

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministre de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



جامعة بجاية  
Tasdawit n'Bgayet  
Université de Béjaïa

Université Abderrahmane Mira-Bejaia

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

Mémoire présenté par :

***BOURZAMA Nadjla***

Pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie des polymères

Thème :

***Etude de la cinétique de déplacement  
d'additifs dans les emballages alimentaires***

Mémoire soutenue le 10/12/2015 devant le jury composé de :

M. F. REZGUI	Professeur	Université de Bejaia	Président
M. A. DIB	Maitre de conférences A	Université de Bejaia	Examineur
M. K. MOUSSACEB	Maitre de conférences A	Université de Bejaia	Examineur
M. A. KERKOUR	Maitre de conférences A	Université de Bejaia	Rapporteur

Année Universitaire 2014/2015

# Remerciement

*Je remercie dieu qui m'a donné la force, et la volonté pour bien achever  
ce modeste travail.*

*Mes remerciements s'adressent à mon directeur de thèse Mr  
A.KERKOUR. Je lui exprime ma profonde reconnaissance pour son  
soutien et encouragement.*

*Un grand merci, aux membres de jury qui ont accepté d'examiner ce  
travail.*

*Je remercie vivement les gens de l'unité SARL MERIPLAST de Bejaia.*

*Je remercie également les gens du laboratoire de Bloc 11  
particulièrement ;M<sup>elle</sup> W.Rabhi, Mr M.Mammasse, M<sup>me</sup> Amrani, M<sup>me</sup>  
Benamor, M<sup>me</sup> Bradai.*

*Je remercie beaucoup tous mes collègues et mes amies, pour leur  
encouragement et leur soutien surtout Imad, Hicham, Naima, Nasma et  
Asma.*

*Enfin, je voudrais exprimer à toute ma famille, ma reconnaissance pour  
le soutien qu'ils m'ont apporté en toute circonstance, surtout mes  
parents qui sont ma joie et ma fierté.*

# *Dédicace*

*«Je dédie ce modeste travail»*

*A mes très chers parents que dieu les protèges  
et les garde à mes coté*

*A mon cher époux qui mérite mon profond respect*

*A ma petite princesse Aya*

*A mon cher jumeau Mahdi et malak*

*A mes chers frères Mohamed et Rabeih*

*A ma petite sœur Ahlem*

*A ma sœur Malika et son mari badr elldine*

*A ma sœur Radia et son mari adel*

*AUX parents de mon mari*

*A toutes mes amies*

*A mes collègues*

*Et a tous ceux qui me sont chers*

## Liste des abréviations

<b>A'P , <math>\tau</math>, a, b, <math>\alpha'</math>, K, D<sub>0</sub></b>	Paramètres des modèles semi-empiriques spécifiques à chaque polymère.
<b>ABS</b>	Acrylonitrile butadiène styrène.
<b>ADN</b>	Acide désoxyribonucléique.
<b>A</b>	Absorbance.
<b>C</b>	Concentration du composant dans la matrice polymère.
<b>D<sub>0</sub></b>	Coefficient de diffusion hypothétique à très haute température.
<b>D<sub>P</sub></b>	Coefficient de diffusion dans le polymère.
<b>DJT</b>	Dose journalière tolérable
<b>EVOH</b>	Ethylène alcool vinylique.
<b>EVA</b>	Ethylène acétate de vinyle.
<b>E<sub>a</sub></b>	Énergie d'activation de diffusion.
<b>ESR</b>	Résonance paramagnétique électronique
<b>FDA</b>	Food and drugs Administration
<b>HIPS</b>	Polystyrène choc.
<b>HALS/AES</b>	Les amines à empêchement stérique.
<b>HAS</b>	Hindered amines stabilisers.
<b>EFSA</b>	agence de l'Union européenne
<b>IPP</b>	Polypropylène isotactique.
<b><math>l</math></b>	Epaisseur de la substance.
<b>LMG</b>	Limites de migration globale
<b>LMS/SML</b>	Limite de migration spécifique (Specific Migration Limit)
<b>M ou MM</b>	Masse Molaire.
<b>M<sub>0</sub></b>	Valeur de référence de 1 g/mol.
<b>PP</b>	Polypropylène.
<b>PA</b>	Polyamide
<b>PEBD / LDPE</b>	Polyéthylène basse densité / Low density polyethylene.
<b>PEBDL, LLDPE</b>	Polyéthylène basse densité linéaire, Linear low density Polyethylene.
<b>PEHD / HDPE</b>	Polyéthylène basse densité / High density polyethylene.
<b>PE</b>	Polyéthylène.
<b>PET</b>	Polyéthylène téréphtalique.
<b>PEMD</b>	Polyéthylène moyenne densité.
<b>PPCAST</b>	Polypropylène cast.
<b>PPO</b>	Polypropylène orienté.
<b>PS</b>	Polystyrène.
<b>PVA</b>	polyvinyle alcool.
<b>PVC</b>	Polychlorure de Vinyle.
<b>PBT</b>	Polybutylène téréphtalate.
<b>PEN</b>	Polyéthylène naphtate.
<b>PVDC</b>	Polychlorure de vinylidène.
<b>QM</b>	Concentration maximale dans le matériau d'emballage.

<b>QMA</b>	Concentration maximale par unité d'emballage.
<b>R</b>	Constate du gaz parfait.
<b>r</b>	restriction.
<b>SB</b>	Styrène butadiène
<b>SPP</b>	Polypropylène syndiotactique.
<b>SAI/NIAS</b>	substances ajoutées involontairement/Intentionally Added Substances.
<b>t</b>	Temps
<b>T</b>	Température.
<b>x</b>	La position dans le matériau.
<b><math>\epsilon</math></b>	Coefficient d'extinction.

## *Liste des figures*

<b>Figure 1 :</b> Les plastiques ou matériaux polymères .....	3
<b>Figure 2 :</b> Représentation schématiques des différentes structures moléculaires des polymères .....	8
<b>Figure 3 :</b> Production mondiale de plastique par zone géographique-2011 .....	9
<b>Figure 4 :</b> Demande européenne de plastique -2011- .....	10
<b>Figure 5 :</b> Demande européenne de plastique par segment et type de résine .....	11
<b>Figure 6 :</b> la polymérisation radicalaire de l'éthylène .....	12
<b>Figure 7 :</b> Distribution en pourcentage des applications à travers le mondiale du PE en 2003 .....	13
<b>Figure 8 :</b> la polymérisation par addition de polypropylène.....	14
<b>Figure 9 :</b> schéma de la configuration isotactique du polypropylène.....	14
<b>Figure 10 :</b> schéma de la configuration syndiotactique du polypropylène.....	15
<b>Figure 11 :</b> schéma de la configuration atactique du polypropylène.....	15
<b>Figure 12 :</b> structure chimique de PEBD.....	16
<b>Figure 13:</b> Représentation du PEBDL : (a) unité monomérique, (b) structure macromoléculaire avec branchements courts en-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> .....	17
<b>Figure 14 :</b> Hydroxybenzophénones.....	24
<b>Figure 15:</b> Mécanisme de désactivation des états excités du stabilisant Quenchers. ....	25
<b>Figure 16:</b> complexes de Nickel .....	25
<b>Figure 17:</b> Mécanisme général de stabilisation des HALS .....	26
<b>Figure 18 :</b> Phénomènes de transport de matière au travers d'un film .....	30
<b>Figure 19 :</b> Schématisation de la diffusion unidirectionnelle d'un additif mis en sandwich dans une plaque (ou films) semi-infinie .....	45
<b>Figure 20:</b> Structure chimique CHIMASSORB 81 .....	49
<b>Figure 21:</b> La cellule de migration .....	52
<b>Figure 2:</b> L'étuve de migration.....	53
<b>Figure 23:</b> Spectroscopie d'absorption UV-visible .....	53

<b>Figure 24 :</b> Evolution des bandes du CHIMASSORB 81 dans les films PEBD stabilisées de 0 mg/kg à 7500mg/kg, analysé par UV-visible .....	54
<b>Figure 25 :</b> Courbe d'étalonnage du CHIMASSORB 81 dans le PEBD par UV-visible. a-bande à 329 nm, b- bande à 289 nm.....	55
<b>Figure 26:</b> Evolution des bandes du CHIMASSORB 81 dans les films PEBDL stabilisées de 0 mg/kg à 7500mg/kg, analysé par UV-visible .....	55
<b>Figure 27:</b> Courbe d'étalonnage du CHIMASSORB 81 dans le PEBDL par UV-visible. a-bande à 329 nm, b- bande à 289 nm.....	56
<b>Figure 28 :</b> Evolution des bandes du CHIMASSORB 81 dans les films PPCAST stabilisées de 0 mg/kg à 7500mg/kg, analysé par UV-visible.....	57
<b>Figure 29 :</b> Courbe d'étalonnage du CHIMASSORB 81 dans le PPCAST par UV-visible. a-bande à 329 nm, b- bande à 289 nm.....	58
<b>Figure 30 :</b> Evolution des bandes du CHIMASSORB 81 dans les films PPO stabilisées de 0 mg/kg à 7500mg/kg, analysé par UV-visible .....	58
<b>Figure 31 :</b> Courbe d'étalonnage du CHIMASSORB 81 dans le PPO par UV-visible. a-bande à 329 nm, b- bande à 289 nm.....	59
<b>Figure 32 :</b> Etat des films avant la migration (à t= 0h) à différents températures (60, 80, 100°C) dans le cas du PEBD; (les distances de la légende correspondent aux positions des films par rapport au cœur de la pièce dans un seul côté.) a. spectres UV, b. profil de diffusion du pic1 (329 nm).....	60
<b>Figure 33 :</b> Spectres UV reflétant d'état des films en PEBD formant un côté de la pièce (plaque) après 4 heures d'exposition à différentes températures (60, 80, 100°C) dans le cas du PEBD; (les distances de la légende correspondent aux positions des films par rapport au cœur de la pièce dans un seul côté.) a. avant exposition (t=0), b. à 60°C après 4 heures, c. à 80°C après 4 heures, d. à 100°C après 4 heures.....	62
<b>Figure 34:</b> Spectres UV reflétant d'état des films en PEBD formant un côté de la pièce (plaque) exposé à 60°C pour des temps de 1 heure, 2 heures et 4 heures (les distances de la légende correspondent aux positions des films par rapport au cœur de la pièce dans un seul côté.) a. avant exposition (t=0), b. à 60°C après 1 heures, c. à 60°C après 2 heures, d. à 60°C après 4 heures .....	64
<b>Figure 35:</b> Spectres UV reflétant d'état des films en PEBD formant un côté de la pièce (plaque) exposé à 80°C pour des temps de 1 heure, 2 heures et 4 heures (les distances de la légende correspondent aux positions des films par rapport au cœur de la pièce dans un seul	

côté.) a. avant exposition (t=0), b. à 80°C après 1 heures, c. à 80°C après 2 heures, d. à 80°C après 4 heures .....	66
<b>Figure 36 :</b> Spectres UV reflétant d'état des films en PEBD formant un côté de la pièce (plaque) exposé à 100°C pour des temps de 1 heure, 2 heures et 4 heures (les distances de la légende correspondent aux positions des films par rapport au cœur de la pièce dans un seul côté.) a. avant exposition (t=0), b. à 100°C après 1 heures, c. à 100°C après 2 heures, d. à 100°C après 4 heures .....	67
<b>Figure 37 :</b> Quantification et modélisation de la migration à 60°C dans le PEBD; pic1 (329 nm) a. après 1 heure, b. après 2 heures c. après 4 heures.....	70
<b>Figure 38:</b> Quantification et modélisation de la migration à 80°C dans le PEBD; pic1 (329 nm) a. après 1 heure, b. après 2 heures c. après 4 heures .....	71
<b>Figure 39 :</b> Quantification et modélisation de la migration à 100°C dans le PEBD; pic1 (329 nm) a. après 1 heure, b. après 2 heures c. après 4 heures.....	73
<b>Figure 40:</b> Comparaison du modèle type Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution du coefficient de diffusion du CHIMASSORB 81 dans le PEBD, au modèles semi-empériques de Piringer et de Limm.....	74
<b>Figure 41:</b> variation de l'énergie d'activation de PEBD en fonction de la masse molaire du stabilisant .....	76
<b>Figure 42:</b> Etat des films avant la migration (à t= 0h) à différents températures (60, 80, 100°C) dans le cas du PEBDL; (les distances de la légende correspondent aux positions des films par rapport au cœur de la pièce dans un seul côté.) a. spectres UV, b. profil de diffusion du pic1 (329 nm).....	77
<b>Figure 43:</b> Spectres UV reflétant d'état des films en PEBDL formant un côté de la pièce (plaque) après 4 heures d'exposition à différentes températures (60, 80, 100°C) dans le cas du PEBDL; (les distances de la légende correspondent aux positions des films par rapport au cœur de la pièce dans un seul côté.)	
a. avant exposition (t=0), b. à 60°C après 4 heures, c. à 80°C après 4 heures, d. à 100°C après 4 heures .....	79
<b>Figure 44:</b> Spectres UV reflétant d'état des films en PEBDL formant un côté de la pièce (plaque) exposé à 60°C pour des temps de 1 heure, 2 heures et 4 heures (les distances de la légende correspondent aux positions des films par rapport au cœur de la pièce dans un seul côté.) a. avant exposition (t=0), b. à 60°C après 1 heures, c. à 60°C après 2 heures, d. à 60°C après 4 heures .....	81

<b>Figure 45:</b> Spectres UV reflétant d'état des films en PEBDL formant un côté de la pièce (plaque) exposé à 80°C pour des temps de 1 heure, 2 heures et 4 heures (les distances de la légende correspondent aux positions des films par rapport au cœur de la pièce dans un seul côté.) a. avant exposition (t=0), b. à 80°C après 1 heures, c. à 80°C après 2 heures, d. à 80°C après 4 heures .....	83
<b>Figure 46:</b> Spectres UV reflétant d'état des films en PEBDL formant un côté de la pièce (plaque) exposé à 100°C pour des temps de 1 heure, 2 heures et 4 heures (les distances de la légende correspondent aux positions des films par rapport au cœur de la pièce dans un seul côté.) a. avant exposition (t=0), b. à 100°C après 1 heures, c. à 100°C après 2 heures, d. à 100°C après 4 heures .....	85
<b>Figure 47:</b> Quantification et modélisation de la migration à 60°C dans le PEBDL; pic1 (329 nm) a. après 1 heure, b. après 2 heures c. après 4 heures.....	86
<b>Figure 48:</b> Quantification et modélisation de la migration à 80°C dans le PEBDL; pic1 (329 nm) a. après 1 heure, b. après 2 heures c. après 4 heures.....	87
<b>Figure 49:</b> Quantification et modélisation de la migration à 100°C dans le PEBDL; pic1 (329 nm) a. après 1 heure, b. après 2 heures c. après 4 heures.....	89
<b>Figure 50:</b> Modèle type Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution du coefficient de diffusion du CHIMASSORB 81 dans le PEBDL.....	89
<b>Figure 51:</b> variation de l'énergie d'activation de PEBDL en fonction de la masse molaire du stabilisant .....	92
<b>Figure 52:</b> Etat des films avant la migration (à t= 0h) à différents températures (60, 80, 100°C) dans le cas du PPCAST; (les distances de la légende correspondent aux positions des films par rapport au cœur de la pièce dans un seul côté.) a. spectres UV, b. profil de diffusion du pic1 (329 nm).....	93
<b>Figure 53 :</b> Spectres UV reflétant d'état des films en PPCAST formant un côté de la pièce (plaque) après 4 heures d'exposition à différentes températures (60, 80, 100°C) dans le cas du PPCAST; (les distances de la légende correspondent aux positions des films par rapport au cœur de la pièce dans un seul côté.) a. avant exposition (t=0), b. à 60°C après 4 heures, c. à 80°C après 4 heures, d. à 100°C après 4 heures .....	95
<b>Figure 54:</b> Spectres UV reflétant d'état des films en PPCAST formant un côté de la pièce (plaque) exposé à 60°C pour des temps de 1 heure, 2 heures et 4 heures (les distances de la légende correspondent aux positions des films par rapport au cœur de la pièce dans un seul	

côté.) a. avant exposition (t=0), b. à 60°C après 1 heures, c. à 60°C après 2 heures, d. à 60°C après 4 heures .....	96
<b>Figure 55:</b> Spectres UV reflétant d'état des films en PPCAST formant un côté de la pièce (plaque) exposé à 80°C pour des temps de 1 heure, 2 heures et 4 heures (les distances de la légende correspondent aux positions des films par rapport au cœur de la pièce dans un seul côté.) a. avant exposition (t=0), b. à 80°C après 1 heures, c. à 80°C après 2 heures, d. à 80°C après 4 heures .....	98
<b>Figure 56:</b> Spectres UV reflétant d'état des films en PPCAST formant un côté de la pièce (plaque) exposé à 100°C pour des temps de 1 heure, 2 heures et 4 heures (les distances de la légende correspondent aux positions des films par rapport au cœur de la pièce dans un seul côté.) a. avant exposition (t=0), b. à 100°C après 1 heures, c. à 100°C après 2 heures, d. à 100°C après 4 heures .....	100
<b>Figure 57 :</b> Quantification et modélisation de la migration à 60°C dans le PPCAST; pic1 (329 nm) a. après 1 heure, b. après 2 heures c. après 4 heures.....	101
<b>Figure 58:</b> Quantification et modélisation de la migration à 80°C dans le PPCAST; pic1 (329 nm) a. après 1 heure, b. après 2 heures c. après 4 heures.....	103
<b>Figure 59:</b> Quantification et modélisation de la migration à 100°C dans le PPCAST; pic1 (329 nm) a. après 1 heure, b. après 2 heures c. après 4 heures.....	104
<b>Figure 60:</b> Modèle type Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution du coefficient de diffusion du CHIMASSORB 81 dans le PPCAST.....	105
<b>Figure 61 :</b> variation de l'énergie d'activation de PPCAST en fonction de la masse molaire du stabilisant.....	107
<b>Figure 62 :</b> Etat des films avant la migration (à t= 0h) à différents températures (60, 80, 100°C) dans le cas du PPO; (les distances de la légende correspondent aux positions des films par rapport au cœur de la pièce dans un seul côté.) a. spectres UV, b. profil de diffusion du pic1 (329 nm).....	108
<b>Figure 63:</b> Spectres UV reflétant d'état des films en PPO formant un côté de la pièce (plaque) après 4 heures d'exposition à différentes températures (60, 80, 100°C) dans le cas du PPO; (les distances de la légende correspondent aux positions des films par rapport au cœur de la pièce dans un seul côté.) a. avant exposition (t=0), b. à 60°C après 4 heures, c. à 80°C après 4 heures, d. à 100°C après 4 heures .....	110
<b>Figure 64:</b> Spectres UV reflétant d'état des films en PPO formant un côté de la pièce (plaque) exposé à 60°C pour des temps de 1 heure, 2 heures et 4 heures (les distances de la	

légende correspondent aux positions des films par rapport au cœur de la pièce dans un seul côté.) a. avant exposition (t=0), b. à 60°C après 1 heures, c. à 60°C après 2 heures, d. à 60°C après 4 heures .....	112
<b>Figure 65:</b> Spectres UV reflétant d'état des films en PPO formant un côté de la pièce (plaque) exposé à 80°C pour des temps de 1 heure, 2 heures et 4 heures (les distances de la légende correspondent aux positions des films par rapport au cœur de la pièce dans un seul côté.) a. avant exposition (t=0), b. à 80°C après 1 heures, c. à 80°C après 2 heures, d. à 80°C après 4 heures .....	113
<b>Figure 66:</b> Spectres UV reflétant d'état des films en PPO formant un côté de la pièce (plaque) exposé à 100°C pour des temps de 1 heure, 2 heures et 4 heures (les distances de la légende correspondent aux positions des films par rapport au cœur de la pièce dans un seul côté.) a. avant exposition (t=0), b. à 100°C après 1 heures, c. à 100°C après 2 heures, d. à 100°C après 4 heures .....	115
<b>Figure 67:</b> Quantification et modélisation de la migration à 60°C dans le PPO; pic1 (329 nm) a. après 1 heure, b. après 2 heures c. après 4 heures .....	116
<b>Figure 68:</b> Quantification et modélisation de la migration à 80°C dans le PPO; pic1 (329 nm) a. après 1 heure, b. après 2 heures c. après 4 heures .....	118
<b>Figure 69:</b> Quantification et modélisation de la migration à 100°C dans le PPO; pic1 (329 nm) a. après 1 heure, b. après 2 heures c. après 4 heures .....	119
<b>Figure 70:</b> Modèle type Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution du coefficient de diffusion du CHIMASSORB 81 dans le PPO .....	120
<b>Figure 71 :</b> variation de l'énergie d'activation de PPO en fonction de la masse molaire du stabilisant .....	122

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1</b> : Principaux types d'additifs utilisés les matériaux plastiques .....	22
<b>Tableau 2</b> : Valeurs des paramètres du modèle "worst-case" pour différents polymères ..	36
<b>Tableau 3</b> : Valeurs des paramètres des modèles de Limm et Hollifield pour les polyoléfines .....	37
<b>Tableau 4</b> : Valeurs des paramètres du modèle de Helmroth et coll. pour les polyoléfines à 23°C .....	38
<b>Tableau 5</b> : Informations toxicologiques demandées par l'EFSA pour l'évaluation des substances utilisées dans les matériaux à contact alimentaire .....	40
<b>Tableau 6</b> : les solubilités de CHIMASSORB 81 dans les différents solvants .....	50
<b>Tableau 7</b> : Évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température (PEBD) .....	74
<b>Tableau 8</b> : Évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température (PEBDL) .....	90
<b>Tableau 9</b> : Évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température (PPCAST) .....	105
<b>Tableau 10</b> : Évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température (PPO) .....	120

# *SOMMAIRE*

## *Sommaire*

<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : Les polymères dans les emballages alimentaires :</b>	
<b>description et stabilisation</b>	
I.1 Généralités sur les polymères.....	3
I.1.1 Définition .....	3
I.1.2 L'histoire des polymères .....	4
I.1.3 Classification des polymères organiques .....	6
I.1.4 Préparation des polymères .....	8
I.1.5 Dégradation des polymères .....	8
I.1.6 Position des matériaux plastiques dans le secteur de l'emballage alimentaire .....	9
I.1.6.1 principaux polymères utilisés dans le domaine de l'emballage alimentaire .....	9
I.1.6.2 Le marché du plastique, ses débouchés et ses principaux polymères .....	9
I.1.7 Polyéthylène .....	11
I.1.7.1 Présentation du polyéthylène .....	11
I.1.7.2 Classification des polyéthylènes .....	12
I.1.8 Polypropylène .....	13
I.1.8.1 Présentation du polypropylène .....	13
I.1.8.2 Classification des polypropylènes .....	14
I.2 Le Polyéthylène basse densité (PEBD) .....	15
I.2.1 Propriétés physiques du PEBD .....	16
I.2.2 Les avantages et les inconvénients de PEBD .....	16
I.2.3 Domaines d'application du PEBD .....	17
I.3 Le Polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL) .....	17
I.3.1 Propriétés physiques du PEBDL .....	18

---

I.3.2 Les avantages et les inconvénients de PEBDL .....	18
I.3.3 Domaines d'application du PEBDL.....	18
I.4 Le Polypropylène CAST .....	19
I.4.1 Les Propriétés physiques du PPCAST .....	19
I.4.2 Les avantages et les inconvénients de PPCAST .....	19
I.4.3 Domaines d'application du PPCAST .....	20
I.5 Polypropylène orienté (PPO) .....	20
I.5.1 Les Propriétés physiques de PPO.....	20
I.5.2 Les avantages et les inconvénients de PPO.....	20
I.5.3 Domaines d'application du PPO .....	21
I.6 Les caractéristiques communes entre ces polymères .....	21
I.6.1 Propriétés chimiques .....	21
I.6.2 Propriétés mécaniques.....	22
I.7 Stabilisation des matériaux plastiques.....	22
I.7.1 Introduction .....	22
I.7.2 Les additifs .....	22
I.7.3 Stabilisants .....	23
I.7.4 Types de stabilisants .....	24

## **CHAPITRE II : Les polymères: vieillissement physique, toxicité, modélisation et technique d'analyse**

II.1 Introduction.....	29
II.2 Transport de masse dans les emballages .....	29
II.2.1 La diffusion.....	30
II.2.2 La sorption .....	31
II.2.3 La perméation .....	31
II.3 Le vieillissement des polymères .....	31
II.3.1 Vieillissement physique .....	32

---

II.3.2 Facteurs responsables du vieillissement .....	32
II.3.2.1. Facteurs liés à la nature physico-chimique du polymère .....	32
II.3.2.1.1. Effet de la structure et de la nature chimique du polymère .....	32
II.3.2.1.2. Effet de la masse molaire du polymère.....	33
II.3.2.1.3.Effet de la cristallinité et de la morphologie du polymère.....	33
II.3.2.2.Facteurs liés à l'environnement .....	34
II.4. Le coefficient de la diffusion .....	34
II.4.1 Approche « worst-case ».....	35
II.4.2 Approche déterministe .....	36
II.4.3 Approche stochastique .....	37
II.5 Cadre réglementaire européen sur les matériaux à entrer en contact avec les denrées alimentaires.....	38
II.5.1 Directive 2002/72/CE .....	39
II.5.2 Directive 85/572/CEE.....	42
II.5.3 Règlement No. 10/2011 .....	42
II.6 Modélisation de la migration dans les plaques semi infinies de polymères .....	43
II.7 Technique d'analyse spectrométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible.....	45
II.8 Application de la spectrophotométrie .....	45
II.9 Loi d'absorption de la lumière – loi de Beer Lambert –.....	46

### **CHAPITRE III : Étude expérimentale**

III.1 Introduction .....	47
III.2 Présentation des matériaux utilisés pour la préparation des films.....	47
III.2.1 Le polyéthylène basse densité .....	47
III.2.2 Le polyéthylène basse densité linéaire .....	48
III.2.3 polypropylène cast.....	48
III.2.4 polypropylène orienté .....	48
III.2.5 le Stabilisant .....	48

---

III.2.5.1 Présentation du CHIMASSORB 81 .....	48
III.2.5.2 Application .....	49
III.2.5.3 Apparence .....	49
III.2.5.4 Propriétés chimiques.....	49
III.2.5.5 Propriétés physiques .....	49
III.2.5.6 Autres propriétés.....	50
III.2.5.7 Étude toxicologique et écologiques du CHIMASSORB 81 .....	50
III.3 Protocole expérimentale .....	51
III.3.1 Préparation des formulations .....	51
III.3.1.1 Lieu de préparation.....	51
III.3.1.2 Type de films préparés .....	51
III.3.2 Protocoles opératoires de l'étude de la migration du stabilisant CHIMASSORB 81 .....	52
III.3.3 Spectroscopie d'absorption UV-visible.....	53
III.3.4 Courbe d'étalonnage.....	53
III.3.4.1 Le polyéthylène basse densité (PEBD) .....	54
III.3.4.2 Le polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL) .....	55
III.3.4.3 Le polypropylène cast (PPCAST) .....	57
III.3.4.4 Le polypropylène orienté (PPO).....	58
III.3.5 Résultats .....	59
III.3.5.1 Dans le cas des Polyéthylènes .....	59
III.3.5.1.1 Cas du Polyéthylène basse densité .....	59
III.3.5.1.1.1 Au temps initial (t=0) .....	59
III.3.5.1.1.2 Etude qualitative de la migration aux différentes conditions expérimentales .	61
III.3.5.1.1.3 Modélisation de la migration aux différentes conditions expérimentales .....	69
III.3.5.1.2 Cas du Polyéthylène basse densité linéaire .....	76
III.3.5.1.2.1 Au temps initial (t=0) .....	76
III.3.5.1.2.2 Etude qualitative de la migration aux différentes conditions expérimentales .	77
III.3.5.1.2.3 Modélisation de la migration aux différentes conditions expérimentales .....	85

III.3.5.2 Dans le cas des Polypropylènes.....	92
III.3.5.2.1 Cas du Polypropylène cast.....	92
III.3.5.2.1.1 Au temps initial (t=0) .....	92
III.3.5.2.1.2 Etude qualitative de la migration aux différentes conditions expérimentales .	93
III.3.5.2.1.3 Modélisation de la migration aux différentes conditions expérimentales .....	100
III.3.5.2.2 Cas du Polypropylène orienté.....	107
III.3.5.2.2.1 Au temps initial (t=0) .....	107
III.3.5.2.2.2 Etude qualitative de la migration aux différentes conditions expérimentales	108
III.3.5.2.2.3 Modélisation de la migration aux différentes conditions expérimentales .....	115
<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	123
<b>PERSPECTIVES</b> .....	124
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b> .....	125

*INTRODUCTION*  
*GENERALE*

## ***Introduction générale***

Les polymères, ou les plastiques représentent, avec un volume global de plus de 290 millions de tonnes, un marché mondial d'environ 1600 milliards de dollars (USD). À l'heure actuelle, ces matériaux sont pour la plupart d'origine fossile (entre 8 et 10 % de la production pétrolière mondiale). Par ailleurs, depuis 1990, la demande globale en matières plastiques croît à un rythme de +5,5% par an en moyenne. Une croissance qui devrait se poursuivre entre +5% et +9% par an en jusqu'en 2015 selon les projections des experts. [1,2]

Dans les trois dernières décennies, l'utilisation des matériaux plastiques pour l'emballage des aliments et dans le secteur agroalimentaire a augmenté d'une manière considérable. Cet accroissement c'est fait au détriment des matériaux traditionnels tels que le bois, le verre, le papier et le métal, jusqu'à être aujourd'hui le matériau dominant dans l'emballage alimentaire. [3]

L'accroissement dans l'utilisation des polymères comme matériaux d'emballage et au contact avec les aliments est dû à ces différents avantages. En effet, comparés au verre et au métal par exemple, les polymères sont plus flexibles, plus légers, moins chères et nécessitant moins d'énergie pour leur production et leur transformation. Toutefois, les matériaux polymères présentent plusieurs inconvénients. Ils sont moins résistants à la chaleur et à la lumière, plus perméables que le verre et le métal 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 [3].

Le plus souvent les matériaux plastiques sont complétés au cours de leur fabrication à l'aide de substances appelées additifs afin de faciliter leur mise en œuvre, d'améliorer leurs propriétés mécaniques, chimiques et biologiques et d'augmenter leur durée de vie.

Ces dernières peuvent migrer du polymère vers l'environnement extérieur ou inversement selon un processus purement physique. Ce processus conduit souvent à une réduction de la durée de vie du matériau, à une pollution de l'environnement et/ou à des altérations de certaines de ces propriétés [4].

Les polyéthylènes et les polypropylènes occupent une place de plus en plus importante dans la vie quotidienne de l'homme et font partie de la catégorie des polyoléfines, qui regroupe tous les emballages souples couramment utilisés dans l'agro-alimentaire et au contact avec la nourriture. En 2000, le polyéthylène et le polypropylène (matières premières des films d'emballage souple) représentent à eux seuls plus de 75% du marché. [5, 6].

Dans ce mémoire nous allons suivre le comportement migratoire d'un absorbeur UV de la classe des benzophénones au sein de la matrice du polyéthylène basse densité, polyéthylène basse densité linéaire, polypropylène cast et polypropylène orienté extrudés sous forme des films. Cet additif, le CHIMASSORB 81, présente une Limite de Migration Spécifique (en anglais SML) de 6 mg/Kg de nourriture selon la directive 2002/72/EC [7].

Dans une perspective de préservation de la santé publique et de l'environnement, nous allons aussi modéliser la migration de notre adjuvant en calculant sa vitesse de migration (coefficient de diffusion) et delà, nous comparerons ces résultats aux modèles semi-empiriques existants. Cela nous permettra de connaître avant même l'utilisation le risque d'exposition de l'homme et à l'environnement à cet additif.

Pour atteindre cet objectif, nous allons divisés ce mémoire en deux partie distinctes :

- La première partie est réservée à la recherche bibliographique que nous diviserons à son tour en deux chapitres :
  - **Chapitre 1** : *les polymères dans les emballages alimentaires : description et stabilisation.*
  - **Chapitre 2** : *Les polymères : vieillissement physique, toxicité, modélisation et technique d'analyse.*
- La seconde partie est consacrée à l'étude expérimentale dans laquelle nous allons décrire principalement les matériaux utilisés (PEBD, PEBDL, PPcast, PPO et CHIMASSORB 81), les conditions d'analyse, les modes opératoires utilisés, les résultats expérimentaux obtenus ainsi que les résultats de la modélisation employée.

Nous terminerons enfin par une conclusion générale résumant l'essentiel de cette étude ainsi que des recommandations pour la poursuite de ce travail

# *CHAPITRE I*

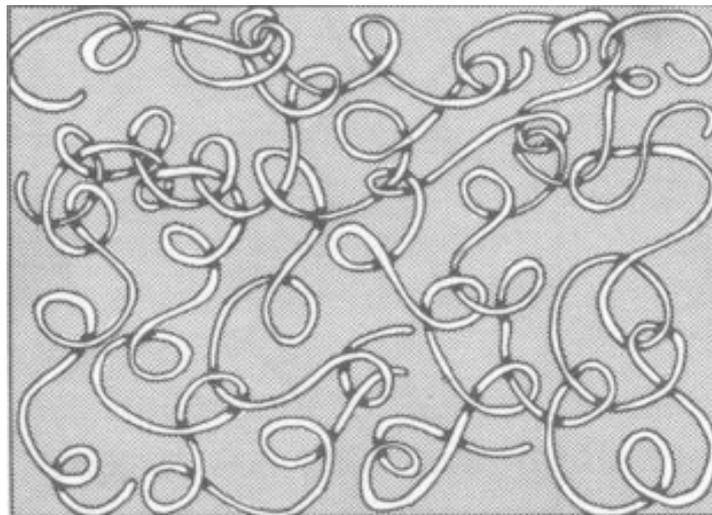
## ***Les polymères dans les emballages alimentaires : description et stabilisation***

### **I.1 Généralités sur les polymères**

Durant les vingt dernières années, il y a une augmentation continue de la production des produits d'emballage en plastique. Les polyoléfines (PE, PP, etc..) constituent la famille de polymères la plus employée [8,9]. Ils sont des matériaux synthétiques qui peuvent être facilement produits pour donner des produits finis avec différentes propriétés. Ils sont généralement utilisés dans plusieurs domaines industriels et domestiques tels que l'emballage alimentaire, sacs de poubelle, films de serre agricole, conduites d'adduction d'eau, isolation des câbles électriques, etc. [10,11].

#### **I.1.1 Définition**

Qu'appelle-t-on polymère? Plusieurs réponses peuvent être fournies mais, pour l'instant, seule l'une d'elle est donnée. La définition la plus généralement acceptée est celle d'un système formé par un ensemble de macromolécules, c'est-à-dire d'entités moléculaires de grande taille, issues de l'assemblage covalent d'un grand nombre d'unités répétitives plus communément appelées unités (ou motifs) monomères. [12]



**Figure1** : Les plastiques ou matériaux polymères [13]

---

## I.1.2 L'histoire des polymères

---

Les principales dates ayant marquées l'évolution des polymères sont chronologiquement exposées ci-dessous :

**1838** : A. PAYEN identifie un composé de formule  $(C_6H_{10}O_5)_n$  qu'il a extrait du bois et auquel il donne le nom de cellulose.

**1844** : Ch. GOODYEAR réalise la vulcanisation du caoutchouc naturel au moyen du soufre.

**1846** : C. SCHONBEIN prépare le premier polymère « artificiel », la nitrocellulose, par estérification de la cellulose au moyen d'un mélange sulfo-nitrique.

**1866** : découverte du polystyrène par M. BERTHELOT.

**1883** : la "soie artificielle" est obtenue par H. de CHARDONNET, par filage d'une solution concentrée de nitrocellulose.

**1907** : premiers caoutchoucs synthétiques par polymérisation de diènes conjugués sont synthétisés par A. HOFMANN.

**1910** : industrialisation du procédé de production du premier polymère synthétique, par L. BAEKELAND ; les résines phénol-formol sont produits sous le nom de "bakélite".

**1919** : H. STAUDINGER propose sa théorie macromoléculaire, ouvrant ainsi la voie à la science et à la technologie des polymères.

**1925** : confirmation de la théorie macromoléculaire par Th. SVEDBERG ; il réussit à mesurer la masse molaire d'un polymère, par ultracentrifugation.

**1928** : K. MEYER et H. MARK établissent le lien entre structure moléculaire et structure cristallographique des polymères.

**1933** : polymérisation radicalaire de l'éthylène sous haute pression, par E. FAWCETT et R. GIBSON (I.C.I.).

**1938** : premiers polyamides synthétiques ("nylons") par W. CAROTHERS (Du Pont de Nemours).

**1942** : P. FLORY et M. HUGGINS proposent la première théorie sur le comportement des polymères en solution.

- 1943** : la famille des polyuréthanes est découverte par O. BAYER.
- 1947** : T. Alfrey et C. Price proposent la théorie de la copolymérisation en chaîne.
- 1953** : F. CRICK et J. WATSON (Prix Nobel de médecine 1962) proposent la structure en double hélice de l'ADN.
- 1953** : K. ZIEGLER polymérise l'éthylène sous basse pression.
- 1954** : G. NATTA découvre le polypropène isotactique.
- 1955** : établissement d'une relation entre le temps de relaxation des chaînes et l'écart à la température de transition vitreuse par M. WILLIAMS, R. LANDEL et J. FERRY.
- 1956** : découverte de la polymérisation « vivante » par M. SZWARC.
- 1957** : premiers monocristaux polymères obtenus par A. KELLER.
- 1959** : mise au point de la chromatographie d'exclusion stérique par J. MOORE.
- 1960** : Découverte des élastomères thermoplastiques à partir des copolymères à blocs.
- 1970-1980** : formulation des lois d'échelle et notion de reptation des chaînes polymères à l'état fondu, par P-G. de GENNES.
- 1974** : Développement des polyamides aromatiques par la firme Du Pont de Nemours.
- 1980** : W. KAMINSKY et H. SINN utilisent la combinaison aluminoxanes/métalloènes, pour la polymérisation des oléfines.
- 1982** : T. OTSU introduit la notion de contrôle de la polymérisation radicalaire.
- 1986** : les premiers dendrimères sont synthétisés par D. TOMALIA.
- 1994** : la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome, une méthode mise au point par M. SAWAMOTO et K. MATYJASZEWSKI
- 2000** : H. SHIRAKAWA, A.J. HEEGER et A.G. Mc DIARMID obtiennent le Prix Nobel de Chimie pour leurs travaux sur les polymères conducteurs intrinsèques.
- 2005** : Prix Nobel de Chimie pour Y. CHAUVIN, R. GRUBBS et R. SCHROCK, pour leurs travaux sur la réaction de métathèse et son application aux polymères. [14]

### **I.1.3 Classification des polymères organiques**

#### **✓ Selon leur origine**

##### **1) les polymères naturels**

Sont issus des règnes végétal ou animal, leur importance est considérable. On peut cependant mentionner, dans cette catégorie, la famille des polysaccharides (cellulose, amidon...), celle des protéines (laine, soie...), le caoutchouc naturel, etc.

##### **2) les Polymères artificiels**

Sont obtenus par modification chimique de polymères naturels, de façon à transformer certaines de leurs propriétés ; l'ester cellulosique (nitrocellulose, acétate de cellulose...) ont toujours connu une certaine importance économique.

##### **3) Les polymères synthétiques**

Totalement issus du génie de l'homme, sont obtenus par polymérisation de molécules monomères. Leur variété est extrême et ce sont eux qui seront le plus souvent considérés par la suite. [12,15]

#### **✓ Selon leur domaine d'application**

##### **1) les polymères de grande diffusion (les polymères de commodité)**

Dont la production annuelle s'évalue par millions de tonnes, sont devenus d'un emploi quotidien pour tous. Le polyéthylène, le polystyrène, le poly (chlorure de vinyle) et quelques autres sont à classer dans cette catégorie d'une importance économique considérable.

##### **2) les polymères techniques**

Ont des caractéristique qui leur permettent de se substituer, de plus en plus aux matériaux traditionnels (métaux, céramiques...) pour de nombreuses application ; les polyamides, les polyacétals....font partie de cette famille.

### 3) les polymères spéciaux (polymères de fonction)

Présentent généralement une propriété qui induit leur utilisation pour une application particulière. C'est dans cette catégorie que se trouvent les polymères conducteurs, photoactifs, thermostables, adhésifs, etc. Tous les spécialistes ne donnent pas la même définition à chacune de ces catégories même s'ils s'accordent sur les termes. [12,15]

#### ✓ Selon leur structure

##### 1) les polymères linéaires (ou monodimensionnels)

Pour lesquels chaque chaîne macromoléculaire est constituée d'un nombre (éventuellement) élevé mais fini d'unités monomères ; de tels systèmes correspondent à la polymérisation de monomères bivalents et une macromolécule linéaire peut être très schématiquement représentée par un trait continu divisé en intervalles figurant chacun une unité monomère (figure 2).

##### 2) les polymères bidimensionnels (branchés)

Dont certains peuvent être produits par la nature (carbone graphite, kératine...) ; dans le domaine des polymères synthétiques ce sont encore des curiosités de laboratoire. Ils se présentent sous la forme de feuillets bidimensionnels, d'épaisseur comparable à celle des molécules simples (figure 2).

##### 3) les polymères tridimensionnels (réticulés)

Qui résultent de la polymérisation de monomères dont la valence moyenne est supérieure à deux ou encore de la réticulation (formation d'un réseau tridimensionnel), par voie physique ou chimique, de polymères linéaires. Leur dimension moléculaire peut être considérée comme infinie puisque toutes les unités monomères constitutives d'un objet sont liées de façon covalente pour former une seule macromolécule.

Les liaisons se développent dans les trois dimensions et un élément de volume d'un tel système peut être représenté sur (la figure 2). [16]

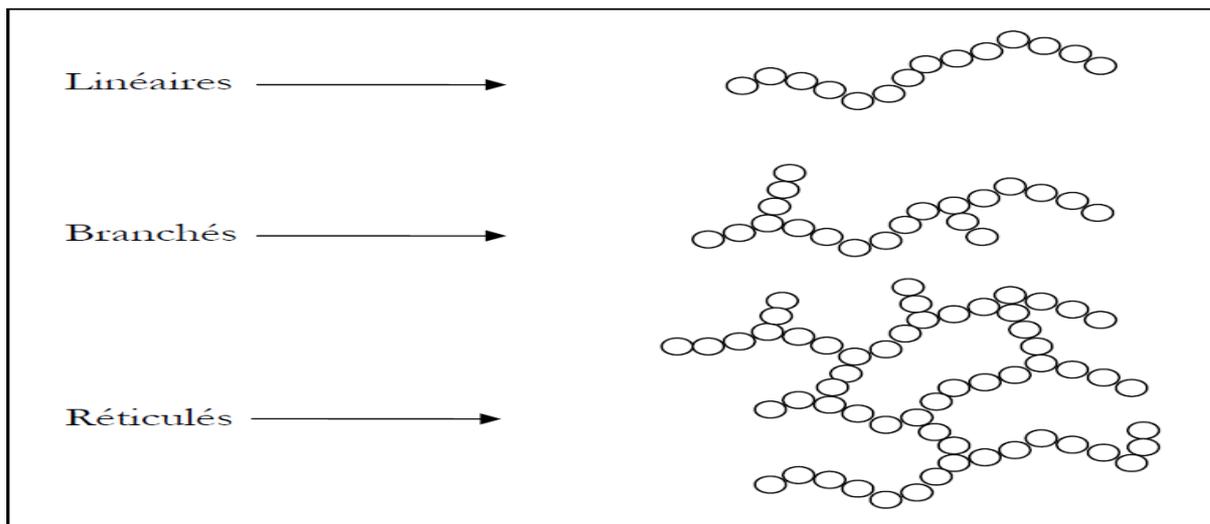


Figure 2 : Représentation schématisées des différentes structures moléculaires des polymères [17]

### I.1.4 Préparation des polymères

On distingue deux grandes catégories de réactions chimiques permettant la préparation des polymères :

- La polymérisation en chaîne, pour produire par exemple le polyéthylène, le polystyrène, le polypropylène.
- La polycondensation (polymérisation par étapes, pour produire par exemple le PET (Polyéthylène téréphtalate) [18].

### I.1.5 Dégradation des polymères

La dégradation des polymères est indissociable de leur préparation, de leur transformation et de leur utilisation. La dégradation intervient particulièrement au niveau de l'altération des propriétés des matériaux par modification de leur structure et la possibilité de migration de molécules de petite taille hors du polymère.[19]

La durabilité des matériaux ou la constante de performance durant leur cycle de vie dépend de leur structure chimique et de leur application spécifique. Cela implique que le domaine d'existence durable de chaque polymère doit être défini. Un domaine où la température, les contraintes mécaniques et les agents physicochimiques comme l'oxygène et radiations jouent un rôle central et très complexe. [20,21]

Quels que soient les facteurs de dégradation et l'évolution ultérieure du matériau, la dégradation d'un polymère commence toujours par une rupture de liaison. L'énergie nécessaire à cette coupure peut être d'origine thermique, lumineuse, mécanique chimique, etc. [19]

## I.1.6 Position des matériaux plastiques dans le secteur de l'emballage alimentaire

### I.1.6.1 principaux polymères utilisés dans le domaine de l'emballage alimentaire

Les principaux polymères utilisés dans le domaine de l'emballage alimentaire sont le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le polyéthylène téréphtalate (PET), l'éthylène-acétate de vinyle (EVA), l'éthylène-alcool vinylique (EVOH), le polyamides (PA), le polychlorure de vinyle (PVC), le poly (chlorure de vinylidène) (PVDC), le polystyrène (PS), le styrène-butadiène (SB), l'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS). [22]

### I.1.6.2 Le marché du plastique, ses débouchés et ses principaux polymères

Le marché mondial du plastique, en termes de production se situe à 235 Millions de tonnes et se répartit comme suit selon les zones géographiques et les types d'applications. [2]

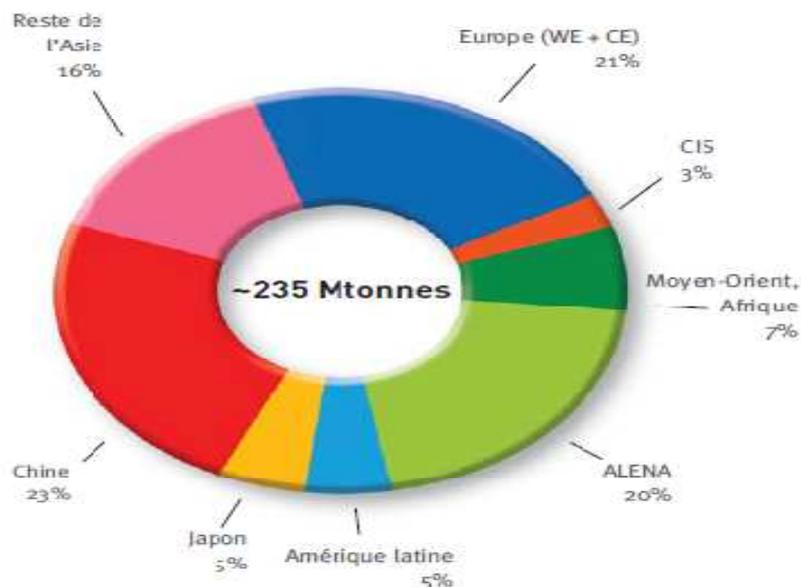
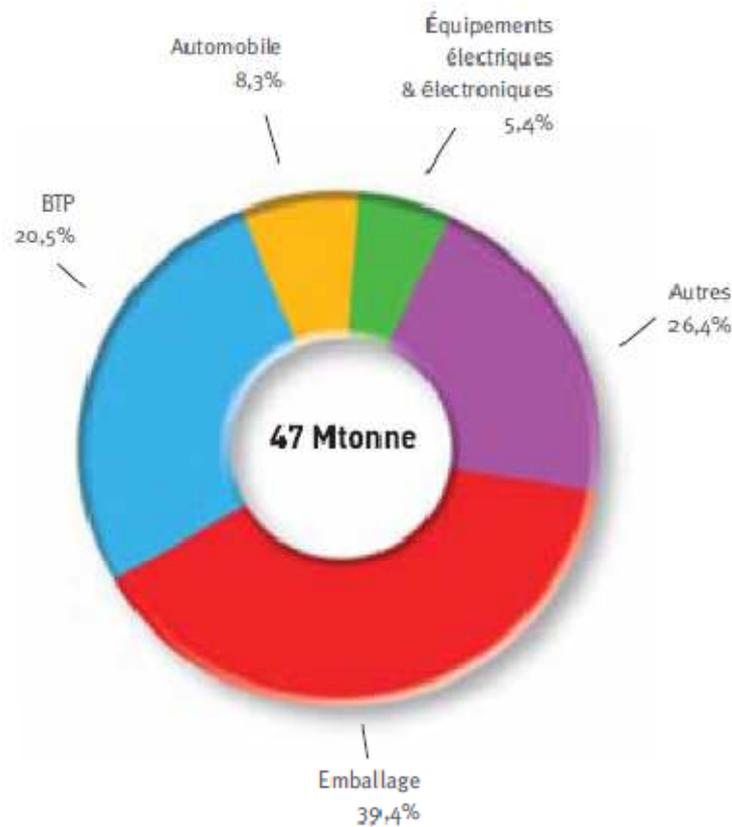


Figure 3 : Production mondiale de plastique par zone géographique-2011-[2]

En termes d'applications, la domination des emballages, avec environ 40%, est particulièrement claire comme montre la figure 4 détaillant la demande du marché européen en polymères.

De plus, les applications par type de polymère, comme le montre la figure 5 exposant la demande européenne de plastique par segment et type de résine, révèle une domination particulière des polyéthylènes (PEBD, PEBDL, PEHD), du polypropylène et du PET dans les emballages.

Ainsi, il s'avère clairement que les polyéthylènes et les polypropylènes sont de loin parmi les matériaux dominant dans les emballages d'où notre choix, pour notre étude, de s'intéresser spécialement au PEBD, PEBDL, PPCAST et PPO.



**Figure 4 :** Demande européenne de plastique -2011- [2]

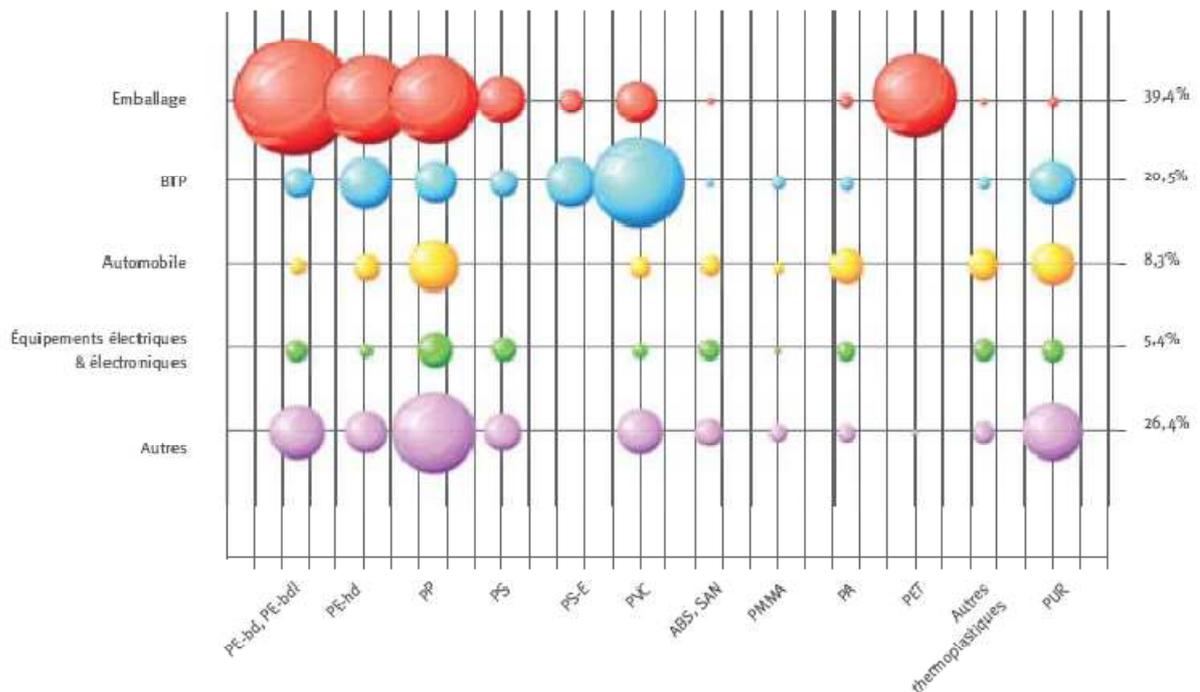


Figure 5 : Demande européenne de plastique par segment et type de résine [2]

### I.1.7 Polyéthylène

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

- Le polyéthylène basse densité : PEBD (en anglais, LDPE).
- Le polyéthylène basse densité linéaire PEBDL (en anglais, LLDPE).
- Le polyéthylène haute densité : PEHD (en anglais, HDPE) [23, 24].

#### I.1.7.1 Présentation du polyéthylène

Le polyéthylène est un polyoléfine linéaire issue de la polymérisation radicalaire de l'éthylène ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ). [25]



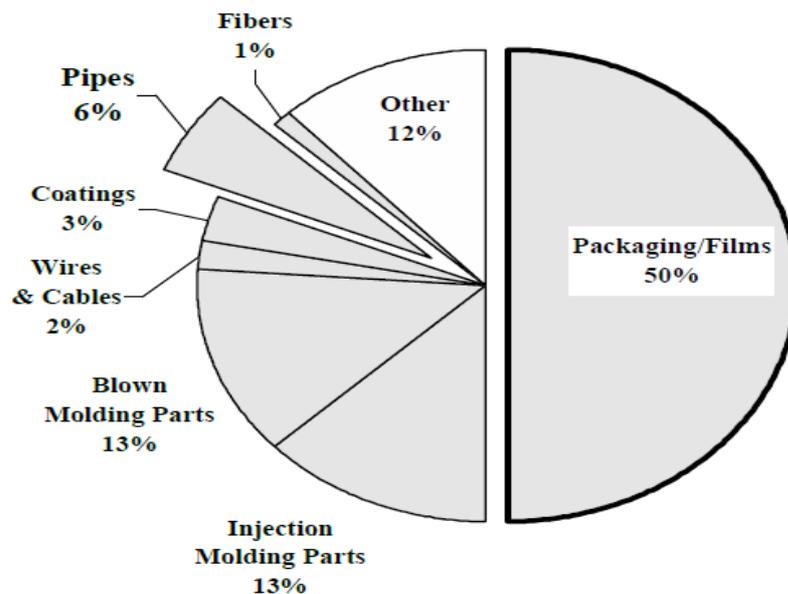


Figure 7 : Distribution en pourcentage des applications à travers le mondiale du PE en 2003 [29]

### I.1.8 Polypropylène

Les polypropylènes ont été produits avant 1950 dans la forme d'une huile visqueuse. Les intérêts industriels ont commencé avec la production d'un polypropylène isotactique cristallin avec une masse molaire élevée.[30]

Le polypropylène est l'un des matériaux les plus utilisés pour l'emballage, il peut être moulé, injecté, extrudé et drainé en fibre pour l'industrie du textile.[31]

Le succès du polypropylène est dû à la versatilité de ses propriétés qui entraîne une diversité d'utilisation. D'ailleurs le polypropylène est utilisé pour les moulages industriels et automobiles, les tuyaux, les grands et petits conteneurs comme les emballages des produits chimiques qu'ils soient domestiques ou autres, les caisses de batterie d'automobiles, etc. [32]

#### I.1.8.1 Présentation du polypropylène :

Le PP est un polymère vinyle obtenu à l'aide de catalyseurs organométalliques de Zeigler-Natta et à partir de propylène ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ ) à travers la réaction de polymérisation par addition. [33]

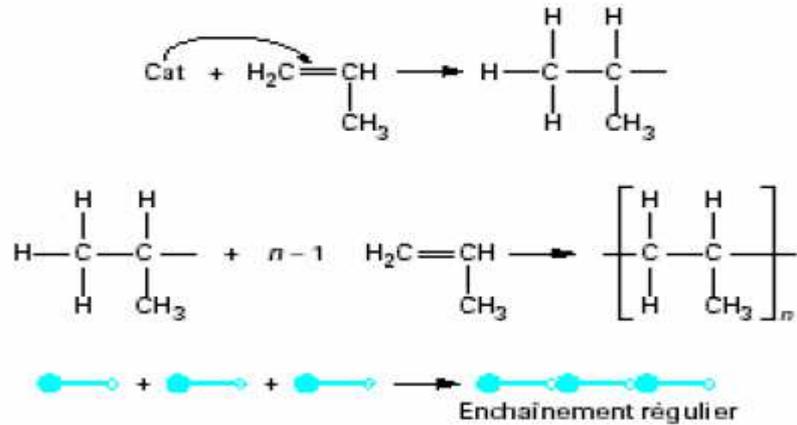


Figure 8 : la polymérisation par addition de polypropylène

Le polypropylène est polymorphe, ses cristaux peuvent être arrangés en différentes formes. La formation de l'une de ces formes dépendra des conditions de cristallisation. [34]

### I.1.8.2 Classification des polypropylènes

Suivant l'organisation des groupements méthyles latéraux  $-\text{CH}_3$  le long de la chaîne polymérique, trois configurations stéréochimiques peuvent être distinguées : isotactique, syndiotactique ou atactique. [35]

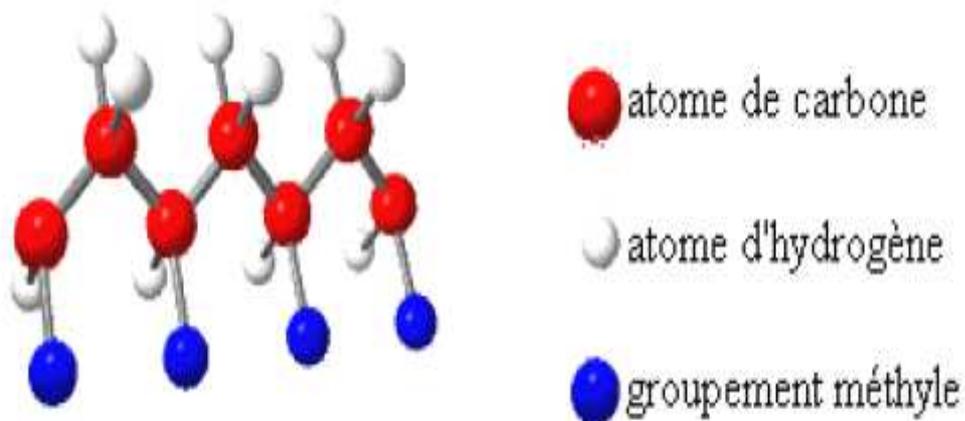
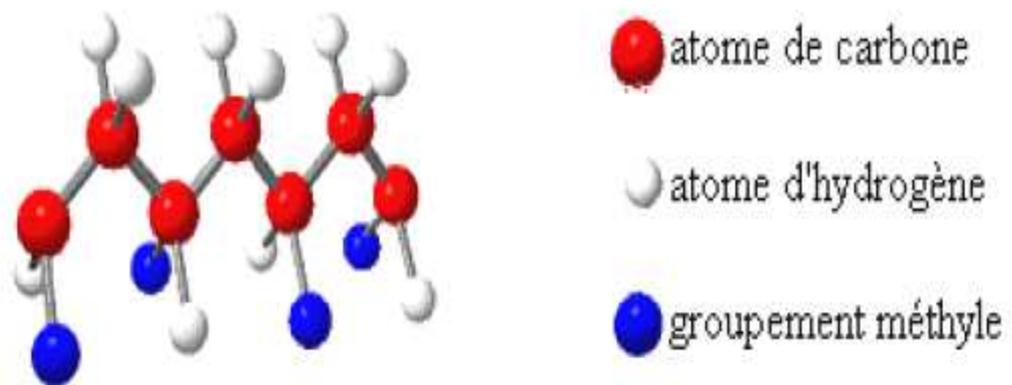
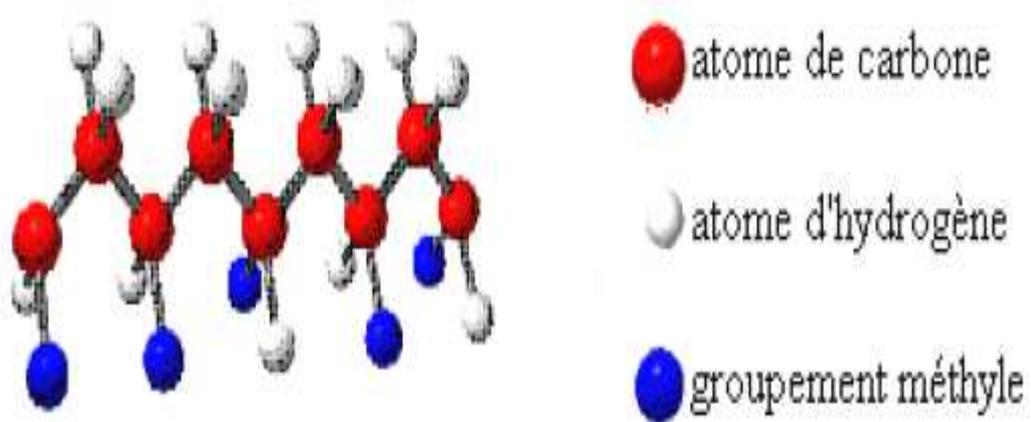


Figure 9 : schéma de la configuration isotactique du polypropylène [37]



*Figure 10* :schéma de la configuration syndiotactique du polypropylène [36]



*Figure 11* :schéma de la configuration atactique du polypropylène [37]

## I.2 Le Polyéthylène basse densité (PEBD)

Parmi les polyoléfines qui constituent la majeure partie des matières plastiques destinées au marché de l'emballage alimentaire, le polyéthylène basse densité (PEBD) est l'un des plus utilisés. Il a été choisi entre autre pour son bas coût de revient, sa facilité de mise en œuvre, son inertie chimique et sa grande dispersion des valeurs du coefficient de diffusion ( $10^{-11}$ - $10^{-17}$   $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour des molécules de masses comprises entre 100 et 1000  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). [37]

L'éthylène se polymérise sous l'action de la chaleur et de la pression (1000 à 1500 bars), en présence de traces d'oxygène (0,01%) comme catalyseur. Cette polymérisation est du type radicalaire. L'oxygène se fixe sur la double liaison en formant des peroxydes instables qui libèrent par dissociations les radicaux libres assurant la propagation des chaînes mais la probabilité de se ramifier par fixation d'une molécule d'éthylène, est élevée. Il existe en moyenne tous les 20 à 100 atomes de carbone de la chaîne principale une ramification plus au moins longue [38]. La structure chimique de PEBD est schématisée dans (la figure 12).

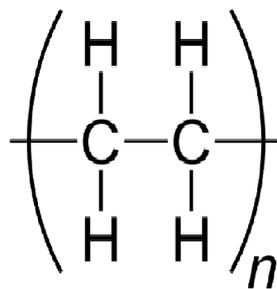


Figure 12 : structure chimique de PEBD

### I.2.1 Propriétés physiques du PEBD

Le PEBD se présente sous forme d'un solide translucide, opaque sous forte épaisseur, à toucher paraffinique, souple, mais toujours flexible, inodore et non toxique. Sa densité est de 0,915 à 0,935. Le PEBD est un polymère semi-cristallin. Le taux de cristallinité est inférieur à 40 %. Il est livré sous forme de granulés, ayant de poids molaires moyens différents. Le polyéthylène est un matériau thermoplastique. Il fond de 105 à 115 °C, suivant son grade. Le PEBD a une faible résistivité et une grande rigidité diélectrique, c'est l'isolant courant qui possède le plus petit angle de perte [25]

### I.2.2 Les avantages et les inconvénients de PEBD

- **Les principaux avantages du polyéthylène basse densité sont**
  - Grande inertie chimique (acide, base, sels).
  - Isolation thermique et électrique.
  - Bonne résistance aux chocs.

- **Les principaux inconvénients du polyéthylène basse densité sont**
  - Sensible aux ultraviolets (UV).
  - Mauvaise tenue à la température.
  - Collage très difficile.
  - Inflammable [39]

### I.2.3 Domaines d'application du PEBD

Ils sont très vastes, citons :

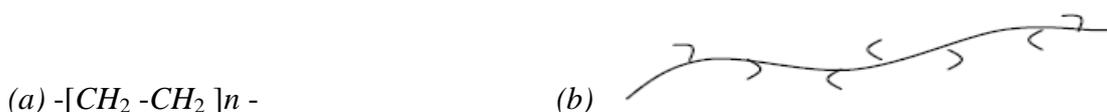
- L'isolation des câbles électriques.
- L'agriculture : couverture des serres agricoles, paillage.
- L'emballage : films pour sacherie et emballage pour palettes (thermo-rétractable) et bouchons pour les bouteilles.
- Les récipients ménagers ou industriels : cuvette, pots, bouteilles,
- L'hydraulique : tuyaux souples, membranes, jouets.
- Le bâtiment (gaines électriques). [40]

### I.3 Le Polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL)

Le polyéthylène basse densité linéaire est une résine commerciale dont les seuls additifs sont des antioxydants. Elle sert à la fabrication de films plastiques par soufflage de gaines dans l'industrie de l'emballage.

La structure de ce polyéthylène est linéaire, avec des branchements courts en C2, du fait de sa synthèse à partir de comonomères 1-butène. [41].

L'unité monomérique du PEBDL ainsi qu'une schématisation de la structure macromoléculaire avec des branchements courts en  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  sont présentés sur la figure 13.



**Figure 13:** Représentation du PEBDL : (a) unité monomérique, (b) structure macromoléculaire avec branchements courts en  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

### I.3.1 Propriétés physiques du PEBDL

Le PEBDL se présente sous forme d'un solide translucide, opaque sous forte épaisseur, souple, mais toujours flexible, inodore et non toxique, Sa densité est de 0,915 - 0,940. Le polymère est un polymère semi-cristallin. Il est livré sous forme de granulé. Le polyéthylène basse densité linéaire est un matériau thermoplastique. Il fond de 190 à 240 °C. Le PEBDL à une faible résistivité et une grande rigidité diélectrique. [25]

### I.3.2 Les avantages et les inconvénients de PEBDL

#### Les principaux avantages du polyéthylène basse densité linéaire sont

- Inertie chimique (idéal pour contenir les aliments).
- Effet barrière (L'aliment emballé est protégé contre les divers agressions : lumière, oxygène, micro-organismes, etc.).
- Flexibilité et légèreté
- Bas coût de revient et nécessitant moins d'énergie pour leur production et leur transformation.

#### Les principaux inconvénients du polyéthylène basse densité linéaire sont

- Sensible à la chaleur
- Sensible à la lumière [3,42]

### I.3.3 Domaines d'application du PEBDL

Le PEBDL est, du fait de leur souplesse, utilisé dans la fabrication des produits "souples" comme :

- les films adhésifs,
- les films agricoles,
- les sachets,
- les sacs poubelle,
- les jouets,
- les tuyaux,
- les bouteilles souples (ketchup, moutarde...). [23]

## **I.4 Le Polypropylène CAST**

Les films de polypropylène cast sont désirés grâce à leur résistance accrue à la température, à leur haute clarté, et leur brillance, en comparaison avec les films de polyéthylène cast ou bien soufflé. Le polypropylène cast a une excellente résistance à la déchirure. D'autres propriétés souhaitables du film de polypropylène coulé sont la rigidité, la résistance à l'huile et à la graisse, ainsi que des propriétés d'étanchéité à la chaleur lorsqu'il est utilisé en tant que couche de matériau d'étanchéité en papier laminage et en cellophane avec un polyester orienté ou un PP orienté.

Les films PPCAST sont fabriqués à partir de résines approuvées par la FDA et sont sans danger pour l'emballage alimentaire.[43]

### **I.4.1 Les Propriétés physiques du PPCAST**

Le PPCAST se présente sous forme d'un solide translucide, opaque sous forte épaisseur, souple, mais toujours flexible, inodore et non toxique, peu dense. Le polymère est semi-cristallin. Il est livré sous forme de films. Le PPCAST est un matériau thermoplastique. Il fond de 120 à 140 °C. Le PPCAST a une faible résistivité et une grande rigidité diélectrique. [25]

### **I.4.2 Les avantages et les inconvénients de PPCAST [3,42]**

#### **1) Les principaux avantages du polypropylène cast sont**

- Flexibilité et légèreté
- Bas coût de revient et nécessitant moins d'énergie pour leur production et leur transformation.
- Parfaitement adapté pour l'impression. Le polymère lorsqu'il est utilisé dans l'emballage permet de créer un contact avec le consommateur qui peut être informé sur le produit emballé (marque, prix, quantité, ingrédients, producteur, etc.).

#### **2) Les principaux inconvénients du polypropylène cast sont**

- Sensible à la chaleur
- Sensible à la lumière

### **I.4.3 Domaines d'application du PPCAST**

Le film PPC est largement utilisé dans les emballages alimentaires, y compris: l'emballage pour :

- le pain
- les légumes
- les épices
- les sacs d'emballage pour les vêtements ou dans les stratifiés pour les denrées alimentaires
- PPC est parfaitement adapté pour l'impression.

### **I.5 Polypropylène orienté (PPO)**

Quand un film de polypropylène est extrudé et étiré à la fois dans la direction de la machine, il est appelé le polypropylène à orientation biaxiale (biorientation). La biorientation augmente la force et la clarté. BOPP est largement utilisé comme un matériau d'emballage, pour les produits d'emballage tels que les grignotines, les produits frais et de la confiserie. Ce processus est normalement appelé conversion. Il est normalement produit dans de grands rouleaux qui sont fondus sur les machines pratiquant des saignées en petits rouleaux pour une utilisation sur des machines d'emballage. [44]

#### **I.5.1 Les Propriétés physiques de PPO**

Le PPO se présente sous forme d'un solide translucide, opaque sous forte épaisseur, souple, mais toujours flexible, inodore et non toxique, peu dense. Le polymère est semi-cristallin. Il est livré sous forme de granulé. Le PPO est un matériau thermosoudable sur les deux côté et présente de bonnes propriétés antistatiques et de glissement. Il fond de 105 à 140 °C. Le PPO a une faible résistivité et une grande rigidité diélectrique. [25,45]

#### **I.5.2 Les avantages et les inconvénients de PPO**

**Les principaux avantages du polypropylène orienté sont**

- Flexibilité et légèreté
- Bas coût de revient et nécessitant moins d'énergie pour leur production et leur transformation.

- Convient parfaitement à l'emballage en offrant la possibilité de diversifier les formes de disposition des produits (taille individuelle, taille familiale, etc.).

### **Les principaux inconvénients du polypropylène orienté**

- Sensible à la chaleur
- Sensible à la lumière [3,42]

### **I.5.3 Domaines d'application du PPO [45]**

- rotogravure et impression flexographique
- laminage
- Emballage général

## **I.6 Les caractéristiques communes entre ces polymères**

### **I.6.1 Propriétés chimiques**

#### **❖ Résistances chimiques**

En général, ces polymères présentent une bonne résistance chimique. Ils sont :

- Très résistant aux acides faibles.
- Très résistant aux acides forts non oxydants.
- Très résistant aux bases faibles et fortes.

#### **❖ Action biologique**

Ces polymères en général ne peuvent être attaqués par des bactéries ou des micro-organismes.

#### **❖ Vieillissement**

Ces polymères sont sensibles à la lumière et, de ce fait, pour des applications de longue durée (1 année), on les protège par du noir de carbone (câblerie, films pour ensilage) ou par des adjuvants anti-UV-IR (films pour couverture de serres). [46]

## I.6.2 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques de ces polymères dépendent, essentiellement, de la masse molaire et de la cristallinité. [46] Ces polymères ont de bonnes propriétés mécaniques à température ambiante et une bonne résistance aux chocs. [47]

## I.7 Stabilisation des matériaux plastiques [48]

### I.7.1 Introduction

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, etc.), les matériaux plastiques sont complétés au cours de leur fabrication à l'aide de substances appelées additifs.

### I.7.2 Les additifs

Les additifs sont ajoutés aux matières plastiques afin de faciliter leur mise en œuvre, de modifier, d'améliorer ou d'adapter leurs propriétés mécaniques, chimiques et biologiques et d'augmenter leur durée de vie. [49]

Il existe un grand nombre d'additifs avec une multitude de rôles. Les Principaux types d'additifs utilisés dans les matériaux plastiques sont présentés dans le tableau 1.

*Tableau 1 : Principaux types d'additifs utilisés les matériaux plastiques. [48]*

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

<b>Colorants</b>	Donner un aspect coloré	Pigments minéraux (oxydes de Ti, Fe, Cr, Cd, Mb, ect.)et organique (noir de C)	<1%
<b>Antistatiques</b>	Dissiper l'énergie électrostatique	Dérivés aminés, ammonium quaternaire,alkylphénol, alkysulfonate	<2%
<b>Lubrifiants internes</b>	Faciliter le moulage, surfaces brillantes	Stéarate de Ca ou de Zn, oléamines, érucylamine, stéarique	<2%
<b>Lubrifiants externe</b>	Faciliter la séparation du moule	Cires, paraffine stéarate	<2%

Comme on le constate au tableau, les différentes classes d'additifs comprend les Antioxydants, les Anti-UV, les charges, les Colorants, les Antistatiques, les Lubrifiants internes et les Lubrifiants externe.

A titre des exemples :

- les anti-UV empêchent ou retardent la dégradation photochimique. Il existe plusieurs classes de molécules, parmi les plus cités : les Benzophénones, les Benzotriazoles, les Complexes organométalliques. Ces molécules sont utilisées à de faibles doses n'excédant pas 5%.
- les Antioxydants ont pour rôles de contrer le vieillissent et l'oxydation. Il existe plusieurs classes de molécules, parmi les plus utilisés : les Dérivés phénoliques, les amines aromatiques. Ces molécules sont utilisées à de très faibles doses, ne dépassant pas en général 0,5%.

### I.7.3 Stabilisants

Leur fonction est d'empêcher ou de retarder les dégradations par oxydation de la structure chimique du polymère. Cette oxydation peut se produire pendant la mise en œuvre ou l'usage du matériau plastique. Les stabilisants permettent d'inhiber, réduire ou/et modifier la formation de ces radicaux afin d'augmenter la durée de vie du polymère [50]

## I.7.4 Types de stabilisants

### a) Photo-stabilisants

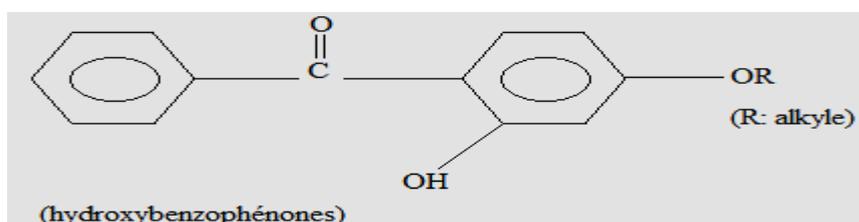
#### ➤ Absorbateurs UV

La cause principale de la dégradation par photo-oxydation des matériaux plastiques est la présence d'impuretés ou de groupements chromophores dans le polymère. Le mécanisme de protection des stabilisants UV est basé sur l'absorption de la radiation UV dangereuse et ensuite sa dissipation par exemple sous forme de chaleur.

Un absorbateur UV est défini comme un additif qui remplit deux conditions :

- Il absorbe très fortement dans le proche UV et il est transparent dans le visible.
- Il atteint, par absorption dans le proche UV, un état excité sans pour autant être réactif. La molécule revient à l'état fondamental en dissipant son énergie par des processus d'isomérisation réversibles et / ou par des processus vibrationnels (chaleur).

Il existe une large gamme d'absorbateur UV dont les plus connus commercialement sont les hydroxybenzophénones comme illustré dans (la figure14)



*Figure 14 : Hydroxybenzophénones.*

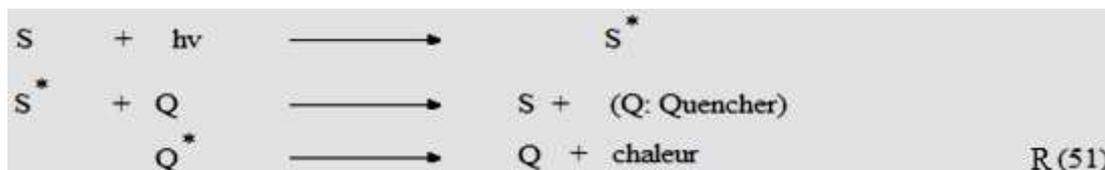
Les stabilisants UV les plus communs sont les 2-hydroxybenzophénones, les 2-hydroxyphenylbenzotriazoles et des composés organiques à base de nickel et des amines. [51]

Ces stabilisants assurent une protection efficace pour les films épais ( $e > 100 \mu\text{m}$ ). Par contre, lorsque l'épaisseur est faible, la protection ne sera que partielle. Une concentration d'environ 0,3 % en poids du polymère suffit à obtenir un effet protecteur notable.

#### ➤ Extincteurs (QUENCHERS)

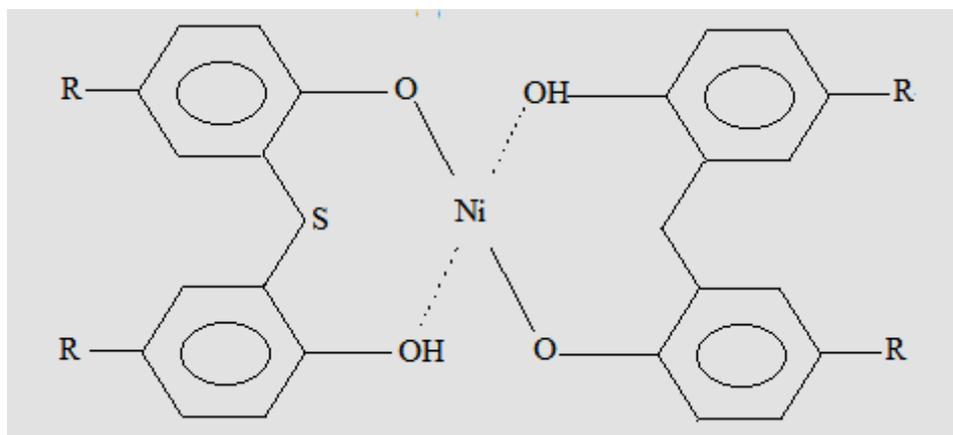
Ce sont des composés photoprotecteurs qui reprennent et évacuent l'énergie absorbée par les chromophores présents dans le polymère. Cette énergie peut être dissipée sous

forme de chaleur. Après absorption de photons, les chromophores passent d'un état stable à un état excité. Ils sont alors capables d'initier la photodégradation [52]. Le mécanisme de désactivation des états excités du stabilisant se fait selon les réactions illustrées dans (la figure15)



**Figure 15:** Mécanisme de désactivation des états excités du stabilisant Quenchers.

Ces stabilisants QUENCHERS doivent évidemment être des accepteurs très efficaces dans les réactions de transfert d'énergie. Si cette condition est remplie, ils présentent l'avantage d'avoir un effet protecteur indépendant de leur absorption dans le proche UV et donc d'être utilisables pour la stabilisation des matériaux de faible épaisseur [53]. Dans cette classe de stabilisants, les plus connus sont les complexes de Nickel (Ni), (la figure16)



**Figure 16:** complexes de Nickel.

Ces composées organiques de Nickel (Ni) ne sont pas uniquement des bloquants car ils décomposent également les peroxydes d'hydrogène. Un extincteur idéal est celui qui absorbe l'énergie sans pour autant être détruit par les radicaux oxygénés ( $RO\cdot$ ,  $ROO\cdot$ ,  $\cdot OH$ ). Ces stabilisations peuvent réagir de façon synergétique avec la dihydrobenzophénone. [54]



Ce mécanisme n'explique pas entièrement l'efficacité des HALS, car la présence de l'oxygène entraîne une compétition entre les réactions du radical alkyle avec l'oxygène qui est plus probable qu'avec les pipéridinoxyles ce qui laisse suggérer que les pipéridines et leurs dérivés forment des complexes avec les hydroperoxydes [58].

## b) Antioxydants

Les antioxydants thermiques sont ajoutés au polymère afin de le protéger contre la thermooxydation au cours de la fabrication et de la transformation lui permettant d'avoir une bonne stabilité à long terme. Cependant, on distingue deux classes d'antioxydants thermiques qui diffèrent par leurs modes d'action.

### ➤ Antioxydants primaires

Les antioxydants primaires sont des composés qui contiennent un hydrogène labile tel que les phénols et les amines à encombrement stérique. Ils réagissent comme des piègeurs de radicaux peroxydes qui sont formés en présence d'oxygène comme le montre la réaction suivante [59] :

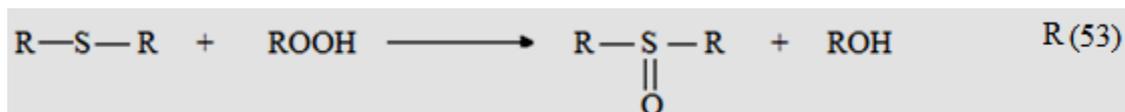


### ➤ Antioxydants secondaires

Ces produits agissent comme décomposeurs d'hydroperoxydes formés durant l'oxydation, les plus importants sont les mercaptans et les phosphites [54].

### ❖ Mercaptans

Le mécanisme exacte d'action des mercaptans est encore mal connu, mais on sait que ces produits sont des décomposeurs d'hydroperoxydes :



Les mercaptans utilisés seuls donnent de mauvais résultats. Mais lorsqu'ils sont utilisés avec des phénols ou des amines, ils sont plus efficaces [60-61].

❖ Phosphites (RO)<sub>3</sub>P

Le **CHIMASSORB 81**, l'objet de notre étude, est le Méthadone, [2-hydroxy-4-(octyloxy)phenyl]phenyl,. C'est une molécule qui appartient à la classe des benzophénones. Il sera présenté en détail dans la partie expérimentale.

## *CHAPITRE II*

## ***Les polymères: vieillissement physique, toxicité, modélisation et technique d'analyse***

### **II.1 Introduction**

Les aliments par leur nature sont périssables et des procédés physiques et chimiques ou même microbiologiques sont mis en jeu pour permettre de les stabiliser et d'augmenter leur durée de vie. Même si l'emballage possède d'autres fonctions comme promouvoir le produit, offrir une certaine facilité d'ouverture ou améliorer l'appréciation du consommateur, son but principal est de contenir et préserver le produit conditionné.

En ce sens, il va donc contribuer fortement à la stabilité du produit au cours du stockage.

Trois types de dégradation des produits alimentaires sont principalement rencontrés :

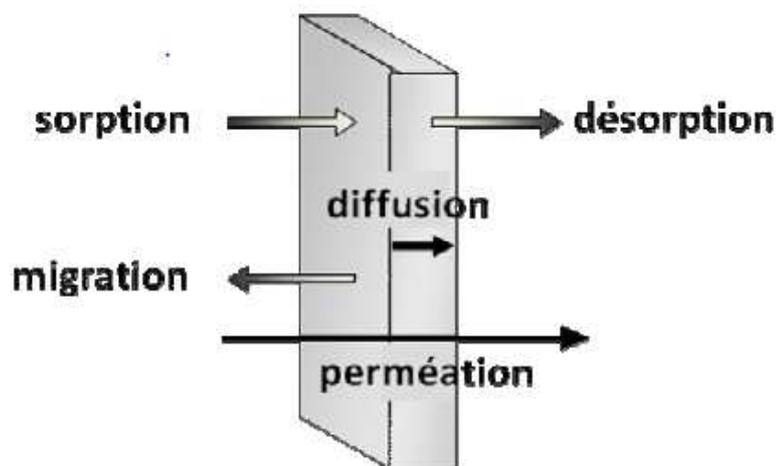
- les dommages physiques (dommages liés à des coups, talure d'un fruit par exemple),
- les modifications chimiques et biochimiques qui peuvent entraîner une détérioration de l'aliment et réduire sa durée de vie [sorption d'eau, réactions oxydatives (oxydation des lipides, des vitamines, des protéines, des arômes et réactions enzymatiques)],
- les altérations microbiologiques. [62]

### **II.2 Transport de masse dans les emballages**

D'une manière générale, les phénomènes de transport de gaz, composés volatils et d'eau à travers un système polymérique (non poreux tel qu'une membrane ou un emballage) peuvent être décomposés en trois étapes successives dépendant de la différence de potentiel chimique exprimée avec la pression partielle ou l'activité de l'eau.

- condensation et solubilisation dans l'emballage (sorption),
- diffusion sous forme de liquide à travers l'emballage sous l'influence du gradient de concentration (potentiel chimique),
- évaporation sur l'autre face à l'état gazeux (désorption).

Le phénomène général de perméation résulte de ces trois étapes (Figure) [63,64]



*Figure 18: Phénomènes de transport de matière au travers d'un film*

La migration de composés volatils ou non-volatils provenant de l'emballage peut également se produire. Les molécules migrant peuvent être des résidus de la polymérisation des plastiques (monomères, oligomères) ou des molécules stabilisant la matrice (additifs, solvants, pigments).

Dans la partie qui suit, nous allons détailler les différents phénomènes de transport ; à savoir : la diffusion, la sorption, la perméation.

### II.2.1 La diffusion

La diffusion est le processus par lequel une petite molécule (liquides organiques, vapeurs, gaz, etc.) est transférée dans le système du fait des mouvements aléatoires des molécules. C'est donc un terme cinétique qui reflète la mobilité du pénétrant dans la phase polymérique.

Le coefficient de diffusion ( $D_p$ ) représente la vitesse de migration d'une substance à travers chaque phase. La migration des substances dans les systèmes polymère/aliment peut être modélisée par la deuxième loi de Fick suivant l'équation (1): [63,64]

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

Où :

$C$  est la concentration du composé diffusant,  $x$  est la position dans le matériau et  $t$  est le temps.

## II.2.2 La sorption

La sorption est le terme généralement employé pour décrire la dissolution des molécules pénétrant dans la matrice du polymère. Ce terme inclut l'absorption (avec, par exemple, le piégeage dans les microvides et la formation d'agrégats) et l'adsorption.

Il est important de noter que dans un même film polymérique, les molécules diffusantes peuvent être sorbées de différentes manières. De plus, la distribution du pénétrant selon ces modes divers peut changer avec la température, la concentration sorbée, le comportement du gonflement de la matrice, le temps, etc. [65]

## II.2.3 La perméation

Dans ce cas, des produits volatils sont transportés de l'environnement via le matériau du contact à l'aliment ou vis versa. Contrairement à la migration, aucune prise nette ou déplacement de substances chimiques du matériau de contact avec l'aliment n'a lieu. L'exemple typique de ce type de phénomène est la perméation des gaz et des composants volatils organiques à travers le polymère qui peuvent affecter sérieusement la qualité de l'aliment. [66, 67, 68, 69]

## II.3 Le vieillissement des polymères

Le vieillissement des thermoplastiques se manifeste par une dégradation souvent irréversible de leurs propriétés physiques, chimiques ou mécaniques. Ce phénomène de dégradation entraîne la notion de « durée de vie » du matériau, c'est-à-dire le temps nécessaire pour qu'une propriété atteigne un seuil critique en dessous duquel le matériau n'a plus les propriétés attendues.

Les différents mécanismes responsables de la dégradation des polymères peuvent être classés dans deux grandes catégories : les vieillissements physiques et chimiques. [70]

### II.3.1 Vieillissement physique

Par convention, on appelle vieillissement physique tout phénomène de vieillissement n'impliquant pas une altération chimique des macromolécules ou des additifs. On distingue :

- les vieillissements physiques avec transfert de masse dans lesquels de la matière est adsorbée ou désorbée par le matériau (pénétration de solvants, migration d'adjuvant,...).
- les vieillissements physiques sans transfert de masse pour lesquels il n'y a pas d'échange de ce type, ce qui concerne en particulier les vieillissements sous contrainte mécanique et les phénomènes de relaxation. [70]

### II.3.2 Facteurs responsables du vieillissement

Il existe un certain nombre de facteurs qui influencent directement le vieillissement ou au contraire la résistance au vieillissement d'un matériau polymère. Les plus importants sont incontestablement ceux liés à sa nature physico-chimique et ceux liés à l'environnement dans lequel ce polymère évolue. [71]

#### II.3.2.1. Facteurs liés à la nature physico-chimique du polymère

Selon leur nature physico-chimique (nature du monomère, masse molaire, cristallinité, etc.), les matériaux ne sont pas tous égaux devant les différents types de vieillissement. Une polyoléfine (Polyéthylène, Polypropylène) sera plus sensible aux réactions d'oxydation ; un polyester sera fortement affecté lors de contact prolongé avec un milieu alcalin ; les PVC plastifiés seront sensibles à l'extraction de leurs plastifiants. [72]

##### II.3.2.1.1. Effet de la structure et de la nature chimique du polymère

La connaissance de la nature et de la structure chimique du monomère permet d'évaluer les sensibilités intrinsèques du polymère vis-à-vis de tel ou tel type de vieillissement. A titre d'exemple :

- Les polyoléfines (polyéthylène et polypropylène) sont sensibles à l'oxydation, mais très peu affectées par les réactions d'hydrolyse [72] ;
- Le polyéthylène haute densité (HDPE) est plus stable face à la thermo-oxydation que le polypropylène isotactique (IPP) alors qu'il est moins stable que le polypropylène syndiotactique (SPP) :  $IPP < HDPE < SPP$  ;
- La stabilité thermique de l'EPDM est d'autant plus grande que le rapport polyéthylène/Polypropylène est plus élevé [73].

La stabilité du polyéthylène est liée au degré de branchement de ces chaînes macromoléculaires [74]. En effet, la première étape de dégradation de ce polymère procède par un arrachement de l'atome d'hydrogène sur la chaîne macromoléculaire. L'énergie nécessaire diminue selon que l'atome d'hydrogène est porté par un carbone primaire, secondaire ou tertiaire [75].

#### **II.3.2.1.2. Effet de la masse molaire du polymère :**

La masse molaire des polymères joue un rôle important vis-à-vis de la durabilité des matériaux. Il est généralement acquis que le polymère est d'autant plus stable que sa masse molaire est élevée. Plus les chaînes sont courtes, plus il existe de « bouts de chaînes » ou extrémités qui sont généralement des entités très sensibles au vieillissement.

Une forte masse molaire a pour effet :

- Une augmentation du taux d'enchevêtrement des macromolécules permettant de s'opposer à la propagation de fissures dans le matériau.
- Une diminution de la perméabilité au gaz, et donc un ralentissement de la propagation d'entités réactives (oxygène) dans le matériau.
- Un ralentissement de la migration interne au sein du matériau des stabilisants et autres anti-oxydants. [72]

#### **II.3.2.1.3. Effet de la cristallinité et de la morphologie du polymère**

Les polymères semi-cristallins comme le polyéthylène sont constitués d'une phase cristalline dispersée dans une phase amorphe. La vitesse de dégradation (oxydation) de ce polymère varie en sens inverse du taux de cristallinité [77, 78]. Les phases cristallines sont

imperméables aux agents agressifs tels que l'oxygène, et seules les phases amorphes sont sensibles au vieillissement. Ainsi, augmenter la cristallinité d'un échantillon peut conduire à un allongement de sa durée de vie mais devient mécaniquement plus fragile [71].

Les processus de dégradation se produisent souvent de la surface vers le cœur. Ainsi, même si les surfaces sont parfois très altérées, un matériau épais peut présenter des propriétés de résistance encore satisfaisantes. La protection induite par une forte épaisseur se traduit par une augmentation du temps de propagation du front de dégradation de la surface vers le cœur du matériau [71].

Un matériau épais est également plus durable grâce à un « effet réservoir ». En définitive, le cœur agit comme une réserve de stabilisants et d'anti-oxydants, qui vont migrer vers la surface au fur et à mesure de la dégradation. Par conséquent, il y a un apport permanent d'additifs vers la surface se traduisant par une durabilité d'autant plus importante que le matériau est plus épais [78].

### **II.3.2.2. Facteurs liés à l'environnement**

L'environnement dans lequel évolue le polyéthylène influe sensiblement sur sa dégradation. Les facteurs les plus importants responsables de son vieillissement sont incontestablement l'oxygène, les radiations solaires, la température et à un degré moindre l'humidité et les microorganismes.

## **II.4. Le coefficient de la diffusion**

La théorie la plus approuvée pour décrire la diffusion dans les polymères est sans doute la théorie du volume libre. Elle attribue la migration à la probabilité du migrant de trouver un trou voisin suffisamment large pour pouvoir se déplacer et migrer. Cependant, les équations permettant de prédire le coefficient de diffusion basées sur cette théorie comportent plusieurs paramètres qui sont difficiles à prédire ou mesurer [79,80]. C'est pour cette raison que nous recourons actuellement, pour les applications pratiques, à l'utilisation de relations semi-empiriques du coefficient de diffusion comme une fonction de la masse molaire du migrant et de la température. Elles sont discutées ci-après.

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

$$D_p = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

Avec :

- $D_0$  : Coefficient de diffusion hypothétique à très haute température ; ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ).
- $E_a$  : Énergie d'activation de diffusion ; ( $\text{J/mol}$ ).
- $R$  : Constate du gaz ; ( $\text{J/mol K}$ ).
- $T$  : la température ; ( $\text{K}$ ).

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

#### II.4.1 Approche « worst-case »

L'utilisation de la modélisation pour des objectifs de réglementation doit toujours se situer du côté de la sécurisation de la consommation de l'aliment emballé. Il est inacceptable que le matériau d'emballage soit accepté par un modèle de prédiction, quant il est rejeté par les expériences de migrations réelles. Une contribution significative dans ce domaine a été donnée par O. Piringer et ces collaborateurs [82, 83, 84,85] 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 et K. Hinrichs et coll. A partir de cela, ils ont proposé l'équation suivante :

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

Avec :  $A'_p$  et  $\tau$  : 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 2). Les valeurs de  $A'_p$  ont été déterminées directement à partir des valeurs du coefficient de diffusion ou indirectement à partir des expériences de migration. Pour tenir compte de l'effet de la

température sur le polymère, le paramètre  $\tau$  (Tableau 2) est mis égal soit à 0 soit à 1577 en fonction du type de polymère [86, 87].

**Tableau 2** : Valeurs des paramètres du modèle "worst-case" pour différents polymères.

Polymère	A'p	$\tau(K)$
Polyéthylène basse densité et très basse densité; <i>LDPE, LLDPE</i>	11,5	0
polyéthylène haute densité; <i>HDPE</i>	14,5	1577
Polypropylène; <i>PP(homo et random)</i>	13,1	1577
Polypropylène; <i>PP (rubber)</i>	11,5	0
Polystyrène; <i>PS</i>	0,0	0
Polystyrène choc; <i>HIPS</i>	1,0	0
Polyéthylène téréphtalate; <i>PET</i>	6,0	1577
Polybutylène téréphtalate; <i>PBT</i>	6,0	1577
Polyéthylène naphhtate; <i>PEN</i>	5,0	1577
Polyamide; <i>PA</i>	2,0	0
Polychlorure de vinyle; <i>PVC</i>	0,0	0

#### II.4.2 Approche déterministe

W. Limm et H. Hollifield [87] ont proposé une équation pour la détermination du coefficient de diffusion dans les polyoléfines. Celle-ci a été développée à partir de la théorie de la diffusion physique. Elle est exprimée par :

$$D_p = D_0 \cdot \exp\left(\alpha' M^{1/2} - \frac{KM^{1/3}}{T}\right) \quad (4)$$

Avec :

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

Les paramètres  $D_0$ ,  $\alpha'$  et  $K$  sont spécifiques pour chaque polymère (Tableau 3). Ils sont déterminés à partir des coefficients de diffusion calculés à partir des données de migration des

antioxydants Irganox 1010 et Irganox 1076 à partir de PP, HDPE et LDPE vers l'huile de maïs [87]. Ce modèle a été testé pour un large nombre (113) 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 [88].

**Tableau 3 :** Valeurs des paramètres des modèles de Limm et Hollifield pour les polyoléfinés.

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

### II.4.3 Approche stochastique

C'est un modèle isotherme (à  $T=23^\circ\text{C}$ ) proposé par E. Helmroth et coll. [99] à trois paramètres  $M_0$ ,  $a$  et  $b$ . Ce modèle se base sur le calcul de la probabilité pour laquelle une limite de migration donnée est dépassée. Le coefficient de diffusion proposé est calculé à partir de l'équation suivante

$$D_p = a \cdot \exp\left(-\left(\frac{M}{M_0}\right)^b\right) \quad (5)$$

Avec :

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

Les paramètres  $a$  et  $b$  et la probabilité de distribution du coefficient de diffusion sont dérivés à partir des données expérimentaux des valeurs des coefficients de diffusion dans les polyoléfinés à la température ambiante de  $23^\circ\text{C}$  [90, 80]. Celles-ci sont représentées dans le Tableau 4.

**Tableau 4** : Valeurs des paramètres du modèle de Helmroth et coll. pour les polyoléfines à 23°C

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

## II.5 Cadre réglementaire européen sur les matériaux à entrer en contact avec les denrées alimentaires

La réglementation actuelle doit garantir une protection de la santé publique et assurer les intérêts du consommateur en ce qui concerne la mise sur le marché des matériaux et objets destinés à entrer en contact avec les aliments [91]

Depuis le 17 octobre 2004, l'aptitude des matériaux à entrer en contact avec les aliments est régie par le règlement CE N°1935/2004. L'article 3 de cette réglementation impose un principe d'inertie pour tous les matériaux destinés à entrer en contact avec les aliments. Les matériaux et objets doivent être fabriqués conformément aux bonnes pratiques de fabrication afin que dans les conditions normales ou prévisibles de leur emploi, ils ne puissent pas :

- Céder des constituants dans une quantité dangereuse pour la santé humaine,
- Entraîner une modification inacceptable de la composition de la denrée,
- Entraîner une altération des caractères organoleptiques de la denrée alimentaire.

Complétant ce règlement, il existe des directives spécifiques en fonction du matériau considéré. Ces directives établissent :

- Des listes de substances autorisées «listes positives» pour la fabrication,
- Des critères de pureté,
- Des conditions particulières d'emploi des substances ou du matériau fini,
- Des limites migration spécifiques à certains composés,

- Des limites de migration globale,
- Des spécifications quant aux moyens d'analyse,
- Des dispositions sur la traçabilité,
- Des dispositions particulières sur l'étiquetage.

Le but est d'évaluer la conformité du matériau vis-à-vis du contact avec les denrées alimentaires et c'est à la charge de l'industriel de démontrer la conformité. Dans les cas des matières plastiques utilisées comme emballage alimentaire, la directive 2002/72/CE établissait les dispositions qui doivent s'appliquer à ces types des matériaux; complétée par la directive 82/711/CEE sur le contrôles de la migration et par la directive 85/572/CEE sur les simulant.

Depuis le 1 avril de 2011, le règlement (EU) N° 10/2011 publié au Journal Officiel de la Commission Européenne le 14 janvier a abrogé ces directives. Cette nouvelle législation est entrée en vigueur le 1 mai 2011 et implique un élargissement au niveau du champ d'application et de la liste de constituants autorisés, ainsi qu'une modification des dispositions générales pour les contrôles de conformité (essais de migration et liste de simulants) [92]. Sa mise en place comporte une période d'adaptation aux nouvelles dispositions, qui prendra fin le 31 décembre 2015. Les essais de migration sont réalisés selon la directive 82/711/CE jusqu'au 31 décembre 2012. Ci-après, seront décrites les principales dispositions de la directive 2002/72/CE ayant servi d'appui pour la partie expérimentale de ce travail de recherche. Ensuite, les principales modifications du nouveau règlement N°10/2011 seront exposées.

### **II.5.1 Directive 2002/72/CE**

Cette législation contient la liste de substances autorisées (liste positive) pouvant entrer dans la composition des matières plastiques avec leurs restrictions et/ou spécifications (LMS, QM, QMA et r) évaluées au regard de leur migration ou leurs potentiel toxique. Les substances qui ne sont pas sur cette liste sont soit interdites, soit n'ont pas été évaluées du fait du manque de données toxicologiques. La nature des tests toxicologiques dépend du niveau de migration, par exemple pour les migrations inférieures à 0,05 mg/kg d'aliment seuls des tests de génotoxiques sont présentés au tableau 5.

**Tableau 5 : Informations toxicologiques demandées par l'EFSA pour l'évaluation des substances utilisées dans les matériaux à contact alimentaire. [93]**

<b>Migration &lt; 0.05 mg /kg (dossier minimum)</b>	3 études de mutagénicité in vitro (test de mutations géniques sur des bactéries; test d'induction de mutation du gène à Cellules mammifères; test pour l'induction d'aberrations chromosomiques chez les mammifères)
<b>0.05 &lt; migration &lt; 5 mg/kg (dossier intermédiaire)</b>	3 études de mutagénicité in vitro (comme ci-dessus).
	90- jour d'études de toxicité orale (dans 2 espèces).
	Données permettant de démontrer l'absence de potentiel d'accumulation chez l'homme.
<b>5 &lt; migration &lt; 60 mg/kg (dossier complet)</b>	3 études de mutagénicité in vitro (comme ci-dessus).
	90- jour d'études de toxicité orale (dans 2 espèces).
	Etudes sur l'absorption, la distribution, le métabolisme et l'excrétion.
	Les études sur la reproduction (1 espèce) et la toxicité développementale (2 espèces)
	Les études à long terme de toxicité carcinogénicité (2 espèces)

Il est possible d'inclure de nouveaux constituants dans les listes positives. Pour obtenir cette autorisation, il est nécessaire de fournir les principales dispositions fixées par les instances scientifiques agréées : les données physico-chimiques ainsi que des données toxicologiques dans l'usage prévu permettant d'évaluer les risques pour la santé humaine. Dans cette directive, la notion de migration globale et les dispositions pour sa mesure sont décrites:

➤ **Les limites de migration globale (LMG)**

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/dm<sup>2</sup> de matériau pour des contenants de taille moyenne et elle est indépendante de la toxicité des migrants.

➤ **Les limites de migration spécifique (LMS)**

La LMS se fonde sur l'évaluation de la sécurité des substances par le Comité scientifique pour les denrées alimentaires, compte tenu des informations relatives à la toxicité et au comportement de migration de la substance fournies par le demandeur. Pour fixer la LMS, il est traditionnellement admis que 1 kg de denrées alimentaires contenant la substance est consommé quotidiennement par une personne pesant 60 kg. Il est présumé que ce kilo de denrées alimentaires est en contact avec un matériau en matière plastique en contact avec les denrées alimentaires libérant la substance à la LMS. Il est en outre présumé que la surface de contact avec les denrées alimentaires est de 6 dm<sup>2</sup> par kilo de denrées alimentaires.

Pour les substances pour lesquelles aucune LMS n'est établie, la limite de migration spécifique de ces substances n'excède pas une LMS générique de 60 mg/kg. [94]

➤ **La concentration maximale dans le matériau d'emballage (QM)**

C'est la quantité maximale autorisée de substance (dose maximale d'emploi) dans le matériau pour lequel on ne tolère aucune migration détectable dans l'aliment. Cette restriction est employée pour des substances avec des doses tolérables très basses. C'est le résultat d'une combinaison entre des impératifs sanitaires, des critères toxicologiques et des limites analytiques. [93]

➤ **La concentration maximale par unité d'emballage (QMA)**

Cette restriction est la quantité maximale par unité d'aire d'emballage, employée lorsque la migration est inférieure à 0,05 mg/kg. C'est le cas des substances employées en très faibles quantités, dont la migration est faible et lorsque la migration totale reste acceptable.

➤ **La restriction (r)**

C'est une restriction de la migration, pour les substances dont la migration est très faible et dont le dossier est acceptable sur la base d'un dossier toxicologique restreint, sans connaissance de la dose journalière tolérable (DJT). Comme précédemment indiqué, la directive 2002/72/CE était associée à des textes de référence qui spécifient les dispositions pour la réalisation des essais de migration dans des simulants alimentaires. Ces textes de référence sont les suivants:

- **Directive 82/711/CE (modifiée par les directives 93/8/CEE puis 97/48/CE):**

Établit les conditions dans lesquelles les tests de migration doivent être réalisés (temps de contact et température). Dans les cas de l'eau embouteillée en PET, pour laquelle le temps de contact réel est supérieur à 24h, le test de migration doit être réalisé pendant 10 jours à 40°C.

- **Directive 97/48/CE qui modifié la directive 82/711/CE:**

précise que les essais de migration doivent toujours être réalisés selon les conditions de contact correspondantes au pire cas prévu pour les matériaux soumis à étude. Cette directive définit comment réaliser des essais de substitution et alternatifs, quand l'essai de migration n'est pas réalisable pour des raisons techniques liées à la méthode d'analyse.

### **II.5.2 Directive 85/572/CEE**

Précise la liste des simulant et indique comment faire le choix des simulant appropriés pour réaliser les essais de migration, en tenant en compte de la composition chimique des denrées alimentaires et aussi de leur état physique. Dans le cas de l'eau embouteillée qui a habituellement un pH supérieur à 4,5, le simulant A (l'eau distillée ou l'eau de qualité équivalente) doit être utilisé pour la réalisation des tests de migration.

### **II.5.3 Règlement No. 10/2011**

Dans ce nouveau texte, le champ d'application de la législation a été élargi aux couches en matières plastiques des matériaux et objets multicouches. Cette nouvelle réglementation concrétise le statut de certaines substances et/ou constituants des matières plastiques:

Il est précisé que les auxiliaires de polymérisation tels que les catalyseurs, les réactifs de transfert, allongement et arrêt de chaînes du polymère qui ne sont pas destinés à rester dans le polymère final ne sont pas soumis à la procédure d'autorisation de l'Union Européenne. Il est spécifié que les matériaux et objets en matières plastiques peuvent contenir des substances ajoutées involontairement (SAI ou NIAS en anglais pour «Non-Intentionally Added Substances»).

Il peut s'agir d'impuretés présentes dans les produits de départ, des produits de réaction ou de dégradation formés lors de la fabrication des matériaux ou objets en matières plastique. Cependant, le règlement établit l'impossibilité de prendre en compte et de lister toutes ces molécules. Par conséquent, des impuretés peuvent être présentes sans être inscrites sur la liste de l'Union Européenne. Pour les matériaux multicouches en matière plastique contenant une barrière fonctionnelle, il est établi que des substances non autorisées peuvent être utilisées derrière cette barrière fonctionnelle. Cependant, une limite maximale de migration de 10 µg/kg a été fixée pour la migration d'une substance non autorisée vers l'aliment à travers cette barrière. Il a été interdit d'utiliser des substances mutagènes, cancérogènes ou toxiques pour la reproduction.

L'utilisation de nanoparticules pour la fabrication des matières plastiques et les risques toxicologiques associés doivent être évalués au cas par cas. Ces nanoparticules artificielles ne sont pas englobées dans ce règlement. En ce qui concerne, la liste de substances approuvées et les conditions d'essai de migration pour la conformité des matériaux plastiques:

- La liste des substances autorisées est complète et constituée pour une liste exhaustive de monomères et additifs.
- La limite de migration globale (LMG) pour les matières plastiques en contact avec des aliments destinés aux nourrissons et enfants en bas âge ne doit pas dépasser 60 mg des constituants totaux par kg de simulant de denrée alimentaire.
- Il a été établi une limite de migration spécifique (LMS) générique de 60 mg/kg pour les substances de la liste positive pour lesquelles aucune LMS ou restriction a été fixée.
- Les dispositions de base nécessaires à la réalisation des essais de migration des constituants des matériaux ont été modifiées (simulant, conditions des essais, etc.).

## II.6 Modélisation de la migration dans les plaques semi infinies de polymères

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 2<sup>ème</sup> loi de Fick (1) :

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

Avec :  $C$  : Concentration du diffusant,  $t$  : temps de diffusion,  $D_p$  : Coefficient de diffusion,  $x$  : direction de diffusion.

La résolution analytique de l'équation (1), appliquée à une plaque semi-infinie, d'un diffusant mis en sandwich et suivant les conditions aux limites indiquées en (6), est exprimée, selon J. Crank [95] par la relation (7).

➤ **Conditions aux limites**

$$t=0 \left\{ \begin{array}{l} |x| > |h|, C=0 \\ |x| \leq |h|, C=C_0 \end{array} \right\} \quad (6)$$

$$t_{\text{qq}} : \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0$$

➤ **Equation de diffusion :**

$$C = \frac{1}{2} C_0 \left[ \operatorname{erf} \frac{h-x}{2\sqrt{Dt}} + \operatorname{erf} \frac{h+x}{2\sqrt{Dt}} \right]. \quad (7)$$

Avec :

$h$  : Épaisseur de la couche du diffusant dans l'un des deux côtés de la plaque.

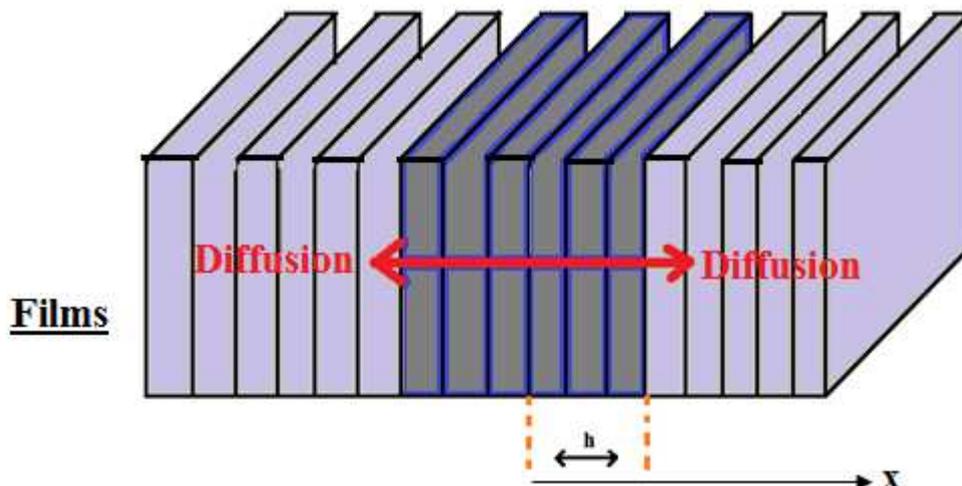
$x$  : Distance par rapport au centre de la plaque.

Où  $\operatorname{erf}$  : Fonction d'erreur exprimée par l'équation (8).

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

$$\operatorname{erf}x = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-r^2} dr \quad (8).$$

La schématisation de la diffusion dans une plaque semi-infinie découlant de l'équation (8) est illustrée dans (la Figure 19).



**Figure 19** : Schématisation de la diffusion unidirectionnelle d'un additif mis en sandwich dans une plaque (ou films) semi-infinie. [96]

## II.7 Technique d'analyse spectrométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible

La spectrophotométrie UV –Visible est une méthode physique non destructive, basée sur l'interaction matière / rayonnement.

Le principe de la spectroscopie UV - visible repose sur des transitions électroniques, le passage d'un électron d'une orbitale stable vers une orbitale instable, engendrées par l'absorption de radiations électromagnétiques dans les régions UV (200 - 400 nm) et visible (400 - 800 nm). Dans le cas des composés organiques, ces transitions électroniques correspondent à des changements d'orbitales moléculaires de groupes fonctionnels spécifiques (chromophores). Ainsi, les spectres d'absorption d'un composé peuvent être utilisés pour sa caractérisation.

## II.8 Application de la spectrophotométrie

Cette technique nécessite l'utilisation d'un spectrophotomètre et permet de caractériser des molécules, de déterminer des concentrations d'espèces chimiques en solution et des films et par extension de réaliser des suivis cinétiques. [97]

**II.9 Loi d'absorption de la lumière – loi de Beer Lambert –**

Lorsque la lumière arrive sur un milieu homogène de longueur  $\ell$  (trajet optique), une partie de cette lumière incidente notée  $I_0$  est absorbé par le milieu et le reste noté  $I$  est transmis. La fraction de la lumière incidente absorbée par une substance de concentration  $C$  de longueur  $\ell$  est donnée par la loi de Beer-Lambert :  $A = \log (I_0/I) = \varepsilon \ell C$  (9)

$A$  : absorbance (densité optique)

$\ell$  : l'épaisseur de la substance

$\varepsilon$  : coefficient d'extinction

On définit également la transmission  $T$  comme le rapport de l'intensité transmise à l'intensité incidente:  $T = (I/I_0)$ ,  $A = \log (1/T)$  (10)

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

# *CHAPITRE III*

## Étude expérimentale

### III.1 Introduction

Dans ce mémoire, nous allons suivre la migration d'un additif de la classe des absorbeurs-UV, le CHIMASSORB 81, dans des films en Polyéthylène basse densité, Polyéthylène basse densité linéaire, polypropylène cast et polypropylène orienté suivant la méthode de Roe qui consiste à mettre en contact des films stabilisés (riches en additif) à l'intérieur de films non stabilisés. Nous suivrons ensuite la cinétique de déplacement de notre additif dans nos films destinés pour l'emballage alimentaire et nous comparerons nos résultats avec les modèles semi-empiriques existants.

Pour atteindre cet objectif, nous présenterons au début les matières premières utilisées (PEBD, PEBDL, PPCAST, PPO, CHIMASSORB 81), puis nous décrirons les protocoles opératoires utilisés ainsi que les conditions d'analyse en UV. Les résultats obtenus seront ensuite employés dans le calcul des vitesses de migration qui seront à leur tour affrontés aux modèles worst-case (Piringer), Déterministe (Limm) et le modèle stochastique (Helmroth).

### III.2 Présentation des matériaux utilisés pour la préparation des films

Les films étudiés en Polyéthylène basse densité, en Polyéthylène basse densité linéaire, en Polypropylène cast et en Polypropylène orienté sont préparés mécaniquement en mélangeant ces derniers à un additif de la famille des absorbeurs UV commercialement connu sous le nom de CHIMASSORB 81 à la hauteur de 0,75% massique.

#### III.2.1 Le polyéthylène basse densité

Le polyéthylène basse densité (PEBD) de grade alimentaire, porte le nom commercial Lotrène® FE8000, il est fabriqué par Qatar petrochemical company (QAPCO), Qatar.

Les principales caractéristiques physico-chimiques du PEBD sont: [98]

Densité à 23°C : 0,923 g/cm<sup>3</sup> (ASTM D792)

Indice de fluidité : 0,8 g/10 min (190°C/2.16 kg, ISO 1133)

### III.2.2 Le polyéthylène basse densité linéaire

Le polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL) utilisé, le Dowlex™ 2645, est fabriqué par DOW Chemical Company, états unies. Il est de grade alimentaire.

Les principales caractéristiques physico-chimiques et thermiques du PEBDL sont : [99]

Densité à 23°C : 0,918 g/cm<sup>3</sup> (ASTM D792)

Indice de fluidité : 0,85 g/10 min (190°C/2.16 kg, ISO 1133)

### III.2.3 polypropylène cast

Le polypropylène cast (PPCAST) utilisé, le CT0S35, est fabriqué par l'Entreprise Taghleef Industries S.A.E (Ti Egypt), Egypte. Il est de grade alimentaire.

Les principales caractéristiques physico-chimiques de PPCAST sont : [100]

Densité à 23°C : 0,890 g/cm<sup>3</sup> (ASTM D792)

Indice de fluidité : non communiqué (190°C/2.16 kg, ISO 1133)

### III.2.4 polypropylène orienté

Le polypropylène orienté (PPO) utilisé, le TSS 20, est fabriqué par l'Entreprise Taghleef Industries S.A.E (Ti Egypt), Egypte. Il est de grade alimentaire

Les principales caractéristiques physico-chimiques de PPO sont : [45]

Densité à 23°C : 0,890 g/cm<sup>3</sup> (ASTM D792)

Indice de fluidité : non communiqué (190°C/2.16 kg, ISO 1133)

### III.2.5 le Stabilisant

L'additif utilisé est le CHIMASSORB 81. C'est une benzophénone de bas poids molaire de la classe des absorbeurs UV. Nous présenterons dans ce qui suit les caractéristiques du stabilisant CHIMASSORB 81 ainsi que les conséquences de son utilisation sur l'environnement et la réglementation internationale régissant son utilisation.

#### III.2.5.1 Présentation du CHIMASSORB 81

Le CHIMASSORB 81 est un absorbeur de la lumière UV (UVA), de la classe des benzophérones. Il prodigue une bonne stabilité à la lumière lorsqu'il est utilisé en combinaison avec une amine à encombrement stérique (AES) de la classe des CHIMASSORB®, de Tinuvin® ou d'Uvinul®. Il offre une bonne compatibilité avec les polyoléfines et le PVC plastifié.

### III.2.5.2 Application

L'application principale du CHIMASSORB 81, en combinaison avec une amine à encombrement stérique, est la stabilisation des polyoléfines ainsi que des copolymères d'éthylène-vinyl acetate destinés aux films agricoles. Il peut être employé comme un écran UV pour protéger le contenu des emballages. En outre, en combinaison avec les HAS (hindered amines stabilisers), le CHIMASSORB 81 peut être employé par exemple dans la fabrication des articles moulés en polyéthylène haute densité comme les caisses.

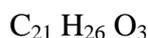
### III.2.5.3 Apparence

Le CHIMASSORB 81 est sous forme de grain transparente légèrement jaunâtre, à une température de 20 °C.

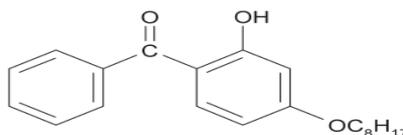
### III.2.5.4 Propriétés chimiques

➤ **Nomenclature :** Le CHIMASSORB 81, de CAS N°: **1843-05-6**, est le :  
Methanone, [2-hydroxy-4-(octyloxy)phenyl]phenyl, Il présente une masse molaire de :  
**326,4 g/mole**

➤ **Formule moléculaire :**



➤ **Structure chimique**



*Figure 20: Structure chimique CHIMASSORB 81*

➤ **Famille chimique:** des cétones, aromatiques

### III.2.5.5 Propriétés physiques

Les principales propriétés physicochimiques du CHIMASSORB 81, selon [101] sont :

Point de fusion	45°C-46°C
Point d'ébullition	> 400 °C

Température de transition vitreuse	92°C
Densité à 20°C	1,16g/cm <sup>3</sup>
Densité en vrac	env. 1,200 kg/m <sup>3</sup>
pH (1% massique, à 20-25 ° C, sous forme de suspension aqueuse)	6
Solubilité dans l'eau (20 °C)	< 0,73 µg/l
Pression de vapeur à 20°C	0.0000045 Pa
Taille des particules	112µm (D50)
Température d'auto ignition	pas auto inflammable

### III.2.5.6 Autres propriétés

**Solubilité:** Le CHIMASSORB 81 présente des solubilités distinctes dans les différents solvants. Il est quasiment insoluble dans l'eau et soluble dans les solvants apolaires comme le n-Hexane. La solubilité du CHIMASSORB 81 dans un panel de différents solvants est la suivante [101] :

*Tableau 6: les solubilités de CHIMASSORB 81 dans les différents solvants*

Solubilité à (20°C)	% w/w
Eau	< 0,01
n-Hexane	12
Acétone	43
Acétate éthylique	44
Méthanol	1,7
Chloroforme	61
Dichlorométhane	67
Toluène	> 50
Éthanol	3,5

### III.2.5.7 Étude toxicologique et écologiques du CHIMASSORB 81

Les plus importantes études toxicologiques et écologiques actuellement sont données dans ce qui suit :

#### a) Étude toxicologique

Les études toxicologiques de ce stabilisant révèlent : [101]

- **Toxicité orale aiguë (Rat) LD<sub>50</sub>:** > 5000 mg/kg
- **Toxicité dermique aiguë (lapin) LD<sub>50</sub>:** > 5000 mg/kg
- **Irritation/corrosion aiguë de la peau (Lapin):** non irritant
- **Irritation/corrosion aiguë des yeux (Lapin):** non irritant
- **Sensibilisation cutanée aiguë (Cochon de guinée):** non sensibilisant

### b) Étude Écologique

Les études écologiques de ce stabilisant révèlent [101] :

- **Toxicité aiguë pour les poissons (Brachydanio rerio) LC<sub>50</sub>(96h) :** > 100 mg/l
- **Toxicité aiguë pour les daphnies (Daphnia magna) EC<sub>50</sub>(24h):** >52 mg/l
- **Toxicité pour les plantes aquatiques: (Algues verte) EC<sub>50</sub> (72 h) :** > 100 mg/l
- **Toxicité pour micro-organismes (boues activées, domestique) EC<sub>20</sub> (3h):** > 100 mg/l
- **Biodégradabilité :** 5 % (en 28 jours)
- **Bioaccumulation (carpe) : facteur de bioconcentration** : 89 à 190 (en 60 jours)

## III.3 Protocole expérimentale

### III.3.1 Préparation des formulations

#### III.3.1.1 Lieu de préparation

Les formulations ont été préparées au niveau de l'unité **SARL MERIPLAST** de Bejaia (Algérie).

Les épaisseurs des films préparées ont été: (PEBD, 100µm), (PEBDL, 57µm), (PPCASL, 35µm), (PPO, 20µm).

#### III.3.1.2 Type de films préparés

En suivant scrupuleusement les épaisseurs citées ci-dessus, pour chaque polymère (PEBD, PEBDL, PPCAST, PPO) nous avons préparé une formulation stabilisée à 7500 mg/kg (0,75% massique) du stabilisant et une formulation non stabilisée. Pour des raisons d'étalonnage, nous avons en plus préparé deux autres formulations de 2500 mg/Kg et 5000 mg/Kg.

### III.3.2 Protocoles opératoires de l'étude de la migration du stabilisant CHIMASSORB 81

L'expérience de migration est réalisée sur des films stabilisés au CHIMASSORB 81 à 7500 mg/kg ainsi que sur des films non stabilisés au CHIMASSORB 81 suivant le mode opératoire suivant :

Les Films stabilisés et les films non stabilisés sont découpés en morceaux de 5cm x 2cm ( $10\text{cm}^2$ ) chacun. La vraie épaisseur est ensuite mesurée pour chacun des morceaux à l'aide d'un micromètre (précision de  $\pm 1\mu\text{m}$ ). Après cela, les films ayant l'épaisseur requise [(PEBD,  $100\mu\text{m}$ ), (PEBDL,  $57\mu\text{m}$ ), (PPCAST,  $35\mu\text{m}$ ), (PPO,  $20\mu\text{m}$ )] sont analysés individuellement par UV. Seuls les morceaux homogènes en concentration et en épaisseur sont sélectionnés. On choisit ensuite, pour chaque expérience de migration, 11 films stabilisés et au moins 40 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 21.) conformément au mode opératoire décrit dans [102]. Cette dernière est ensuite introduite, après serrage des boulons, dans l'étuve à la température désirée (Figure 22). Après écoulement du temps expérimental sélectionné, la cellule est extraite de l'étuve. Les films de chaque cellule sont ensuite analysés individuellement par UV. Les températures expérimentales choisies sont :  $60^\circ\text{C}$ ,  $80^\circ\text{C}$ , et  $100^\circ\text{C}$ .

Les temps expérimentaux sont choisis en fonction de la valeur attendue du coefficient de diffusion et du risque de dégradation des films non stabilisés au CHIMASSORB 81. Ainsi, après plusieurs essais d'ajustement, nous avons optés finalement pour des temps respectifs de 1 heure, 2 heures, 4 heures.

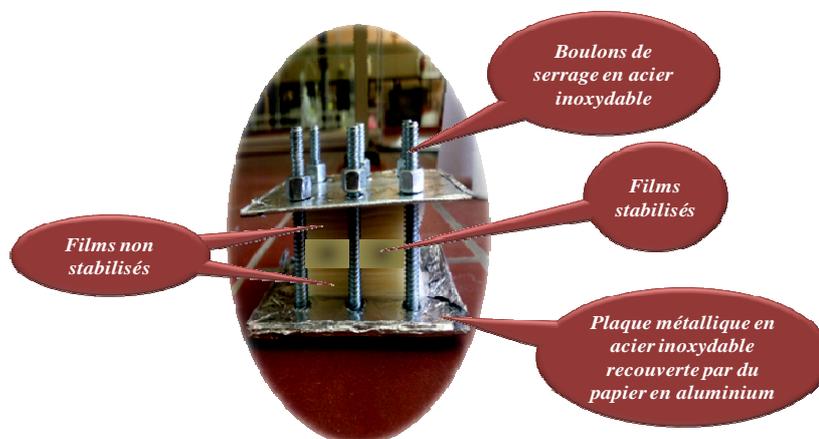
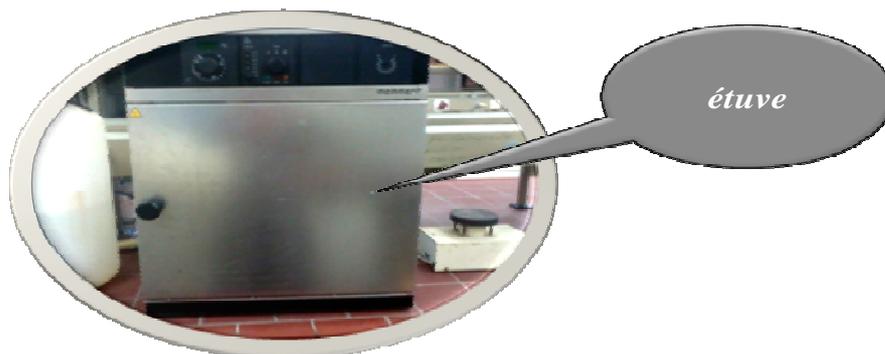


Figure 21: La cellule de migration



*Figure 1: L'étuve de migration*

### III.3.3 Spectroscopie d'absorption UV-visible

Les films sont analysés par un spectromètre **UV- VIS SPECTRSCAN 50**, muni d'un logiciel de traitement (**Win5 Software v5.0.5**) :



*Figure 23: Spectroscopie d'absorption UV-visible*

Les conditions opératoires choisies sont :

- Mode d'analyse : Absorbance
- Vitesse : 1 nm/s
- Résolution : 1 nm
- Etendue : 200 nm-400 nm

### III.3.4 Courbe d'étalonnage

Le suivi quantitatif de la concentration du CHIMASSORB 81 dans les films est rendu aussi possible grâce au suivi de l'absorbance de deux bandes spécifiques de ce stabilisant situées respectivement à 329 nm et 289 nm (Figure 24 au 31). Ces absorbances évoluent linéairement en fonction de la concentration du stabilisant dans le film dans l'intervalle de concentration variant de 0% à 0,75% massique (de 0mg/kg à 7500 mg/kg). Nous remarquons

ici que pour réaliser la courbe d'étalonnage, nous avons préparé deux autres films à des concentrations respectives de 0,25% et 0,5% massique pour chaque polymère.

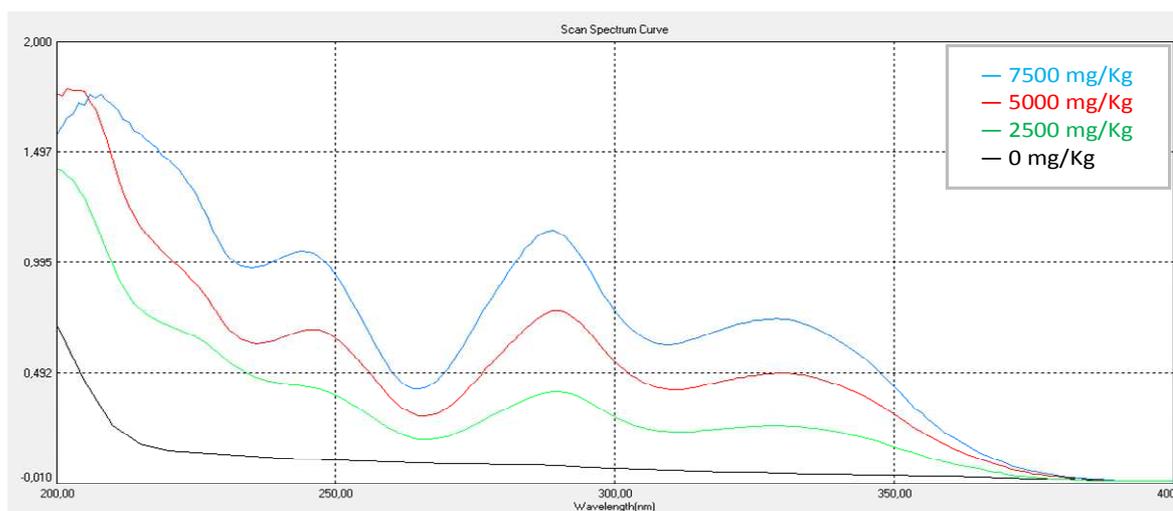
Les résultats obtenus sont exposés ci-dessous

### III.3.4.1 Le polyéthylène basse densité (PEBD) :

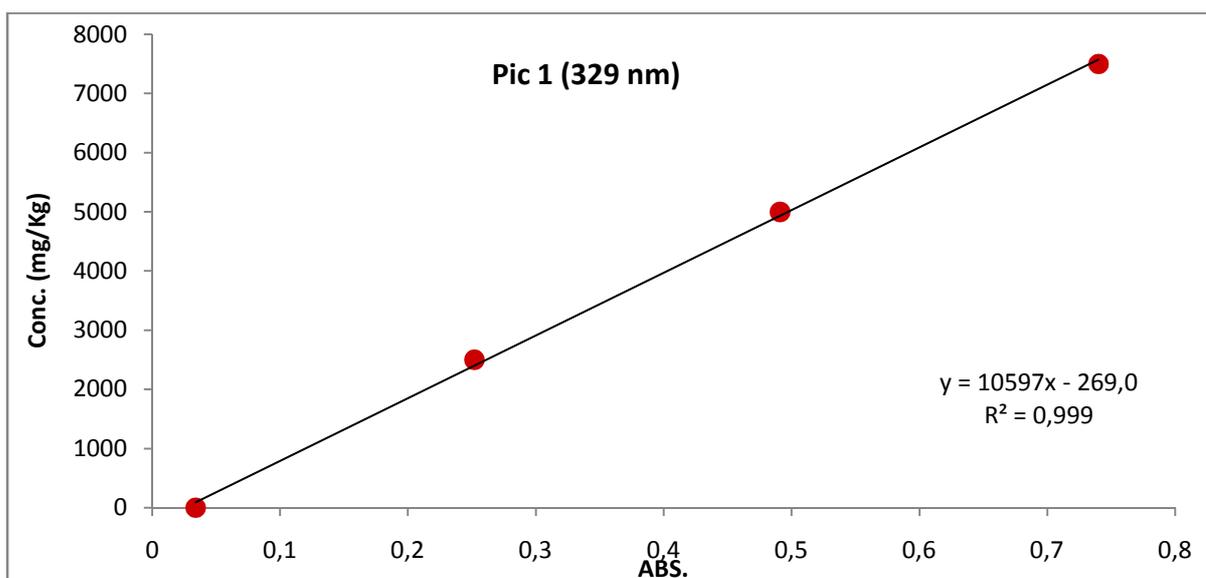
Les résultats de l'étalonnage (figure 24 ,25) sont :

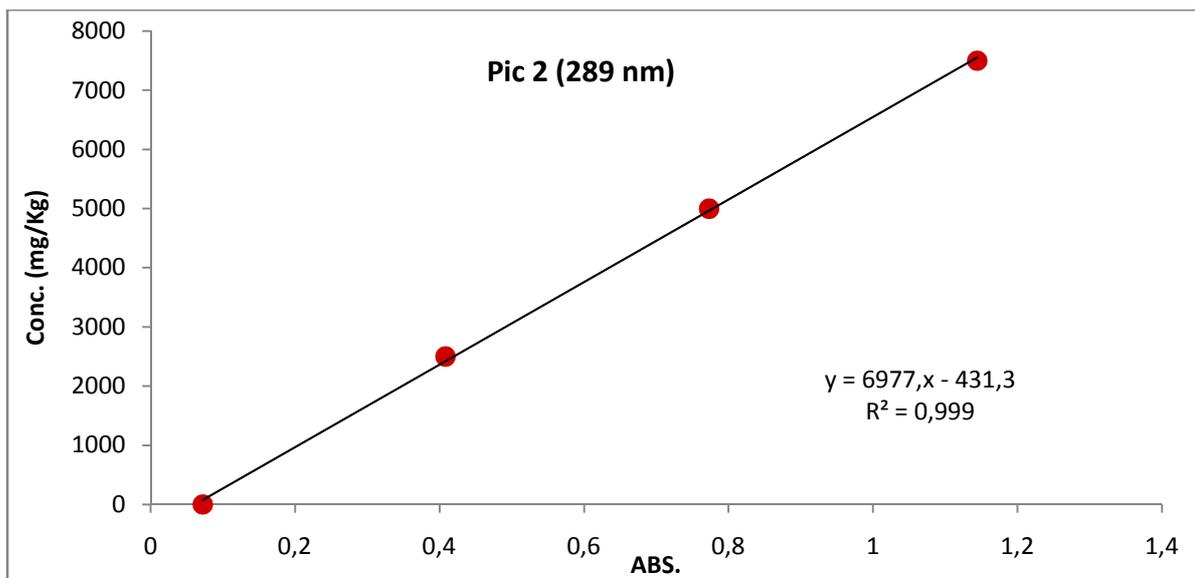
$$\text{PIC 1 (329nm): } \text{Concentration} = 10597 \cdot \text{Abs} - 269,03$$

$$\text{PIC 2 (289nm): } \text{Concentration} = 6977,7 \cdot \text{Abs} - 431,37$$



**Figure 24 :** Evolution des bandes du CHIMASSORB 81 dans les films PEBD stabilisées de 0 mg/kg à 7500mg/kg, analysé par UV-visible





- b -

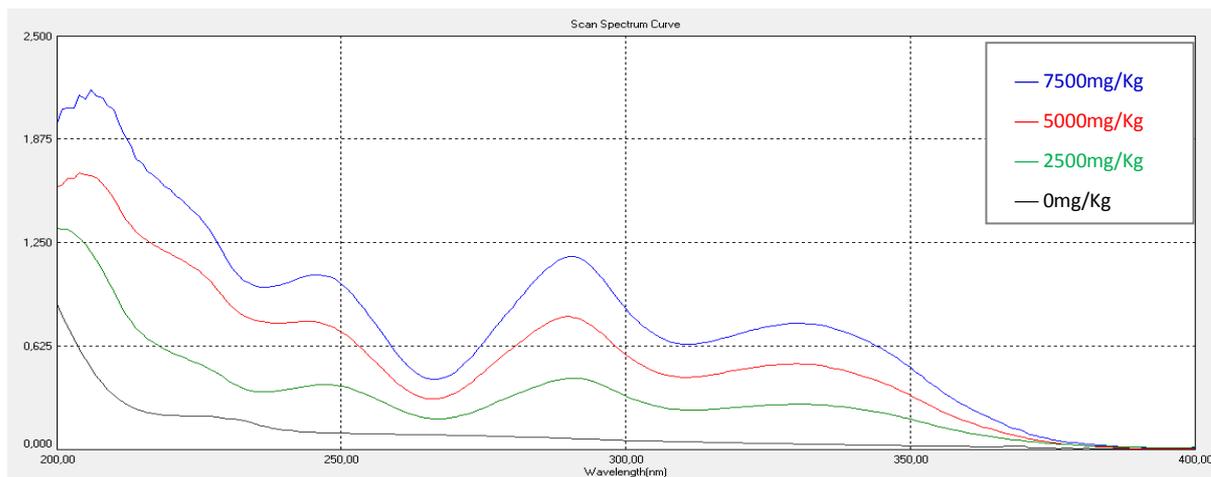
**Figure 25 :** Courbe d'étalonnage du CHIMASSORB 81 dans le PEBD par UV-visible. a-bande à 329 nm, b- bande à 289 nm.

### III.3.4.2 Le polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL) :

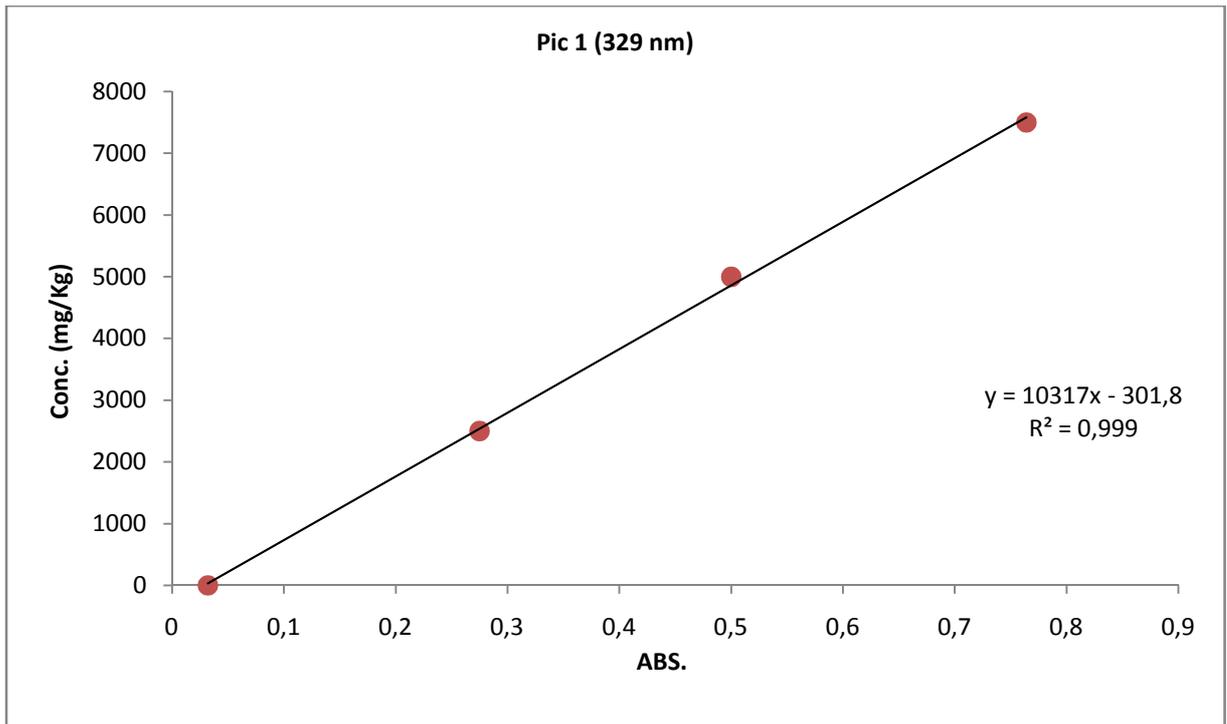
Les résultats de l'étalonnage (figure 26 ,27) sont :

**PIC 1 (329nm):  $Concentration = 10317.Abs - 301,18$**

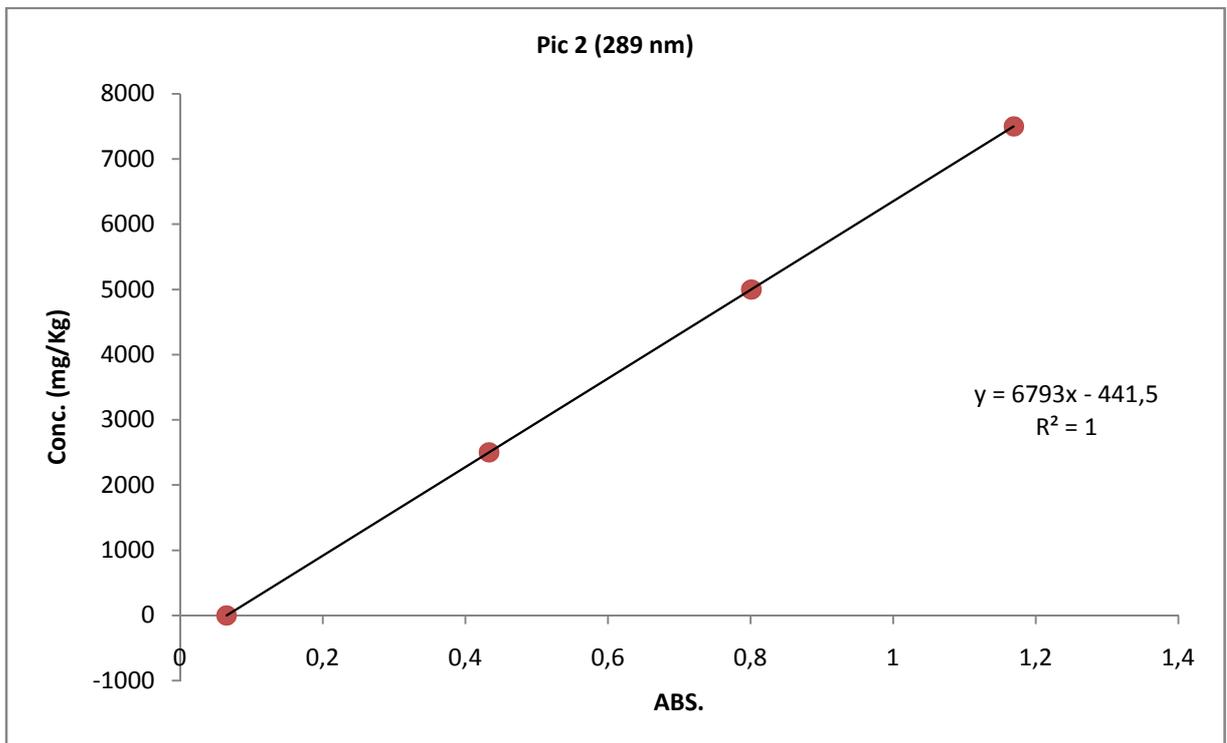
**PIC 2 (289nm):  $Concentration = 6793.Abs - 441,5$**



**Figure 26:** Evolution des bandes du CHIMASSORB 81 dans les films PEBDL stabilisées de 0 mg/kg à 7500mg/kg, analysé par UV-visible.



- a -



- b -

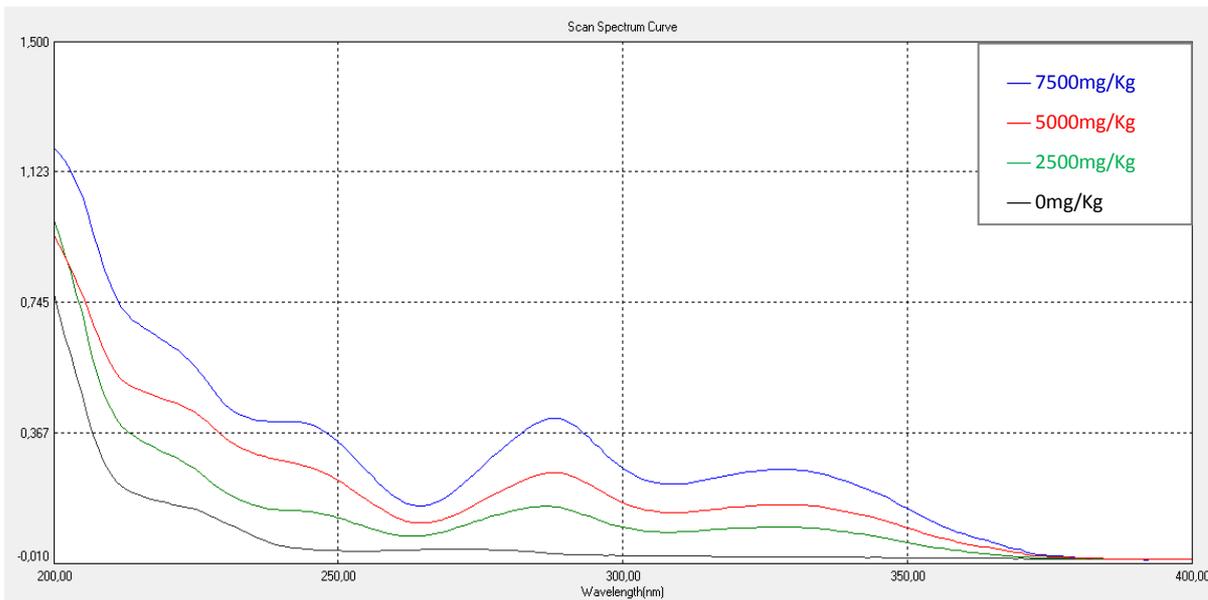
**Figure 27:** Courbe d'étalonnage du CHIMASSORB 81 dans le PEBDL par UV-visible. a-bande à 329 nm, b- bande à 289 nm.

**III.3.4.3 Le polypropylène cast (PPCAST) :**

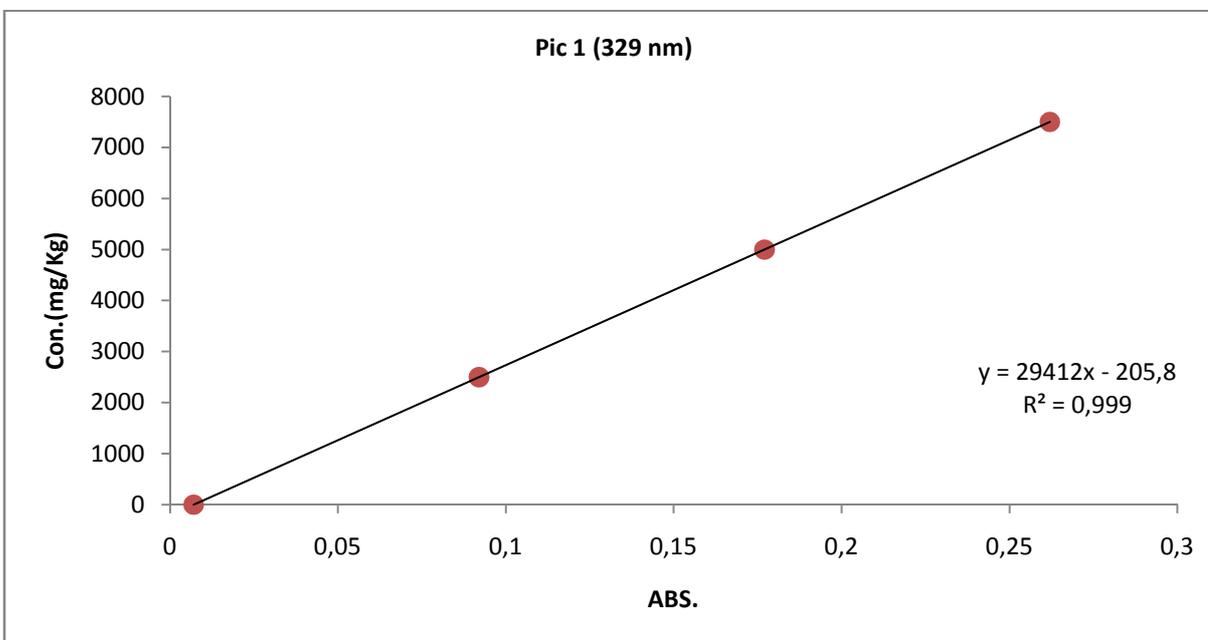
Les résultats de l'étalonnage (figure 28 ,29) sont :

PIC 1 (329nm): **Concentration = 29412.Abs - 205,8**

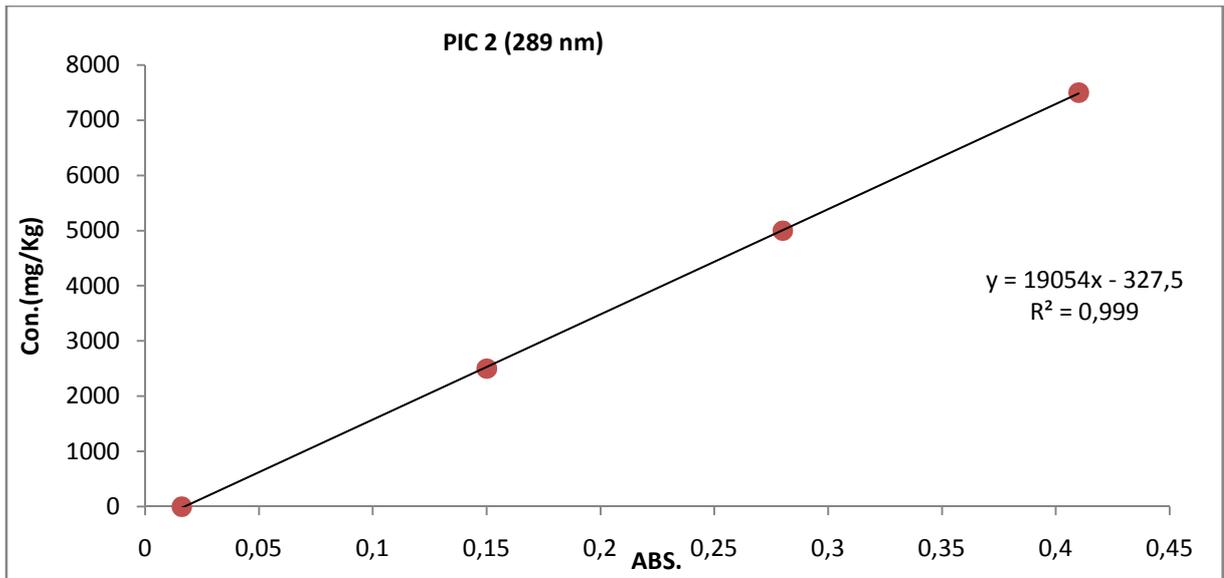
PIC 2 (289nm): **Concentration = 19054.Abs - 327,5**



**Figure 28 :** Evolution des bandes du CHIMASSORB 81 dans les films PPCAST stabilisées de 0 mg/kg à 7500mg/kg, analysé par UV-visible.



- a -



- b -

Figure 29 : Courbe d'étalonnage du CHIMASSORB 81 dans le PPCAST par UV-visible. a-bande à 329 nm, b- bande à 289 nm.

### III.3.4.4 Le polypropylène orienté (PPO) :

Les résultats de l'étalonnage (figure 30 ,31) sont :

PIC 1 (329nm): **Concentration = 35913. Abs - 326, 1**

PIC 2 (289nm): **Concentration = 23602. Abs - 451, 1**

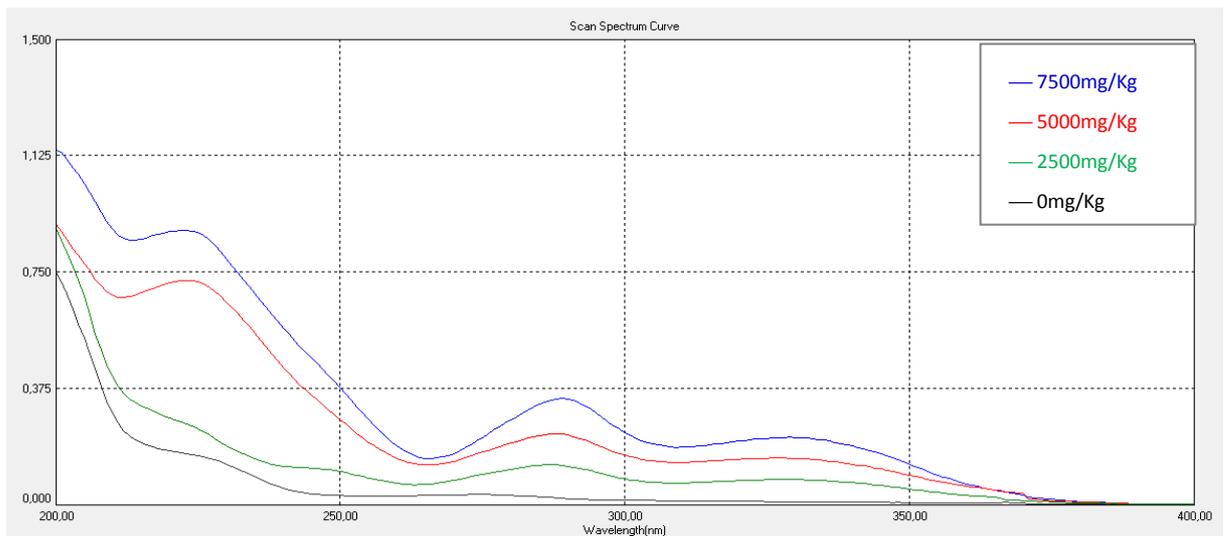
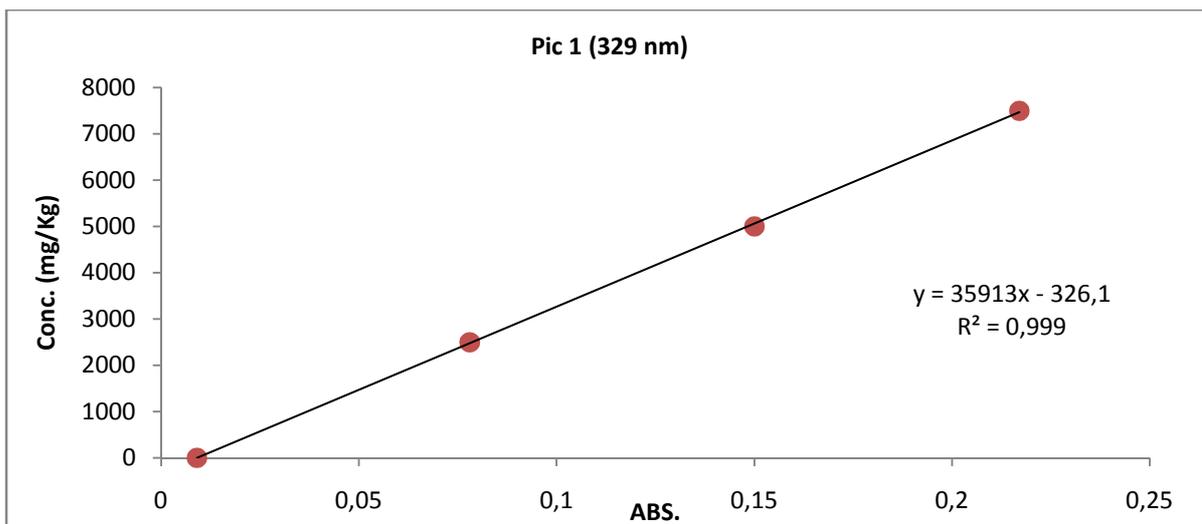
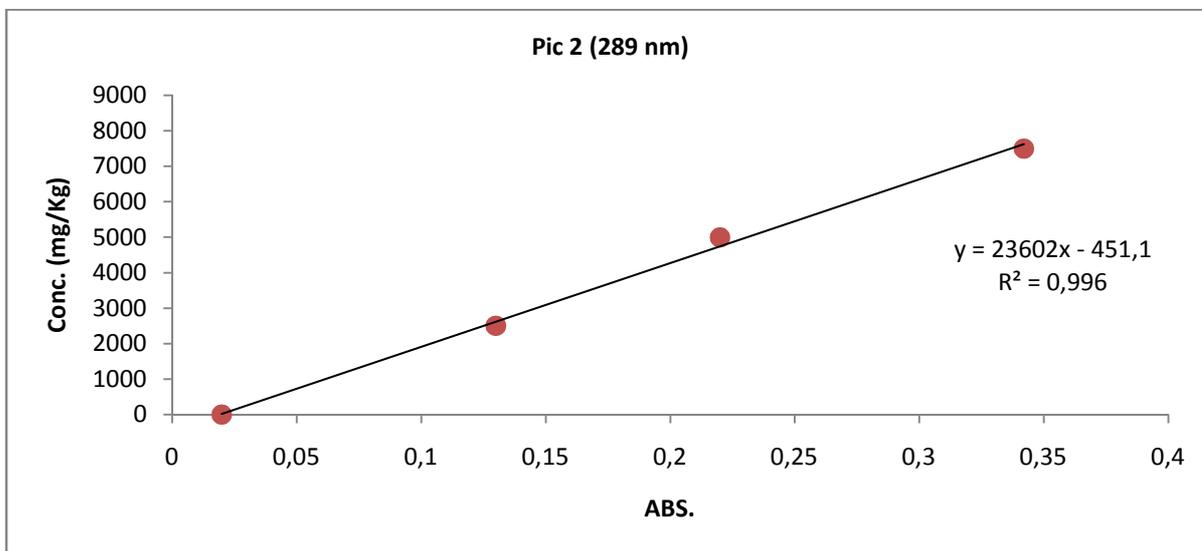


Figure 30 : Evolution des bandes du CHIMASSORB 81 dans les films PPO stabilisées de 0 mg/kg à 7500mg/kg, analysé par UV-visible.



- a -



- b -

**Figure 31 :** Courbe d'étalonnage du CHIMASSORB 81 dans le PPO par UV-visible. a-bande à 329 nm, b- bande à 289 nm.

### III.3.5 Résultats

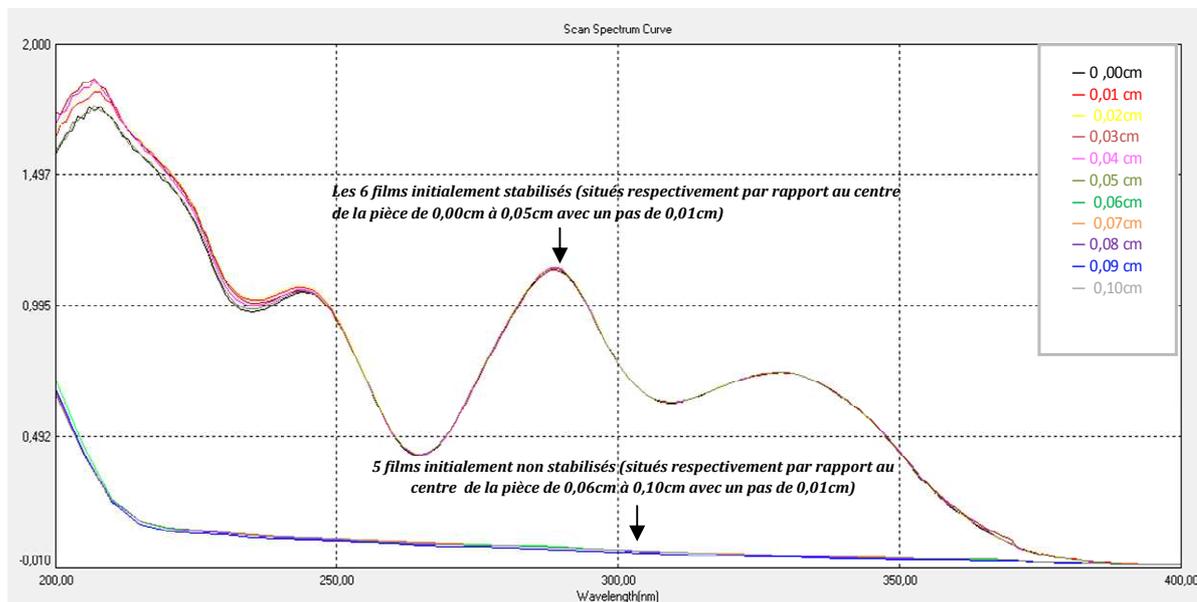
#### III.3.5.1 Dans le cas des Polyéthylènes

##### III.3.5.1.1 Cas du Polyéthylène basse densité

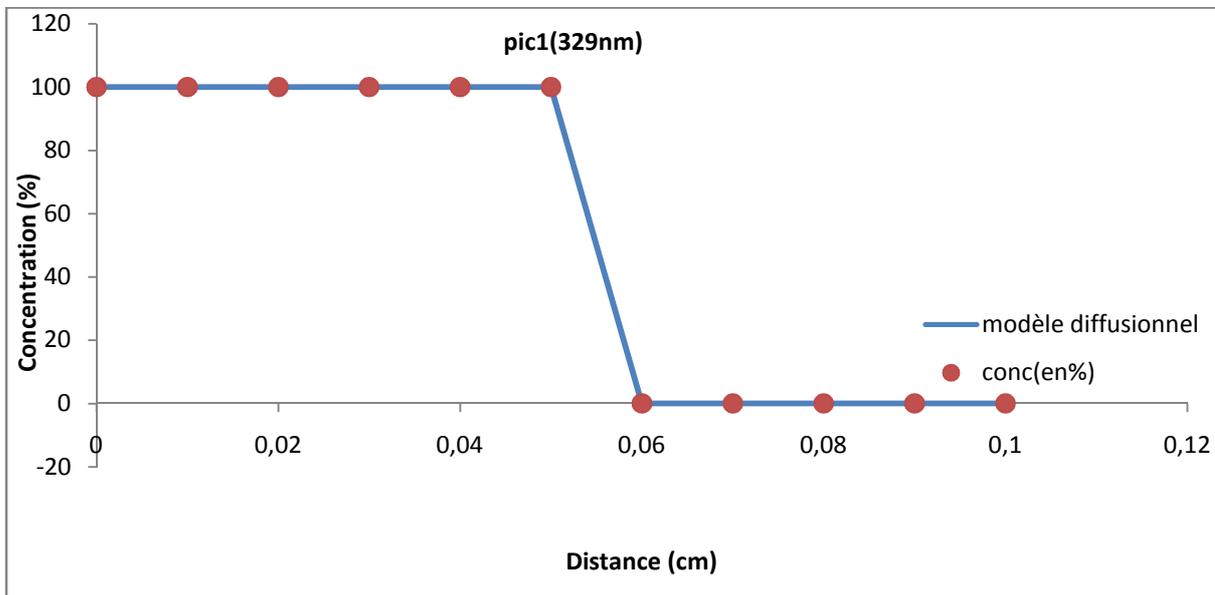
###### III.3.5.1.1.1 Au temps initial (t=0)

D'après la figure 32 (a et b), avant l'exposition des cellules, les six films stabilisés dans un seul côté présentent tous une concentration identique et homogène de 7500 mg/kg (0,75% massique). De même les films non stabilisés présentent à leur tour une concentration initiale

nulle. Dans cette figure nous présentons uniquement les cinq films non stabilisés les plus proches du cœur de la pièce. D'après la figure 32-b, les films présentent bel et bien des concentrations homogènes à  $t=0$  et de ce fait la vitesse de diffusion est nulle.



a. spectres UV



b. profil de diffusion du pic1 (329 nm)

**Figure 32 :** Etat des films avant la migration (à  $t= 0h$ ) à différentes températures (60, 80, 100°C) dans le cas du PEBD; (les distances de la légende correspondent aux positions des films par rapport au cœur de la pièce dans un seul côté.) a. spectres UV, b. profil de diffusion du pic1 (329 nm)

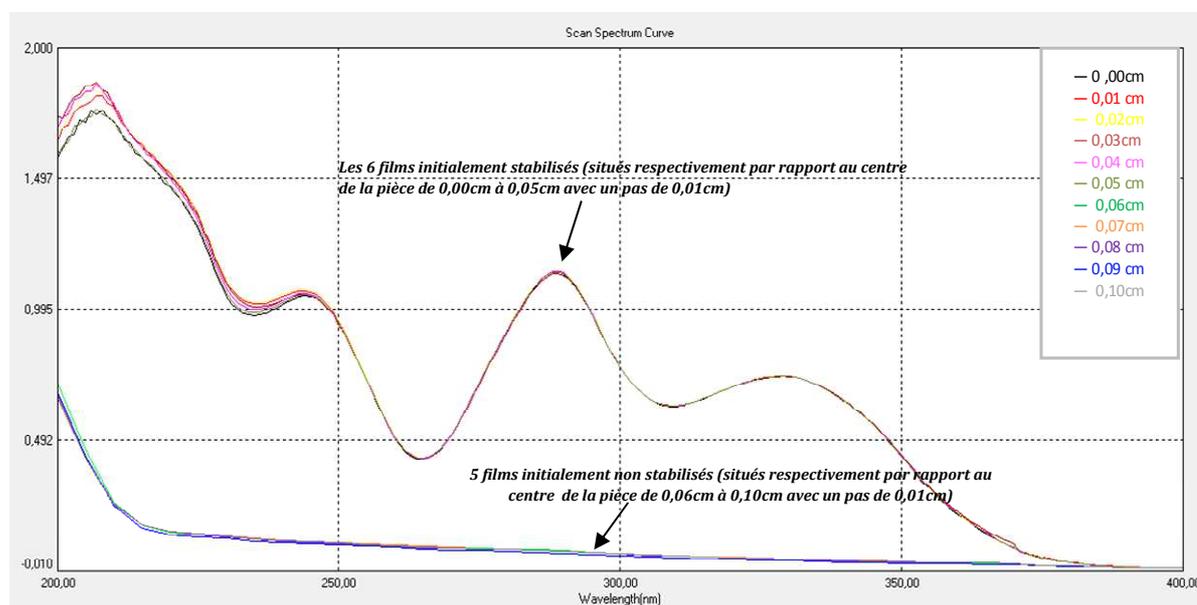
### III.3.5.1.1.2 Etude qualitative de la migration aux différentes conditions expérimentales

Les résultats de la migration à 60°C, 80°C et 100°C pour les trois temps expérimentaux choisis sont représentés dans les (Figures 33 à 36) dans lesquelles les distances exprimées au niveau des légendes correspondent aux positions des films par rapport aux cœurs des pièces dans un seul côté.

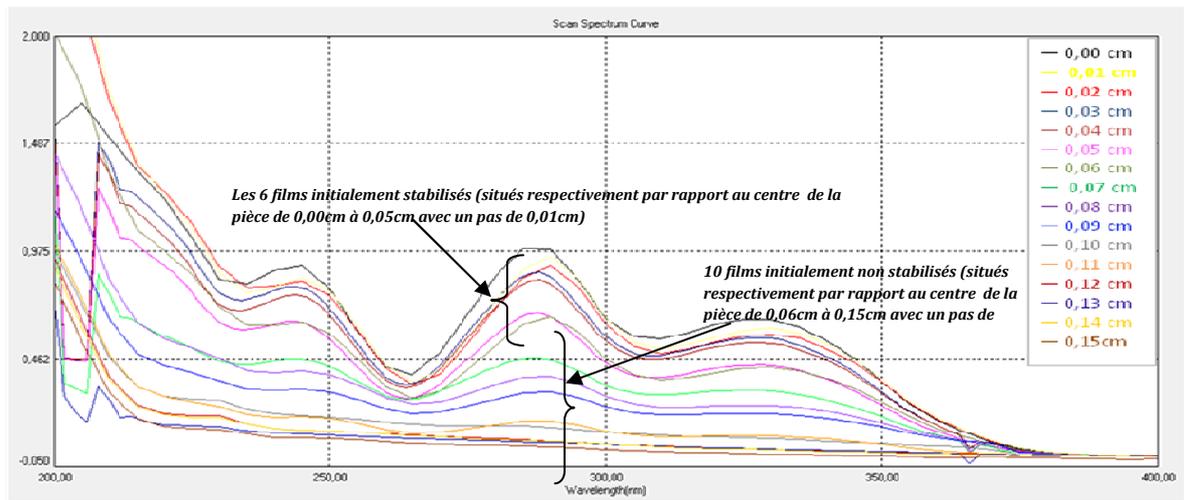
Nous constatons que la migration de ce stabilisant est très importante après seulement 4 heures non seulement à 100°C mais aussi à 80°C et même à 60°C.

En effet, à 60°C (figure 33.b), le CHIMASSORB 81 a touché le 10<sup>ème</sup> film initialement non stabilisé ce positionnant à 0,15 cm du centre de la pièce. Alors qu'à 80°C, il est arrivé au 18<sup>ème</sup> film initialement non stabilisé se trouvant à 0,23 cm du centre de la cellule (figure 33.c). A 100°C le stabilisant a atteint après seulement 4 heures le 33<sup>ème</sup> film initialement non stabilisé se situant à une distance de 0,38 cm du centre de la pièce comme le montre la figure 33.d

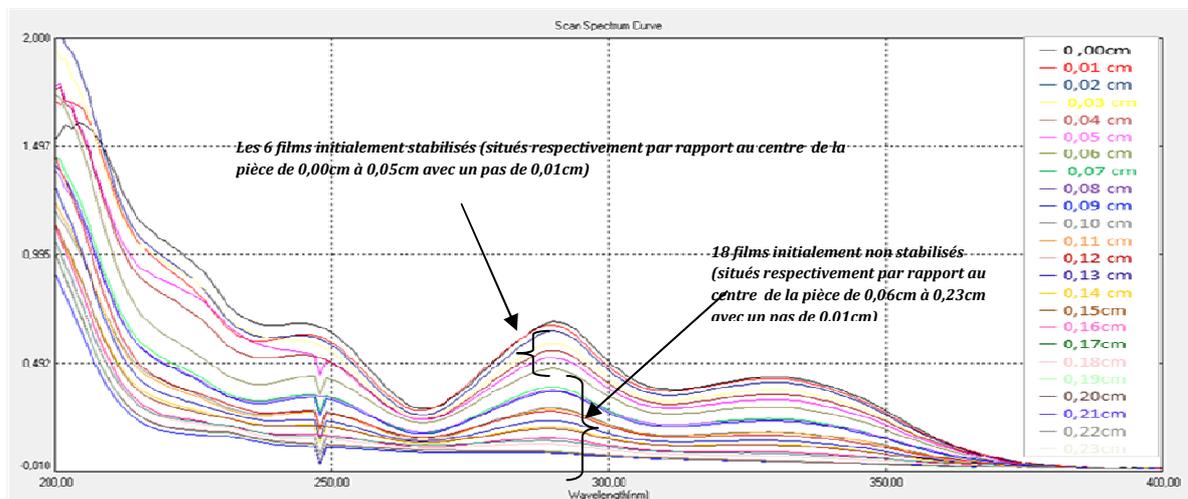
De ce fait, ces résultats nous montrent clairement que l'élévation de la température influence fortement la migration de notre additif.



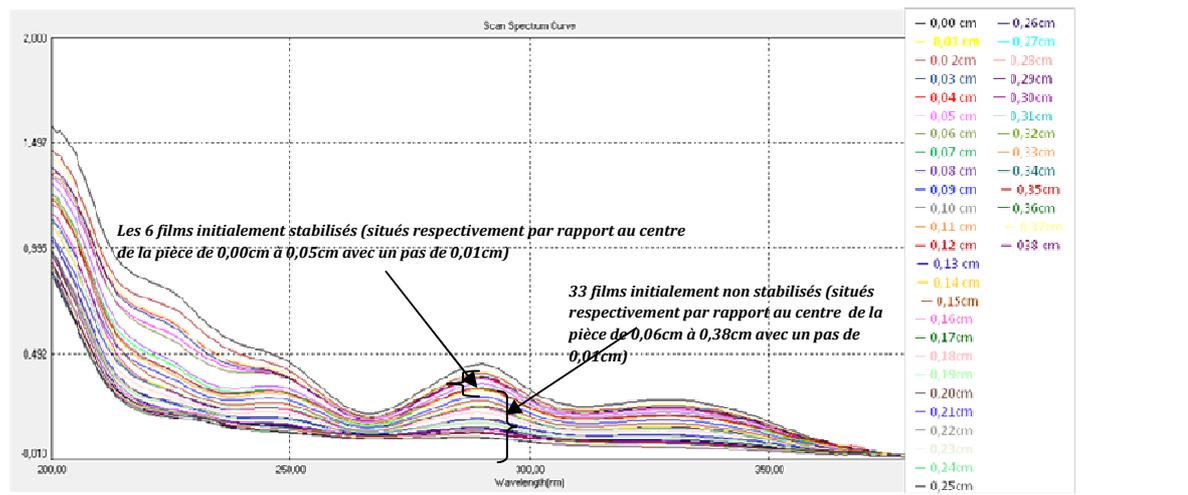
a. avant exposition ( $t=0$ )



b. 60°C après 4 heures



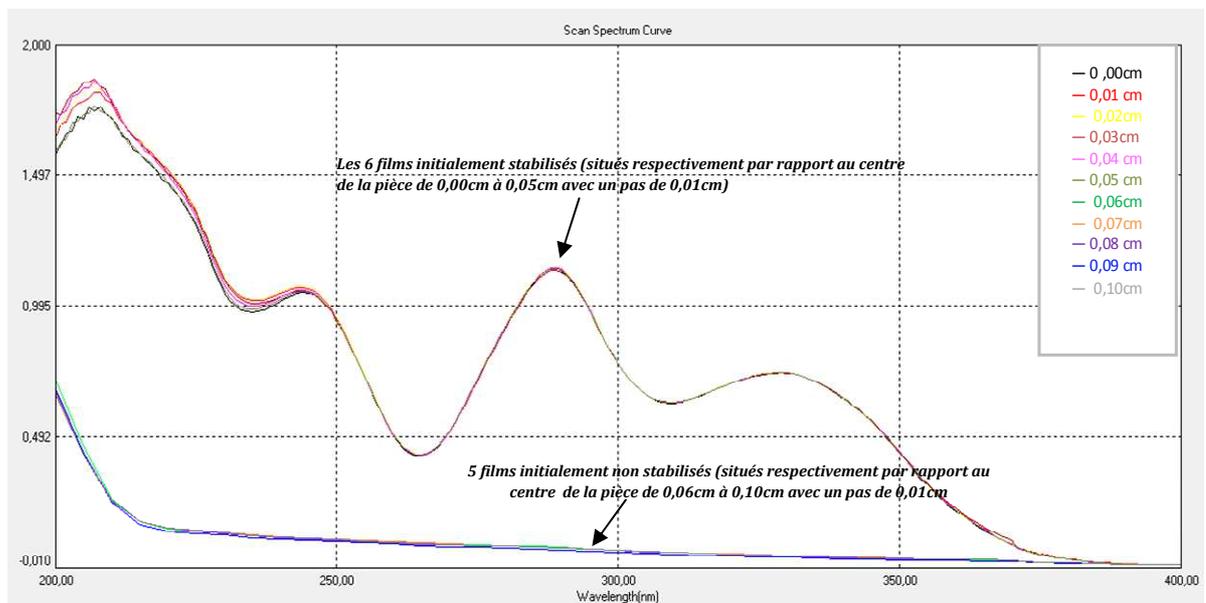
c. 80°C après 4 heures



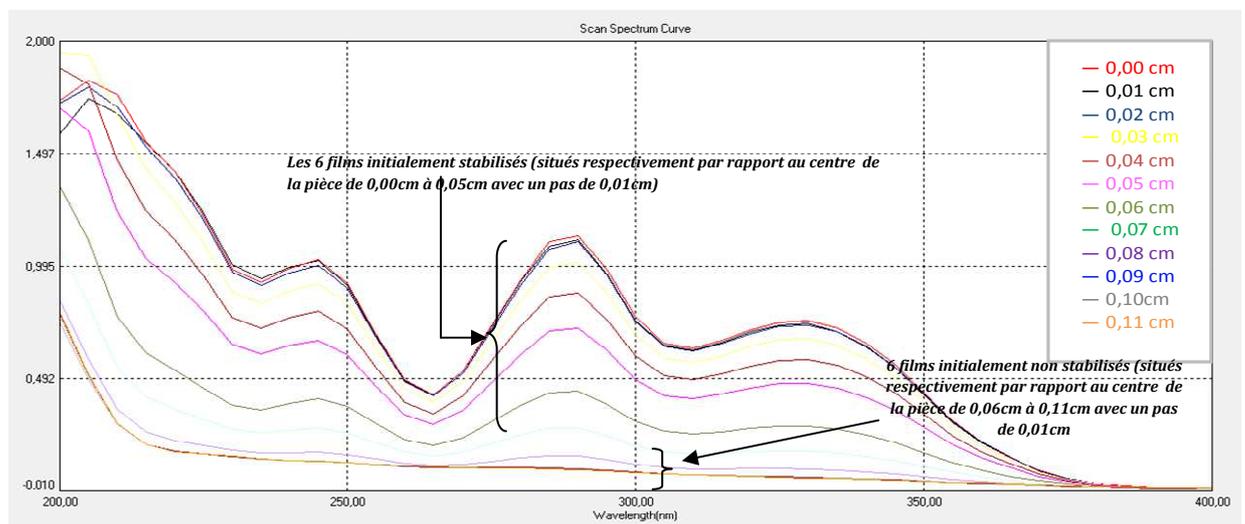
d. 100°C après 4 heures

**Figure 33 :** Spectres UV reflétant d'état des films en PEBD formant un côté de la pièce (plaque) après 4 heures d'exposition à différentes températures (60, 80, 100°C) dans le cas du PEBD; (les distances de la légende correspondent aux positions des films par rapport au cœur de la pièce dans un seul côté.)  
a. avant exposition ( $t=0$ ), b. à 60°C après 4 heures, c. à 80°C après 4 heures, d. à 100°C après 4 heures

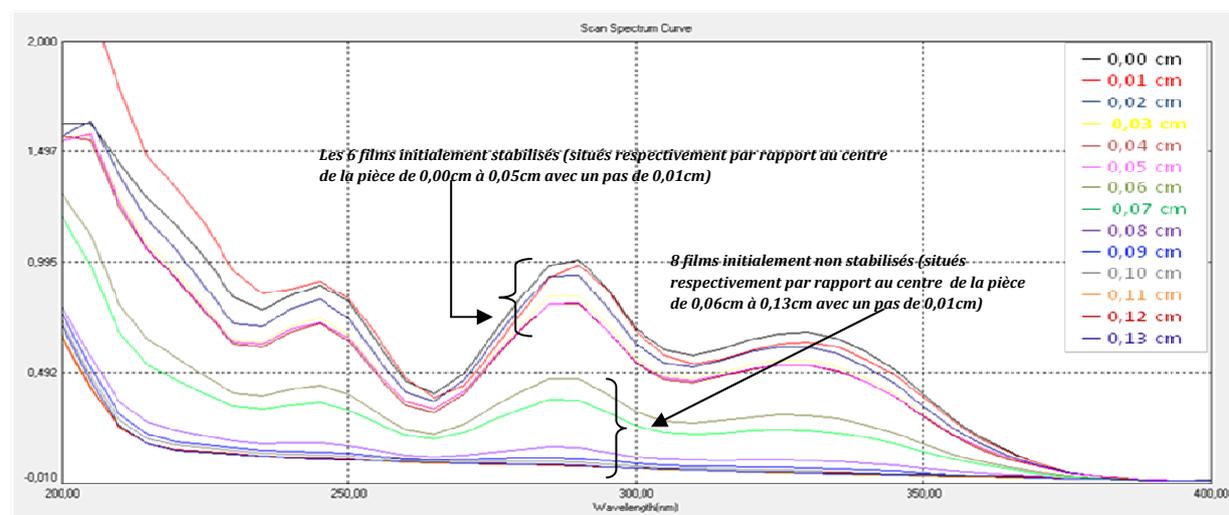
Le temps d'exposition influence d'une manière certaine la migration. En effet, à 60°C (figure 34) le stabilisant atteint le 6<sup>ème</sup> film initialement non stabilisé se situant à une distance de 0,11cm du centre de la pièce après une heure d'exposition, pour atteindre le 8<sup>ème</sup> film initialement non stabilisé se situant à une distance de 0,13 cm du centre de la pièce après 2 heures d'exposition et le 10<sup>ème</sup> film initialement non stabilisé se trouvant à 0,15 cm du centre de la cellule.



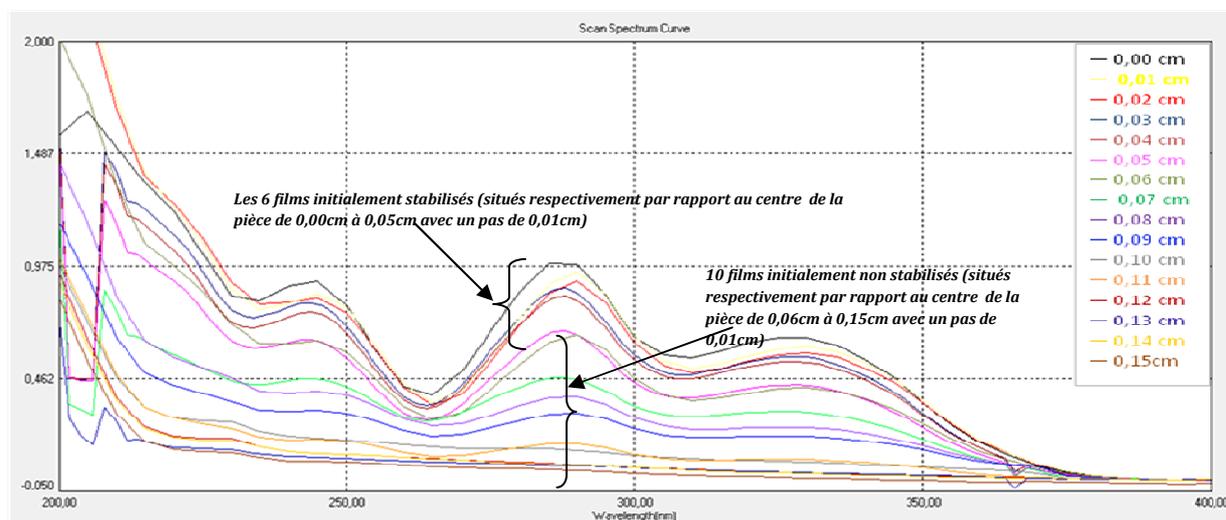
a. avant exposition ( $t=0$ )



b. 60°C après 1 heures



c. 60°C après 2 heures

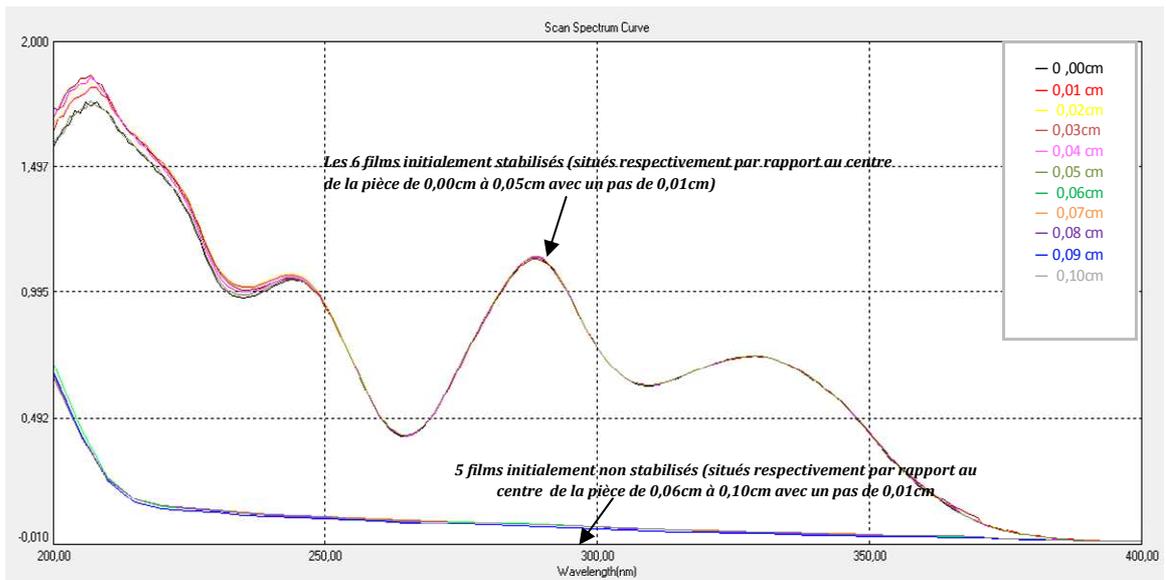


d. 60°C après 4 heures

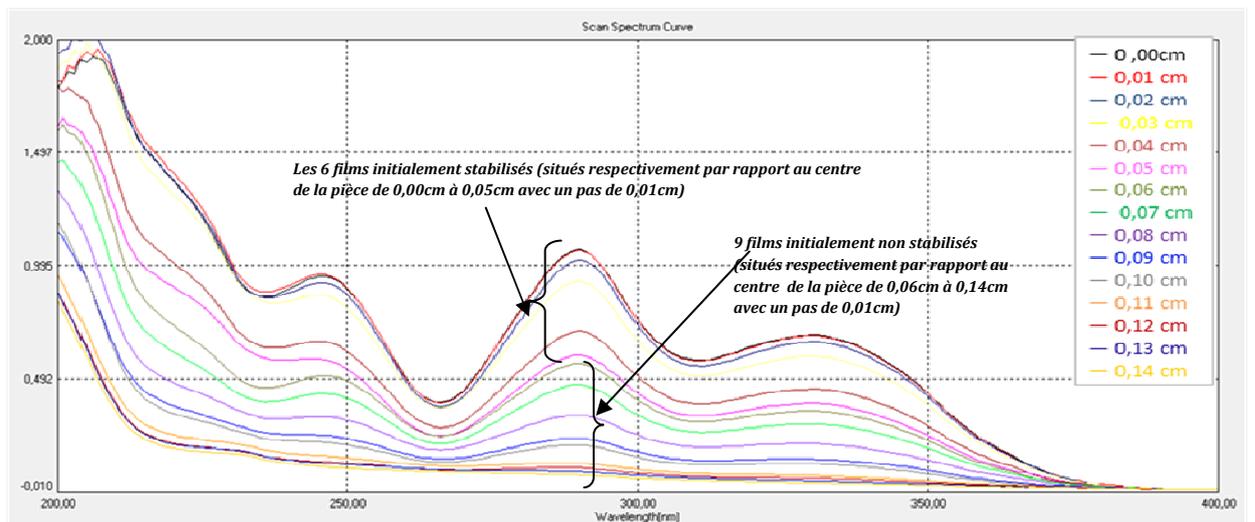
**Figure 34:** Spectres UV reflétant d'état des films en PEBD formant un côté de la pièce (plaque) exposé à 60°C pour des temps de 1 heure, 2 heures et 4 heures (les distances de la légende correspondent aux positions des films par rapport au cœur de la pièce dans un seul côté.)

a. avant exposition ( $t=0$ ), b. à 60°C après 1 heures, c. à 60°C après 2 heures, d. à 60°C après 4 heures

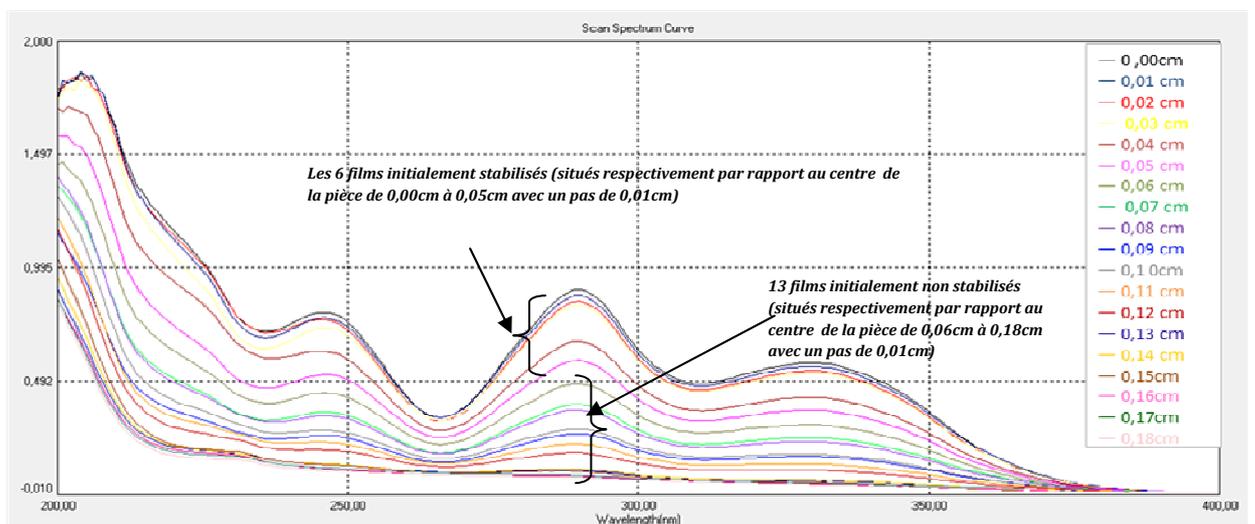
Le même constat a été observé à 80°C (figure 35) où la migration a atteint après seulement 1 heure le 9<sup>ème</sup> film initialement non stabilisé se situant à une distance de 0,14 cm du centre de la pièce et le 12<sup>ème</sup> film initialement non stabilisé distant de 0,18 cm du centre de la pièce après deux heures d'exposition. Après 4 heures l'additif est arrivé au 18<sup>ème</sup> film initialement non stabilisé distant de 0,23 cm du cœur de la pièce.



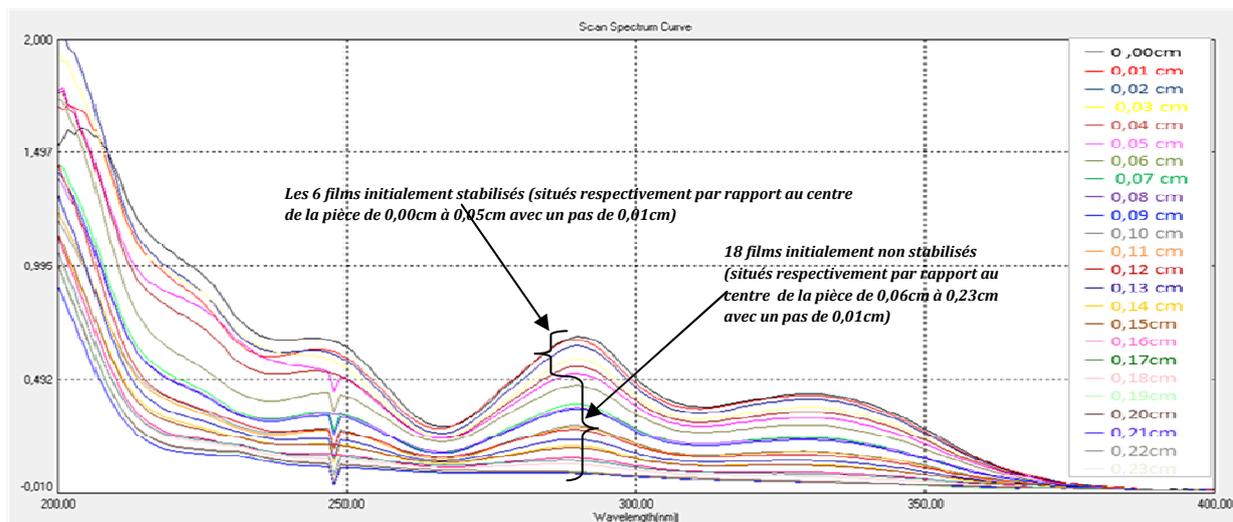
a. avant exposition ( $t=0$ )



b. 80°C après 1 heures



c. 80°C après 2 heures

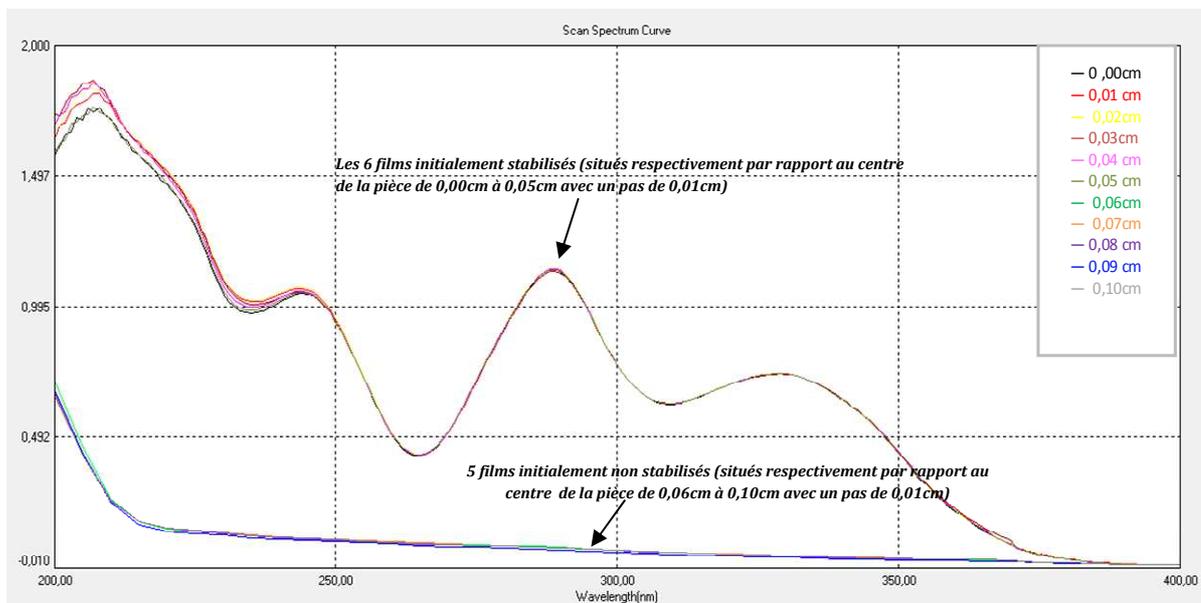


d. 80°C après 4 heures

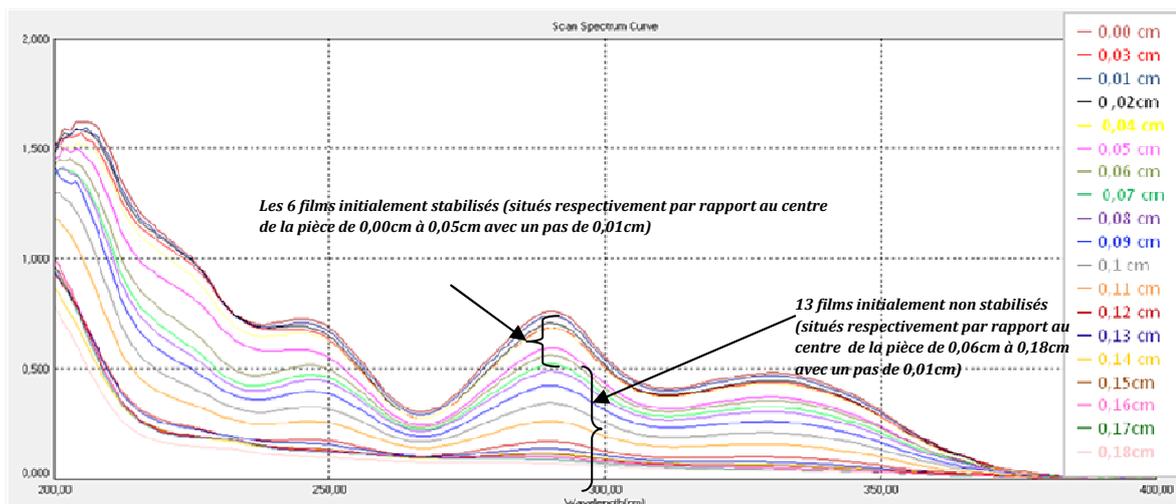
**Figure 35:** Spectres UV reflétant d'état des films en PEBD formant un côté de la pièce (plaque) exposé à 80°C pour des temps de 1 heure, 2 heures et 4 heures (les distances de la légende correspondent aux positions des films par rapport au cœur de la pièce dans un seul côté.)

a. avant exposition ( $t=0$ ), b. à 80°C après 1 heures, c. à 80°C après 2 heures, d. à 80°C après 4 heures

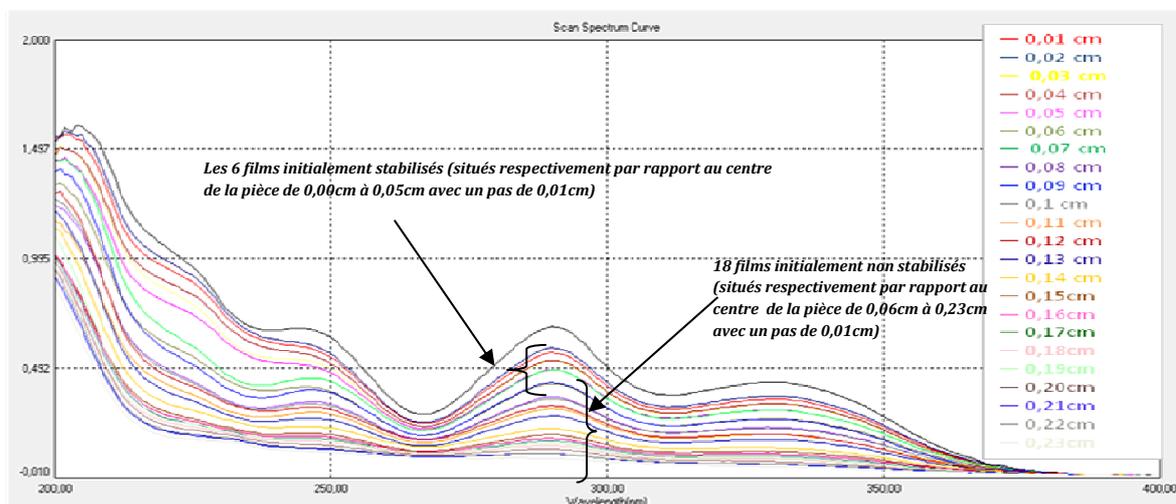
A 100°C (figure 36), dès une heure déjà, le migrant se positionne au 13<sup>ème</sup> film initialement non stabilisé se trouvant à 0,18 cm du cœur de la plaque. Après 2 heures, le migrant est arrivé au 18<sup>ème</sup> film initialement non stabilisé positionné à 0,23 cm du cœur de la pièce. A 4 heures d'exposition le CHIMASSORB 81 atteint le 33<sup>ème</sup> film initialement non stabilisé distant de 0,38 cm du cœur de la pièce.



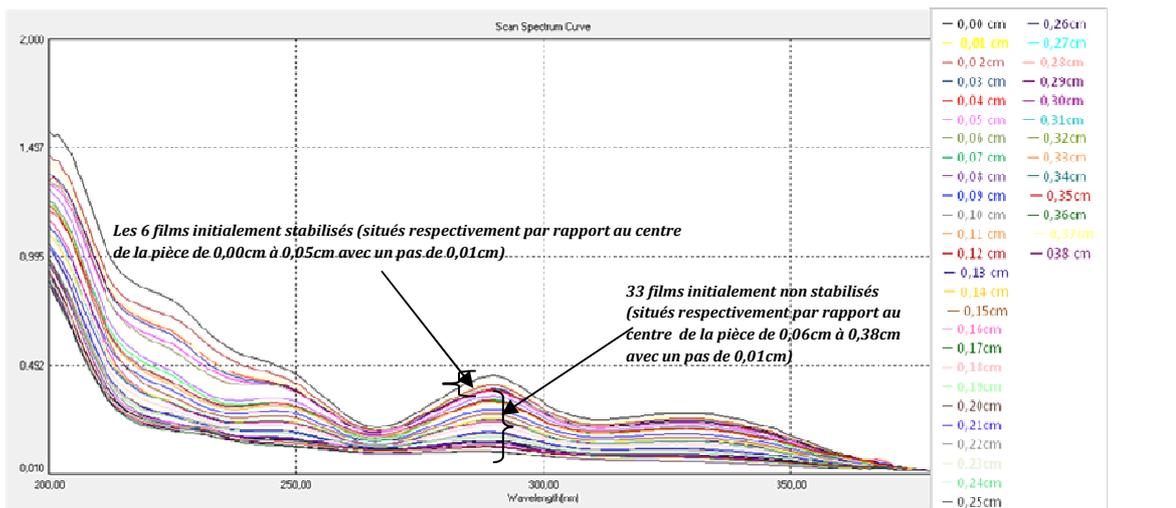
a. avant exposition ( $t=0$ )



b. 100°C après 1 heures



c. 100°C après 2 heures



d. 100°C après 4 heures

**Figure 36 :** Spectres UV reflétant d'état des films en PEBD formant un côté de la pièce (plaque) exposé à 100°C pour des temps de 1 heure, 2 heures et 4 heures (les distances de la légende correspondent aux positions des films par rapport au cœur de la pièce dans un seul côté.)

a. avant exposition (t=0), b. à 100°C après 1 heures, c. à 100°C après 2 heures, d. à 100°C après 4 heures

Les résultats observés en UV révèlent que notre additif migre d'une manière rapide. Ceci est attribuable d'une part à sa relative faible masse molaire (326,4 g/mol) qui favorise son déplacement vers les films en PEBD vierges dès les premières minutes de son exposition à des températures élevées comme on le constate à 100°C après seulement 1 heure d'exposition. L'intensité de la migration est bien entendu moins importante à 80°C et à 60°C. D'un autre côté, l'état et la nature du polymère influencent aussi cette migration. En effet, le PEBD est connu pour être semi-cristallin. L'additif se meut (se déplace) alors plus facilement dans les zones amorphes caractérisées par plus de trous et de cavités pouvant contenir le stabilisant du fait de l'enchevêtrement des chaînes macromoléculaires du PEBD. La zone cristalline est par contre plus imperméable à l'additif du fait de la régularité des chaînes offrant des cavités moins nombreuses et beaucoup plus petites que la zone amorphe. La température agit comme un accélérateur de la migration. Nos observations sont en accord avec la théorie de volume libre qui attribue cette accélération à l'agitation thermique qui en augmentant avec la température engendre un accroissement du volume des trous et des cavités ainsi que du volume libre entre les chaînes du polymère facilitant ainsi le déplacement de l'additif dans la matrice de ce polymère.

Dans la perspective de quantifier notre migration, nous avons fait appel au modèle diffusif. L'application de ce dernier, exprimé par l'équation (7), aux résultats exposés ci-dessus a nécessité l'exploitation d'un programme informatique en langage FORTRAN 90 réalisé par Dr KERKOUR A/hakim [25]. Le programme réalisé peut calculer la valeur expérimentale du coefficient de diffusion à partir des concentrations expérimentales selon la méthode de régression non-linéaire de Levenberg-Marquardt [103, 104]. En faisant varier le coefficient de diffusion d'un minimum à un maximum, le coefficient de diffusion optimal correspondra à celui minimisant  $\chi^2$  calculé à partir de l'équation (11).

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{\infty} (C_{\text{mesurée}} - C_{\text{calculée}})^2 \quad (11)$$

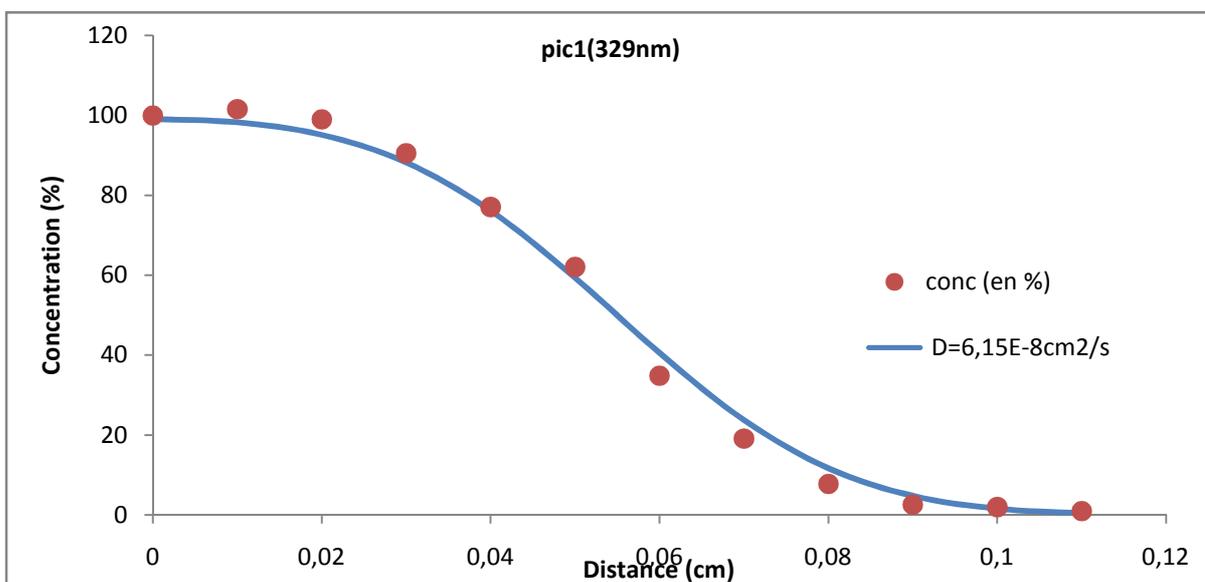
Où :  $C_{\text{mesurée}}$  et  $C_{\text{calculée}}$  sont respectivement les concentrations en stabilisant expérimentales et les concentrations en stabilisant calculées à partir de l'équation (8).

Les résultats ainsi trouvés sont largement exposés ci-dessous :

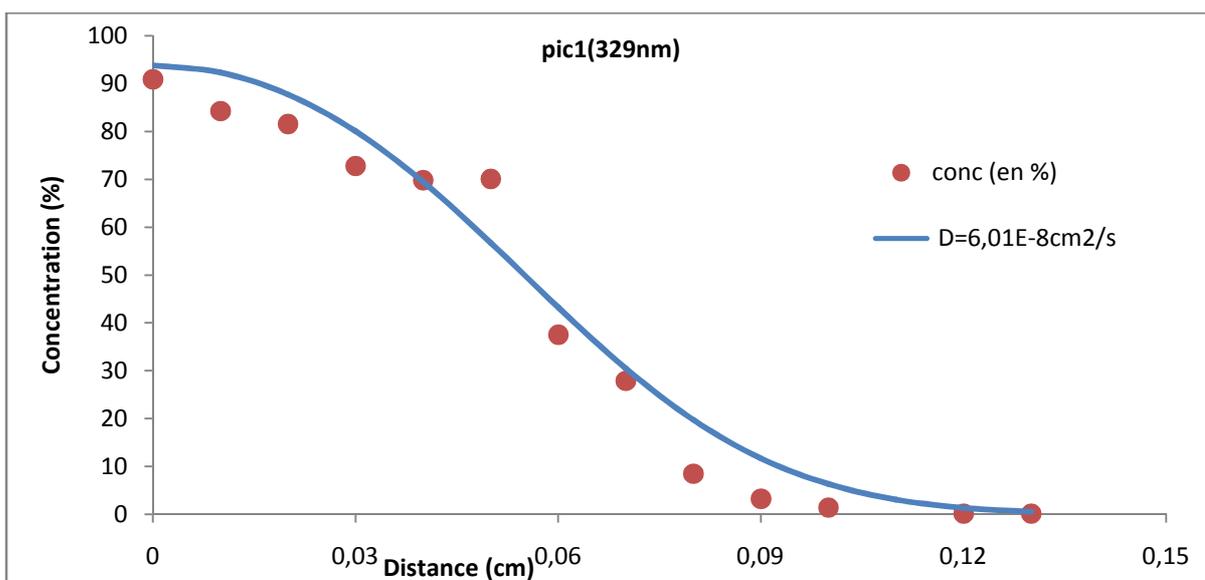
### III.3.5.1.1.3 Modélisation de la migration aux différentes conditions expérimentales

Les résultats de l'évolution du coefficient de diffusion à 60°C, 80°C et 100°C pour les temps expérimentaux choisis du CHIMASSORB 81 sont illustrés dans les (Figures 37 à 39) et ainsi que dans le (Tableau 7).

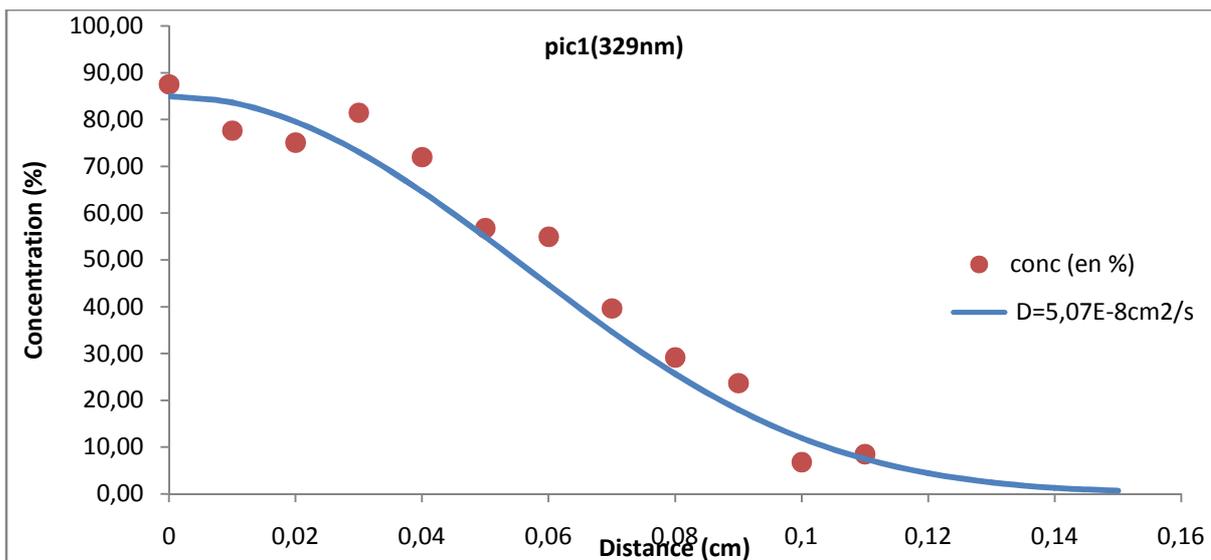
A 60°C, la superposition du profil diffusionnel calculé à différents temps expérimentaux avec les résultats expérimentaux nous montre (figure 37) que la migration est belle est bien diffusionnelle avec une valeur de coefficient pratique se situant à  $(5,74 \pm 0,58)10^{-08} \text{ cm}^2/\text{s}$



a. Après 1 heure



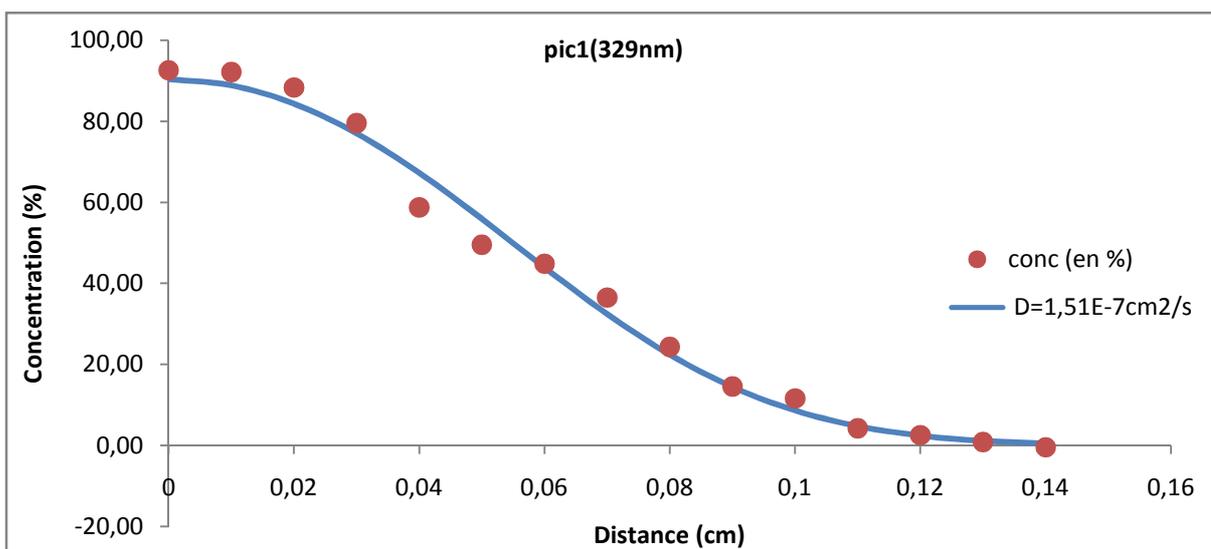
b. Après 2 heures



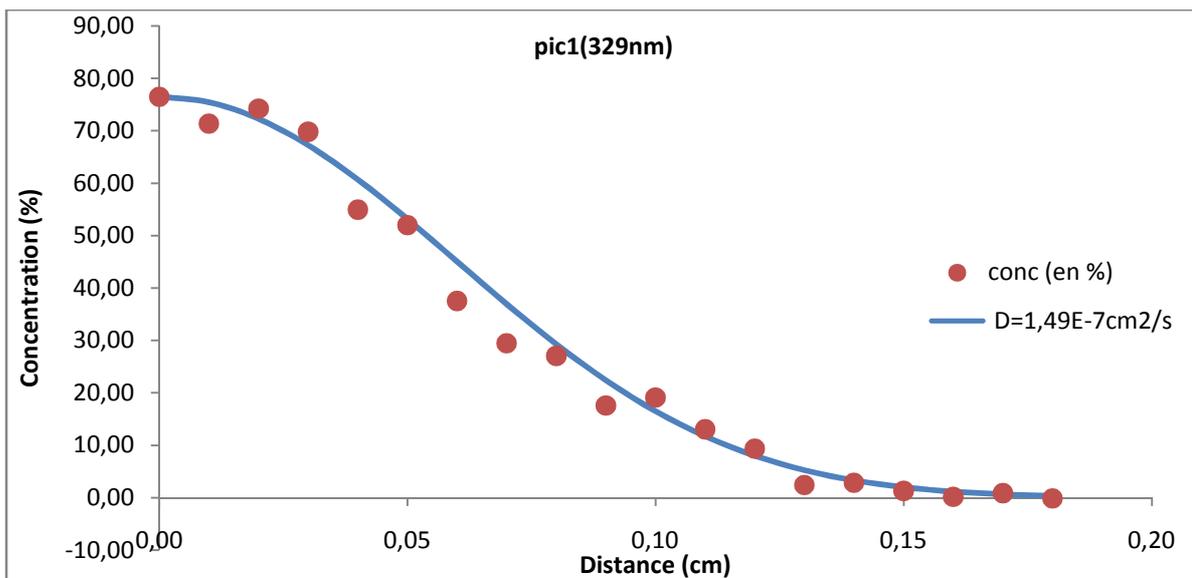
c. Après 4 heures

Figure 37 : Quantification et modélisation de la migration à 60°C dans le PEBD; pic1 (329 nm) a. après 1 heure, b. après 2 heures c. après 4 heures

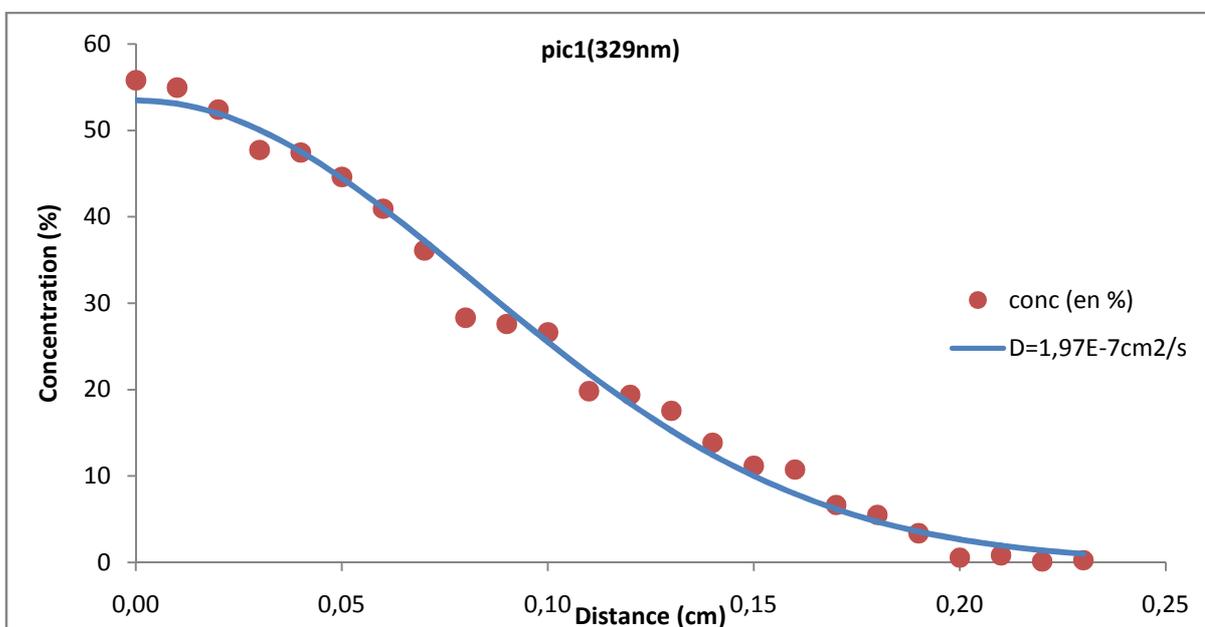
A 80°C, la confrontation du profil diffusionnel calculé à différents temps expérimentaux avec les résultats expérimentaux nous révèle aussi (figure 38) que la migration est bien diffusionnelle avec une valeur de la vitesse de diffusion pratique se situant à  $(1,66 \pm 0,27)10^{-07} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Les résultats obtenus confirment les constatations cités ci-dessus à savoir que la vitesse de migration augmente avec la température passant de  $(5,74 \pm 0,58)10^{-08} \text{ cm}^2/\text{s}$  à 60°C pour atteindre  $(1,66 \pm 0,27)10^{-07} \text{ cm}^2/\text{s}$  à 80°C.



a. Après 1 heure



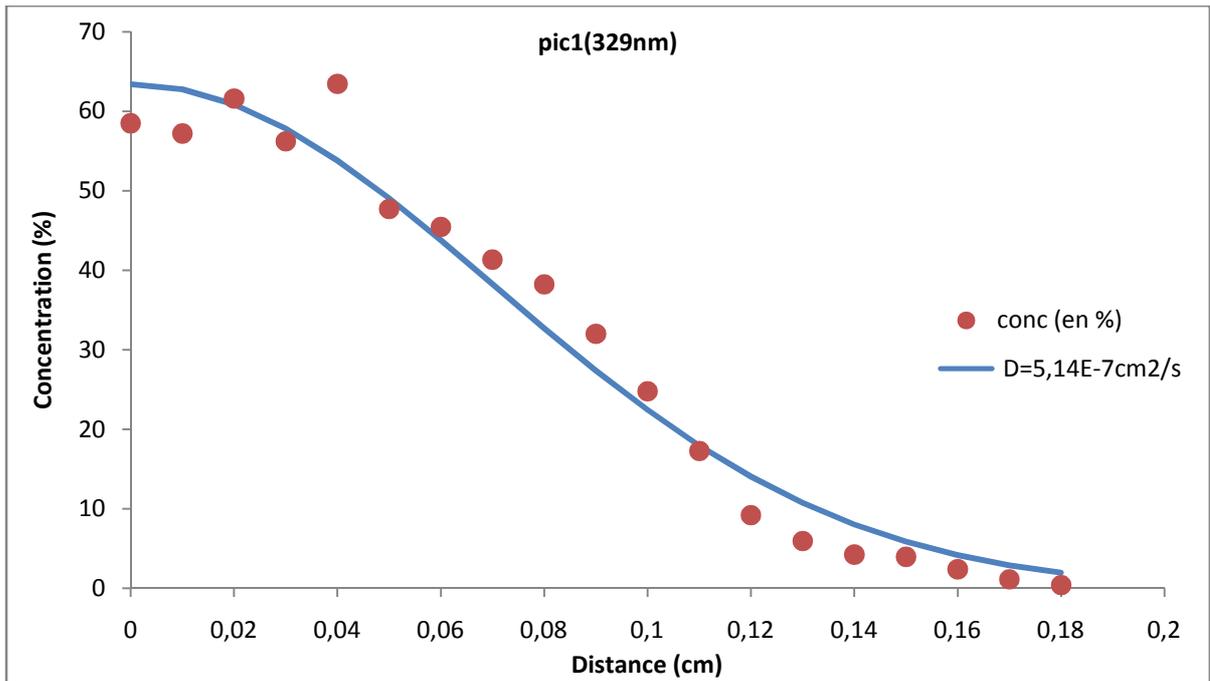
b. Après 2 heures



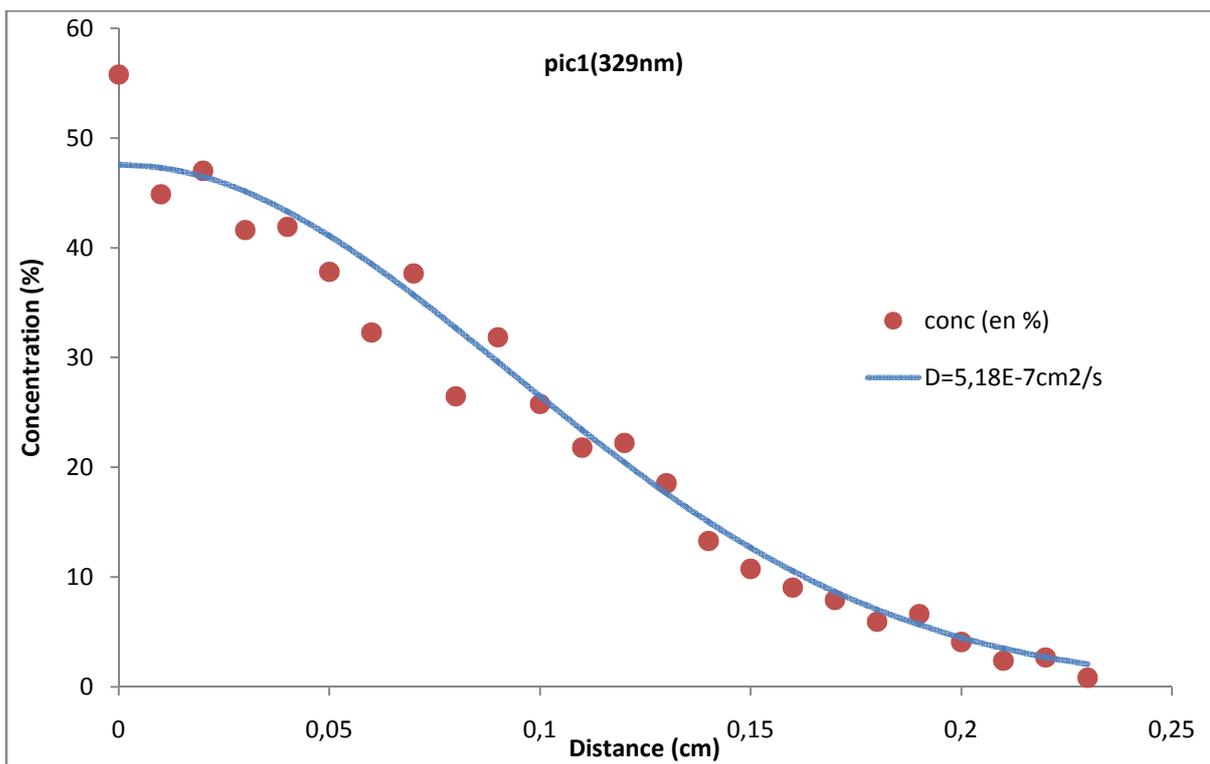
c. Après 4 heures

**Figure 38:** Quantification et modélisation de la migration à 80°C dans le PEBD; pic1 (329 nm) a. après 1 heure, b. après 2 heures c. après 4 heures

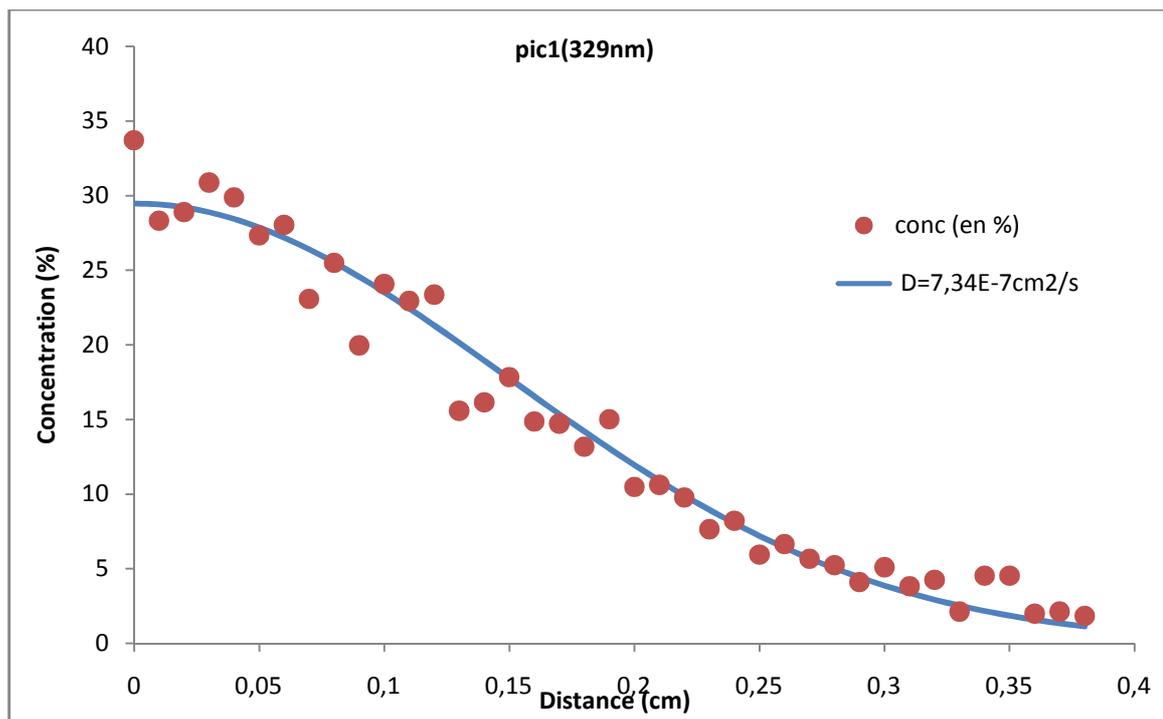
A 100°C, le profil diffusionnel calculé à différents temps expérimentaux est à large mesure similaire aux résultats expérimentaux (figure 39). La migration de notre additif est bien diffusionnelle à cette haute température avec une valeur du coefficient de diffusion de  $(5,88 \pm 1,26) 10^{-07} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Cette valeur de la vitesse de diffusion est plus élevée que celle déterminée à 80°C et à 60°C confirmant ainsi que l'agitation thermique favorise la diffusion.



a. Après 1 heure



b. Après 2 heures



c. Après 4 heures

**Figure 39** : Quantification et modélisation de la migration à 100°C dans le PEBD; pic1 (329 nm) a. après 1 heure, b. après 2 heures c. après 4 heures

La confrontation de nos résultats au modèle type Arrhénius (équation (12)) nous a permis de constater que la température agit sur le coefficient de diffusion suivant le modèle type Arrhenius (Figure 40). Nous avons ainsi déterminé les paramètres cinétique de cette équation ; à savoir : énergie d'activation  $E_a = 59,92$  kJ/mol et la constante  $D_0 = 136,38$  cm<sup>2</sup>/s.

A partir de ces résultats, nous pouvons donc en exploitant uniquement l'équation type Arrhenius révélée dans l'équation (12), déterminer la valeur du coefficient diffusion à n'importe quelle température.

$$\ln D_p = \ln D_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (12)$$

L'extrapolation des résultats à 23°C et à 0°C nous permet d'obtenir des coefficients de diffusion élevés pour cet absorbeur UV. Ils sont respectivement de  $3,64 \cdot 10^{-9}$  cm<sup>2</sup>/s et  $4,68 \cdot 10^{-10}$  cm<sup>2</sup>/s.

Tableau 7 : Évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température (PEBD)

Température (°C)	Coefficient de diffusion pratique (cm <sup>2</sup> /s)	Coefficient de diffusion selon le modèle de piringer (cm <sup>2</sup> /s)	Coefficient de diffusion selon le modèle de Limm (cm <sup>2</sup> /s)	Coefficient de diffusion selon le modèle de (Helmroth (cm <sup>2</sup> /s)
0	$4,68.10^{-10}$ (extrapolé)	$1,02.10^{-10}$	$1,14.10^{-10}$	
23	$3,64.10^{-09}$ (extrapolé)	$2,00.10^{-09}$	$1,06.10^{-09}$	$2,41.10^{-10}$
60	$(5,74\pm 0,59).10^{-8}$	$1,01.10^{-07}$	$2,03.10^{-8}$	
80	$(1,66\pm 0,27).10^{-7}$	$5,98.10^{-07}$	$7,71.10^{-8}$	
100	$(5,88\pm 1,26).10^{-7}$	$2,93.10^{-06}$	$2,54.10^{-7}$	

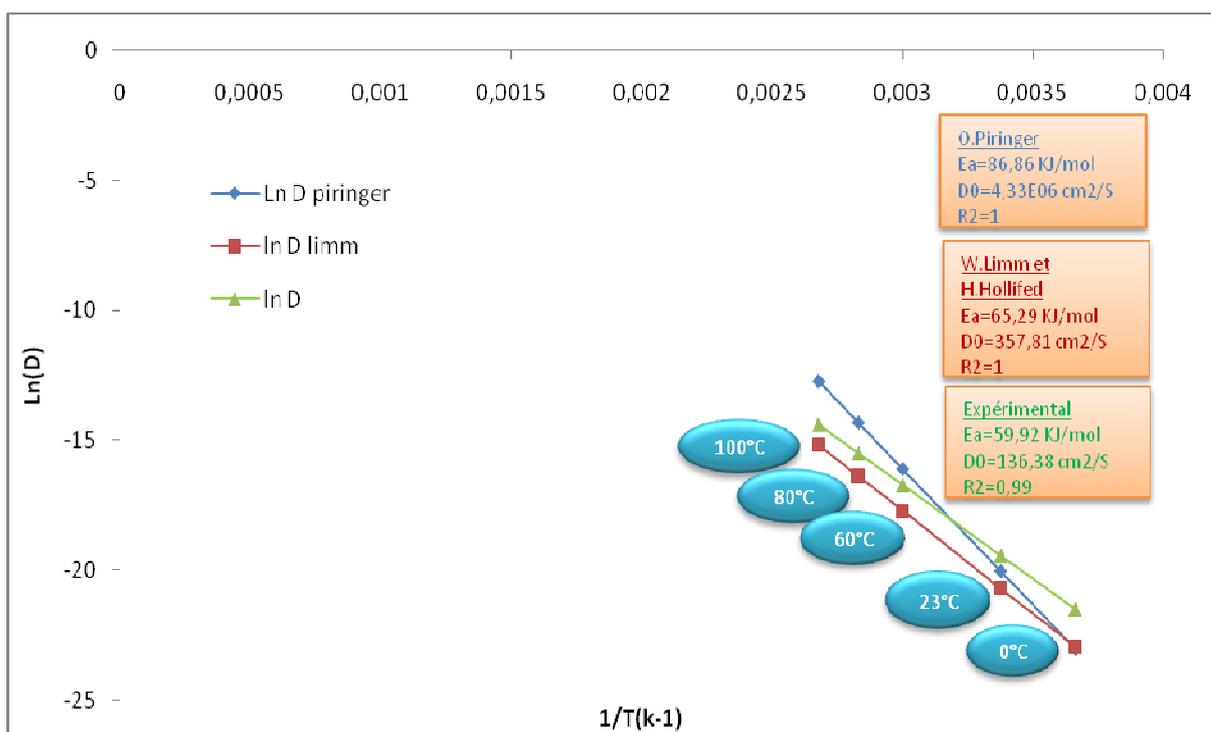


Figure 40: Comparaison du modèle type Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution du coefficient de diffusion du CHIMASSORB 81 dans le PEBD, au modèles semi-empiriques de Piringer et de Limm.

La comparaison des résultats expérimentaux aux modèles semi-empiriques (tableau7) révèle que d'une manière globale ces résultats sont proche et sont de même ordre de grandeur. 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 ces valeurs soient proches des valeurs expérimentales. Cette condition est remplie dans notre cas.

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 migration.

A la lumière de ces deux conditions, nous constatons pour les trois températures expérimentales que :

1. Le modèle de Piringer surestime la migration, ce qui est bon mais l'écart par rapport aux valeurs expérimentales augmente en allant de 60°C à 100°C.
2. Le modèle de Limm bien qu'il nous permet d'avoir des valeurs plus proches de celles obtenues expérimentalement mais ces résultats sont hélas au-dessous de celles obtenues expérimentalement. Il sous-estime donc la migration. Ils sont alors automatiquement rejetés par la réglementation internationale de la sécurité des aliments en contact avec la nourriture.
3. Le modèle isotherme de Helmroth en sous-estimant la migration est à bannir.

Afin d'élucider les raisons de cette observation. Nous avons déterminé les paramètres cinétiques des lois semi-empiriques de Piringer et de Limm et nous les avons comparés à celles obtenues expérimentalement. Les résultats obtenus sont présentés dans (la figure 40)

Les paramètres cinétiques obtenus sont respectivement :  $E_a = 86,86 \text{ kJ/mol}$  et  $D_0 = 4,33 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  pour le modèle de Piringer contre  $E_a = 65,29 \text{ kJ/mol}$  et  $D_0 = 357,81 \text{ cm}^2/\text{s}$  pour le modèle de Limm.

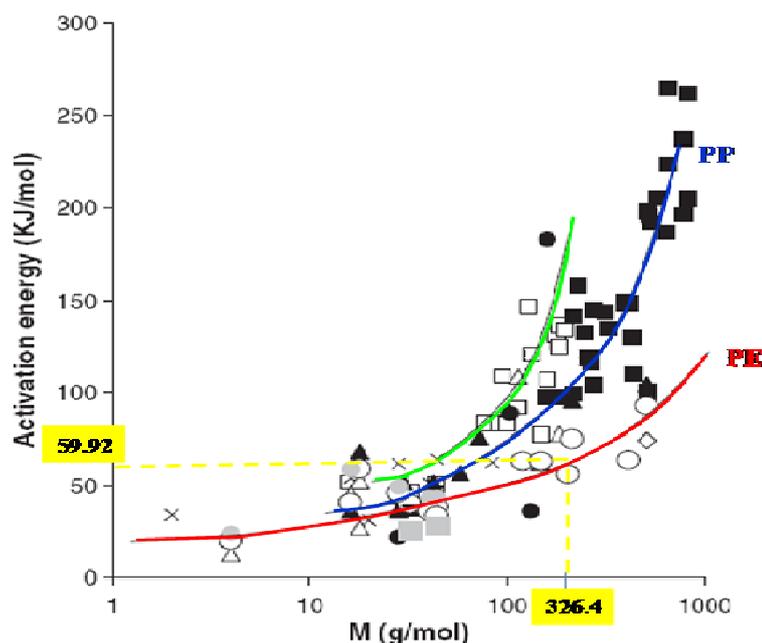
Graphiquement, il est facile de déterminer si les valeurs des modèles semi-empiriques surestiment ou pas les valeurs expérimentales. En effet, en observant les équations types Arrhénius dans le graphique, celles se situant au-dessus des valeurs expérimentales sont celles surestimant la migration.

A la lumière de tout cela nous pouvons dire que :

1. Le modèle de Piringer surestime la migration, il est donc validé au-delà de 40°C, au-dessous de cette température il est à rejeter.
2. Le modèle de Limm se situe hélas au-dessous des valeurs expérimentales. Il sera donc à éliminer même si sa valeur de l'énergie d'activation ( $E_a = 65,29 \text{ kJ/mol}$ ) est plus proche de celle obtenue expérimentalement ( $E_a = 59,92 \text{ kJ/mol}$ ) comparativement à celle de Piringer ( $E_a = 86,86 \text{ kJ/mol}$ ).

La comparaison de nos valeurs de d'énergie d'activation avec celles obtenues par différents auteurs synthétisés dans les travaux de [104]. Nous montre (figure41) que nos résultats sont à un degré très élevé similaire aux valeurs des différents auteurs.

A la lumière de ces résultats, nous pouvons affirmer que les modèle semi-empériques existants bien qu'ils nous offrent un outil très rapide pour déterminer les vitesses de migration, mais ils demeurent à ce jour imparfait. L'expérimentation reste à ce jour, faute de modèle plus fiable, le moyen le plus sûr pour la détermination de la migration de CHIMASSORB 81 dans le PEBD.

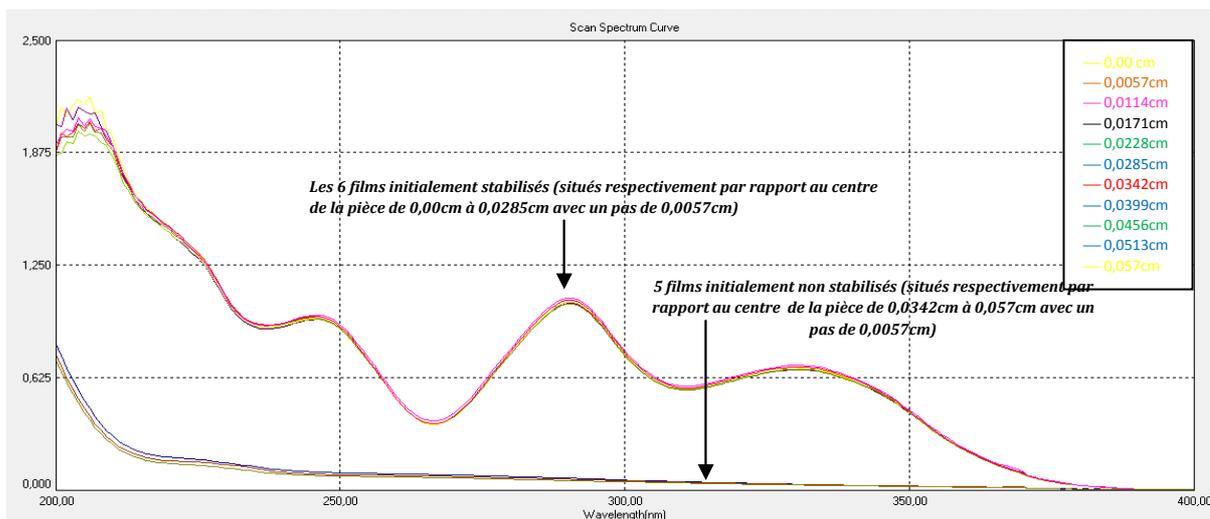


*Figure 41 : variation de l'énergie d'activation de PEBD en fonction de la masse molaire du stabilisant [105].*

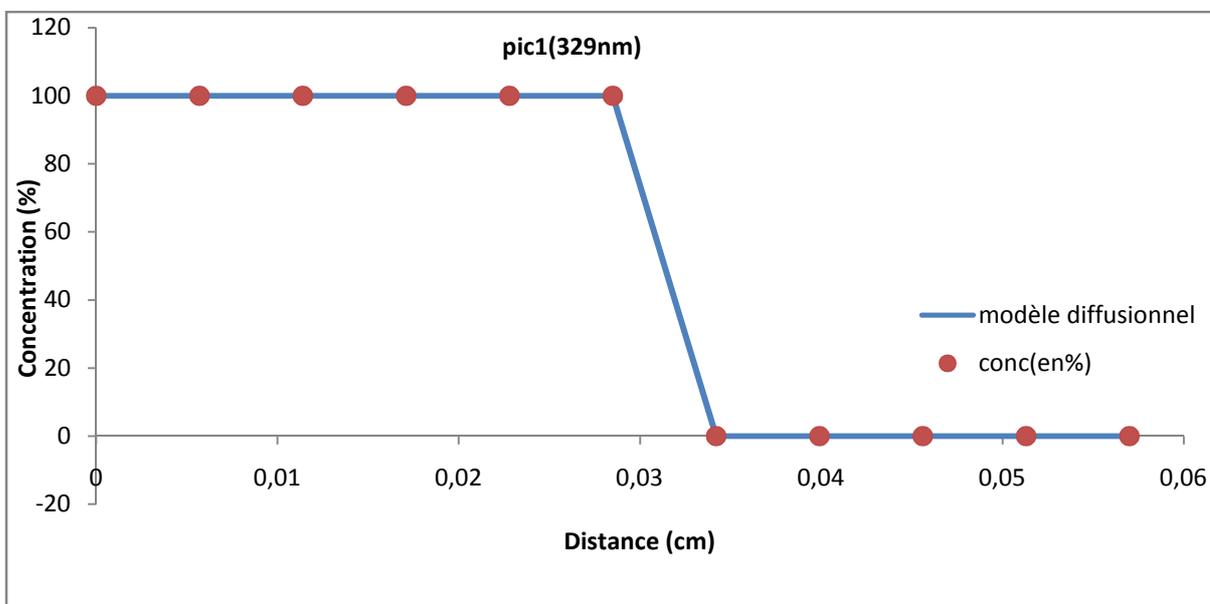
### III.3.5.1.2 Cas du Polyéthylène basse densité linéaire

#### III.3.5.1.2.1 Au temps initial ( $t=0$ )

Comme dans le cas du PEBD, la première étape consiste à vérifier l'homogénéité des films étudiés qui sont dans ce cas de 57  $\mu\text{m}$  d'épaisseur contre 100  $\mu\text{m}$  pour le cas précédent. La figure 42-a montre qu'effectivement nos films stabilisés à 0,75% comme ceux qui ne le sont pas présentent l'homogénéité nécessaire à cette étude. Les résultats illustrés dans la figure 42-b, confirme le caractère homogène des concentrations à  $t=0$  donnant ainsi une vitesse initiale de diffusion nulle.



a. spectres UV à  $t = 0h$



b. profil de diffusion du pic1 (329 nm)

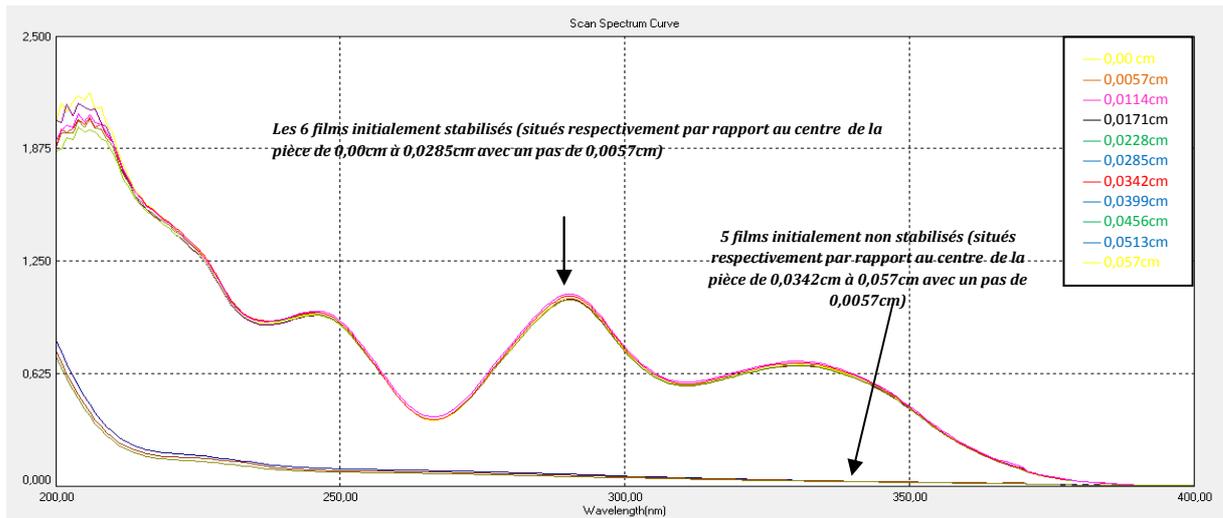
**Figure 42:** Etat des films avant la migration (à  $t = 0h$ ) à différents températures (60, 80, 100°C) dans le cas du PEBDL; (les distances de la légende correspondent aux positions des films par rapport au cœur de la pièce dans un seul côté.) a. spectres UV, b. profil de diffusion du pic1 (329 nm)

### III.3.5.1.2.2 Etude qualitative de la migration aux différentes conditions expérimentales

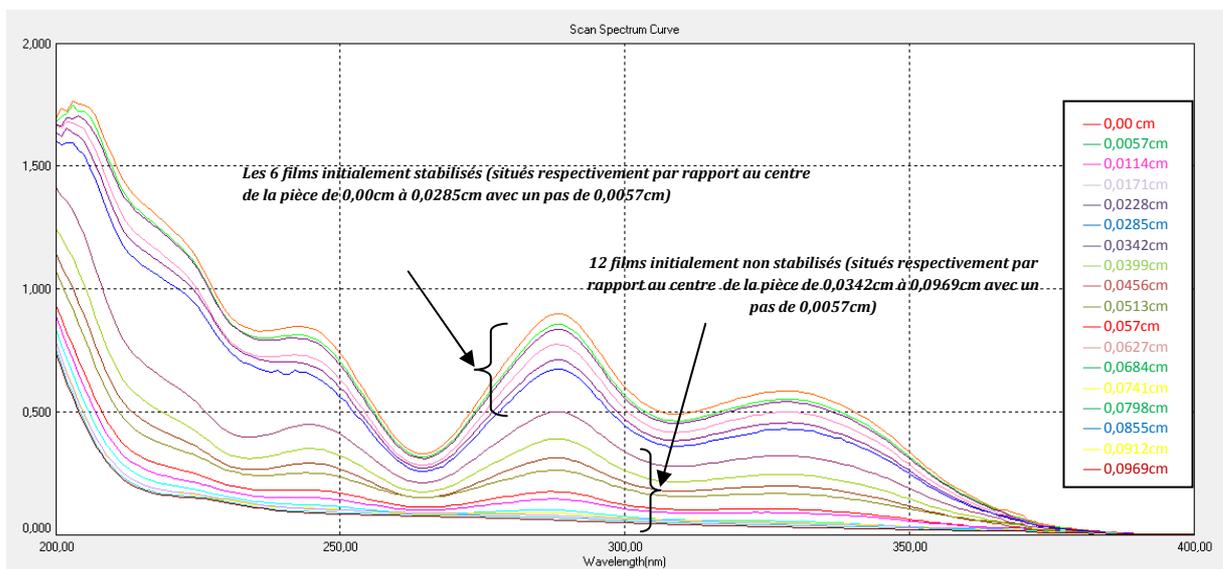
Les spectres UV des films de 57  $\mu\text{m}$  d'épaisseur obtenus suite de la migration du Polyéthylène basse densité linéaire à 60°C, 80°C et 100°C après 4 heures sont illustrés dans la Figure 43 Celle ci montre que l'intensité de la migration augmente de 60°C à 100°C. Ceci est perceptible par la diminution plus rapide à 100°C de l'intensité des bandes caractéristiques de notre additif au niveau des films initialement stabilisés et l'augmentation plus perceptible de

la concentration de notre stabilisant dans les films initialement non stabilisés ainsi que le nombre de films atteints par le CHIMASSORB 81. En effet, à titre comparatif, le stabilisant atteint à 100°C le 26<sup>ème</sup> film initialement non stabilisé distant du centre de la pièce de 0,1425cm alors qu'à 60°C, il n'atteint que le 12<sup>ème</sup> film se situant à seulement 0,0696 cm du centre de la plaque.

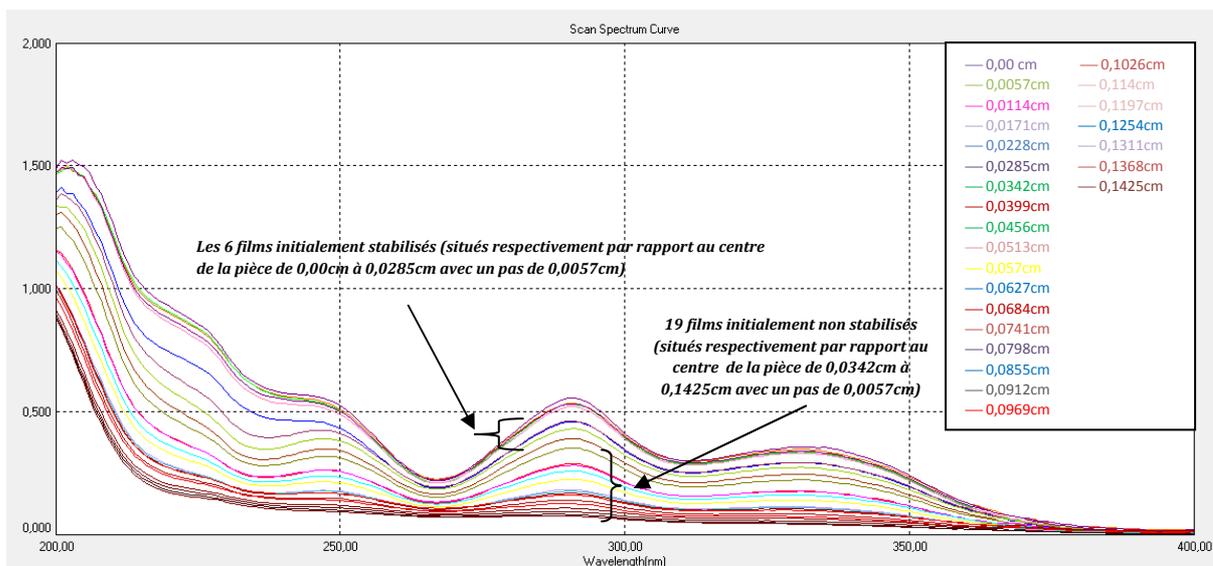
De ce fait, la température est un facteur primordial dans la migration de notre additif dans le PEBDL. Ces résultats sont de ce fait en conformité avec la théorie de volume libre.



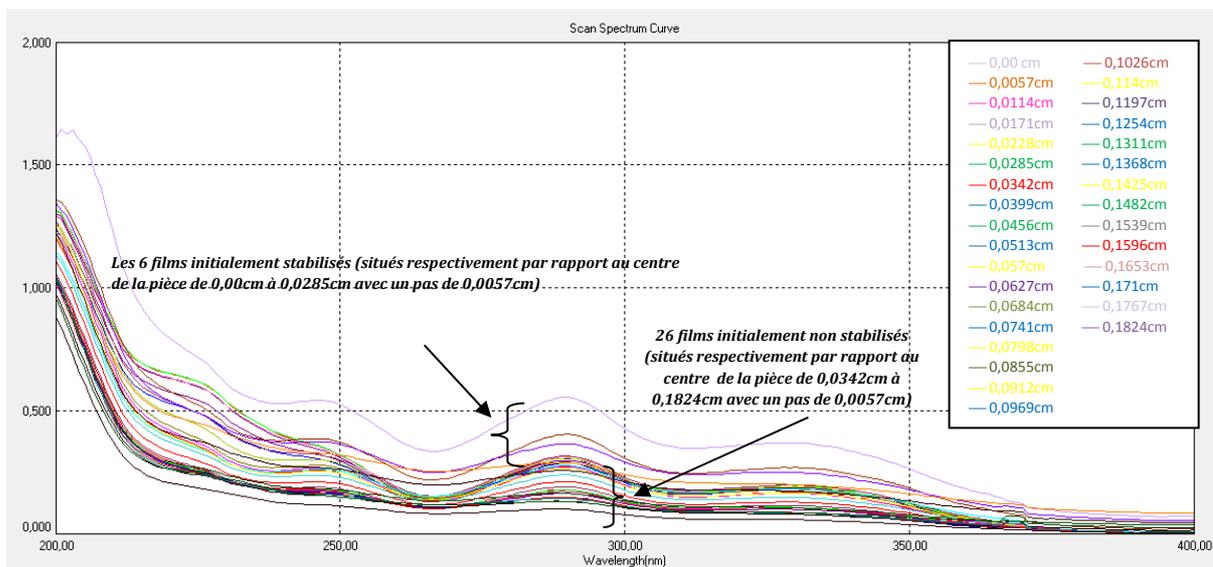
a. Avant exposition (t=0)



b. 60°C après 4 heures



c. 80°C après 4 heures



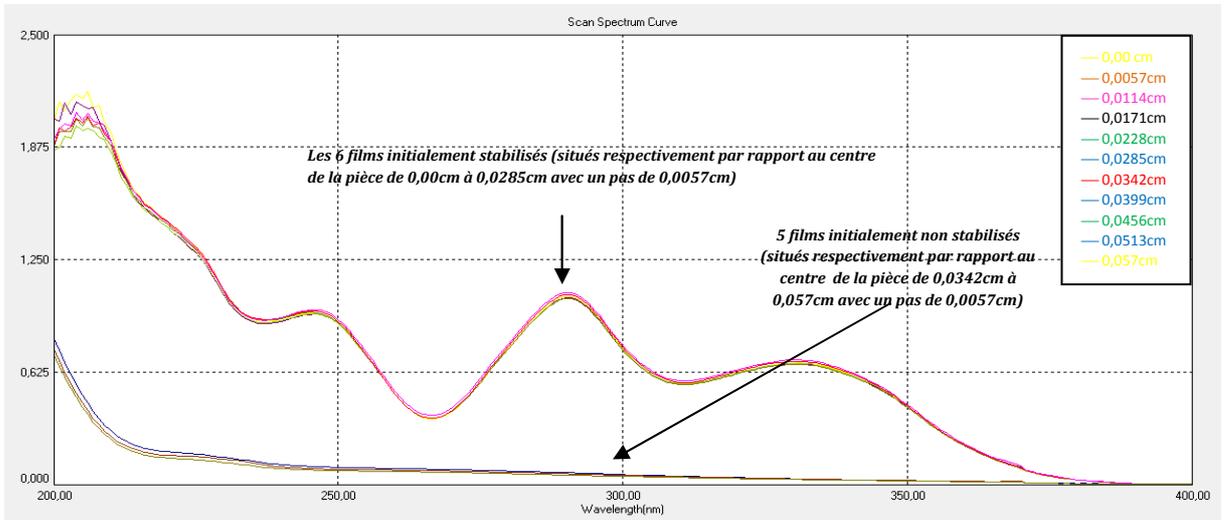
d. 100°C après 4 heures

**Figure 43:** Spectres UV reflétant d'état des films en PEBDL formant un côté de la pièce (plaque) après 4 heures d'exposition à différentes températures (60, 80, 100°C) dans le cas du PEBDL; (les distances de la légende correspondent aux positions des films par rapport au cœur de la pièce dans un seul côté.)

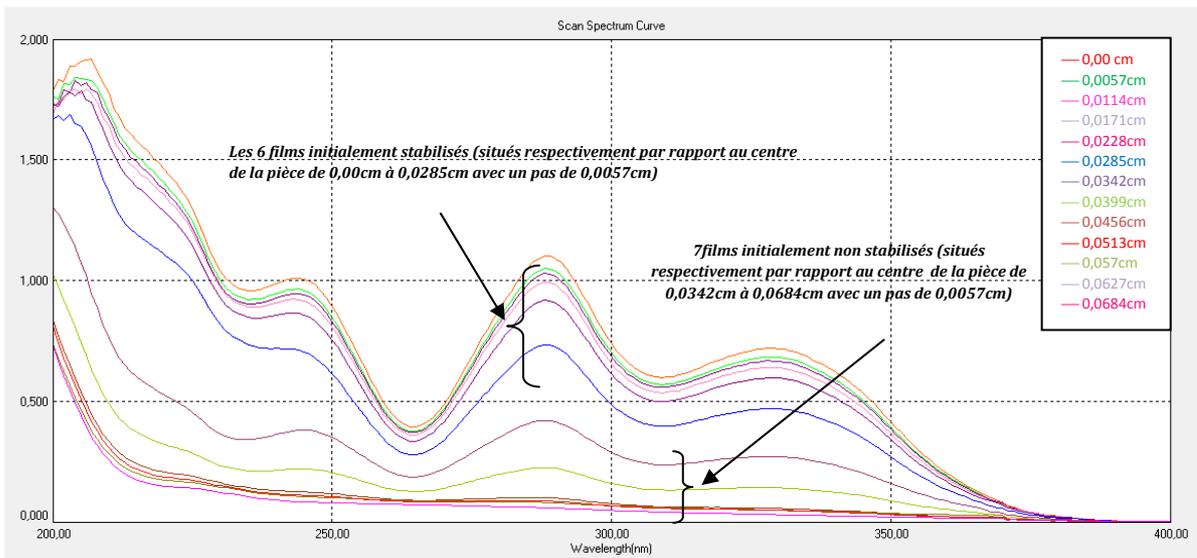
a. avant exposition (t=0), b. à 60°C après 4 heures, c. à 80°C après 4 heures, d. à 100°C après 4 heures

L'effet du temps d'exposition est aussi étudié. Le suivi par UV de l'état de nos plaques à différents temps d'exposition sont illustrés dans les figures 44 à 46. Celles-ci montrent clairement que de temps d'exposition a eu un impact certain sur la migration.

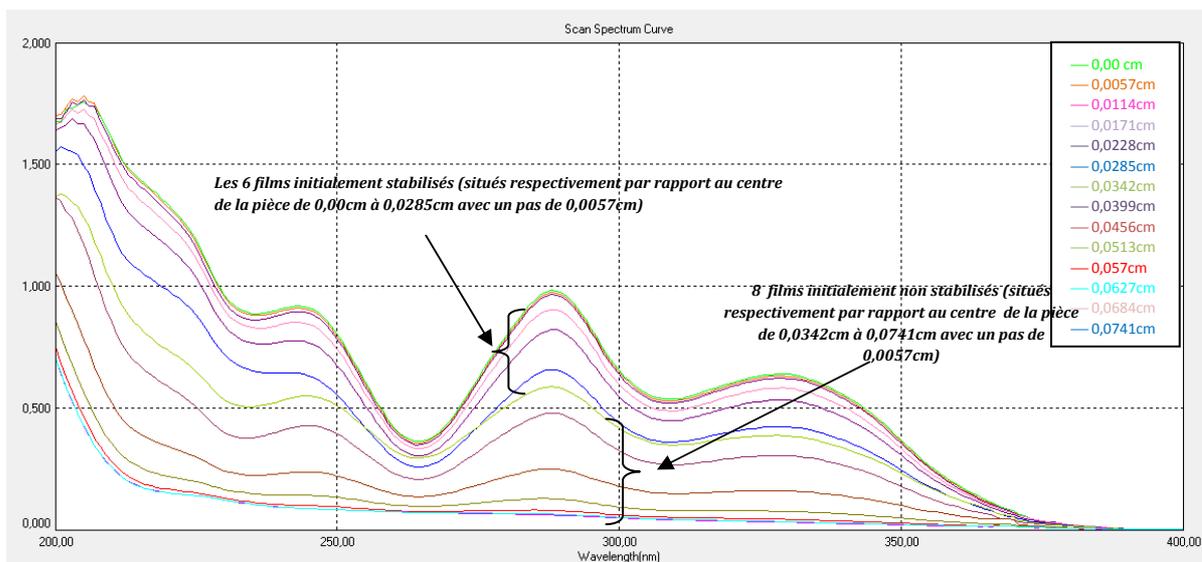
A ce titre, à 60°C, la migration a atteint le 7<sup>ème</sup> film initialement non stabilisé se situant à 0,0684 cm du centre de la pièce durant la première heure d'exposition. Au bout de 4 heures, celle-ci atteint le 12<sup>ème</sup> film se trouvant à une distance de 0,0969 cm du centre de la pièce.



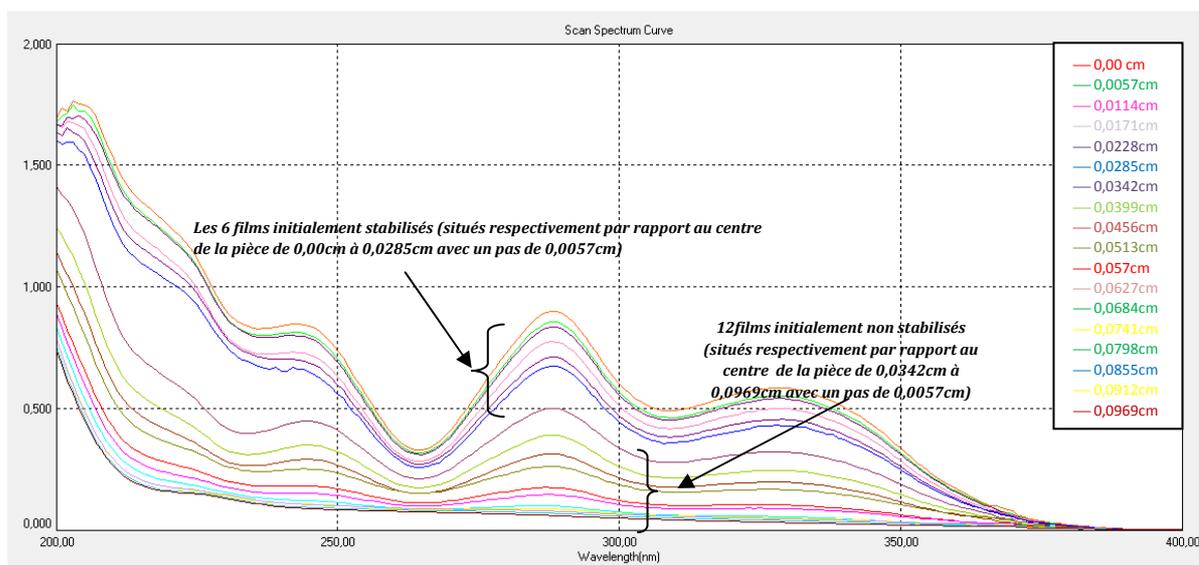
Avant exposition (t=0)



a. 60°C après 1 heure



b. 60°C après 2 heures

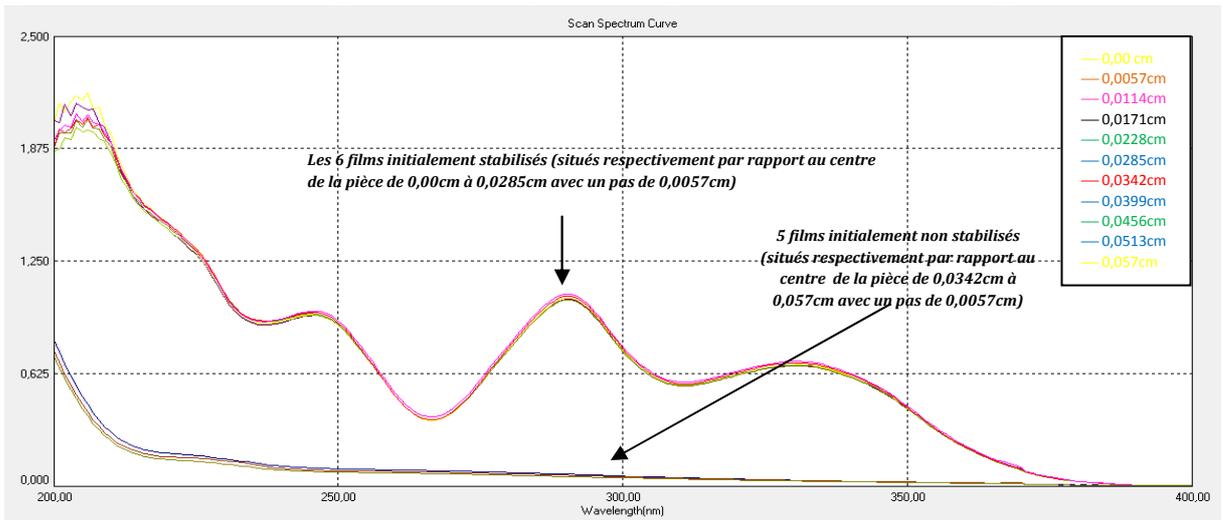


60°C après 4 heures

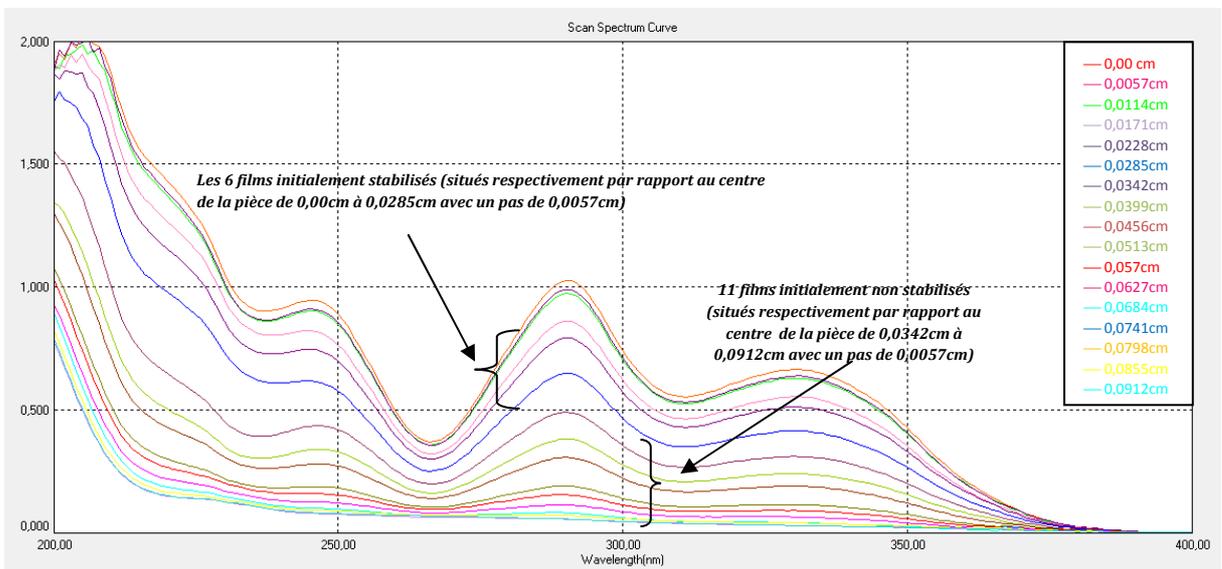
**Figure 44:** Spectres UV reflétant d'état des films en PEBDL formant un côté de la pièce (plaque) exposé à 60°C pour des temps de 1 heure, 2 heures et 4 heures (les distances de la légende correspondent aux positions des films par rapport au cœur de la pièce dans un seul côté.)

a. avant exposition ( $t=0$ ), b. à 60°C après 1 heures, c. à 60°C après 2 heures, d. à 60°C après 4 heures

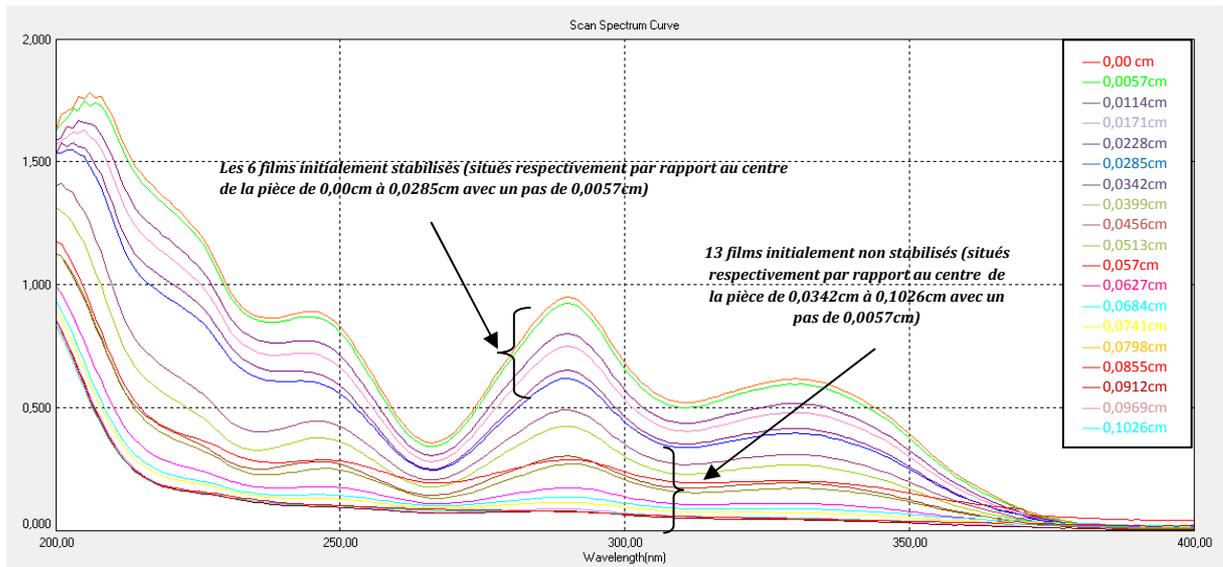
Pour la température de 80°C, la migration a abouti au 11<sup>ème</sup> film initialement non stabilisé se situant à 0,0912 cm du centre de la pièce pendant la première heure d'exposition. Après 4 heures celle-ci a atteint le 19<sup>ème</sup> film se situant à une distance de 0,1425 cm du cœur de la pièce.



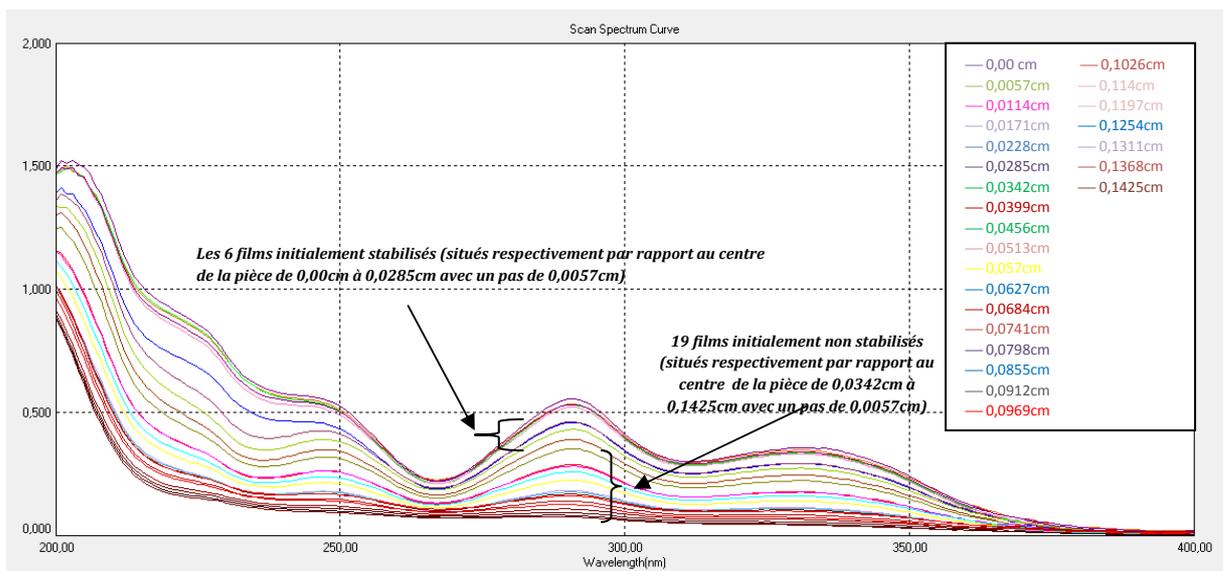
a. Avant exposition ( $t=0$ )



b. 80°C après 1heure



c. 80°C après 2 heures

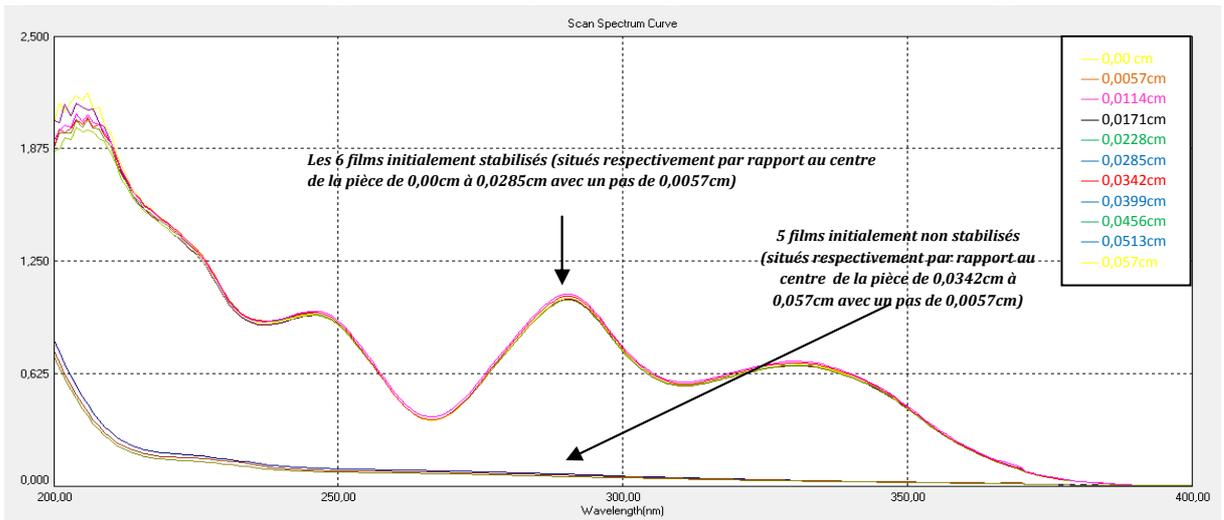


d. 80°C après 4 heures

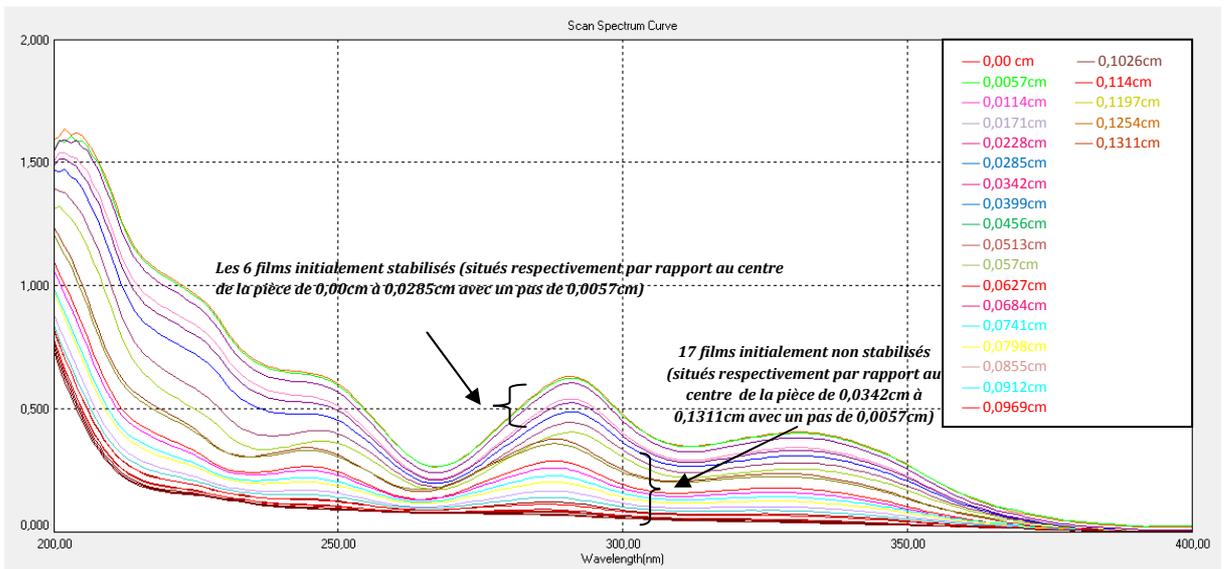
**Figure 45:** Spectres UV reflétant d'état des films en PEBDL formant un côté de la pièce (plaque) exposé à 80°C pour des temps de 1 heure, 2 heures et 4 heures (les distances de la légende correspondent aux positions des films par rapport au cœur de la pièce dans un seul côté.)

a. avant exposition (t=0), b. à 80°C après 1 heures, c. à 80°C après 2 heures, d. à 80°C après 4 heures

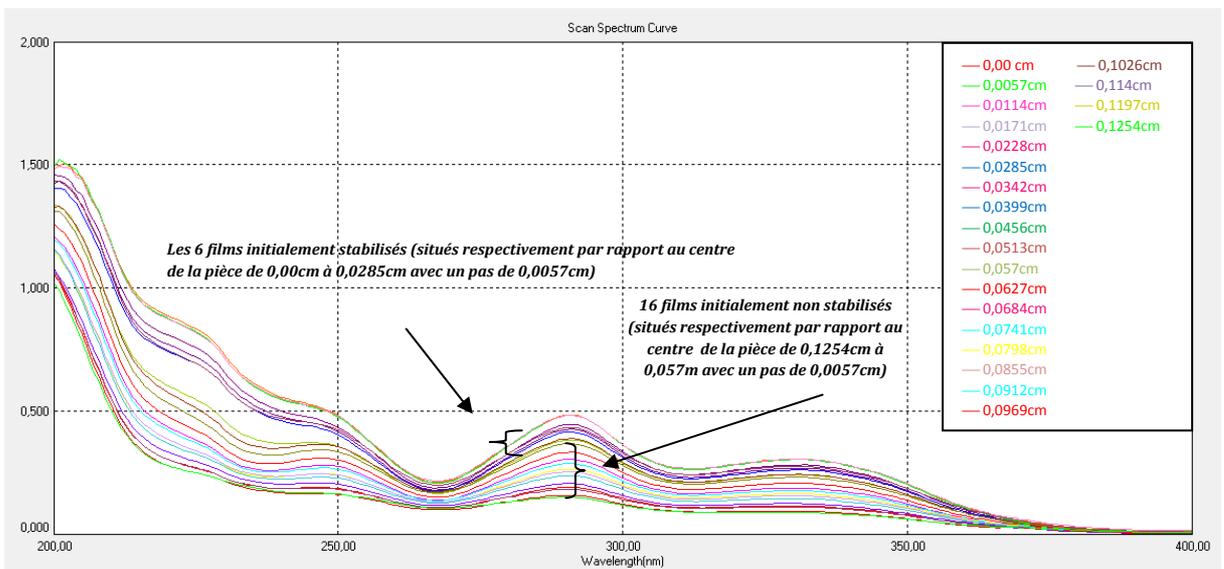
A 100°C, dès la première heure déjà le stabilisant est arrivé au 17<sup>ème</sup> film initialement non stabilisé se situant à 0,1311 cm du centre de la pièce. Au bout de 4 heures celle-ci atteint le 26<sup>ème</sup> film distant de 0,1824 cm du cœur de la plaque.



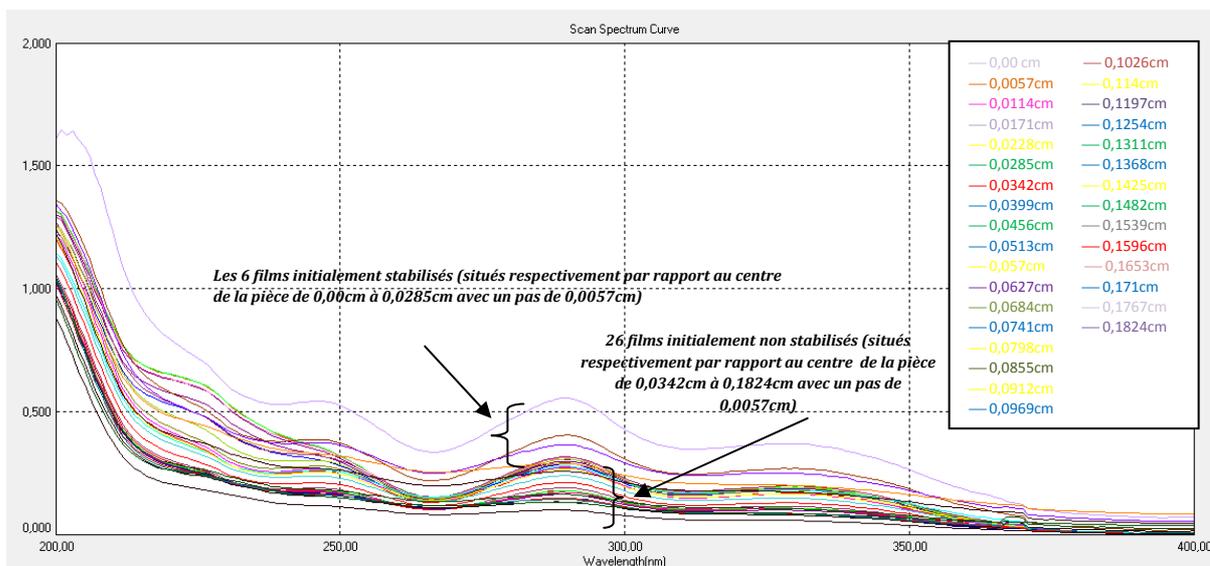
a. Avant exposition ( $t=0$ )



b. 100°C après 1 heure



c. 100°C après 2 heures



d. 100°C après 4 heures

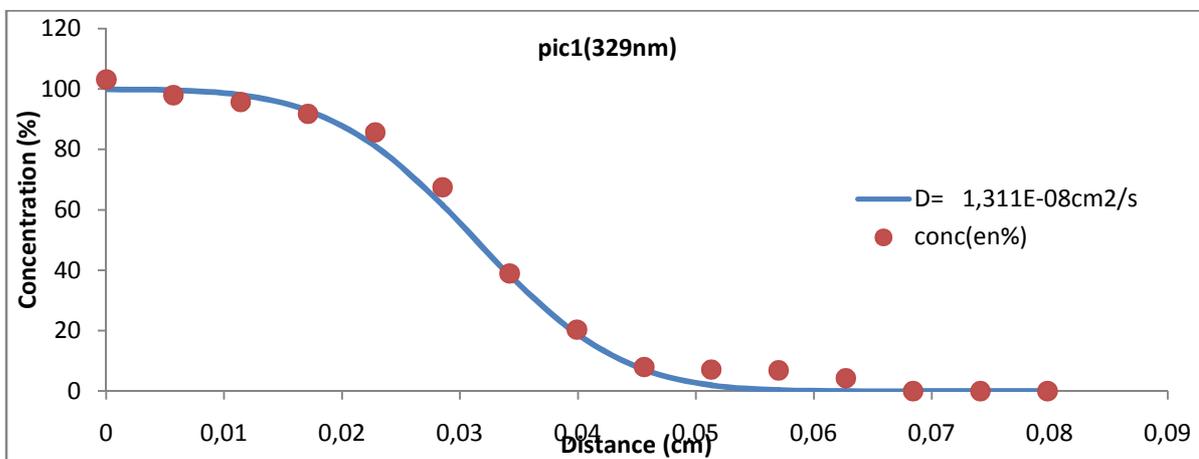
**Figure 46:** Spectres UV reflétant d'état des films en PEBDL formant un côté de la pièce (plaque) exposé à 100°C pour des temps de 1 heure, 2 heures et 4 heures (les distances de la légende correspondent aux positions des films par rapport au cœur de la pièce dans un seul côté.)

a. avant exposition ( $t=0$ ), b. à 100°C après 1 heures, c. à 100°C après 2 heures, d. à 100°C après 4 heures

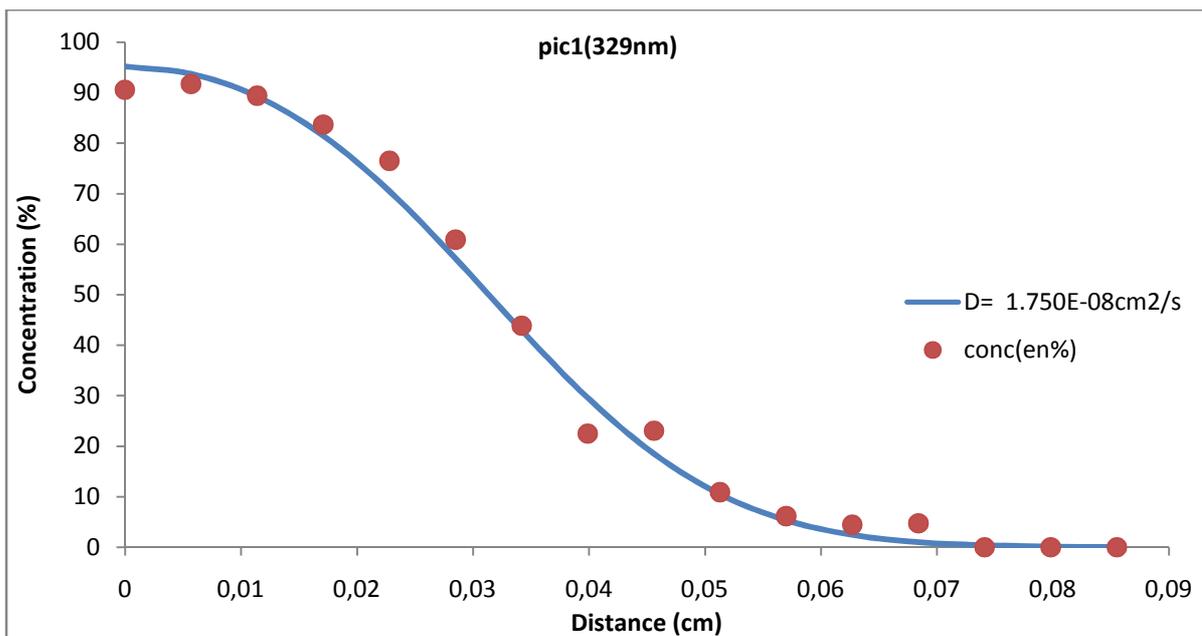
### III.3.5.1.2.3 Modélisation de la migration aux différentes conditions expérimentales

La quantification des résultats de la migration en fonction du temps et de la température conformément aux résultats obtenus par UV du PEBDL sont ci-dessous exposés :

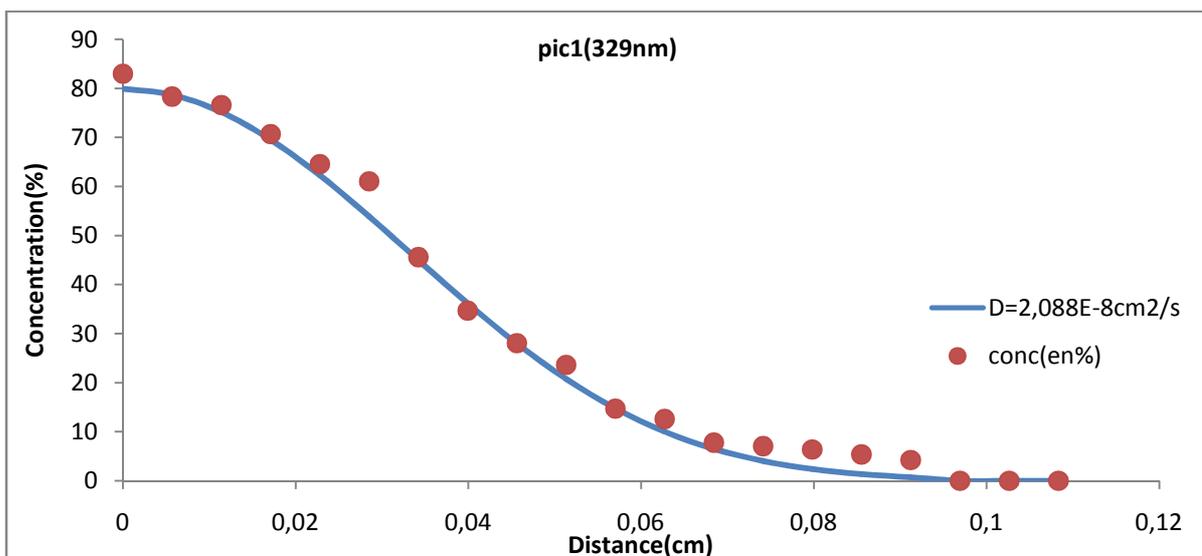
A 60°C, la confrontation du modèle diffusionnel aux données expérimentales révèle que la migration suit un profil diffusionnel (figure 47 à 50) pour les trois temps qu'on nous avons choisis. La valeur moyenne trouvée du coefficient de diffusion est alors de  $(1,72 \pm 0,39) 10^{08} \text{ cm}^2/\text{s}$



a. Après 1 heure



b. Après 2 heures

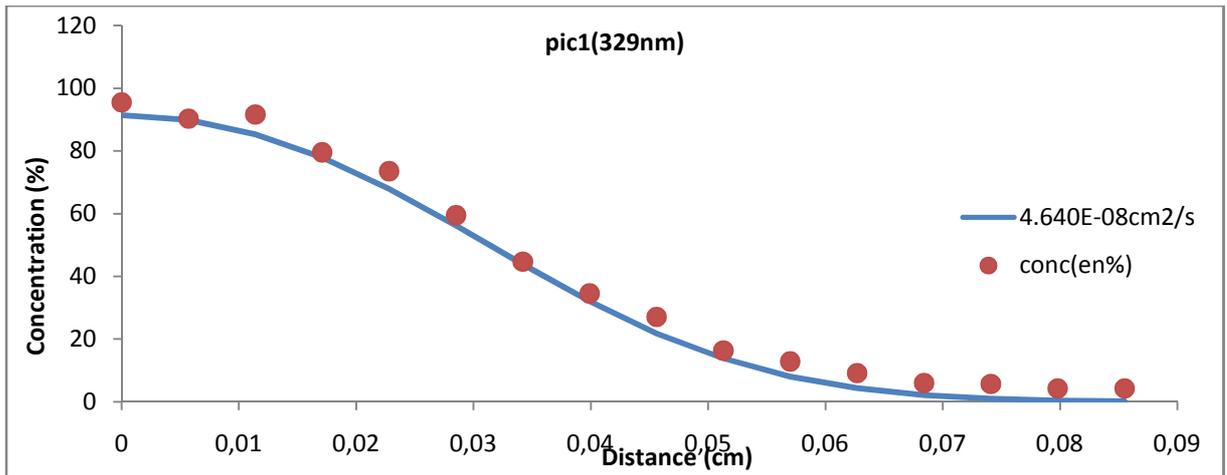


c. Après 4 heures

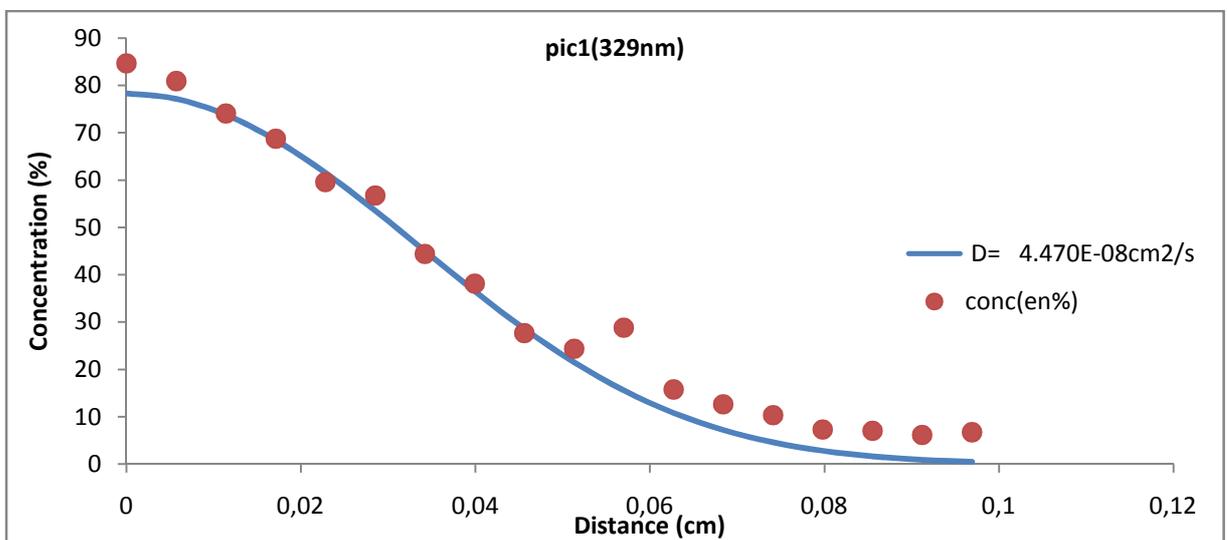
**Figure 47:** Quantification et modélisation de la migration à 60°C dans le PEBDL; pic1 (329 nm)  
a. après 1 heure, b. après 2 heures c. après 4 heures

Pour 80°C, le profil de diffusion est confirmé comme le montre la figure 48. La vitesse de diffusion obtenue est alors de  $(5,85 \pm 2,24) \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

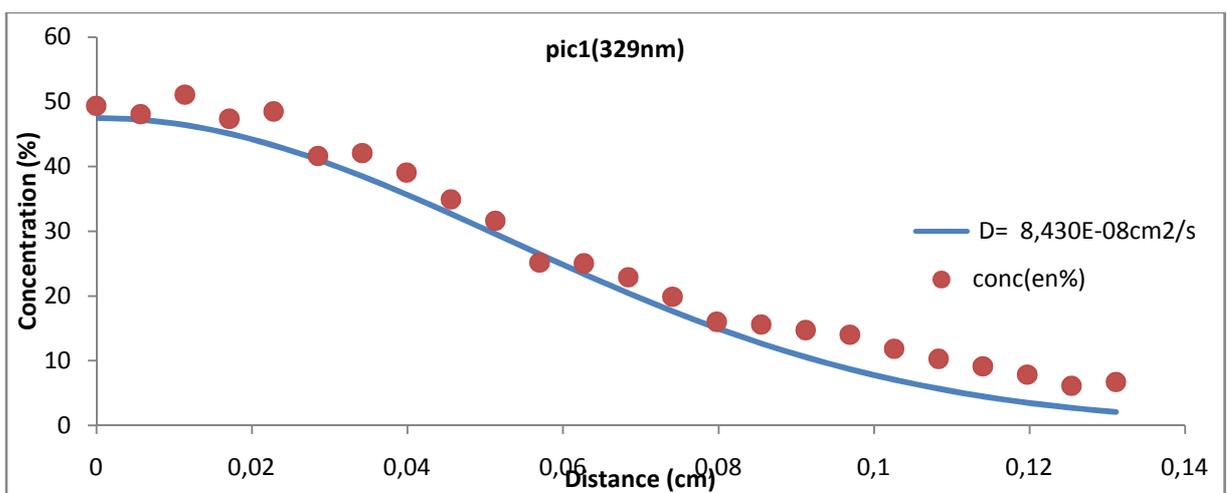
Ces résultats viennent confirmer les l'étude qualitative (voir ci-dessus) réalisée sur les spectres en UV à savoir que la vitesse de migration à 80°C ( $D_p = (5,85 \pm 2,24) \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) est plus important que celle obtenue à 60°C ( $D_p = (1,72 \pm 0,39) \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ ).



a. Après 1 heure



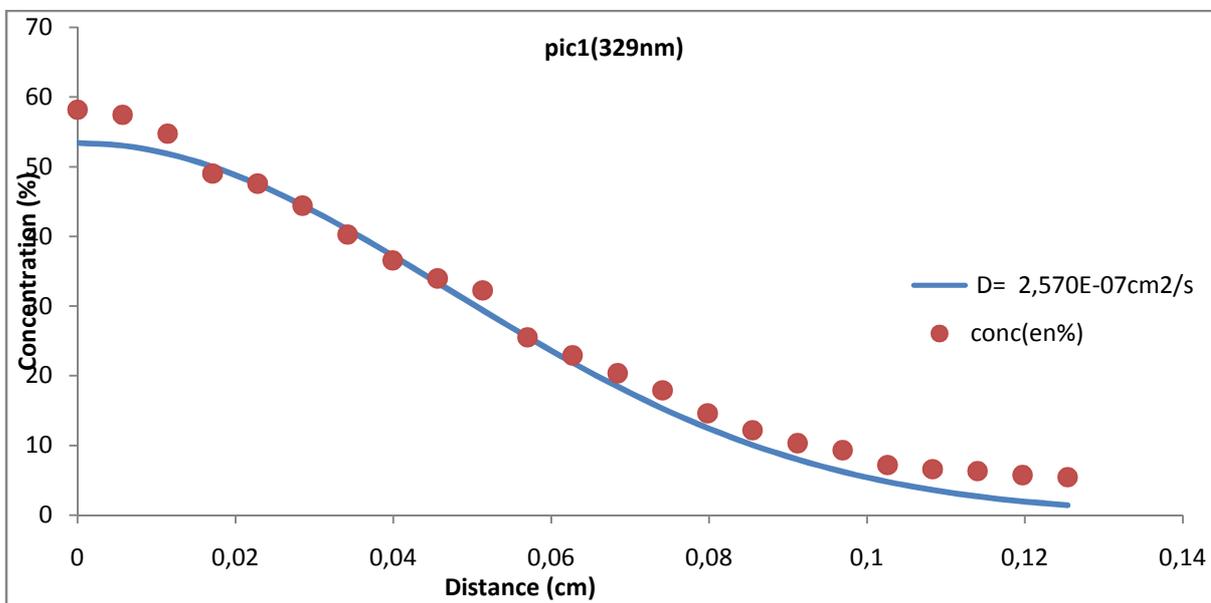
b. Après 2 heures



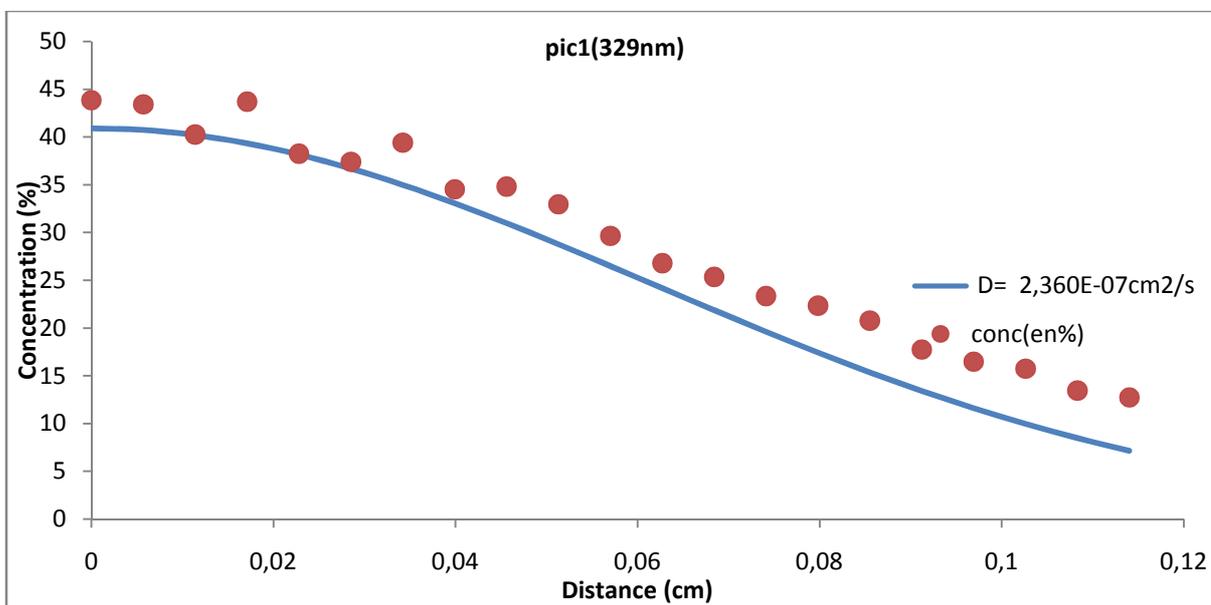
c. Après 4 heures

**Figure 48:** Quantification et modélisation de la migration à 80°C dans le PEBDL; pic1 (329 nm)  
a. après 1 heure, b. après 2 heures c. après 4 heures

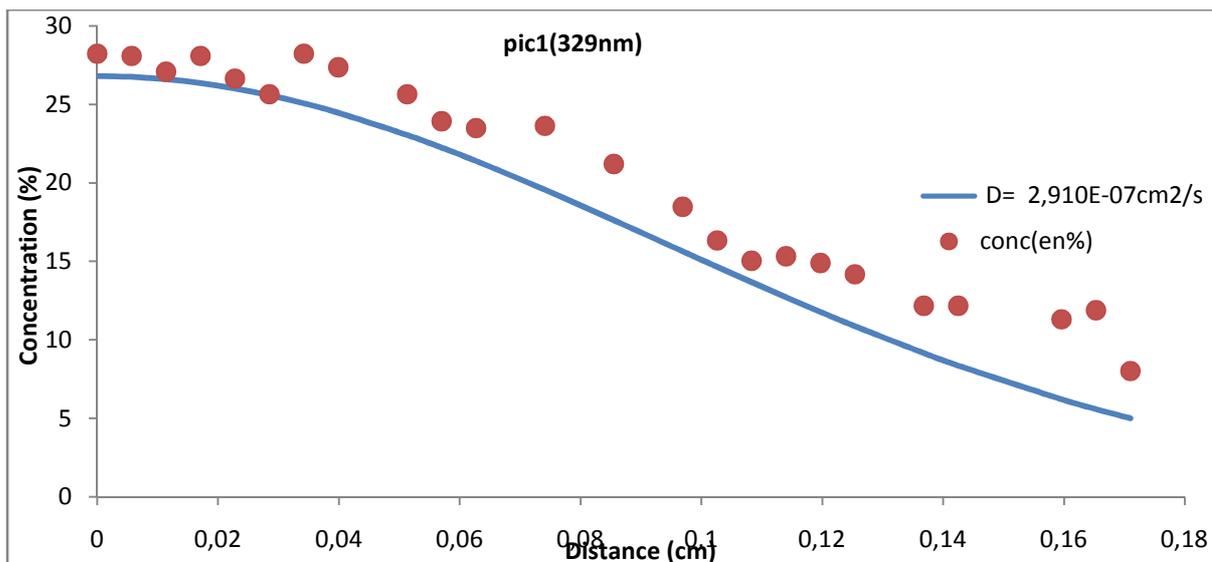
A la température de 100°C, la migration est aussi de nature diffusionnelle (figure 49), nous avons ainsi obtenu une valeur moyenne du coefficient de diffusion  $D_p$  de  $(2,61 \pm 0,28) \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Elle est plus élevée que celles obtenues à 80°C et 60°C confirmant aussi l'étude qualitative réalisée précédemment sur spectres UV.



a. Après 1 heure



b. Après 2 heures



c. Après 4 heures

Figure 49: Quantification et modélisation de la migration à 100°C dans le PEBDL; pic1 (329 nm) a. après 1 heure, b. après 2 heures c. après 4 heures

L'intégration des valeurs du coefficient de diffusion à 60°C, 80°C et 100°C au modèle type Arrhénius (équation (12)) illustrés dans la figure 50 nous permis d'obtenir les paramètres cinétiques expérimentaux :  $E_a = 70,06 \text{ kJ/mol}$   $D_0 = 1589,22 \text{ cm}^2/\text{s}$ .

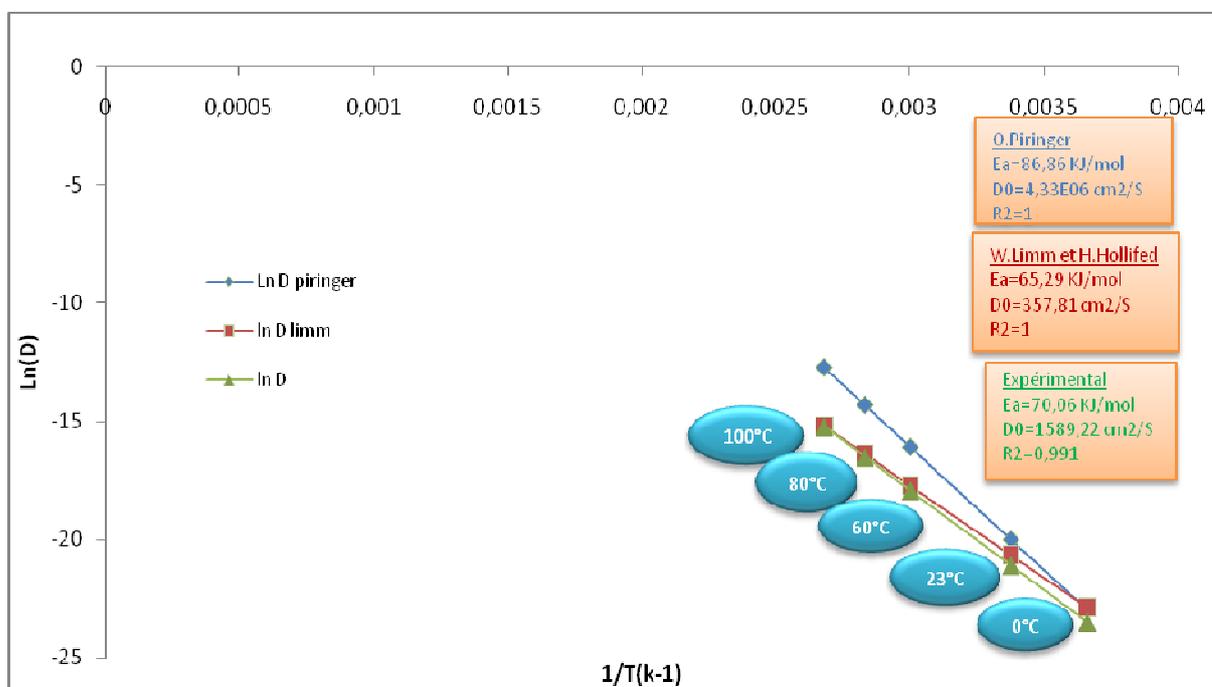


Figure 50: Modèle type Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution du coefficient de diffusion du CHIMASSORB 81 dans le PEBDL.

Les valeurs du coefficient de diffusion découlant à application de l'équation type Arrhenius à 0°C et 23°C sont respectivement de  $6,15 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$  et  $6,78 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$  (tableau 8)

**Tableau 8:** Évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température (PEBDL)

Température (°C)	Coefficient de diffusion pratique ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	Coefficient de diffusion selon le modèle de Piringer ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	Coefficient de diffusion selon le modèle de Limm ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	Coefficient de diffusion selon le modèle de (Helmroth ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ))
0	$6,15 \cdot 10^{-11}$ (extrapolé)	$1,02 \cdot 10^{-10}$	$1,14 \cdot 10^{-10}$	
23	$6,78 \cdot 10^{-10}$ (extrapolé)	$2,00 \cdot 10^{-09}$	$1,06 \cdot 10^{-09}$	$2,41 \cdot 10^{-10}$
60	$(1,72 \pm 0,39) \cdot 10^{-8}$	$1,01 \cdot 10^{-07}$	$2,03 \cdot 10^{-8}$	
80	$(5,85 \pm 2,24) \cdot 10^{-8}$	$5,98 \cdot 10^{-07}$	$7,71 \cdot 10^{-8}$	
100	$(2,61 \pm 0,28) \cdot 10^{-7}$	$2,93 \cdot 10^{-06}$	$2,54 \cdot 10^{-7}$	

La comparaison des équations type Arrhenius expérimentale avec celles découlant des modèles semi-empiriques de Piringer et Limm (Figure 50) et le tableau 8 dévoilent que :

1. L'équation type Arrhenius du modèle de Piringer (figure 50) en se situant au-dessus de celle obtenue expérimentalement devient alors plus qu'intéressante car cela signifie que les coefficients de diffusion du modèle sont supérieurs (surestiment) aux valeurs expérimentales. Ce modèle sera donc acceptable par les différentes législations internationales liées à la sécurité des aliments en contact avec la nourriture pour le PEBDL. Cependant, bien que l'équation type Arrhénius expérimentale et celle découlant de la relation de Piringer sont très proches vers 0°C, elles se décalent néanmoins franchement à haute températures. Cela rend ce modèle moins intéressant à hautes températures car comme le montre le tableau 8 une différence importante peut être obtenue entre la valeur expérimentale et la valeur du modèle particulièrement à 100°C ( $D_{\text{p}}^{\text{expérimental}}=2.61 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  contre  $D_{\text{p}}^{\text{Piringer}}=2.93 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ). Cela est lié entre autre à la valeur de l'énergie d'activation du modèle de Piringer plus élevée ( $E_a=86,86 \text{ KJ/mol}$ ) que celle calculée expérimentalement ( $E_a=70,06 \text{ KJ/mol}$ ).
2. Le modèle Déterministe de Limm est très intéressant à plus d'un titre car il nous offre une énergie d'activation de l'ordre de  $65,29 \text{ kJ/mol}$ . Elle est ainsi très proche de celle

obtenue expérimentalement ( $70,06 \text{ kJ/mol}$ ). Ceci est très bien illustré dans la (Figure 50), où nous observons que sa courbe se superpose dans la plage  $60^\circ\text{C}$ - $100^\circ\text{C}$  avec celle des données expérimentales puis se décalent progressivement avec la diminution de la température tout en demeurant proches. Les coefficients de diffusions découlant dans la plage  $60^\circ\text{C}$ - $100^\circ\text{C}$  sont quasi-identiques (Tableau8). En effet, les vitesses de diffusions sont de l'ordre de  $2,54 \cdot 10^{-07} \text{ cm}^2/\text{s}$  à  $100^\circ\text{C}$  par exemple pour le modèle de Limm contre  $2,61 \cdot 10^{-07} \text{ cm}^2/\text{s}$  expérimentalement.

Le modèle de Limm en étant très proche des valeurs réelles tout en surestimant la migration est alors très intéressant dans le cas de PEBDL particulièrement à hautes températures.

3. la vitesse de migration découlant du modèle isotherme de E. Helmroth et coll, ce situe à  $2,41 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Elle est inférieure à la valeur réelle ( $D_p=6,78 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) à  $23^\circ\text{C}$ . Ce modèle est de ce fait rejeté.

A partir de là, nous pouvons déduire que le modèle Déterministe de Limm est celui qui permet de mieux modeler les résultats expérimentales et apparaît le plus adapté particulièrement à haute température. Le modèle de Piringer pour sa part est conseillé aux températures basses proches de l'ambiance. Cependant il faut absolument bannir le modèle isotherme de Helmroth.

La valeur de l'énergie d'activation expérimentale obtenue se retrouve être en parfaite concordance avec les résultats expérimentaux obtenus par différents chercheurs dont les travaux sont synthétisés par P. Dole et coll. [105] qui sont illustrés dans (la Figure 51). Comme on le constate dans ce graphique,

Les résultats obtenus nous montrent clairement que le CHIMASSORB 81 se déplace dans le film en PEBDL suivant une cinétique diffusionnelle (2<sup>nd</sup> loi de Fick) et l'usage du modèle de déterministe de Limm pour la quantification de la valeur du coefficient de diffusion avec une énergie d'activation avoisinant  $70 \text{ kJ/mol}$  permet de prédire son comportement migratoire.

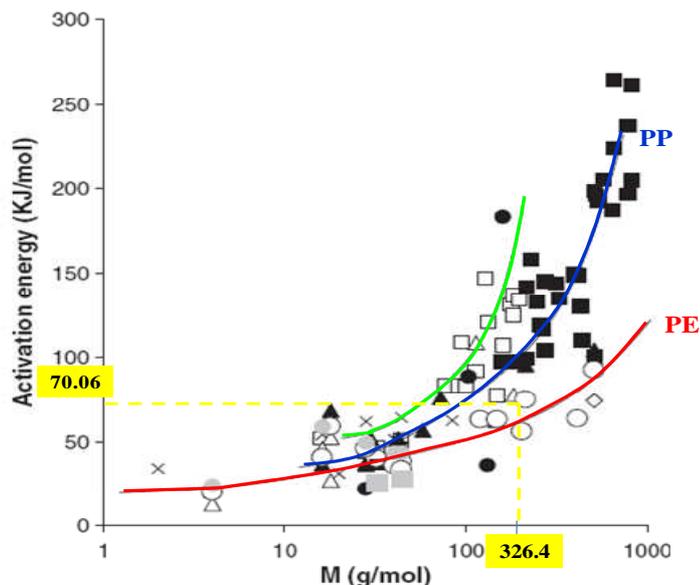


Figure 51 : variation de l'énergie d'activation de PEBDL en fonction de la masse molaire du stabilisant [105].

### III.3.5.2 Dans le cas des Polypropylènes

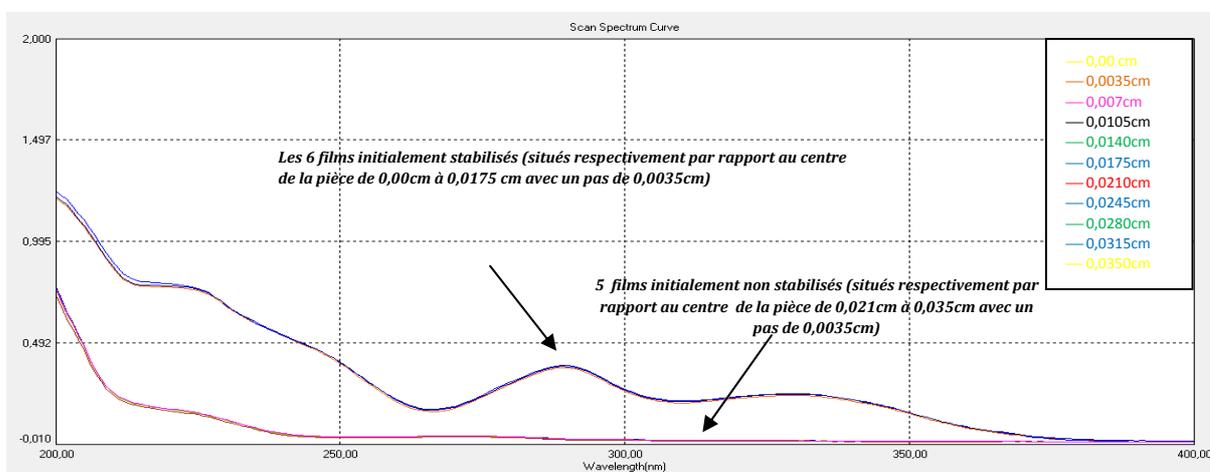
#### III.3.5.2.1 Cas du Polypropylène cast

##### III.3.5.2.1.1 Au temps initial (t=0)

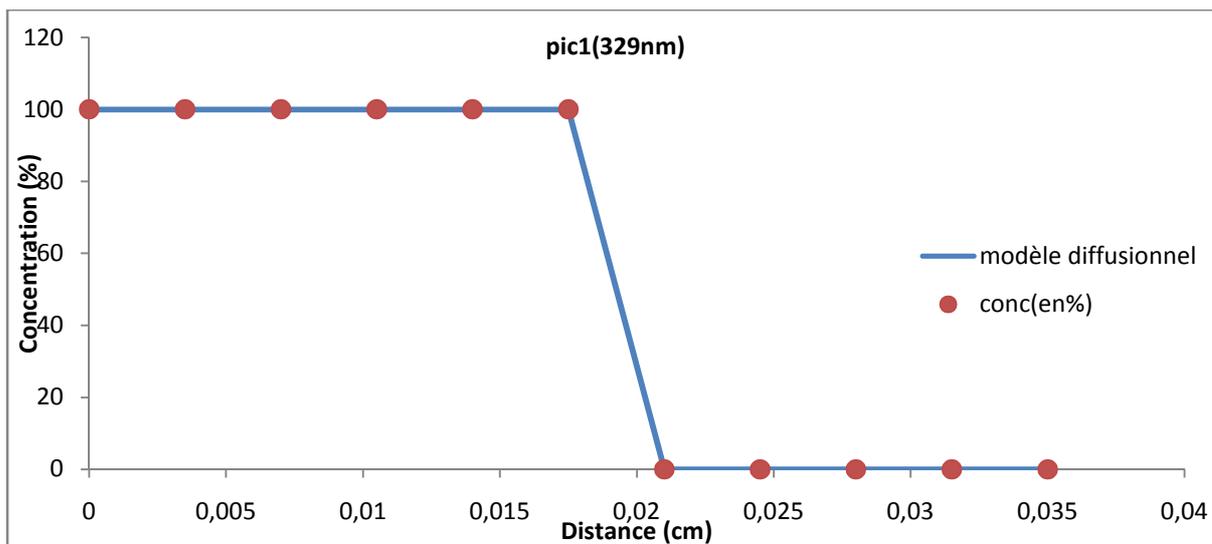
La première étape, comme dans les deux polymères précédents, consiste à vérifier l'homogénéité des films étudiés qui sont dans ce cas de 35  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

La figure 52-a révèle que nos films stabilisés à 0,75% et les films non stabilisés possèdent l'homogénéité requise à cette étude.

Les résultats montrés dans la figure 52-b, atteste du caractère homogène des concentrations à t=0 donnant ainsi une vitesse initiale de diffusion nulle.



a. spectres UV à t= 0h



b. profil de diffusion du pic1 (329 nm)

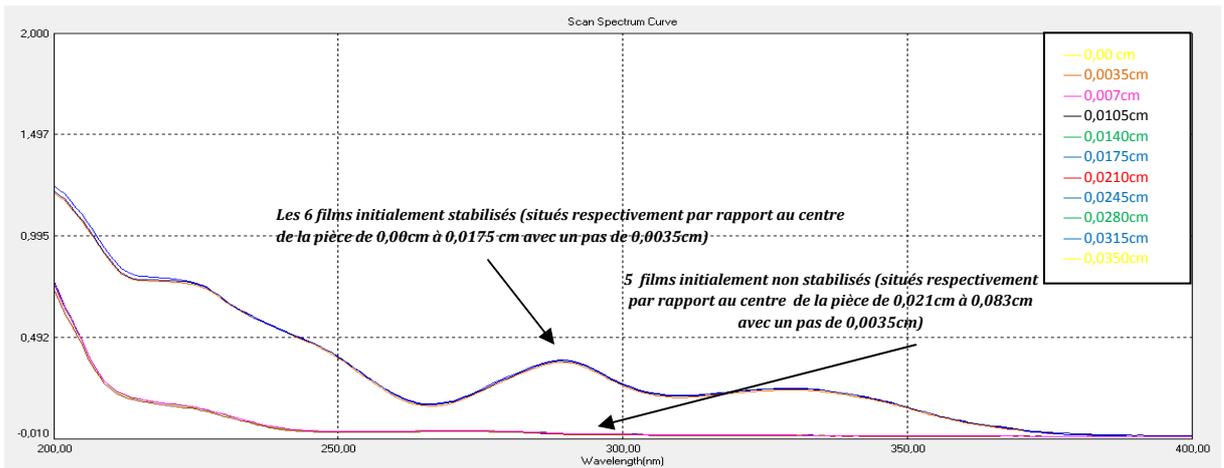
**Figure 52:** Etat des films avant la migration (à  $t = 0h$ ) à différentes températures (60, 80, 100°C) dans le cas du PPCAST; (les distances de la légende correspondent aux positions des films par rapport au cœur de la pièce dans un seul côté.) a. spectres UV, b. profil de diffusion du pic1 (329 nm)

### III.3.5.2.1.2 Etude qualitative de la migration aux différentes conditions expérimentales

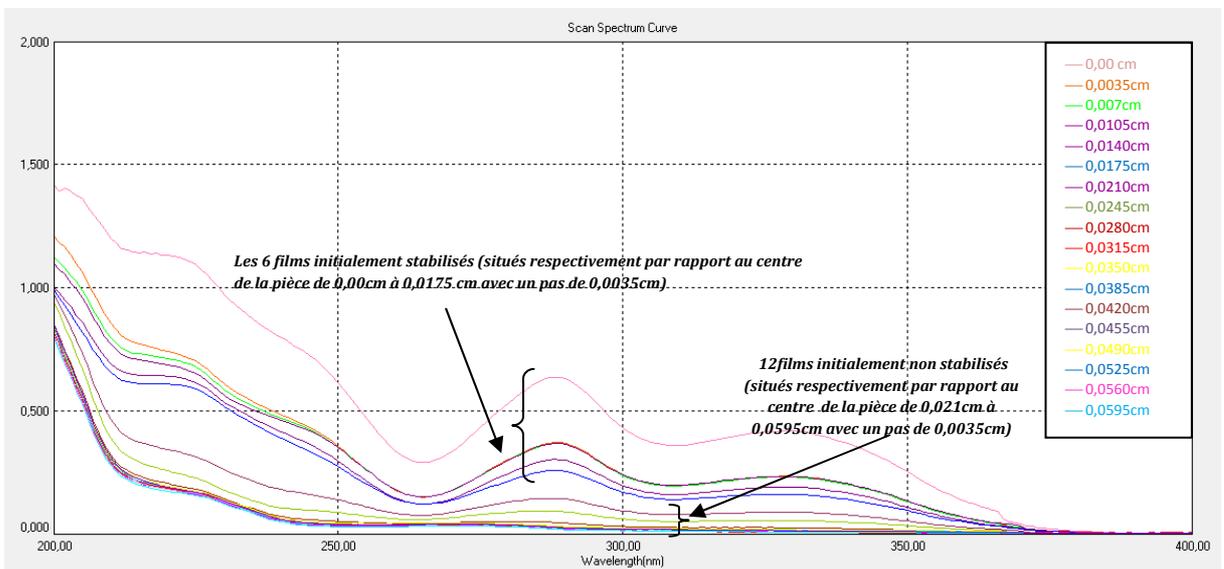
Les résultats après 4 heures de la migration de films de 35  $\mu\text{m}$  du polypropylène cast à 60°C, 80°C et 100°C sont présentés dans la Figures 53. Ces spectres UV révèlent comme dans les deux précédents polymères que la migration est hautement influencée par la température.

Ceci est facilement décelable par la diminution plus importante à 100°C de la hauteur des pics caractéristiques de notre stabilisant dans les films initialement stabilisés et l'augmentation plus accentuée de la concentration de notre additif dans les films initialement non stabilisés ainsi que l'augmentation du nombre de films atteints par le CHIMASSORB 81. En effet, à titre de comparaison, le CHIMASSORB 81 contamine à 100°C le 22<sup>ème</sup> film initialement non stabilisé distant du centre de la pièce de 0,091cm alors qu'à 60°C il n'arrive qu'au 12<sup>ème</sup> film ce situant à seulement 0,0595 cm du centre de la plaque. Ainsi, la température est un facteur majeur dans la migration de notre additif dans le PP cast.

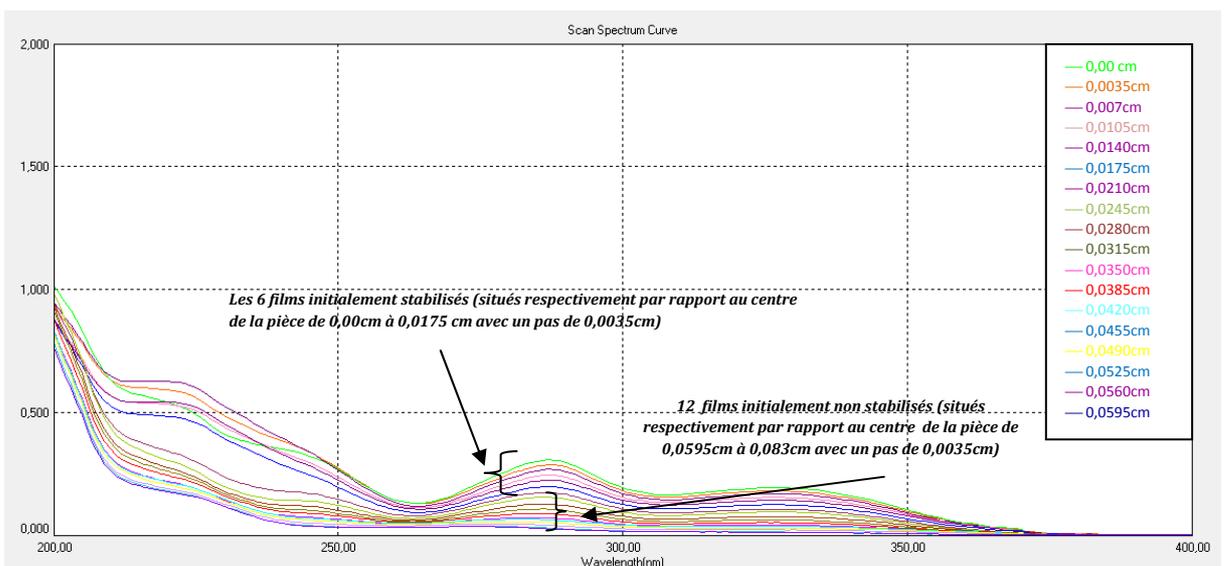
Ces résultats trouvent leur explication par la théorie de volume libre pour laquelle l'agitation thermique accentue le déplacement au sein de la matrice polymère.



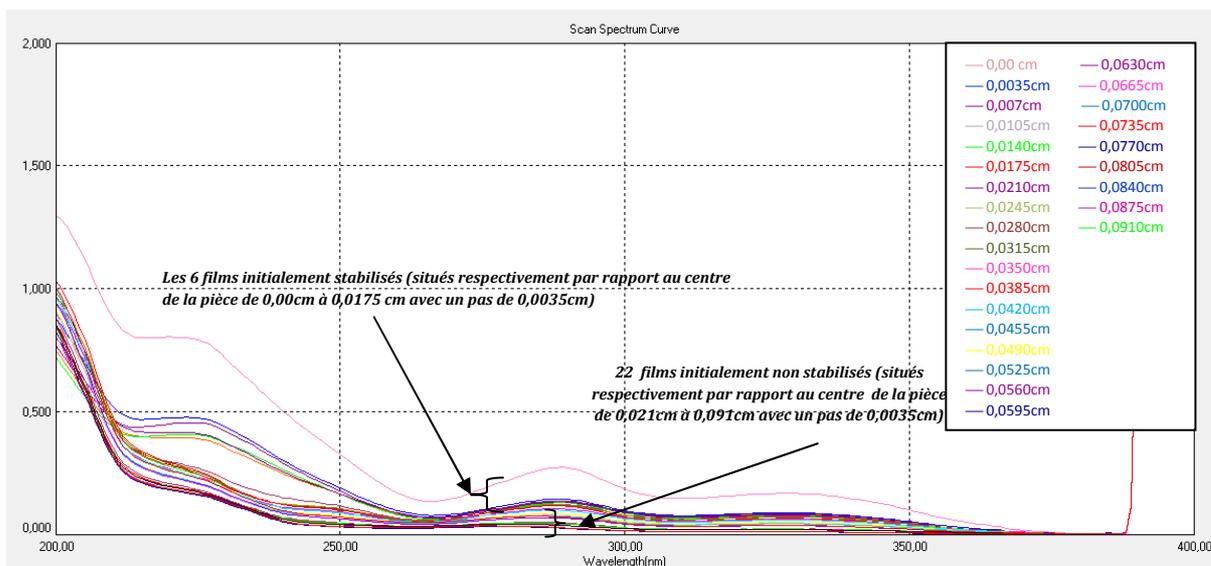
a. avant exposition ( $t=0$ )



b. 60°C après 4 heures



c. 80°C après 4 heures



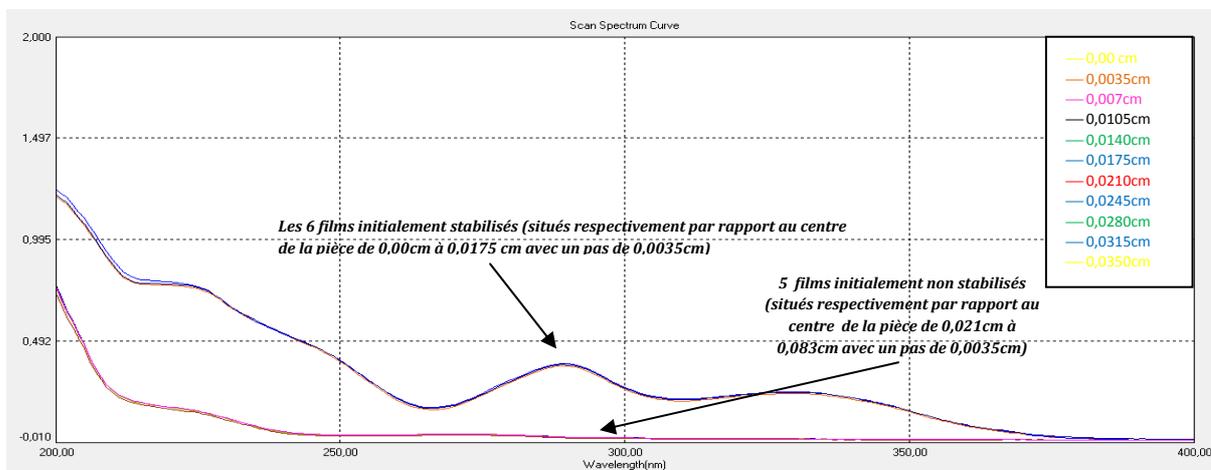
d. 100°C après 4 heures

**Figure 53 :** Spectres UV reflétant d'état des films en PPGAST formant un côté de la pièce (plaque) après 4 heures d'exposition à différentes températures (60, 80, 100°C) dans le cas du PPGAST; (les distances de la légende correspondent aux positions des films par rapport au cœur de la pièce dans un seul côté.)

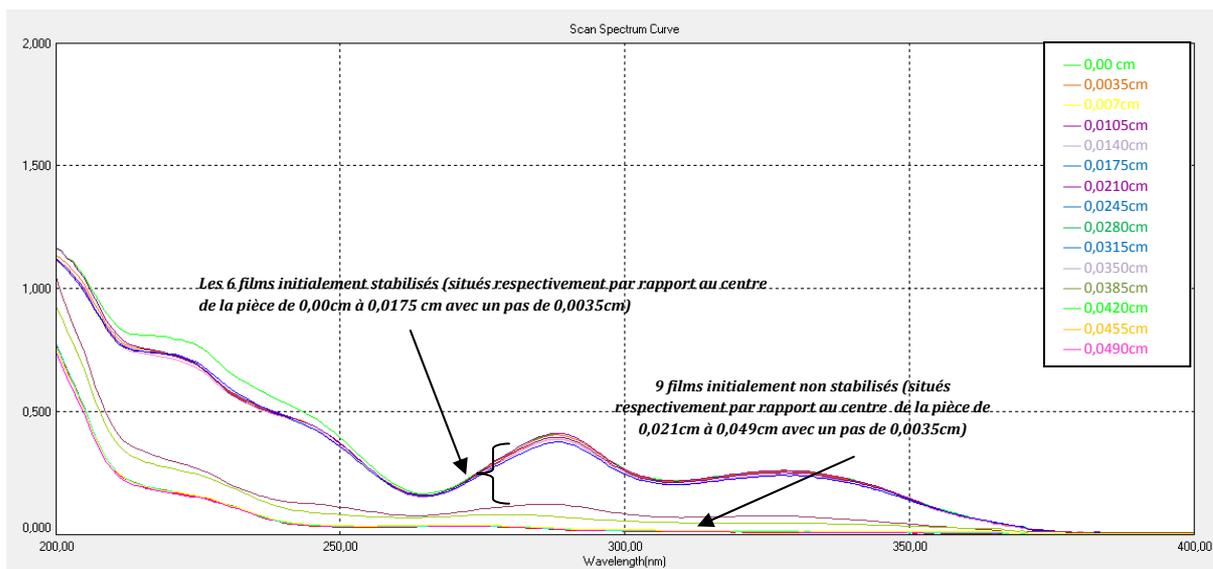
a. avant exposition ( $t=0$ ), b. à 60°C après 4 heures, c. à 80°C après 4 heures, d. à 100°C après 4 heures

L'étude qualitative réalisée sur l'influence du temps d'exposition à la chaleur sur la migration de notre additif est représentée dans les figures 54 à 56. Les spectres UV montrent nettement que de temps de séjour a eu un véritable impact sur la migration.

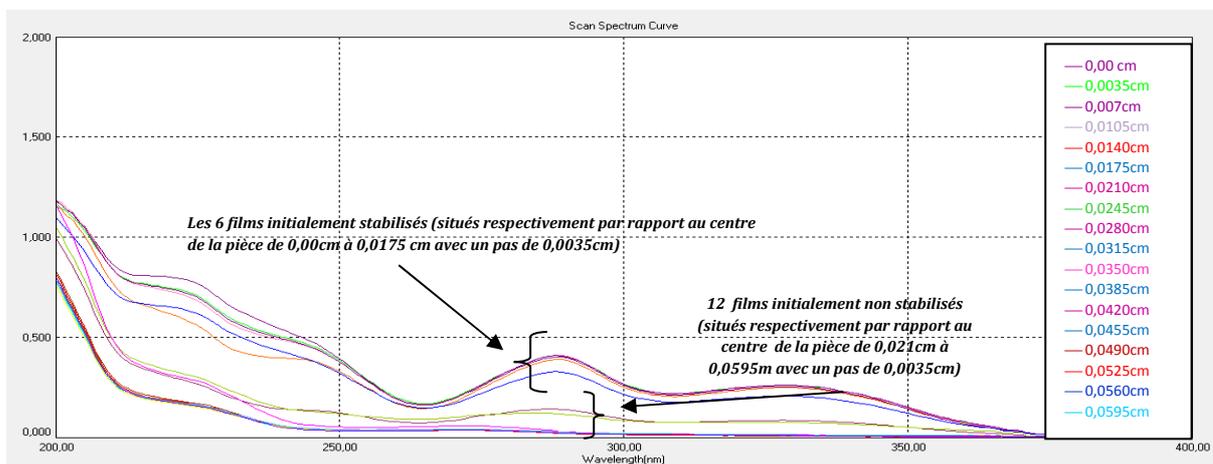
Ainsi, à 60°C, la migration a atteint le 9<sup>ème</sup> film initialement non stabilisé se situant à 0,049 cm, du centre de la pièce durant la première heure d'exposition. Après 4 heures d'exposition celle-ci a atteint le 12<sup>ème</sup> film se trouvant à une distance de 0,0595 cm du centre de la plaque.



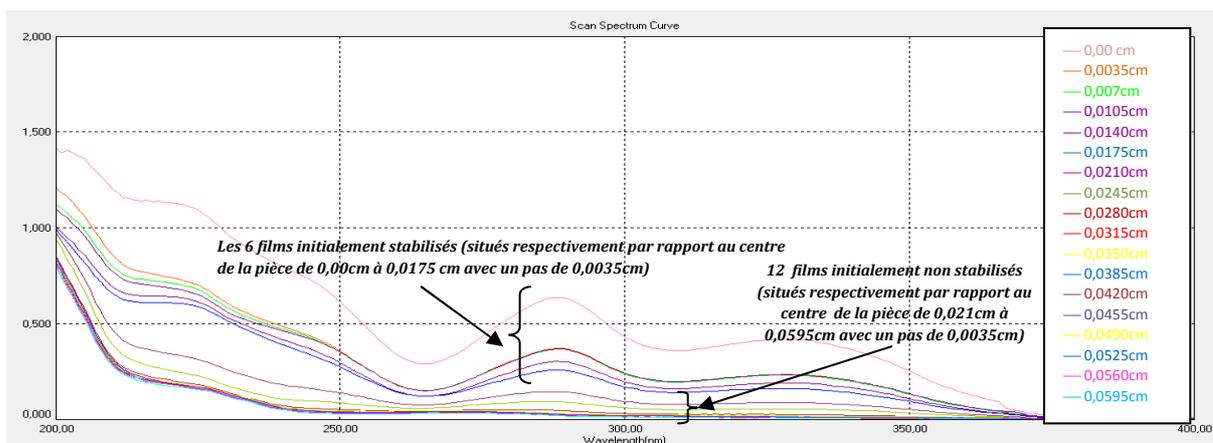
a. avant exposition ( $t=0$ )



b. 60°C après 1 heure



c. 60°C après 2 heures

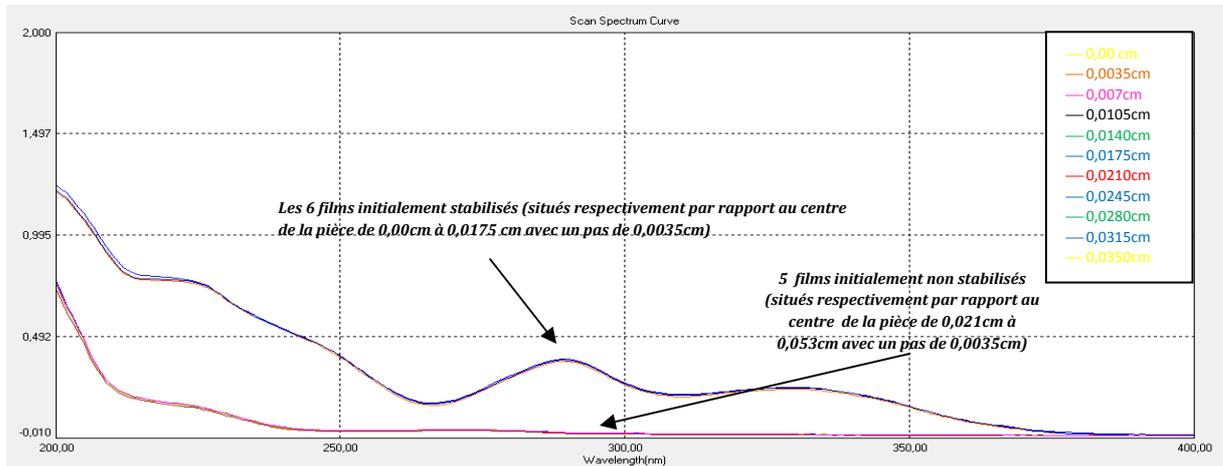


d. 60°C après 4 heures

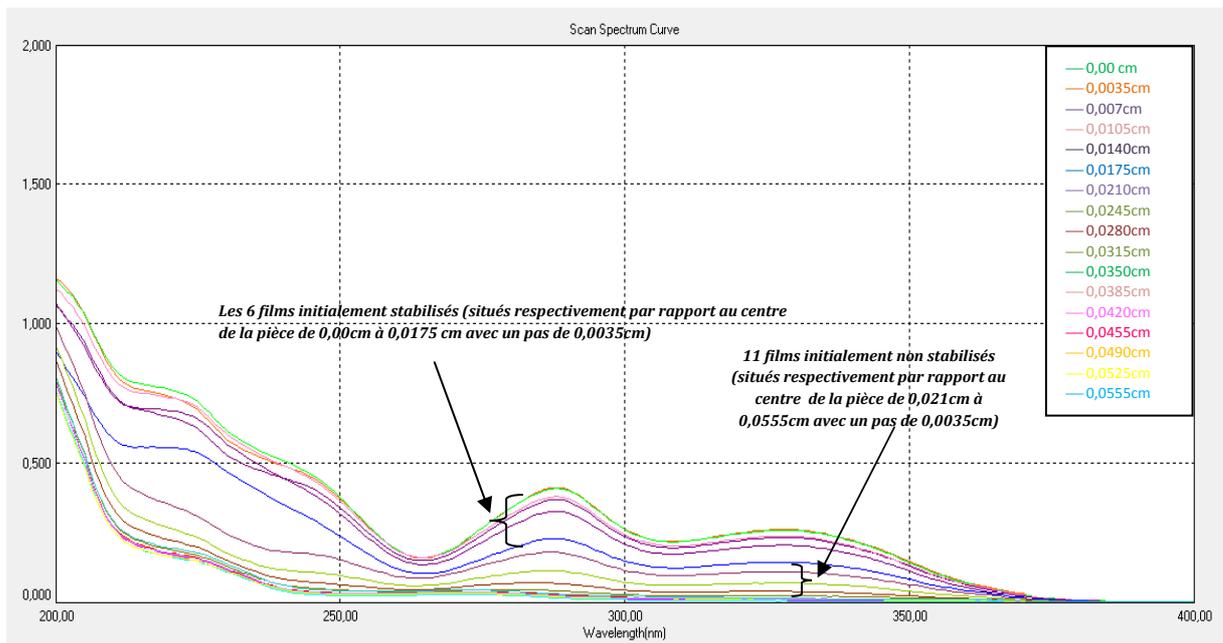
Figure 54: Spectres UV reflétant d'état des films en PPCAST formant un côté de la pièce (plaque) exposé à 60°C pour des temps de 1 heure, 2 heures et 4 heures (les distances de la légende correspondent aux positions des films par rapport au cœur de la pièce dans un seul côté.)

a. avant exposition ( $t=0$ ), b. à 60°C après 1 heures, c. à 60°C après 2 heures, d. à 60°C après 4 heures

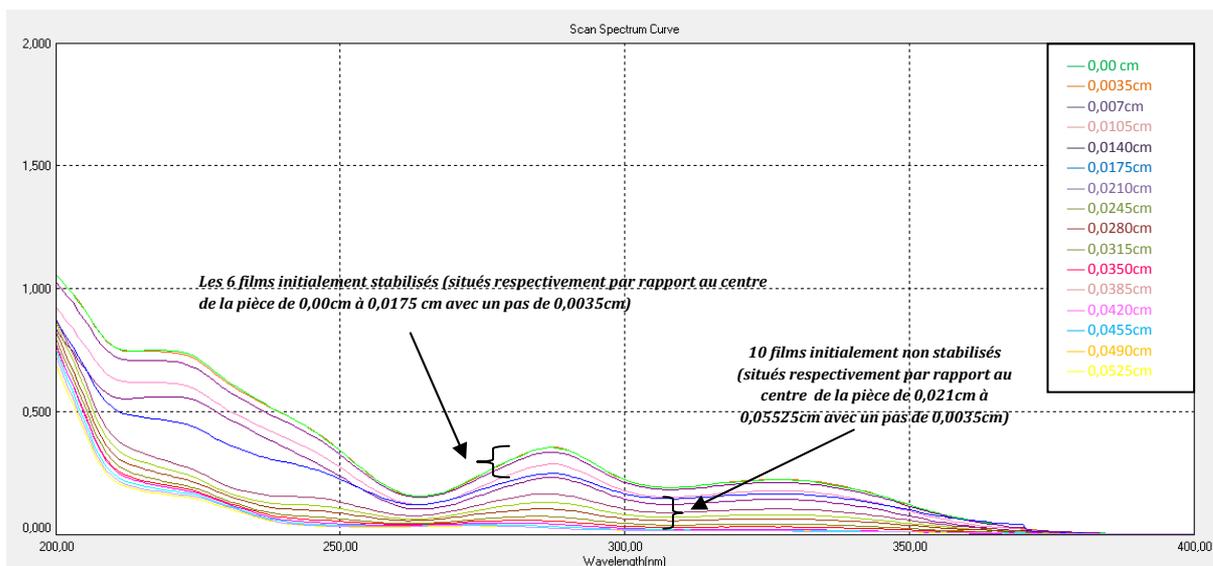
A 80°C, la migration a atteint le 11<sup>ème</sup> film initialement non stabilisé se situant à 0,056 cm du centre de la pièce pendant la première heure d'exposition. Après 4 heures celle-ci a atteint le 12<sup>ème</sup> film se situant à une distance de 0,0595 cm du cœur de la pièce avec cependant une intensité de migration beaucoup plus importante.



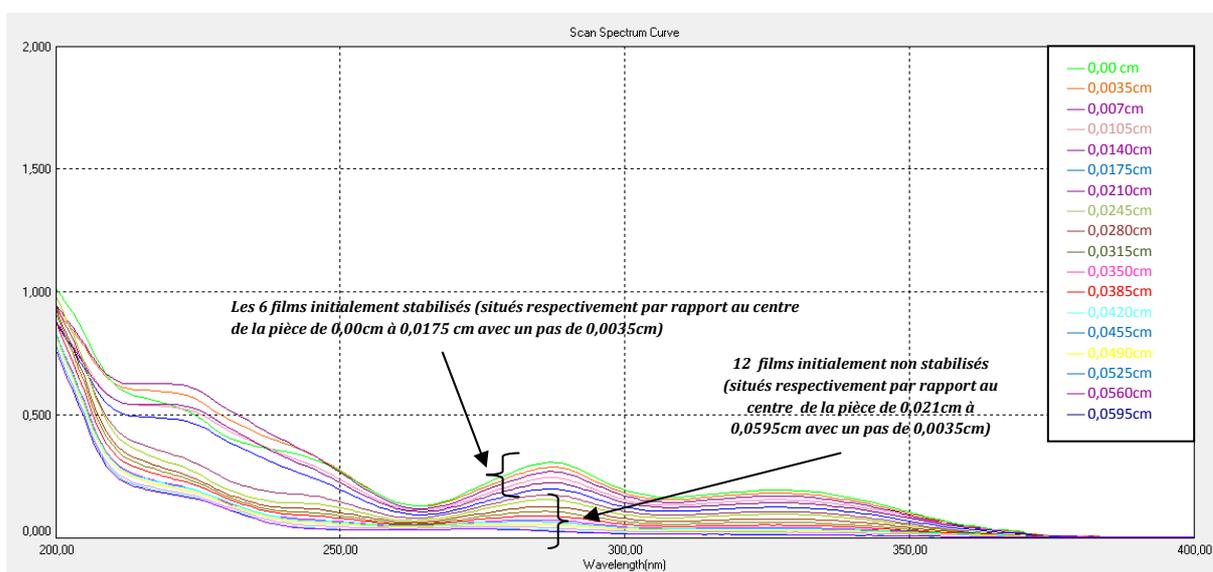
a. avant exposition ( $t=0$ )



b. 80°C après 1 heure



c. 80°C après 2 heures

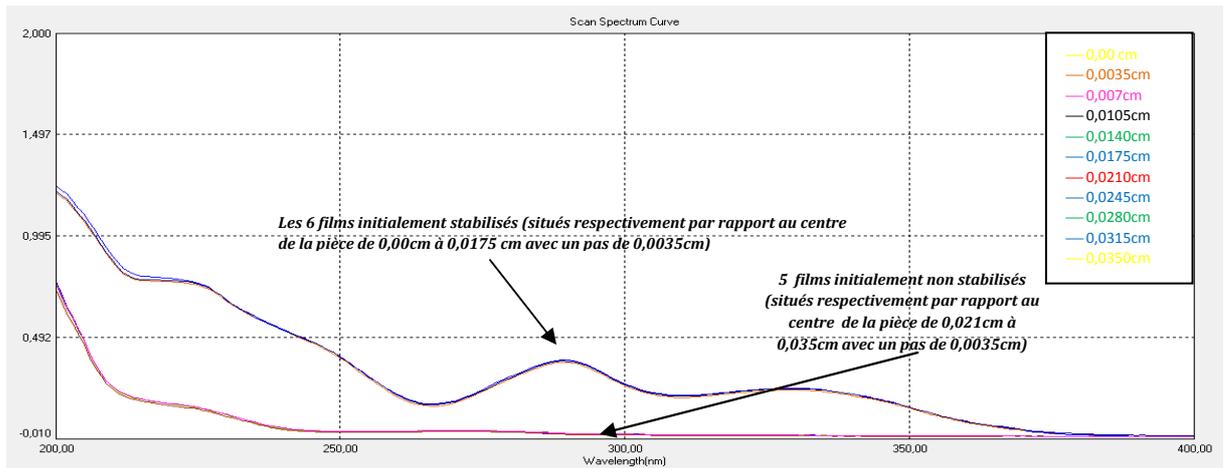


d. 80°C après 4 heures

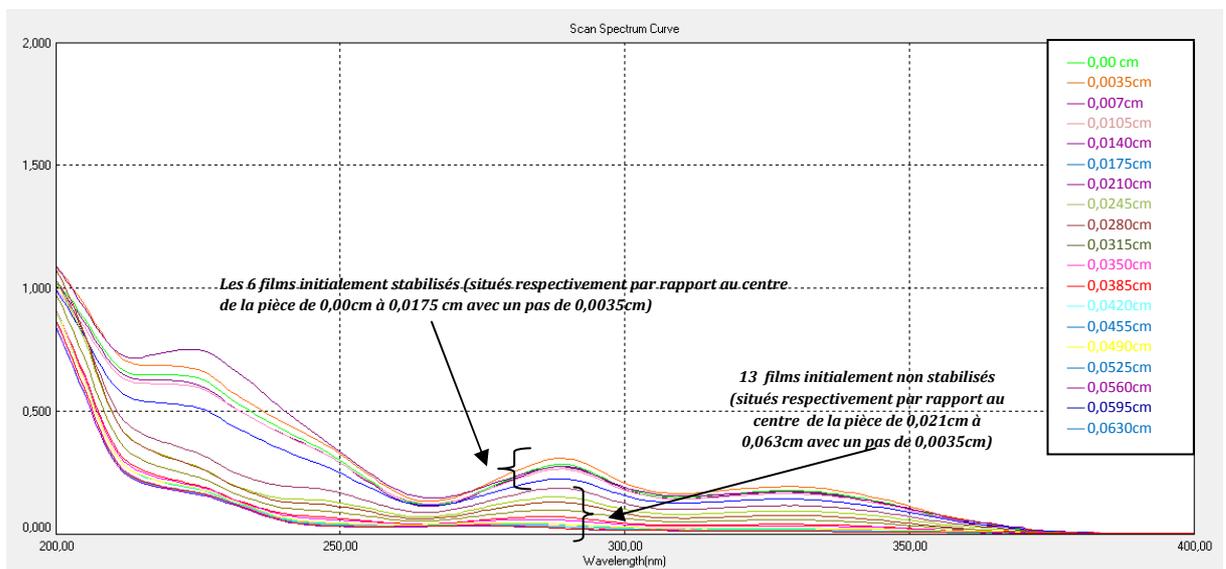
**Figure 55:** Spectres UV reflétant d'état des films en PPCAST formant un côté de la pièce (plaque) exposé à 80°C pour des temps de 1 heure, 2 heures et 4 heures (les distances de la légende correspondent aux positions des films par rapport au cœur de la pièce dans un seul côté.)

a. avant exposition ( $t=0$ ), b. à 80°C après 1 heures, c. à 80°C après 2 heures, d. à 80°C après 4 heures

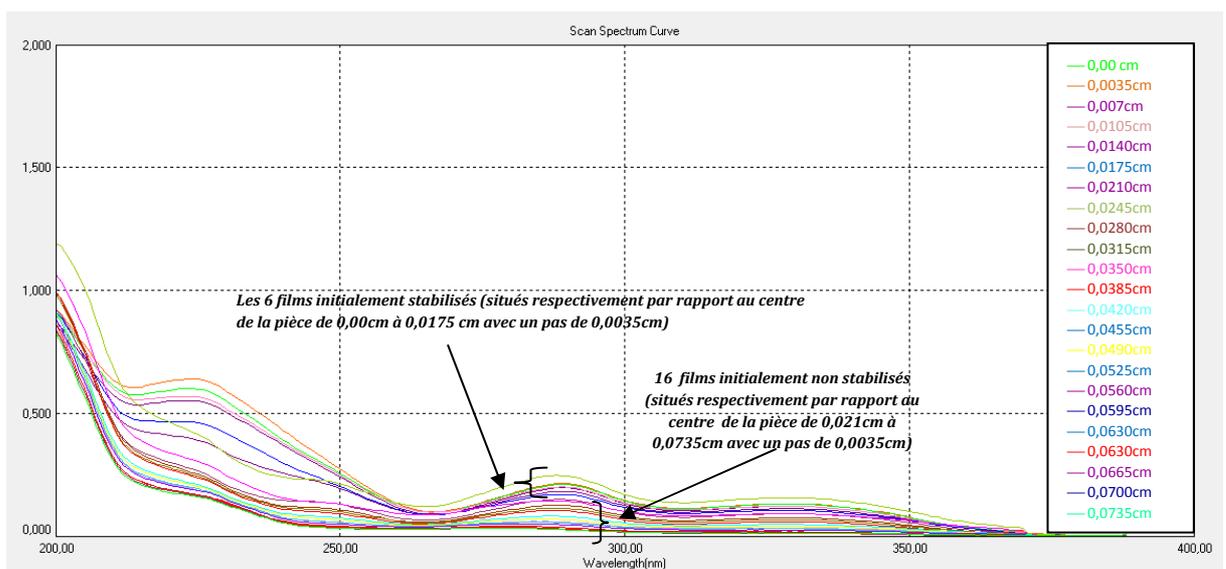
En ce qui est de la migration à 100°C, à partir déjà de la première heure le CHIMASSORB 81 contamine le 13<sup>ème</sup> film initialement non stabilisé distant de 0,063 cm du centre de la pièce. Au bout de 4 heures, celle-ci atteint le 22<sup>ème</sup> film ce trouvant à 0,091 cm du cœur de la pièce.



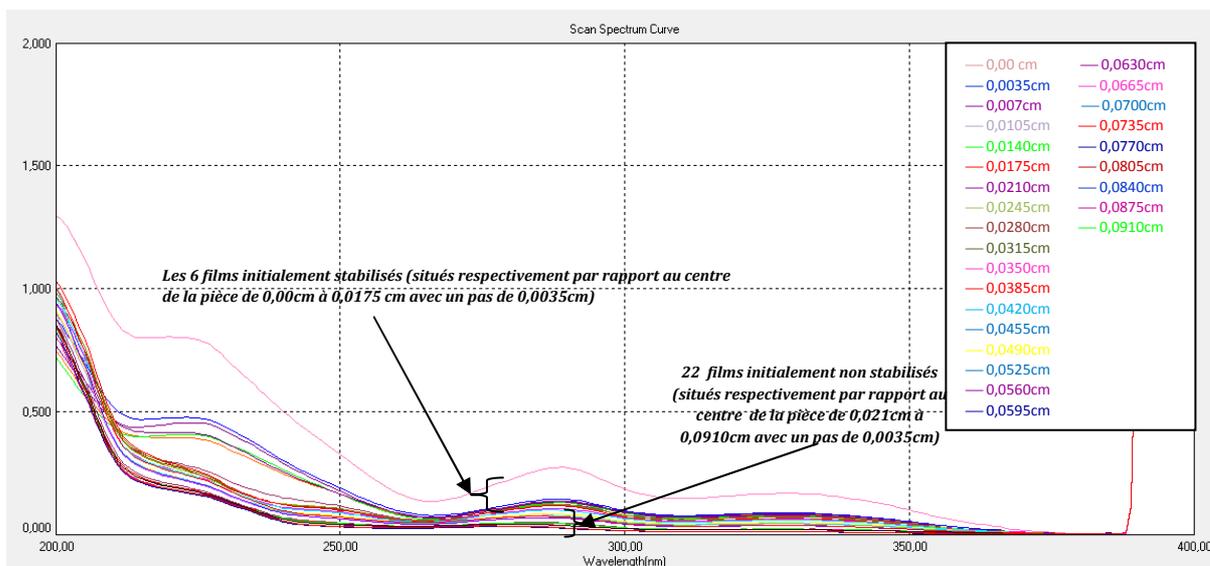
a. avant exposition ( $t=0$ )



b. 100°C après 1 heure



c. 100°C après 2 heures



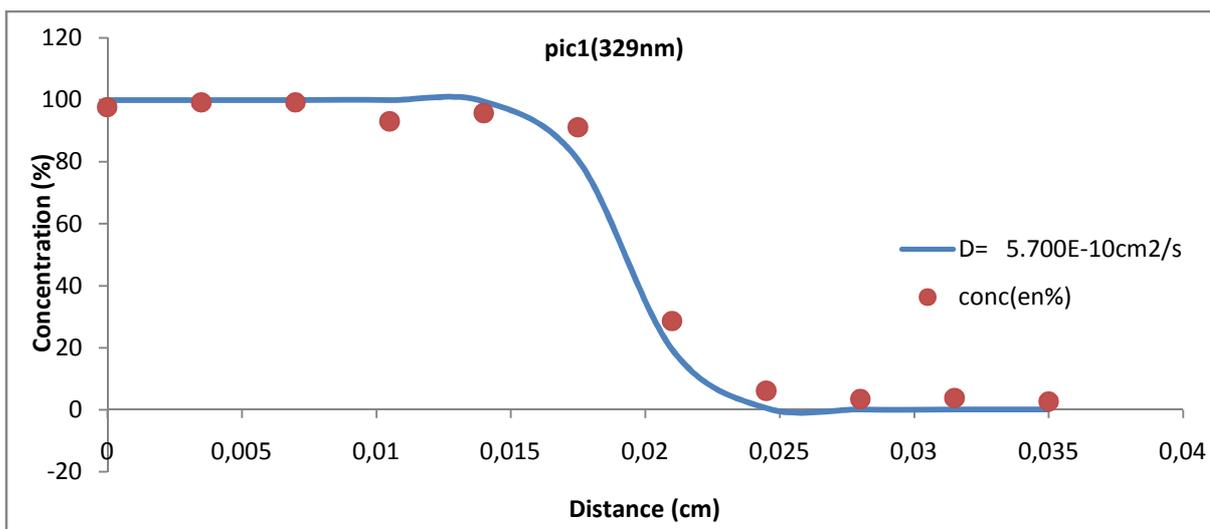
d. 100°C après 4 heures

**Figure 56:** Spectres UV reflétant d'état des films en PPCAST formant un côté de la pièce (plaque) exposé à 100°C pour des temps de 1 heure, 2 heures et 4 heures (les distances de la légende correspondent aux positions des films par rapport au cœur de la pièce dans un seul côté.)

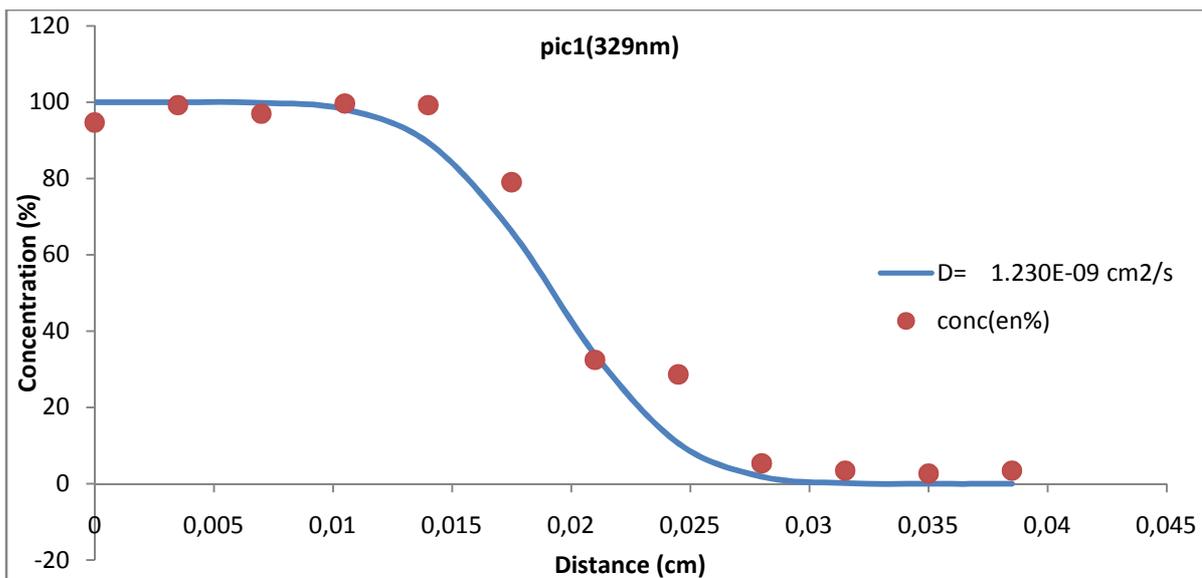
a. avant exposition (t=0), b. à 100°C après 1 heures, c. à 100°C après 2 heures, d. à 100°C après 4 heures

### III.3.5.2.1.3 Modélisation de la migration aux différentes conditions expérimentales

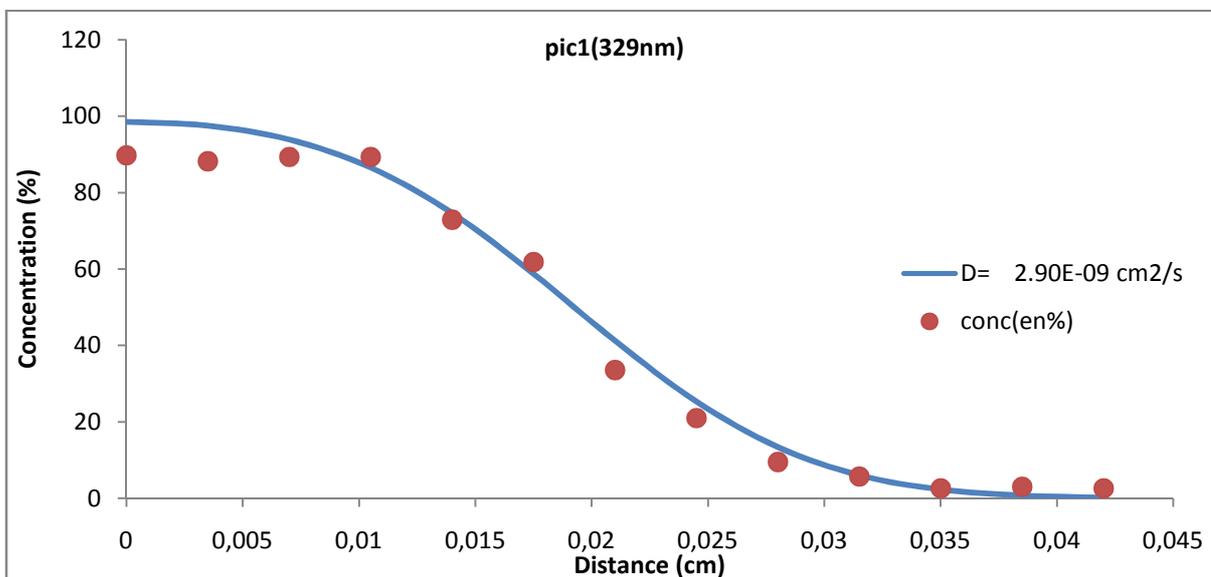
Pour la température de 60°C, la comparaison du modèle diffusionnel aux données expérimentales montre que notre migration suit un profil diffusionnel conforme à la seconde loi de Fick comme le montre clairement la figure 57. et cela pour les trois temps étudiés. La valeur moyenne calculée du coefficient de diffusion  $D_p$  est alors de  $(1,57 \pm 1,20)10^{-9} cm^2/s$



a. Après 1 heure



b. Après 2 heures

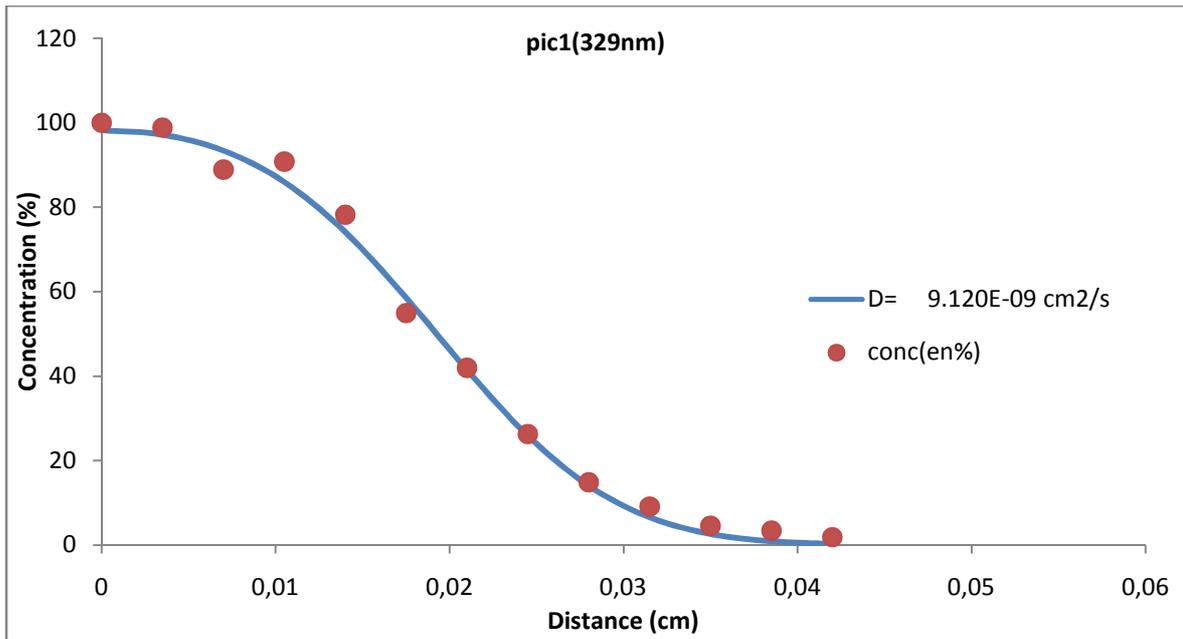


c. Après 4 heures

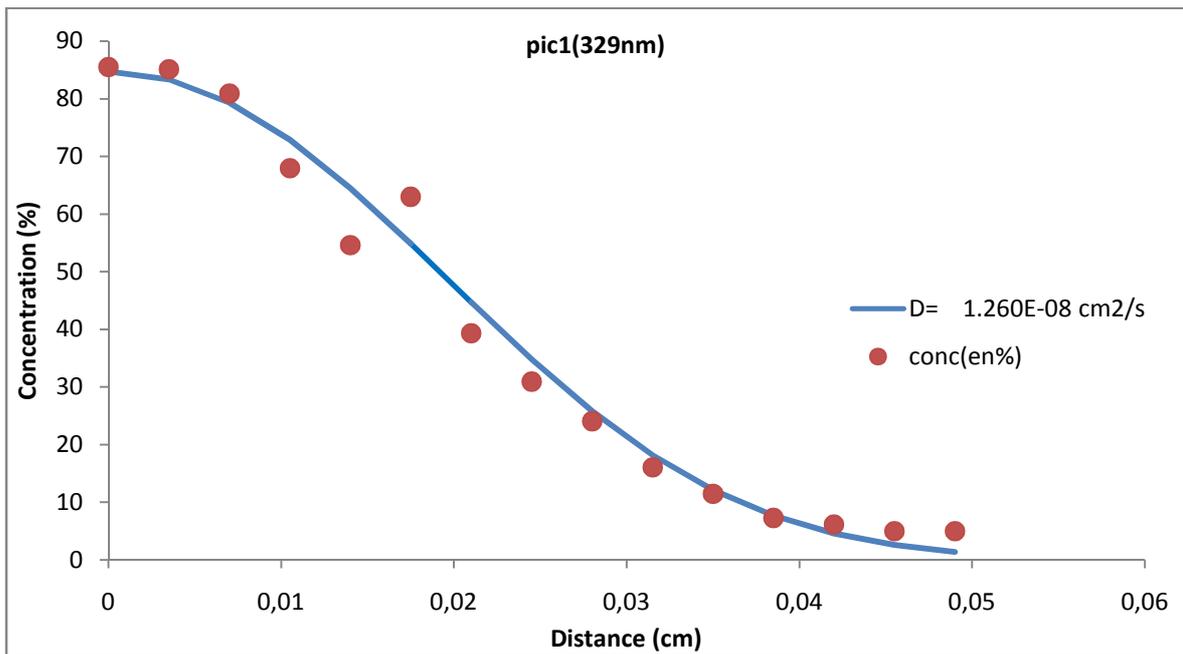
**Figure 57 :** Quantification et modélisation de la migration à  $60^\circ\text{C}$  dans le PPCAST; pic1 (329 nm) a. après 1 heure, b. après 2 heures c. après 4 heures

A la température de  $80^\circ\text{C}$ , le modèle de diffusion est sans aucun doute celui qui gouverne la migration de notre additif dans le PP cast comme le montre la figure 58. La vitesse de diffusion calculée est de  $(1,15 \pm 0,21) \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

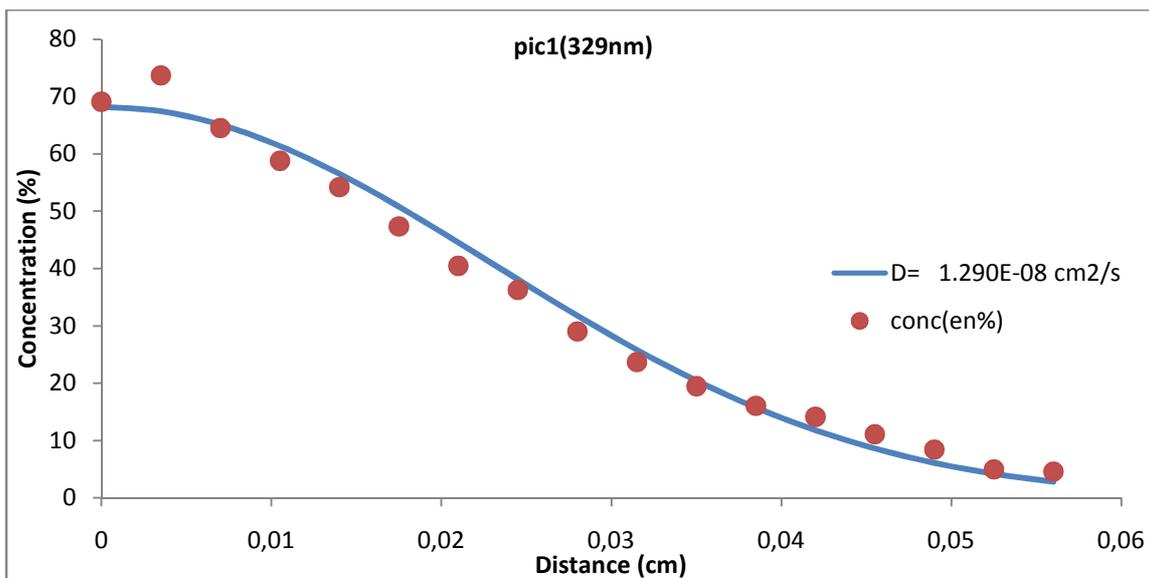
Ces résultats sont en accord avec les observations qualitatives faites ci-dessus. En effet, nous avons obtenu une vitesse de migration à  $80^\circ\text{C}$  ( $D_p = (1,15 \pm 0,21) \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) plus élevée que celle trouvée à  $60^\circ\text{C}$  ( $D_p = (1,57 \pm 1,20) \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) pour les trois temps étudiés.



a. Après 1 heure



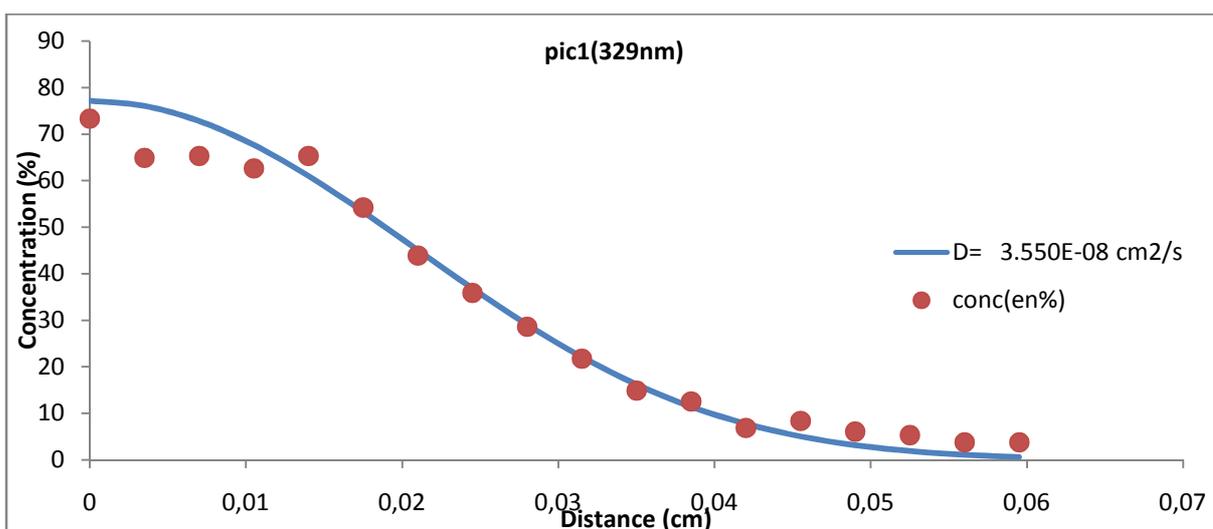
b. Après 2 heures



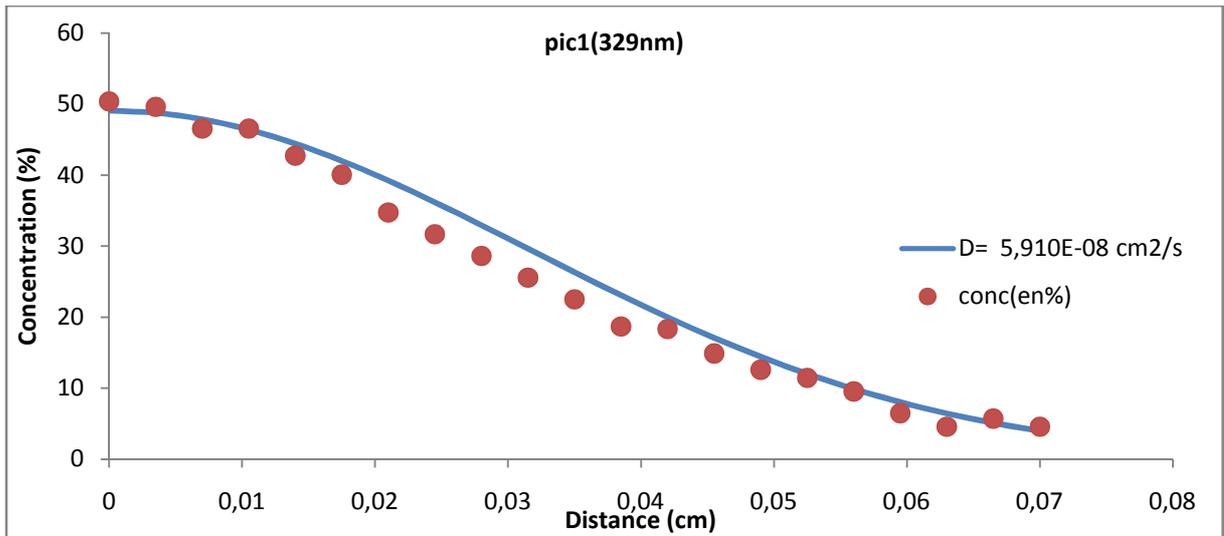
c. Après 4 heures

**Figure 58:** Quantification et modélisation de la migration à 80°C dans le PPCAST; pic1 (329 nm) a. après 1 heure, b. après 2 heures c. après 4 heures

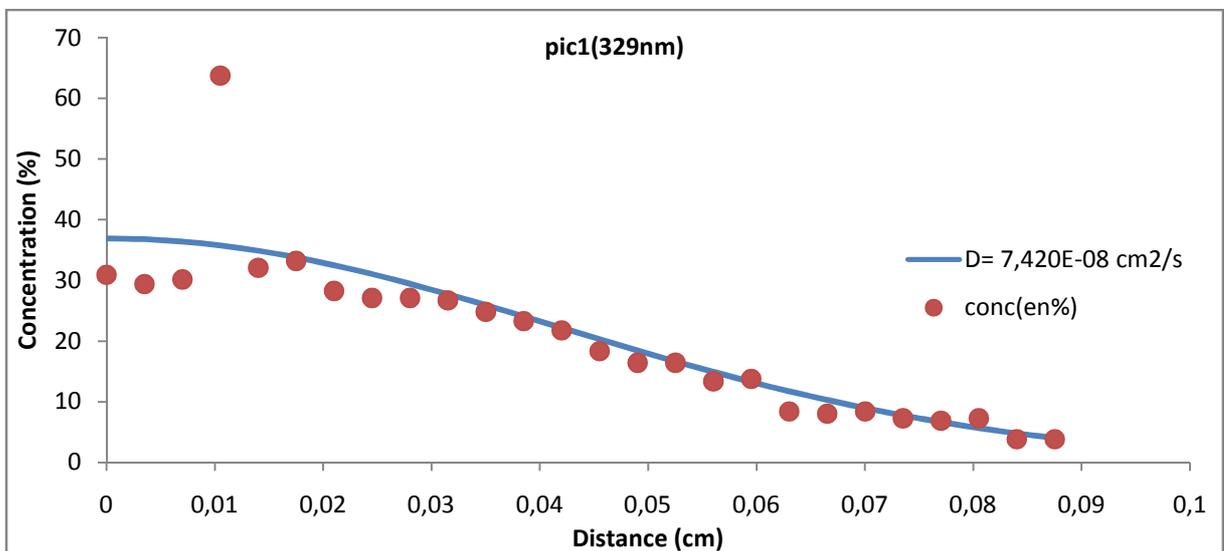
La migration à la température de 100°C est aussi de nature diffusionnelle et conforme à la 2<sup>ème</sup> loi de Fick comme le révèle la (figure 59). Le coefficient de diffusion calculé  $D_p$  est de l'ordre de  $(5,63 \pm 1,95) \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Il est donc plus élevé que ceux calculés à 80°C et 60°C confirmant aussi les constatations qualitatives faites précédemment sur spectres UV traités.



a. Après 1 heure



b. Après 2 heures



c. Après 4 heures

**Figure 59:** Quantification et modélisation de la migration à  $100^\circ\text{C}$  dans le PPCAST; pic1 (329 nm) a. après 1 heure, b. après 2 heures c. après 4 heures

En intégrant les valeurs du coefficient de diffusion trouvées à  $60^\circ\text{C}$ ,  $80^\circ\text{C}$  et  $100^\circ\text{C}$  au modèle type Arrhenius (équation (12)) illustrés dans la figure 60, nous avons déterminé les paramètres cinétiques de la migration :  $E_a = 92,52 \text{ kJ/mol}$  et  $D_0 = 5,35 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

De l'équation type-Arrhenius expérimentale nous nous avons trouvé qu'à  $0^\circ\text{C}$  et à  $23^\circ\text{C}$ , le coefficient de diffusion atteignent respectivement  $1,04 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$  et  $2,48 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$  (tableau9).

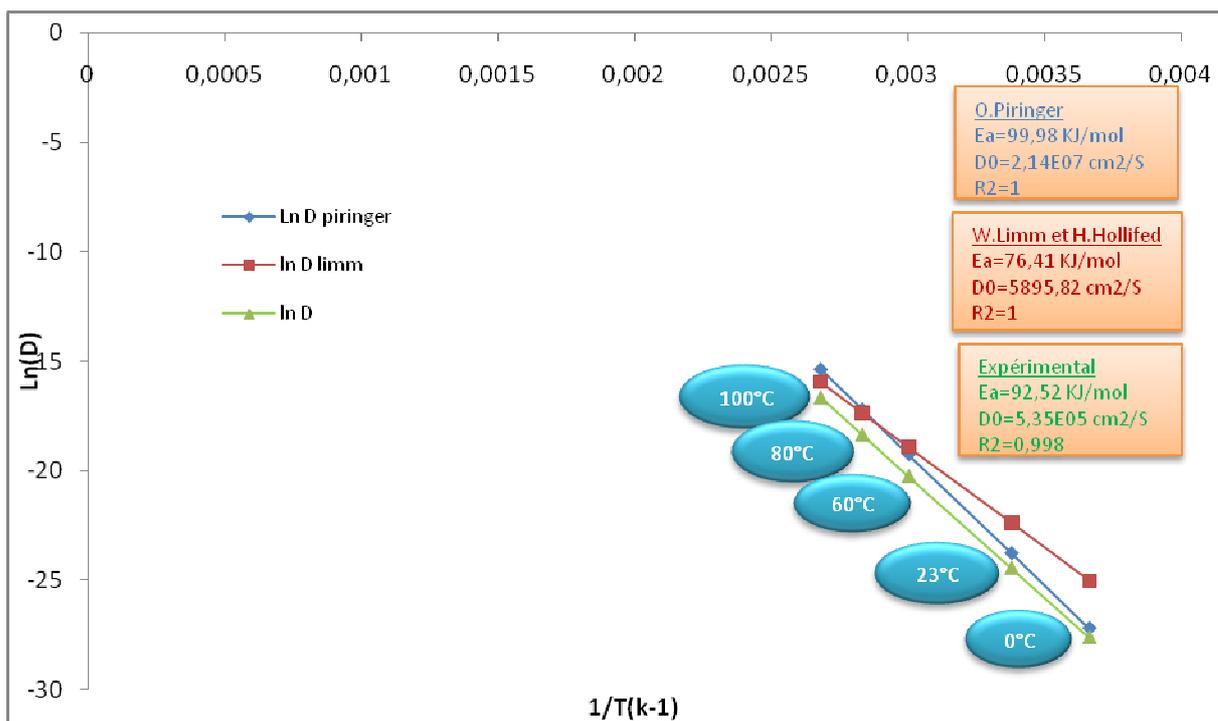


Figure 60: Modèle type Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution du coefficient de diffusion du CHIMASSORB 81 dans le PPCAST.

Tableau 9 : Évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température (PPCAST)

Température (°C)	Coefficient de diffusion pratique (cm <sup>2</sup> /s)	Coefficient de diffusion selon le modèle de piringer (cm <sup>2</sup> /s)	Coefficient de diffusion selon le modèle de Limm (cm <sup>2</sup> /s)	Coefficient de diffusion selon le modèle de (Helmroth (cm <sup>2</sup> /s)
0	1,04.10 <sup>-12</sup> (extrapolé)	1,56.10 <sup>-12</sup>	1,39.10 <sup>-11</sup>	
23	2,48.10 <sup>-11</sup> (extrapolé)	4,80.10 <sup>-11</sup>	1,90.10 <sup>-10</sup>	6,16.10 <sup>-12</sup>
60	(1,57±1,20).10 <sup>-9</sup>	4,39.10 <sup>-09</sup>	6,00.10 <sup>-9</sup>	
80	(1,15±0,21).10 <sup>-8</sup>	3,40.10 <sup>-08</sup>	2,87.10 <sup>-8</sup>	
100	(5,63±1,95).10 <sup>-8</sup>	2,11.10 <sup>-07</sup>	1,16.10 <sup>-7</sup>	

La confrontation de l'équations type Arrhenius expérimentale et celle résultant des modèle de Piringer et de Limm montrent, comme l'illustre la (Figure 60) et le tableau 9, que :

1. L'équation type Arrhenius du modèle de Piringer (figure 60) est non seulement très proche ce celle obtenue expérimentalement mais en plus elle ce trouve au dessus. Les

valeurs calculées par ce modèle seront de ce fait non seulement proches des valeurs réelles particulièrement à basses températures mais en plus ils les surestiment. Ce qui rend ce modèle acceptable par les différentes législations internationales liées à la sécurité des aliments en contact avec la nourriture pour le PP cast.

A titre comparatif, le modèle expérimental nous donne à 0°C un  $D_p=1,04.10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/s contre un  $D_p=1,56.10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/s pour le modèle de Piringer.

La raison permettant la validation du modèle semi-empirique de Piringer se trouve dans le fait que leurs énergies d'activation sont voisines. Elle est de 99,98 KJ/mol pour le modèle de Piringer contre 92,52KJ/mol pour le modèle expérimental.

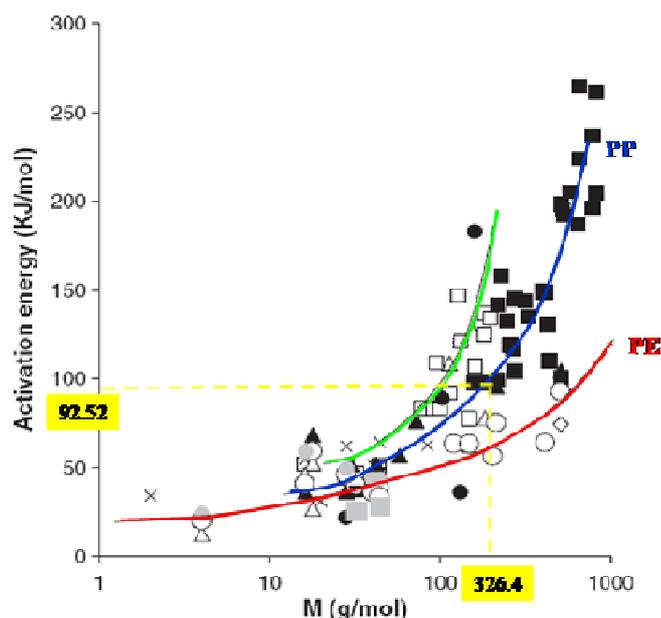
2. L'équation type Arrhénius découlant du modèle Déterministe de Limm (Figure 60) se situe au-dessus du modèle expérimental (surestimant la migration). Elle est aussi proche du modèle expérimental. Cela rend ce modèle acceptable par les différentes législations internationales liées à la sécurité des aliments en contact avec la nourriture particulièrement au-dessus de 60°C.

A titre de comparaison, le modèle expérimental nous donne à 80°C un  $D_p=1,15.10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s contre un  $D_p=2,87.10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s pour le modèle déterministe.

3. la vitesse de migration découlant du modèle isotherme à 23°C de Helmroth se situe à  $6,16.10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/s. Elle est plus basse que la valeur découlant du modèle expérimental ( $D_p=2,48.10^{-11}$  cm<sup>2</sup>/s). Ce modèle est de ce fait rejeté.

A partir de cela, nous conseillons l'usage du modèle de Piringer pour des températures allant jusqu'à 70°C. Au-delà le modèle de Limm nous offre de meilleurs résultats. Cependant, il faut absolument bannir le modèle isotherme de Helmroth.

Comme dans le cas du polyéthylène, la valeur de l'énergie d'activation expérimentale du PP cast obtenue se trouve être aussi en parfaite concordance avec les résultats expérimentaux obtenus par plusieurs auteurs dont les travaux sont synthétisés par P. Dole et coll. [105] illustrés dans la Figure 61). Comme on le constate dans son graphique, la valeur de l'énergie d'activation qu'il a trouvée est bien située au voisinage des 90-100KJ/mol.



**Figure 61** : variation de l'énergie d'activation de PPCAST en fonction de la masse molaire du stabilisant [105].

Les résultats obtenus nous montrent clairement que le CHIMASSORB 81 se déplace dans le film en PP cast suivant une cinétique diffusionnelle (2<sup>nd</sup> loi de Fick) et l'usage du modèle semi-empirique de Piringer à des températures ne dépassant pas les 70°C pour la quantification de la valeur du coefficient de diffusion avec une énergie d'activation avoisinant les 90-100 KJ/mol permet de prédire son comportement de migration.

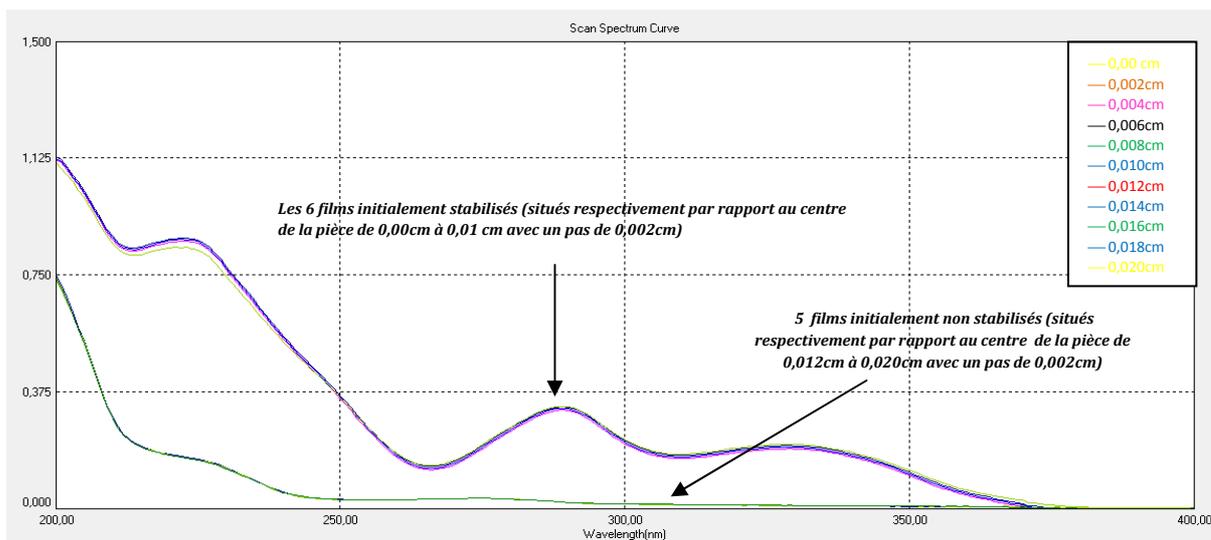
### III.3.5.2.2 Cas du Polypropylène orienté

#### III.3.5.2.2.1 Au temps initial (t=0)

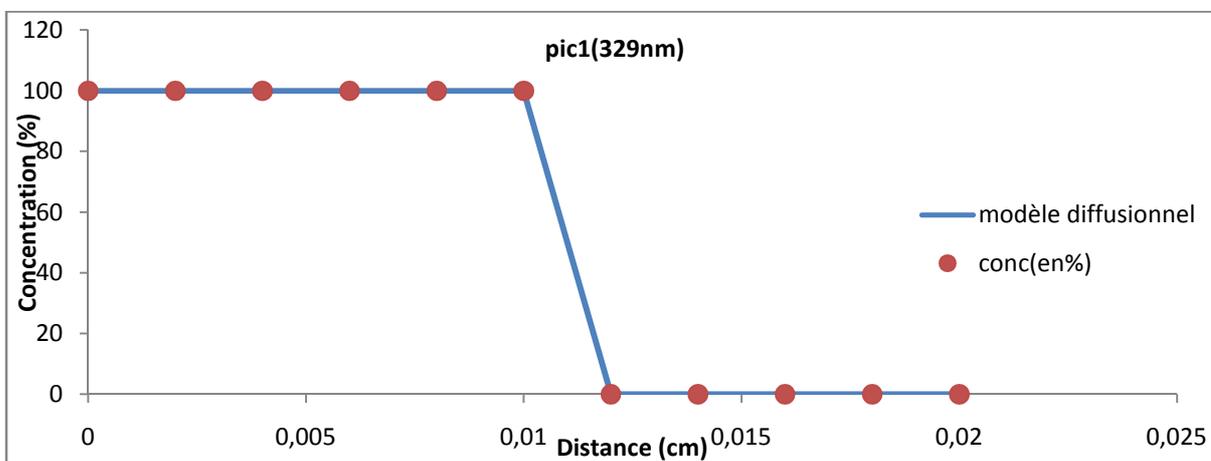
Comme dans les trois cas que nous avons traités, en premier lieu nous allons vérifier l'homogénéité des films que nous avons préparé d'une épaisseur de 20  $\mu\text{m}$ .

La figure 62-a montre qu'effectivement les films non stabilisé au même titre que les films stabilisés à 0,75% sélectionnés présentent l'homogénéité nécessaire pour cette étude.

De plus, les résultats illustrés dans la figure 62-b, confirme du caractère homogène des concentrations à t=0 offrant dans ce cas un coefficient de diffusion  $D_p$  initial nul.



a. spectres UV à  $t = 0h$



b. profil de diffusion du pic1 (329 nm)

**Figure 62 :** Etat des films avant la migration (à  $t = 0h$ ) à différentes températures (60, 80, 100°C) dans le cas du PPO; (les distances de la légende correspondent aux positions des films par rapport au cœur de la pièce dans un seul côté.) a. spectres UV, b. profil de diffusion du pic1 (329 nm)

### III.3.5.2.2 Etude qualitative de la migration aux différentes conditions expérimentales

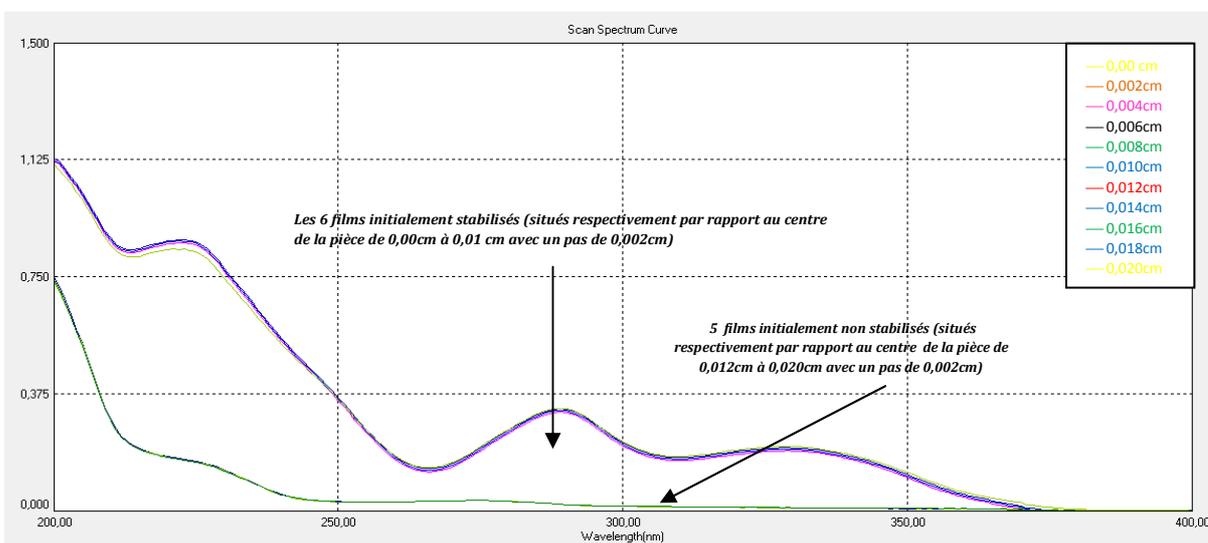
Les résultats de la migration de films de 20  $\mu\text{m}$  du polypropylène orienté après 4 heures à 60°C, 80°C et 100°C sont illustrés dans la Figures 63. L'étude qualitative de ces spectres UV nous montre clairement, comme dans les trois précédents polymères, que la migration est très sensible à l'élévation de la température.

Nous constatons aisément, en effet, qu'à 100°C la hauteur des bandes caractéristiques de notre additif dans le PPO particulièrement celles localisées à 329 nm et 288 nm diminuent plus rapidement comparativement à 80°C et à 60°C. Aussi, l'augmentation de la concentration de notre stabilisant dans les films initialement non stabilisés est plus importante à 100°C. De

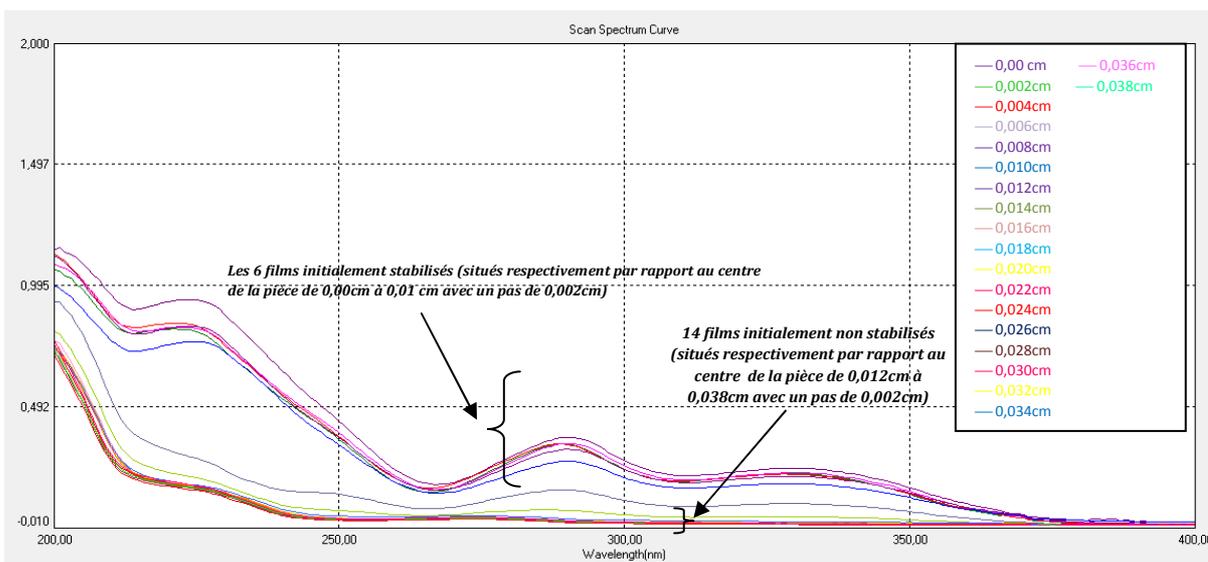
plus, le nombre de films atteints par le CHIMASSORB 81 à cette température est plus grand en comparaison à 80°C et 60°C.

En effet, à titre d'exemple, le CHIMASSORB 81 stabilise à 100°C le 21<sup>ème</sup> film initialement non stabilisé distant du centre de la pièce de 0,052cm alors qu'à 60°C il n'atteint que le 14<sup>ème</sup> film ce trouvant à seulement 0,038 cm du centre de la plaque.

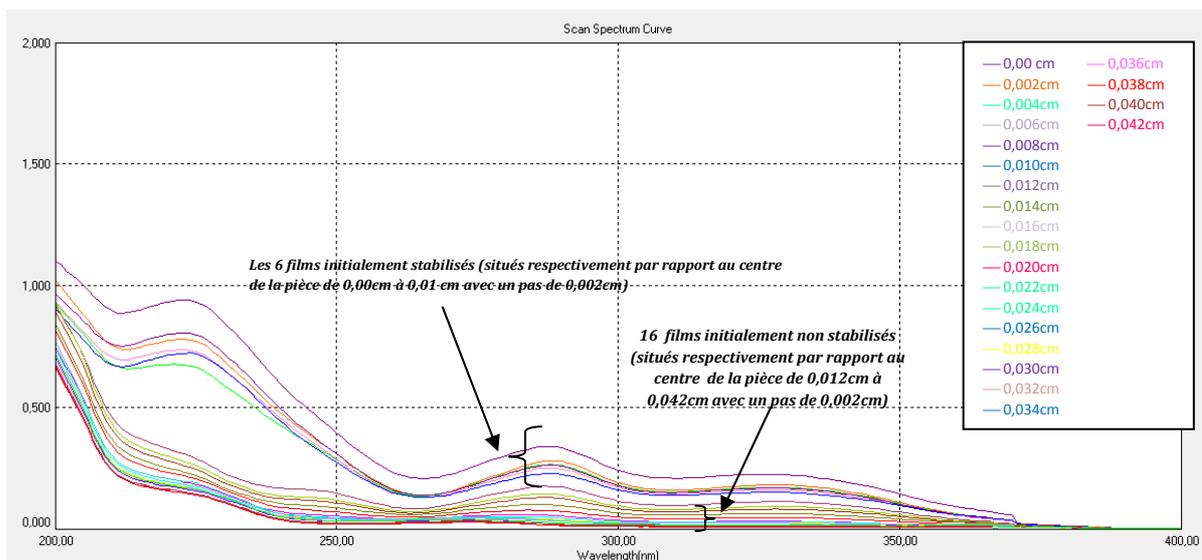
De ce fait, la température est un facteur primordial dans la migration de notre additif dans le PP orienté. Ces résultats trouvent sans aucun doute leur explication en ce référant à la théorie de volume libre pour laquelle l'agitation thermique engendre une augmentation des espaces entre les chaînes macromoléculaires voisines amplifiant de facto le déplacement de l'additif au sein de la matrice polymère.



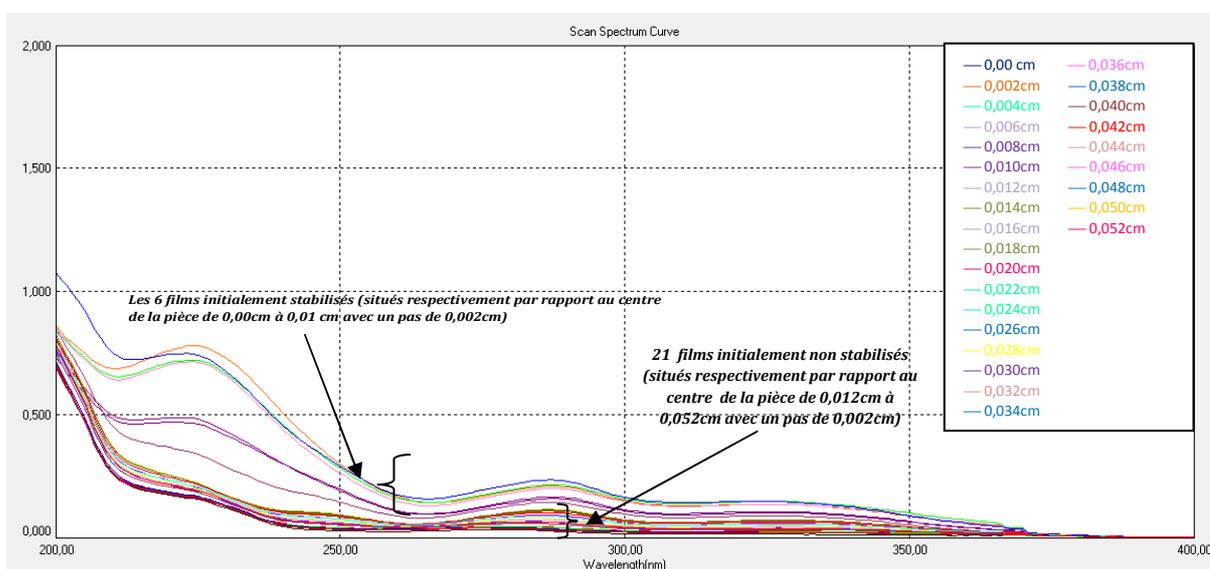
a. avant exposition (t=0)



b. 60°C après 4 heures



c. 80°C après 4 heures



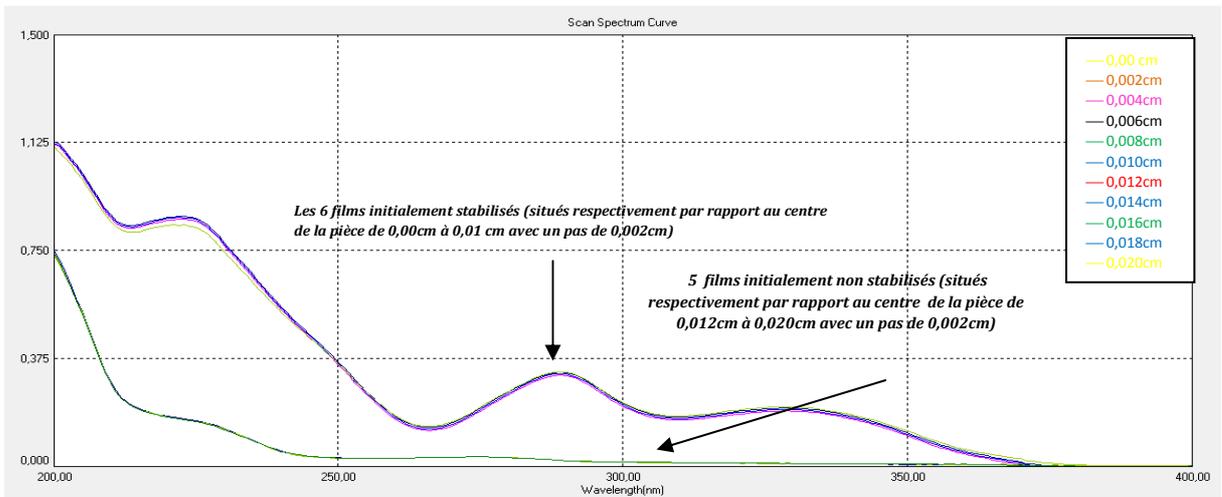
d. 100°C après 4 heures

**Figure 63:** Spectres UV reflétant d'état des films en PPO formant un côté de la pièce (plaque) après 4 heures d'exposition à différentes températures (60, 80, 100°C) dans le cas du PPO; (les distances de la légende correspondent aux positions des films par rapport au cœur de la pièce dans un seul côté.)  
 a. avant exposition ( $t=0$ ), b. à 60°C après 4 heures, c. à 80°C après 4 heures, d. à 100°C après 4 heures

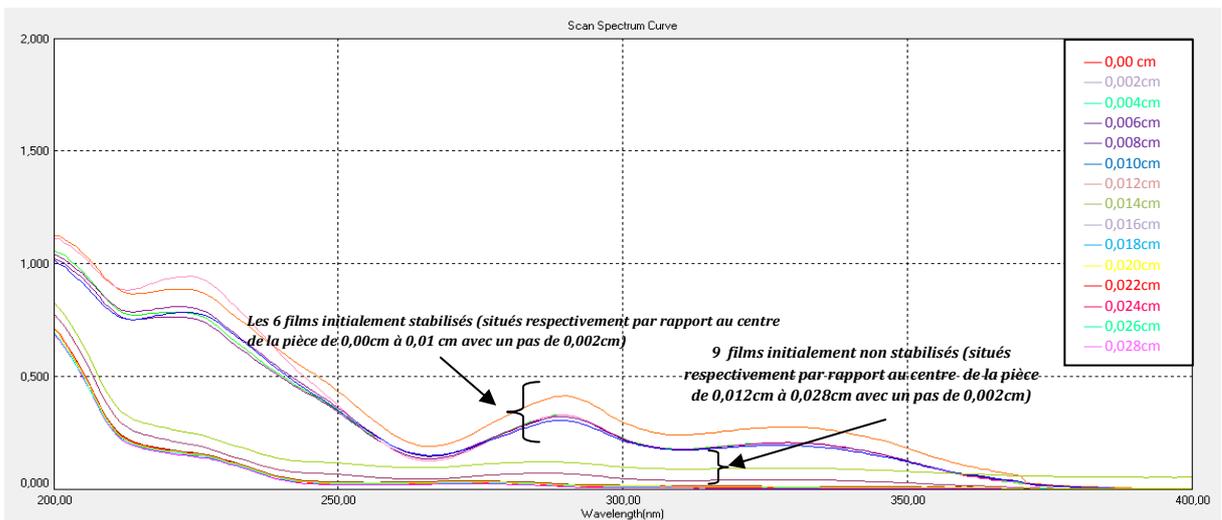
L'effet du temps de migration est aussi étudié dans le cas de PPO. Une observation qualitative par UV (figures 64 à 66) de l'état des films constituant nos différentes plaques à trois différents temps d'exposition révèlent que de temps d'exposition a eu aussi un impact certain sur la migration.

En effet, à 60°C, la migration est arrivée au 9<sup>ème</sup> film initialement non stabilisé se trouvant à 0,034 cm du centre de la pièce durant la première heure d'exposition. Au bout de 4

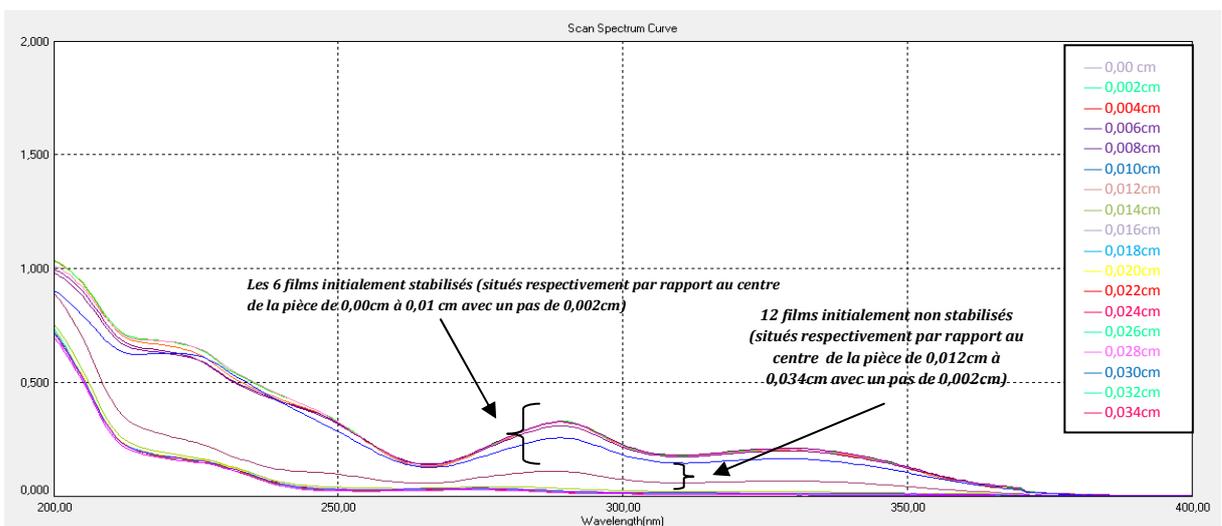
heures celle-ci atteint le 14<sup>ème</sup> film se situant à une distance de 0,028 cm du centre de la plaque.



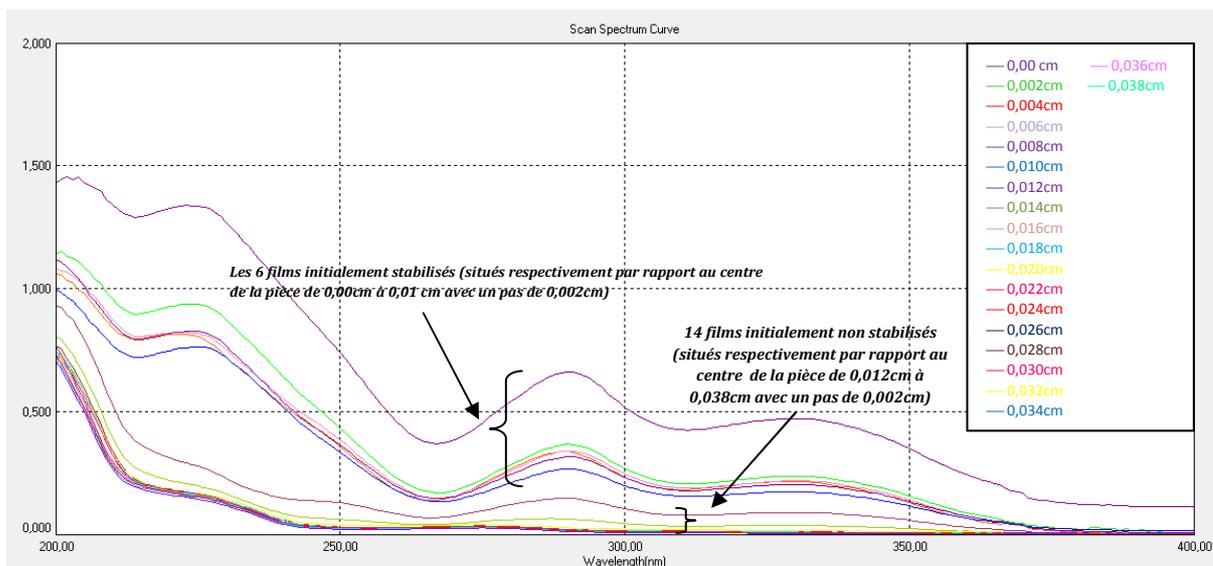
a. avant exposition ( $t=0$ )



b. 60°C après 1 heure



c. 60°C après 2 heures

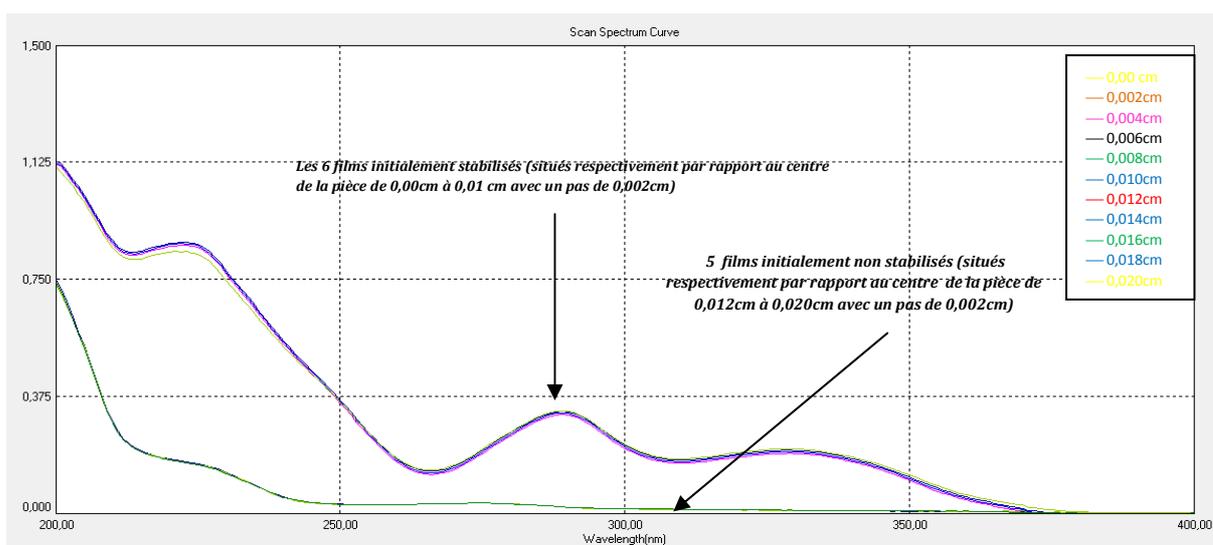


d. 60°C après 4 heures

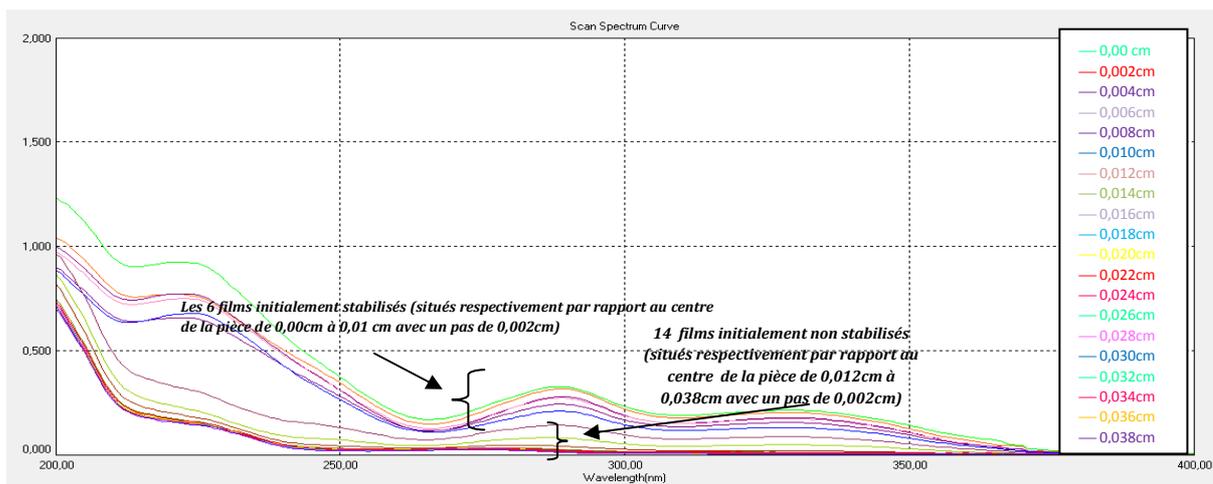
**Figure 64:** Spectres UV reflétant d'état des films en PPO formant un côté de la pièce (plaque) exposé à 60°C pour des temps de 1 heure, 2 heures et 4 heures (les distances de la légende correspondent aux positions des films par rapport au cœur de la pièce dans un seul côté.)

a. avant exposition (t=0), b. à 60°C après 1 heures, c. à 60°C après 2 heures, d. à 60°C après 4 heures

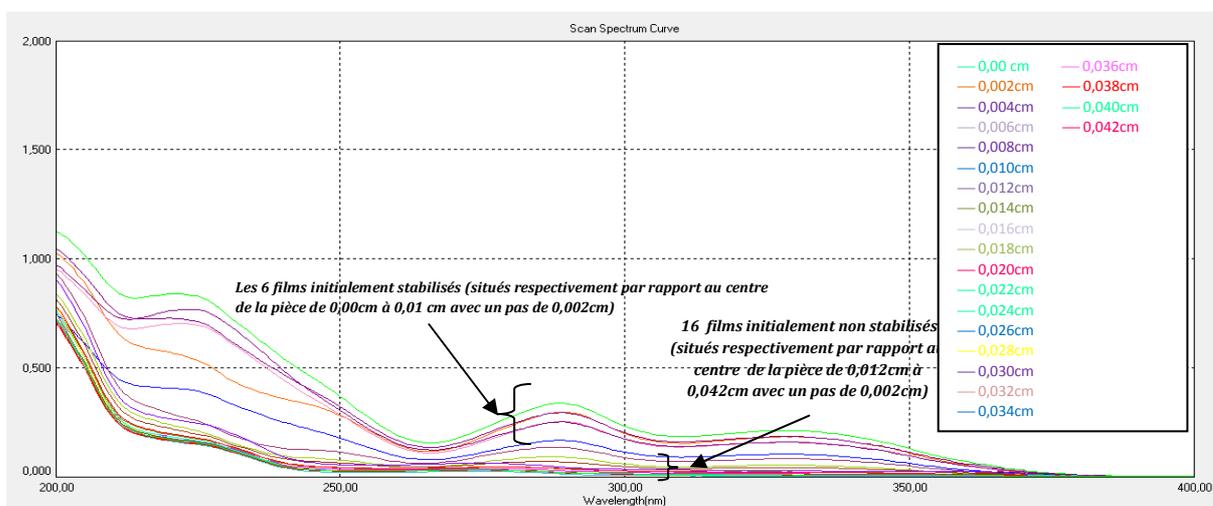
A 80°C, la migration a atteint le 14<sup>ème</sup> film initialement non stabilisé se situant à 0,038 cm du centre de la pièce pendant la première heure d'exposition. Après 4 heures, celle-ci contamine le 16<sup>ème</sup> film se situant à une distance de 0,042 cm du cœur de la pièce avec aussi une quantité migrante de CHIMASSORB 81 beaucoup plus importante que celle enregistrée après 1heure et 2 heures.



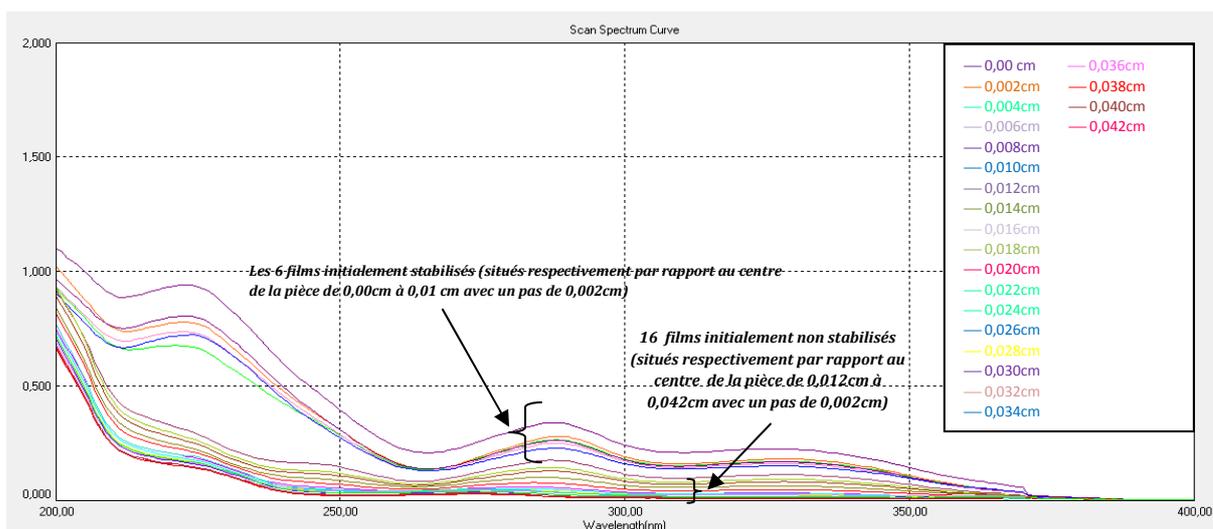
a. avant exposition (t=0)



b. 80°C après 1 heure



c. 80°C après 2 heures

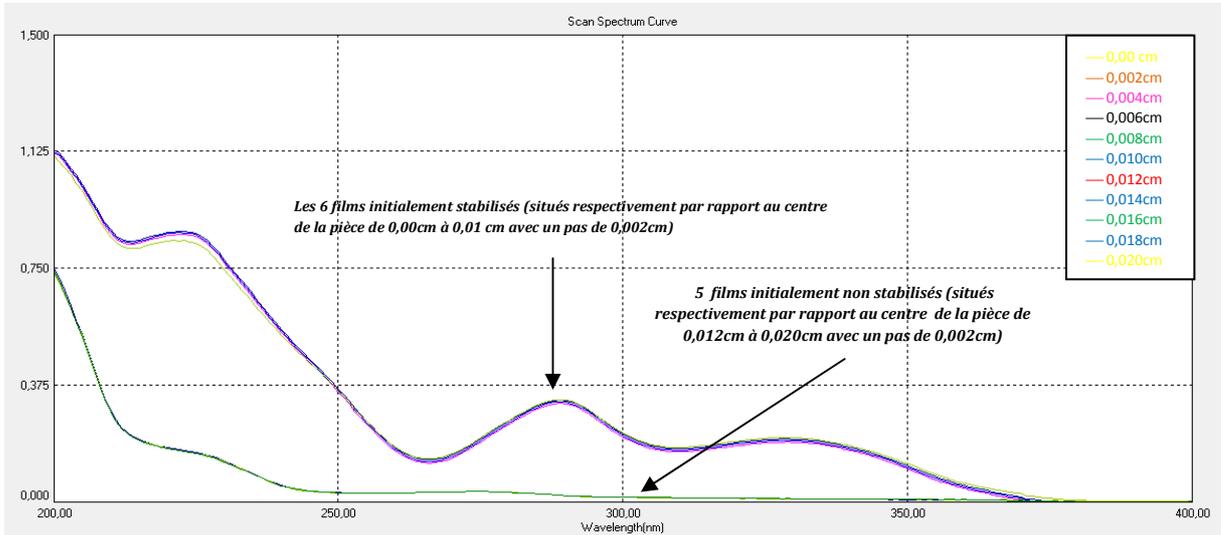


d. 80°C après 4 heures

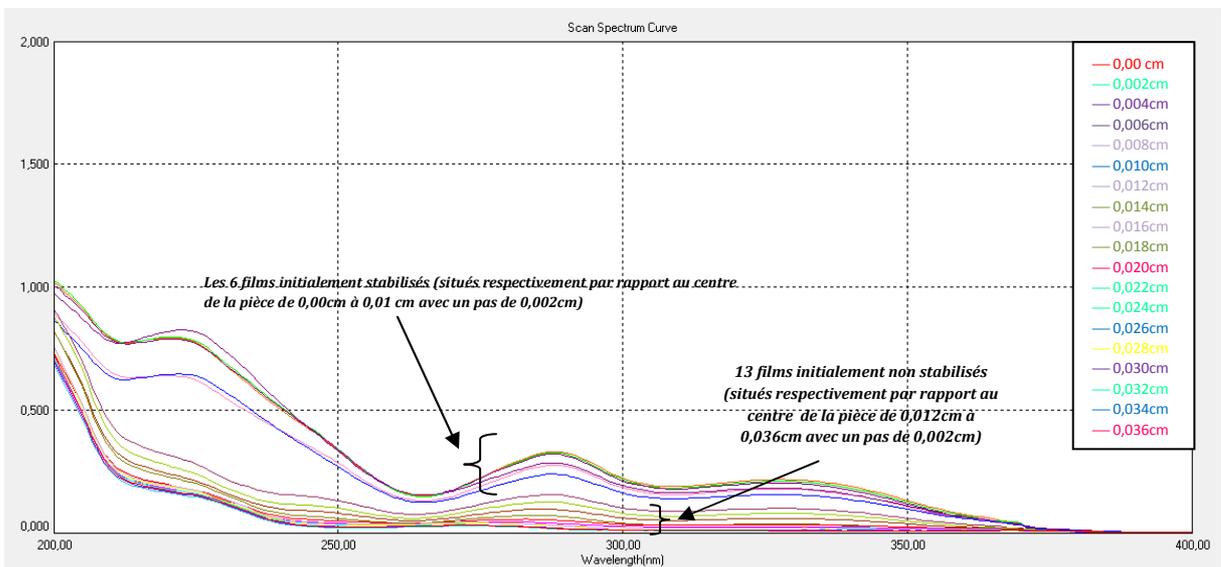
**Figure 65:** Spectres UV reflétant d'état des films en PPO formant un côté de la pièce (plaque) exposé à 80°C pour des temps de 1 heure, 2 heures et 4 heures (les distances de la légende correspondent aux positions des films par rapport au cœur de la pièce dans un seul côté.)

a. avant exposition ( $t=0$ ), b. à 80°C après 1 heures, c. à 80°C après 2 heures, d. à 80°C après 4 heures

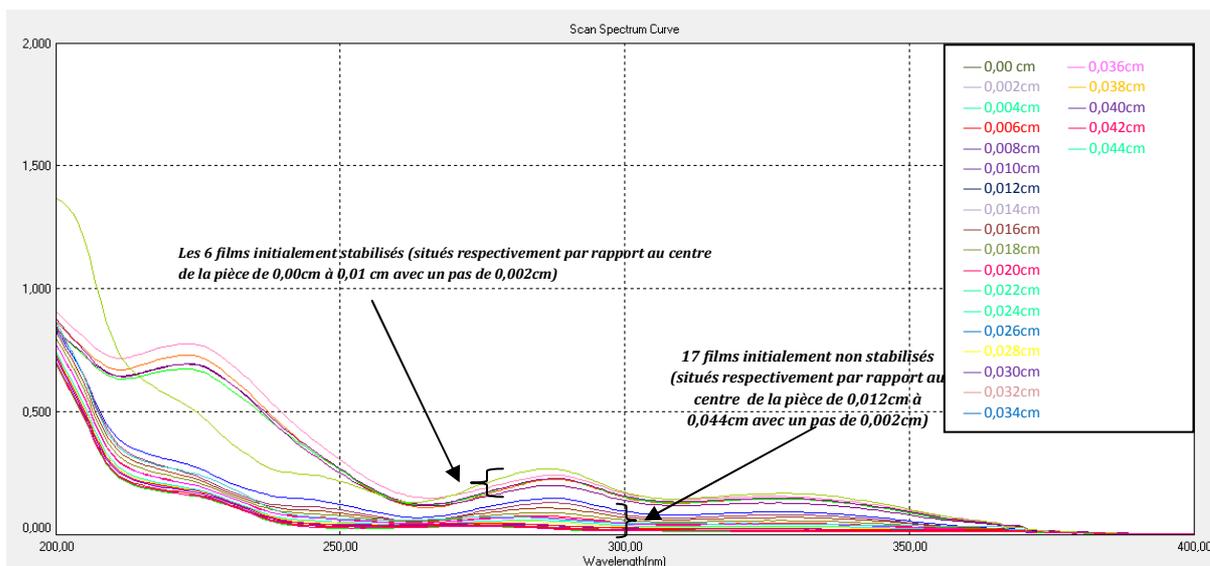
A la température de 100°C, la migration est foudroyante. Dès la première heure, le CHIMASSORB 81 stabilise le 13<sup>ème</sup> film initialement non stabilisé distant de 0,036 cm du centre de la plaque. Au bout de 4 heures, notre stabilisant arrive au 21<sup>ème</sup> film éloigné de 0,052 cm du cœur de la plaque constituée.



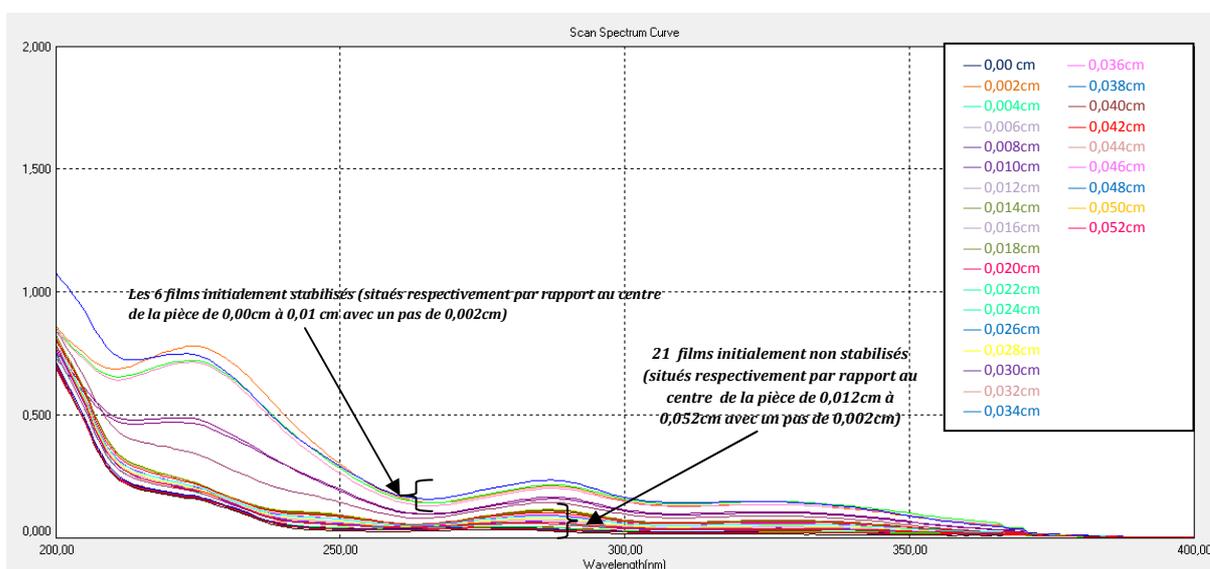
a. avant exposition ( $t=0$ )



b. 100°C après 1 heure



c. 100°C après 2 heures

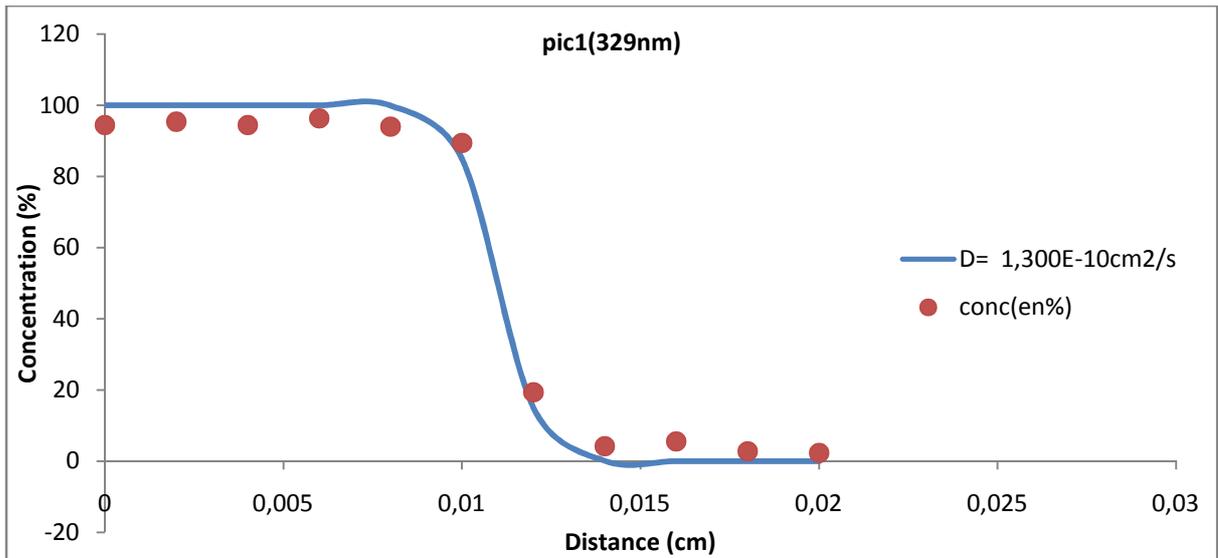


d. 100°C après 4 heures

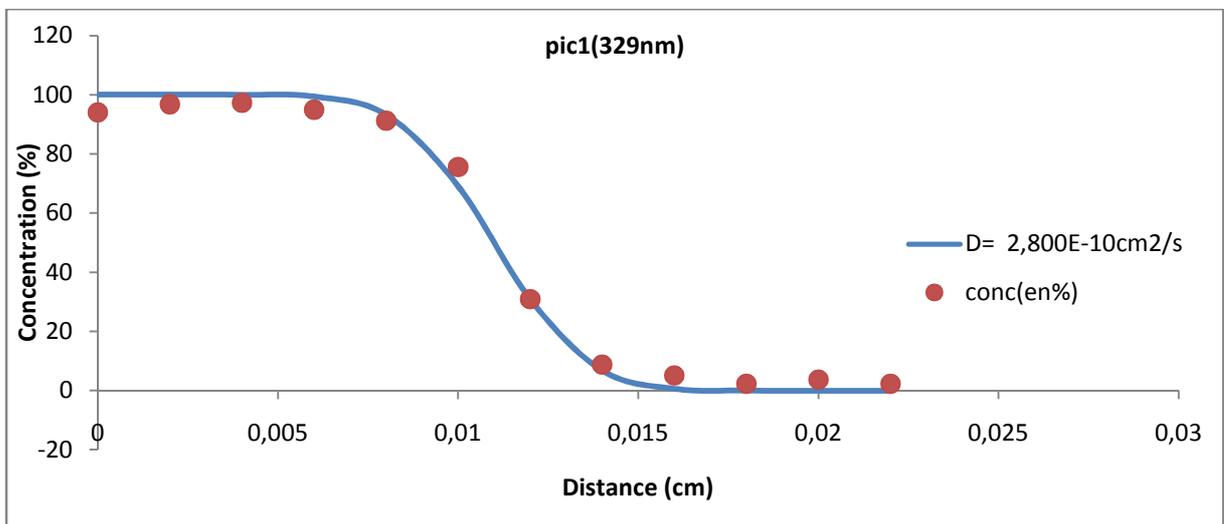
**Figure 66:** Spectres UV reflétant d'état des films en PPO formant un côté de la pièce (plaque) exposé à 100°C pour des temps de 1 heure, 2 heures et 4 heures (les distances de la légende correspondent aux positions des films par rapport au cœur de la pièce dans un seul côté.)  
 a. avant exposition ( $t=0$ ), b. à 100°C après 1 heures, c. à 100°C après 2 heures, d. à 100°C après 4 heures

### III.3.5.2.2.3 Modélisation de la migration aux différentes conditions expérimentales

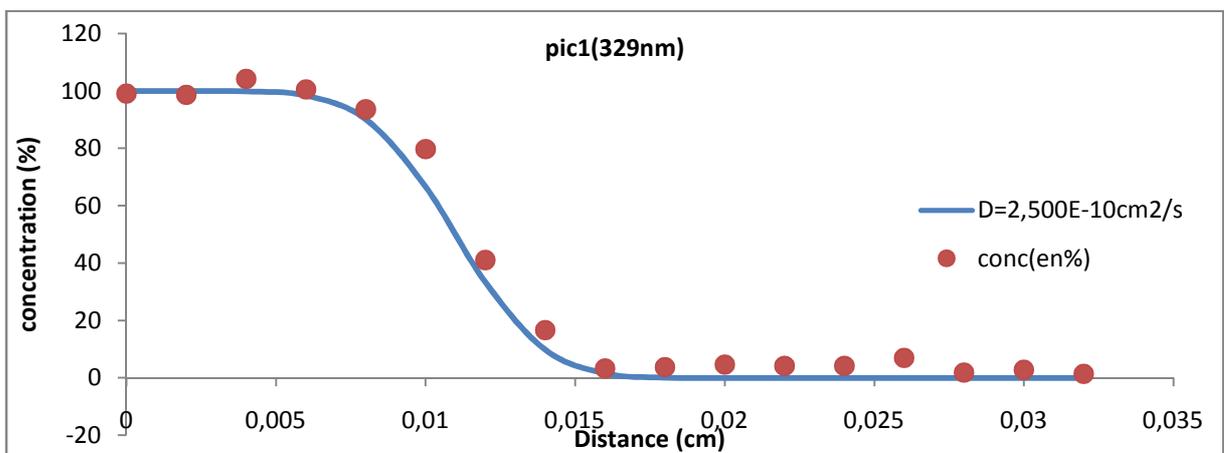
A 60°C, la confrontation du modèle diffusionnel aux données expérimentales pour les trois temps étudiés révèle nettement (figure 67) que notre migration suit un profil diffusionnel conforme à la seconde loi de Fick. La valeur moyenne calculée du coefficient de diffusion  $D_p$  est alors de  $(2,20 \pm 0,79) 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$



a. Après 1 heure



b. Après 2 heures

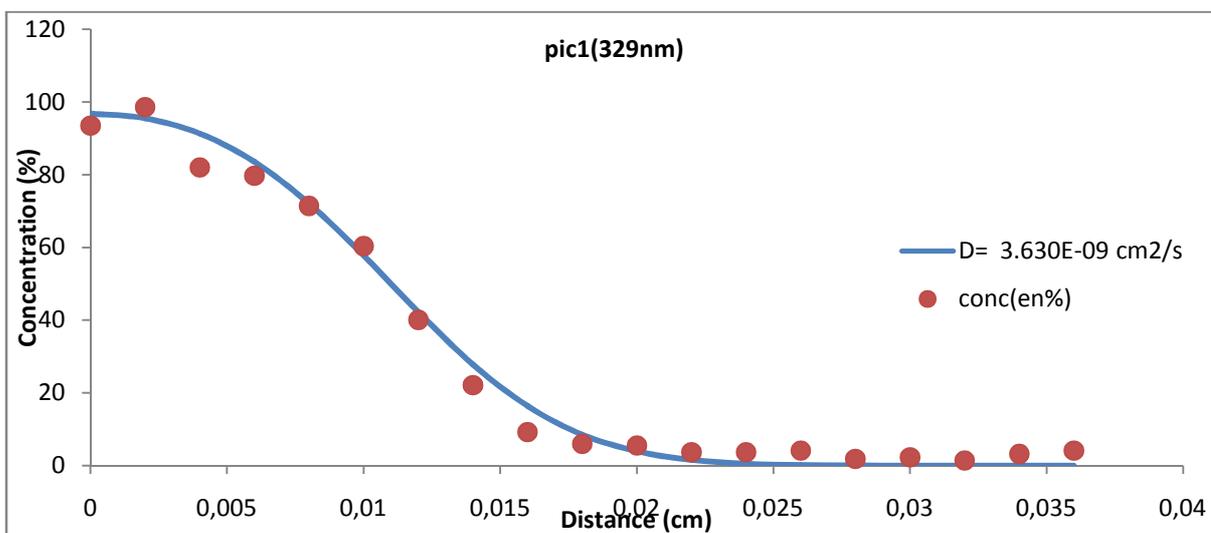


c. Après 4 heures

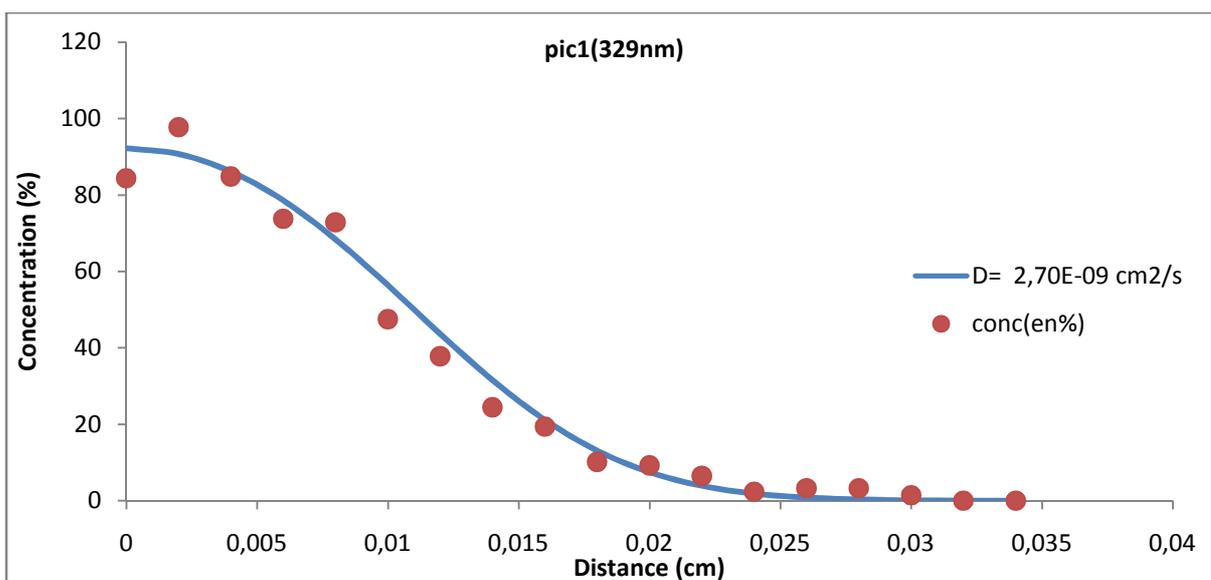
**Figure 67:** Quantification et modélisation de la migration à 60°C dans le PPO; pic1 (329 nm) a. après 1 heure, b. après 2 heures c. après 4 heures

A 80°C, le modèle de diffusion est aussi incontestablement celui qui gouverne la migration de notre additif dans le PP orienté comme cela est illustré clairement dans la figure 68. La vitesse de diffusion calculée est alors de  $(2,92 \pm 0,62) \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

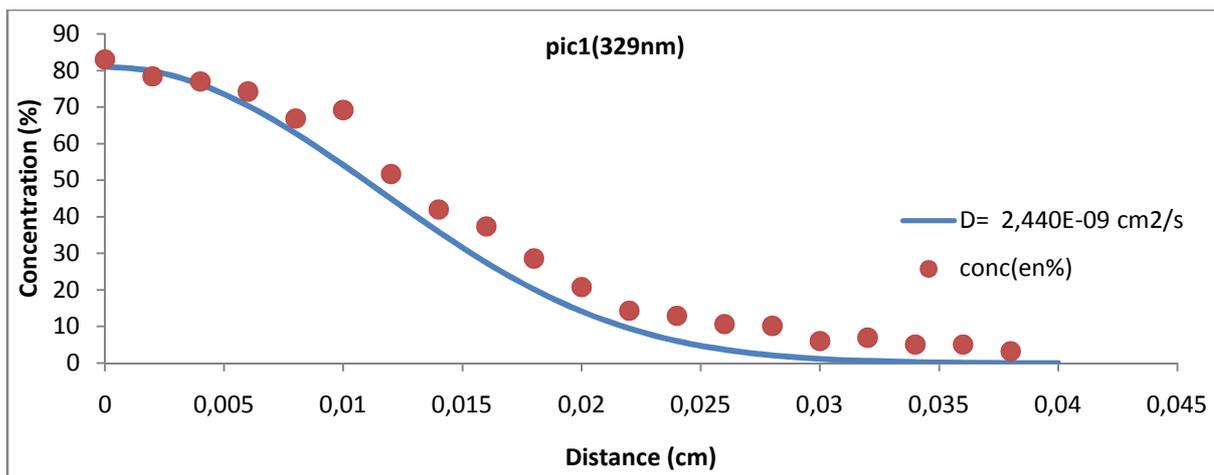
Ces résultats sont en aussi en accord avec les observations qualitatives réalisées ci-dessus. En effet, nous avons trouvé qu'à 80°C le coefficient de diffusion ( $D_p = (2,92 \pm 0,62) \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) est plus important que celui calculé à 60°C ( $D_p = (2,20 \pm 0,79) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) pour les trois temps étudiés.



a. Après 1 heure



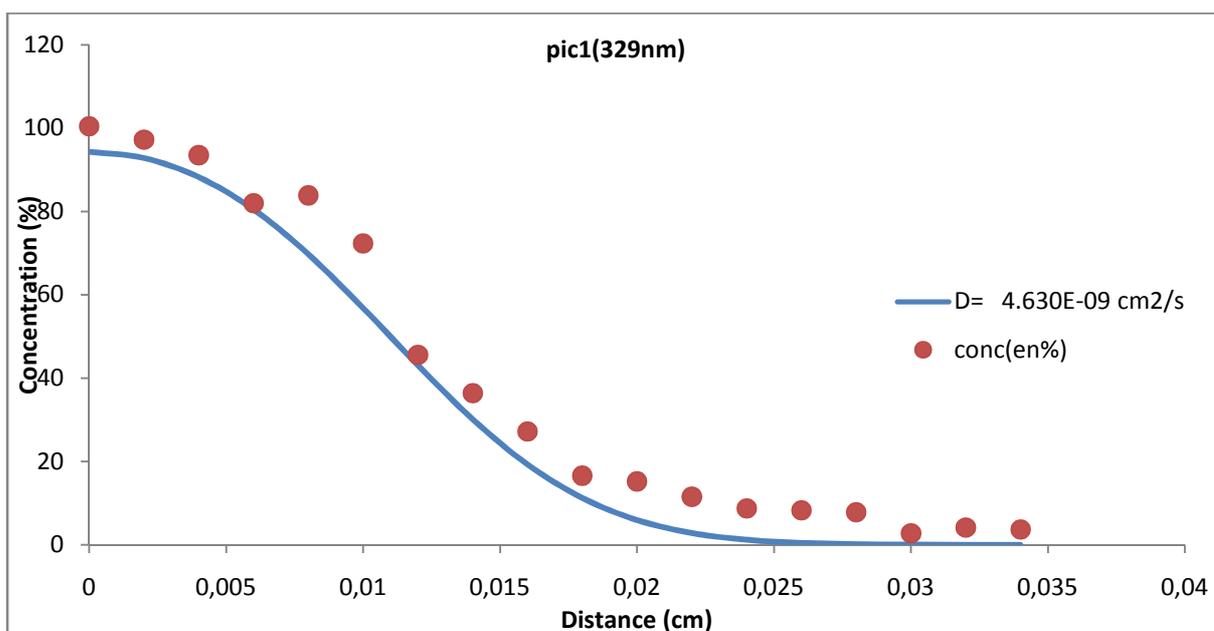
b. Après 2 heures



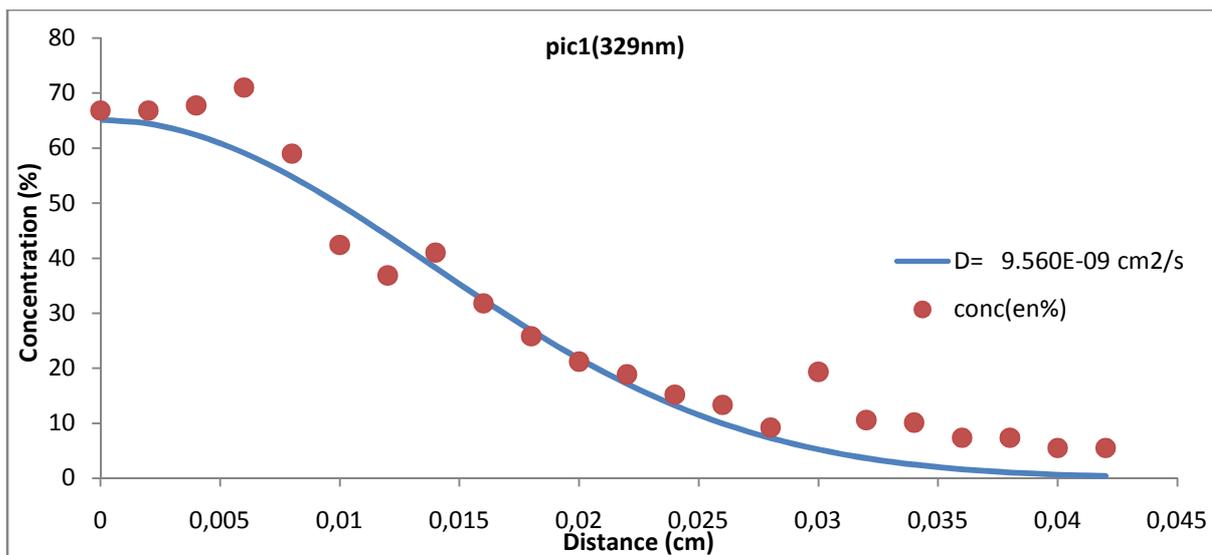
c. Après 4 heures

**Figure 68:** Quantification et modélisation de la migration à  $80^\circ\text{C}$  dans le PPO; pic1 (329 nm) a. après 1 heure, b. après 2 heures c. après 4 heures

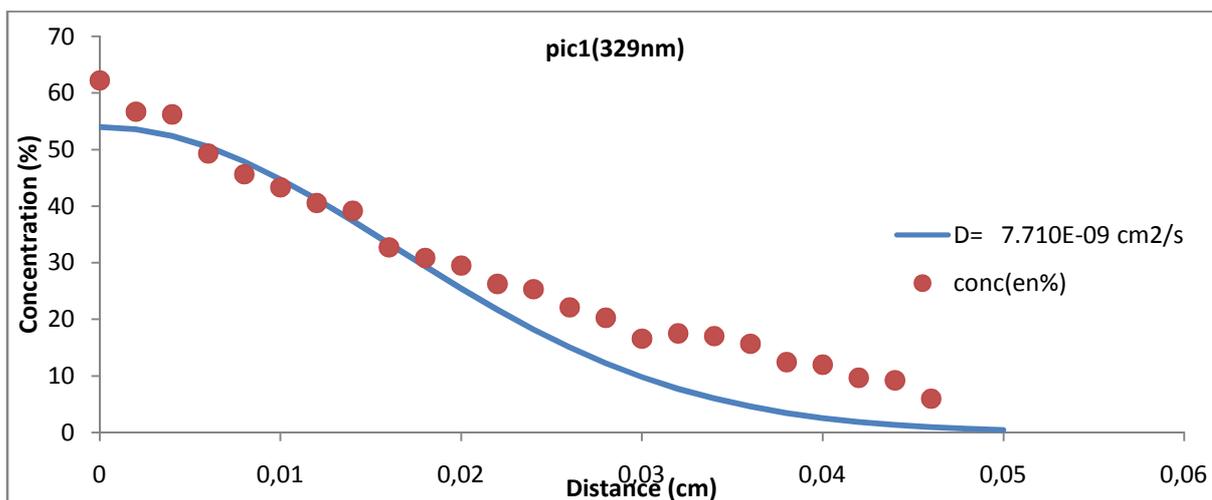
La migration à  $100^\circ\text{C}$  est sans aucun doute de nature diffusionnelle et conforme à la 2<sup>nd</sup> loi de Fick comme l'illustre clairement la (figure 69). Le coefficient de diffusion calculé  $D_p$  est de  $(7,30 \pm 2,49) \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Cette vitesse de migration, en conformité avec l'étude qualitative réalisée ci-dessus en UV, est donc incontestablement plus importante que celles calculés à  $80^\circ\text{C}$  et  $60^\circ\text{C}$  à savoir ( $D_p = (2,92 \pm 0,62) \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) à  $80^\circ\text{C}$  et ( $D_p = (2,20 \pm 0,79) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) à  $60^\circ\text{C}$  pour les trois temps étudiés.



a. Après 1 heure



b. Après 2 heures



c. Après 4 heures

**Figure 69:** Quantification et modélisation de la migration à 100°C dans le PPO; pic1 (329 nm) a. après 1 heure, b. après 2 heures c. après 4 heures

Les paramètres cinétiques de l'équation type-Arrhenius expérimentale (figure 70) sont :  $E_a = 91,08 \text{ kJ/mol}$  et  $D_0 = 5,42 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

L'intégration de ces deux paramètres cinétiques à l'équation type Arrhénius expérimentale nous a permis de calculer les valeurs du coefficient de diffusion à 0°C et à 23°C qui sont respectivement de  $1,98 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$  et  $4,48 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$  (tableau 10)

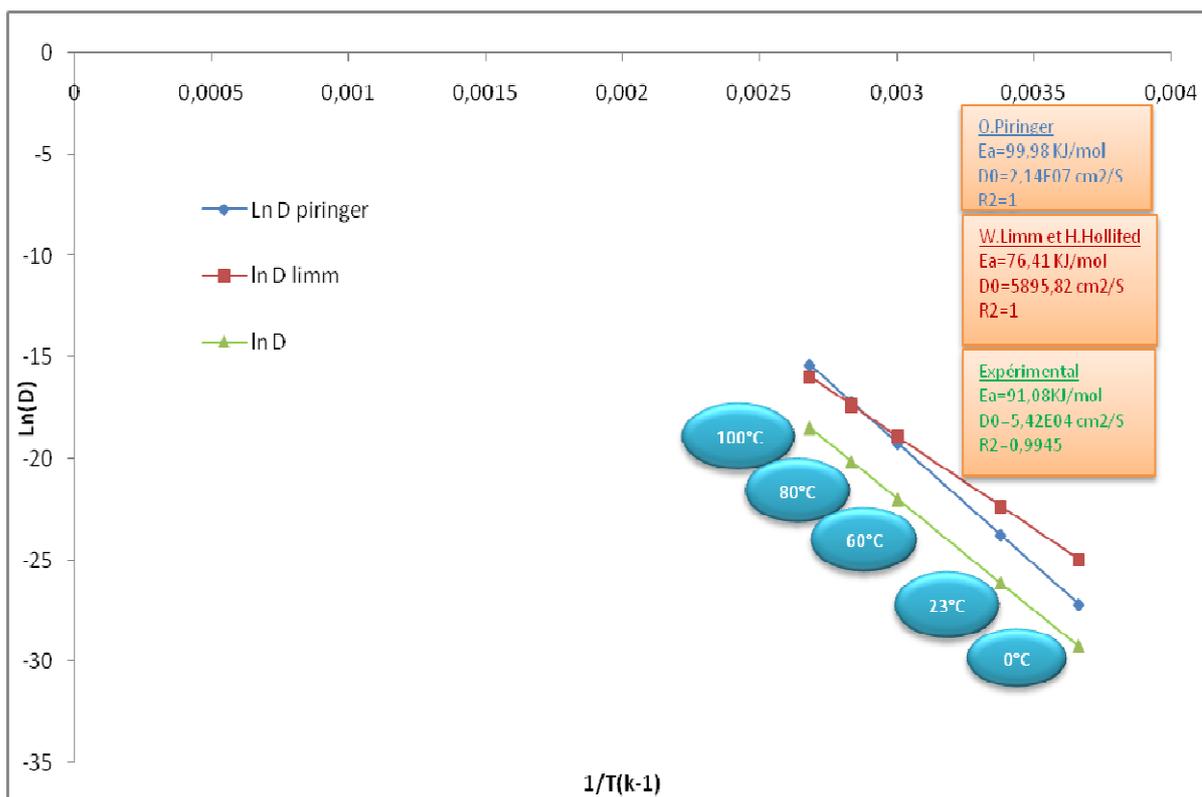


Figure 70: Modèle type Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution du coefficient de diffusion du CHIMASSORB 81 dans le PPO.

Tableau 10 : Évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température (PPO)

Température (°C)	Coefficient de diffusion pratique (cm <sup>2</sup> /s)	Coefficient de diffusion selon le modèle de piringer (cm <sup>2</sup> /s)	Coefficient de diffusion selon le modèle de Limm (cm <sup>2</sup> /s)	Coefficient de diffusion selon le modèle de (Helmroth (cm <sup>2</sup> /s)
0	1,98.10 <sup>-13</sup> (extrapolé)	1,56.10 <sup>-12</sup>	1,39.10 <sup>-11</sup>	
23	4,48.10 <sup>-12</sup> (extrapolé)	4,80.10 <sup>-11</sup>	1,90.10 <sup>-10</sup>	6,16.10 <sup>-12</sup>
60	(2,20±0,79).10 <sup>-10</sup>	4,39.10 <sup>-09</sup>	6,00.10 <sup>-9</sup>	
80	(2,92±0,62).10 <sup>-9</sup>	3,40.10 <sup>-08</sup>	2,87.10 <sup>-8</sup>	
100	(7,30±2,49).10 <sup>-9</sup>	2,11.10 <sup>-07</sup>	1,16.10 <sup>-7</sup>	

La superposition de l'équation type-Arrhenius expérimentale à celles obtenus par les approches semi-empiriques worst-case de Piringer et déterministe de limm ((Figure 70) et le tableau 10) nous permet de tirer les renseignements suivants :

1. Les deux modèles semi-empiriques surestiment la migration. Ce qui les rend acceptable par les différentes législations internationales liées à la sécurité des aliments en contact avec la nourriture pour le PP orienté. Cependant, nous constatons un décalage significatif entre les valeurs réelles du coefficient de diffusion et celles des deux modèles particulièrement à basse températures pour le modèle Déterministe de Limm et à hautes températures pour le modèle worst-case de Piringer.

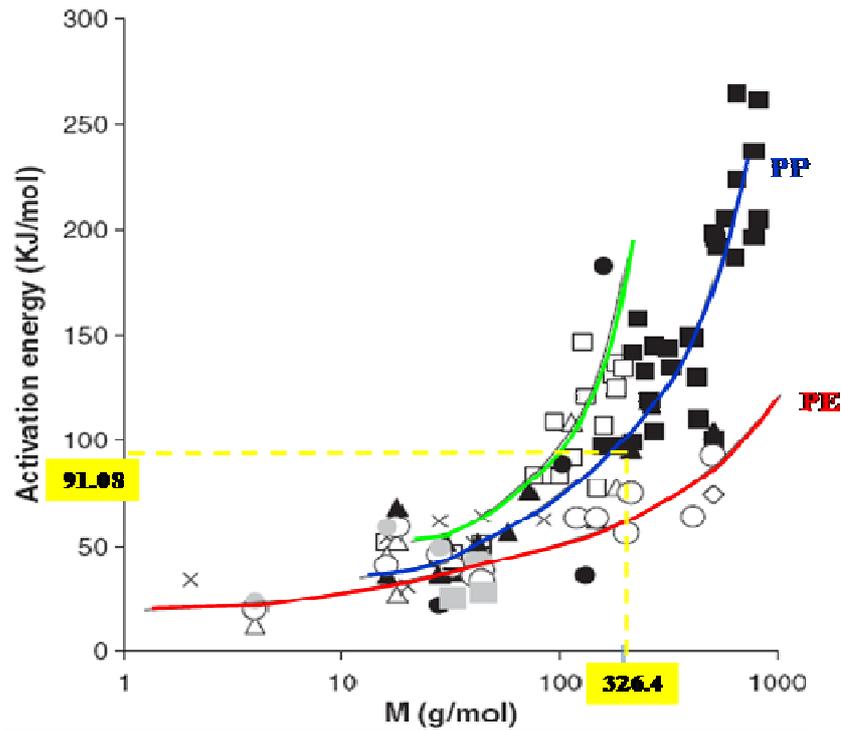
En effet et à titre indicatif, à la température de 0°C, le coefficient de diffusion découlant de l'expérimental est de  $1,98.10^{-13}$  cm<sup>2</sup>/s contre  $1,39.10^{-11}$  cm<sup>2</sup>/s pour le modèle de Limm. A 100°C, le coefficient de diffusion découlant de l'expérimental est de  $7,30.10^{-9}$  cm<sup>2</sup>/s contre  $2,11.10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/s pour le modèle de Piringer.

2. Contrairement aux trois autres polymères, la valeur du coefficient de diffusion découlant du modèle isotherme de Helmroth semble nous donner une bonne approximation (tableau 10) avec une valeur du coefficient de diffusion estimé à  $6,16.10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/s contre  $4,48.10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/s expérimentalement.

La raison permettant la validation des modèles semi-empiriques de Piringer et de Limm malgré le décalage relativement élevé réside entre autre dans leurs énergies d'activations qui sont plus au moins voisines de celle déterminée expérimentalement particulièrement celle de Piringer. Elle est de 99,98 KJ/mol contre 91,08KJ/mol pour le modèle expérimental.

A partir de cela, nous conseillons l'usage du modèle de Piringer pour des températures allant jusqu'à 70°C au-delà le modèle de Limm nous offre de meilleurs résultats. Le modèle isotherme de Helmroth est conseillé à 23°C pour ce polymère.

Comme dans le cas du PEBD, PEBDL et PP cast, la valeur de l'énergie d'activation expérimentale du PP orienté obtenue se retrouve être aussi en parfaite concordance avec les résultats de Dole [105] illustrés dans (la Figure 71), Comme on le constate dans son graphique, la valeur de l'énergie d'activation qu'il a trouvée est bien située au voisinage les 90-100Kj/mol.



**Figure 71** : variation de l'énergie d'activation de PPO en fonction de la masse molaire du stabilisant [105].

Les résultats trouvés nous montrent clairement que le CHIMASSORB 81 se meut (se déplace) dans le film en PP orienté suivant une cinétique diffusionnelle (2<sup>nd</sup> loi de Fick) et l'usage du modèle semi-empirique de Piringer à des températures ne dépassant pas les 70°C pour la quantification de la valeur du coefficient de diffusion avec une énergie d'activation avoisinant les 90 à 100 kJ/mol permet de prédire son comportement de migration.

*CONCLUSION*  
*GENERALE*

## *Conclusion générale*

Notre travail s'intéresse à la migration d'un additif de la famille des d'absorbateurs UV qu'on incorpore aux matrices polymériques dans le but d'améliorer principalement sa résistance aux rayonnements UV et à un degré moindre sa résistance à l'oxydation et à la chaleur. La migration de cet additif dans des proportions supérieures aux normes autorisées par les instances internationales en particulier par l'union européenne dans sa directives 2002/72/EC peut occasionner des graves conséquences à la santé du consommateur et à l'environnement. Notre sujet traite donc un aspect très important qui touche clairement la santé humaine et son environnement.

L'étude que nous avons réalisée consiste à suivre et à modéliser la migration du CHIMASSORB 81 au sein de la matrice des quatre polyoléfines : le polyéthylène basse densité (PEBD), le polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL), le polypropylène cast (PPCAST) et le polypropylène orienté (PPO). Elle a été menée pour trois temps optimaux (1 heure, 2 heures et 4 heures) et pour trois températures expérimentales (60°C, 80°C et 100°C) en utilisant une méthode qui porte le nom de son inventeur ; savoir la méthode de Roe.

Les résultats que nous avons obtenu montrent que :

- Notre stabilisant migre rapidement et cela dès les premières heures de son exposition. A 100°C, par exemple, la migration atteint déjà un stade avancée après seulement 1 heure d'exposition pour les quatre polymères étudiés. Ceci est liée à sa relative basse masse molaire (326,4 g/mol) qui facilite son déplacement au sein des matrices macromoléculaires particulièrement dans la zone amorphe. La température accentue l'effet de cette migration dans les quatre polyoléfines choisis.
- La migration du CHIMASSORB 81 dans les quatre macromolécules suit une cinétique diffusionnelle conforme à la 2<sup>ème</sup> loi de Fick. Les valeurs du coefficient de diffusion évoluent suivant une cinétique type-Arrhénius en fonction de la température. Cependant, le stabilisant diffuse à des vitesses différentes dans les quatre polymères. Nous les avons modélisé et nous avons obtenu leurs paramètres cinétiques, qui sont :

- Dans le PEBD : 
$$\ln D_p = \ln 136,38 - \frac{59920}{8,31T}$$

- Dans le PEBDL :  $\ln D_p = \ln 1589,22 - \frac{70060}{8,31T}$
- Dans le PPcast :  $\ln D_p = \ln 0,0000535 - \frac{92520}{8,31T}$
- Dans le PPorienté:  $\ln D_p = \ln 0,000542 - \frac{91080}{8,31T}$

- Les équations régissant la migration du CHIMASSORB 81 dans les quatre polymères ainsi que les résultats expérimentaux attestent que la diffusion dans le PEBD est plus rapide, suivi du PEBDL, ensuite le PP cast et enfin le PP Orienté. Ceci est en parfaite concordance avec la théorie et les divers travaux. Le stabilisant se déplace plus aisément dans le PEBD qui est entre autre moins dense et plus amorphe que par exemple dans le PP orienté plus régulier et plus encombré satiriquement.

- Les modèles expérimentaux calculés (voir ci-dessus) sont plus au moins proches de ceux obtenus par des modèles semi-empiriques de Piringer (Worst-case) et de Limm (Déterministe). Toutefois, du fait de la défaillance de ces deux derniers modèles dans certains cas étudiés particulièrement dans le PEBD ne les rend pas totalement fiables. Mais dans l'ensemble, ces modèles présentent un intérêt considérable car ils nous permettent de modéliser la migration du stabilisant par le calcul du coefficient de diffusion à une température donnée. Nous pouvons alors déterminer la quantité diffusante à n'importe quel moment et à n'importe quelle température sans même effectuer l'expérimentation. Cependant le modèle expérimental reste est de loin le plus fiable.

En perspective, une recherche plus approfondie doit être menée pour proposer des modèles plus précis que les modèles semi-empiriques existants actuellement en intégrant certains autres paramètres du matériau étudié comme sa densité, son indice de fluidité, les conditions de mise en œuvre, son affinité avec l'additif, la morphologie de ce dernier, .etc.

D'un autre côté, il sera judicieux l'étudier aussi l'effet des nanoparticules sur le comportement migratoire des additifs pour mesurer leur impact sur la vitesse de diffusion.

*REFERENCES*  
*BIBLIOGRAPHIQUES*

## ***Références Bibliographiques***

- [1] Source citée : Plastics Europe, 2007.
- [2] Commission Européenne, «Aide d'Etat S A. 37131(2013/N)-France», Bruxelles, le 27.03.2014, C1858 final, 2014.
- [3] N.H. Stoffers, « Certified Reference Materials for Food Packaging Specific Migration Tests: Development, Validation and Modeling », Doctorate Thesis, Wageningen University, the Netherlands, 2005.
- [4] A.P. Mar'in, Y.A. Shlyapnikov, « Loss of additives from polyethylene under natural conditions», *Polymer degradation and stability*, 31(2): p. 181-188, 1991.
- [5] H. BEN ROMDHANE, « Journées sur les polymères et leurs applications», 11-13 , Juin 2002.
- [6] O. Vitrac, C. Joly, «Bases Physicochimiques pour l'Evaluation de la Conformité des Matériaux au Contact des Aliments», INRA, <http://h29.univ-reims.fr>, 2007.
- [7] Commission Directive 2002/72/CE concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires .Journal officiel des communautés européennes, L220, 2002.
- [8] P.K. Roy, P. Surekha, C. Rajagopal and al, « Effect of cobalt carboxylates on the photo-oxidative degradation of low-density polyethylene », Part-I. *Polym. Degrad. Stab.* Vol 91, 1980-1988, (2006).
- [9] T.C.Chung, « Synthesis of functional polyolefin copolymers with graft and block structures », *Prog. Polym. Sci.* Vol 27, 39-85, 2002.
- [10] H.Kaczmarek, D. Oldak, A. Podgorski, « Photochemical properties of polyethylene modified by low- molecular organic compounds», *Polym. J.* Vol 35 No 8, 634-639, 2003.

- [11] A. A. Basfar, K. M. Idriss Ali, «Natural weathering test for films of various formulations of low density polyethylene (LDPE) and linear low density polyethylene (LLDPE) », Polym. Degrad. Stab. Vol 91, 437-443, 2006.
- [12] M. Fontanille, Y. Gnanou, « chimie et physico-chimie des polymères», 2<sup>e</sup> édition, Dunod, Paris, 2010.
- [13] R.P. EUSTACHE, « Les élastomères thermoplastiques: des matériaux incontournables pour le sport », École d'été de physique E2PHY, 2008.
- [14] M. Fontanille et Y. Gnanou, «Chimie et physico-chimie des Polymères», Dunod, Paris, 2002.
- [15] C. Zhong, Y. Jiang, F. Guo et al, « Effect of Humidity on Transport Mechanism in Ag/7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane Bilayer Films », Japanese Journal of Applied Physics Vol. 45, No. 4A, P. 2722–2725, 2006.
- [16] M. Fontanille, Y. Gnanou, «Chimie et Physico-chimie Des Polymères (cours)», 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> cycles. Dunod, Paris, 4-8, 2005.
- [17] Teraoka, « Polymer Solutions: An introduction to physical properties », Wiley Interscience, 1-10, 2002.
- [18] «polymères», Microsoft® Encarta® 2006 [CD], Microsoft Corporation, 2005.
- [19] N. Cherfa, « Résistance à l'impact d'un polypropylène recyclé », thèse de magister, polymères et composites, Université de Boumerdes, 2007.
- [20] J. P. M. E. Maréchal, « Chimie des polymères», vol.13, chap.10, presses polytechniques et Universitaires Romandes, 1993.
- [21] J. Verdu, «vieillesse chimique des plastiques : aspects généraux», techniques de l'ingénieur.
- [22] M. J. Kirwan, « plastics in food packaging», Ed R.coles, D. Mc Dowelle, Strawbridge, 2003.
- [23] Le polyéthylène, Société Française de Chimie. <http://www.sfc.fr/donnees/mater/pe/cadpe.htm>.

- [24] P. Tice, « Packaging Materials: 4. Polyethylene for Food Packaging Applications», Report ILSI Europe Report Series, 2003.
- [25] M. Carrega, «Materiaux polymeres». 2<sup>ème</sup> édition ed, Paris: DUNOD, 2007.
- [26] A. L. Brady, K. S. Marsh, «Encyclopaedia of Packaging Technology », 2<sup>nd</sup> Edition, John Wiley & Sons, New York, 1997.
- [27] R.D. Ashford, « Ashford's Dictionary of Industrial Chemicals », Wavelength Publications Ltd, London, 1994.
- [28] R. KHELIF, «analyse de la rupture et évaluation de la durée de vie basée sur la fiabilité des tubes en polyéthylène pour le transport du gaz», thèse de docteur de BLAISE PASCAL-CLERMONT II, Spécialité science pour l'ingénieur, 2007.
- [29] Société Française de chimie, Paris Décembre, WWW.sfi.fr, 2006.
- [30] G. Natta, P. Pino, P. Corradini and al, « Crystalline high polymers of  $\alpha$  -olefins», J. Am. Chem.Soc, 77, 1708-10, 1955.
- [31] Y. Bont , R. Schweda, « polypropylene (pp) », Kunststoffe plast Europe, v. 91(10), 2001.
- [32] G. EDWARD, M. O'SHEA, G. PEETERS and al, «Creating new recycling options for post-consumer bottle grade HDPE», Cooperative Research Center for Polymers, Report N°CRC-P-TR-032, 2001.
- [33] J. Kissel, H.J. Han, J.A. Meyer. «Handbook of polypropylene and polypropylene composites», New York: Marcel Dekker, 1999.
- [34] S. Cosien Casus, «Investigation of polypropylene/clay composites», thèse de master, Université de Crawfield, 2002.
- [35] E.P.J. Moore, «Polypropylene Handbook», Hanser Publishers, New York, 1996.
- [36] F. Strcker, M. Brush, R. Mulhaupt, «Effect of reducible, properties of temperature and rate of polymer», vol. 38, N°21, p. 5347-5353, 1997.
- [37] EC-DG SANCO-D3, Conclusions of the project FAIR CT98-4318, « Recyclability: programmed on the Recyclability of food packaging materials with respect to food

safety considerations-polyéthylène terephthalate (PET), paper and board and plastics covered by functional barriers», 2003.

- [38] J. Gossot, « matières plastiques », Edition DUNOD, 1997.
- [39] M. Carrega, Coll, « matériaux polymères», Edition Donord, Paris, 2000.
- [40] P. Weiss, « La chimie des polymères», Université Médicale Virtuelle Francophone, 2010.
- [41] C. Venet, « Propriétés d'écoulement et défauts de surface de résines polyéthylènes», Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, France, 1996.
- [42] G.L. Robertson, « Food Packaging, Principles and practice Marcel Dekker », New York, 1993.
- [43] Provides information on plastics and environment, associations and institutions, books and publications, [www.plastemart.com](http://www.plastemart.com).
- [44] Granwell, « Biaxially Oriented Polypropylene Films », 2012.
- [45] Fiche technique de OPP transparent film, both side heat sealable (TSS), Taghleef Industries, Egypt, 2015. Disponible sur le site [www.ti-films.com](http://www.ti-films.com).
- [46] F. Sandor, « Polyéthylène basse densité», A3310, traité génie des Procédés, technique de l'ingénieur, juin 1993.
- [47] J. Verou, « précis des matières plastiques », édition afnor, Paris, 2000.
- [48] M. Reyne, «Technologie des plastiques», Paris, hermes , 1998.
- [49] 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», Université de Paris-Est, Paris-France, 2008.
- [50] O. Lau, S. Wong, « Contamination in food from packaging material », Journal of Chromatography A, Vol. 882, 255-270, 2000.
- [51] H. Zweifel, « Handbook of Plastic Additives - 5 ed. Carl Hanser Verlag », Munich – Allemagne, 2001.

- [52] A. Tidjani, R. Arnaud, «Characterisation and degradation studies of peroxide and silane crosslinked polyethylene», *Polym. Degrad. Stab*, 39, 285, 1993.
- [53] J. Malik, G. Ligner, L. Avar, «Polymer bound HALS—expectations and possibilities», *Polym. Degrad. Stab.*, 60, 205-213, 1998.
- [54] C. C. Swasey, «In *Plastics additives and Modifiers Handbook*», V. N Reinhold, New York, 1992.
- [55] M. Danko, S. Chmela, P. Hardiovic, *Polym. Degrad. Stab*, 79, 333-343, 2003.
- [56] F. Gugumus, «Current trends in mode of action of hindered amine light stabilizers», *Polym. Degrad. Stab*, 40, 167-215, 1993.
- [57] M. Kaci, C. Remili, R. Khima et al, «Study of the effects of gamma irradiation on the structure and physical properties of low density polyethylene films containing hindered amine stabilizers», *Macromol. Mat. Eng*, sous presse, 2003.
- [58] M. Kaci, «Thèse de Doctorat d'Etat», Université Ferhat Abbas, Setif, 2002.
- [59] S.I. Yachigo, « In *Handbook of Polymer Degradation*», Edition DEKKER, chap 9, New York, 1992.
- [60] J. Verdu, «In *Vieillissement des plastiques*», Edition Afnor, Paris (1984).
- [61] J. Verdu, *Technique de l'Ingénieur A3232*, Paris, 1985.
- [62] R.B. Armsrong, « Effects of polymer structure on gaz barrier of EVOH (Ethylène Vinyl Alcohol) and considerations for package development », *TAPPI 2002, PLACE conference proceedings*, 2002.
- [63] T. V. Naylor, « Permeation properties. In *Comprehensive Polymers Science*, pp. 643-668: Pergamon Press », 1989.
- [64] D. Cava, J. M. Lagaron, A. Lopez-Rubio and al, « On the applicability of FT-IR spectroscopy to test aroma transport properties in polymer films », *Polymer Testing* 23, 551-557, 2004.

- [65] B. Flaconnèche, J. Martin, M. H. Klopffer, « Permeability, Diffusion and Solubility of Gases in Polyethylene, Polyamide 11 and Poly(vinylidene fluoride) », *Oil & Gas Science and Technology* 56, 261-278, 2001.
- [66] O. Vitrac, C. Joly, «Bases Physicochimiques pour l'Evaluation de la Conformité des Matériaux au Contact des Aliments», INRA, <http://h29.univ-reims.fr>, 2007.
- [67] R. J. Hernandez, R. Gavara, « Plastic Packaging. Methods for Studying Mass Transfer Interactions », A Literature Review, Pira International, Leatherhead, 1999.
- [68] O. Piringir, « Permeation of Gases, Water Vapor and Volatile Organic Compounds. In "Plastic Packaging Materials for Food. Barrier Function, Mass Transport, Quality Assurance and Legislation"», O.G. Piringir & A.L. Baner (Eds), Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
- [69] R. Marsili, « Off-flavors and Malodors in Foods : Mechanisms of Formation and Analytical Techniques. In "Techniques for analyzing food aroma"», R. Marsili (Eds.), Marcel Dekker, New York, 1997.
- [70] A. Tidjani, R. Aranud, « Formation of treeing figures during the photooxidation of polyolefins », *Polymer*, 36(14): p. 2841-2844, 1995.
- [71] P. Bartolomeo, «Vers une Prévision de la Durée de Vie des Polymères Géosynthétiques», *Principes de Base-Etat de l'Art, Bulletin des laboratoires des ponts et chaussées* 243 47-69, 2003.
- [72] A. Mathur, A.N. Nartavali, T.D. O'Rourke, « Chemical Aging Effects on the Physico-mechanical Properties of Polyesters and Polypropylene Geotextiles, Geotextiles and Geomembranes 13 », 591-626, 1994.
- [73] C. Gamlin, N. Dutta, N. Roy-Choudhury et al, « Influence of Ethylene-propylene Ratio in the Thermal Degradation Behaviour of EPDM Elastomers », *Thermochimica Acta* 367, 185-193, 2001.
- [74] T. Corrales, F. Catalina, C. Peinado et al, « Photooxidative and Thermal Degradation on Polyethylenes: interrelationship by Chemiluminescence, Thermal Gravimetric Analysis and FTIR Data », *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry* 147 213-224, 2002.

- [75] J. Verdu, Vieillissement des plastiques. AFNOR Technique, Paris, 1984.
- [76] J.Y. Moissan, « Effects of Oxygen Permeation and Stabiliser Migration on Polymer Degradation », Polymer Permeability, Elsevier Ltd, Amsterdam, 1985.
- [77] P. Gijssman, J. Sampers, « The Influence of Oxygène Pressure and Temperature on the UV-degradation Chemistry of Polyethylene », Polymer Degradation and stability 58 55-59, 1997.
- [78] M. Liu, A. R Horrocks, M.E. Hall, « Correlation of Physicochemical Change in UV-exposed Low Density Polyethylene Films Containing Various UV Stabilisers », Polymer Degradation and Stability 49 151-160, 1995.
- [79] M. Hedenqvist, A. Angelsok, L. Edsberg et al, « Diffusion of Small-Molecule Penetrants in Polyethylene : Free Volume and Morphology », Polymer 37 ,2887-2902, 1996.
- [80] M.P. Tonge, R.G. Gilbert, « Testing Free Volume Theory for Penetrant Diffusion in Rubbery Polymers », Polymer 42, 1393-1405, 2001.
- [81] M. Kato, Z. Osawa, « Effect of Stereoregularity on the Thermo-oxidative Degradation of Polypropylene », Polymer Degradation and Stability 65, 457-461, 1999.
- [82] O. Piringer, « Evaluation of Plastics for Food Packaging », Food Additives and Contaminants 11 221-230, 1994.
- [83] T. Begley, L. Castle, A. Feigenbaum et al, « Evaluation of Migration Models that might be Used in Support of Regulations for Food-Contact Plastics », Food Additives and Contaminants 22 (1) 73-90, 2005.
- [84] A.L. Baner, J. Brandsch, R.N. Franz, « The Estimation of Migration Potential of Additives from Polymeric Materials into Foodstuff», The 17<sup>th</sup> Annual International Conference in Stabilisation and Degradation of Polymers, Lucerne June 12<sup>th</sup>-14<sup>th</sup>, 1995.
- [85] O. Piringer, « Mathematical Modelling of Chemical Migration from Food Contact Materials », In "Chemical and Migration Material. N. Barnes (Eds.), CRC Press, New York, 2007.

- [86] O.G. Piringer, A.L. Baner, « Plastic Packaging Materials for Food. Barrier Function, Mass Transport, Quality Assurance and Legislation », 2nd edition, Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- [87] W. Limm, et H.C., Hollifield, « Modelling of additive diffusion in polyolefins. Food Additives & Contaminants: Part A: Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment », 13(8), 949-967, 1996.
- [88] E. Helmroth, « Release Additives from Packaging Plastics », thèse de doctorat, Wageningen University the Netherlands, 2002.
- [89] E. Helmroth, R. Rijk, M. Dekker et al, « Predictive Modeling of Migration from Packaging Materials into Food Products for Regulatory Purposes », Trends in Food Science & Technology 13 (3) 102–109, 2002.
- [90] M. Hedenqvist, A. Angelsok, L. Edsberg et al, « Diffusion of Small-Molecule Penetrants in Polyethylene: Free Volume and Morphology », Polymer 37 2887-2902, 1996.
- [91] Directive Cadre 2004/1935/CE Concernant les Matériaux et Objets Destinés à entrer en Contact avec les Denrées Alimentaires. Journal Officiel des Communautés européenne, L338, 2004.
- [92] D.G Sanco, «Direction Générale de la Santé et de la Protections des consommateur», <http://www.contactalimentaire.com>, 1998.
- [93] The EFSA Journal 293, 1-15, 2005.
- [94] Commission européenne Bruxelles, le 21 février 2014.
- [95] J. Crank, « The Mathematics of Diffusion », Oxford University Press, Oxford, 1975.
- [96] A. H . Kerkour, «Etude et modélisation de la migration du CHIMASSORB 2020 d'un film en Polyéthylène Basse Densité», Thèse de doctorat en Génie des Procédés, option Génie des Matériaux, Université de Jijel, 2010.
- [97] A.S.Bernard, S.Clède, M.Emond et al, «Techniques expérimentales en chimie», Dunod, Paris, 2012.

- [98] Fiche technique de Lotrène® LDPE FE8000, low density Polyethylene, Qatar Petrochemical Company (QAPCO) Formulaire No. e53416, 2015.
- [99] Fiche technique de DOWLEX™ 2645G Polyethylene Resin, Dow Chemical Company ("Dow"), Formulaire No. 400-00089022fr, 2011
- [100] Fiche technique de CPP transparent film, one side heat sealable (CTOS), Taghleef Industries, Egypt, 2015. Disponible sur le site [www.ti-films.com](http://www.ti-films.com)
- [101] Fiche technique de CHIMASSORB 81 safety data sheet, 2011.
- [102] R.J. Roe, H.E. Bair, C.G. Genieswski, « Solubility and Diffusion of Antioxidants in Polyethylene », *Journal of Applied Polymer Science* 8 , 843-56, 1974.
- [103] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky et al, « Numerical Recipes in Pascal », Cambridge University Press, Cambridge, 1989.
- [104] P.R. Bevington, D.K. Robinson, « Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences », Mc Graw-Hill, New- York, 1992.
- [105] P. Dole, A. Feigenbaum, C. De la Cruz, S. Pastorelli, P. Paseiro, T. Hankemeier, Y. Voulzatis, S. Aucejo, P. Saillard, C. Papaspyrides, « Typical Diffusion Behaviour in Packaging Polymers Application to Functional Barriers. Food Additives and Contaminants», 23 (2) ,202-211, (2006).

## Résumé

La migration du stabilisant CHIMASSORB 81, un absorbeur UV de basse masse molaire, a été étudiée au sein de la matrice de quatre polyoléfines : le polyéthylène basse densité (PEBD), le polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL), le polypropylène cast (PPCAST) et le polypropylène orienté (PPO), contenant 7500 mg/kg.

Le suivi de la concentration du stabilisant dans les films réalisé par la spectrométrie UV. Visible .

Nous avons optés pour des températures expérimentales: 60°C, 80°C et 100°C et des temps respectifs de 1 heure, 2 heures, et 4 heures

Les résultats trouvés sont très proches de ceux obtenus par des modèles semi-empiriques le modèles Worst-case de Piringer et le modèle Déterministe de Limm. Aussi on ne peut pas dire que ces modèles sont toujours fiables. Donc ces résultats présentent un intérêt considérable car ils nous permettent de modéliser la migration du stabilisant. En effet, par simple connaissance du coefficient de diffusion à une température donnée, nous pouvons déterminer la quantité diffusante à n'importe quel moment et à n'importe quelle température sans même effectuer l'expérimentation.

## Mots clés

polyoléfines, Migration, Modélisation, Diffusion, film, Polyéthylène, polypropylène, stabilisant, CHIMASSORB 81.

## Abstract

The migration of the stabilizer CHIMASSORB 81, a UV absorber of low molecular weight, has been studied in the matrix of four polyolefins: low density polyethylene (LDPE), linear low density polyethylene (LLDPE), polypropylene cast (PPCAST) and oriented polypropylene (OPP), containing 7500 mg / kg.

Monitoring the concentration of the stabilizer in the film by UV. Visible spectrometry.

We opted for experimental temperatures: 60 ° C, 80 ° C and 100 ° C and the respective time of 1 hour, 2 hours and 4 hours.

The results are very close to those obtained by semi-empirical models of the Worst-case Piringer models and deterministic model Limm. Also one can not say that these models are always reliable.

So these results are of considerable interest because they allow us to model the migration of the stabilizer. Indeed, by mere knowledge of the diffusion coefficient at a given temperature, we can determine the amount diffusing at any time and at any temperature without even performing the experiment.

## Keywords :

Polyolefins, Migration, Modeling, Diffusion, Film, Polyethylene, Polypropylene Stabilizer, CHIMASSORB 81.

## الملخص

هجرة المثبت شيماسورب 81 CHIMASSORB، ممتص الأشعة فوق البنفسجية ذو الوزن الجزيئي المنخفض، درست في مصفوفة أربعة بولي أوليفينات: البولي إثيلين منخفض الكثافة (PEBD)، البولي إثيلين منخفض الكثافة الخطي (PEBDL)، البولي بروبيلين قست (PPCAST) والبولي بروبيلين الموجه (PPO)، التي تحتوي على 7500 ملغ / كغ. رصد تركيز المثبت في الأفلام تم باستخدام محول طيف الأشعة فوق البنفسجية. اخترنا درجات حرارة تجريبية: 60 درجة مئوية، 80 درجة مئوية و 100 درجة مئوية، اما بالنسبة للزمن اخترنا 1 ساعة، 2 ساعة و 4 ساعات على التوالي. النتائج التي حصلنا عليها قريبة جدا من تلك التي تحصلوا عليها من خلال النماذج الشبه التجريبية نموذج بيرينغر (Piringer) ونموذج ليم (Limm) ، و لا نستطيع القول بأن هذه النماذج هي دائما موثوقة، لكن هذه النتائج ذات أهمية كبيرة لأنها تسمح لنا بنمذجة هجرة المثبت، في الواقع من خلال معرفة بسيطة لمعامل الانتشار عند درجة حرارة معينة، يمكن أن نحدد الكمية المنتشرة في أي وقت وعند أي درجة حرارة حتى دون إجراء التجربة.

## كلمات البحث :

البولي أوليفينات، هجرة، نمذجة، نفوذ، فيلم، البولي إثيلين، البولي بروبيلان، مثبت، شيماسورب 81.