

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABDERRAHMANE MIRA - BEJAIA



FACULTE DE TECHNOLOGIE



DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES

MEMOIRE DE FIN D'ETUDE

En vue de l'obtention du diplôme de master en génie des procédés
option génie de l'environnement

Thème

Etude de la diffusion de l'irganox 1076
dans un polymère recyclé à base de PEHD

Réalisé par :

- M^r. METHIA Akli
- M^r. REZZOUG Mohamed Amine

H.TIGHZERT	Maître de Conférences classe B, Université A. Mira Bejaia	Président
M.BEHOUL	Maître de Conférences classe B, Université A. Mira Bejaia	Examineur
A. KERKOUR	Maître de Conférences classe A, Université A. Mira Bejaia	Promoteur
G. AIT CHERIF	Doctorante, Université A. Mira Bejaia	Co-promotrice

Présenté et soutenu publiquement le 02 juillet 2017

Année Universitaire 2016/2017

Remerciements

*On remercie Dieu de nous avoir donné la force, et la volonté
pour bien achever ce modeste travail.*

*En préambule, on souhaite adresser ici tous nos remerciements aux personnes qui nous ont
apporté leur aide et qui ont ainsi contribué à l'élaboration de ce mémoire.*

*Monsieur KERKOUR, notre promoteur et Madame AIT CHERIF, notre co-promotrice,
pour leurs encadrement, leurs conseils scientifiques et leur disponibilité.*

*Notre profond respect va aux membres de jury pour
avoir accepté de juger ce travail.*

*On exprime notre gratitude à tous les internautes rencontrés (virtuellement)
lors de nos recherches effectuées et qui ont accepté de répondre à nos questions
avec gentillesse.*

*Enfin, on adresse nos plus sincères remerciements à tous nos proches et amis qui nous ont
toujours soutenue et encouragée au cours de la réalisation de ce mémoire.*

SOMMAIRE

SOMMAIRE

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale	1
Chapitre I. STABILISATION ET VIEILLISSEMENT DES POLYMERES. APPLICATION AU POLYETHYLENE HAUTE DENSITE	3
I.1 Généralités sur les polymères	3
I.1.1 Définition de polymère	3
I.1.2 Différentes classes de polymère	3
I.1.2.1 Classification selon l'origine	3
I.1.2.2 Classification selon l'architecture	4
I.1.2.3 Classification selon la structure chimique	4
I.1.2.4 Classification selon le comportement thermique	5
I.1.2.5 Classification selon le comportement physique	6
I.1.3 Synthèse de polymère	7
I.2 Polyéthylène	7
I.2.1 Définition	7
I.2.2 Différent types de polyéthylène	8
I.2.3 Méthode de fabrication du polyéthylène	9
I.2.3.1 Synthèse	9
I.2.3.2 Mode de synthèse	9
I.2.4 Caractéristique générale des polyéthylènes	10
I.3 Propriétés des polyéthylènes hautes densité	11
I.3.1 Propriétés physique	11
I.3.2 Propriétés chimique	11
I.3.3 Propriétés électriques	11
I.3.4 Propriétés thermique	11
I.3.5 Propriétés mécanique	11
I.3.6 Domaine d'application du PEHD	12
I.3.7 Avantages et inconvénients du PEHD	12
I.4 Les phénomènes de stabilisation des polymères	13
I.4.1 Type de stabilisants	13
I.4.1.1 Les stabilisants UV	13
I.4.1.2 Les antioxydants	13
I.5 Processus de vieillissement	15
I.5.1 Vieillissement physique	15
I.5.2 Vieillissement chimique	16
I.5.3 Les facteurs de vieillissement	17
I.5.4 Conséquences du vieillissement	18
I.6 Les nanocomposites	18
I.6.1 Définitions et classifications	19

I.6.2 Les éléments constituant un nanocomposite	20
I.6.2.1 La matrice	20
I.6.2.2 Les charges	20
I.6.3 Les nanocomposites argile-polymère	21
I.7 Les argiles	21
I.7.1 Définition	21
I.7.2 Structure des argiles lamellaires	22
I.7.3 Argile modifiée	23
I.8 Réalisation des nanocomposites polymère/argile organophile	24
I.8.1 Polymérisation in situ	25
I.8.2 Utilisation de solvant	25
I.8.3 Mélanger à l'état fondu	26
I.9 Morphologie des nanocomposites polymère/argile et caractérisation	27
I.9.1 Caractérisation des nanocomposites	28
I.9.1.1 Analyse par diffraction de rayon X	28
I.9.1.2 La microscopie électrique à transmission (MET)	29
I.10 Les propriétés des nanocomposites polymère/argile	30
I.10.1 Propriétés thermique et propriétés barrière	31
I.10.2 Propriétés mécanique	32
Chapitre II. LES POLYMERES DANS LES EMBALLAGES ALIMENTAIRES : DESCRIPTION, RECYCLAGE, TOXICITE, MODELISATION ET TECHNIQUE D'ANALYSE	33
II.1 Introduction	33
II.2 Les thermoplastiques	34
II.3 Recyclage des thermoplastiques	36
II.3.1 Procédés du recyclage	37
II.4 L'emballage alimentaire	37
II.4.1 Source de contamination de l'aliment	38
II.4.2 La nature de constituants du polymère dans l'emballage	39
II.4.2.1 Les additifs	39
II.4.2.2 Conséquences de la migration des additifs	41
II.5 Les interaction emballage/aliment	41
II.5.1 La migration	42
II.5.2 La perméation	43
II.5.3 La sorption	43
II.5.4 La désorption	44
II.6 Fondements sur la migration polymères/aliments	44
II.6.1 Diffusion du migrant à travers le polymère	44
II.6.2 Solvatation dans l'interface polymère/aliment	45
II.5.3 La dispersion de la molécule diffusante	45
II.7 Les facteurs d'influence sur la migration	45
II.7.1 La nature des constituants du polymère	45
II.7.2 La nature et l'état du polymère	47

II.7.3 La cristallinité du polymère dans l’emballage	47
II.7.4 Le milieu au contact	48
II.7.5 La température	48
II.8 Le coefficient de diffusion	49
II.8.1 Approche « worst-case »	50
II.8.2 Approche déterministe	51
II.8.3 Approche stochastique	52
II.9 Cadre réglementaire européen sur les matériaux à entrer en contact avec les denrées alimentaires	53
II.9.1 Directive 2002/72/CE	54
II.9.2 Directive 85/572/CEE	57
II.9.3 Règlement No. 10/2011	57
II.10 Rappels théoriques de la migration solide-solide	58
II.11 Spectroscopie d’absorption dans l’UV-visible	60
II.11.1 Domaine spectral	60
II.11.2 Principe	60
Chapitre III. ÉTUDE EXPERIMENTALE	61
III.1 Présentation des matériaux utilisés	61
III.1.1 Le polyéthylène haute densité	61
III.1.2 La Cloisite 15A	61
III.1.3 L’irganox 1076	62
III.2 Procédures expérimentales	64
III.2.1 Extrusion	64
III.2.1.1 Préparation des formulations du PEHD recyclé	65
III.2.2 Préparation des films	65
III.2.3 Protocoles opératoires de l’étude de diffusion du stabilisant Irganox 1076	65
III.3 Résultats et discussions	67
III.3.1 Courbe d’étalonnage	67
III.3.2 Etude de la diffusion	70
III.3.2.1 Effet de la température	70
III.3.2.2 Modélisation de la diffusion aux différentes conditions expérimentales	72
III.3.2.3 Effet de la nano-charge	76
III.3.2.4 Effet du temps	80
Conclusion générale	84

<i>Liste des figures</i>	Page
Fig. I-1 : Classification des architectures macromoléculaires selon Tamolia	4
Fig. I-2 : Les principaux groupes de polymères	6
Fig. I-3 : Formation d'un polymère	7
Fig. I-4 : Présentation d'un sphérolite de polyéthylène	8
Fig. I-5 : Schématisation de la pénétration d'un solvant dans un polymère	16
Fig. I-6 : Processus du vieillissement thermique et humide du PE.....	18
Fig. I-7 : Eléments structuraux de bases des argiles lamellaires	22
Fig. I-8 : Structure des minéraux argileux	23
Fig. I-9 : Illustration schématique du traitement de la surface de l'argile.....	24
Fig. I-10 : Schéma représentant la technique de polymérisation in situ	25
Fig. I-11 : Schéma représentant la technique de l'utilisation de solvant	26
Fig. I-12 : Schéma représentant la technique du mélange à l'état fondu.....	26
Fig. I-13 : Schématisation des différentes morphologies possibles pour les composites à renfort d'argile.....	27
Fig. I-14 : Principe de la diffraction des rayons X.....	28
Fig. I-15 : Diffraction des rayons X pour les différentes morphologies de nanocomposites ..	29
Fig. I-16 : Clichés MET de différentes structures	30
Fig. I-17 : Représentation schématique de la tortuosité du trajet des molécules diffusant à travers un film nanocomposite	31
Fig. I-18 : Mécanisme de renfort en matériaux composites	32
Fig. II-1 : Demande des plasturgistes en Europe par secteur d'application en 2010.....	34
Fig. II-2 : Demande des plasturgistes par type de résine en Europe en 2010.....	35
Fig. II-3 : Signe de la propriété de recyclage.....	36
Fig. II-4 : sigles Ruban de Möbius pour quelques polymères	37
Fig. II-5 : Les différents types d'interaction entre la matrice alimentaire et l'emballage plastique	42
Fig. II-6 : Schématisation de la diffusion unidirectionnelle d'un additif mis en sandwich dans une plaque (ou films) semi-infinie	59
Fig. II-7 : Schéma représentant les principaux éléments d'un spectromètre UV-visibles	60
Fig. III-1 : Structure de l'ion modifiant de la Cloisite 15A.....	62
Fig. III-2 : Structure chimique de l'irganox 1076	63

Fig. III-3 : La cellule de diffusion	66
Fig. III-4 : l'étuve	66
Fig. III-5 : Spectroscopie UV	67
Fig. III-6 : Evolution de la bande spécifique de l'irganox 1076, localisée à 282 nm, dans les films PEHDr stabilisés de 0 mg/kg à 10000mg/kg, analysé par UV	68
Fig. III-7 : Courbe d'étalonnage de l'irganox 1076 dans le PEHDr pour des concentrations allant de 0% à 1% massique obtenue par UV	68
Fig. III-8 : Evolution de la bande spécifique de l'irganox 1076, localisé à 282 nm dans les films PEHDr/C15A à 3%, stabilisées de 0 mg/kg à 10000mg/kg, analysé par UV	69
Fig. III-9 : Courbe d'étalonnage de l'irganox 1076 dans PEHDr/C15A à 3%, pour des concentrations allant de 0% à 1% massique obtenue par UV	69
Fig. III-10 : Quantification et modélisation de la diffusion de l'irganox 1076 dans le PEHD pour un temps de 9 jours; (a) T= 80°C, (b) T= 90°C, (c) T= 100°C	71
Fig. III-11 : Comparaison du modèle type-Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution du coefficient de diffusion de l'irganox 1076 dans le PEHDr, aux modèles semiempiriques de Piringer et de Limm	73
Fig. III-12 : variation de l'énergie d'activation du PEHD en fonction de la masse molaire du Stabilisant	75
Fig. III-13 : Quantification et modélisation de la diffusion de l'irganox 1076 pour un temps de 9 jours à 100°C, dans les films nanocomposites PEHDr/Cloisite 15A à différents taux de charge. (a) PEHDr/Cloisite 15A (0%), (b) PEHDr/Cloisite 15A (3%)	77
Fig. III-14 : Evolution du modèle type-Arrhenius du coefficient de diffusion de l'irganox 1076 dans le PEHDr/cloisite 15A à différents taux de la nano-charge (0% et 3%)	79
Fig. III-15 : Quantification et modélisation de la diffusion de l'irganox 1076 dans les films nanocomposites PEHD recyclé a T= 90°C. Pour une durée de temps de : (a) t=3 jours, (b) t= 6 jours, (c) t= 9 jours	81
Fig. III-16 : La superposition des profils de la diffusion de l'irganox 1076 dans les films nanocomposites PEHD recyclé sur la moitié de la pièce a T= 90°C. Pour une durée de temps de 3 jours, 6 jours et 9 jours	83

<i>Liste des tableaux</i>	Page
Tableau I-1 : Caractéristiques majeurs des différentes familles des polyéthylènes.....	10
Tableau I-2 : Propriétés mécaniques du PEHD	12
Tableau I-3 : Nom, fonction chimique, masse molaire (M) et température de fusion (Tf) de quelques antioxydants commerciaux du PE. La lettre (R) désigne un segment aliphatique	15
Tableau II-1 : Principaux types d'additifs utilisés pour stabiliser les matériaux Plastiques	40
Tableau II-2 : Catégories des migrants potentiels emballage/aliment classifiées selon leur poids molaire.....	46
Tableau II-3 : Valeurs des paramètres du modèle "worst-case" pour différents Polymères	51
Tableau II-4 : Valeurs des paramètres du modèle de Limm et Hollifield pour les Polyoléfines	52
Tableau II-5 : Valeurs des paramètres du modèle de Helmroth et coll. pour les polyoléfines à 23°C	53
Tableau II-6 : Informations toxicologiques demandées par l'EFSA pour l'évaluation des substances utilisées dans les matériaux à contact alimentaire	55
Tableau III-1 : Caractéristiques de la Cloisite 15A	62
Tableau III-2 : Composition des différentes formulations préparées	65
Tableau III-3 : Évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température.....	73
Tableau III-4 : Paramètres cinétiques des modèles semi-empirique et expérimentale	75
Tableau III-5 : Évolution du coefficient de diffusion de l'irganox 1076 dans les films nanocomposites pour les différents taux de la nano-charge (0% et 3%).....	78
Tableau III-6 : Paramètres cinétiques des modèles semi-empirique et expérimentale	79
Tableau III-7 : Valeurs expérimentales des coefficients de diffusion à 90°C de PEHD recyclé pour les temps (3 jours, 6 jours et 9 jours)	80

Liste des abréviations

A	Absorbance
A'_p, a, b et τ	Paramètres spécifiques pour chaque polymère.
C	Concentration du composé diffusant,
C15A	Cloisite 15A
CSAH	Comité Scientifique de l'Alimentation Humaine
D₀	Coefficient de diffusion hypothétique à très haute température
d	Distance interlamellaire
DJT	Dose journalière tolérable
D_p	le coefficient de diffusion
DRX	Diffraction des Rayons X
E	Module d'Young
E_a	Énergie d'activation de diffusion
E_D	Énergie apparente d'activation du processus de diffusion
E_p	Énergie d'activation apparente pour le processus de perméation
erfx	Fonction d'erreur
h	Épaisseur de la couche du diffusant dans l'un des deux côtés de la plaque.
HALS	Hindred Amine Light stabilier
hν	Énergie du photon
IRTF	Infrarouge à transformée de Fourier
K	Coefficient de partage
LMG	Limites de migration globale
LMS	Limites de migration spécifique
M	Masse molaire
MET	Microscopie Électronique à Transmission
MPa	Méga pascal
n	Ordre de réflexion (DRX)
PBT	Polybutylène téréphtalate
PE	Polyéthylène
PEBD	Polyéthylène basse densité
PEBDL	Polyéthylène basse densité linéaire
PEBDr	Polyéthylène basse densité ramifié

PEHD	Polyéthylène haut densité
PEHD_r	Polyéthylène haut densité recyclé
PEMD	Polyéthylène moyenne densité
PET	Polyéthylène téréphtalique
PF	Phénol-formaldéhyde
PM	Poids molaire
PMMA	Polyéthacrylate de méthyle
PP	Polypropylène
PS	Polystyrène
PUR	Polyuréthane
PVA	Polyacétate de vinyle
PVC	polychlorure de vinyle
QM	concentration maximale dans le matériau d'emballage
QMA	concentration maximale par unité d'emballage
r	Restriction
R	Constate de gaz
SAI/NIAS	Substances ajoutées involontairement
SI	Silicones.
SiO₄	Tétraèdres de silice
T	Température
t	Temps de diffusion
T_f	Température de fusion
T_g	Température transition vitreuse
T_m	Température à la vitesse maximale de perte
UP	Polyesters insaturés
UV	Ultraviolets
x	Direction de diffusion
ρ	Masse volumique
ρ_a	Masse volumique amorphe de polymère
ρ_c	Masse volumique cristalline de polymère
χ	Coefficient de diffusion optimal
α', K	paramètres d'ajustement
X_c	Taux de cristallinité

ΔH_{cond}	Enthalpie molaire de condensation
ΔH_{mix}	Enthalpie du mélange
ΔH_s	Enthalpie de sorption
X, α, β, γ	Rayonnements
ε	constante diélectrique
λ	Longueur d'onde des rayons X

INTRODUCTION
GENERALE

Dans les dernières décennies, les matériaux polymères ont partiellement remplacé les matériaux traditionnels tel que le papier, le métal, le verre et le bois dans les domaines de l'habillement, l'électricité, l'électroniques, l'automobile, l'aéronautique, le loisir, l'emballage de la nourriture, les produits sportifs, etc [1].

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 [2].

Depuis sa découverte, le polyéthylène haute densité (PEHD) a su s'imposer dans de nombreuses applications notamment celle de l'emballage alimentaire. Du fait de ses propriétés intrinsèques sans cesse améliorées par le développement de nouveaux procédés de fabrication, le PEHD est de loin le matériau le plus utilisé dans le domaine de l'emballage, soit près de 35% du totale des produit destinés à l'emballage alimentaire. Expliquant ainsi, notre choix qui s'est porté sur le polyéthylène haute densité comme matrice de base.

Le plus souvent, ces matériaux plastiques ne sont que rarement employés seuls, mais dans la plupart des cas des additifs leurs sont incorporés et ce, dans le but d'améliorer leurs propriétés physico-chimiques ou afin d'augmenter leurs durabilité en luttant contre le processus de vieillissement.

Cependant, l'incorporation d'additifs au sein d'une matrice polymérique dont ils ne sont liés aux chaînes macromoléculaires qu'avec des liaisons physiques faibles n'est pas sans risque pour l'homme et son environnement. En effet, certains additifs sont cancérigènes, mutagènes et reprotoxiques. Ceux-là sont totalement bannis du contact avec l'aliment. D'autres adjuvants présentent quant à eux des risques de toxicité lorsqu'ils dépassent un certain seuil appelé Limite Spécifique de Migration (SML en anglais). Ceux-là, ne sont autorisés que lorsque leur migration n'atteint pas ce seuil.

Ainsi, la mise en contact d'un emballage plastique avec un aliment peut être source d'interactions réciproques entre contenant et contenu. Par ailleurs, les additifs contenus

initialement dans le polymère peuvent migrer vers le milieu alimentaire ; il y a alors contamination du produit.

L'objectif de notre travail consiste en l'étude de la diffusion d'un antioxydant phénolique (Irganox 1076) dans notre matériau à base de PEHD recyclé deux fois à 0% et 3% en taux de charge d'argile (Cloisite 15A).

L'étude est réalisée dans différentes conditions expérimentales afin de voir l'effet de l'argile (Cloisite 15A) sur le processus de diffusion de notre stabilisant.

Dans une perspective de préservation de la santé du consommateur, nous allons aussi modéliser la diffusion de notre additif en calculant sa vitesse de diffusion au sein des films nanocomposites et delà, nous comparerons ces résultats aux modèles semi-empiriques existants. Cela nous permettra de connaître avant même l'utilisation le risque d'exposition de l'homme à cet additif.

Pour atteindre notre objectif, nous diviserons ce mémoire en deux parties distinctes :

- La première partie est réservée à la recherche bibliographique que nous diviserons en deux chapitres :
 - le premier chapitre est intitulé « Stabilisation et vieillissement des polymères. Application au polyéthylène haute densité ».
 - Le second chapitre est intitulé « les polymères dans les emballages alimentaires : description, recyclage, toxicité, modélisation et technique d'analyse »
- La seconde partie est consacrée à l'étude expérimentale dans laquelle nous allons décrire principalement les matériaux utilisés (PEHD, Irganox1076 et Cloisite 15A), les modes opératoires suivis, 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.

CHAPITRE I

*STABILISATION ET VIEILLISSEMENT
DES POLYMERES. APPLICATION AU
POLYETHYLENE HAUTE DENSITE.*

I.1 Généralités sur les polymères

Depuis l'aube de la civilisation, l'homme a utilisé des polymères naturels comme matière à partir de laquelle il pourrait produire des armes, des outils, des vêtements, et un abri. Aujourd'hui, les polymères naturels qui comprennent des matériaux tels que le bois, le caoutchouc, la laine, le coton, la soie, le cuir et le papier ont été par des certaines de polymères synthétiques, communément connu sous le nom de plastique.

Les polymères, ces dernières années, ont trouvé une utilisation dans une variété d'application. Certains sont utilisés dans des applications dentaires et médicales. Leur excellente isolation les rend bien adaptés aux applications électriques. En outre, ils ont un usage intensif comme matériaux d'emballage. En termes d'application mécanique, dans certains systèmes, les roulements, les pignons, les joints sont faits de plastique. En remplacement des métaux, ils sont maintenant largement utilisés pour la fabrication des tubes pour le transport des fluides [3].

I.1.1 Définition de polymères

Les polymères sont des matériaux composés de très longues chaînes (macromolécules), elles-mêmes formées de molécules élémentaires (monomères) assemblées entre elles. Ces chaînes sont principalement constituées d'atomes de carbone sur lesquels sont fixés des éléments comme l'hydrogène ou l'oxygène. D'autres éléments, notamment le chlore, l'azote ou le fluor, peuvent encore intervenir dans la composition de la chaîne [4].

I.1.2 Différentes classes de polymères

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

I.1.2.1 Classification selon l'origine

Les polymères classés selon l'origine peuvent être:

- des polymères naturels : ce sont des composés organiques formant la matière vivante, comme les protéines, les acides nucléiques, la cellulose, la chitine...
- des polymères obtenus par modification chimique d'un polymère naturel, exemple: méthylcellulose.

- des polymères synthétiques: ce sont les matières plastiques, les élastomères, les fibres, les adhésifs [5].

I.1.2.2 Classification selon l'architecture

Selon Tomalia, les architectures macromoléculaires peuvent être divisées en quatre grandes familles : les polymères linéaires, ramifiés, réticulés et plus récemment, les polymères dendritiques [6].

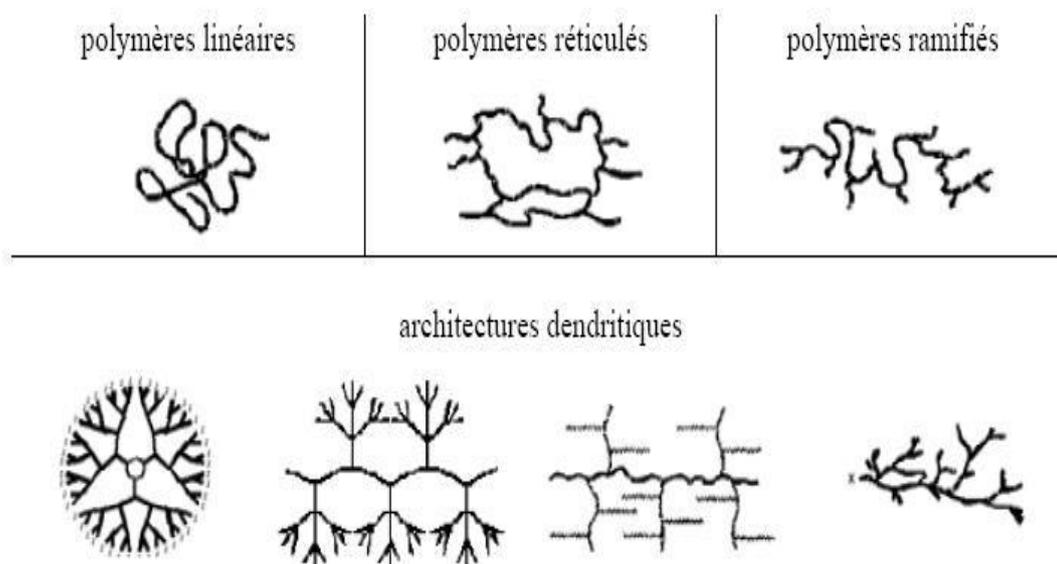


Fig. I-1 : Classification des architectures macromoléculaires selon Tamolia [7].

I.1.2.3 Classification selon la structure chimique

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

- **Les homopolymères:** sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité, ces homopolymères sont des longues chaînes formées par la répétition d'un monomère, leurs propriétés mécaniques, écoulement à l'état fondu, optique, sont dues à la structure chimique des monomères et à la longueur des chaînes [8]. Il existe au sein des homopolymères différentes familles, on trouve: les homopolymères linéaires, branchés et étoilés.
- **Les copolymères:** sont des polymères qui possèdent plusieurs unités, comme pour les homopolymères, les copolymères peuvent se classer dans différentes familles, citons: le mode statistique, alterné, séquencé et greffé.

I.1.2.4 Classification selon le comportement thermique

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

- **Les thermoplastiques:** ramollissent sous l'effet de la chaleur, ils deviennent souples, malléables et durcissent à nouveau quand on les refroidit, ces matériaux conservent leurs propriétés et ils sont facilement recyclables. Leurs polymères de base sont constitués par des macromolécules linéaires reliées par des liaisons faibles qui peuvent être rompues sous l'effet de la chaleur ou de fortes contraintes, elles peuvent alors glisser les unes par rapport aux autres pour prendre une forme différente et quand la matière refroidit, les liaisons se reforment et les thermoplastiques gardent leurs nouvelles formes [9].
- **Les thermodurcissables:** les matières thermodurcissables sont les produits dont la transformation conduit, par une réaction chimique, à des composés macromoléculaires tridimensionnels qui sont des matières thermodurcies ou thermorigides. Dans ce cas les chaînes de départ sont beaucoup plus courtes et plus réactives, ces chaînes vont se lier ensemble chimiquement, cette réaction conduit à des liens chimiques rigides et met en jeu toutes les molécules présentes pour former un réseau tridimensionnel [10].
- **Les élastomères:** ces polymères présentent les mêmes qualités élastiques que le caoutchouc, un élastomère au repos est constitué de longues chaînes moléculaires repliées sur elles-mêmes, sous l'action d'une contrainte, les molécules peuvent glisser les unes par rapport aux autres et se déformer [11].

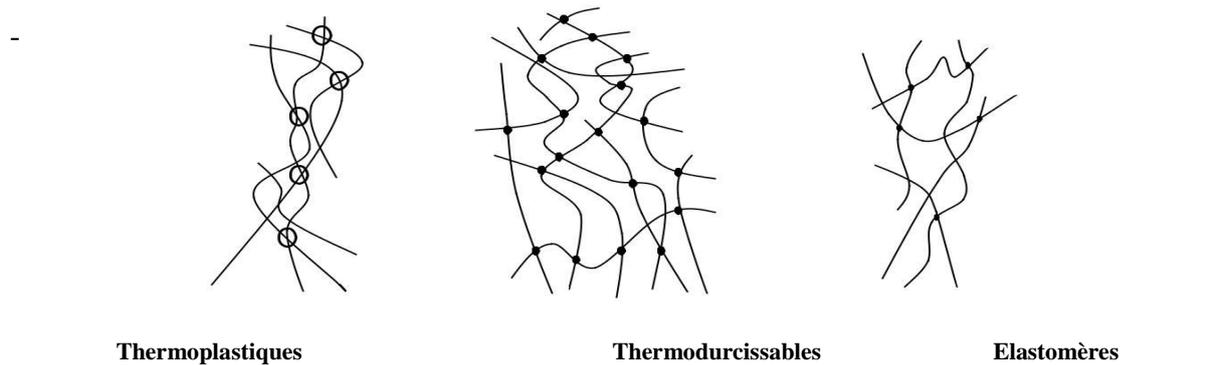


Fig. I-2 : Les principaux groupes de polymères [12].

I.1.2.5 Classification selon le comportement physique

En fonction de la structure physique des polymères, on peut les classer en quatre types d'état :

- l'état amorphe, dans lequel les arrangements moléculaires n'ont pas d'ordre prédéfini. Les macromolécules sont enchevêtrées en pelotes. Cette absence d'ordre engendre une absence de point de fusion, l'existence d'une température de transition vitreuse qui marque le passage d'un état vitreux (où le matériau se comporte comme un verre, c'est-à-dire dur et cassant) à un état caoutchoutique (où les chaînes peuvent glisser plus facilement), ainsi qu'une transparence dans le visible comme cela est le cas du polystyrène « cristal » ou du poly (chlorure de vinyle) « cristal » qui sont tous deux amorphes.
- l'état amorphe orienté, où les arrangements moléculaires sont tous orientés dans la même direction.
- l'état cristallin, caractérisé par un arrangement organisé des molécules. Les chaînes s'organisent de façon ordonnée et compacte. Le cristal polymère est décrit par son réseau et son motif. Le réseau caractérise la périodicité dans les trois directions de l'espace. Les principales caractéristiques de l'état cristallin sont une compacité supérieure à celle de la phase amorphe, l'existence d'un point de fusion et l'absence de transition vitreuse, une rigidité supérieure à celle de la phase amorphe.
- l'état semi cristallin, qui associe à la fois un arrangement organisé et des zones amorphes [12].

(Figure I.3). On rencontre généralement soit des polymères amorphes, soit des polymères semi-cristallins.

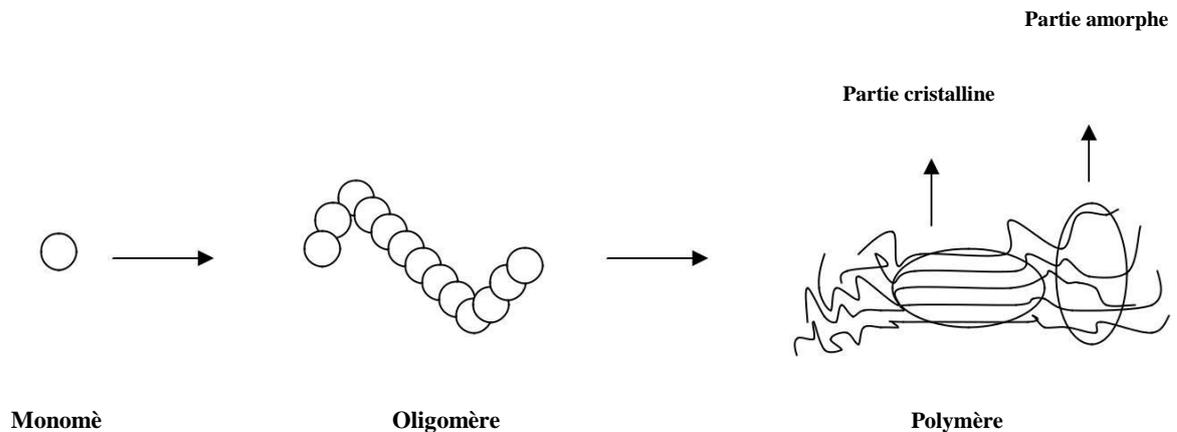


Fig. I -3 : Formation d'un polymère [12].

I.1.3 Synthèse de polymères

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

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

Dans les deux cas, la même réaction chimique se produira un grand nombre de fois pour conduire à des macromolécules à partir de petites molécules appelées « monomères »[13].

I.2 Polyéthylènes

I.2.1 Définition

Le polyéthylène est un matériau thermoplastique de la famille de polyoléfinés contenant uniquement des carbones hybridés de types sp^3 [14]. Sa molécule se présente sous forme de chaînes contenant 1000 à 2000 monomères. La formule chimique du polyéthylène est:



Monomère (Éthylène)

Polymère (Polyéthylène) [15]

Partiellement cristallin, le polyéthylène contient deux phases [16,17] :

- Une zone amorphe dans laquelle les chaînes sont disposées de manière désordonnée.
- Une zone cristalline dans laquelle les chaînes sont disposées de manière ordonnée ; formant ainsi des cristallites. Les chaînes dans les zones cristallines se regroupent sous forme de lamelles (fibrilles lamellaires) de quelques centaines d'Angströms. Ces lamelles sont typiquement arrangées comme des sphérolites (Figure I.4) [16,18].

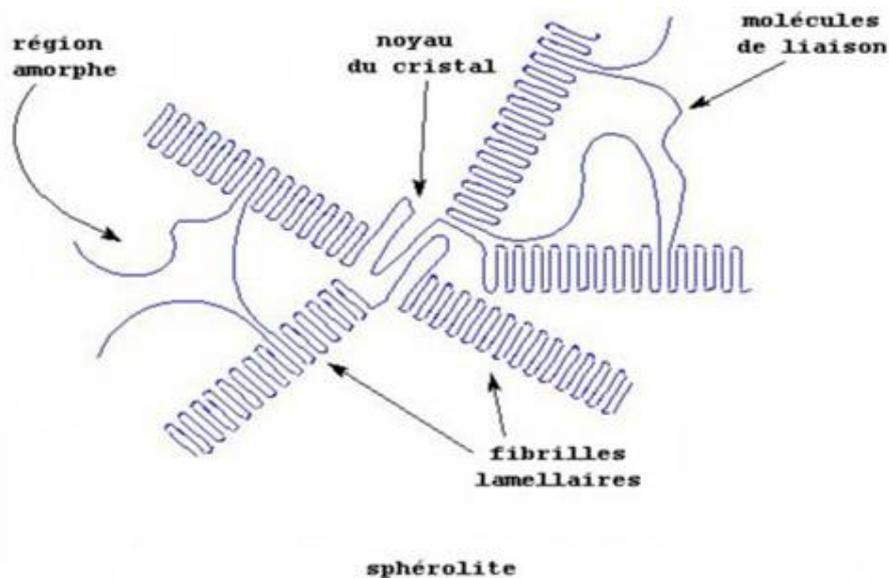


Fig. I-4 : Présentation d'un sphérolite de polyéthylène.

I.2.2 Différent types de polyéthylènes

Les PE (polyéthylène) font partie des thermoplastiques, c'est-à-dire qu'ils ont des propriétés qui leur confèrent une malléabilité à chaud et une thermoplasticité réversible. Mais ils sont de natures différentes selon les modes de polymérisation:

- A partir d'un procédé à haute pression, on obtient un polymère très ramifié appelé le polyéthylène basse densité PEHD (il contient deux types principaux : le polyéthylène basse densité linéaire PEBDL et polyéthylène basse densité ramifié PEBDr).
- A l'inverse on utilise un procédé à basse pression pour obtenir le polyéthylène haute densité PEHD.
- Il existe par ailleurs un autre type de PE, le PEMD (moyenne densité) ; mais c'est en réalité un intermédiaire entre des deux formes et n'a pas de caractéristique particulière ou intéressante qui mérite d'être développée [19].

1.2.3 Méthode de fabrication du polyéthylène

Parmi les polymères semi-cristallins, Le polyéthylène est l'élément le plus utilisé. Nous avons particulièrement consacré cette partie à la présentation de ce polymère semi-cristallin.

1.2.3.1 Synthèse

Il est issu de la polymérisation du monomère éthylène seul pour former un homopolymère, ou en présence d'un comonomère de type 1-alcène pour former un copolymère. Les deux voies essentielles pour fabriquer des polyéthylènes haute densité sont des réactions de polymérisation catalysée par des systèmes à base d'oxyde de chrome ou des composés organométalliques de type Ziegler Natta. La polymérisation effectuée en suspension continue, utilise un procédé de catalyse à basse pression. Depuis quelques années est apparue une voie de synthèse catalytique à base d'espèces dites métallocènes, permettant d'accéder à des PE plus homogènes [20].

1.2.3.2 Modes de synthèse

- **Polymérisation catalysée par un oxyde métallique** Ce type de polymérisation a lieu dans des conditions de température et de pression moyenne, la méthode la plus couramment employée vient du procédé Phillips.
- **Polymérisation de type Ziegler-Natta** Cette voie de synthèse a lieu dans des conditions de températures et de pressions relativement faibles, légèrement inférieures aux conditions précédentes.
- **Mécanisme de polymérisation par voie métallocène**
La polymérisation métallocène a lieu dans des conditions opératrices douces, similaires aux conditions Ziegler-Natta [20].

I.2.4 Caractéristiques générales des polyéthylènes

La température de fusion des zones cristallines les mieux formées se situe à 135 °C. Les séquences non cristallisées subissent le phénomène de transition vitreuse à ~ -110 °C. Cette transition (dite « γ ») correspond au mouvement de courtes séquences (3 à 4 groupe méthylène) et est observée dans tous les types de PE. On admet que le PE présente une seconde transition à ~ -20 °C (transition « β ») qui est liée au mouvement de segments plus longs et qui n'est pratiquement pas décelable dans les polymères des cristallinité élevée. Le taux de cristallinité des polyéthylènes est étroitement dépendant de leur structure ; il peut varier de 30 % à 70 % selon que la proportion des ramifications (ou celle du comonomère) est élevée ou faible. Un cas particulier est celui des PE linéaire de très forte masse molaire ($M_w > 3.106 \text{ g.mol}^{-1}$) dont la cristallisation peut être partiellement inhibée ($d = \sim 0.94$), non par la proportion des branches, qui est faible, mais par la viscosité très élevée du milieu. La forte densité d'énergie cohésive des zones cristallines est responsable de la faible solubilité du polyéthylène : il est insoluble dans tous les solvants à la température ambiante et n'est soluble, à haute température ($T > 80 \text{ °C}$) que dans certains hydrocarbures (décahydronaphtalène...) des hydrocarbures halogéné (o-dichlorobenzène, trichlorobenzène...) ou bien des cétones, des esters et des éthers portant des groupe alkyle lourds (diamyl éther). L'insolubilité du PE à la température ambiante a nécessité, pour sa caractérisation structurale en solution, la mise au point de technique opérant à haute température. En raison de sa structure paraffinique le PE présente un caractère hydrophobe marqué et une inertie chimique, sa résistance à la dégradation thermo-oxydante est en étroite relation avec son taux de ramification car les hydrogènes tertiaires sont plus sensibles que les secondaires à l'attaque de l'oxygène moléculaire [19].

Tableau I-1 : Caractéristiques majeurs des différentes familles des polyéthylènes[21].

<i>Type de polyéthylène</i>	<i>Masse volumique (g/cm³)</i>	<i>Taux de cristallinité (%)</i>	<i>Température de fusion (°C)</i>	<i>Température de transition vitreuse (°C)</i>	<i>Module d'Young en traction (MPa)</i>
PEBD	0,915 - 0,935	41 - 58	95 - 117	-133 à -103	120 - 135
PEMD	0,930 - 0,945	55 - 65	125 - 130	-	350 - 800
PEHD	0,945 - 0,970	65 - 80	130 - 138	-120	800 - 1300

I.3 Propriétés des polyéthylènes hautes densité

I.3.1 Propriétés physiques

La différence entre le PEHD et le PEBD est le point de ramollissement, puisqu'il se situe au-dessus du point d'ébullition de l'eau pour l'un et au-dessous pour l'autre. Les articles fabriqués, avec le polyéthylène de haute densité, peuvent ainsi être stérilisés à la vapeur.

I.3.2 Propriétés chimiques

Le polyéthylène possède une très bonne stabilité chimique :

- Inattaquable par les acides (sauf les oxydants), par les solutions de sels ;
- Résistants aux solvants organiques au-dessus de 80°C ;
- Pratiquement insoluble, à des températures inférieures à 60 °C ;
- Sensible à la fissuration sous contrainte en présence de savon, alcools, détergents ;
- Il refroidi lentement et plus cristallin et moins perméable aux solvants [22].

I.3.3 Propriétés électriques

Le PE présente d'excellentes propriétés d'isolation électrique quelles que soient sa masse moléculaire et sa cristallinité. Sa faible permittivité relative et son faible facteur de dissipation diélectrique font de lui un matériau de choix en isolation électrique [23].

I.3.4 Propriétés thermiques

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

I.3.5 Propriétés mécaniques

A 23°C, les matériaux semi-cristallins sont au-dessus de leur température de transition vitreuse (environ - 120°C) ; leur phase amorphe est caoutchouteuse, ce qui affecte leurs propriétés mécaniques (tableau 1-2) [24].

Tableau I-2 : Propriétés mécaniques du PEHD.

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

I.3.6 Domaines d'application du PEHD

Le PEHD doit répondre à plusieurs applications aux usages très variés et qui sont :

- **Films :**
 - La sacherie ;
 - L'industrie : les emballages, films pour la construction ;
 - L'hygiène : couches-bébés ;
 - L'agriculture : serres, tunnels...
- **Objets moulés :** Dans le domaine des objets moulés, le polyéthylène haute densité s'est développé dans le secteur industriel : manutention, eaux, bouchonnage, et dans les applications techniques telles que le mobilier urbain.
- **Extrusion-soufflage :** Le domaine de l'extrusion-soufflage est réservé principalement au polyéthylène haute densité pour fabriquer des : bouteilles, flacons, bidon de lait, récipients pour lessive, détergents...
- **Tuyaux :** Dans l'application des tuyaux, le polyéthylène haute densité est employé pour la réalisation de tuyauteries de gaz, et pour les tuyaux sous pression, eau chaude, chauffage par le sol [24].

I.3.7 Avantages et inconvénients du PEHD

1) Avantages

- Mise en œuvre aisée.
- Excellentes propriétés d'isolation électrique.
- Résistance aux chocs.
- Grande inertie chimique.
- Qualité alimentaire

- Perte du caractère perméable des PE que ce soit à l'eau, mais aussi à l'air et aux hydrocarbures.

2) Inconvénients

- Sensibilité aux UV en présence d'oxygène.
- Sensibilité à la fissure sous contrainte.
- Mauvaise tenue à la chaleur.
- Collage important [23].

I.4 Les phénomènes de stabilisation des polymères

La plupart des polymères nécessite l'utilisation de stabilisants et/ou antioxydants afin d'inhiber les réactions d'oxydation pouvant se produire tout au long de leur cycle de vie [25]. Selon de nombreux auteurs, les deux principales voies de stabilisation seraient, d'une part de capter les radicaux libres afin d'entraver la propagation de l'oxydation et, d'autre part, de décomposer les hydroperoxydes afin de retarder l'amorçage de l'oxydation [26].

I.4.1 Types de stabilisants

On distingue deux principaux types de stabilisants du PE :

- Les stabilisants UV
- Les antioxydants [27].

I.4.1.1 Les stabilisants UV

La cause principale de la dégradation par photo-oxydation des matériaux plastiques est la présence d'impuretés ou de groupements chromophores dans le polymère. Le mécanisme de protection des stabilisants UV est basé sur l'absorption de la radiation UV dangereuse et ensuite sa dissipation par exemple sous forme de chaleur. Les stabilisants UV les plus communs sont les 2-hydroxybenzophénones, les 2-hydroxyphenylbenzotriazoles et des composés organiques à base de nickel et des amines [28].

I.4.1.2 Les antioxydants

Le PE peut être stabilisé par une grande variété d'antioxydants. Ces derniers sont généralement classés selon leur mécanisme d'action ou selon leur température de fonctionnement :

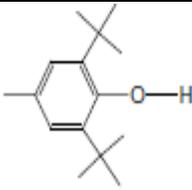
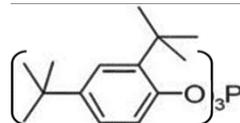
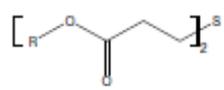
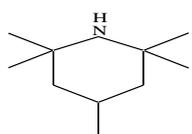
- Les antioxydants agissant à haute température sont appelés antioxydants de mise en œuvre. Il s'agit, principalement, des phosphites organiques et des composés organosoufrés.

- Les antioxydants à large gamme de température sont également désignés par le nom d'antioxydants de fonctionnement. Ils garantissent la durée de vie de la pièce. Les plus courants sont les phénols encombrés et les amines secondaires aromatiques.
- Les antioxydants fonctionnant à basse température sont les plus efficaces à température ambiante en présence d'un rayonnement lumineux (par exemple sous rayonnement UV). Il s'agit principalement des amines encombrées plus couramment appelés HALS (Hindered Amine Light Stabiliser) [29].

Le nom, la fonction chimique et les propriétés physiques de quelques antioxydants commerciaux du PE sont rapportés au (Tableau I-3).

Les antioxydants sont peu solubles dans les matrices polymères. C'est pourquoi, dans le PE, leur pourcentage n'excède guère 1,0% massique [30].

Tableau I-3 : Nom, fonction chimique, masse molaire (*M*) et température de fusion (*T_f*) de quelques antioxydants commerciaux du PE. La lettre (*R*) désigne un segment aliphatique.

Antioxydants				
Famille	Fonction chimique.	Nom commercial	M (g.mol ⁻¹)	T _f (°C)
Phénols encombrés		BHT Irganox	220	70
		Irganox 1076	531	50
		Irganox 1081	358	85
		Irganox 1010	1177	115
Phosphites organiques		Irgafos 168	646	182
Composés organosoufres		DLTDP (R=C12H25)	514	42
		DSTDP (R=C18H37)	683	65
Amines encombrées (HALS)		Tinuvin	315	140
		Chimassorb 944	2000 à 3000	11 à 135
		Chimassorb 81	326	48

I.5 Processus de vieillissement

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 [31].

I.5.1 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.

Le cas du vieillissement physique causé par une sollicitation mécanique sera abordé par la suite [31].

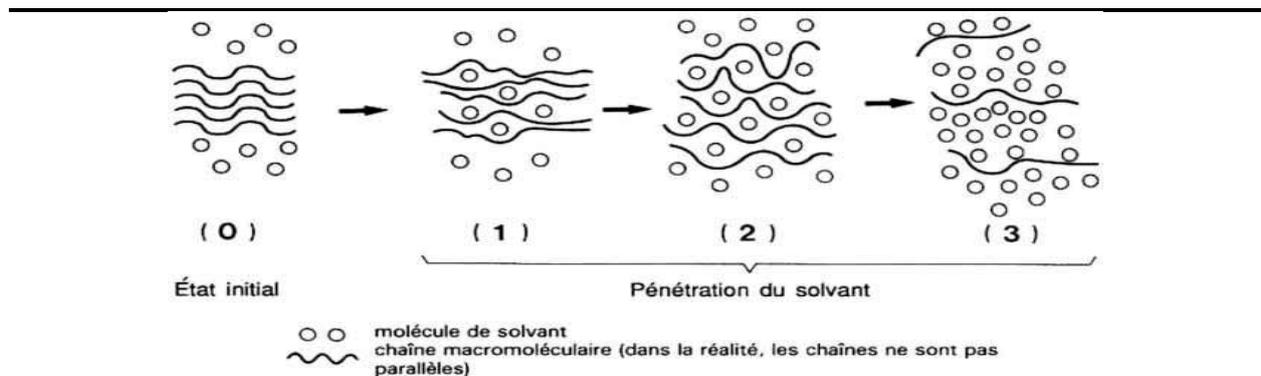


Fig. I-5: Schématisation de la pénétration d'un solvant dans un polymère [32].

I.5.2 Vieillissement chimique

Le vieillissement chimique concerne quant à lui tous les phénomènes conduisant à une modification chimique du matériau. Dans la pratique, il s'agit le plus souvent d'un vieillissement entraîné par l'attaque d'un réactif chimique. On rencontre donc différents modes de dégradation, tels que thermochimique, radiochimique, hydrolytique ou photochimique [31].

- **Le vieillissement photochimique** c'est-à-dire le vieillissement résultant de l'exposition directe au rayonnement solaire. L'acte primaire de tout processus photochimique est l'absorption d'un photon. Cette absorption va amener l'espèce absorbante A à l'état excité $[A]^*$, c'est-à-dire à un niveau électronique d'énergie plus élevée, conférant à la molécule une réactivité qu'elle n'a pas à l'état fondamental [31].



- **Le vieillissement hydrolytique**, s'accompagnant d'une hydrolyse, entraîne des coupures statistiques des chaînes macromoléculaires du polymère, d'où une altération, à terme, des propriétés mécaniques. La réaction est généralement très lente à température ambiante, la vitesse de l'action chimique élémentaire étant elle-même faible et le processus étant le plus souvent contrôlé par la diffusion (également lente) de l'eau dans le matériau.
- **Le vieillissement thermochimique** qui correspond à tout vieillissement chimique en atmosphère inerte (thermolyse) ou dans l'air (thermoxydation), dont la cinétique dépend essentiellement d'un paramètre externe qui est la température. Pour le cas particulier de la dégradation à des températures très élevées, on parle de pyrolyse.
- **Le vieillissement radiochimique** par des radiations ionisantes de forte énergie (X, α , β , γ , neutrons).

D'autres types de vieillissement chimique peuvent exister. On peut citer par exemple le vieillissement en milieu réactif, le vieillissement biochimique, le vieillissement sous contrainte mécanique conduisant à des coupures de chaînes (mécanochimique), etc [33].

I.5.3 Les facteurs de vieillissement

Dans le cas du PE, les principaux facteurs qui induisent le vieillissement du matériau et accélèrent la prise d'eau sont résumés sur la Figure I. 6. Il s'agit principalement de :

- la perte physique des antioxydants
- la consommation chimique des antioxydants (stabilisation, hydrolyse),
- l'oxydation du polymère,
- la sorption d'eau [34].

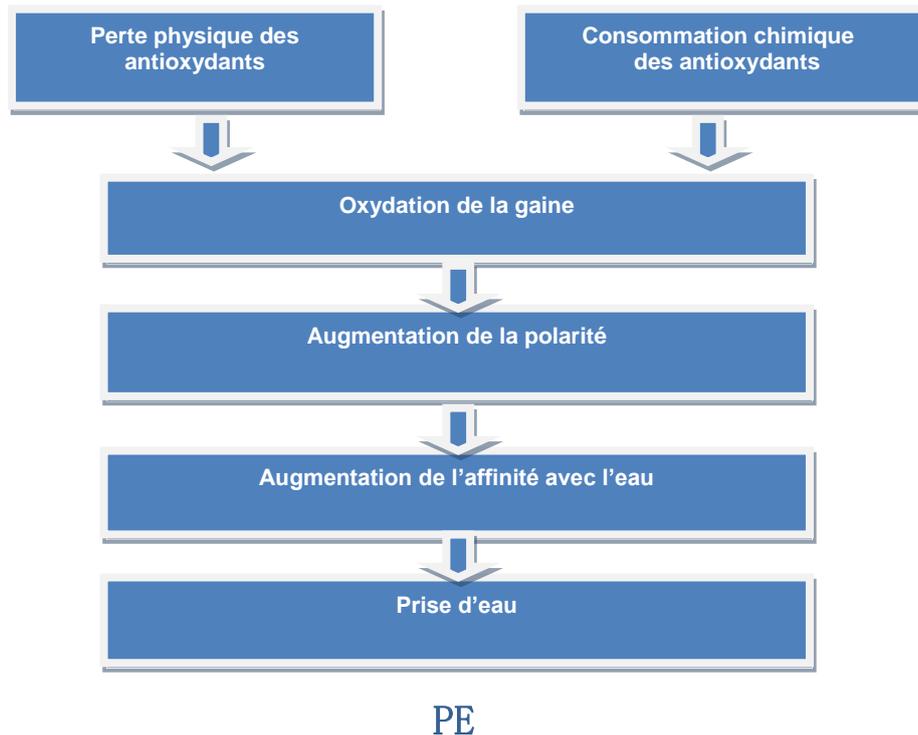


Fig. I-6: *Processus du vieillissement thermique et humide du PE.*

I.5.4 Conséquences du vieillissement

Le vieillissement des polymères modifie irréversiblement leurs propriétés physiques et chimiques, mais aussi mécaniques. A terme, les polymères deviennent fragiles. Les trois principales conséquences du vieillissement thermique du PE, notamment à celles de son oxydation sur :

- La sorption d'eau,
- La fragilisation,
- La fissuration [35].

I.6 Les nanocomposites

Parmi les matériaux utilisés couramment, les matières plastiques occupent une place sans cesse grandissante. Depuis plusieurs décennies, les polymères sont mélangés à d'autres produits pour former des composites, afin d'allier les qualités de chacun de leur constituant dans un matériau aux propriétés améliorées (thermiques, mécaniques, barrière, etc.). Dans les microcomposites conventionnels, les charges minérales utilisées (silice, noir de carbone, fibre de verre...etc.) ont des tailles de l'ordre du micron. Dans les années 90, une nouvelle classe de matériaux composites est remise au goût du jour, les nanocomposites, dont les charges

élémentaires, des silicates lamellaires, ont une de leur dimension de l'ordre du nanomètre tandis que les deux autres varient de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs microns [21].

I.6.1. Définitions et classifications

Un matériau est dit composite lorsqu'il est constitué d'au moins deux phases et qu'il combine les avantages en termes de propriétés de chacun de ses constituants pris indépendamment tout en minimisant leurs inconvénients [36].

Un nanocomposite sera défini comme un composite dont l'une des phases aura au moins une dimension de l'ordre du nanomètre [1]. Ces deux phases sont :

- La matrice.
- La charge ou le renfort.

On peut appliquer la classification classique des nanocomposites suivant la nature de la matrice, dans l'ordre croissant de leur température d'utilisation [37] :

- Les matériaux nanocomposites à matrice organique/polymère (entre 200 et 300°C).
- Les composites à matrice métallique (jusqu'à 600°C).
- Les composites à matrice céramique (jusqu'à 1000°C).

D'un point de vue général, il est couramment admis de classer les nanocomposites suivant le facteur de forme de la charge incorporée (rapport entre la longueur et l'épaisseur ou le diamètre) [38].

- Les nanoparticules : Leurs trois dimensions sont nanométriques. Il s'agit le plus souvent de particules de forme sphérique dont le diamètre est compris entre 30 et 150 nm.
- Les nanotubes et nanofils : Deux de leurs dimensions sont nanométriques. Ils ont un diamètre inférieur à 100 nm et un rapport longueur/diamètre d'au moins 100.
- Les Plaques/lamelles/feuilletés : Une dimension est nanométrique. Ils sont constitués de couches ayant une épaisseur de l'ordre du nanomètre avec un facteur de forme d'au moins 25 dans les deux autres dimensions. Parmi ce type de matériaux, les argiles sont probablement les plus connues car elles sont naturelles donc faciles à extraire.

I.6.2 Les éléments constituant un nanocomposite

I.6.2.1 La matrice

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

I.6.2.2 Les charges

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

La charge est un renfort rigide introduit dans une matrice polymère pour en améliorer les propriétés mécaniques. Plusieurs paramètres caractérisent les charges comme ; leur structure (Taille, forme), leur surface spécifique et leur interaction avec le polymère. Ces paramètres vont conditionner la qualité de la dispersion de la charge dans la matrice polymère[38].

- **Structure**

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

- **Surface spécifique**

C'est le rapport entre la surface de la charge et sa masse. Plus la taille de particule est petite plus la surface spécifique est grande, elle est de l'ordre de 10 à 40 (m²/g) pour les kaolins, et de 400 (m²/g) pour certaines silices.

- **Nature de l'interaction**

L'interaction entre la charge et le polymère est liée à l'énergie de surface qui va déterminer leur compatibilité. La modification de la surface des charges permet de moduler cette interaction et d'avoir différents degrés de compatibilité entre les éléments. Ce traitement de surface peut être par le greffage de petites molécules (comme des silanes ou des surfactants) ou le greffage de polymère de même nature que la matrice. La chimie de surface va jouer un rôle très important lorsque l'on voudra augmenter ou limiter le nombre

d'interaction entre la charge et le polymère, d'autre part, le développement de ces agents de surface ou de couplage permet d'améliorer l'état de dispersion des charges [39].

I.6.3 Les nanocomposites argile-polymère

Le mélange de polymère à l'état fondu et d'argile solide ne peut pas former spontanément un nanocomposite. Dans ces systèmes immiscibles, la faible interaction physique entre les composants organique et inorganique donne de faibles propriétés mécaniques et thermiques. En revanche, de fortes interactions entre le polymère et l'argile dans les nanocomposites argile-polymère permettent la dispersion des deux phases à l'échelle nanométrique, conférant aux nanocomposites des propriétés améliorées et parfois nouvelles par rapport au polymère de départ. Cette interaction peut être augmentée en modifiant l'état de surface d'un des deux composants de départ ou les deux [40].

I.7 Les argiles

I.7.1 Définition

En général, le terme argile se réfère à des composés naturels, qui sont sous forme de minéraux en grains de faible taille (de l'ordre du μm), des poudres essentiellement, possédant des propriétés plastiques quand ils contiennent suffisamment d'eau, ou au contraire devenant durs lorsqu'ils sont séchés. Les argiles, qui se présentent sous forme de feuillets de silicates, sont souvent assimilées aux composés phyllosilicates [41]. Toutefois une définition plus minéralogique et consistante à considérer les argiles comme une sous-famille des phyllosilicates existe également : dans cette définition-là, certains composés que nous considérons comme des argiles (comme le talc par exemple) ne sont pas forcément considérées par tous les minéralogistes comme des argiles.

Pour résumer : les argiles font partie des phyllosilicates. Cette assimilation des argiles permet de faire un premier lien entre l'échelle macroscopique (propriétés de plasticité, de tailles de grains et de réponse à une sollicitation thermique) et l'échelle microscopique (structure des phyllosilicates).

I.7.2 Structure des argiles lamellaires

La structure des argiles a été étudiée et déterminée il y a de nombreuses années. Elles sont formées à partir d'éléments structuraux élémentaires, les tétraèdres de silice (SiO_4) et les octaèdres d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_6$), illustrés sur la Figure I.7.

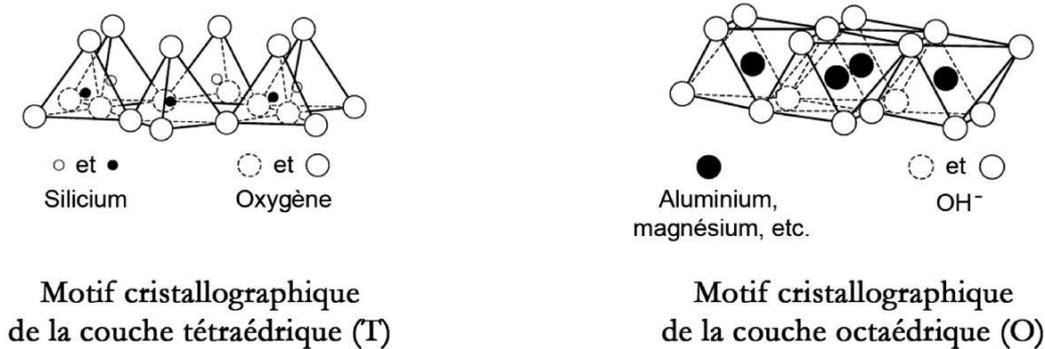


Fig. I-7: Eléments structuraux de bases des argiles lamellaires [42].

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

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

Selon le nombre des couches octaédriques (O) et tétraédriques (T), on distingue trois principaux types de minéraux [43] :

- Les minéraux de type 1:1 (ou T-O) à une couche d'octaèdres et une couche de tétraèdres. L'équidistance caractéristique est d'environ 7,1Å, ce type correspond au groupe de la kaolinite
- Les minéraux de type 2:1 (ou T-O-T) à une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques. L'équidistance caractéristique varie de 10 à 15Å selon le contenu de l'interfeuille, ce type correspond aux groupes du montmorillonite, talc, des smectites, des vermiculites et celui des micas.
- Les minéraux de type 2:1:1 (ou T-O-T-O) à une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques, et un interfeuille constitué par une couche d'octaèdres ;

l'équidistance caractéristique est alors d'environ 14Å ; ce type correspond au groupe du chlorite.

La Figure I-8 représente les structures des différents types des minéraux argileux

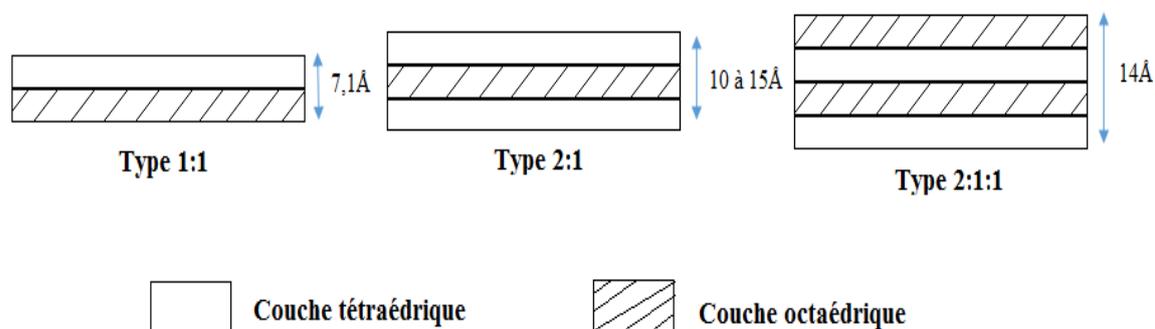


Fig. I-8: Structure des minéraux argileux.

I.7. 3 Argile modifiée

La modification de la polarité de l'argile pour fournir un caractère organophile est une condition essentielle pour une intercalation et une exfoliation réussie. Pour augmenter la distance interfoliaire, l'argile doit être traitée au moyen d'un échange ionique avec un cation organique tel que l'ion alkyl ammonium. Les techniques de laboratoire utilisées pour former des ions d'alkyl ammonium dans la couche intercalaire utilisent généralement une réaction d'échange ionique en solution (schématiquement illustré par la figure I.9). Évidemment ce traitement s'ajoute au coût de l'argile mais, l'argile est relativement bon marché en tant que matière première. Le traitement chimique externe doit non seulement rendre l'argile organophile en améliorant le mouillage avec le polymère apolaire, mais il doit augmenter la distance interfoliaire entre les lamelles d'argile . En effet l'argile traitée est employée même dans les polymères polaires pour lesquels la modification de la polarité de l'argile n'est pas fondamentale. Clairement, à mesure que la quantité d'atomes de carbone dans la chaîne carbonée de l'ion d'ammonium augmente, l'argile devient organophile.

L'introduction d'une plus longue molécule organique dans la structure d'argile aide à augmenter la distance entre les couches intercalaires. Pour cette raison l'hexadecyltriméthylammonium ou dioctadecyl-diméthyl-ammonium peuvent être employés [44].

Une autre alternative consiste à co-intercaler entre les lamelles d'argile un monomère insaturé et le faire réagir avec le PP par une réaction de greffage radicalaire.

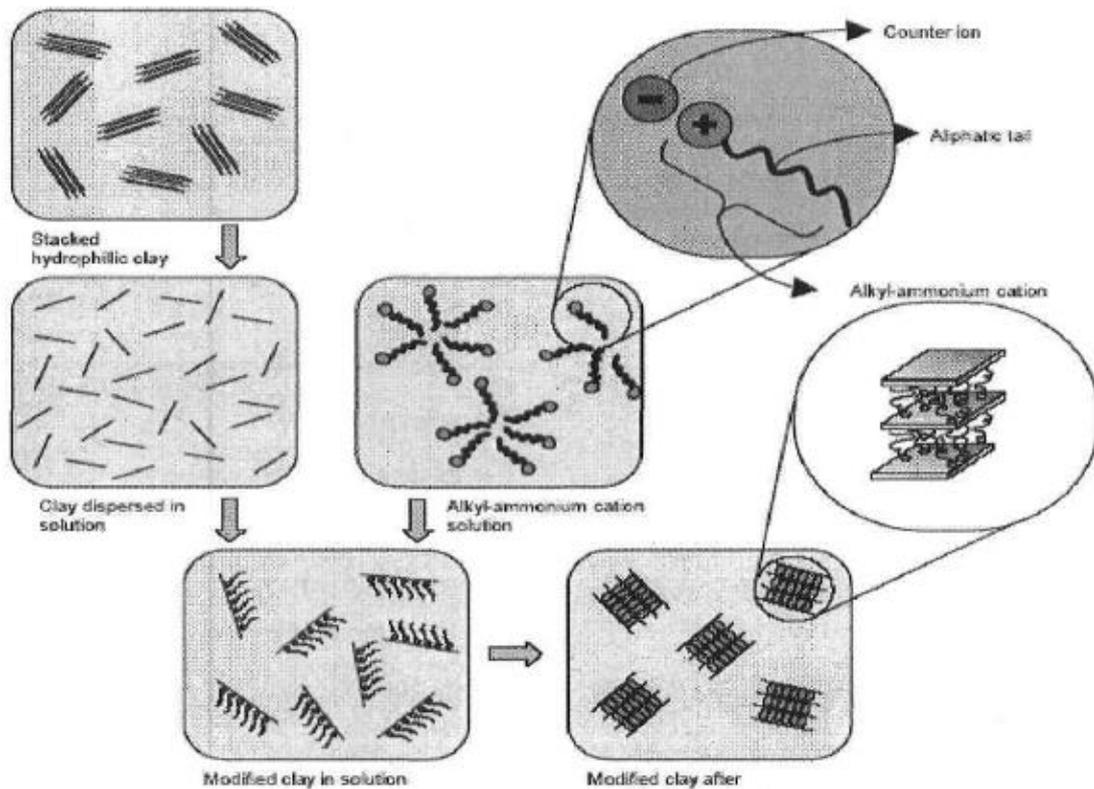


Fig. I-9: Illustration schématique du traitement de la surface de l'argile [45].

I.8 Réalisation des nanocomposites polymère/argile organophile

Il existe plusieurs techniques qui permettent éventuellement de séparer les feuillets et de les disperser dans la matrice polymère. Parmi elles, on peut distinguer trois stratégies principales, fréquemment utilisées pour réaliser des nanocomposites [46,47]:

- polymérisation in situ ;
- utilisation de solvant ;
- mélange à l'état fondu.

I.8.1 Polymérisation in situ

Cette technique consiste en général en l'introduction de l'argile organophile dans un monomère liquide ou en solution. Le monomère va pénétrer dans l'espace entre les feuillets par diffusion. La réaction de polymérisation peut être déclenchée par chauffage, rayonnement ou en utilisant un initiateur intercalé également dans l'espace entre les feuillets (Figure I.10). Les chaînes polymères se forment alors dans l'espace entre les feuillets, et vont écarter ceux-ci, résultant en une augmentation de la distance interlamellaire et une éventuelle exfoliation à la fin de la polymérisation.

Parmi les nombreux travaux concernant cette technique, on peut citer par exemple la polymérisation in situ de l' ϵ -caprolactame dans la montmorillonite, les nanocomposites nylon/montmorillonite, les nanocomposites époxydes, les nanocomposites polyméthacrylate de méthyle [44].

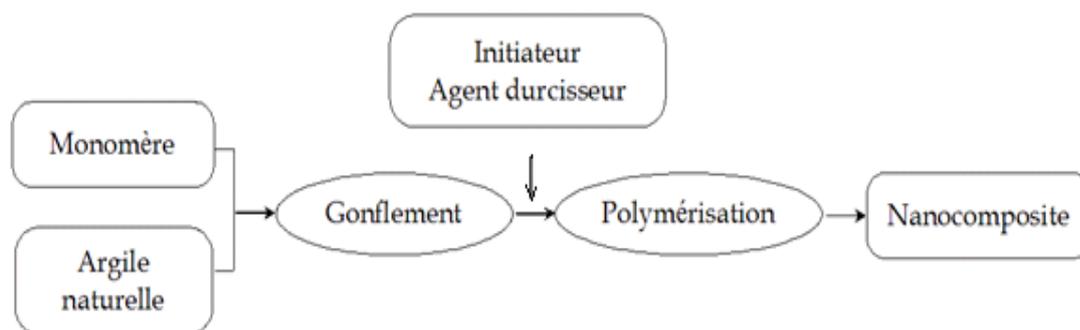


Fig. I-10: Schéma représentant la technique de polymérisation in situ.

I.8.2 Utilisation de solvant

Cette technique est également appelée exfoliation/adsorption. Elle se divise en trois grandes étapes de synthèse (Figure I.11). L'argile est toute d'abord gonflée dans un solvant, ensuite on introduit le polymère, et enfin le solvant est éliminé par évaporation. Cette technique est utilisée pour des polymères sans ou avec une faible polarité. Le point le plus important est le choix du solvant, qui est à la fois capable d'exfolier les feuillets d'argile et de solubiliser le polymère. La nécessité de l'utilisation de solvant est le principal inconvénient de cette technique. Cependant, elle est particulièrement adaptée aux polymères hydrosolubles, qui permettent d'employer l'eau comme solvant [44].

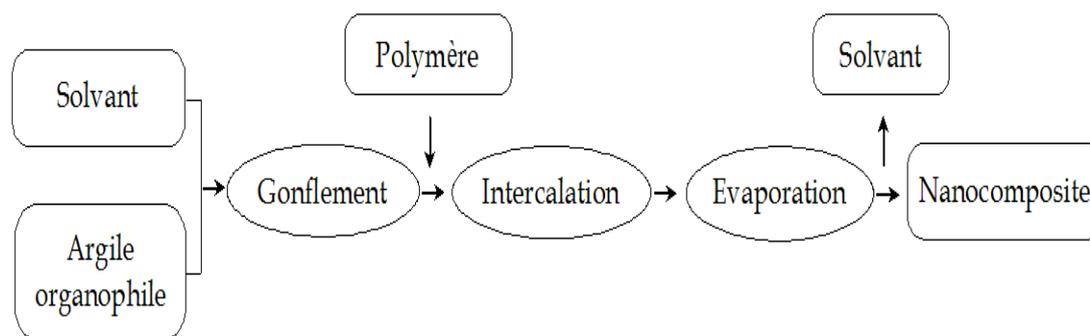


Fig. I-11: Schéma représentant la technique de l'utilisation de solvant.

I.8.3 Mélange à l'état fondu

Cette technique consiste à mélanger directement les argiles dans un polymère à l'état fondu (Figure I.12). Elle présente un grand intérêt, puisqu'elle permet de travailler en absence de solvant et de ne pas modifier le procédé de mise en œuvre habituel des polymères thermoplastiques. La séparation se fait grâce à la diffusion des chaînes macromoléculaires dans l'espace entre les feuillets et par un procédé de mélange classique, comme par exemple l'extrusion bivis. Cependant, cette méthode requiert des conditions particulières, notamment la compatibilité entre la matrice et l'argile [44].

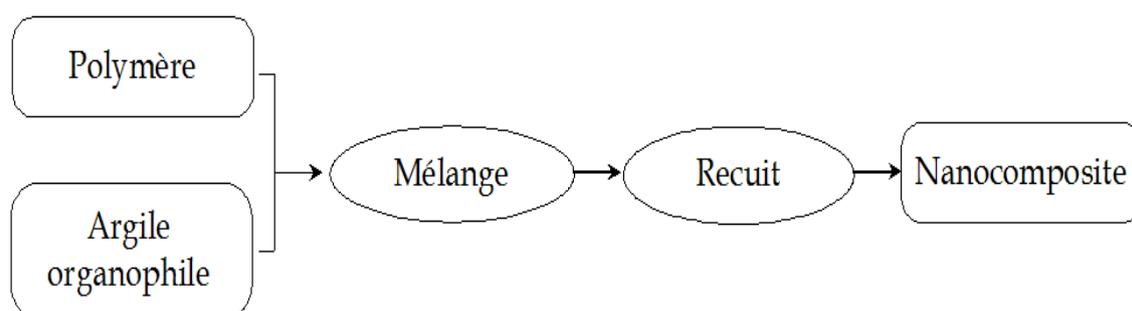


Fig. I-12: Schéma représentant la technique du mélange à l'état fondu.

I.9 Morphologie des nanocomposites polymère/argile et caractérisation

Les nanocomposites à renfort d'argile lamellaire sont constitués par une dispersion des feuillets élémentaires dans une matrice polymère. Selon les techniques de préparation, on peut obtenir ces nanocomposites dans différents états de dispersion. Nous allons donc décrire, dans ce paragraphe, les différentes terminologies qui sont souvent utilisées dans la littérature pour définir les morphologies ou l'état de dispersion des nanocomposites. Giannelis et al. [48] et Alexandre et Dubois [49] ont défini un système comme "**intercalé**" quand le taux de gonflement de l'argile dans le polymère excède celui de l'argile initiale. Dans ce système, les chaînes de polymère ont pénétré dans l'espace entre les feuillets. Cela conduit à une augmentation de la distance interlamellaire, tout en maintenant leur organisation bien ordonnée. Le système est dit "**exfolié**" ou "**délaminé**" lorsque la pénétration du polymère conduit à l'éclatement de la structure périodique des feuillets. Les feuillets se retrouvent alors complètement dispersés dans la matrice polymère. Enfin, on définit le système comme "**immiscible**" ou "**microcomposite**" lorsque les nanocomposites ne sont ni intercalés, ni exfoliés. La Figure I.13 présente schématiquement les différentes morphologies pour les composites à renfort d'argile.

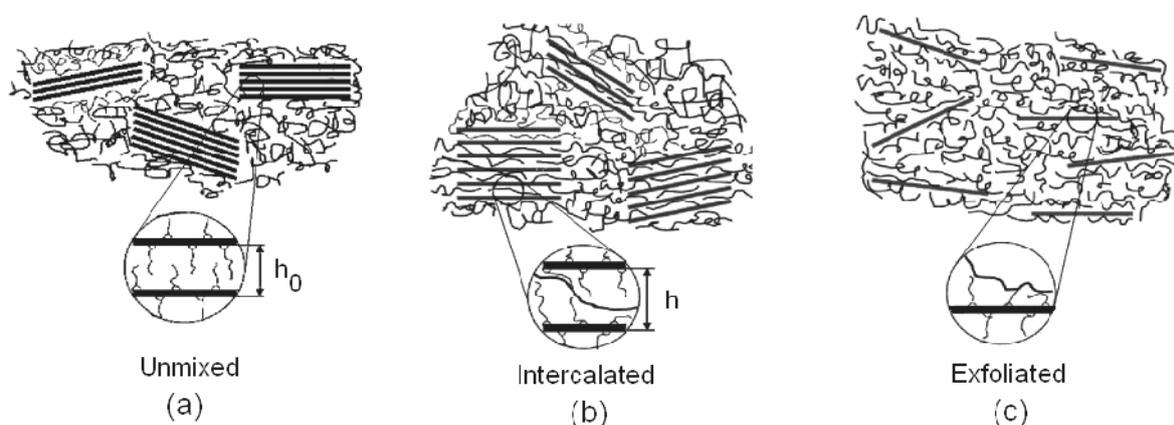


Fig. I-13: Schématisation des différentes morphologies possibles pour les composites à renfort d'argile [50].

I.9.1 Caractérisation des nanocomposites

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

I.9.1.1 Analyse par diffraction de rayon X

Du fait à sa facilité d'utilisation et de sa disponibilité, la DRX est la plus couramment utilisée pour déterminer la structure du nanocomposite. Des études cinétiques de l'intercalation à l'état fondu de polymère sont même menées par cette technique [51].

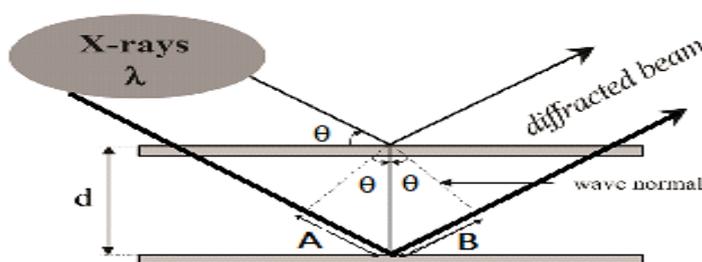


Fig. I-14: Principe de la diffraction des rayons X.

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

$$\sin\theta = n\lambda/2d \quad (I.1)$$

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

Le contrôle de la position, de la forme et de l'intensité des réflexions des couches de silicate permet d'identifier la structure du nanocomposite. Les spectres sont réalisés soit sur poudre, soit sur lame orientée dans le cas particulier de l'analyse de phases minérales argileuses ($\varphi < 2 \mu\text{m}$). Dans le premier cas, la réflexion permet d'accéder, en l'absence de toute orientation préférentielle, à toutes les raies (hkl). Dans le second cas, la poudre est compactée sur une surface plane, les plaquettes des minéraux argileux se déposent parallèlement à cette surface (perpendiculaire à l'axe structural c). Ainsi, un diffractogramme effectué sur une lame orientée ne montrera que les raies (00l) correspondants aux plans structuraux perpendiculaires à l'axe c [52].

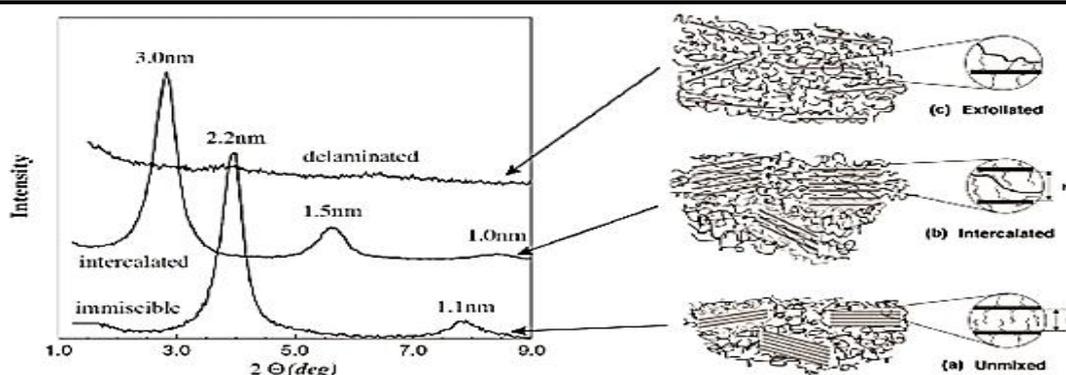


Fig. I-15: Diffraction des rayons X pour les différentes morphologies de nanocomposites [42].

La figure (I-15) illustre l'évolution du diffractogramme selon le niveau de dispersion d'une argile modifiée dans une matrice thermoplastique.

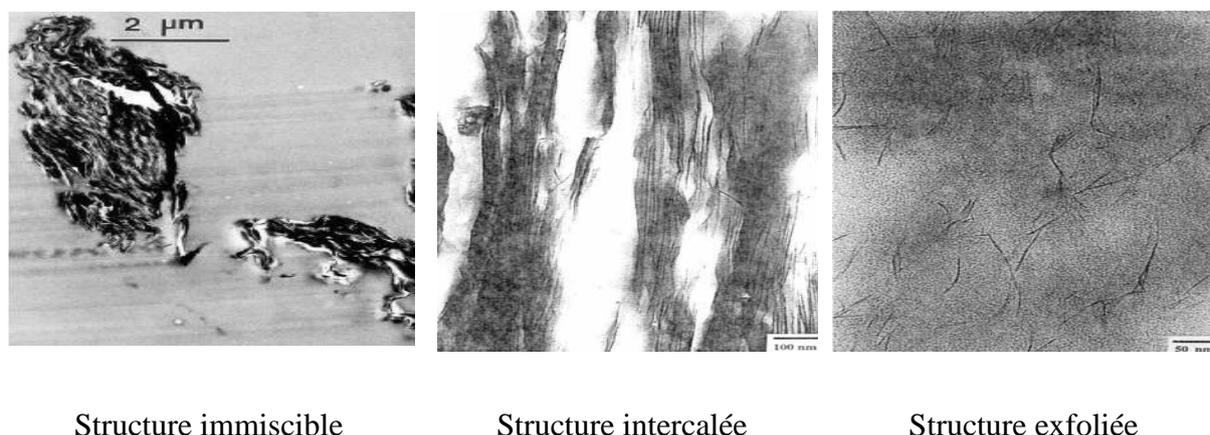
Pour les nanocomposites intercalés, le spectre DRX montre le pic de diffraction du plan basal [001] d'empilement des feuillets qui peut être relié directement à l'espacement entre feuillets d . Le gonflement de l'argile par la matrice polymère se traduit alors par un déplacement du pic de diffraction attribué aux plans [001] vers les petits angles. L'évolution de la largeur du pic à mi-hauteur est en outre un indicateur du degré de désordre lors du processus d'intercalation. Pour les systèmes exfoliés, le pic de diffraction [001] n'est plus visible, soit parce que la distance entre les feuillets est trop importante, soit parce que la structure ordonnée n'est plus présente. Notons toutefois que cette technique donne peu d'informations sur la répartition spatiale des couches de silicate ou les hétérogénéités structurales dans les nanocomposites. En outre, certaines phyllosilicates ne présentent pas des réflexions basales bien définies. L'élargissement des pics et la diminution de l'intensité sont ainsi très difficiles à étudier de façon systématique. Par conséquent, il est nécessaire de coupler cette technique avec la microscopie électronique à transmission MET [52].

I.9.1.2 La microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission (MET) est une technique de microscopie où un faisceau d'électron est transmis à travers un échantillon très mince. Les effets d'interactions entre les électrons et l'échantillon donnent naissance à une image, dont la résolution peut atteindre 0.08 nm. Cette technique permet une compréhension qualitative de la structure interne du matériau et peut fournir des informations, dans l'espace réel dans une zone localisée sur la morphologie et les défauts de structures [53,54].

L'échantillon, suffisamment mince, est placé sous un faisceau d'électron. Son image est projetée grâce à un système de lentilles magnétiques sur un écran phosphorescent qui transforme l'image électronique en image optique. Le principal avantage de la microscopie électronique en transmission est donc de fournir une observation directe de la morphologie. Du fait que les couches de silicate sont composées d'éléments tels que (Al, Si et O) plus lourds que ceux présents dans les intercouches et ses matrices environnantes (C, H et N), ils apparaissent plus sombres sur des images à fond clair. Une micrographie typique présentera une alternance de lignes sombres et claires correspondants respectivement à des sections de feuillets de silicates de 1 nm d'épaisseur et à la matrice polymère[55].

La figure (I-16) est un exemple typique de micrographies MET obtenues pour un nanocomposite intercalé et exfolié.



Structure immiscible

Structure intercalée

Structure exfoliée

Fig. I-16 : Clichés MET de différentes structures.

I.10 Les propriétés des nanocomposites polymère/argile

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

I.10.1. Propriétés thermiques et propriétés barrière

a. Stabilité thermique

En règle générale, l'incorporation de l'argile dans la matrice polymère a pour effet d'améliorer la stabilité thermique du nanocomposite, en agissant comme isolant et comme barrière au transport de masse des produits volatils générés lors de la décomposition. L'argile permet la formation de charbon après décomposition thermique [52].

b. Propriété barrière

En général, les polymères nanocomposites sont caractérisés par de très fortes améliorations de leurs propriétés barrière (réduction de l'absorption de l'humidité et de la perméabilité à l'eau et au gaz). Cette propriété est d'un grand intérêt pour l'industrie de l'emballage. L'ajout de taux de charges faibles en argile à des polymères allant des résines époxydes, des mastiques (comme les siloxanes), des polymères semi-perméables (par exemple polyurées) aux polymères très hydrophiles (par exemple PVA) permet une amélioration jusqu'à un ordre de grandeur par rapport aux polymères vierges. L'amélioration spectaculaire des propriétés barrière peut être expliquée par le concept de chemins tortueux [52]. Autrement dit, lorsque des nanoparticules imperméables sont incorporées dans un polymère, les molécules qui imprègnent sont forcées à se tortiller autour d'une voie sinueuse comme représenté sur la figure (I-17).

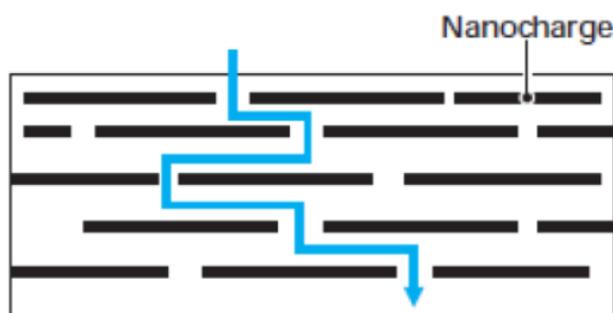


Fig. I-17: Représentation schématique de la tortuosité du trajet des molécules diffusant à travers un film nanocomposite [56].

c. Propriété de retard au feu

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

Une forte diminution du pic de chaleur dégagée est généralement observée lorsqu'un matériau est renforcé par une nanocharge de type argile [56].

I.10.2. Propriétés mécaniques

Une des caractéristiques des mélanges polymères-argiles est de présenter un bon compromis entre les propriétés mécaniques et la ténacité. L'augmentation des propriétés mécaniques des nanocomposites a attiré l'attention de nombreux chercheurs sur cette nouvelle classe de matériaux [57]. Le premier mécanisme qui a été mis en avant pour expliquer l'action de renforcement des phyllosilicates est aussi valable pour des renforts conventionnels, tels que des fibres (figure I-18). Les renforts constituent des charges rigides naturellement résistantes à la déformation en raison de leur fort module. Par conséquent, lorsqu'une matrice relativement plus souple telle qu'un polymère est renforcée par de telles charges, elle devient très résistante mécaniquement et ce du fait qu'une partie importante de la charge appliquée sera portée par le renfort, en supposant, que la liaison entre les deux phases et que la surface de la charge en contact avec le polymère soient suffisantes [58].

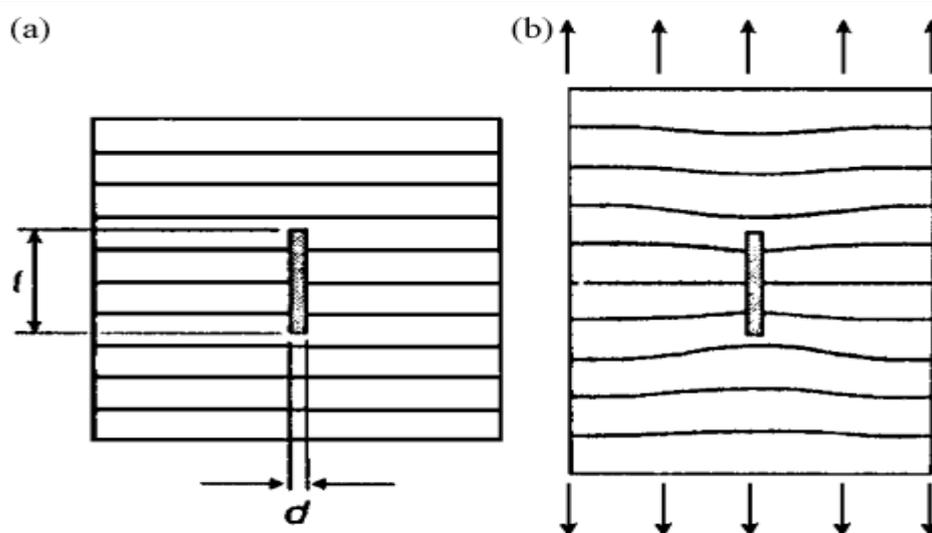


Figure I-18 : Mécanisme de renfort en matériaux composites [55].

CHAPITRE II

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

II.1 Introduction

Le plastique a envahi notre quotidien. Les hypothèses «il y en a partout» et «sans plastiques on ferait rien» sont donc vérifiées. En moyenne un adolescent passe 4 heures par jours devant un ordinateur ou la télévision sans plastiques ces deux appareils n'existeraient pas. Actuellement, il existe plus de 700 types de plastiques aux noms que seuls les chimistes peuvent encore prononcer. Dans l'usage quotidien, la plupart de ces matières reçoivent le nom de « plastique ». Or, ces matières possèdent des propriétés très diverses: certaines peuvent subir de fortes pressions ou des températures extrêmes, d'autres forment une barrière contre la lumière, les acides, l'humidité ou les odeurs. Ces nouvelles matières connaissent des applications très nombreuses et très diverses. Un grand nombre de matériaux traditionnels comme le bois, les métaux, la faïence, le verre et les fibres naturelles ont été remplacés aujourd'hui par les plastiques. Les emballages représentent la majeure partie des utilisations soit 16kg par habitants par an. D'autres applications des plastiques se retrouvent notamment dans les vêtements, les automobiles, les bicyclettes, les appareils ménagers, le bâtiment, les revêtements de sol, les jouets, les téléphones mobiles, les ordinateurs et les accessoires médicaux [59].

La demande des plasturgistes européens a augmenté de 4,5 % depuis 2009 pour atteindre 46,4 millions de tonnes en 2010. La taille relative des divers secteurs utilisateurs est restée plutôt stable par rapport aux années précédentes, l'emballage restant en tête et représentant 39% de la demande totale. Cette part de marché est toutefois inférieure à celle de l'année précédente (40,1 %) due à une plus forte croissance des applications techniques en 2010 par rapport à 2009. Le secteur de l'emballage est suivi par le BTP (20,6 %), l'automobile (7,5 %) et les équipements électriques & électroniques (5,6 %). Les autres secteurs sont notamment ceux des sports & loisirs, de la santé et de la sécurité, de l'agriculture, de la construction mécanique, des appareils ménagers et de l'ameublement [60].

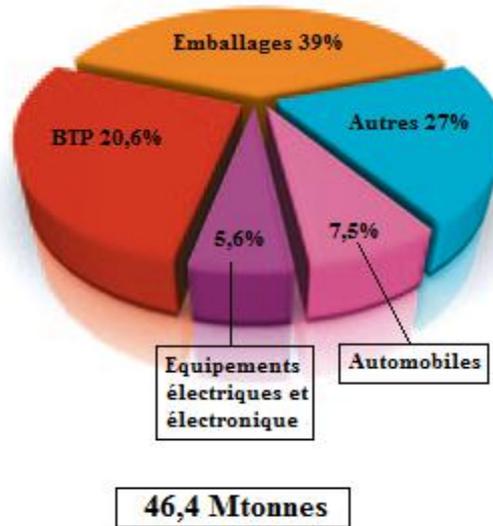


Fig. II -1: Demande des plasturgistes en Europe par secteur d'application en 2010 [61].

Il existe un grand nombre de plastiques aux propriétés différentes, on les classe en trois grandes catégories : les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères. Parmi les trois catégories de plastique, nous choisissons les thermoplastiques.

II.2 Les thermoplastiques

Les thermoplastiques se présentent sous forme de chaînes linéaires, il faut les chauffer pour les mettre en forme (températures de mise en œuvre inférieures à 300°C). Et les refroidir pour les fixer. Cette opération est réversible. Les matrices thermoplastiques ont de faibles propriétés mécaniques ; un renforcement par l'incorporation de charge leur confère une tenue thermique et mécanique améliorée et une bonne stabilité dimensionnelle. Les matrices les plus courantes sont :

- le polychlorure de vinyle (PVC) qui est utilisé dans la fabrication des tuyauteries,
- le polyacétate de vinyle (PV) que l'on trouve dans les colles et adhésifs,
- le polyéthylène (PEHD, PEBD, PEBDL, PET) dont on se sert pour fabriquer les jouets, les bouteilles de shampoing ou les sacs de supermarchés,
- le polypropylène (PP) pour les boîtes alimentaires ou les revêtements de sols,
- le polystyrène (PS solide et PSE expansé) qui intervient dans la composition des contenants alimentaires, de la vaisselle jetable, des jouets ou des vitres [12].

À eux cinq, ils représentent près de 74 % de la demande totale de plastiques en Europe. Les 3 types de résines les plus utilisées par part de marché sont : le polyéthylène (PEBD, PEBDI 17,0%, PEHD 12%) (29 %), le polypropylène PP (19 %), et le polychlorure de vinyle PVC (12 %). comme le montre la (Figure II-2). Expliquant ainsi, notre choix qui s'est porté sur le polyéthylène haute densité comme matrice de base.

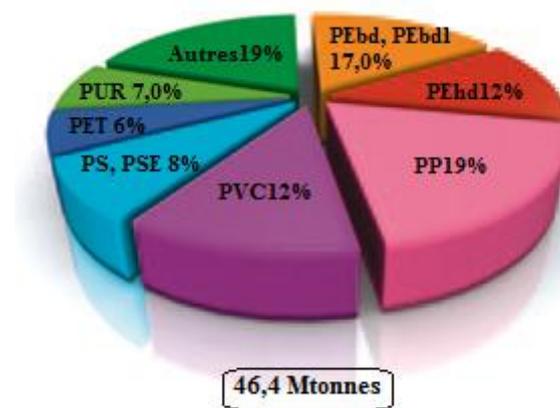


Fig. II-2: Demande des plasturgistes par type de résine en Europe en 2010 [61].

Le développement de l'utilisation des matières plastiques dans tous les secteurs d'activités s'explique par le fait que les polymères sont, par leurs propriétés, en parfaite adéquation avec les applications envisagées ; chaque polymère ayant des propriétés qui lui sont propres. Les matières plastiques ont su se substituer à d'autres matériaux car:

- Leur densité est faible (légèreté) ;
- Leur coût est peu élevé ;
- Leurs performances sont notables surtout si elles sont ramenées à leur unité de masse ;
- Leur facilité de mise en œuvre permet des cadences élevées et des géométries complexes [4].

Au niveau européen, au nom de la sécurité du consommateur et de la protection de l'environnement, la Communauté Européenne, par le biais du CSAH (Comité Scientifique de l'Alimentation Humaine), consulte des comités scientifiques d'experts indépendants en matière

d'emballages, à fin d'évaluer les risques des substances chimique entrant dans la composition d'un emballage du point de vue de l'exposition du consommateur (migration, exposition, etc...) et de sa toxicité. Ces substances sont classées dans des listes, dans un document «synoptique » en fonction de leur restriction d'emploi. Les propositions de ces comités d'experts sont communiquées aux instances économiques et adoptées par les instances politiques, puis intégrées dans des directives. Les directives sont ensuite imposées à tous les états membres [26].

II.3 Recyclage des thermoplastiques

Les thermoplastiques se distinguent par leurs propriétés de recyclage. Ils ont la possibilité de conserver leurs propriétés plastiques contrairement aux thermodurcissables et les élastomères. La figure II.3 signifie que le matériau concerné à la propriété de recyclage, ce signe est appelé sigle Ruban de Möbius.

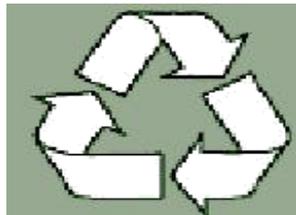


Fig. II-3 : Signe de la propriété de recyclage.

Chacune de ces trois flèches se trouvent dans cette figure ont des significations :

- La première : symbolise la collecte des matériaux usés.
- La seconde : la réutilisation et la production de nouveaux produits grâce aux rebuts.
- La troisième : reconnaît le rôle important du consommateur qui réclame de plus en plus des produits recyclés.

On trouve généralement un nombre entre ces trois flèches (figure II.4) :

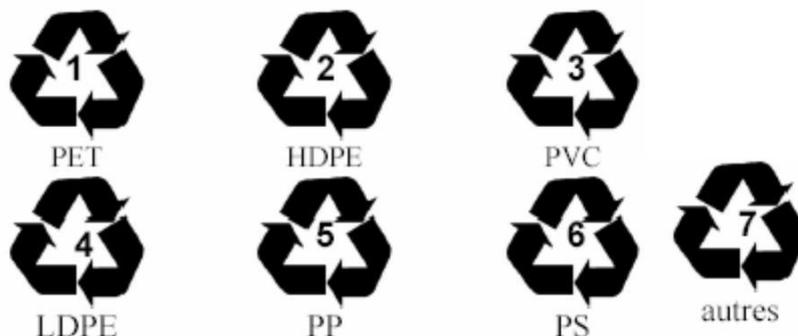


Fig. II-4: sigles Ruban de Möbius pour quelques polymères.

Ce système de codage peut être utilisé pour identifier les plastiques lorsqu'ils sont triés manuellement.

Le recyclage des plastiques est un moyen de protection de l'environnement, et ce par la réduction de déchets. Etant un dérivé du pétrole la réduction du plastique et ses déchets représentent un intérêt environnemental et économique, sachant que le recyclage d'une tonne de plastique équivaut à une économie de 700 Kg de pétrole brut [62].

II.3 .1 Procédés du recyclage

Il existe trois grandes familles de techniques de recyclage : **chimique**, **mécanique** et **organique**.

- Le recyclage dit « **chimique** » utilise une réaction chimique pour traiter les déchets, par exemple pour séparer certains composants.
- Le recyclage dit « **mécanique** » est la transformation des déchets à l'aide d'une machine, par exemple pour broyer.
- Le recyclage dit « **organique** » consiste, après compostage ou fermentation, à produire des engrais et du carburant tel que le biogaz [63].

II.4 L'emballage alimentaire

L'emballage est un « assemblage de matériaux destinés à protéger le produit, le transporter, le stocker, le vendre et le consommer » ainsi qu'un « moyen de garantir la sécurité de la distribution du produit jusqu'au consommateur final dans de bonnes conditions et à un coût minimum [64].

Trois types de dégradation des produits alimentaires sont principalement rencontrés :

- Le dommage physique (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, réactions enzymatiques ...),
- Les altérations microbiologiques [65].

L'emballage doit contribuer à la conservation du produit ; c'est-à-dire maintenir le plus longtemps possible son plus haut degré de qualité, en agissant pour ralentir ou supprimer les effets des mécanismes physico-chimiques ou microbiologiques d'altération. Pour cela, il doit préserver les différentes qualités du produit jusqu'à sa consommation, qualités hygiéniques (non-toxicité), nutritionnelles (valeur énergétique, teneur en vitamines, acides gras insaturés, etc.), organoleptiques (goût, odeur, couleur, texture) et technologiques (aptitude à la transformation) [64].

Afin de prévenir la détérioration de la qualité de l'aliment, des emballages adéquats doivent être utilisés pour éviter une prise ou une perte en eau des aliments sensibles à l'eau, ou éviter le développement de microorganismes ou encore pour limiter les réactions d'oxydations par transferts d'oxygène pour les produits sensibles à l'oxygène comme les matières grasses ou encore éviter les pertes en composés volatils odorants qui modifieraient le profil aromatique et donc l'acceptabilité du produit [65].

L'emballage a une fonction «marketing », il a aussi une fonction économique et commerciale. C'est la carte de visite du produit. L'emballage informe le consommateur sur la composition du produit, les précautions d'emploi, la marque et sa conformité à la réglementation [64].

II.4.1 Sources de contamination de l'aliment

Elles sont au nombre de trois :

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

ainsi la migration du contenant vers le contenu. C'est le cas des aliments gras pour lesquels les interactions avec l'emballage augmentent avec le temps, la chaleur et leur richesse en matières grasses. C'est aussi le cas des arômes, molécules volatiles dont la fuite, dans ou au travers de l'emballage entraîne une baisse de la qualité organoleptique (arôme et goût) du produit.

- La troisième source est une contamination par l'environnement ; les odeurs résiduelles d'un lieu de stockage, les constituants d'encres de la paroi externe de l'emballage peuvent traverser le contenant et venir altérer l'aliment, tant au niveau organoleptique que toxicologique [64].

II.4.2 La nature des constituants du polymère dans l'emballage

De façon générale, toutes les substances entrant dans la composition (monomères, catalyseurs, additifs, etc.) des matières plastiques sont susceptibles de migrer. Les additifs (stabilisants et adjuvants technologiques), utilisés pour donner des propriétés spécifiques au produit final, ne sont pas liés à la chaîne polymérique par des liaisons fortes et leur risque de migration est plus élevé [27].

II.4.2.1 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 dont d'augmenter leur durée de vie. Il existe un grand nombre d'additifs avec une multitude de rôles. Comme indiqué précédemment, les additifs sont la source la plus importante de migrants potentiels en générant des néoformés parce qu'ils ne sont pas liés chimiquement à la chaîne polymérique [27].

Les types et taux d'additifs utilisés dans un matériau donné dépendent de sa nature et de son utilisation. Le Tableau II-1 regroupe les principaux additifs ajoutés aux polymères.

Tableau II-1 : Principaux types d'additifs utilisés pour stabiliser les matériaux plastiques [66].

Type de molécules	Effet recherché	Nature des molécules	Taux usuels
Antioxydants	Contre le vieillissement et l'oxydation (O ₂ , O ₃).	Dérivés phénoliques, amines aromatiques	<0,5%
Anti-UV	Empêcher ou retarder la dégradation photochimique.	Benzophénones, benzotriazoles, complexes organométalliques	<5%
Charges	Spécifique : tenue choc, thermique, chimique, glissement, abrasion.	Talc, calcaire, graphite,	<50%
Colorants	Donner un aspect coloré.	Pigments minéraux (oxydes de Ti, Fe, Cr, Cd, Mb, etc.) et organique (noir de C).	<1%
Antistatiques	Dissiper l'énergie électrostatique.	Dérivés aminés, ammonium quaternaire, alkylphénol, alkylsulfonate.	<2%
Lubrifiants internes	Faciliter le moulage, surfaces brillantes.	Stéarate de Ca ou de Zn, oléamines, érucylamine, stéarique	<2%
Lubrifiants externe	Faciliter la séparation du moule.	Cires, paraffine stéarate	<2%

II.4.2.2 Conséquences de la migration des additifs

Lorsque l'additif est inerte, le contact du matériau polymère avec l'aliment ne cause aucun problème. Dans le cas contraire, des interactions entre le matériau en contact et l'aliment peuvent se produire. Les composants présents dans le matériau sont transportés (migrent) vers l'aliment et influencent ses qualités.

Le transfert de masse (migration) du matériau de l'emballage vers l'aliment peut avoir des conséquences négatives et positives. La migration de substances toxiques de l'emballage vers l'aliment présente un risque sérieux de sécurité de l'aliment [67]. De la même façon, la migration de substances particulières pourrait induire des détériorations sensorielle de l'aliment [68, 69]. En revanche, la migration d'additifs particuliers vers les aliments tels que les antioxydants et les agents anti-microbiens, pourrait améliorer la durée de conservation du produit et en même temps minimaliser l'usage direct de ces additifs dans la fabrication de l'aliment [70, 71].

Une meilleure compréhension de la migration dans les plastiques est donc importante non seulement pour parer aux dangers que peut générer une migration de produits toxiques mais aussi trouver des applications pratiques bénéfiques à ce phénomène tel que le contrôle de la libération de produits pharmaceutiques à travers les polymères [72, 73].

II.5 Les interactions emballage/aliment

Plusieurs types d'interactions existent entre un emballage (contenant) et le produit emballé (contenu). L'inertie d'un emballage est rarement totale ce qui peut engendrer par exemple une altération des propriétés organoleptiques de l'aliment ou éventuellement un problème toxicologique. Ce contact contenant/contenu peut également influencer les propriétés mécaniques de l'emballage [26]. Les principaux types d'interaction contenant/contenu sont les suivants (Figure II-5) :

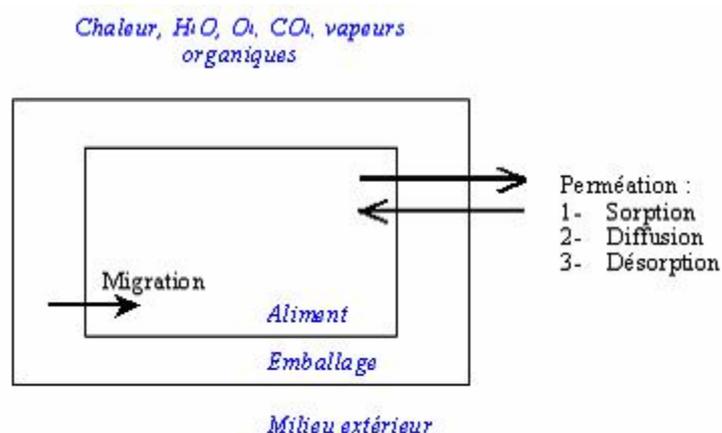


Fig. II-5: Les différents types d'interaction entre la matrice alimentaire et l'emballage plastique.

Parmi les phénomènes de transferts entre l'aliment et l'emballage qui ont été décrits, la migration est le phénomène susceptible de présenter un danger pour la santé humaine, Lorsqu'un produit est mis en contact avec un matériau, des transferts de molécules peuvent se produire :

- Du matériau (additifs, monomères résiduels, produits de dégradation du polymère, etc.) vers le produit, c'est la migration.
- Du produit (arômes, tensioactifs, solvant, principe actif, etc.) vers le matériau, c'est le phénomène de sorption.
- Du produit vers le milieu extérieur (O₂ vers l'aliment, CO₂ vers l'extérieur de l'emballage) c'est la perméation [74].

II.5.1 La migration

Les monomères du matériau de base ou les additifs incorporés au plastique peuvent se transférer dans l'aliment, avec des conséquences sur les plans organoleptique ou toxicologique.

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

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

Certains constituants de l'aliment, susceptibles de passer dans l'emballage et d'en modifier la structure, peuvent aussi activer la migration de composés du plastique. L'emballage peut enfin être perméable à des contaminations provenant de l'environnement (encre utilisée sur sa face externe, odeurs du lieu de stockage...etc.), qui peuvent également altérer l'aliment.

En règle générale, la migration augmente avec la durée et la température de stockage [75].

II.5.2 La perméation

Décrit le phénomène de solubilisation-diffusion de molécules volatiles venant de l'aliment et (ou) de l'extérieur (gaz comme O₂, CO₂, N₂, He, vapeurs d'eau, composés d'arôme) au travers de l'emballage. La perméation nécessite au préalable la sorption des substances concernées. Les substances pouvant être sorbées sont très diverses (pigments, acides, composés d'arôme...), elles présentent pour cela une affinité chimique avec la nature polymérique de l'emballage. Ainsi du fait de leur faible masse molaire, la sorption des composés d'arôme dans l'emballage se poursuit par leur diffusion dans le matériau, allant dans certains cas jusqu'à la traversée totale du matériau. La perméation peut ainsi provoquer des pertes d'arômes et donc des modifications des propriétés organoleptiques du produit. En sens inverse, du milieu extérieur vers l'aliment, ce phénomène s'accompagne de détérioration des qualités de l'aliment. Ainsi la perméabilité à l'oxygène des matériaux d'emballage est un phénomène critique dans la conservation de l'aliment emballé. Elle peut provoquer le développement de micro-organismes ou des réactions d'oxydation [74].

II.5.3 La sorption

La sorption est le terme généralement employé pour décrire la dissolution des molécules pénétrant dans la matrice du polymère. Ce terme induit 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 une même membrane 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.

La quantité des molécules dissoutes dispersées dans la matrice du polymère à l'équilibre et leur mode de sorption, dans des conditions données, sont gouvernés par la thermodynamique du système polymère/pénétrant, en particulier par la nature et la force des interactions [76].

II.5.4 La Désorption

On s'est beaucoup préoccupé de la désorption, ou fuite de composants du plastique vers le contenu du récipient. Tout naturellement, c'est la toxicité potentielle des substances extraites qui a suscité l'inquiétude des chercheurs et conduit les autorités à imposer certains essais et normes. La désorption a lieu surtout avec des formes liquides et semi solides. Elle se produit à un rythme et dans une proportion qui dépendent du système solvant de la préparation, de son pH et des conditions de températures auxquelles elle a été soumise pendant la fabrication et le stockage. Il y a lieu de penser que les substances extraites peuvent entraîner des variations de pH ou avoir une action oxydante ou réductrice. Il est difficile de définir la fréquence et l'ampleur des réactions chimiques qui se produisent entre un additif extrait et un aliment, mais de telles réactions pourraient être décelées par des essais approfondis de stabilité [64].

II.6 Fondements sur la migration polymères / aliments

La migration peut se définir comme le transfert de matière d'une source externe vers l'aliment. De façon générale, ce transfert de matière peut se produire pendant la production, le transport, le stockage, la cuisson ou même pendant la consommation de l'aliment [77].

Le processus de migration de l'emballage polymérique vers le produit fini peut être décrit en trois étapes étroitement liées entre elles. Ces étapes sont les suivantes : [78]

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

II.6.1 Diffusion du migrant à travers le polymère

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 est gouvernée par la deuxième loi de Fick suivant l'équation (II.1) :

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

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

II.6.2 Solvatation dans l'interface polymère / aliment

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

l'équation(II.2) :

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

En termes de sécurité alimentaire, même si une valeur de K élevée limite la migration de substances de l'emballage vers l'aliment, il est souhaitable d'avoir des coefficients de partition bas pour éviter la perte de arômes et le goût des aliments conditionnés [79]. .

II.6.3 La dispersion de la molécule diffusante

Selon Lau et al. [78] au-delà de l'interface du polymère, les molécules se dispersent dans l'aliment au hasard. Le fait de mélanger ou agiter le produit conditionné pourrait accélérer la cinétique de décrochement des composés de la surface du matériau plastique. Cependant, les principaux facteurs qui affectent la dispersion sont la solubilité du migrant envers l'aliment et le coefficient de diffusion de chaque molécule. .

II.7 Les facteurs d'influence sur la migration

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

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

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

II.7.1 La nature des constituants du polymère

De façon générale, toutes les substances entrant dans la composition (monomères, catalyseurs, additifs, etc.) des matières plastiques sont susceptibles de migrer. Les additifs (stabilisants et adjuvants technologiques), utilisés pour donner des propriétés spécifiques au

produit final, ne sont pas liés à la chaîne polymérique par des liaisons fortes et leur risque de migration est plus élevé.

De plus, des substances ajoutées involontairement dans les matières plastiques, non listées dans le règlement N°10/2011 [80], telles que des impuretés des monomères, des produits de polymère. Ces composés sont aussi d'éventuels migrants et beaucoup d'entre eux restent encore à identifier [81, 82].

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

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

Tableau II-2: Catégories des migrants potentiels emballage/aliment classifiées selon leur poids molaire [83].

Poids molaire (PM) du migrant (g/mole)	Type de migrant	Caractéristiques
PM < 250 – 300	Monomères les plus communs. Quelques additifs (p.ex. BHT).	Migration spontanée due à la volatilité des composés.
200 < PM < 1200	Peu de monomères. Additifs communs. Produit de dégradation.	Migration dépendante du type d'aliment conditionné (aqueux/gras).
1PM > 1200	Autres additifs. Oligomères. Produits de dégradation des additifs de grande masse.	Migration très basse.

D'un point de vue toxicologique, les molécules avec un poids molaire supérieur à 1000g/mol ne sont pas absorbées par le tractus gastro-intestinal. Par conséquent, elles ne présentent pas un risque pour la santé humaine [84].

En ce qui concerne la structure du diffusant, selon les références citées par Pennarun (2001) [85], les molécules linéaires diffusent 1000 fois plus vite que les molécules de forme sphérique avec la même masse molaire [86].

Scott (1988) [86] a mis en évidence que l'introduction des groupes tert-butyle dans les antioxydants phénoliques diminue la diffusion de ceux-ci.

II.7.2 La nature et l'état du polymère

Le coefficient de diffusion évolue d'une façon plus importante en fonction de la nature et de l'état des polymères. La diffusion dans les polymères à l'état caoutchouteux, comme les polyoléfines et le PVC plastifié, est plus rapide que pour les polymères à l'état vitreux et semi-cristallin (PET, PVC, PA). Par contre, le coefficient de diffusion dans les polymères vitreux est moins dépendant de la structure de la molécule diffusante [85,87].

II.7.3 La cristallinité du polymère dans l'emballage

Les polymères semi-cristallins sont constitués d'une phase amorphe et d'une phase cristalline. La phase cristalline est composée par un assemblage ordonné des chaînes polymériques liées entre elles. Les chaînes de la phase amorphe sont plus ou moins désordonnées et jouent le rôle de liaison entre les cristallites qui constituent la phase cristalline.

Les phénomènes de diffusion ont été décrits au moyen de deux modèles: un modèle de volume libre et un modèle moléculaire. Dans les deux cas, la diffusion est basée sur l'existence d'une reptation entre les microcavités ou les vides de la phase amorphe des polymères semi-cristallins. Cela provoque le déplacement des molécules piégées dans ces espaces. La cristallinité réduit la mobilité des chaînes en diminuant la distance entre les liaisons des chaînes amorphes et des cristallites. En effet, la cristallinité empêche l'accessibilité aux zones amorphes et allonge le chemin de diffusion. C'est pour cette raison que la phase cristalline agit comme une barrière imperméable à la diffusion [88, 89, 90].

De plus, des ramifications dans les chaînes du polymère entraînent plus de défauts dans les cristallites d'où un taux de cristallinité plus faible et par conséquent, une augmentation de la diffusivité [85].

II.7.4 Le milieu au contact

L'interaction entre le matériau polymère et la capacité de dissolution du migrant par l'aliment ont été examinées par Feigenbaum et al[91]. En effet, le caractère lipophile ou

hydrophile du migrant va déterminer sa capacité à diffuser vers l'aliment. Les monomères, stabilisants et adjuvants technologiques sont habituellement des molécules lipophiles. Même si leur diffusion est possible dans les aliments aqueux, ils migrent davantage dans les aliments gras. En termes d'interaction, il existe une possibilité de pénétration du milieu de contact dans l'emballage polymérique en fonction de leurs affinités, par exemple les matières grasses dans les polyoléfiniques ou bien l'eau dans le PET. Cette introduction des molécules dans l'ensemble des chaînes macromoléculaires entraîne une baisse de la température de transition vitreuse (T_g) du polymère et accélère la diffusion. Une autre conséquence de la pénétration de solvant dans le polymère est le gonflement. Le gonflement endommage la structure interne du polymère ce qui implique que la sorption des autres constituants de l'aliment est facilitée [27].

II.7.5 La température

Barrer [92] a été le premier à montrer que la diffusion de petites molécules dans les polymères caoutchouteux était un processus activé thermiquement. Un grand nombre de données dans la littérature suggère que les coefficients de transport dépendent de la température, à une pression donnée, via la loi d'Arrhenius sur une gamme étroite de températures :

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

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

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

Les termes exponentiels représentent les valeurs limites des différents coefficients de transport pour une agitation moléculaire infinie ($T \rightarrow \infty$). E_p représente l'énergie d'activation apparente pour le processus de perméation et est égale à la somme de E_a , l'énergie apparente d'activation du processus de diffusion, et ΔH_s , l'enthalpie nécessaire à la dissolution d'une mole de perméant dans la matrice :

$$E_p = E_a + \Delta H_S \quad (\text{II.6})$$

Cette enthalpie de sorption peut être exprimée comme suit :

$$\Delta H_S = \Delta H_{\text{cond}} + \Delta H_{\text{mix}} \quad (\text{II.7})$$

Avec ΔH_{cond} , l'enthalpie molaire de condensation et ΔH_{mix} , l'enthalpie du mélange.

L'effet de la température sur la perméabilité est principalement déterminé par l'impact de la température sur la diffusivité et la sorption. La diffusivité augmente généralement avec la température aussi bien pour les gaz permanents que pour les gaz condensables et les composés organiques volatils [93]. Comme la sorption montre plus de variations avec la température, si la variation du coefficient de diffusion avec la température prime sur celle de la sorption, la perméabilité augmentera avec la température et vice versa.

II.8 Le coefficient de 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 [94,95]. 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. [96], est régit par une équation type Arrhenius :

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

Avec :

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

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

II.8.1 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, quand il est rejeté par les

expériences de migrations réelles. Une contribution significative dans ce domaine a été donnée par O. Piringer et ces collaborateurs [97, 98, 99-39] 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 [42] et K. Hinrichs et coll. [100]. A partir de cela, ils ont proposé l'équation suivante :

$$D_p = 10^4 \cdot \exp\left(A'_p - 0,1351M^{\frac{2}{3}} + 0,003M - \frac{\tau + 10454}{T}\right) \quad (\text{II.8})$$

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

Cette équation est adaptée pour différents polymères et cela en utilisant une valeur appropriée de A'_p . Cette dernière est déterminée pour un large nombre de polymères différents incluant le polyéthylène, le polypropylène le polystyrène et le polyamide (Tableau II-2). Les valeurs de A'_p ont été déterminées directement à partir des valeurs du coefficient de diffusion ou indirectement à partir des expériences de migration. Pour tenir compte de l'effet de la température sur le polymère, le paramètre τ (Tableau II.3) est mis égal soit à 0 soit à 1577 en fonction du type de polymère [42,101].

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

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

II.8.2 Approche déterministe

W. Limm et H. Hollifield [101] 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 :

$$D_p = D_0 \cdot \exp\left(\alpha' M^{\frac{1}{2}} - \frac{KM^{\frac{1}{3}}}{T}\right) \quad (\text{II.9})$$

Avec :

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

Les paramètres D_0 , α' et K sont spécifiques pour chaque polymère (Tableau II-4). Ils sont déterminés à partir des coefficients de diffusion calculés à partir des données de migration des antioxydants Irganox 1010 et Irganox 1076 à partir de PP, HDPE et LDPE vers l'huile de maïs [102]. Ce modèle a été testé pour un large nombre [103] 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 [104].

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

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

II.8.3 Approche stochastique

C'est un modèle isotherme (à $T=23^\circ\text{C}$) proposé par E. Helmroth et coll [101], 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 : concorder

$$D_p = a \bullet \exp\left(-\left(\frac{M}{M_0}\right)^b\right) \quad (\text{II.10})$$

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°C [101, 105]. Celles-ci sont représentées dans le Tableau II-5.

Tableau II-5 : Valeurs des paramètres du modèle de Helmroth et coll. pour les polyoléfinés 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.9 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 [106].

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 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 contrôle de la migration et par la directive 85/572/CEE sur les simulants.

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 [107]. 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.9.1 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 II-6.

Tableau II-6 : Informations toxicologiques demandées par l'EFSA pour l'évaluation des substances utilisées dans les matériaux à contact alimentaire [80].

Migration < 0.05 mg /kg (minimum dossier)	3 Mutagenicity studies in vitro (test for gene mutations in bacteria ; test for induction of gene mutation in mammalian cells ; test for induction of chromosomal aberrations in mammalian)
0.05 < migration < 5 mg/kg (inter médiate dossier)	3 Mutagenicity studies in vitro (as above).
	90- day oral toxicity studies (in 2 species).
	Data to demonstrate the absence of potential for accumulation in man.
5 < migration < 60 mg/kg (full dossier)	3 Mutagenicity studies in vitro (as above).
	90- day oral toxicity studies (in 2 species).
	Studies on absorption, distribution, metabolism and excretion.
	Studies on reproduction (1 species) and developmental toxicity

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/dm² de matériau pour des contenants de taille moyenne et elle est indépendante de la toxicité des migrants.

- **Les limites de migration spécifique (LMS) :**

La migration spécifique est la masse totale d'un constituant connu et bien identifié qui migre de l'emballage vers l'aliment, on parle de migrant. La LMS est basée sur des critères toxicologiques et peut s'exprimer en mg de migrant / kg d'aliment ou bien en mg de migrant/dm² de matériau. Cette limite est liée à la dose journalière tolérable (DJT), calculée selon la relation: $LMS \text{ (mg/kg aliment)} = 60 \times DJT \text{ (mg/kg poids corporel/jour)}$ ou $LMS \text{ (mg/kg)} = 6 \times LMS \text{ (mg/dm}^2)$ ou $LMS \text{ (mg/dm}^2) = 10 DJT$.

- **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.

- **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.9.2 Directive 85/572/CEE

Précise la liste des simulant et indique comment faire le choix des simulants 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.9.3 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 matière 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, cancérigènes 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.10 Rappels théoriques de la migration solide-solide

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

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

Avec :

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

La résolution analytique de l'équation (II.1), appliquée à une plaque semi-infinie, d'un diffusant mis en sandwich et suivant les conditions aux limites indiquées en (II.11), est exprimée, selon J. Crank (1975) [108] par la relation (II.12) :

- Conditions aux limites :

$$\text{À } t=0 \left\{ \begin{array}{l} |x| > h; \quad C = 0 \\ |x| \leq h; \quad C = C_0 \end{array} \right\} \quad (\text{II.11})$$

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

- Equation de diffusion :

$$C = \frac{1}{2} C_0 \left[\operatorname{erf} \frac{h-x}{2\sqrt{D \cdot t}} + \operatorname{erf} \frac{h+x}{2\sqrt{D \cdot t}} \right]. \quad (\text{II.12})$$

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

Où erf : Fonction d'erreur exprimée par l'équation (II.13) :

$$\operatorname{erf} x = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-r^2} dr \quad (\text{II.13})$$

La schématisation de la diffusion dans une plaque semi-infinie découlant de l'équation (II.13) est illustrée dans la Figure II-6.

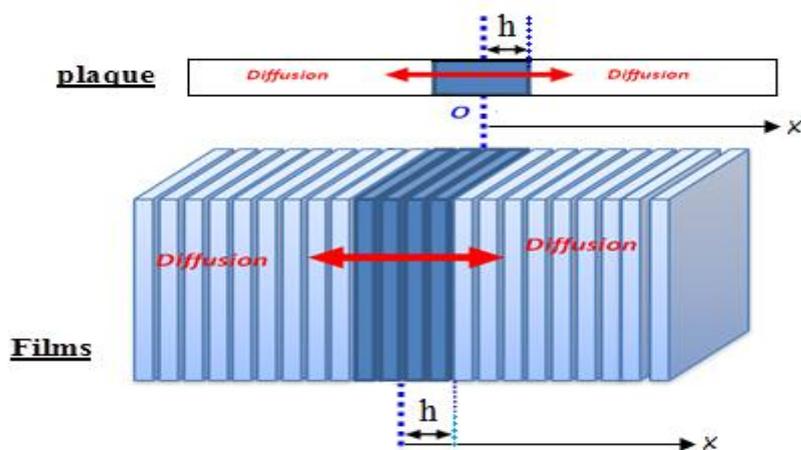


Fig. II-6: Schématisation de la diffusion unidirectionnelle d'un additif mis en sandwich dans une plaque (ou films) semi-infinie [109].

II.11 Spectroscopie d'absorption dans l'UV-visible

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

II.11.1 Domaine spectral

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

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

II.11.2 Principe

Dans une molécule, les transitions électroniques UV-visibles mettent en jeu les énergies les plus importantes de la chimie (environ de 13000 à 50000 cm^{-1} soit 160 à 665 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu est celui des énergies de liaison des molécules et ces rayonnements peuvent parfois provoquer des ruptures de liaisons. Plus généralement, ils provoquent des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules [110].

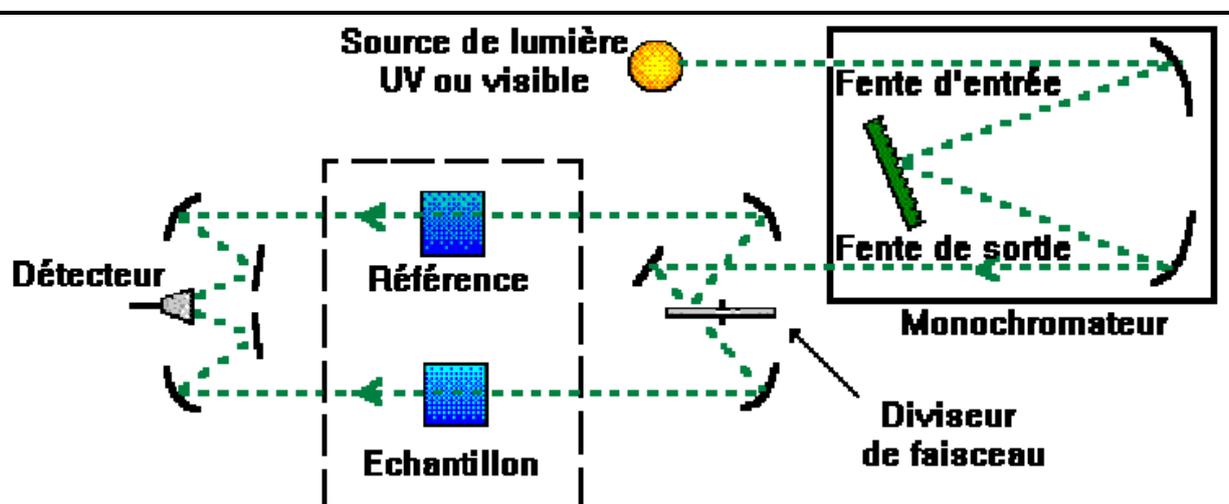


Fig. II-7: Schéma représentant les principaux éléments d'un spectromètre UV-visibles [111].

CHAPITRE III

ETUDE EXPERIMENTALE

Dans ce mémoire, nous allons suivre la diffusion de l'irganox 1076 dans les matériaux à base de PEHD recyclé deux fois. Des matériaux PEHD/cloisite 15A stabilisés avec 1% d'irganox 1076 et non stabilisés ont été préparés par extrusion. Ensuite, la diffusion du stabilisant incorporé est étudiée dans de différentes conditions de températures et de temps suivant la méthode de Roe [112].

Cette dernière consiste à mettre en contact des films stabilisés (riches en additif) avec des films non stabilisés. Cette étude va nous permettre de quantifier la vitesse de diffusion et de comparer ensuite les résultats obtenus avec celles des modèles semi-empiriques existants.

Pour atteindre cet objectif, nous procéderons comme suit : nous présenterons au début les matériaux utilisés (PEHD, Irganox 1076 et la cloisite 15A), puis nous décrirons les protocoles opératoires utilisés ainsi que les conditions d'analyse en UV. Les résultats obtenus seront ensuite utilisés pour le calcul des vitesses de diffusion et enfin ces dernières seront comparés aux modèles *Worst case (Piringer)*, *Déterministe (Limm)* et le modèle *Stochastique (Helmroth)*.

III.1 Présentation des matériaux utilisés

III.1.1 Le polyéthylène haute densité

Le polyéthylène exploité dans ce travail, est le F00952 fabriqué par SABIC (Arabie Saoudite) ; sous forme de granulés de couleur blanche destiné à la préparation des films par soufflage-gonflage ; dont les caractéristiques sont :

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

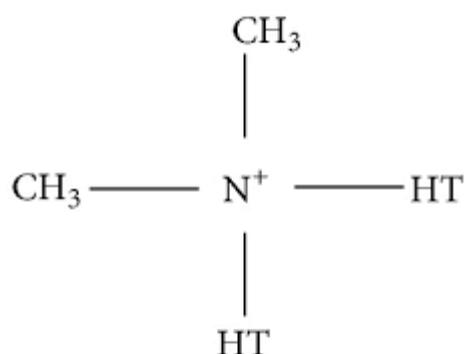
III.1.2 La Cloisite 15A

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

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

Tableau III-1 : Caractéristiques de la Cloisite 15A

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



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

Anion : Chlore

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

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

III.1.3 L'irganox 1076

Irganox 1076, utilisé dans notre travail est produit par Ciba, un antioxydant phénolique à empêchement stérique, dont la structure chimique est illustrée ci-dessous (figure III-2).

Il est très efficace, non décolorant, stabilisateur pour des substrats organiques tels que des matières plastiques, des fibres synthétiques, des élastomères, des adhésifs, des cires, des huiles et graisses. Il protège ces substrats contre la dégradation thermo-oxydante. L'irganox 1076 est inodore, stable à la lumière et a une excellente rétention de la couleur. Il a une bonne compatibilité avec la plupart des substrats, une faible volatilité et une haute résistance à l'extraction [113].

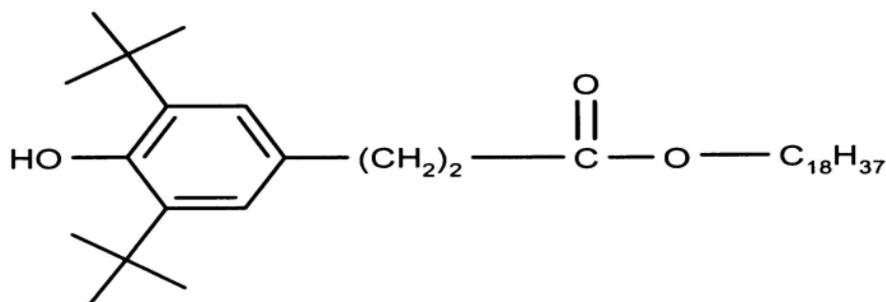


Fig. III-2 : Structure chimique de l'irganox 1076

- **Formule empirique :** C₃₅H₆₂O₃
- **Nom chimique:** -3-(3,5-di-tert-butyle-4-hydroxyphényl) propionate d'octadecyle
- **Masse molaire:** 530 g/mol

❖ Etude écologiques

Evaluation de la toxicité aquatique

La toxicité de notre additif envers les organismes aquatiques exposés ci-dessous révèle un manque flagrant de données en particulier les toxicités chroniques. Les quelques données existantes dévoilent par contre que cet antioxydant présente bel est bien une toxicité aigue. Elle est par exemple de 100mg/l pour les poissons.

➤ Toxicité vis-à-vis des poissons

CL₅₀ (96 h) > 100 mg/l, Poissons

➤ Invertébrés aquatiques:

CE₅₀ > 100 mg/l, Daphnia magna

➤ Plantes aquatique(s):

CE₅₀ (72 h) > 30 mg/l, Scenedesmus sp

➤ Microorganismes/Effet sur la boue activée:

CE₅₀ (3 h) > 100 mg/l, boue activée

➤ Effets chroniques sur poissons:

Etude non réalisée

➤ Effets chroniques sur les invertébrés aquatiques:

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

➤ Evaluation de la toxicité terrestre:

Etude non réalisée.

❖ Propriétés physiques et chimiques

- **Etat physique** : granulés, fin
- **Couleur** : blanche
- **Odeur** : inodore
- **Valeur du pH**: 5,7 (1 % m, 20 - 25 °C) (sous forme de suspension)
- **Point de fusion**: 50 - 55 °C
- **Point d'ébullition**: non applicable
- **Point d'éclair**: 273 °C (DIN 51584)
- **Inflammabilité**: pas facilement inflammable
- **Pression de vapeur**: 26,6 Pa (250 °C)
- **Densité**: 1,02 g/cm³ (25 °C)
- **Densité relative**: 1,012 (Ligne directrice 109 de l'OCDE)
- **Solubilité dans l'eau**: pratiquement insoluble
- **Coefficient de partage n-octanol/eau (log K_{ow})**: > 6 (20 - 25 °C)
- **Auto-inflammabilité**: non auto-inflammable
- **Décomposition thermique**: > 350 °C

❖ Etude toxicologiques (Toxicité aiguë)

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

III.2 Procédures expérimentales

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

III.2.1 Extrusion

L'extrusion a été utilisée pour la préparation des différents matériaux. Pour cela, nous avons utilisé une extrudeuse bi-vis de marque **DSM Xplore** dont la température est maintenue à 190°C, avec une vitesse de rotation de 60 tr/mn et un temps de séjour de 5 mn. L'extrudât récupéré est ensuite broyé.

III.2.1.1 Préparation des formulations du PEHD recyclé

Les différents PEHD recyclés (PEHD_r) sont obtenus par le recyclage à deux reprises des extrudats broyés du PEHD vierges conformément aux conditions citées ci-dessus. Il s'agit de : R200, R201, R230 et R231.

La notation adoptée pour les différentes formulations préparées est de la forme $R_{(nombre\ de\ cycles\ teneur\ en\ nano-argile,\ teneur\ en\ antioxydant)}$, dont les teneurs en nano-argile et en antioxydant sont exprimés en fractions massique. La composition exacte des quatre formulations préparées est exposée dans le Tableau III-2

Tableau III-2 : Composition des différentes formulations préparées

Formulations	PEHD _r (%)	Cloisite 15A (%)	Stabilisant (%)
R200	100	0	0
R201	99	0	1
R230	97	3	0
R231	96	3	1

III.2.2 Préparation des films

Pour pouvoir caractériser les différents matériaux formulés, des films d'une épaisseur avoisinant 140µm sont préparés dans une presse à plateaux chauffants de marque Darragon, en portant le matériau broyé entre deux plaques métalliques, de dimension de 30x30 cm² muni de feuilles de téflon, à 200°C pendant 2mn et à une pression de 50 bars.

III.2.3 Protocoles opératoires de l'étude de diffusion du stabilisant Irganox 1076

Les expériences de diffusion sont réalisées sur des films des différents matériaux préparés, stabilisés avec 1% d'Irganox 1076 et non stabilisés, suivant le mode opératoire ci-dessous:

Les films stabilisés et les films non stabilisés sont découpés en morceaux de 1,5cm x 3cm (4,5cm²) chacun. La vraie épaisseur est ensuite mesurée pour chacun des morceaux à l'aide d'un micromètre (précision de ± 1µm). On choisit ensuite, pour chaque expérience de diffusion, 11 films stabilisés et 14 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 (Fig. III-3) conformément au mode opératoire décrit dans [112]. Cette dernière est ensuite introduite, après serrage des boulons, dans l'étuve (Fig. III-4) à la température

désirée. Après écoulement du temps expérimental sélectionné, la cellule est extraite de l'étuve.

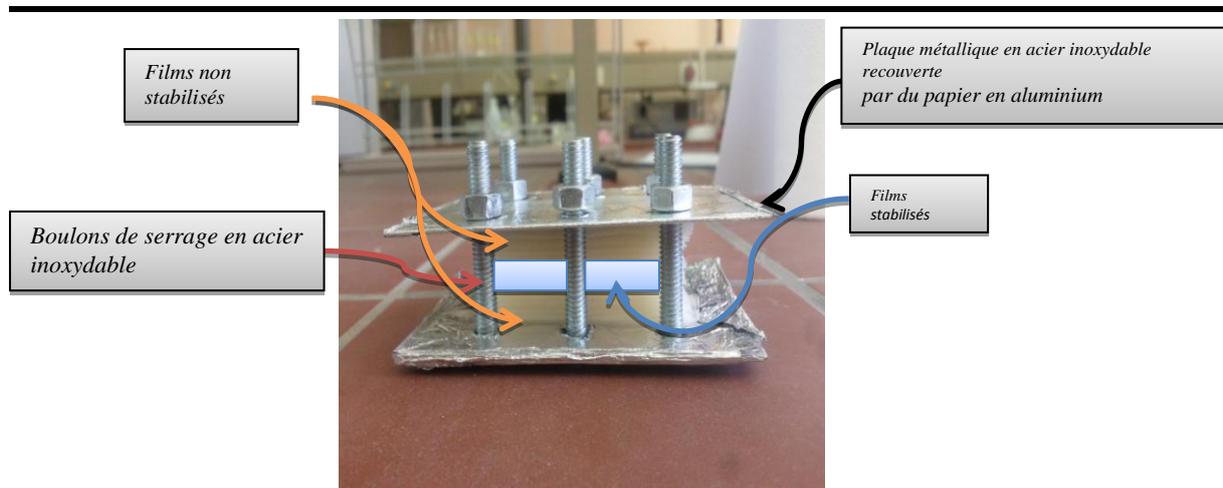


Fig. III-3 : La cellule de diffusion.



Fig. III-4 : l'étuve.

Les films de chaque cellule sont ensuite analysés individuellement par un spectromètre UV (Fig. III-5) muni d'un logiciel de traitement (Thermo Insight 2) selon les conditions opératoires suivantes : mode d'analyse (Absorbance) ; vitesse de balayage (1200 nm/min) ;

résolution (1nm) ; étendue (200 nm-400 nm). Les températures expérimentales choisies sont : 80°C, 90°C et 100°C.



Fig. III-5 : Spectroscopie UV.

Les temps expérimentaux sont choisis en fonction de la valeur attendue du coefficient de diffusion et du risque de dégradation des films non stabilisés à l'irganox 1076. Ainsi, nous avons adopté des temps de 3 jours, 6 jours et 9 jours pour chaque température.

III.3 Résultats et discussions

III.3.1 Courbe d'étalonnage

Le suivi quantitatif de la concentration de l'Irganox 1076 dans les films est rendu possible grâce au suivi de l'absorbance de la bande spécifique de ce stabilisant située à 282nm (Fig. III-6). Comme la montre la Figure. III-7, ces absorbances évoluent linéairement en fonction de la concentration du stabilisant dans le film dans l'intervalle de concentration variant de 0% à 1% massique (de 0 mg/kg à 10000 mg/kg).

Le résultat final obtenu est alors :

$$\text{Conc} = \mathbf{A} \cdot \text{Abs}_{282\text{nm}} + \mathbf{B} \quad (\text{III-1})$$

Les résultats obtenus sont exposés ci-dessous

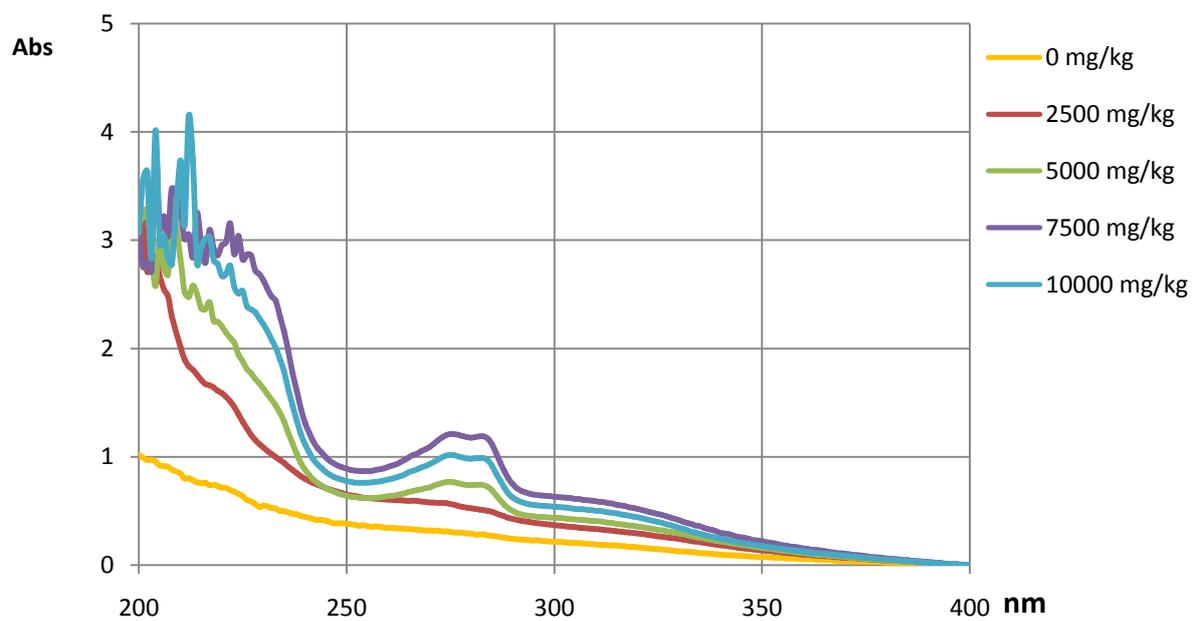


Fig. III-6 : Evolution de la bande spécifique de l'irganox 1076, localisée à 282 nm, dans les films PEHDr stabilisés de 0 mg/kg à 10000mg/kg, analysé par UV.

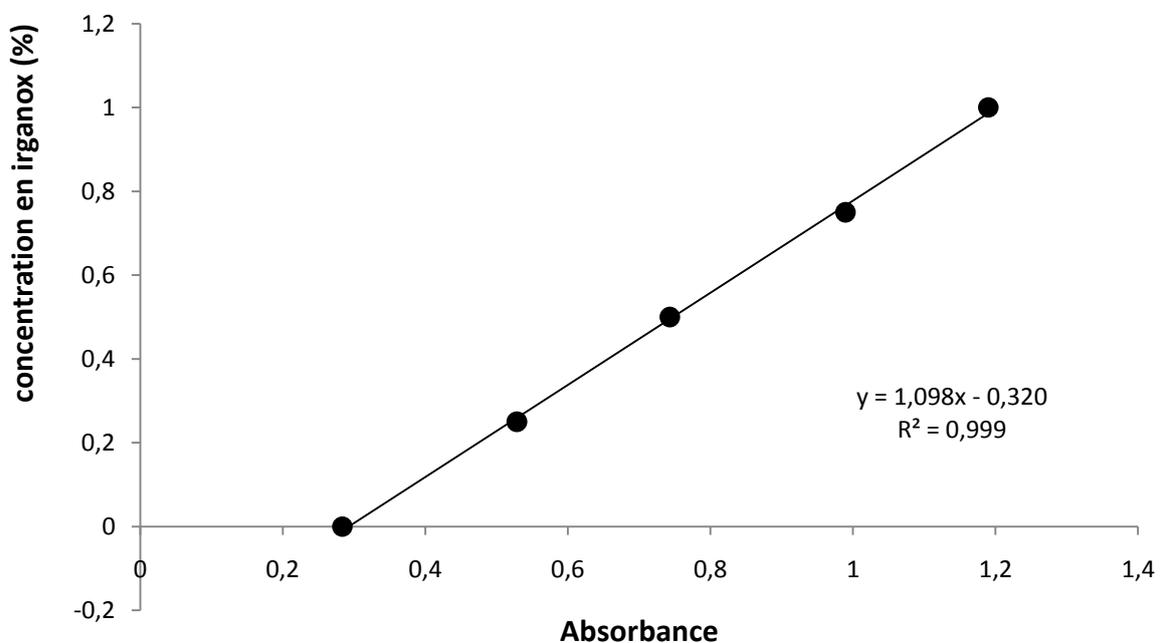


Fig. III-7 : Courbe d'étalonnage de l'irganox 1076 dans le PEHDr pour des concentrations allant de 0% à 1% massique obtenue par UV.

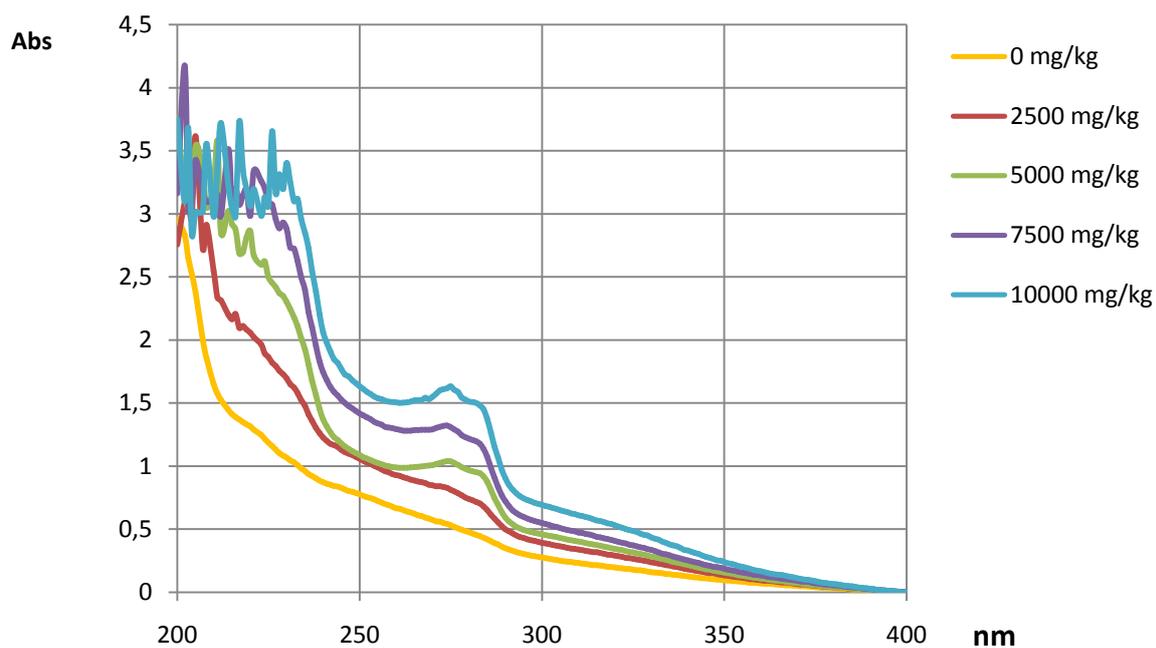


Fig. III-8 : Evolution de la bande spécifique de l'irganox 1076, localisé à 282 nm dans les films PEHDr/C15A à 3%, stabilisées de 0 mg/kg à 10000mg/kg, analysé par UV.

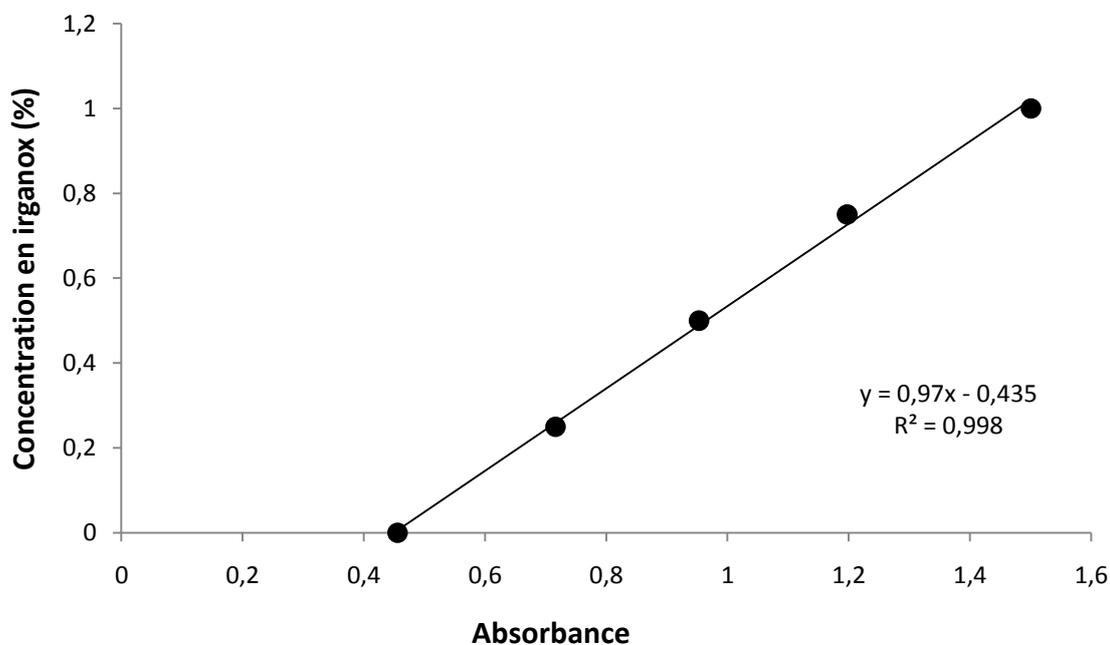


Fig. III-9 : Courbe d'étalonnage de l'irganox 1076 dans PEHDr/C15A à 3%, pour des concentrations allant de 0% à 1% massique obtenue par UV.

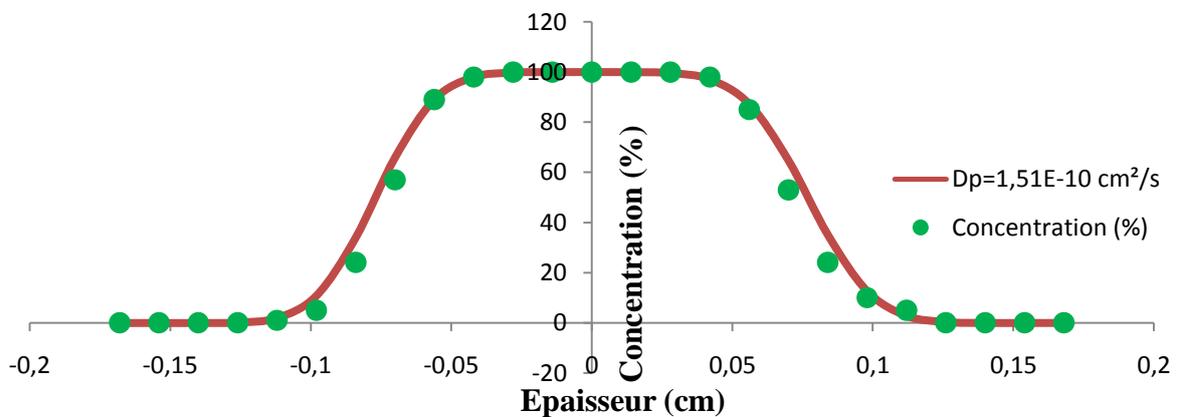
III.3.2 Etude de la diffusion

Dans nos expériences de diffusion, nous varions trois paramètres ; à savoir la température (80°C, 90°C et 100°C), le temps (3 jours, 6 jours et 9 jours) et le taux de la nano-charge (0% et 3%).

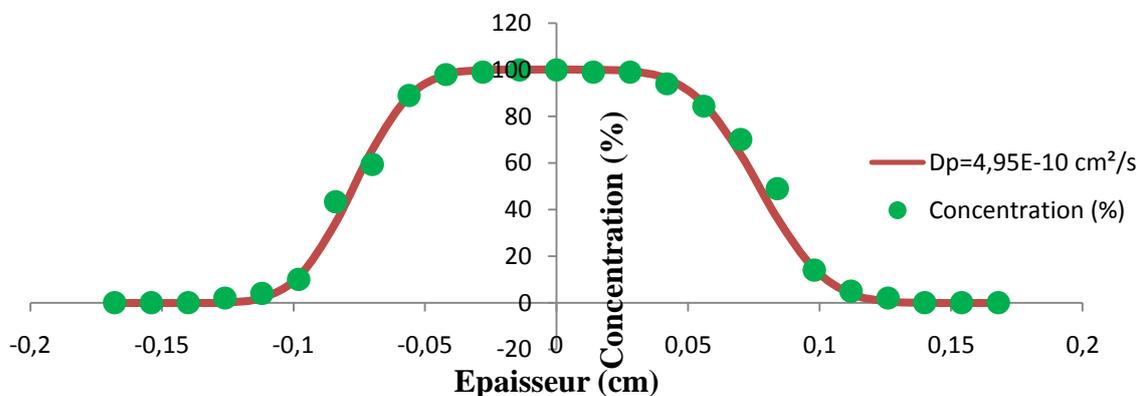
Les résultats expérimentaux obtenus seront exposés de façon à mettre en évidence l'effet de la température, du temps et du taux de la nano-charge sur le processus de diffusion de notre antioxydant. Ceci en fixant l'un des paramètres et en faisant varier les deux paramètres restants.

III.3.2.1 Effet de la température

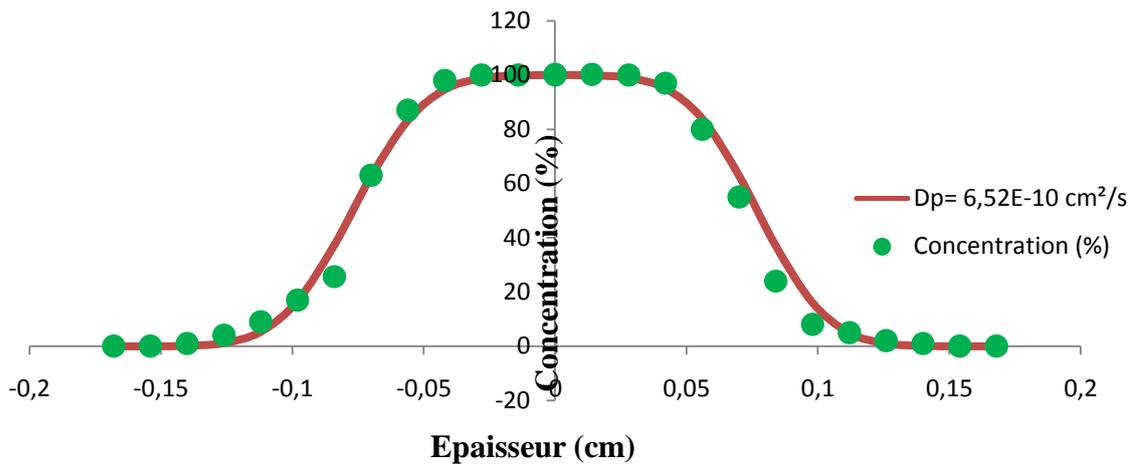
En premier lieu, nous avons étudié l'effet de la température sur le processus de diffusion dans le système PEHDr_{stabilisé}(R201)/PEHDr_{non stabilisé}(R200) durant 9 jours à différentes températures (80°C, 90°C et 100°C). Les résultats du suivi quantitatif de la concentration de notre stabilisant pour les différentes températures sont illustrés dans les figures suivantes :



(a) : $T = 80^{\circ}\text{C}$, PEHDr, $t = 9$ jours.



(b) : $T = 90^{\circ}\text{C}$, PEHDr, $t = 9$ jours.



(c) : $T= 100^{\circ}\text{C}$, PEHD, $t= 9$ jours.

Fig. III-10 : Quantification et modélisation de la diffusion de l'iriganox 1076 dans le PEHD pour un temps de 9 jours; (a) $T= 80^{\circ}\text{C}$, (b) $T= 90^{\circ}\text{C}$, (c) $T= 100^{\circ}\text{C}$.

Les figures (III-10) montrent franchement l'effet de la température sur le processus de diffusion, ou la température agit comme un accélérateur de diffusion. Les valeurs moyennes calculées du coefficient de diffusion pour les trois temps expérimentaux étudiés sont révélées dans le tableau (III-3).

A cet effet, à 80°C l'iriganox 1076 n'a pu atteindre que le 3^{ème} film initialement non stabilisé se situant à une distance de 0,112 cm du centre de la cellule. Cependant, à 90°C et à 100°C la diffusion a atteint respectivement le 4^{ème} et 5^{ème} film initialement non stabilisé se situant à 0,126 cm et 0,14 cm du centre de la cellule respectivement.

Nos analyses au même titre que ceux trouvés par Yalaoui&Melahi [21] sont en accord avec la théorie de volume libre qui attribue cette accélération à l'agitation thermique qui, en augmentant avec la température, augmente la mobilité des chaînes macromoléculaires et engendre un accroissement du volume libre entre les chaînes du polymère facilitant ainsi la diffusion de l'iriganox 1076 dans la matrice polymérique.

L'application du modèle diffusionnel, exprimé par l'équation (II.12), à ces résultats a nécessité l'exploitation d'un programme informatique en langage FORTRAN 90 réalisé par KERKOUR [109]. Le programme réalisé permet de déterminer la valeur expérimentale du coefficient de diffusion à partir des concentrations expérimentales suivant la méthode de régression non-linéaire de Levenberg-Marquardt [112-113]. En faisant varier le coefficient de

diffusion d'un minimum à un maximum, le coefficient de diffusion optimal correspondra à celui minimisant χ^2 calculé à partir de l'équation (III-2).

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

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

Les résultats ainsi trouvés sont largement exposés ci-dessous.

III.3.2.2 Modélisation de la diffusion aux différentes conditions expérimentales

Nos résultats de l'évolution du coefficient de diffusion à 80°C, 90°C et 100°C pour les temps expérimentaux choisis de l'irganox 1076 sont exposés dans le Tableau (III-3).

Tout d'abord, à 80°C le profil diffusionnel calculé pour les différents temps expérimentaux avec les résultats expérimentaux montrent (Figure III-10 (a)) que la cinétique est bel et bien diffusionnelle avec une valeur du coefficient pratique se situant à $(9,13 \pm 4,71)10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Par ailleurs, à 90°C la superposition du profil diffusionnel calculé à différents temps avec les résultats expérimentaux nous révèle aussi (figure III-10 (b)) que la diffusion est bel et bien diffusionnelle avec une valeur de vitesse de diffusion pratique se situant à $(2,45 \pm 1,81)10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$. Nos résultats obtenus confirment les constatations citées ci-dessus ; à savoir que la vitesse de diffusion augmente avec la température passant de $(9,13 \pm 4,71)10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ à 80°C pour atteindre $(2,45 \pm 1,81)10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ à 90°C.

Enfin, à 100°C la confrontation du profil diffusionnel calculé pour les différents temps expérimentaux est dans une large mesure similaire aux résultats expérimentaux (figure III-10 (c)). La diffusion de notre additif est bel et bien diffusionnelle à cette haute température avec une valeur du coefficient de diffusion de $(5,30 \pm 1,06)10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$. Cette valeur de la vitesse de diffusion est plus élevée que celle déterminée à 80°C et à 90°C confirmant ainsi que l'agitation thermique favorise la diffusion.

A partir de nos résultats expérimentaux, nous pouvons, en exploitant l'équation type Arrhenius exprimée dans l'équation (III-3), déterminer la valeur du coefficient diffusion à d'autres températures.

$$\ln D_p = \ln D_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{III-3})$$

Après l'extrapolation des résultats à 23°C et à 0°C qui permet d'obtenir des valeurs de coefficients de diffusion faibles pour cet antioxydant phénolique. Ces coefficients sont $1,69.10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ et $6,23.10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ respectivement.

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

Température (°C)	Coefficient de diffusion (cm ² /s) PEHDr pratique	Coefficient de diffusion à MM=530 g/mol (piringer)	Coefficient de diffusion à MM= 530 g/mol (Limm et Hollifield)	Coefficient de diffusion à MM= 530 g/mol (Helmroth)
100	$(5,30 \pm 1,06)10^{-10}$	$1,39.10^{-07}$	$9,89.10^{-09}$	/
90	$(2,45 \pm 1,81)10^{-10}$	$5,71.10^{-08}$	$3,45.10^{-09}$	/
80	$(9,13 \pm 4,71)10^{-11}$	$2,23.10^{-08}$	$1,14.10^{-09}$	/
23	$1,69.10^{-13}$ (extrapolé)	$3,18.10^{-11}$	$4,82.10^{-13}$	$6,96.10^{-12}$
0	$6,23.10^{-15}$ (extrapolé)	$1,04.10^{-12}$	$8,40.10^{-15}$	/

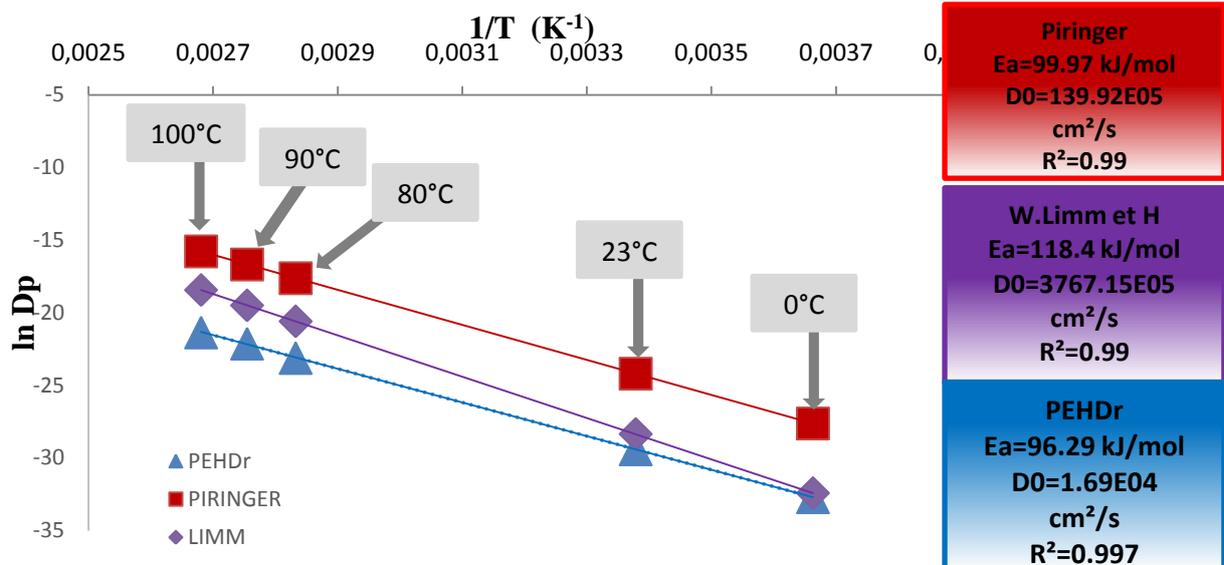


Fig. III-11 : Comparaison du modèle type-Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution du coefficient de diffusion de l'irganox 1076 dans le PEHDr, aux modèles semiempiriques de Piringer et de Limm.

La comparaison de nos résultats pratiques aux modèles semi-empiriques (tableau III-3 et figure III-11) montre généralement que celles-ci sont plus au moins proches. Cependant, selon la réglementation internationale de la sécurité des aliments en contact avec les emballages plastiques, pour qu'un modèle semi-empirique soit accepté, il est en premier lieu obligatoire que ses valeurs soient voisines des valeurs expérimentales et en second lieu, il faut que la vitesse de diffusion du modèle soit plus élevée que celle obtenue expérimentalement. On dit alors que le modèle surestime de diffusion.

A partir de ces deux conditions, nous constatons pour les trois températures expérimentales utilisées que :

- ✓ Le coefficient de diffusion évolue suivant un profil type-Arrhenius en fonction de la température.
- ✓ les modèles semi-empiriques worst-case de Piringer et déterministe de Limm surestiment la diffusion. L'usage de ces modèles est adapté à notre matériau.
- ✓ Le modèle de Piringer bien qu'il surestime la diffusion, on remarque cependant qu'il existe un grand écart entre ses valeurs et celles obtenues expérimentalement. A titre d'exemple, la valeur moyenne du coefficient de diffusion à 100°C est de $5,30 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ contre $1,39 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ pour le modèle de Piringer. La vitesse obtenue par le modèle est donc 262 fois plus élevée que celle obtenue expérimentalement.
- ✓ Le modèle de Limm semble être le mieux adapté pour notre système car (figure III-11) ses valeurs sont plus proches à nos données expérimentales particulièrement à basse températures. En effet, à 0°C nous avons obtenu des valeurs voisines ; la vitesse du modèle ($D_p = 8,40 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$) est 1,34 fois plus rapide que celle obtenue expérimentalement ($D_p = 6,23 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$). Cela est d'ailleurs nettement observable graphiquement (Figure III-11) *par* le rapprochement des deux courbes à cette température.
- ✓ Le modèle isotherme de Helmroth surestime la diffusion. Il nous permet de mieux se rapprocher de la valeur expérimentale du coefficient de diffusion à 23°C (tableau III-3) que celle obtenue par Piringer. Sa valeur ($D_p = 6,96 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$) est toutefois 41 fois plus rapide que la valeur expérimentale ($D_p = 1,69 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$).

La valeur pratique de l'énergie d'activation de notre processus de diffusion est exposée dans le tableau III-4. Nous avons obtenue une valeur basse égale à 96,28 kJ/mol. Cette valeur est cependant au-dessous des valeurs calculées par les modèles semi-empiriques de Piringer et Limm qui sont utilisables pour un matériau vierge. Cette différence est liée au fait que notre matériaux recyclé à deux reprises perd partiellement ces propriétés physicochimiques et mécaniques.

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

Modèle	Energie d'activation (kJ/mol)	Coefficient hypothétique D_0 (cm^2/s)
Expérimentale	96,28	$1,69.10^4$
Modèle de Piringer	99,97	$139,92.10^5$
Modèle de Limm	118,4	$3767,15.10^5$

L'extrapolation de la valeur de notre énergie d'activation à celles trouvées par les différents auteurs illustrées dans la figure III-12 ; montre que notre valeur ($E_a=96,28$ kJ/mol) est plus basse que celles trouvées par différents auteurs pour le PEHD non recyclé avoisinant en moyen 110 kJ/mol. Ceci en concordance avec les résultats du tableau III-4 est lié au fait que le recyclage a altéré partiellement les différentes propriétés du PEHD vierge dont les conséquences est entre autres l'augmentation de la vitesse de diffusion et la diminution de l'énergie d'activation liée à cette vitesse de diffusion.

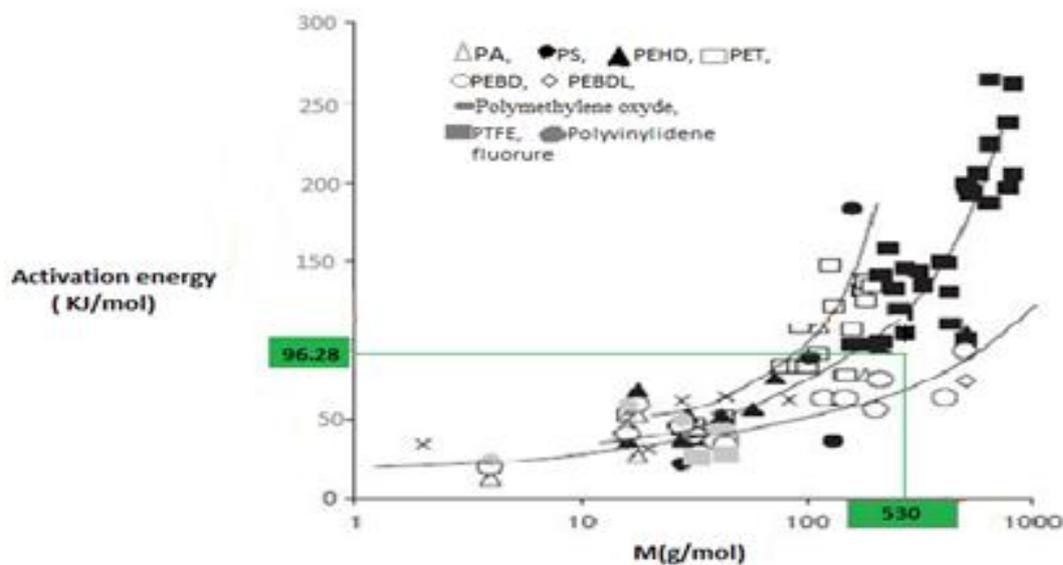


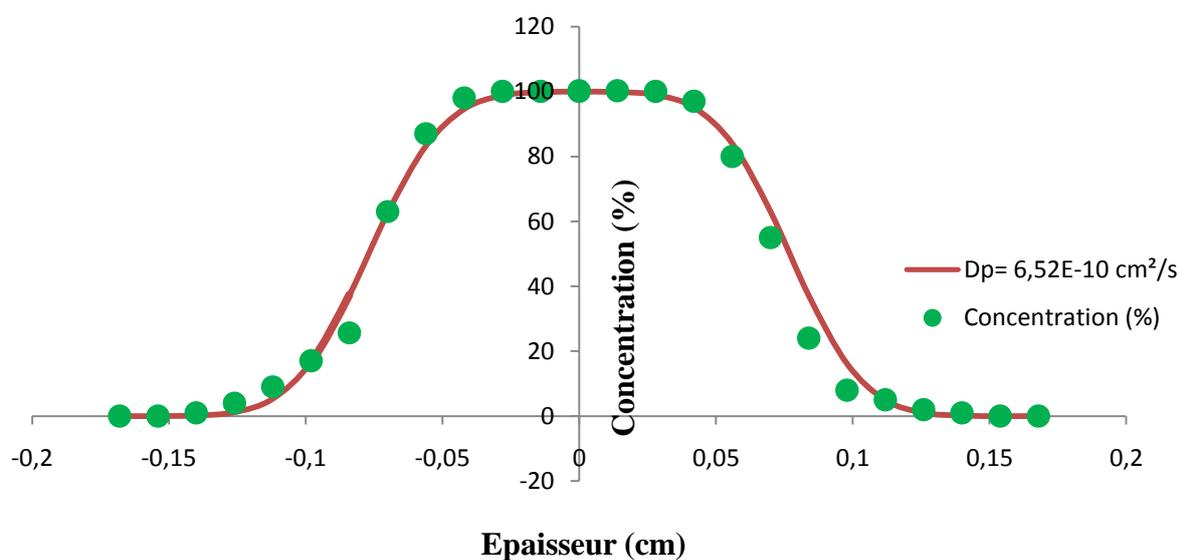
Fig. III-12 : variation de l'énergie d'activation du PEHD en fonction de la masse molaire du stabilisant [114].

III.3.2.3 Effet de la nano-charge

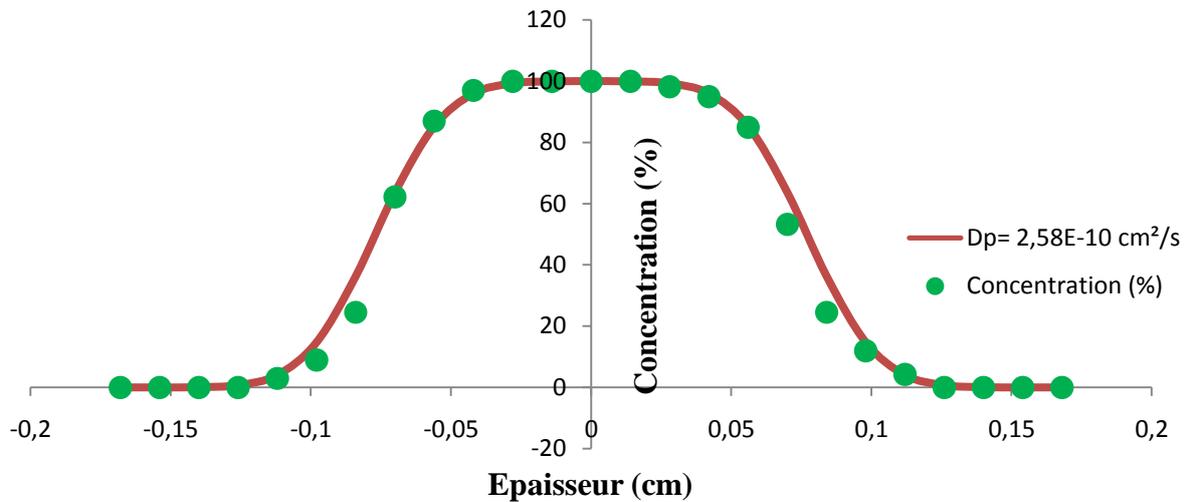
Dans cette partie, nous allons étudier l'effet de la nano-charge (cloisite 15A) sur le processus de diffusion de l'irganox 1076 dans des films nanocomposites à base de PEHD recyclé 2 fois. Le long de cette étude, nous comparerons des formulations contenant 3% de nano-charge à celles contenant 0% de cloisite 15A.

Les expériences de diffusion ont été effectuées dans différentes conditions opératoires : pour des temps de (3 jours, 6 jours et 9 jours), et à des températures de (80°C, 90°C et 100°C).

En effet, 11 films PEHD_r/cloisite 15A à différents taux de la nano-charge en cloisite 15A (0% et 3%), initialement stabilisés avec 1% d'irganox 1076 ont été mis au milieu de 14 films non stabilisés (en sandwich) et ce durant 9 jours à une température de 100°C, les résultats du suivi quantitatif de la concentration de notre stabilisant pour les différents taux de la nano-charge en cloisite 15A sont illustrés dans la figure III-13.



(a) : PEHD_r/Cloisite 15A (0%), T= 100°C, t= 9 jours.



(b) : PEHDr/Cloisite 15A (3%), $T= 100^{\circ}\text{C}$, $t= 9$ jours.

Fig. III-13 : Quantification et modélisation de la diffusion de l'iriganox 1076 pour un temps de 9 jours à 100°C , dans les films nanocomposites PEHDr/Cloisite 15A à différents taux de charge. (a) PEHDr/Cloisite 15A (0%), (b) PEHDr/Cloisite 15A (3%).

Les figures III-13 montrent clairement que l'incorporation de la cloisite 15A dans la matrice du PEHD recyclé a un effet sur la diffusion de l'iriganox 1076. Effectivement, nous remarquons que la vitesse de diffusion de l'iriganox 1076 diminue lors de l'incorporation de 3% de la nano-charge en cloisite 15A.

En effet, l'iriganox 1076 a parcouru une distance de 0,140cm à partir du centre de la cellule dans le PEHDr sans cloisite 15A avec une vitesse de diffusion de $6,52.10^{-10}$ cm^2/s , alors que la distance parcourue de l'iriganox 1076 dans les films PEHDr/cloisite 15A à 3%, est de 0,112cm, et avec un coefficients de diffusion de $2,58.10^{-10}$ cm^2/s .

Nos résultats globaux de l'évolution du coefficient de diffusion de l'iriganox 1076 dans le PEHDr/Cloisite 15A à 0% et 3% sont regroupés dans le Tableau suivant :

Tableau III-5 : Évolution du coefficient de diffusion de l'irganox 1076 dans les films nanocomposites pour les différents taux de la nano-charge (0% et 3%).

Température (°C)	Coefficient de diffusion(cm^2/s) PEHDr/Cloisite 15A (0%)	Coefficient de diffusion(cm^2/s) PEHDr/Cloisite 15A (3%)
100	$(5,30 \pm 1,06)10^{-10}$	$(5,19 \pm 2,06)10^{-10}$
90	$(2,45 \pm 1,81)10^{-10}$	$(2,19 \pm 0,73)10^{-10}$
80	$(9,13 \pm 4,71)10^{-11}$	$(7,62 \pm 6,47)10^{-11}$
23 (extrapolé)	$1,69.10^{-13}$	$7,87.10^{-14}$
0 (extrapolé)	$6,23.10^{-15}$	$2,16.10^{-15}$

L'exploitation de l'équation type-Arrhenius énoncée dans l'équation (III-2), nous a permis de déterminer la valeur du coefficient diffusion pour les températures 23°C et 0°C par extrapolation. Les résultats sont exposés dans le tableau III-5 ci-dessus.

La confrontation des résultats des coefficients de diffusion expérimentaux obtenus pour les deux systèmes (PEHDr_{stabilisé}(R201), PEHDr_{non_stabilisé}(R200)) et (PEHDr/Cloisite 15A_{stabilisé}(R231), PEHDr/Cloisite 15A_{non_stabilisé}(R230)) avec un taux de la nano-charge de 0% et 3% respectivement aux modèles semi-empiriques de Limm et de Piringer montrent clairement que ces valeurs sont plus basses à celles prévues par ces deux modèles. Ils se situent, en effet, graphiquement (Figure III-14) au-dessous des droites types-Arrhenius appartenant aux modèles de Limm et Piringer. Ces modèles, en surestimant la diffusion, peuvent être appliqués pour nos deux types de matériaux. Cependant, comme nous l'avons expliqué dans le point précédent, le modèle de Limm demeure le plus adapté à nos matériaux étant donné qu'il est le plus proche des valeurs expérimentales comme cela est clairement visible dans les figures III-14.

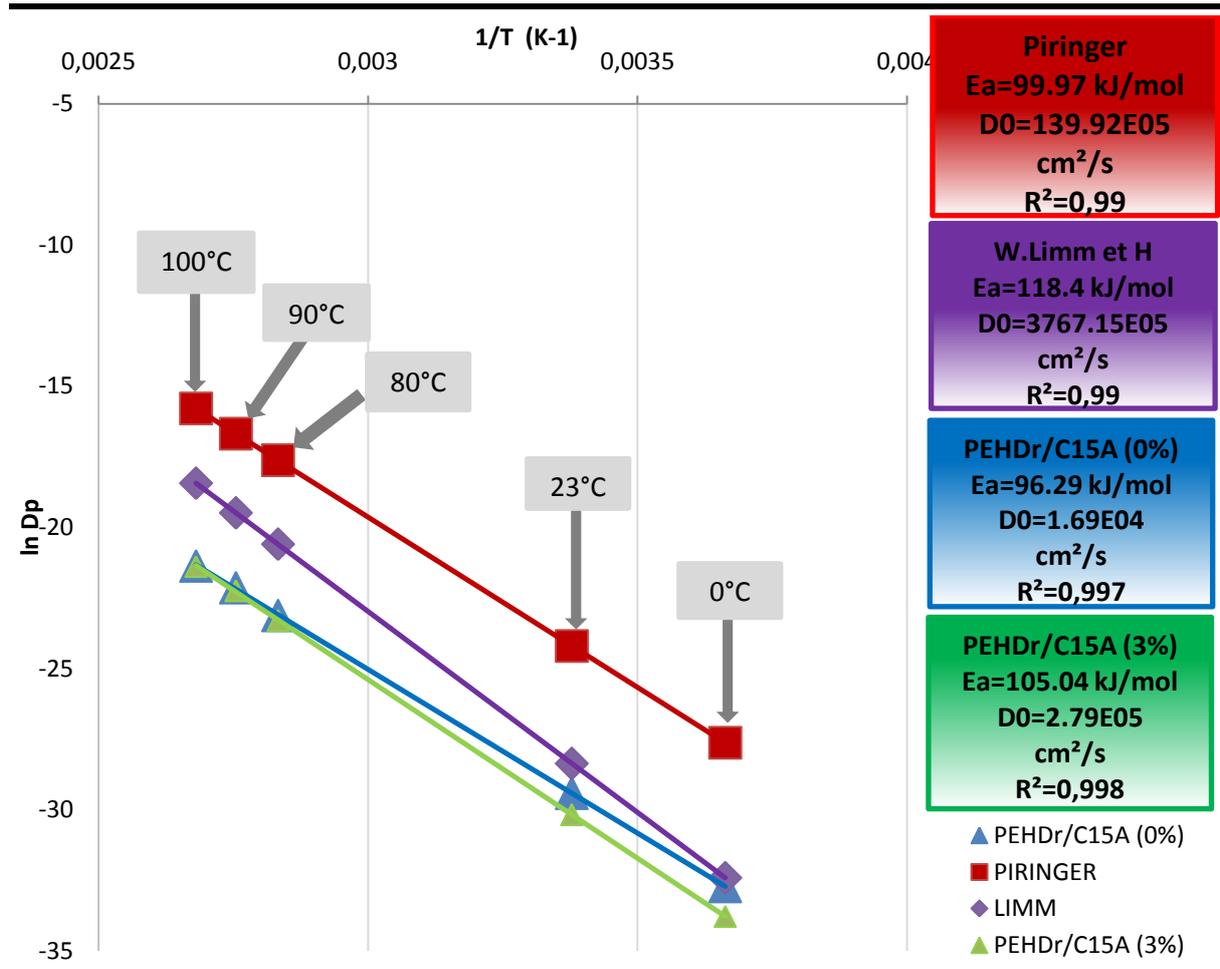


Fig. III-14 : Evolution du modèle type-Arrhenius du coefficient de diffusion de l'irganox 1076 dans le PEHDr/cloisite 15A à différents taux de la nano-charge (0% et 3%).

La comparaison des différentes valeurs des coefficients de diffusion pour les différentes formulations, nous révèle que la vitesse de diffusion est grande quand le PEHD recyclé est à 0% de la cloisite 15A. Celles-ci diminuent lorsque le taux de la nano-charge augmente à 3%. Ceci peut être facilement vérifié graphiquement (Figure III-14) et le tableau III-5.

Afin d'élucider les raisons de ces observations, nous avons déterminé les paramètres cinétiques des modèles semi-empiriques de Piringer et de Limm et nous les avons comparés à ceux obtenus expérimentalement. Ceux-ci sont exposés dans le tableau suivant

Tableau III-6 : Paramètres cinétiques des modèles semi-empirique et expérimentale.

Modèle	Energie d'activation (kJ/mol)	Coefficient hypothétique (cm ² /s)
Modèle de Piringer	99,97	$139,92 \cdot 10^5$
Modèle de Limm	118,4	$3767,15 \cdot 10^5$
PEHDr/cloisite 0%	96,28	$0,169 \cdot 10^5$
PEHDr/cloisite 3%	105,04	$2,79 \cdot 10^5$

L'énergie d'activation obtenue dans le nanocomposite à 3% ($E_a=105,04$ kJ/mol) est plus élevée que celle du nanocomposite à 0% ($E_a=96,28$ kJ/mol). Elle se situe à la hauteur de celle d'un PEHD non recyclé (voir figure III-14). Cette augmentation est liée à l'effet barrière occasionné par la présence de 3% d'argile dans la matrice du polymère recyclé.

L'ajout de 3% de cloisite 15 A a engendré une diminution de la vitesse de diffusion de l'ordre de 15% et une augmentation de l'énergie d'activation de 9%. Nos constatations sur l'effet de l'incorporation de la cloisite 15A sur le processus de diffusion de l'irganox 1076 dans les films nanocomposites à base de PEHDr sont en accord avec la théorie du volume libre qui attribue cette diminution de la vitesse de diffusion à la réduction du volume libre présent initialement dans le PEHDr, occasionné par l'incorporation de la cloisite 15A. La présence des feuillets d'argile aura pour conséquence d'améliorer l'effet barrière de notre matériau.

III.3.2.4 Effet du temps

Nos résultats pratiques des vitesses de diffusion affichés précédemment (tableau III-3) s'exposent sous forme de moyenne \pm écart-type. Celles-ci sont obtenues à partir de plusieurs expérimentations effectuées à des temps variant de 3 à 9 jours.

Le tableau III-7 donne les valeurs des vitesses de diffusion de l'irganox 1076 dans le PEHDr à la température de 90°C pour les différents temps expérimentaux choisis.

Tableau III-7 : Valeurs expérimentales des coefficients de diffusion à 90°C de PEHD recyclé pour les temps (3 jours, 6 jours et 9 jours).

Temps (jours)	D_p (cm^2/s)
3	$1,14.10^{-10}$
6	$1,31.10^{-10}$
9	$4,95.10^{-10}$

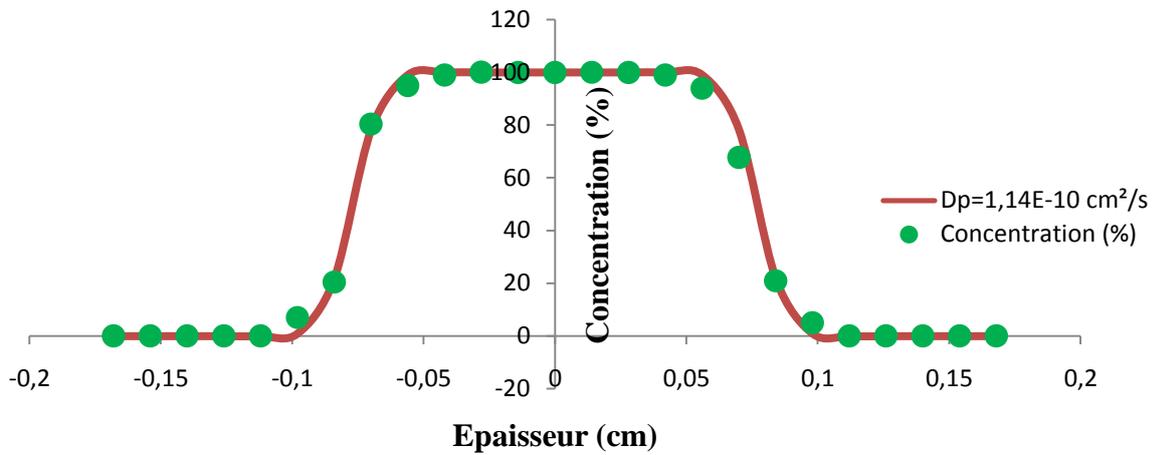
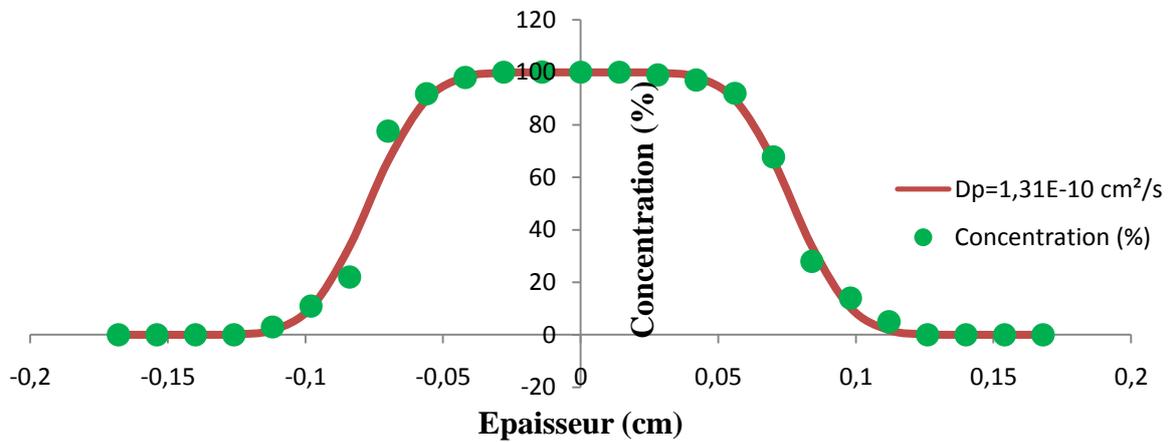
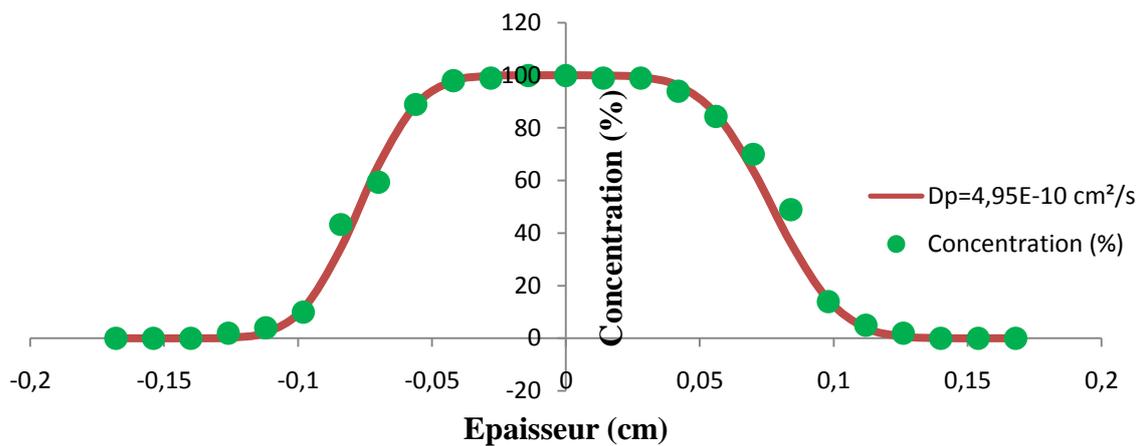
(a) : $T = 90^\circ\text{C}$, PEHD_r, $t = 3$ jours.(b) : $T = 90^\circ\text{C}$, PEHD_r, $t = 6$ jours.(c) : $T = 90^\circ\text{C}$, PEHD_r, $t = 9$ jours.

Fig. III-15 : Quantification et modélisation de la diffusion de l'irganox 1076 dans les films nanocomposites PEHD recyclé a $T = 90^\circ\text{C}$. Pour une durée de temps de :
 (a) $t = 3$ jours, (b) $t = 6$ jours, (c) $t = 9$ jours.

Le tableau III-7 expose le résultat du suivi quantitatif de la concentration de l'irganox 1076 dans les films PEHD recyclés à une température de 90°C (figure III-15). Celui-ci montre que le coefficient de diffusion demeure quasiment stable pour les expérimentations réalisées à 3 jours et 6 jours puis une augmentation allant de $1,31.10^{-10}$ cm²/s pour atteindre $4,95.10^{-10}$ cm²/s en 9 jours. Ce résultat se reproduit pour les autres formulations.

A cet effet, nous concluons, à la lumière des résultats trouvés dans le tableau III-5 et figure III-15, que le temps n'a pas eu une grande influence significative sur la vitesse de diffusion de l'irganox 1076 dans les PEHD recyclés pendant les six premiers jours.

A partir des différentes expérimentations nous constatons que notre additif conserve une mobilité réduite. En effet, après plusieurs essais de diffusion aux températures choisies pour des temps allant de 1 à 9 jours, la diffusion n'est franchement visible qu'au-delà de 3 jours. Ceci est dû d'une part à la masse molaire relativement élevée de notre additif (530g/mol), et d'autre part à la nature semi-cristalline à fort taux de cristallinité (supérieur à 65%) du PEHD recyclé.

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

Contrairement aux zones cristallines, la phase amorphe est quant à elle constituée par l'enchevêtrement désordonné de chaînes macromoléculaires. Elle est caractérisée par un volume libre plus important pouvant contenir le stabilisant en lui offrant une mobilité plus importante, facilitant ainsi son déplacement au sein de la matrice polymérique. Le processus de diffusion se produit principalement dans cette zone. La fragilisation de cette dernière suite à un double recyclage aura pour conséquence une augmentation du coefficient de diffusion.

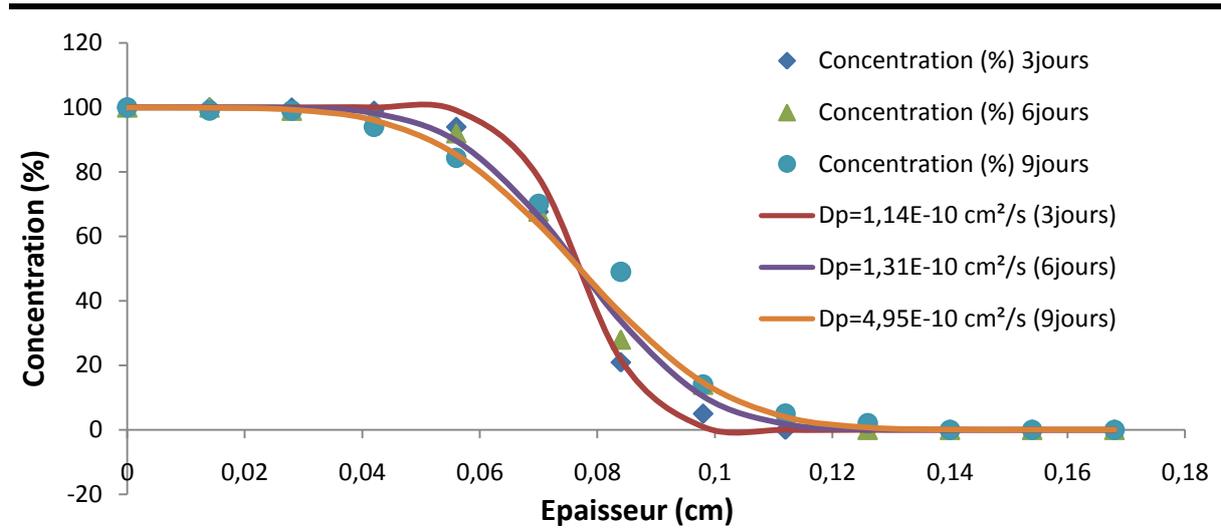


Fig. III-16 : La superposition des profils de la diffusion de l'irganox 1076 dans les films nanocomposites PEHD recyclé sur la moitié de la pièce à $T= 90^{\circ}\text{C}$. Pour une durée de temps de 3 jours, 6 jours et 9 jours.

D'après nos résultats (voir Figure. III-16), le temps a eu un effet sur la quantité de matière diffusante. En effet, plus le temps d'expérimentation est élevé, plus la quantité de l'Irganox 1076 diffusante augmente. Cependant, ce processus se produit à une vitesse de diffusion constante durant le six premiers jours. Cela signifie que la vitesse de diffusion ne varie pas en fonction de temps si la nature de la matrice du polymère ne subit pas de changements significatifs comme une dégradation ou l'incorporation d'une charge argileuse. Après 9 jours, la matrice du polymère qui est déjà fragilisée par deux séries de recyclages commence à se dégrader dont la conséquence est l'augmentation de la valeur du coefficient de diffusion qui a augmenté dans certains cas jusqu'à 377%.

CONCLUSION
GENERALE

Notre sujet traite un aspect important de la santé publique, il s'intéresse particulièrement à l'étude de la diffusion d'additifs présents dans les matériaux plastiques. Ces additifs qui sont sensés améliorer les propriétés physico-chimiques des emballages présentent dans la plupart des cas un caractère toxique ; l'éventuelle migration de ces additifs peut engendrer de graves conséquences tant sur le plan organoleptique que toxicologique ; principalement lorsque ces emballages sont destinés à être en contact direct avec les aliments. Le suivi de la diffusion de ces additifs et sa modélisation devient une approche plus que nécessaire pour mieux comprendre le processus de diffusion pour arriver à en minimiser ses conséquences.

L'étude que nous avons réalisée consiste à suivre et à modéliser la diffusion de l'Irganox 1076 au sein d'un nanocomposite PEHDr/Cloisite 15A à deux taux de la nano-charge en Cloisite 15A (0% et 3%) suivant la méthode de Roe, dans différentes conditions opératoires à savoir pour des temps de 3 jours, 6 jours et 9 jours et à des températures de 80°C, 90°C et 100°C.

Les résultats que nous avons obtenus montrent que :

- Notre antioxydant conserve une faible mobilité et sa diffusion n'est franchement visible qu'au-delà de 3 jours pour les températures choisies. Ceci est peut être lié d'une part à sa masse molaire relativement élevée (530g/mol) et d'autre part à la nature semi-cristalline à taux de cristallinité élevée du PEHD recyclé (65%) où les zones cristallines sont caractérisées par un faible volume libre (free volume) agissent comme des barrières imperméables et infranchissable au processus de diffusion.
- La diffusion au sein de la matrice du PEHD recyclé de notre stabilisant suit un modèle type diffusionnel dans les conditions opératoires choisis. La quantification de la valeur du coefficient de diffusion nous a permis de confirmer la relative lenteur de la diffusion. Nous avons trouvé en effet des vitesses de diffusion moyennes respectives de $9,13 \cdot 10^{-11}$ cm²/s, $2,45 \cdot 10^{-10}$ cm²/s et $5,30 \cdot 10^{-10}$ cm²/s à 80°C, 90°C et 100°C.

- Le coefficient de diffusion évolue suivant une équation type Arrhenius en fonction de la température. Nous avons trouvé une énergie d'activation égale à 96,28 kJ/mol.
- L'incorporation de la Cloisite 15A dans la matrice du PEHD recyclé semble avoir un effet freinant le processus de diffusion de notre additif. En effet, nous constatons que la vitesse de diffusion diminue après l'ajout de la nano-charge. Nous avons ainsi trouvé des coefficients de diffusions moyennes respectives de $7,62 \cdot 10^{-11}$ cm²/s, $2,19 \cdot 10^{-10}$ cm²/s et $5,19 \cdot 10^{-10}$ cm²/s à 80°C, 90°C et 100°C. Cette diminution de la vitesse de diffusion a entraîné une légère augmentation de l'énergie d'activation, en passant de $E_a=96,28$ (kJ/mol) pour le PEHDr/Cloisite à 0% à $E_a=105,04$ (kJ/mole) pour le PEHDr/Cloisite à 3%. Ceci semble être attribué d'une part à l'amointrissement du volume libre présent initialement dans le PEHD recyclé occasionné par l'incorporation de la Cloisite 15A, d'une autre part, à l'effet barrière supplémentaire engendré par la présence des feuillets d'argile sur le chemin des molécules diffusantes qui bloquent ou du moins augmentent la longueur du chemin effectif de leur diffusion, aboutissant ainsi à une plus grande tortuosité et donc à un meilleur effet barrière.
- la vitesse de diffusion ne varie pas en fonction de temps si la nature de la matrice du polymère ne subit pas de changements significatifs comme une dégradation ou l'incorporation d'une charge argileuse.
- La comparaison des valeurs des coefficients de diffusion obtenues expérimentalement à celles du modèle semi-empirique Worst-case de Piringer révèle que ce modèle surestime la diffusion d'une manière excessive, aboutissant à des valeurs largement supérieures à celles trouvées expérimentalement.
- Le modèle Déterministe de Limm, tout en surestimant la diffusion, nous permet en plus d'aboutir à des valeurs du coefficient de diffusion très

proches de celles obtenues expérimentalement. C'est pourquoi ce modèle est vivement conseillé dans le cadre de notre étude.

- L'usage du modèle isotherme de Helmroth est moins intéressant que celui de Limm car il nous offre des valeurs de vitesse de diffusion plus grandes à 23°C que celles obtenues par le modèle déterministe.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M. Reyne , «Technologie des plastiques », , Ed. hermes , Paris, 1998.
- [2] N.H. Stoffers, « Certified Reference Materials for Food Packaging Specific Migration Tests: Development, Validation and Modeling », these de doctorat, Wageningen University, Pays bas, 2005.
- [3] K. Hachour, « contribution a l'élaboration d'un critère de plasticité pour le Pehd », thèse de doctorat en génie mécanique, université mouloud mammeri tizi ouzou,2010.
- [4] «les emballages plastiques: de la fabrication a la valorisation», Rapport de l'association Cercle national de recyclage, avril 1999,___ disponible sur le site :www.cercle-recyclage.asso.fr/images/stories/politique-nationalepdfplastique.
- [5] Polymère" Microsoft ® Encarta ® 2007. [CD].Microsoft Corporation.
- [6] F. Moingeon, « Synthèse de polymères dendronisés par polymérisation anionique » thèse de doctorat ; option chimie; Université Louis Pasteur Strasbourg I, 2006.
- [7] D.A. Tomalia, J. M .J. Fréchet. « Dendrimers and other Dendritic Polymers » ; Ed. Wiley, New York, 2001.
- [8] S. Jouenne, Thèse de Doctorat ; option chimie et physicochimie des polymères; Université Pierre et Marie Curie, paris, 2005.
- [9] "Différents types de matières plastiques" Rapport, Disponible sur : [http// : cap-sciences.net/upload/differents_plastiques](http://cap-sciences.net/upload/differents_plastiques).
- [10] " Aucun titre de diapositive " Disponible sur : [http://:www.civil.usherbrooke.ca/cours/gci116/notes_cours/5.2polymeres.pp6](http://www.civil.usherbrooke.ca/cours/gci116/notes_cours/5.2polymeres.pp6).
- [11] M. Fontanille, P. Vairon ; Polymérisation; Ed. Techniques de l'ingénieur, Traité plastiques et composites; (A3 040).
- [12] A.Seyni, «Propriétés physico-chimiques et d'usage de matériaux composites à charge dégradable produits par co-broyage», thèse de doctorat en Génie des Procédés et Environnement, université de toulouse, 2008.
- [13] R. Deterre, G. Froyer ; « Introduction aux matériaux polymères »,isbn,1997.
- [14] K. B. Nicole, A.H. Marc, « Post-polymerization functionalization of polyolefins», Chemical Society Reviews, Vol. 34, pp. 267-275, 2005.

- [15] L. DOUMINGE, « étude du comportement du polyéthylène haute densité sous irradiation ultraviolette ou sollicitation mécanique par spectroscopie de fluorescence » thèse de doctorat, université de la rochelle, 2010.
- [16] A. Barlow, «The chemistry of polyethylene insulation», IEEE, Electrical Insulation Magazine, Vol. 7, N° 1, pp. 8-19, 1991.
- [17] L. Boudou, J. Guastavino, “Influence of temperature on low-density polyethylene films through conduction measurement”, Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 35, pp. 1555-1561, 2002.
- [18] U.H. Nilsson, R.C. Dammert, A. Campus, A. Sneek, H. J. Jansson, “Morphology of polyethylene for power cable insulation: effects of antioxidant and crosslinking”, IEEE, International Conference on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics, pp. 365-367, Vasteras Sweden, 1998.
- [19] MICHEL FONTANILLE., YVES GNANOU., Chimie et Physico-chimie Des Polymères(cours), 2e et 3e cycles ., Ecoles d’ingénieurs., Nouvelle présentation 2005. Dunod, Paris, 2002, p. 4-8 et 478-485.
- [20] Julien CAZENAVE « Sur le comportement rigidité/durabilité du polyéthylène haute densité en relation avec la structure de chaîne, la microstructure et la topologie moléculaire issues de la cristallisation »Thèse de Doctorat, Ecole doctorale matériaux de Lyon, 17 mai 2005.
- [21] R .Yallaoui, F.Mellahi «étude de la diffusion d’un antioxydant phénolique au sein de la matrice d’un composite à base de pehd»,mémoire master en génie des procédés, université de bejaia ,2016.
- [22] J-P.Trignon, J.Verdu, A.Dobraczynski & M.Piperaud, Livre de Matières plastiques. ENSAM .paris 1997.
- [23] « Le polyéthylène », Disponible sur : <http://fr.wikipedia.org/wiki/Polyéthylènehaute densité>.
- [24] M. Carrega et Coll, « Matériaux Polymères », 2^e édition, Dunod, Paris, 2007.
- [25] S. Al-Malaika. *Antioxidants: an overview*. Springer, 1998.
- [26] S. Pospisil, et J. Nespurek. Chain-breaking stabilizer in polymers: the current status. *Polym. Degradation Stab.*, 49:99–110, 1995.
- [27] 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», these, Université de Paris-Est, Paris (France), 2008.

- [28] C. Bach Campa, « Evaluation de la migration des constituants de l'emballage en poly(éthylène téréphtalate) (PET) vers l'eau, des facteurs d'influence et du potentiel toxique des migrats. » thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2011.
- [29] W. Mueller, I. Jakob, Oxidative resistance of high-density polyethylene, geomembranes, Polymer degradation and stability, Vol. 79(1), 2003, pp 161-172.
- [30] G. H. Wypych, "PVC degradation and stabilization". 2nd edition, Ed. ChemTech Publishing, Toronto, 2008.
- [31] L. Douminge, « Etude du comportement du polyéthylène haute densité sous irradiation ultraviolette ou sollicitation mécanique par spectroscopie de fluorescence », these, Université de La Rochelle, (France), 2010.
- [32] J. Verdu, « Vieillissement Physique des Plastiques. », Techniques de l'Ingénieur, Ed. Afnor technique, traité Plastiques et Composites, A 3 150, 1990.
- [33] J. Verdu, « Différents types de vieillissement chimique des plastiques. » Techniques de l'ingénieur, AM 3 152, Ed. Afnor technique, 2002.
- [34] Hsuan, Y.G. and R.M. Koerner, *Antioxidant Depletion Lifetime in High Density Polyethylene Geomembranes*. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 1998. 124(6): p. 532-541.
- [35] I. Mkacher, « Vieillissement thermique des gaines PE et PVC de câbles électriques », these doctorat, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers Spécialité "Mécanique-Matériaux ", PARIS, 2012.
- [36] J. RAULT, «*Les polymères solides. Amorphes, élastomères, semi-cristallins*», Cépaduès-Editions, Toulouse (2002).
- [37] A. Boudet, LE SPOLYMERES leurs structures et leurs propriétés, Dr en Sciences Physiques, Thérapeute psycho-corporel, Enseignant Cet article est un résumé de mon livre: *Voyage au cœur de la matière plastique*, CNRS Éditions,(2003).
- [38] S.Wallf, M.J.Wang, E.H.Tan, Surface Energy of fillers and its effect on rubber reinforcement, Materials Science and Engineering, Vol 30, 1994, pp 45.
- [39] A. Gaboune, « Utilisation de la technique de compoundage par polymérisation pour la préparation de nanocomposite de polyéthylène/montmorillonite », thèse, Université LAVAL, Québec, Canada, 2006.

- [40] Vaia, R. A.; Ishii, H.; Giannelis, E. P. Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates *Chem. Mater.* 1993, 5, 1694-1696.
- [41] Bailey S.W., Summary of Recommendations of AIPEA Nomenclature Committee, *Clays and Clay Minerals*, 28, 73-78, 1980.
- [42] M.W. Lertwimolnun, «Réalisation des nanocomposites polypropylène/ Argile par extrusion bivis», Thèse de doctorat, Ecole des mines de Paris (France), 2006.
- [43] T.D. Fornes ,D.R Paul, Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories, *Polymer*, Vol 44, 2003, pp. 4993–5013.
- [44] H.Djamel eddine, « Synthèse et caractérisation de nanoblend polyéthylène haute densité-polystyrène/monmorillonite(PEhd-PS/MMT) et polyéthylène basse densité-polystyrène/monmorillonite(PEbd-PS/MMT)», mémoire de magister en physicochimie analytique , universite mentouri constantine .
- [45] N, Kawasumi. Hasegawa. M, Kato. M, Usuki. A, okada. A, *Journal Of Applied Polymer Science*, 67, 87, 1998.
- [46] M. Alexandre, P. Dubois, Polymer-layered silicate nanocomposite: preparation, properties and uses of a new class of materials, *Mater. Sci. Eng.*, 28, p. 1-63, (2000).
- [47] S.S. Ray, M. Okamoto, Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, *Prog. Polym. Sci.*, 28, p. 1539-1641, (2003).
- [48] E.P. Giannelis, R. Krishnamoorti, E. Manias, Polymer-silicate nanocomposites: Model systems for confined polymer and polymer brushes, *Adv. Polym. Sci.*, 138, p. 107-147, (1998).
- [49] M. Alexandre, P. Dubois, Polymer-layered silicate nanocomposite: preparation, properties and uses of a new class of materials, *Mater. Sci. Eng.*, 28, p. 1-63, (2000).
- [50] R. Krishnamoorti, J. Ren, A.S. Silva, Shear response of layered silicate nanocomposites, *J. Chem. Phys.*, vol. 114, n°11, p. 4963-4973, (2001).
- [51] S. S. Ray, M. Okamoto. *Progress in Polymer Science* 28 2003 1539–1641.
- [52] C. Benbayer, « NANOCOMPOSITES A BASE D'ARGILE ET DE SURFACTANTS POLYMERISABLES (SURFMERS) SYNTHÈSE ET PROPRIETES », these doctorat en chimie, universite de Nice-Sophia Antipolis (France), 2014.
- [53] J. Ma, J. Xu, J. H. Ren, Z. Z. Yu, Y. W. Mai. *Polymer* 44 2003 4619–4624.

- [54] A. B. Morgan, J. W. Gilman. *Journal of Applied Polymer Science* 87 2003 1329–1338.
- [55] S. Pavlidou, C. D. Papaspyrides. *Progress in Polymer Science* 33 2008 1119–1198.
- [56] S. Bruzaud., « La polymérisation in situ pour l'élaboration de matériaux nanocomposites », thèse de doctorat, Université de Bretagne-sud, p39, 2006.
- [57] A. Panwar, V. Choudhary, D. K. Sharma. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 30 2011 446–459.
- [58] T. D. Fornes, D. R. Paul. *Polymer* 44 2003 4993–5013.
- [59] Les plastiques en débat, «les plastique dans notre vie », Collège le Monteil, Monistrol sur Loire,(France),2012 .
- [60] Plastics Europe, «Analyse de la production, de la demande et de la valorisation des matières plastiques en Europe», Bruxelles, (Belgique) ,2010 .
- [61] PlasticsEurope Market Research Group (PEMRG).
- [62] S.Sadoun, «Contribution à l'étude expérimentale d'un PEHD», mémoire magister, université de Annaba, 2007.
- [63] S.Saadani, «Comportement des betons a base de granulas recycles», thèse doctorat, université de canstantine.
- [64] M.O.Boussoum, «Etude de methodes de traitement pour diminue la migration a partir des emballages en PVC», thèse doctorat en génie de l'environnement, ENP, 2012.
- [65] M. Moutounet « Interactions vin/emballage/environnement » thèse de doctorat, Aurélie Psychés-Bach, 2009.
- [66] G. Gillet, « prévision de la conformité des matériaux d'emballage par intégration de méthode de déformation et de modélisation du coefficient de partage », institut national polytechnique de lorraine, 2008.
- [67] L.L. Katan, Effects of migration. In "Migration from food contact materials". L.L Katan (Eds.), Blackie Academic and Professional, London , 1996.
- [68] J.P. Linssen, J.L. Janssens, J.C. Reitsma, J.P. Roozen, Sensory Analysis of Polystyrene Packaging Material Taint in Cocoa Powder for Drinks and Chocolate Flakes, *Food Additives and Contaminants* 8, 1-7,1991.

- [69] O. Piringer, M. Rütter, Sensory Problems caused by Food and Packaging Interactions. In "Plastic Packaging Materials for Food. Barrier Function, Mass Transport, Quality Assurance and Legislation". O.G. Piringer & A.L. Baner (Eds), Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
- [70] C. Wessling, T. Nielsen, A. Leufven, M. Jagerstad, Retention of α -tocopherol in Low Density Polyethylene (LDPE) and Polypropylene (PP) in Contact with Foodstuffs and Food Simulating liquids. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 79, 1999, 1635-1641.
- [71] Y. Mwangi, M.J. Chen, W. Chen, Antimicrobial Food Packaging Materials from Poly(ethylene)co-methacrylic acid. *Food Science and Technology* 32, 1999, 191-195.
- [72] J. A. Brydson, "Plastics materials", 6th edition. Butterworth Heinemann, Oxford 1995.
- [73] A.L. Brody, K.S. Marsh, *The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology*, 2nd edition. John Wiley & Sons, Inc., New York 1997.
- [74] C. Berlinet, «Etude de l'influence de l'emballage et de la matrice sur la qualité du jus d'orange», these doctorat en science alimentaire, ENSIA(France), 2006.
- [75] T. Begley, L. Castle, A. Feigenbaum, R. Franz, K. Hinrichs, T. Lickly, P. Mercea, M. Milana, A. O'Brien, S. Rebre, R. Rijk, O. Piringer, 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.
- [76] O. Piringer, Evaluation of Plastics for Food Packaging, *Food Additives and Contaminants* 11 221-230, 1994.
- [77] O. Piringer, Mathematical Modelling of Chemical Migration from Food Contact Materials. In "Chemical and Migration Material. N. Barnes (Eds.), CRC Press, New York, 2007.
- [78] P. Mercea, Diffusion Data for Low Molecular Weight Organic Substances in Polyethylenes, Appendix I, table 1 and table 2 and in Polypropylene. Appendix I, table 3. In "Plastic Packaging Materials for Food. Barrier Function, Mass transport, Quality Assurance and Legislation". O.G. Piringer & A.L. Baner (Eds), Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
- [79] K. Hinrichs, O. Piringer, Evaluation of migration models to used under Directive 90/128/EEC. Final report contract SMT4-CT98-7513, European Commission, Directorate General for Research, Report-EUR 20604EN, Brussels, 2002.
- [80] Y. Kojima, A. USUKI, M. KAWASUMI, A. OKADA, Y. FUKUSHIMA, T. KURAUCHI, et O. KAMIGAITO, *Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid*. *J. Mater. Res.*, 8 (5): p. 1185-1189, (1993).

- [81] 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).
- [82] W. Limm, 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).
- [83] A. Reynier, P. Dole, A. Feigenbaum, Prediction of Worst Case Migration : Presentation of Rigorous Methodology, Food additives and Contaminants 16 (4) (1999) 137-152.
- [84] E. HELmroth, Release Additives from Packaging Plastics. Doctorate Thesis, Wageningen University, The Netherlands, (2002).
- [85] M.P. Tonge, R.G. Gilbert, Testing Free Volume Theory for Penetrant Diffusion in Rubbery Polymers, Polymer 42 ,1393-1405, (2001).
- [86] 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).
- [87] DG-Sanco (Direction Générale de la Santé et de la Protections des consommateur <http://www.contactalimentaire.com>, (1998).
- [88] The EFSA Journal 293, 1-15 (2005).
- [89] J. Crank, The Mathematics of Diffusion. Oxford University Press, Oxford, (1975).
- [90] B. Research spectroscopie infrarouge a transformee de fourier (irtf).
- [91] Feigenbaum, A., Riquet, A.-M., Ducruet, V. et Scholler, D., Safety and quality of foodstuffs in contact with plastic materials: A structural approach. Journal of Chemical Education 70(11), 883-null 1993.
- [92] Barrer, R. M. Nature of the diffusion process in rubber. Nature 140, 106-107, 1937.
- [93] Leuvén, A. & Stllman, U. Polymer films as aroma barriers at differnt temperatures. Z Lebens Forsch 194, 355-359, 1992.
- [94] The EFSA Journal 293, 1-15, 2005.
- [95] U.M. V / FSR/ Master sciences analytiques. / M9 / Cours de Spectroscopie Infrarouge/ A. El hajji & S. Zaydoun.

- [96] Mesures Physiques Annecy – MPh2 SE3 ME3 – 2011 – Philippe Galez Techniques spectroscopiques d'analyse / Spectrométrie Infrarouge.
- [97] M. L. Milan, « Elaboration de compounds à charges lamellaires : suivi et compréhension des mécanismes de dispersion dans le fondu », thèse de doctorat, Villeurbanne : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, 2006.
- [98] P. Amarelis, « Nanocomposites polyméthacrylate de méthyle - silicates lamellaires », thèse doctorat, Université Paris 6, France, 2005.
- [99] M. N. Andres Perez, « Etude Calorimétrique et Diélectrique de Nanocomposites Silicones », thèse doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, France, 2008.
- [100] S. Boucard, « Développement de formulations polyoléfines/silicates lamellaires : contrôle de la nanostructuration par la gestion des interactions physico-chimiques et le procédé de mise en œuvre dans le fondu », thèse doctorat, l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, 2004.
- [101] R. E. WHITE, "Principles and practice of soil science, The soil as a natural resource", The Journal of Applied Ecology, 36 (1), 186, 1999.
- [102] M. Minet J., « Synthèse et caractérisation de silicates de calcium hydratés hybrides », Université Paris XI, Orsay, France, 2003.
- [103] S. Pavlidoua, C.D. Papaspyrides, « A review on polymer-layered silicate nanocomposites », Progress in Polymer Science, 33, 1119–1198, 2008.
- [104] A. Illaik, Synthèse et caractérisation de nanocomposites polymères / hydroxydes doubles lamellaires (HDL). Material chemistry. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, French <NNT : 2008CLF21858>, 2008.
- [105] S. S. Ray and M. Okamoto, Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, Progress in Polymer Science, 28, 1539–1641, 2003.
- [106] Q. H. Zeng , YU A. B., (MAX) Lug. Q. and D. R. Paul, [Clay-Based Polymer Nanocomposites: Research and Commercial Development, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 5, 1574–1592, 2005.
- [107] A. Loiseau, Elaboration et caractérisation de Nanocomposites modèles Laponite/Polyoxyde d'éthylène, Université du maine, 2006.
- [108] Research. B, Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

- [109] A. H . Kerkour, « Etude et modélisation de la migration du CHIMASSORB 2020 d'un film en Polyéthylène Basse Densité », thèse de doctorat en sciences, Université de Jijel, 2010.
- [110] F.Guedira, «Cours de Spectroscopie», Filière SMC, Um5a_fsr, rabat (Maroc).
- [111] X.Bataille,ENCPB,2002.
- [112] 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.
- [113] Copyright © 2004 Ciba specialty chemicals Inc.
- [114] 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

Notre sujet traite un aspect important de la santé publique, il s'intéresse à étudier le comportement diffusionnel par UV d'un additif, l'Irganox 1076, au sein d'un film nanocomposite à base de PEHD_{recyclé}. Les résultats obtenus sont ensuite comparés aux modèles semi-empiriques existants.

La diffusion au sein de la matrice du PEHD_{recyclé} de notre stabilisant suit un modèle type diffusionnel conforme à la 2^{ème} loi de Fick. La quantification de la valeur du coefficient de diffusion nous révèle que la vitesse de diffusion est relativement lente et de plus elle suit une cinétique type-Arrhenius en fonction de la température.

L'incorporation de la cloisite 15A dans la matrice du PEHD_{recyclé} semble avoir un effet freinant sur le processus de diffusion de notre additif.

La comparaison des résultats expérimentaux avec ceux calculés par les modèles semi-empiriques existants, nous révèle que le modèle Déterministe de Limm est le mieux adapté pour la prédiction de la diffusion de l'Irganox 1076 dans une matrice à base de PEHD_{recyclé}.