3 Les conséquences de la migration des additifs :

Les différentes familles d'additifs engendrent des risques toxicologiques. Pour éviter l'intoxication des consommateurs, la migration des additifs depuis les matériaux destinés au contact alimentaire vers les aliments est très contrôlée, notamment au niveau européen. Le respect des limites de migration spécifiques et globales (LMS et LMG) doit être vérifié pour tous les matériaux plastiques destinés au contact alimentaire. Cette vérification ne peut toutefois pas se faire sans une bonne connaissance de l'identité des additifs utilisés dans la fabrication des matériaux. Cette information n'étant généralement pas transmise aux organismes de contrôle et aux utilisateurs des emballages plastiques, responsables des tests, il apparaît nécessaire aujourd'hui de disposer de méthodes de déformulation (détermination de la composition initiale) de ces matériaux pour connaître l'identité des substances utilisées et leurs quantités initiales [41].

- **Limite de migration spécifique :** Corresponds à la quantité maximale d'une substance qui est autorisée dans les denrées alimentaires, le but étant que le matériau destiné à entrer en contact avec des aliments ne présente pas de risque pour la santé. Le fabricant doit garantir que les matériaux et objets qui ne sont pas encore en contact avec des denrées alimentaires respecteront ces limites lorsqu'ils seront mis en contact avec des denrées dans les pires conditions de contact prévisibles. Par conséquent, la conformité des matériaux et objets qui ne sont pas encore en contact avec des aliments doit être évaluée, et des règles doivent être fixées pour la réalisation des essais [6].
- **Limite de migration globale :** La migration globale est le premier critère pour évaluer l'inertie de l'emballage alimentaire. Elle est définie comme la masse totale cédée par l'emballage à l'aliment à son contact, appelé migrant. La LMG est fixée à 60 mg/kg d'aliment ou 10 mg/dm² de matériau pour des contenants de taille moyenne et elle est indépendante de la toxicité des migrants [6].

II.3 Interactions emballage/aliment :

Les emballages alimentaires sont rarement inertes. L'interaction entre le contenant et le contenu peut aboutir à des transferts de matière. Ces phénomènes sont susceptibles d'altérer la qualité de l'aliment, de détériorer les propriétés mécaniques de l'emballage et de causer des

problèmes toxicologiques [42]. Trois types d'interactions sont possibles entre l'emballage et l'aliment : la perméation, la sorption et la migration.

Ces trois types de phénomènes sont éclaircis dans la **figure II.4** :

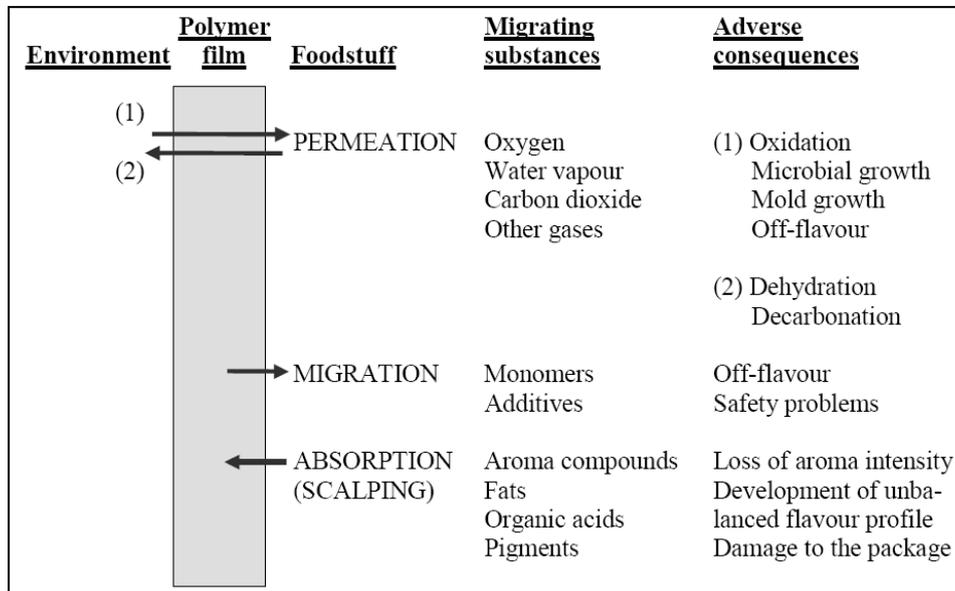


Figure II.4 Transferts de matières emballage/aliment [43].

II.3.1 La sorption :

La sorption est l'assimilation des constituants de l'aliment par la paroi l'emballage plastique suivie de leur pénétration dans le polymère. Le processus de sorption peut induire une perte des arômes de l'aliment et entraîner une modification structurale du polymère [44]. En effet, le vieillissement irréversible du polymère peut être induit par des modifications de la structure chimique des chaînes macromoléculaires et de son état physique [45]. Les phénomènes de sorption sont plus fréquents avec des composés lipophiles, cela est dû à la grande affinité pour la plupart des emballages qui sont aussi peu ou pas polaires (PE, PET, PS, PP) [46]. De plus, si le matériau plastique est recyclé ou réutilisé comme emballage destiné au contact alimentaire, les composés étrangers absorbés dans le polymère sont des éventuels migrants [47].

II.3.2 La migration :

Dans le domaine de l'emballage en général et celui des produits alimentaires en particulier, on entend par le terme migration le transfert de substances provenant de la paroi de l'emballage vers le produit emballé par des effets de nature physico-chimique.

En réalité, le phénomène de migration ne se présente pas uniquement dans le sens de l’emballage vers le produit emballé mais également une adsorption voire même une absorption de certains composés des produits emballés à la surface. De plus, il est possible que les arômes ou les substances actives diffusent à travers la paroi de certains emballages. Il est important de distinguer la migration spécifique, qui concerne le transfert de composants identifiés et quantifiés, et la migration globale qui regroupe la totalité des composés de la paroi qui se sont immiscés dans le produit alimentaire. Il est difficile de définir la nature de tous les produits (nocive ou non toxique), leur nombre... etc.[2].

II.3.3 La perméation :

La perméabilité aux gaz, aux vapeurs et aux liquides d’un film en matière plastique est un phénomène d’ordre physico-chimique qui comporte une absorption (par affinité ou par solubilité) des molécules de gaz, de vapeurs ou de liquides par les premières couches d’un film au contact, suivie d’une diffusion de ces molécules à l’intérieur de la matière, et enfin, d’une désorption au niveau de l’autre face du film [2].

II.4 Fondement sur la migration polymères/aliments :

La migration peut se décrire comme le transfert de matière d’une source externe vers l’aliment. De façon générale, ce transfert de matière peut s’engendrer pendant la production, le transport, le stockage, la cuisson ou même pendant la consommation de l’aliment [48].

L’évolution de migration de l’emballage polymérique vers le produit fini peut être décrite en trois étapes vigoureusement liées entre elles. Ces étapes sont les suivantes[49] :

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

II.4.1 Migration à partir d’un polymère :

Le coefficient de diffusion (D_p) indique la vitesse de déplacement d’une substance à travers chaque phase. La migration des substances dans les systèmes polymère/aliment est suivie par la deuxième loi de Fick(II.1) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = Dp \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{II.1}) [50]$$

C : Concentration du composé migrant

x : Position dans le matériau

t : Letemps.

II.4.2 coefficient de partage à l'interface polymère / aliment :

Le coefficient de partage représente l'équilibre thermodynamique entre les deux phases aliment-polymère. Le coefficient de partage (K) de chaque migrant est défini par le rapport entre la concentration en équilibre dans le polymère (Cp) et dans l'aliment (Cs), montré par l'équation (II.2) :

$$Kp = \frac{Cp}{Cs} \quad (\text{II.2}) [50]$$

En termes de sécurité alimentaire, une valeur de K élevée limite la migration de substances de l'emballage vers l'aliment. Il n'est donc pas souhaitable d'avoir des coefficients de partage bas pour éviter la perte des arômes et le goût des aliments conditionnés [50].

II.4.3 La dispersion de la molécule diffusante :

Selon Lau et Wong [49] 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.

II.5 Les facteurs influençant la migration :

Il existe des facteurs internes et des facteurs externes qui ont un effet direct sur la diffusivité des molécules présentes dans l'emballage.

Les facteurs internes font référence à des propriétés inhérentes des molécules diffusantes et aux matériaux tels que la nature chimique des substances (monomères, additifs, néoformés) présentes dans les matières plastiques ainsi que l'état structural et la morphologie du polymère.

Le contact avec l'aliment (composition et propriétés chimiques) et les conditions d'exposition ou d'usage du matériau sont des éléments externes influençant la migration.

II.5.1 La nature des constituants du polymère :

De façon générale, toutes les substances entrant dans la composition (monomères, catalyseurs, additifs, etc.) des matières plastiques sont susceptibles de migrer. Les additifs (stabilisants et adjuvants technologiques), utilisés pour donner des propriétés spécifiques au produit final, ne sont pas liés à la chaîne polymérique par des liaisons fortes et leur risque de migration est plus élevé [51].

De plus, des substances ajoutées involontairement dans les matières plastiques telles que des impuretés des monomères, des produits de dégradation des additifs et des polluants du PET recyclé, peuvent être aussi présentes dans le polymère. Ces composés sont aussi d'éventuels migrants et beaucoup d'entre eux restent encore à identifier [51].

La nature des migrants potentiels est un des paramètres à prendre en compte pour prédire la diffusion de ces molécules [52]. Le poids molaire et la structure chimique des migrants sont deux paramètres qui ont une influence directe sur le coefficient de diffusion. Naturellement, le coefficient de diffusion diminue si la masse molaire augmente.

II.5.1.1 Poids molaire :

La diffusion est influencée par le poids molaire et le volume molaire des molécules : plus le poids molaire et le volume molaire sont faibles, plus la diffusion est importante. Il a été montré que les esters à chaînes courtes (C_8 à C_{12}) diffusaient plus rapidement à travers un film de polychlorure de vinyle (PVC) que ceux à plus longues chaînes (C_{14} à C_{18}) à 50°C [53]. De plus, les esters de méthyle diffusent plus rapidement que les esters d'éthyle dans les mêmes conditions, car l'encombrement stérique du groupe éthyle est plus important.

Trois catégories différentes des migrants représentées dans le tableau (II.2) ont été listées :

Tableau II.2: Catégories des migrants potentiels emballage/aliment classifiées selon leur poids molaire [52].

Poids molaire (PM) du migrant (g/mole)	Type de migrant	Caractéristiques
PM < 250 - 300	Monomères les plus communs. Quelques additifs (ex.BHT).	Migration spontanée due à la volatilité des composés.
200 < PM < 1200	Peu de monomères. Additifs communs. Produit de dégradation.	Migration dépendante du type d'aliment conditionné (aqueux/gras).
PM > 1200	Autres additifs. Oligomères. Produits de dégradation des additifs de grande masse.	Migration très basse.

D'un point de vue toxicologique, les molécules avec un poids molaire supérieur à 1000 g/mol ne sont pas absorbées par le tractus gastro-intestinal. Par conséquent, elles ne présentent pas un risque pour la santé humaine [54].

II.5.1.2 Polarité et hydrophobicité :

Le comportement de sorption des molécules dans un film polymérique dépend fortement de leur polarité et de leur hydrophobicité qui sont toutes les deux liées.

La polarité peut être estimée par la distribution des charges électriques dans une molécule et est caractérisée par sa constante diélectrique. Pour exemple, la constante diélectrique de l'hexanoate d'éthyle est d'environ 4 alors qu'elle est d'environ 80 pour l'eau. Il est possible de classer les familles de composés d'arôme dans l'ordre de polarité décroissant suivant : acides, alcools, esters, éthers, aldéhydes, cétones, hydrocarbures aromatique, hydrocarbures aliphatiques insaturés et hydrocarbures aliphatiques saturés. Les composés sont plus facilement sorbés si la polarité ou la constante diélectrique (ϵ) du composé et du polymère sont proches [55]. Par exemple, la sorption du limonène ($\epsilon = 2,30$) dans un film de PE ($\epsilon = 2,26$) est donc plus importante que la sorption de l'hexanol ($\epsilon = 13,30$) dans ce même film.

II.5.2 La nature et l'état du polymère :

Le coefficient de diffusion évolue d'une façon plus importante en fonction de la nature et de l'état des polymères. La diffusion dans les polymères à l'état caoutchouteux, comme les polyoléfines et le PVC plastifié, est plus rapide que pour les polymères à l'état vitreux et semi-cristallin (PET, PVC, PA). Par contre, le coefficient de diffusion dans les polymères vitreux est moins dépendant de la structure de la molécule diffusante [56].

II.5.2.1 Température de transition vitreuse (Tg) et volume libre :

La transition vitreuse est la phase au cours de laquelle le polymère amorphe passe de l'état vitreux à l'état caoutchouteux. A cette phase correspond une température appelée température de transition vitreuse, dont l'abréviation est Tg. Quand le polymère est refroidi en dessous de sa Tg, il devient dur et fragile, comme le verre. Et lorsque le polymère est utilisé à une température supérieure à sa Tg, il est à l'état caoutchouteux, donc mou et flexible.

Dans les polymères semi-cristallins (PP, PE, PET...), le volume libre est lié à la température de transition vitreuse (Tg) de la partie amorphe. En effet, le volume libre du PE augmente avec la Tg lorsque le polymère passe de l'état vitreux à l'état caoutchouteux [57]. Plusieurs auteurs ont étudié l'effet du volume libre et de la Tg sur les transports dans les matériaux polymères. En règle générale, la solubilité des gaz, la diffusivité et la perméabilité augmentent avec l'augmentation du volume libre [58]. La diffusivité change de façon importante au niveau de la Tg. La plastification, par l'eau par exemple, réduit la Tg et provoque une augmentation du volume libre ce qui entraîne une augmentation des transferts, inversement, un anti-plastifiant induit une augmentation de la Tg et une diminution du volume libre, qui se traduisent par une diminution des transferts [59].

II.5.3 La cristallinité du polymère dans l'emballage :

Les phénomènes de diffusion ont été décrits au moyen de deux modèles: un modèle de volume libre et un modèle moléculaire. Dans les deux cas, la diffusion est basée sur l'existence d'une reptation entre les microcavités ou les vides de la phase amorphe des polymères semi-cristallins. Cela provoque le déplacement des molécules piégées dans ces espaces. La cristallinité réduit la mobilité des chaînes en diminuant la distance entre les liaisons des chaînes amorphes et des cristallites. En effet, la cristallinité empêche l'accessibilité aux zones amorphes et allonge le chemin de diffusion. C'est pour cette raison que la phase cristalline agit comme une barrière imperméable à la diffusion [60].

De plus, des ramifications dans les chaînes du polymère entraînent plus de défauts dans les cristallites d'où un taux de cristallinité plus faible et par conséquent, une augmentation de la diffusivité [56].

II.5.4 Le milieu au contact :

En termes d'interaction, il existe une possibilité de pénétration du milieu de contact dans l'emballage polymérique en fonction de leurs affinités, par exemple les matières grasses dans les polyoléfines ou bien l'eau dans le PET [61]. Cette introduction des molécules dans l'ensemble des chaînes macromoléculaires entraîne une baisse de la température de transition vitreuse (T_g) du polymère et accélère la diffusion [62]. Une autre conséquence de la pénétration de solvant dans le polymère est le gonflement. Le gonflement endommage la structure interne du polymère ce qui implique que la sorption des autres constituants de l'aliment est facilitée [63].

II.5.5 La température :

Barrer [64] a été le premier à montrer que la diffusion de petites molécules dans les polymères caoutchouteux était un processus activé thermiquement. Un grand nombre de données dans la littérature suggère que les coefficients de transport dépendent de la température, à une pression donnée, via la loi d'Arrhenius sur une gamme étroite de températures :

$$S(T) = S_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_s}{RT}\right) \quad (\text{II.3}) [63]$$

$$D_p(T) = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{II.4}) [63]$$

$$P(T) = P_0 \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right) \quad (\text{II.5}) [63]$$

Les termes exponentiels représentent les valeurs limites des différents coefficients de transport pour une agitation moléculaire infinie ($T \rightarrow \infty$).

E_p représente l'énergie d'activation apparente pour le processus de perméation et est égale à la somme de E_a , l'énergie apparente d'activation du processus de diffusion, et ΔH_s , l'enthalpie nécessaire à la dissolution d'une mole de perméant dans la matrice :

$$E_p = E_a + \Delta H_s \quad (\text{II.6}) [63]$$

Cette enthalpie de sorption peut être exprimée comme suit :

$$\Delta H_s = \Delta H_{cond} + \Delta H_{mix} \quad (\text{II.7}) [63]$$

L'effet de la température sur la perméabilité est principalement déterminé par l'impact de la température sur la diffusivité et la sorption. La diffusivité augmente généralement avec la température aussi bien pour les gaz permanents que pour les gaz condensables et les composés organiques volatils [65]. Comme la sorption montre plus de variations avec la température, si la variation du coefficient de diffusion avec la température prime sur celle de la sorption, la perméabilité augmentera avec la température et vice versa.

II.6 Le coefficient de diffusion :

La théorie la plus accordée pour décrire la diffusion dans les polymères est sans doute la théorie du volume libre. Elle concède la migration à la possibilité du migrant de trouver un trou voisin suffisamment grand à proximité pour pouvoir se déplacer et migrer. Cependant, l'équation de prédiction du coefficient de diffusion basée sur cette théorie comporte plusieurs paramètres difficiles à prévoir ou à mesurer [66, 67]. C'est pour cette raison que l'on rencontre actuellement une relation semi-empirique utilisant le coefficient de diffusion en fonction de la masse molaire du migrant et de la température dans les applications pratiques.

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. [68], est régit par une équation type Arrhenius.

$$D_p = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{II.4}) [68]$$

- D_0 : Coefficient de diffusion hypothétique à très haute température ; (cm²/s).
- E_a : Énergie d'activation de diffusion ; (J/mol).
- R : Constate du gaz ; (J/mol K).
- T : la température ; (K).

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

II.6.1 Approche worst-case :

L'emploi de la modélisation pour des objectifs de réglementation doit toujours se placer du côté de la sécurisation de la consommation de l'aliment emballé. Il est intolérable

que le matériau d'emballage soit accepté par un modèle de prédiction, quand il est refusé par les expériences de migrations réelles. Une contribution significative dans ce domaine a été donnée par O. Piringer et ces collaborateurs [69, 70, 71, 72] qui ont développé un modèle pour prédire la valeur de la migration qui est toujours plus élevé 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 [73] et K. Hinrichs et coll. [74]. A partir de cela, ils ont proposé l'équation suivante :

$$D_p = 10^4 \cdot \exp \left(A'_p - 0,135 M^{2/3} + 0,003 M - \frac{\tau + 10454}{T} \right) \quad (\text{II.8}) [74]$$

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.3**). 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.3**) est mis égal soit à 0 soit à 1577 en fonction du type de polymère [72,75].

Tableau II.3 : Valeurs des paramètres du modèle "worst-case" pour différents polymères [75].

Polymère	A'p	τ(K)
Polyéthylène basse densité et très basse densité; PEBD, PETBD	11,5	0
Polyéthylène haute densité; PEHD	14,5	1577
Polypropylène; PP (homo et Aléatoire)	13,1	1577
Polypropylène; PP (caoutchouc)	11,5	0
Polystyrène; PS	0,0	0

Polystyrène choc; HIPS	1,0	0
Polyéthylène téréphtalate; PET	6,0	1577
Polybutylène téréphtalate; PBT	6,0	1577
Polyéthylène naphtate; PEN	5,0	1577
Polyamide; PA	2,0	0
Polychlorure de vinyle; PVC	0,0	0

II.6.2 Approche déterministe :

W. Limm et H. Hollifield [75] ont suggéré 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 :

$$D_p = D_0 \exp[\alpha' M^{1/2} - (KM^{1/3}/T)] \quad (\text{II.9}) \quad [75]$$

- **M** : La masse molaire ; (g/mol).
- **T** : La température; (K).
- **D₀, α' et K** : paramètres d'ajustement.

Les paramètres D_0 , α' et K sont spécifiques pour chaque polymère (**Tableau II.4**). 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, PEHD et PEBD vers l'huile de maïs [76]. Ce modèle a été testé pour un large nombre [77] 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 [78].

Tableau II.4 : Valeurs des paramètres du modèle de Limm et Hollifield pour les polyoléfines [78].

Polymère	Ln D0	α'	K
PP	-2,10	0,597	1335,7
PEHD	+0,90	0,819	1760,7
PEBD	-4,16	0,555	1140,5

II.7 Rappels théoriques de la diffusion solide-solide dans une plaque semi-infinie:

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)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_p \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{II.1}) \quad [79]$$

- C : Concentration du diffusant.
- t : Temps de diffusion.
- Dp : Coefficient de diffusion.
- x : Direction de diffusion.

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.10), est exprimée, selon J. Crank (1975) [79] par la relation (II.11)

- Conditions aux limites :

$$A \quad t=0 \left\{ \begin{array}{l} |x| > |h|; \quad C = 0 \\ |x| \leq |h|; \quad C = C_0 \end{array} \right\} \quad (\text{II.10}) \quad [79]$$

- Equation de diffusion :

$$C = \frac{1}{2} C_0 \left[\operatorname{erf} \frac{h-x}{2\sqrt{D^*t}} + \operatorname{erf} \frac{h+x}{2\sqrt{D^*t}} \right] \quad (\text{II.11}) \quad [79]$$

- **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.

- Fonction d'erreur *erfx*:

Où *erf*: Fonction d'erreur exprimée par l'équation (II.12)

$$erfx = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-r^2} dr \quad (\text{II.12}) [80]$$

La schématisation de la diffusion dans une plaque semi-infinie découlant de l'équation (II.11) est illustrée dans la **Figure(II.5)**.

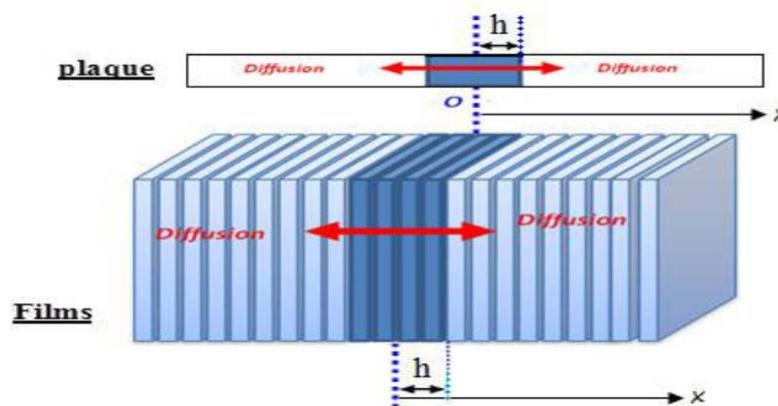


Figure II.5 Schématisation de la diffusion unidirectionnelle d'un additif mis en sandwich dans une plaque (ou films) semi-infinie [80].

II.8 Spectroscopie d'absorption dans l'UV-visible :

C'est une méthode directe qui est basée sur la mesure de l'absorbance des échantillons par un spectrophotomètre. Cette absorption correspond à une transition de type $\Pi \rightarrow \Pi^*$ notamment des doubles liaisons comme les noyaux aromatiques de la chlorophylle.

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est une méthode très commune dans les laboratoires. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée.

II.8.1 Domaine spectral :

Le domaine UV-visible s'étend environ de 800 à 10 nm.

- visible : 800 nm (rouge) - 400 nm (indigo)
- proche-UV : 400 nm - 200 nm
- UV-lointain : 200 nm - 10 nm.

II.8.2 Principe :

Dans une molécule, les transitions électroniques UV-visibles mettent en jeu les énergies les plus importantes de la chimie (environ de 13000 à 50000 cm^{-1} soit 160 à 665 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu est celui des énergies de liaison des molécules et ces rayonnements peuvent parfois provoquer des ruptures de liaisons. Plus généralement, ils provoquent des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules [81].

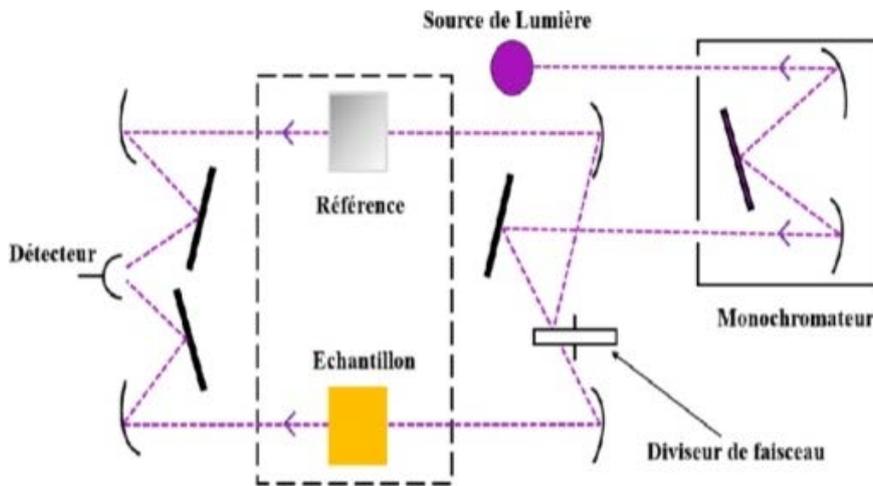


Figure II.6 Principe de fonctionnement de la spectroscopie UV-visible [81].

CHAPITRE III. ÉTUDE EXPERIMENTALE

CHAPITRE III : ÉTUDE EXPERIMENTALE

Le but de cette partie est d'étudier la diffusion de l'Irganox 1035 dans les matériaux à base de PEHD. Au commencement, des matériaux PEHD/Cloisite 15A stabilisés avec 3% d'Irganox 1035 et non stabilisés ont été préparés par extrusion puis caractérisés par UV-visible. A la suite, la diffusion du stabilisant incorporé est étudiée dans de différentes conditions de températures et de temps suivant la méthode de Roe[82]. Cette méthode consiste à mettre en contact des films stabilisés avec des films non stabilisés en forme de sandwich. Cette étude permet de quantifier la vitesse de diffusion et d'élaborer les profils diffusionnels. Les résultats obtenus seront comparés ensuite avec ceux des modèles semi-empiriques existants. Pour atteindre cet objectif, nous procéderons comme suit : nous présenterons au début les matériaux utilisés (PEHD, Irganox 1035 et la Cloisite 15A, puis nous décrirons les protocoles opératoires utilisés. Les résultats obtenus seront utilisés pour le calcul des vitesses et des profils de diffusion et ensuite comparés aux modèles Worst case (Piringer), Déterministe (Limm).

III.1 Présentation des matériaux utilisés

III.1.1 Le polyéthylène haute densité :

Le polyéthylène utilisé dans ce travail, est le M80064 produit par SABIC (Arabie Saoudite) ; sous forme de granulés de couleur blanche destiné à être utilisé dans des applications de moulage par injection où la rigidité, la ténacité et la résistance sont requises [83]; ses caractéristiques sont :

Densité : 964 kg/m^3 (norme : ISO 1183)

Indice de fluidité : 8,0 g/10 mn à 190°C et 2,6 kg. (Norme ISO 1133)

Cristallinité : 70%

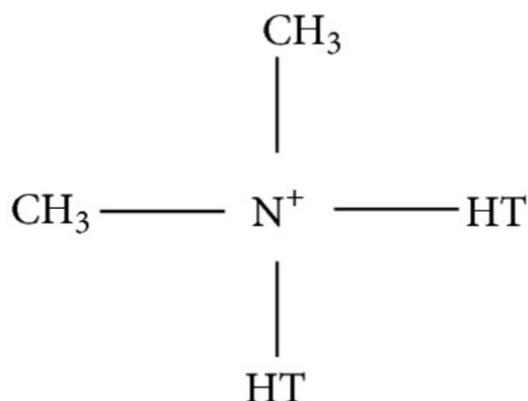
III.1.2 La Cloisite 15A :

La Cloisite 15A est une montmorillonite naturelle modifiée avec un sel d'ammonium quaternaire, produite par Southern Clay products (USA), utilisée comme additif pour les matières plastiques afin d'améliorer ses propriétés.

Les caractéristiques de la Cloisite 15A sont données dans le **tableau III.1** et la structure de l'ion modifiant est schématisée sur la **figure. III.1**

Tableau III.1 : Caractéristiques de la Cloisite 15A.

Modifiant organique *	Concentration du modifiant	Humidité	Perte au feu (% massique)
2M2HT	125 mg/100g d'argile	< 2%	43%



Où T étant (~65% C18 ; ~30% C16 ; ~5% C14)

Anion : Chlore

*2M2HT : diméthyle, dihydrogéné tallow, ammonium quaternaire.

Figure. III.1 : Structure de l'ion modifiant de la Cloisite 15A.

III.1.3 L'Irganox 1035 :

Irganox 1035 utilisé dans notre travail est fabriqué par BASF. C'est un antioxydant phénolique à empêchement stérique dont la structure chimique est illustrée ci-dessous (**figure. III.2**). Il est très efficace, non décolorant, stabilisateur pour des substrats organiques tels que des matières plastiques, des fibres synthétiques, des élastomères, des adhésifs, des cires, des huiles et graisses. Il protège ces substrats contre la dégradation thermo-oxydante [84].

L'Irganox 1035 est inodore, stable à la lumière et a 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 [84].

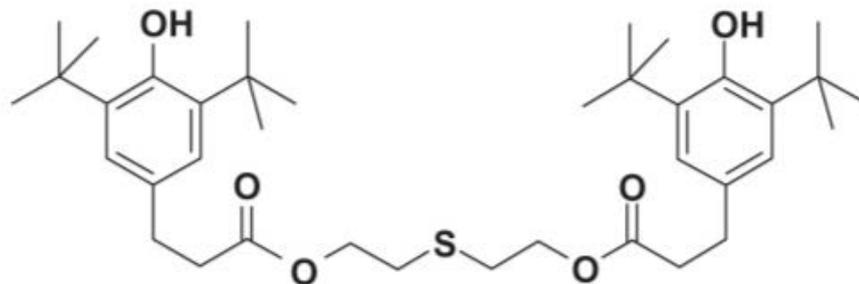


Figure. III.2 : Structure chimique de l'Irganox 1035 [84].

- Formule empirique : $C_{38}H_{58}O_6S$
- Nom chimique: [3-(3,5-di-tert.-butyle-4-hydroxyphényl) propionate]
- Masse moléculaire: 643 g/mol

❖ **Propriétés physiques et chimiques [84] :**

- Etat physique : poudre, granulés
- Couleur : blanc à crème
- Odeur : inodore
- Valeur du pH: 5,7 (1 % m, 20 - 25 °C) (sous forme de suspension)
- Point d'ébullition: non applicable
- Point d'éclair: 140 °C (DIN 51584)
- Inflammabilité: pas facilement inflammable
- Pression de vapeur: $1,3 \cdot 10^{-9}$ Pa (20 °C)
- Densité: 1 g/cm^3 (20 °C)
- Densité relative: pas de données disponibles
- Solubilité dans l'eau: <0.01
- Coefficient de partage n-octanol/eau (log Kow): 5 (20 - 25 °C)
- Auto-inflammabilité: 380°C
- Décomposition thermique: > 350 °C

❖ Etude toxicologique (toxicité aiguë) [85]:

- Par voie orale : DL50 rat (mâle/femelle) : 5,000 mg /kg (ligne directrice 401 de l'OCDE)
- Par inhalation : pas de données disponibles.
- Par voie cutanée : DL50 rat (mâle/femelle) : 2,000 mg/kg (ligne directrice 401 de l'IOCDE).

❖ Etude écologique :

Avec de fortes probabilités, le produit n'est pas nocif pour les organismes aquatiques. Il ne représente 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 des boues activées. D'après les résultats de toxicité longue terme, il est très probable que le produit ne soit pas nocif pour les organismes aquatiques [85] :

- **Toxicité vis-à-vis des poissons :**
CL50 (96 h) >57 mg/l, *Brachydanio rerio*
- **Invertébrés aquatiques :**
CE50 (48 h) > 100 mg/l, *Daphnia magna*
- **Plantes aquatiques :**
CE50 (72 h) > 100 mg/l, *Desmodesmus*
- **Effets chroniques sur invertébrés aquat :**
NOEC (21 j) > 10 mg/l, *Daphnia magna*
- **Toxicité sur les microorganismes :**
CE20 (3 h) >100 mg/l, boue ménagère

III.2 Procédures expérimentales :

Les procédures expérimentales menées dans ce travail pour la préparation des nanocomposites sous forme de film sont décrites ci-dessous.

III.2.1 Elaboration des mélanges dans une extrudeuse bi-vis

Les quatre formulations à base de PEHD, nanocharge et Irganox 1035 sont mélangées puis introduites dans l'extrudeuse dont la température est maintenue à 190°C, avec une vitesse de rotation de 90 tr/mn et un temps de séjour de 7 mn. L'extrudât formé est ensuite broyé en

petits copeaux qui serviront par la suite pour la préparation des films. L'extrudeuse utilisée est de marque DSM XPro.

III.2.2 Préparation des films

Pour pouvoir caractériser les nanocomposites formulés, des films d'une épaisseur de 130µm sont préparés dans une presse chauffante en portant le matériau broyé entre deux feuilles de téflon à 190°C pendant 2 min ensuite une pression de 10 tonnes lui est appliquée pendant deux autres minutes.

La notation adoptée pour les différentes formulations préparées est de la forme : **F** (% Charge ; % Stabilisant), dont les pourcentages sont exprimés en fractions massique. Ces dernières sont regroupées dans le **tableau III.2**.

Tableau III.2 : Notation des différentes formulations préparées

Formulations	PEHD	Cloisite15A	Stabilisants
F ₀₀	100%	0%	0%
F ₀₁	99%	0%	1%
F ₃₀	97%	3%	0%
F ₃₁	96%	3%	1%

III.2.3 Protocoles opératoires de l'étude de diffusion du stabilisant Irganox 1035 :

L'expérience de diffusion est réalisée sur des films des différents matériaux préparés, stabilisés avec 1% d'Irganox 1035 et non stabilisés, suivant le mode opératoire suivant : Les films stabilisés et les films non stabilisés sont découpés en morceaux de 1,2cm x 3,5cm chacun. La vraie épaisseur est ensuite mesurée pour chacun des morceaux à l'aide d'un micromètre (précision de ± 1µm). On choisit ensuite, pour chaque expérience de diffusion, 12 films stabilisés et 16 films non stabilisés. On insert 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**). Cette dernière est ensuite introduite, après serrage des boulons, dans l'étuve à la température désirée. Après écoulement du temps expérimental sélectionné, la cellule est extraite de l'étuve.

Les films de chaque cellule sont ensuite analysés individuellement par analyse spectrale UV. Les températures expérimentales choisies sont : 60°C, 80°C et 100°C.

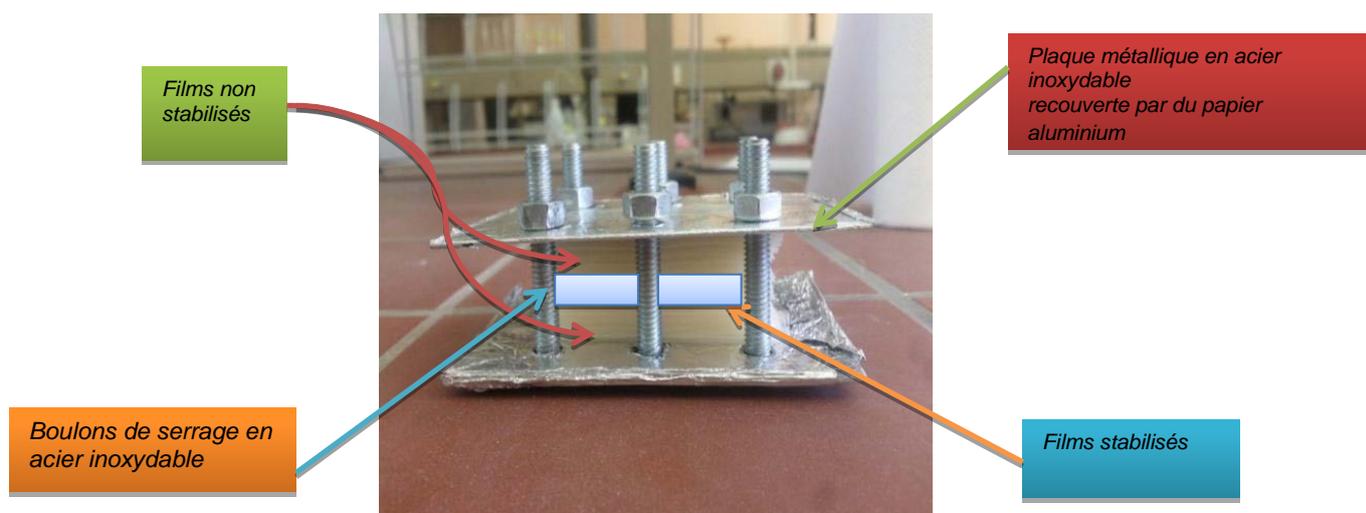


Figure. III.3 : La cellule de diffusion.

Les temps expérimentaux sont choisis en fonction de la valeur attendue du coefficient de diffusion et du risque de dégradation des films non stabilisés à l'Irganox 1035. Ainsi, après plusieurs essais d'ajustement, nous avons finalement opté pour des temps de 9 jours, 15 jours et 25 jours pour 60°C et 3 jours, 7 jours et 13 jours pour 80°C et 4h, 1 jour et 3 jours pour 100°C.

III.3 Techniques de caractérisation

III.3.1 Spectroscopie UV-visible :

Les spectres UV-visible des différents échantillons ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Ultraviolet **EVOLUTION 600 UV-VIS**, entre 200 à 400nm. Les films sont placés dans l'appareil.

Les conditions d'analyses sont :

Etendue : 200-400 nm.

Pas : 0,5 nm.

Vitesse : 240 nm/min.

III.4 Résultats et discussions :

III.4.1 Courbe d'étalonnage :

L'étude quantitative de la concentration du stabilisant est rendu possible grâce au suivi de l'absorbance de sa bande spécifique située à 282nm comme le montre, par exemple, la **Figure III.4** illustrant l'évolution de la bande spécifique de l'Irganox 1035, localisée à 282 nm, dans les films PEHD stabilisés de 0 mg/kg à 10000mg/kg, analysé par UV dans les films non chargés.

Comme le montre les **Figure III.5 et 6**, les absorbances à 282 nm évoluent linéairement en fonction de la concentration du stabilisant dans le film dans l'intervalle de concentration variant de 0% à 1% massique (de 0 mg/kg à 10000 mg/kg) en additif et 0% et 3% en nanocharge.

Le résultat final obtenu est alors :

$$\text{Film avec 0\% C15A : } \text{Conc} = 66,897. \text{ Abs}_{282\text{nm}} - 82,607 \quad (\text{III.1})$$

$$\text{Film avec 3\% C15A : } \text{Conc} = 74,493. \text{ Abs}_{282\text{nm}} - 108,13 \quad (\text{III.2})$$

Les résultats obtenus sont exposés ci-dessous

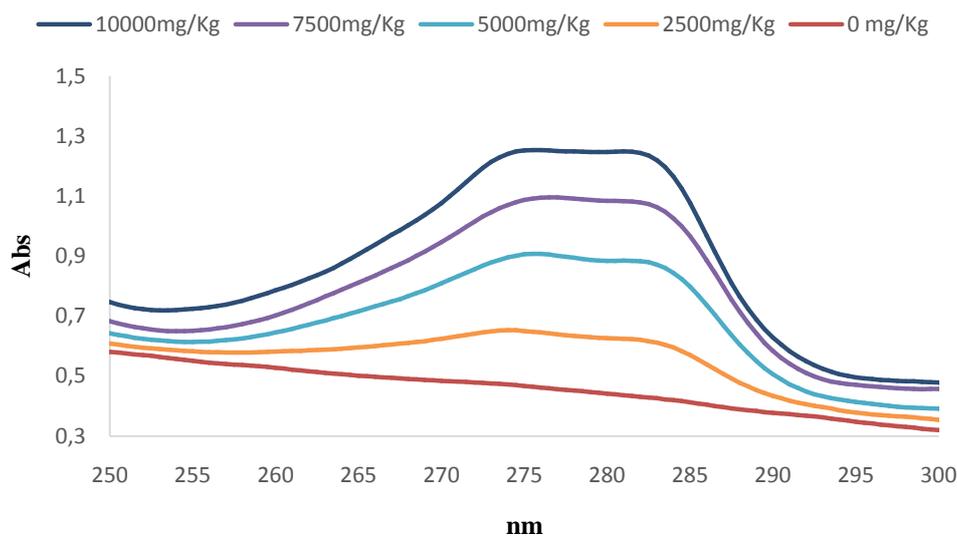


Figure. III.4 : Evolution de la bande spécifique de l'Irganox 1035, localisée à 282 nm, dans les films PEHD stabilisés de 0 mg/kg à 10000mg/kg (0% à 1%), analysé par UV.

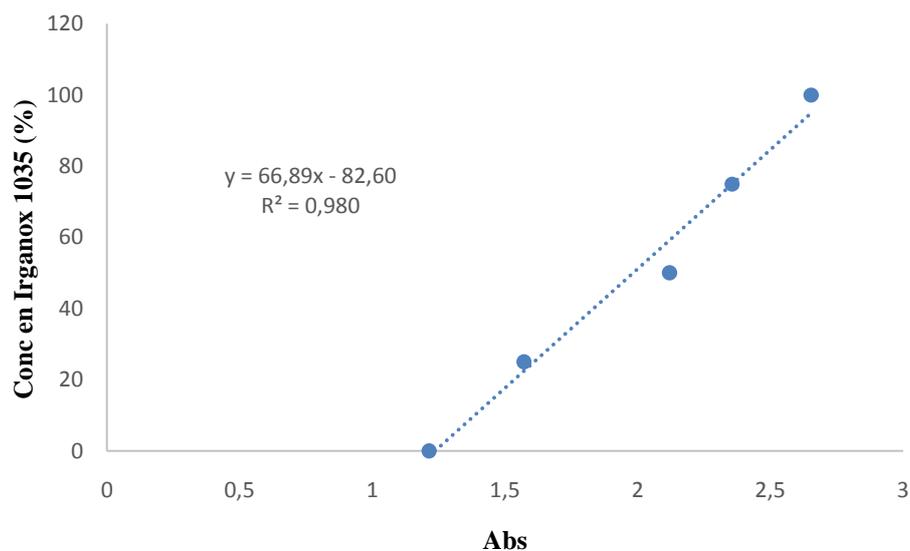


Figure. III.5 : Courbe d'étalonnage de l'Irganox 1035 dans le PEHD pour des concentrations allant de 0% à 1% massique obtenue par UV.

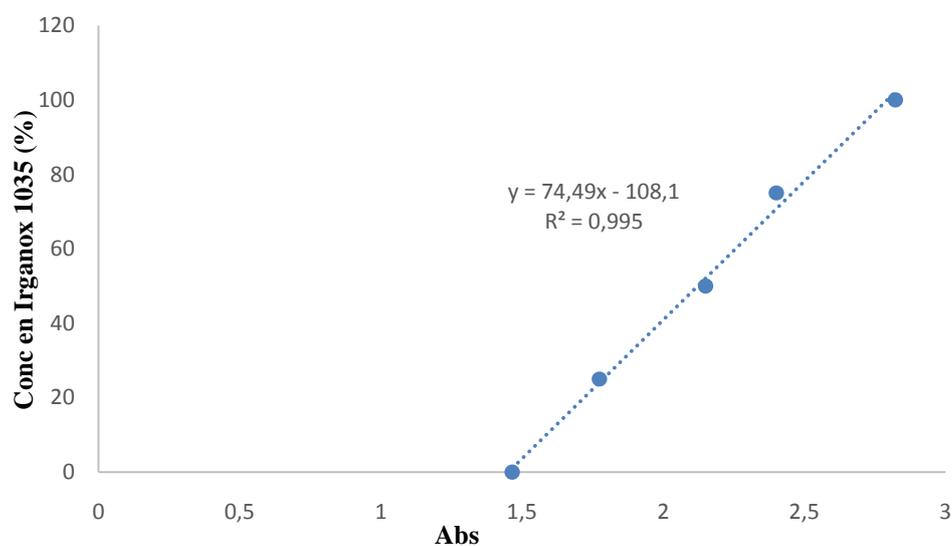


Figure. III.6 : Courbe d'étalonnage de l'Irganox 1035 dans PEHD/C15A à 3%, pour des concentrations allant de 0% à 1% massique obtenue par UV.

III.4.2 Etude de la diffusion :

Les expériences de diffusion ont été effectuées en faisant varier trois paramètres :

- la température (60°C, 80°C et 100°C) ;

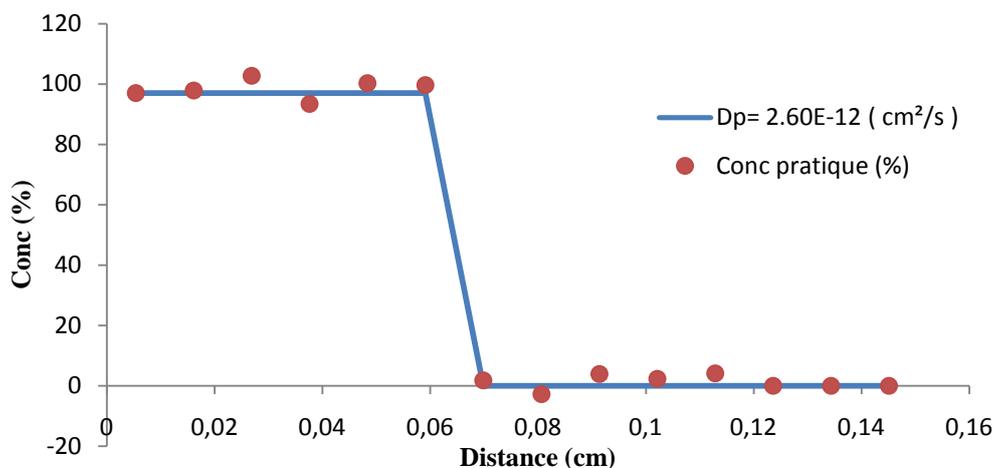
- le temps (9 jours, 15 jours et 25 jours à 60°C/ 3jours, 7 jours et 13 jours à 80°C/ 4 heures, 1 jour et 3 jours à 100°C) ;
- le taux de charge (0% C15A et 3% C15A).

Les résultats expérimentaux obtenus seront exposés de façon à mettre en évidence l'effet de la température, du temps et du taux de la nanocharge sur le processus de diffusion de notre stabilisant. Ceci en fixant l'un des paramètres et en faisant varier les deux paramètres restants.

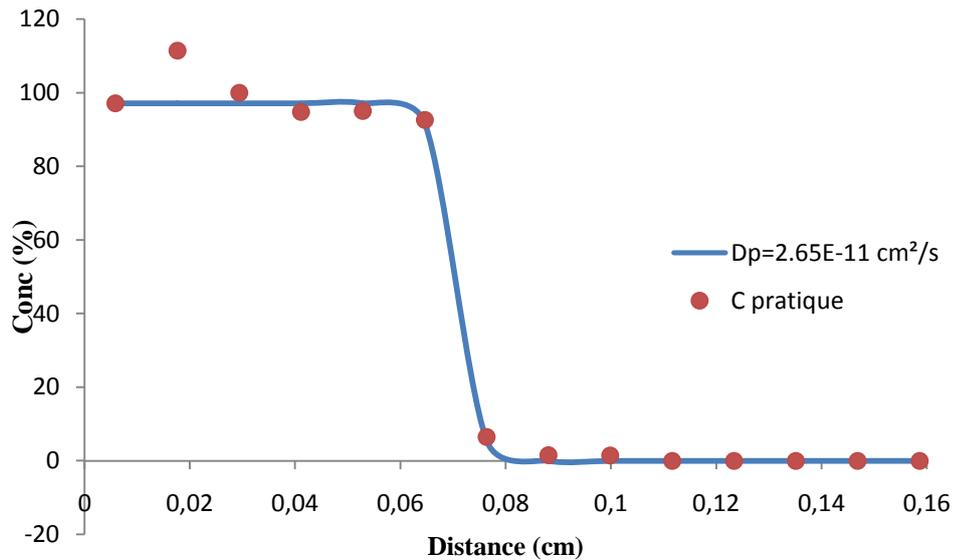
III.4.2.1 Effet de la température :

L'effet de la température sur le processus de diffusion sera étudié ci-dessous.

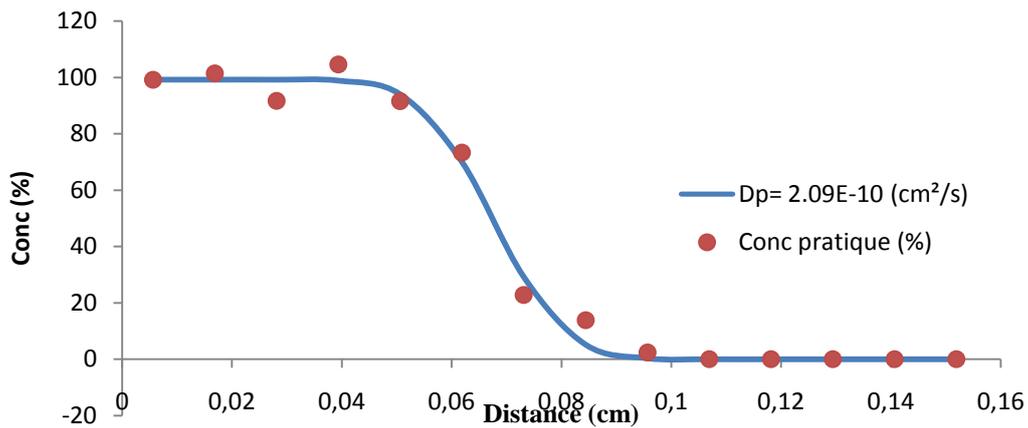
La **figure (III.7)** illustre, à titre d'exemple, les résultats du suivi quantitatif de la concentration de notre stabilisant pour les différentes températures sur les films en PEHD stabilisés avec 1% d'Irganox 1035 avec 0% de Cloisite 15A sur un seul côté (côté droit) pour une durée de : 25 jours à 60°C, 13 jours à 80°C et 3 jours à 100°C.



(a) $T = 60^\circ\text{C}$, PEHD, $t = 25$ jours, RMSE= 4,03%



(b) T= 80°C, PEHD, t= 13 jours, RMSE=1,78%



(c) T= 100°C, PEHD, t= 3jours, RMSE=4,07%

Figure III.7 Quantification et modélisation de la diffusion de l'Irganox 1035 dans le PEHD pour un temps de; (a)25 jours à T= 60°C, (b) 13 jours à T= 80°C, (c) 3jours à T= 100°C.

Les figures (III.7) montrent nettement l'effet de la température sur le processus de diffusion, ou la température agit comme un accélérateur de diffusion. Les valeurs moyennes calculées du coefficient de diffusion pour les trois temps expérimentaux étudiés et sur les deux côtés de la cellule seront révélées dans le **tableau (III.3)**.

En conséquence, à 60°C l'Irganox 1035 n'a pu atteindre que le 1^{er} film non stabilisé se situant à 0,0752 cm du centre de la cellule, tandis qu'à 80°C et 100°C la diffusion a atteint le

3^{ème} et 4^{ème} film non stabilisé se situant à 0,1147 cm et 0,1275 cm respectivement du centre de la cellule.

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

L'application du modèle diffusionnel, exprimé par l'équation (II.11), à ces résultats nécessite l'exploitation d'un programme informatique en langage FORTRAN 90 réalisé par Dr KERKOURA/Hakim [80]. Le programme accompli permet de déterminer la valeur expérimentale du coefficient de diffusion à partir des concentrations expérimentales suivant la méthode de régression non-linéaire de Levenberg-Marquardt [82]. En faisant varier le coefficient de diffusion d'un minimum à un maximum, le coefficient de diffusion idéal correspondra à celui minimisant χ^2 calculé à partir de l'équation (III.3).

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{\infty} (C_{\text{mesurée}} - C_{\text{calculée}})^2 \quad \text{(III.3) [82]}$$

Où : $C_{\text{mesurée}}$ et $C_{\text{calculée}}$ expriment respectivement les concentrations en stabilisant expérimentales et les concentrations en stabilisant calculées à partir de l'équation (II.12).

Cette dernière formule nous permet de calculer le %RMSE (racine carrée de la moyenne de la somme des carrés des erreurs) qui est le pourcentage d'écart entre le modèle théorique de diffusion et les valeurs expérimentales :

$$\%RMSE = \sqrt{\frac{\chi^2}{n}} \quad \text{(III.4) [82]}$$

Où : $RMSE$: racine carrée de la moyenne de la somme des carrés des erreurs.

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

La validation d'un modèle diffusionnel nécessite que le %RMSE c'est-à-dire que l'écart entre le modèle théorique et le résultat expérimental ne doit en aucun cas excéder les 8%.

Les résultats ainsi trouvés sont amplement exposés ci-dessous.

III.4.2.1.1 Modélisation de la diffusion aux différentes conditions expérimentales :

Les résultats de l'évolution moyenne du coefficient de diffusion à 60°C, 80°C et 100°C pour l'ensemble des temps expérimentaux étudiés de l'Irganox 1035 sont illustrés dans le (**Tableau III.3**).

A 60°C, la superposition de l'ensemble des six profils diffusionnels calculés pour les trois temps expérimentaux et pour les deux côtés de chaque plaque semi-infinie a montré que la cinétique est effectivement diffusionnelle avec une valeur moyenne du coefficient pratique égale à $2,89.10^{-12} \text{cm}^2/\text{s}$ et un RMSE moyen de 3,05%. La (**Figure III.7(a)**) illustre la diffusion pour une durée de 25 jours au niveau du coté droite de la plaque semi-infinie. Celle-ci montre clairement le caractère diffusionnel du déplacement de l'additif au sein de la matrice du PEHD car son RMSE est inférieur à 8%.

A 80°C, les six profils diffusionnels calculés pour les trois temps expérimentaux et pour les deux côtés de chaque plaque semi-infinie a montré aussi que la cinétique est effectivement diffusionnelle. La valeur moyenne du coefficient pratique obtenue est de $2,27.10^{-11} \text{cm}^2/\text{s}$ et un RMSE moyen de 3,55%. Les résultats obtenus confirment les constatations citées ci-dessus ; à savoir que la vitesse de diffusion augmente avec la température ; passant en moyenne de $2,89.10^{-12}$ à 60°C pour atteindre $2,27.10^{-11} \text{cm}^2/\text{s}$ à 80°C.

Le caractère diffusionnel du déplacement de l'additif au sein de la matrice du PEHD est nettement visible dans la (**Figure III.7(b)**) qui étale la diffusion pour une durée de 13 jours au niveau du coté droite de la plaque semi-infinie.

A 100°C, le profil diffusionnel calculé pour les différents temps expérimentaux est dans une large mesure similaire aux résultats expérimentaux comme l'illustre dans l'exemple de la **figure III.7 (c)**. Le déplacement de l'additif au sein de la matrice polymérique est bel et bien diffusionnel à cette haute température avec une valeur du coefficient de diffusion moyenne égale à $3,12.10^{-10} \text{cm}^2/\text{s}$ et un RMSE moyen de 4,40%. Cette valeur de la vitesse de diffusion est plus élevée que celle déterminée à 60°C et à 80°C confirmant ainsi que l'agitation thermique favorise la diffusion.

La comparaison de nos résultats au modèle type-Arrhénius (**équation III.5**) nous a permis de remarquer que la température agit sur le coefficient de diffusion suivant le modèle

type-Arrhenius (**Figure III.8**). Nous avons ainsi déterminé les paramètres cinétiques de cette équation ; à savoir : l'énergie d'activation **Ea=120,41 kJ/mol** et la constante **D₀=3,53.10⁷ cm²/s**.

A partir de ces résultats, nous pouvons donc, en exploitant uniquement l'équation type-Arrhenius révélée dans l'équation (**III.5**), déterminer la valeur du coefficient diffusion à n'importe quelle température.

$$\ln D_p = \ln D_0 - \frac{Ea}{RT} \quad \text{(III.5)}$$

L'application des résultats à 40°C, 23°C et à 0°C nous permet d'obtenir des valeurs de coefficients de diffusion basses pour cet antioxydant phénolique. Ces coefficients sont respectivement 1,57.10⁻¹³ cm²/s, 1,10.10⁻¹⁴ cm²/s et 1,78.10⁻¹⁶ cm²/s.

Tableau III.3.: Évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température

Température (°C)	Coefficient de diffusion (cm²/s) pratique moyen	Coefficient de diffusion à MM=530 g/mol (Piringer)	Coefficient de diffusion à MM= 530 g/mol (Limmet Hollifield)
100°C	(3,12±0,68).10 ⁻¹⁰	5,7710 ⁻⁰⁸	5,28.10 ⁻⁰⁹
80°C	(2,27±0,58).10 ⁻¹¹	9,30.10 ⁻⁰⁹	5,26.10 ⁻¹⁰
60°C	(2,89±0,66).10 ⁻¹²	1,20.10 ⁻⁰⁹	3,98.10 ⁻¹¹
40°C _(extrapolé)	1,57.10 ⁻¹³	1,19.10 ⁻¹⁰	2,15.10 ⁻¹²
23°C _(extrapolé)	1,10.10 ⁻¹⁴	1,32.10 ⁻¹¹	1,33.10 ⁻¹³
0°C _(extrapolé)	1,78.10 ⁻¹⁶	4,31.10 ⁻¹³	1,77.10 ⁻¹⁵

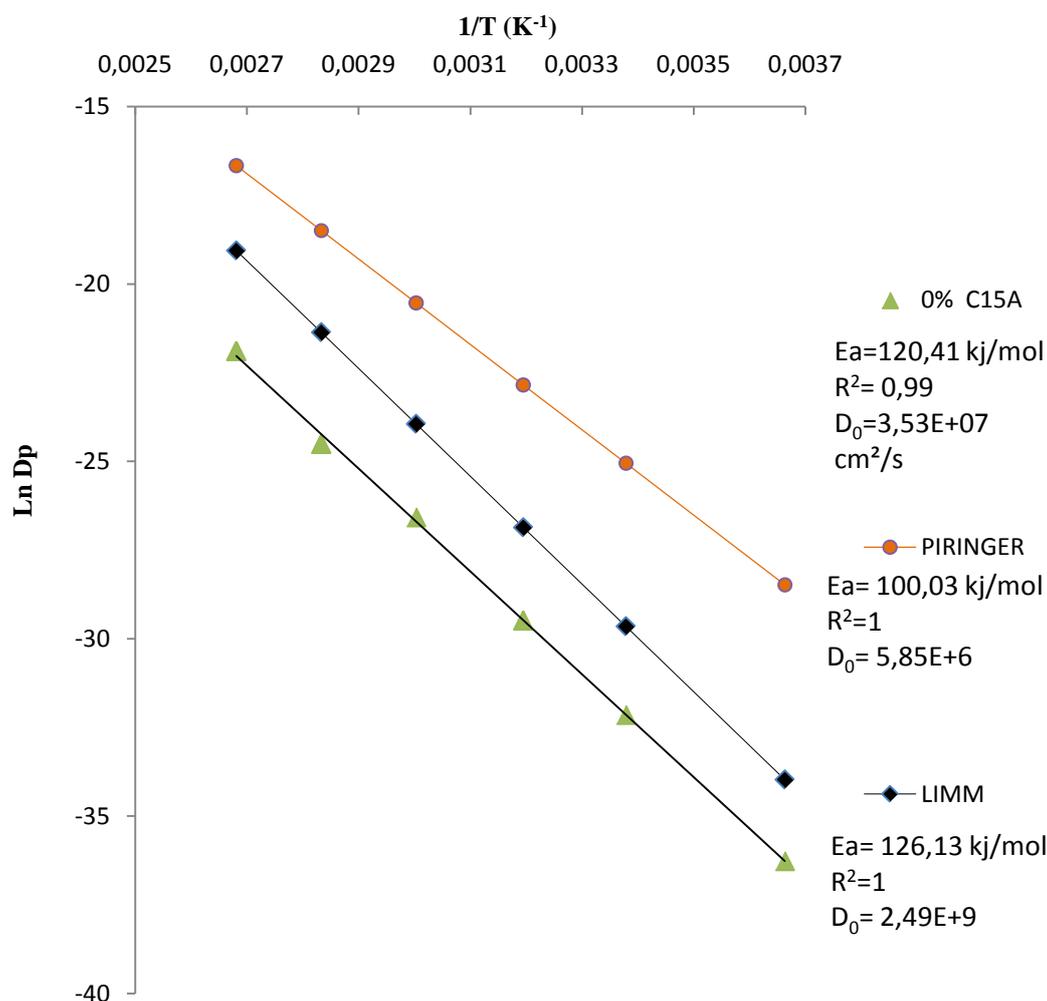


Figure. III.8 : Comparaison du modèle type Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution du coefficient de diffusion de l'Irganox 1035 dans le PEHD, aux modèles semi Empiriques de Piringer et de Limm.

La comparaison des résultats expérimentaux aux modèles semi empiriques (**tableau III.3** et **figure III.8**) révèle d'une manière globale que ces résultats sont plus au moins proches. Cependant, selon la réglementation internationale de la sécurité des aliments en contact avec les emballages plastiques, pour qu'un modèle semi-empirique soit validé, il est en premier lieu impératif que ses valeurs soient proches des valeurs expérimentales et en second lieu, il faut que la vitesse de diffusion du modèle soit plus élevée que celle obtenue expérimentalement. On parle alors de surestimation de la diffusion.

D'après ces deux conditions, nous constatons pour les trois températures expérimentales utilisées que :

1. Le coefficient de diffusion évolue suivant un profil type Arrhenius en fonction de la température.
2. les modèles semi-empiriques de Piringer et déterministe de Limm surestiment la diffusion. L'usage de ces modèles est adapté à notre matériau.
3. Le modèle de Piringer surestime la diffusion, mais on remarque qu'il existe un écart relativement grand entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées carrément perceptible dans la (**figure III.8**).
4. Le modèle de Limm semble être le mieux adapté pour notre système (**figure III.8**) car ses valeurs sont plus proches à nos données expérimentales particulièrement à basse températures

Afin de clarifier les raisons de ces observations, nous avons déterminé les paramètres cinétiques des modèles semi-empiriques de Piringer et de Limm et nous les avons comparés à ceux obtenus expérimentalement.

Tableau III.4 : Paramètres cinétiques des modèles semi-empirique et expérimentale.

Modèle	Energie d'activation E_a (kJ/mol)	Coefficient hypothétique D_0(cm²/s)
Expérimental	120,41	$3,53 \cdot 10^7$
Modèle de Piringer	100,03	$5,85 \cdot 10^6$
Modèle de Limm	126,13	$2,41 \cdot 10^9$

Graphiquement, on constate aisément que les valeurs des modèles semi-empiriques surestiment la diffusion comparativement aux valeurs expérimentales. En effet, en observant les équations types Arrhenius dans le graphique, celles des deux modèles semi-empiriques se situent au-dessus des valeurs expérimentales.

A partir de ces observations on constate que :

- L'écart relativement important existant entre les valeurs expérimentales et celles obtenues en utilisant le modèle de Piringer pour le calcul des coefficients de diffusion est dû d'une part, au fait que le modèle de Piringer surestime la diffusion, et d'autre part, à l'écart enregistré entre les valeurs de l'énergie d'activation. En effet, l'énergie d'activation calculée en utilisant le modèle de Piringer est ($E_a=100,03$ kJ/mol) alors que celle trouvée expérimentalement est de ($E_a=120,41$ kJ/mol).

- La comparaison du modèle type Arrhenius de Limm et Hollifield au modèle expérimentale révèle une relative similitude entre les valeurs du coefficient de diffusion pratique et celles obtenues par le modèle de Limm bien qu'une surestimation moyenne de la diffusion est remarquable. Ceci est probablement lié entre autres à la valeur de l'énergie d'activation expérimentale calculée ($E_a=120,41$ kJ/mol) qui est proche de celle du modèle de Limm et Hollifield ($E_a=126,13$ kJ/mol).
- Le rapprochement de la valeur de l'énergie d'activation trouvée expérimentalement ($E_a=120,41$ kJ/mol) avec les valeurs obtenues par différents auteurs synthétisés dans les travaux de Dole et al [87] exposé dans la **Figure III.9** dévoile que notre valeur est et de même ordre de grandeur que de celles trouvées par les différents auteurs.

D'après ces résultats, nous pouvons assurer que les modèles semi-empiriques existants bien qu'ils nous offrent un outil très rapide pour la détermination des vitesses de diffusion, demeurent cependant imparfaits. L'expérimentation reste à ce jour, faute de modèle plus fiable, le moyen le plus sûr pour la détermination de la diffusion de l'Irganox 1035 dans le PEHD.

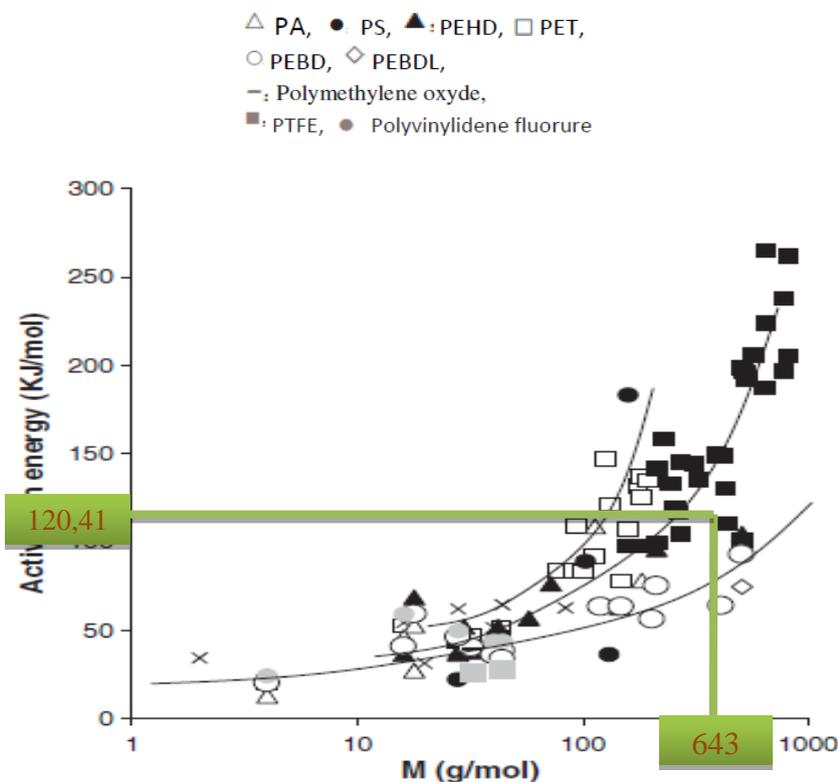


Figure III.9 : Variation de l'énergie d'activation du PEHD en fonction de la masse moléculaire du stabilisant [86].

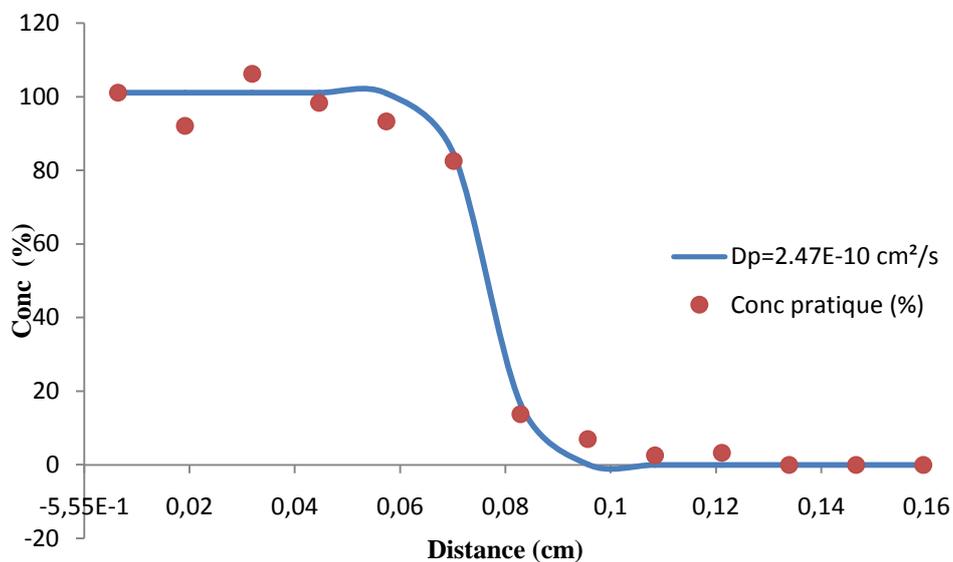
III.4.2.2 Effet de la nanocharge (Cloisite 15A) :

Afin de voir l'effet du taux de charge en Cloisite 15A sur le processus de diffusion de l'Irganox 1035 dans des films nanocomposites à base de PEHD, deux formulations pour des taux de charge de 0% et 3% massique en Cloisite 15A ont été élaborées. Les expériences de diffusion ont été effectuées dans différentes conditions opératoires : pour des temps et des températures variantes:

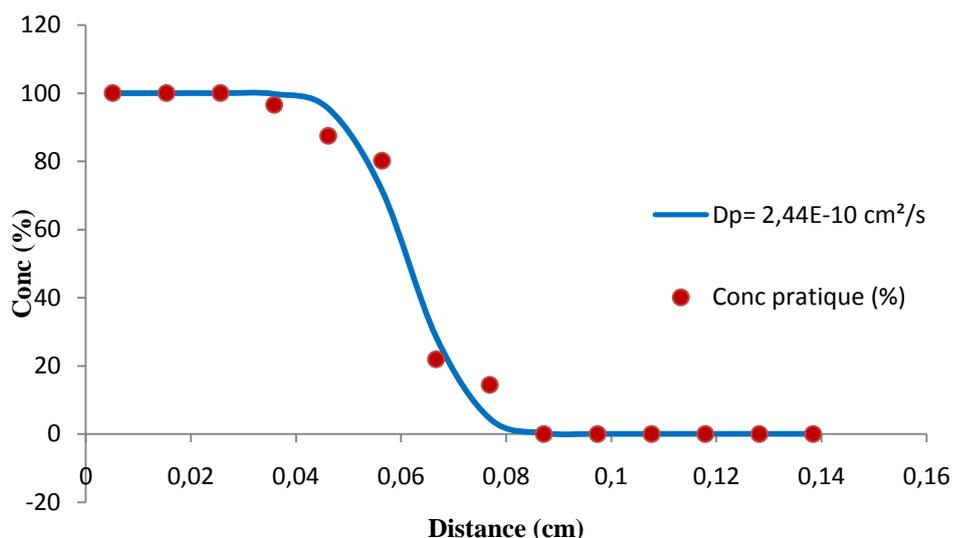
- 9 jours, 15 jours et 25 jours à 60°C ;
- 3 jours, 7 jours et 13 jours à 80°C ;
- 4 heures, 1 jour et 3 jours à 100°C.

Pour ce faire, 12 films de nanocomposites PEHD/Cloisite 15A à différents taux de charge en Cloisite (0% et 3%), initialement stabilisés avec 1% d'Irganox 1035 ont été mis en sandwich entre 16 films non stabilisés et ce durant les temps et les températures cités ci-dessus.

La **Figure. III.10** illustre les résultats du suivi quantitatif de la concentration de notre stabilisant pour les différents taux de charge en Cloisite 15A du côté droit de la cellule de diffusion pour un temps de séjour d'un jour et une température de 100°C.



(a) PEHD/Cloisite 15A (0%), T= 100°C, t= 1 jour, RMSE=4,22 %



(b) PEHD/Cloisite 15A (3%), T= 100°C, t= 1 jour, RMSE=4,57%

Figure. III.10 : Quantification et modélisation de la diffusion de l’Irganox 1035 pour un temps de 1 jour à 100°C, dans les films nanocomposites PEHD/Cloisite 15A à différents taux de charge. (a) PEHD/Cloisite 15A (0%), (b) PEHD/Cloisite 15A (3%) du côté droite de la cellule de diffusion.

La figure III.10 montre nettement que l’incorporation de la Cloisite 15A dans la matrice du PEHD a un impact sur la diffusion de l’Irganox 1035. En effet, nous constatons que la vitesse de diffusion de l’Irganox 1035 diminue avec l’augmentation du taux de charge en Cloisite 15A.

Les résultats globaux de l’évolution du coefficient de diffusion de l’Irganox 1035 dans les différentes conditions opératoires pour les différentes formulations élaborées sont regroupés dans le (Tableau III.5).

Tableau III.5: Evolution du coefficient de diffusion moyen de l'Irganox 1035 dans les films nanocomposites pour les différents taux de charge (0% et 3%)

Température (°C)	Coefficient de Diffusion moyen (cm ² /s) PEHD/C15A 0%	Coefficient de Diffusion moyen (cm ² /s) PEHD/C15A 3%	D _{PEHD/C15A(3%)} / D _{PEHD/C15A(0%)}
100°C	(3,12±0,68).10 ⁻¹⁰	(2,93±0,70).10 ⁻¹⁰	0,93
80°C	(2,27±0,58).10 ⁻¹¹	(2,20±0,57).10 ⁻¹¹	0,96
60°C	(2,89±0,66).10 ⁻¹²	(2,53±0,62).10 ⁻¹²	0,87
40°C _(extrapolé)	1,57.10 ⁻¹³	1,36.10 ⁻¹³	0,86
23°C _(extrapolé)	1,10.10 ⁻¹⁴	9,06.10 ⁻¹⁵	0,82
0°C _(extrapolé)	1,78.10 ⁻¹⁶	1,37.10 ⁻¹⁶	0,76

L'exploitation de l'équation type Arrhenius révélée dans l'équation (III.3), nous a permis de déterminer la valeur du coefficient diffusion pour les températures 40°C, 23°C et 0°C par extrapolation. Les résultats sont exposés dans le **tableau III.5** ci-dessus.

Nos constatations sur l'effet de l'incorporation de la Cloisite 15A sur le processus de diffusion de l'Irganox 1035 dans les films nanocomposites à base de PEHD a réduit la vitesse de diffusion de l'ordre avoisinant les 13%. Ces résultats sont en accord avec la théorie du volume libre qui attribue cette diminution de la vitesse de diffusion à l'amointrissement du volume libre présent initialement dans le PEHD vierge, provoqué par l'incorporation de la Cloisite 15A et aussi à l'effet barrière supplémentaire engendré par la présence des feuillets d'argile sur le chemin des molécules diffusantes qui bloquent ou du moins augmentent la longueur du chemin effectif de leur diffusion, aboutissant ainsi à une plus grande tortuosité et donc à un meilleur effet barrière. Cependant, la faible teneur de la charge (3%) n'a engendré qu'une faible réduction de la vitesse de diffusion située à hauteur de 13%.

La comparaison des résultats des coefficients de diffusion expérimentaux obtenus pour les différentes formulations dans les différentes conditions opératoires aux modèles semi-empiriques de Limm et de Piringer montrent clairement que ces valeurs sont plus basses à celles prévues par ces deux modèles. Ils se situent, en effet, graphiquement (**Figure III.11**) au-dessous des droites types Arrhenius appartenant aux modèles de Limm et Piringer.

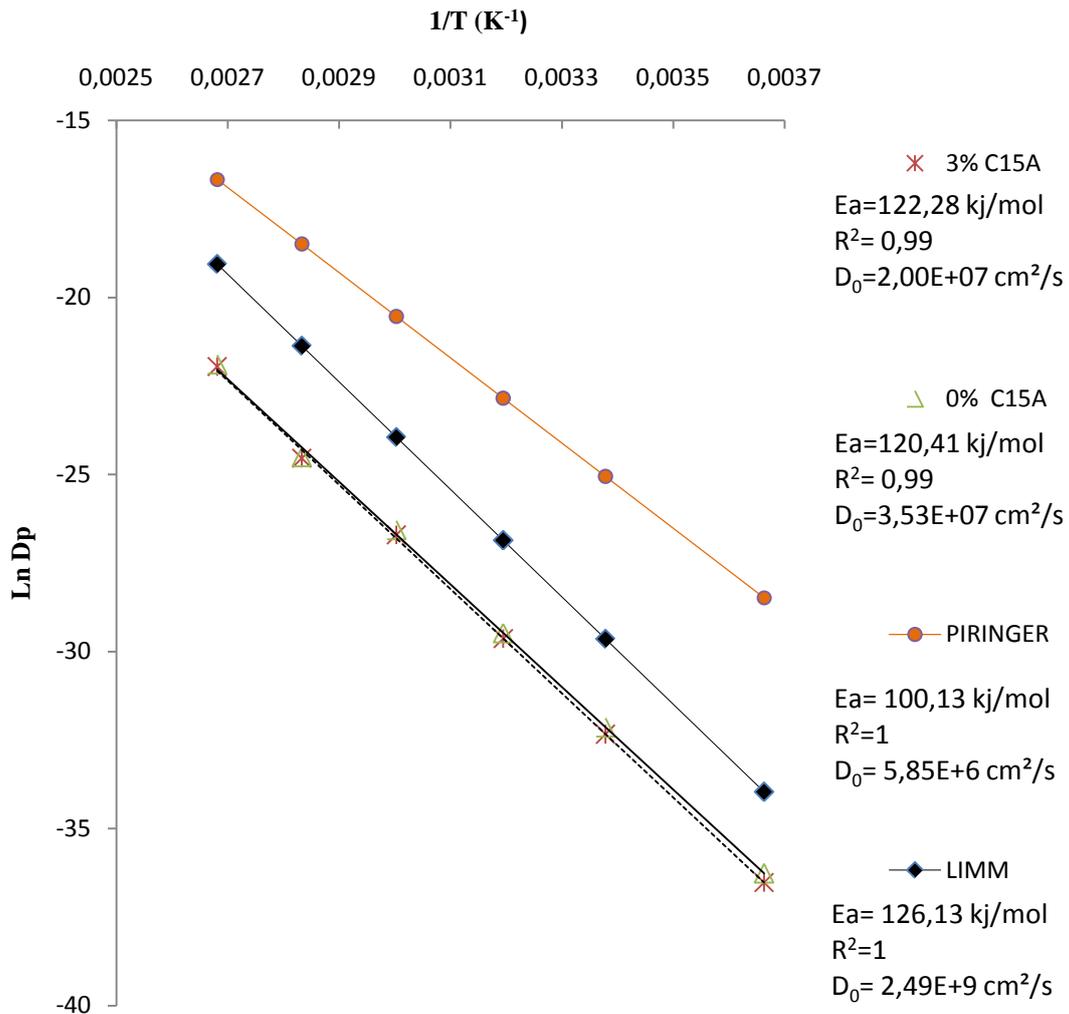


Figure. III.11: Evolution du modèle type Arrhenius du coefficient de diffusion de l'Irganox 1035 dans le PEHD/Cloisite 15A à différents taux de charge (0% et 3%).

La confrontation des différentes valeurs des coefficients de diffusion, pour les deux différentes formulations élaborées, nous révèle que la vitesse de diffusion est moins rapide lors de l'ajout d'un taux de charge en Cloisite 15A de 3% à la matrice du PEHD. Ceci peut être facilement vérifié graphiquement (**Figure III.11**) où la courbe de PEHD/Cloisite 15A 3% se situe au-dessous de celle du PEHD/Cloisite 15A 0%.

Afin d'éclaircir les raisons de ces observations, nous avons déterminé les paramètres cinétiques des modèles semi-empiriques de Piringer et de Limm et on les a comparés à ceux obtenus expérimentalement pour les différentes formulations.

Tableau III.6 : Paramètres cinétiques des modèles semi-empiriques et expérimentales.

Modèle	Energie d'activation Ea (kJ/mol)	Coefficient hypothétique D₀(cm²/s)
Modèle de Piringer	100,03	5,85.10 ⁶
Modèle de Limm	126,13	2,41.10 ⁹
PEHD/Cloisite 0%	120,41	3,53.10 ⁷
PEHD/Cloisite 3%	122,28	2,20.10 ⁷

Nous constatons que la valeur de l'énergie d'activation du processus de diffusion augmente avec l'ajout de la Cloisite 15A (**Tableau III .6**). Cette dernière passe de **120,41 kJ/mol** (0% en Cloisite 15A) à **122,28 kJ/mol** (3% en Cloisite 15A). Cette augmentation peut être attribuée à l'effet barrière provoqué par l'incorporation de la Cloisite 15A dans la matrice du PEHD qui réduit la mobilité de l'Irganox 1035. De ce fait, le processus de diffusion nécessite un surplus d'énergie pour être activé.

III.4.2.3 Effet du temps :

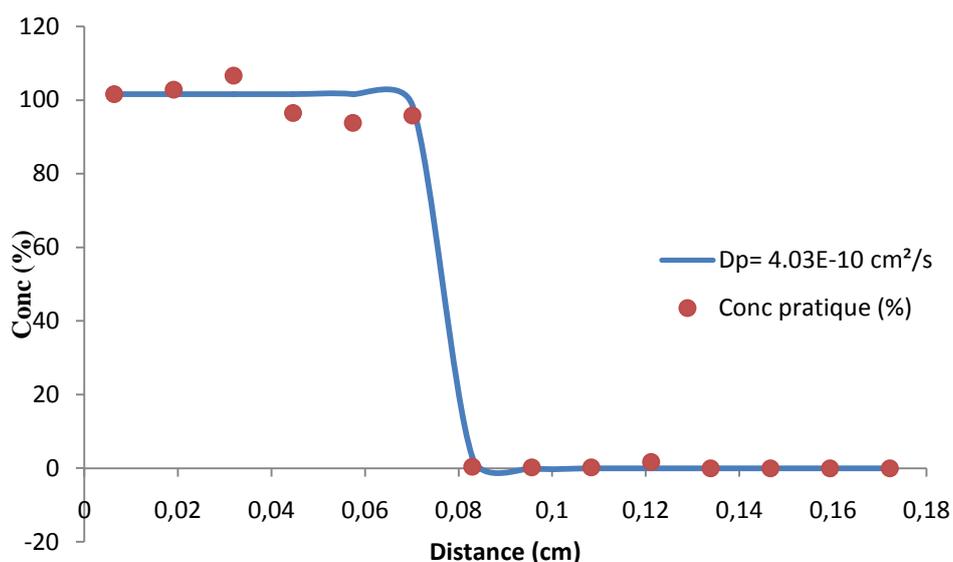
Les résultats expérimentaux des vitesses de diffusion exposés auparavant (**tableau III.3 Et III.5**) se présentent sous forme de moyenne \pm écart-type. Celles-ci sont obtenues à partir de plusieurs expérimentations réalisées à des temps variant de 4 heures à 25 jours dans les deux côtés des cellules de diffusion.

Le **tableau III.7** détaille les valeurs des vitesses de diffusion de l'Irganox 1035 dans le PEHD à la température de 100°C pour les différents temps expérimentaux choisis dans les deux côtés des cellules de diffusion.

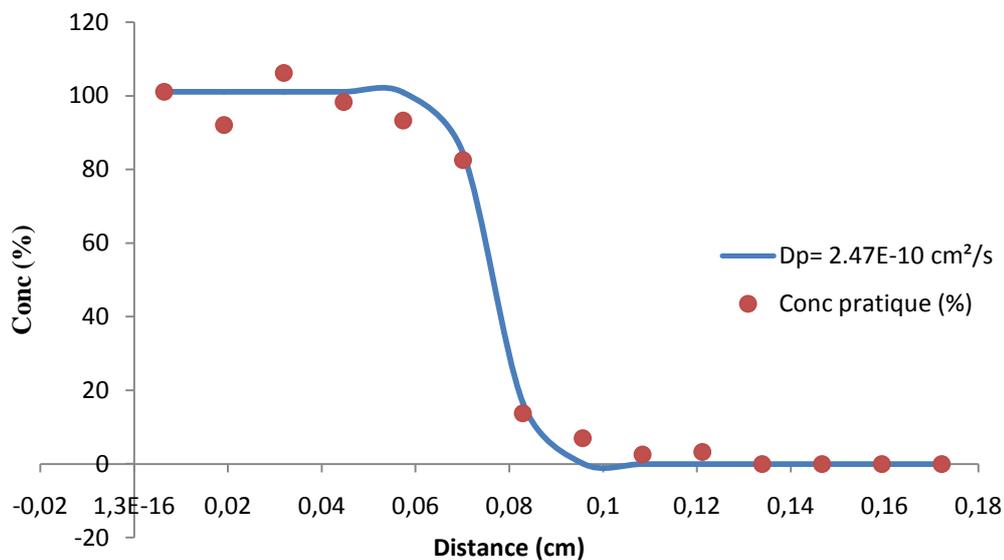
Tableau III.7 : Valeurs expérimentales des coefficients de diffusion à 100°C pour les différentes formulations pour les temps (4 heures, 1 jour et 3 jours) dans les deux côtés des cellules de diffusion.

	Temps	Dp (cm²/s)
PEHD	4 heures	4,03.10 ⁻¹⁰
		3,80.10 ⁻¹⁰
	1 jour	2,47.10 ⁻¹⁰
		3,25.10 ⁻¹⁰
	3 jours	2,09.10 ⁻¹⁰
		3,05.10 ⁻¹⁰

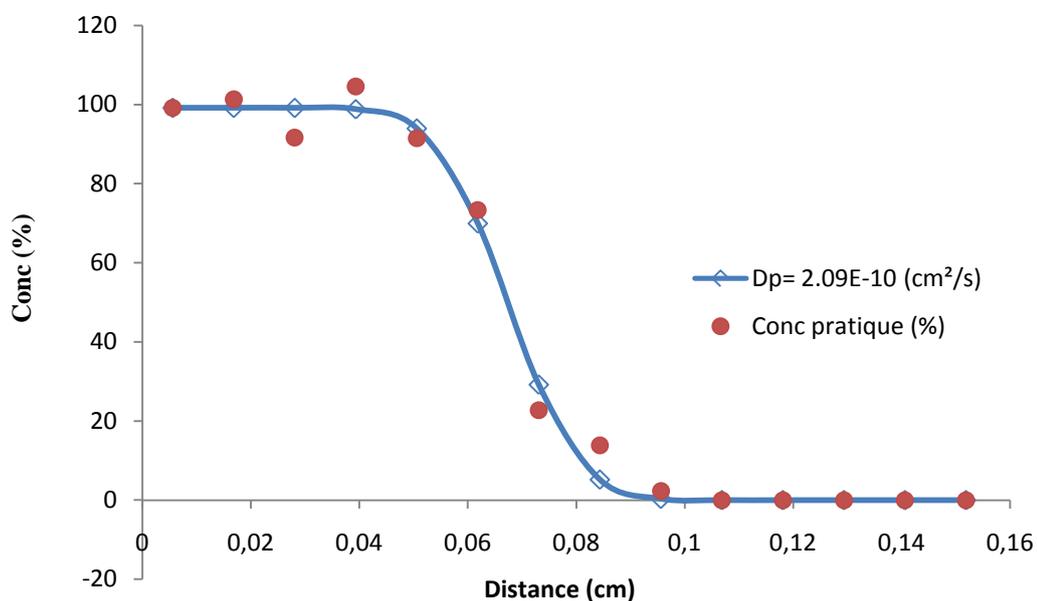
Les résultats obtenus dans ce tableau montrent que le coefficient de diffusion demeure quasiment stable au cours du temps dans la formulation, la température choisie. Ceci est bien illustré dans la (**figure III.12**) où le résultat du suivi quantitatif de la concentration de l'Irganox 1035 dans les films nanocomposite PEHD initialement stabilisé à 1% en Irganox1035 à une température de 100°C (côté droit de la cellule de diffusion) montre clairement que le coefficient de diffusion reste pratiquement stable pour les expérimentations réalisées à 4 heures, 1 jour et 3 jours avec des RMSE très faibles et n'excédant pas les 5%.



(a) T= 100C, PEHD/C15A (0%), t= 4 heures, RMSE=3,06 %



(b) T= 100°C, PEHD/C15A (0%), t= 1 jour, RMSE=4,27%



(c) T= 100°C, PEHD/C15A (0%), t= 3 jours, RMSE=4,07%

Figure III.12 : Quantification et modélisation de la diffusion de l'Irganox 1035 dans les films nanocomposites PEHD/Cloisite 15A à 3% massique en Cloisite 15A (côté droit de la cellule).

Pour une durée de temps de : (a) t=4heures, (b) t= 1 jour, (c) t= 3 jours.

De ce fait, nous concluons, à partir des résultats trouvés dans le **tableau III.7** et **figure III.12**, que le temps n'a pas eu une influence significative sur la vitesse de diffusion de l'Irganox 1035 dans le PEHD.

D'après les différentes expérimentations nous remarquons que notre additif conserve une mobilité réduite. En effet, après plusieurs essais de diffusion aux températures choisis pour des temps allant de 4 heures à 25 jours, la diffusion n'est franchement visible qu'au-delà de 1 jour. Ceci est dû d'une part à la masse moléculaire relativement élevée de notre additif (643g/mol), et d'autre part à la nature semi-cristalline à fort taux de cristallinité (70%) du PEHD.

En effet, les zones cristallines qui sont constituées par l'assemblage ordonné de chaînes macromoléculaires liées entre elles par des liaisons covalentes, sont caractérisées par un faible volume libre et agissent comme des barrières imperméables au processus de diffusion, en augmentant d'une part, la longueur du chemin effectif de la diffusion et en diminuant d'autre part, la mobilité des chaînes de la phase amorphe. Contrairement aux zones cristallines, la phase amorphe est quant à elle 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.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Notre thème aborde une allure importante de la santé publique, elle se captive essentiellement sur l'étude de la diffusion d'additifs courants dans les matériaux plastiques. Le but de ces additifs est d'améliorer les propriétés physico-chimiques des emballages mais, dans la majorité du temps, ils présentent un caractère toxique. L'éventuelle migration de ces additifs a la capacité d'entraîner de graves conséquences sur le processus organoleptique et toxicologique ; particulièrement lors du contact direct de ces emballages avec les aliments. Pour comprendre d'avantage le processus de diffusion et pour but de réduire ces conséquences, le suivi de la diffusion de ces additifs et sa modélisation devient une approche indispensable.

Notre étude consiste à suivre et à modéliser la diffusion de l'Irganox 1035 incorporé dans un nanocomposite PEHD/Cloisite 15A à différents taux de charge en Cloisite 15A (0% et 3%) suivant la méthode de Roe, dans différentes conditions opératoires :

- La température : 60°C, 80°C et 100°C.
- Le temps : 9 jours, 15 jours et 25 jours à 60°C ;
3 jours, 7 jours et 13 jours à 80°C ;
4 heures, 1 jour et 3 jours à 100°C.

On est parvenu à des résultats qui dévoilent que :

- Notre additif garde une mobilité réduite et sa diffusion n'est carrément perceptible qu'au-delà d'1 jour pour les températures que nous avons choisies. Ceci est attribué d'une part à sa masse molaire relativement élevée (643g/mol) et d'autre part à la nature semi-cristalline à taux de cristallinité élevée du PEHD où les zones cristallines caractérisées par un faible volume libre créent des barrières imperméables au processus de diffusion.
- La diffusion de l'Irganox 1035 dans le PEHD/Cloisite 15A joint une cinétique diffusionnelle adéquate à la 2^{ème} loi de Fick dans les conditions opératoires choisies. Ajoutant à ceci, les valeurs calculées du coefficient de diffusion pour les différentes formulations évoluent en fonction de la température suivant une cinétique type-Arrhénius où nous avons estimé une énergie d'activation égale à 122,28kJ/mol.
- L'incorporation de la Cloisite 15A dans la matrice du PEHD engendre un effet freinant sur processus de diffusion de notre additif. De ce fait, nous constatons que la vitesse de

diffusion se réduit avec l'augmentation du taux de charge en provoquant une faible croissance de l'énergie d'activation, en passant de $E_a=120,41$ (kJ/mol) pour le PEHD/Cloisite à 0% à $E_a=122,28$ (kJ/mole) pour le PEHD/Cloisite à 3%. Ceci semble être dû d'une part à l'amointrissement du volume libre présent initialement dans le PEHD vierge incité par l'incorporation de la Cloisite 15A, d'une autre part, à l'effet barrière supplémentaire engendré par la présence des feuillets d'argile sur le chemin des molécules diffusantes qui barrent ou du moins accroissent la longueur du chemin effectif de leur diffusion, aboutissant ainsi à une plus grande tortuosité et donc à un meilleur effet barrière.

- Le facteur temps ne présente pas un impact significatif sur la vitesse de diffusion, les valeurs estimées du coefficient de diffusion pour les différents temps expérimentaux à une température donnée restent quasi-identiques.
- La confrontation des valeurs des coefficients de diffusion acquises expérimentalement à celles du modèle semi-empirique Worst-case de Piringer dévoile que ce modèle surestime la diffusion d'une manière exagérée, arrivant à des valeurs amplement supérieures à celles trouvées expérimentalement.
- Le modèle Déterministe de Limm, en dépit de la surestimation de la diffusion, nous permet d'aboutir à des valeurs du coefficient de diffusion relativement voisines de celles obtenues expérimentalement. En conséquence, ce modèle est plus conseillé dans le cadre de notre étude.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A. BOUDET, «Voyage au cœur de la matière plastique», Ed. CNRS, Paris, 2003.
- [2] I. LAHLOU, «Étude de la diffusion des arômes alimentaires dans les polymères hautes barrières », thèse doctorat, université LAVAL, 2003.
- [3] C. PENU, « Polyéthylène haute densité PE-HD », Techniques de l'ingénieur, Ed. Afnor Technique, AM3315, 2011.
- [4] M. BERRANEM, « Etude du vieillissement sur les propriétés physique et mécanique du polyéthylène à basse densité (PEBD) », mémoire magister, Université Annaba, 2010.
- [5] J.H. PETER, T. BREINDHA « Plasticizers in total diet samples, baby food and infant formula », Food Additives and Contaminants, Vol17, 2000.
- [6] REGLEMENT (UE) No 10/2011 DE LA COMMISSION du 14 janvier 2011 concernant les matériaux et objets en matières plastiques destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires, Journal officiel de l'Union européenne.
- [7] L. FREUND, « Etude du vieillissement hygrothermique des composites renforcés de fibre naturelles, Approche expérimentale et modélisation », thèse doctorat, Université LORRAINE, 2018.
- [8] A. ROCHETTE, « Etude des composites de polyéthylène renforcés de fibres de polyéthylène à ultra haute performance », thèse doctorat, Université LAVAL, Novembre 2000.
- [9] M. MOUTOUNET « Interactions vin/emballage/environnement », thèse de doctorat, Aurélie Psychés-Bach, 2009.
- [10] R. DOSSOGNE, « Polyéthylène à haute densité PE-HD », traité Matériaux non métalliques, Techniques de l'ingénieur, Ed. Afnor Technique, A3315, 1996.
- [11] K. AFFOUE TEULAISS, « Etude de la migration des antioxydants phénoliques dans les boissons en sachet (Abidjan-cote d'ivoire) », thèse, université Dakar Sénégal, 2004.
- [12] J. BOST, « Matières plastiques II, Technologie-plasturgie », Ed. Technique et documentation, Paris, 1982.

- [13] M. BOUTERFA, « Etude de la détermination du paramètre d'interaction entre deux polymères par voie mécanique : effet du comptabilisant sur ce paramètre », Thèse, université de Sétif, 2011.
- [14] R. DOSSOGNE, « plastiques et composites », Techniques de l'ingénieur, Ed. Afnor Technique, A3000, Février 1996.
- [15] M. ISSELMO, M. HABIB, « Application des méthodes de l'analyse thermique à l'étude du vieillissement des polymères », thèse doctorat, U. Balaise Pascal, 2013.
- [16] B. FAYOLLE, J. VERDU, « Vieillessement physique des matériaux polymères », Technique de l'Ingénieur, Ed. Afnor Technique, AM 3150, 2005.
- [17] B. RANBY, J. RABEK, « Photodegradation, photo-oxidation and photostabilization of polymers », Wiley-Interscience, Vol7, 1975.
- [18] J. BOLLAND, G. Gee, « Inhibition de la dégradation thermo-oxydante du polypropylène », Transactions of the Faraday Society, Vol 42, 1946.
- [19] C. BACH CAMPA, « Evaluation de la migration des constituants de l'emballage en poly(éthylène téréphtalate) (PET) vers l'eau, des facteurs d'influence et du potentiel toxique des migrants », thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2011.
- [20] W. MUELLER, I. JAKOB, « Oxidative resistance of high-density polyethylene, geomembranes », Polymer degradation and stability, Vol 79, 2003.
- [21] G. H. Wypych, « PVC degradation and stabilization », 2nd Edition, Ed. ChemTech Publishing, Toronto, 2008.
- [22] D. BELHADJ, « Synthèse et Caractérisation de composites polyéthylène dioxyde thiophène/Maghnite-Fe », mémoire magister, Université Oran, Décembre 2010.
- [23] J.M. BERTHELOT, « Matériaux composites, comportement mécanique et analyse des structures », 5^{ème} Edition, Ed. Lavoisier, Paris, 2012.
- [24] A. GABOUNE, « Utilisation de la technique de compoundage par polymérisation pour la préparation de nanocomposite de polyéthylène/montmorillonite », thèse, Université LAVAL, Québec, Canada, 2006.
- [25] D. BELHADJ, « Synthèse et Caractérisation de composites polyéthylène dioxyde thiophène/Maghnite-Fe », mémoire magister, Université Oran, Décembre 2010.
- [26] C. BENBAYER, « Nanocomposites à base d'argile et de surfactants polymérisables (SURFMERS) Synthèse et Propriétés », thèse doctorat, Université Oran, 2014.
- [27] J-M. GLOAGUEN, J-M. LEFEBVRE, « L'expertise technique et scientifique de référence », Techniques de l'Ingénieur. Ed. Afnor Technique, N2615, 2007.

- [28] A.PANWAR, V. CHOUDHARY, D. K. SHARMA, « Les nanocomposites polystyrène/argile », *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, Vol 30, 2011.
- [29] G. BEYER, « Nanocomposites : une nouvelle classe de retardateurs de flamme pour les polymères », *Plastics Additives Compounds*, Vol 4 ,2002.
- [30] S. PAVLIDOU, C.D.PAPASPYRIDES, « A review on polymer-layered silicate nanocomposites », *Progress in Polymer Science* Vol 33,2008.
- [31] J. M. Gloaguen, J. M.LEFEBVRE, « Nanocomposites polymères/silicates en feuillets » *Technique de l'Ingénieur*, Ed. Afnor Technique, N2615,2007.
- [32] H. FISCHER, « Nanocomposites polymères : De la recherche fondamentale aux applications spécifiques », *Materials and Science Engineering C*, Vol 23, 2003.
- [33] Y .YANG, Z.K .YIN, J. WANG, X. Y. Qi, « Preparation and properties of organosoluble montmorillonite/polyamide and montmorillonite with various chemical surface modification methods Polymer », *Journal des sciences appliquées des polymères*, Vol 40, 1999.
- [34] K.YANO, A.USUKI, « Synthesis and properties of polyamide-clay hybrid Films », *Journal of Polymer Science Partie A : Polymer Chemistry*, Vol 35, 1997.
- [35] L.CHATEL, « Une économie encore loin d'être circulaire », *Atlas du Plastique*, CC-BY 4.0, fevier 2020.
- [36] J.P. POTHET, « De l'emballage au packaging », *Techniques de l'ingénieur*, Ed. Afnor Technique, AG6260, 2004.
- [37] « Altérations Microbiennes. », 2021, Disponible sur : <https://www.univ-brest.fr/esiabscientifique/Alt%C3%A9rations+microbiennes>
- [38] G.W.EHRENSTEIN, F.MONTAGNE, « Matériaux polymères :Structure, Propriétés et Application », Ed. HERMES, Paris,2000.
- [39] M. J. KIRWAN, J.W.STRAWBRIDGE, « Plastics in food packaging », Ed. Blackwell publishing, CRC Press, Etats-Unis, 2003.
- [40] M.REYNE, « Technologie des plastiques », Ed. HERMES, Paris, 1998.
- [41] G.GUILLET, « Prévision de la conformité des matériaux d'emballage par intégration de méthodes de déformulation et de modélisation du coefficient de partage.», thèse doctorat, Institut Nationale Polytechnique de LORRAINE, 2008.
- [42] L.Konkol, « Contaminants levels in recycled PET plastic », thèse, Swinburne University of Technology, Victoria (Australia), 2004.
- [43] T.J. NIELSEN, I.M. JAGERSTAAD, « Flavour scalping by food packaging », *Food Science and Technology*, Vol. 5, 1994.

- [44] I.SEVERIN, A. M.RIQUET, M.C. CHAGNON, « Evaluation et gestion des risques- Matériaux d'emballage à contact alimentaire », Cahiers de Nutrition et de Diététique, Vol 46, 2011.
- [45] J.Verdu, « Traité des matières plastiques : Vieillissement chimique », Techniques de l'ingénieur, Ed. Afnor Technique, A3150, 1990.
- [46] A. FEIGENBAUM, A.M. RIQUET, V. DUCRUET, D. Scholler, « Safety and quality of foodstuffs in contact with plastic materials : A structural approach », Journal of chemical Education, Vol 70, 1993.
- [47] L. SAX, « Polyethylene terephthalate May yield endocrine disruptors », Environmental Health Perspectives, Vol 118, 2010.
- [48] O.PIRINGER, « Mathematical Modelling of Chemical Migration from Food Contact Materials. In Chemical and Migration Material », Ed. N. Barnes, CRC Press, New York, 2007.
- [49] 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" », Ed. Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
- [50] 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.
- [51] I.SKJEVRAK, C. BREDE, I.L. STEFFENSEN, A.MIKALSEN, J. ALEXANDER, P. FJELDAL, H. Herikstad, « Non-targeted multi-component analytical surveillance of plastic food contact materials: Identification of substances not included in EU positive lists and their risk assesment », Food Additives & Contaminants: Part A: Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment, Vol 22, 2005.
- [52] A.FEIGENBAUM, A. M.RIQUET, V. DUCRUET, D. SCHOLLER, « Safety and quality of foodstuffs in contact with plastic materials: A structural approach ». Journal of Chemical Education, Vol 70, 1993.
- [53] K. S. KWAN, C .N. P. SUBRAMANIAM, T. C. Ward, « Effect of penetrant size, shape, and chemical nature on its transport through a thermoset adhesive », Esters and Polymer, Vol 44, 2003.
- [54] I.SEVERIN, A.M. RIQUET, M.C.CHAGNON, « Evaluation et gestion des risques- Matériaux d'emballage à contact alimentaire », Cahiers de Nutrition et de Diététique, Vol 46, 2011.

- [55] M. MOUTOUNET, « Interactions vin/emballage/environnement », thèse de doctorat, AuréliePeychés-Bach, 2009.
- [56] 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.
- [57] M.MURAMATSU, M.OKURA, K.KUBOYAMA, « Oxygen permeability and free volume hole size in ethylene-vinyl alcohol copolymerfilm: temperature and humidity dependence », Radiation physics and chemistry, Vol 68, 2003.
- [58] K.ITO, Y.SAITO, T.YAMAMOTO, Y. UJIHIRA,K. Numura, « Correlation study between oxygen permeability and free volume of ethylene-vinyl alcohol copolymer through positronium lifetime measurement », Macromolecules, Vol 34, 2001.
- [59] B.JASSE, A.M. SEUVRE,M. MATHLOUTHI, « Permeability and structure in polymeric packaging materials », In Food Packaging and Preservation, 1999.
- [60] M. HEDENQVIST, U.W. GEDDE, « Diffusion of small-molecule penetrants in semicrystalline polymers », Progress in Polymer Science Vol 21, 1996.
- [61] A.FEIGENBAUM, E. BARTHÉLÉMY, « Evaluation sanitaire des matériaux en poly (éthylène téréphtalate) recyclés utilisés en tant que matériaux au contact des denrées alimentaires et de l'eau de boisson », Rapport AFSSA, 2006.
- [62] O. ZAKI, « Contribution à l'étude et à la modélisation de l'influence des phénomènes de transfert de masse sur le comportement mécanique de flocons en polypropylène », thèse, Université de Paris-Est, Paris (France) ,2008.
- [63] L.KONKOL, « Contaminants levels in recycled PET plastic, Swinburne », thèse, University of Technology, Victoria (Australia) ,2004.
- [64] R.M. BARRER, « Nature of the diffusion process in rubber », Nature, Vol 140, 1937.
- [65] A. LEUVEN,U. STÖLLMAN, « Polymer films as aroma barriers at different temperatures », ZLebens Forsch, Vol 194, 1992.
- [66] M. HEDENQVIST, A. ANGELSOK, L. EDSBERG, P.T. LARSSON, U.W. GEDDE, « Diffusion of Small-Molecule Penetrants in Polyethylene : Free Volume and Morphology », Polymer, Vol37,1996.
- [67] M.P. Tonge, R.G. Gilbert, « Testing Free Volume Theory for Penetrant Diffusion in Rubbery Polymers », Polymer, Vol 42, 2001.
- [68] T. NAYLOR, C. BOOTH, C. PRICE, « Comprehensive Polymer Science », Pergamon, Oxford, Vol 2, 1988.

- [69] M. L. MILAN, « Elaboration de compounds à charges lamellaires : suivi et compréhension des mécanismes de dispersion dans le fondu », thèse de doctorat, Villeurbanne : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, 2006.
- [70] P. AMARELIS, « Nanocomposites polyméthacrylate de méthyle - silicates lamellaires », thèse doctorat, Université Paris 6, France, 2005.
- [71] M. N. ANDRES PEREZ, « Etude Calorimétrique et Diélectrique de Nanocomposites Silicones », thèse doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, France, 2008.
- [72] A. GABOUNE, « Utilisation de la technique de compoundage par polymérisation pour la préparation de nanocomposite de polyéthylène/montmorillonite », thèse, Université LAVAL, Québec, Canada, 2006.
- [73] M.W. LERTWIMOLNUN, « Réalisation des nanocomposites polypropylène/ Argile par extrusion bivis », Thèse de doctorat, Ecole des mines de Paris (France), 2006.
- [74] S. BOUCARD, « Développement de formulations polyoléfines/silicates lamellaires : contrôle de la nanostructuration par la gestion des interactions physico-chimiques et le procédé de mise en oeuvre dans le fondu », thèse doctorat, l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, 2004.
- [75] R. E. WHITE, « Principles and practice of soil science, The soil as a natural resource », The Journal of Applied Ecology, Vol 36, 1999.
- [76] M. J. MINET, « Synthèse et caractérisation de silicates de calcium hydratés hybrides », thèse, Université Paris XI, Orsay, France, 2003.
- [77] S. PAVLIDOUA, C.D. PAPASPYRIDES, « A review on polymer-layered silicate nanocomposites », Progress in Polymer Science, Vol 33, 2008.
- [78] A. ILLAIK, « Synthèse et caractérisation de nanocomposites polymères/hydroxydes doubles lamellaires (HDL) », Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, 2008.
- [79] J. CRANK, « The Mathematics of Diffusion », Oxford University Press, Vol 2, 1975.
- [80] A. H. KERKOUR, « Etude et modélisation de la migration du CHIMASSORB 2020 d'un film en Polyéthylène Basse Densité », thèse de doctorat en sciences, Université de Jijel, 2010.
- [81] YANGUI, AYMEN. « Etude des propriétés optiques et structurales des matériaux hybrides organiques-inorganiques à base de Plomb: émission de lumière blanche », Thèse de doctorat, Université Paris-Saclay (ComUE), 2016.
- [82] R.J. ROE, H.E. BAIR, C.G. GENIESWSKI, « Solubility and Diffusion of Antioxidants in Polyethylene », Journal of Applied Polymer Science, Vol 8, 1974.

[83] SABIC® HDPE M80064, High density polyethylene for injection moulding, Fiche technique, 2013, Disponible sur :

<https://plastics.ilprospector.com/fr/datasheet/e74045/sabic-hdpe-m80064s>

[84] Irganox® 1035, Fiche technique, BASF The Chemical Company, 2010.

[85] BASF Fiche de données de sécurité, Règlement n° 1907/2006/CE. 2017. Produit : Irganox® 1035.

[86] P. DOLE, A. FEIGENBAUM, C. DE LA CRUZ, S. PASTORELLI, P. PASEIRO, T. HANKEMEIER, Y. VOULZATIS, S. AUCEJO, P. SAILLARD, C. PAPASPYRIDES, « Typical Diffusion Behaviour in Packaging Polymers Application to Functional Barriers ». Food Additives and Contaminants, Vol 23, 2006.

Résumé

L'étude et la modélisation de la diffusion de l'irganox 1035 dans des films nanocomposite à base de PEHD sont rendues possibles grâce au suivi quantitatif de la concentration de notre additif par UV-Visible, les résultats obtenus seront ensuite comparés aux modèles semi-empiriques existants. Ces résultats nous dévoilent que la diffusion de notre additif suit une cinétique diffusionnelle approprié à la 2ème loi de Fick avec une vitesse relativement lente qui évolue en fonction de la température suivant une cinétique type-Arrhénius.

L'incorporation de la Cloisite 15A dans la matrice du PEHD semble inciter un effet barrière ralentissant le processus de diffusion de notre additif. La comparaison des résultats obtenus aux modèles semi-empiriques existant nous révèle que le modèle Déterministe de Limm est le mieux adapté pour la prédiction de la diffusion de l'Irganox 1035 dans une matrice à base de PEHD.

Abstract

The study and modeling of the diffusion of Irganox 1035 in nanocomposite films based on HDPE are made possible thanks the quantitative monitoring of the concentration of our additive by UV-Visible, the results obtained will then be compared with semi-empirical models evidence. These results show us that the diffusion of our additive follows a diffusion kinetics appropriate to Fick's 2nd law with a relatively slow speed which evolves as a function of the temperature following an Arrhenius type kinetics.

The incorporation of Cloisite 15A into the HDPE matrix seems to induce an effect barrier slowing down the diffusion process of our additive. The comparison of the results obtained with the existing semi-empirical models reveals to us that the Deterministic model of Limm is best suited for the prediction of the diffusion of Irganox 1035 in a matrix based on HDPE.

ملخص

أصبحت دراسة ونمذجة انتشار 1035 Irganox في أفلام المركبات النانوية القائمة على HDPE ممكنة بفضل المراقبة الكمية لتركيز المادة المضافة بواسطة UV-Visible ، ثم ستم مقارنة النتائج التي تم الحصول عليها بالنماذج شبه التجريبية الموجودة. تظهر لنا هذه النتائج عليها أن انتشار المواد المضافة لدينا يتبع حركية انتشار مناسب لقانون فيك الثاني بسرعة بطيئة نسبيًا والتي تتغير كدالة لدرجة الحرارة بعد حركية من نوع أرينيوس. يبدو أن دمج Cloisite 15A في مصفوفة HDPE يؤدي إلى تأثير حاجز يبطئ عملية انتشار المادة المضافة الخاصة بنا. تكشف مقارنة النتائج التي تم الحصول عليها مع النماذج شبه التجريبية الحالية أن نموذج Limm المحدد هو الأنسب للتنبؤ بانتشار 1035 Irganox في مصفوفة تعتمد على HDPE.