

**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITÉ DE BEJAIA
FACULTÉ DE LA TECHNOLOGIE**

**Département
Génie Des Procédés**



**En vue de l'obtention du diplôme
MASTER en
Génie Chimique**

THÈME

**Étude de la migration de l'irganox 1076 dans
les nanocomposites de PEHD**

➤ **Réalisés par :**

- **BIBA Ouissam**
- **BIBA Chahira**

➤ **Encadrés par :**

- **M^r A/H KERKOUR**
- **Co-promotrice:**
- **M^{me} G/AIT CHERIF**

**Promotion
2014/2015**



Remerciements

D'abord nous tenons à remercier, Allah le clément, le Miséricordieux qui nous a permis de voir ce jour solennel, Nous vous prions de nous guider sur le droit chemin qui est le vôtre et qui nous mène à votre Paradis Amen.

Nous exprimons nos remerciements à notre promoteur M^r : A- Hakim KARKOUR et notre Co-promotrice M^{me} Ait CHERIF Ghania d'avoir accepté de nous encadrer, et de nous avoir dirigées.

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

Nous saisissons l'occasion de remercier tous les enseignants du département de Génie des Procédés pour leurs soutiens et formation.

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

Les deux Sœurs :
Chahira_Ouissam



Dédicaces

Au nom de Dieu le Tout Puissant

Nous dédions ce modeste travail à :

☞ A Source qui nous noyons avec ses sentiment, Et le Cœur qui nous réchauffons avec son Cœur, la personne la plus chère au monde : a toi notre mère.

☞ A celui qui a combattu toute sa vie pour nos procurer tout ce dont nous avons besoin, celui qui nous a soutenues tout au long de notre parcours et qui a été toujours un exemple pour nous : A toi notre Père.

☞ A nos adorable frères : Adriane, Oussama. Et à notre très chère sœur : Fleura.

☞ A nos cousins, cousines, nos oncles et tantes.

☞ A Tous Nos amis Sans exception, surtout : Siham, Djohra, Hakim, Saloua, Dalila, Allouache.

Chahira et Ouissam

Sommaire

Sommaire

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Glossaire

Introduction générale 1

Chapitre I . LES POLYMÈRES :STABILISATION ET VIEILLISSEMENT PHYSIQUE
APPLICATION AU POLYÉTHYLÈNE A HAUTE DENSITÉ. 4

I.1. Généralités sur les polymères 4

I.1.1 Définition de polymère 4

I.1.2 Définition de polyéthylène..... 4

I.1.2.1 La réaction de polymérisation du polyéthylène..... 5

I.1.2.2 Classification de polyéthylène..... 5

I.2 Le polyéthylène haute densité (PEHD) 5

I.2.1 Histoire de PEHD 5

I.2.2 Les propriétés de PEHD 6

I.2.3 Avantages et Inconvénients du PEHD 6

I.2.3.1 Avantages..... 6

I.2.3.2 Inconvénients 7

I.2.4 Domaines d'application du PEHD 7

I.3 Les additifs alimentaire 7

I.3.1. Définition 7

I.3.1.1 Les types des additifs 7

I.3.2 Les stabilisants 9

I.3.2.1 Types de stabilisants..... 9

I.3.3 Les vieillissements 10

I.3.4	Conséquences de la migration des additifs	11
I.4	LES ARGILES	12
I.4.1	Définition	12
I.4.2	Types structuraux et classification des argiles.....	12
I.5	Les Nanocomposites.....	17
I.5.1	Définitions et classifications	17
I.5.1.1	La matrice	18
I.5.1.2	Le renfort	18
I.6	Préparation des nanocomposites.....	19
I.6.1	Modification de l'argile	19
I.7	Préparation des nanocomposites polymère/argile organophile	20
I.7.1	Par voie fondue.....	20
I.7.2	En solution	21
I.7.3	Polymérisation « in-situ »	21
I.8	Les différents types de composites argile/polymère	22
I.9	Techniques de caractérisation	23
I.10	Propriétés et premières applications commerciales des nanocomposites	24
I.10.1	Comportements mécaniques.....	25
I.10.2	Dégradation thermique.....	25
I.10.3	Propriétés barrières.....	25
Chapitre II : POLYMERES DANS LES EMBALLAGES ALIMENTAIRES : DESCRIPTION, TOXICITE, MODELISATION ET TECHNIQUE D'ANALYSE		27
II.1	Introduction	27
II.2	Les interactions emballage / aliment.....	28
II.2.1	La sorption	29
II.2.2	La migration	30

II.2.3.La perméation.....	30
II.3.Fondements sur la migration polymères / aliments	30
II.3.1.Diffusion du migrant à travers le polymère.....	31
II.3.2.Solvatation dans l'interface polymère / aliment.....	31
II.3.3.La dispersion de la molécule diffusante	31
II.4.Les facteurs d'influence sur la migration	31
II.4.1.La nature des constituants du polymère.....	32
II.4.2.La nature et l'état du polymère.....	33
II.4.3.La cristallinité du polymère dans l'emballage	33
II.4.4.Le coefficient de la diffusion.....	33
II.4.5.Approche « worst-case »	34
II.4.6 .Approche déterministe	35
II.4.7.Approche stochastique	36
II.5.Cadre réglementaire européen sur les matériaux à entrer en contact avec les denrées alimentaires.....	36
II.5.1.Directive 2002/72/CE	37
II.5.2.Directive 85/572/CEE.....	39
II.5.3.Règlement No. 10/2011	39
II.6.Rappels théoriques de la migration solide-solide.....	40
II.7.La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier	42
II.7.1.Introduction	42
II.7.2.Le principe.....	42
II.7.3.Fonctionnement du spectromètre FT-IR.....	43
Chapitre III : ÉTUDE EXPERIMENTALE	45
III.1. MATERIEL ET METHODES.....	45

III.1.1. Matériel	45
III.1.1.1. Le polyéthylène haute densité.....	45
III.1.1.2. La Cloisite 30B	46
III.1.1.3. L'irganox 1076.....	46
III.1.2. Procédures expérimentales.....	48
III.1.2.1. L'extrusion :	48
III.1.2.2. Courbe d'étalonnage.....	49
III.1.2.3. Protocoles opératoires de l'étude de la migration du stabilisant irganox 1076	49
III.1.3. Techniques de caractérisation	51
III.1.3.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	51
III.1.3.2. Diffraction des rayons X (DRX).....	51
III. 2. RESULTATS ET DISCUSSION	51
III.2.1. Caractérisation des nanocomposites.....	51
III. 2.2. Courbe d'étalonnage.....	53
III.2.3. Etude de la migration.....	54
Conclusion générale.....	63
Référence bibliographiques	65

Liste des figures	Page
Fig. I-1 : Représentation semi-développée de la chaîne macromoléculaire du polyéthylène.....	5
Fig. I-2 : Schématisation des trois principaux mécanismes de perte d'adjuvants.....	11
Fig. I-3 : Schématisation de la pénétration d'un solvant dans un polymère	11
Fig. I-4 : Structure cristalline de la kaolinite.....	14
Fig. I.5 :Structure cristalline de l'illite.....	15
Fig. I-6 :Structure cristalline du chlorite.....	15
Fig. I-7 :Structure cristalline d'une smectite.....	16
Fig. I-8 : Représentation d'une vermiculite.....	17
Fig. I-9 : Observation d'un phyllosilicates (montmorillonite) à différentes échelles d'observation .	19
Fig. I.10 : Image schématique d'une réaction d'échange cationique.....	20
Fig. I-11 : Schéma représentant la technique du mélange à l'état fondu.....	20
Fig. I-12 : Schéma représentant la technique de l'utilisation de solvant.....	21
Fig. I-13 : Schéma représentant la technique de polymérisation « in situ ».....	22
Fig. I-14 : Schématisation des différentes morphologies possibles pour les composites à renfort d'argile.....	23
Fig. II-1 : Marché de l'emballage plastique en Europe (par type de matière première) année2000...28	28
Fig. II-2 : La production française de film d'emballage - année 2000 -640 000 tonnes.....	28
Fig. II-3 : Schéma des différentes interactions possibles entre l'emballage, son contenu et le milieu extérieur.....	29
Fig. II-4 : Schématisation de la diffusion unidirectionnelle d'un additif mis en sandwich dans une plaque (ou films) semi-infinie.....	42
Figure II-5 : Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR.....	43
Fig. II-6 : Schéma optique du spectromètre FTIR de Fourier SPECTRUM RXI de Perkin Elmer TM.....	44
Fig. III-1 : Structure de l'ion modifiant de la Cloisite 30B.....	46
Fig. III-2 Structure chimique de l'irganox 1076	47
Fig. III-3, a : 5 & 15 Micro Compounder DSM ***Modèle 2005**** (Machine No. 15-05-xx), b: PRESSE A INJECTER 10cc.....	49
Fig. III-4 La cellule de migration.....	50
Fig. III-5 L'étuve de migration.....	50
Fig. III-6 Spectroscopie d'absorption IRTF.....	51
Fig. III-7 Diffractogrammes de F1, F2, F3, F4, PEHD et C30B.....	52

Fig. III-8 Evolution de la bande des carbonyles de l'irganox 1076, localisé à 1740cm ⁻¹ , dans les films PEHD stabilisées de 0 mg/kg à 10000mg/kg, analysé par Infrarouge à Transformée de Fourier.....	53
Fig. III-9 Courbe d'étalonnage du l'irganox 1076 dans le PEHD pour des concentrations allant de 0% à 1% massique obtenue par Infrarouge à Transformée de Fourier.....	54
Fig. III-10 - Migration à 100°C ; spectre IRTF à t= 15J.....	56
Fig. III-11 -migration à 100°C ; profil sur la moitié de la pièce à t= 15J.....	56
Fig. III-12 -migration à 100°C ; profil sur toute la pièce à t= 15J.....	57
Fig. III-13 - migration à 90°C ; spectre IRTF à t= 15J.....	57
Fig. III-14 - migration à 90°C ; profil sur la moitié de la pièce à t= 15J.....	58
Fig. III-15 - migration à 80°C ; spectre IRTF à t= 30J.....	58
Fig. III-16 -migration à 80°C ; profil sur la moitié de la pièce à t= 30J.....	59
Fig. III-17- migration à 100°C ; profil sur toute a pièce à t= 15J.....	59
Fig. III-18 - Modèle type Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution du coefficient de diffusion du L'IRGANOX1076 dans le PEHD	60
Fig. III-19 - Variation de l'énergie d'activation en fonction de la masse molaire du stabilisant....	62

Liste des tableaux	Page
Tableau I.1 : Propriétés mécaniques et thermiques de PEHD.....	6
Tableau I.2 : Principaux types d'additifs utilisés pour stabiliser les matériaux plastiques.....	8
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.....	10
Tableau I-4: Classification des phyllosilicates.....	13
Tableau I-5 : Techniques de caractérisation des nanocomposites polymère-argile.....	24
Tableau II-1: Catégories des migrants potentiels emballage/aliment classifiées selon leur poids moléculaire.....	32
Tableau II-2 : Valeurs des paramètres du modèle "worst-case" pour différents polymères.....	35
Tableau II-3 : Valeurs des paramètres du modèle de Limm et Hollifield pour les polyoléfines.....	35
Tableau II-4 : Valeurs des paramètres du modèle de Helmroth et coll. pour les polyoléfines à 23°C.....	36
Tableau II-5 : Informations toxicologiques demandées par l'EFSA pour l'évaluation des substances utilisées dans les matériaux à contact alimentaire.....	38
Tableau III-1 : Caractéristiques de la Cloisite 30B.....	46
Tableau III-2 : Notation des différentes formulations.....	49
Tableau III-3 : Évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température.....	66

Glossaire

A'P, t, τ, a, b, α', K	Paramètres des modèles semi-empiriques spécifiques à chaque polymère
ADN	Acide désoxyribonucléique
AIPEA	Association Internationale Pour l'Etude des Argile
ATG	analyse thermogravimétrique
C	Concentration du composant dans la matrice polymère
C_{s,∞}	Concentration à l'équilibre (t=∞) du migrant dans l'aliment (ou son simulant)
C_{p,0}	Concentration initiale du migrant dans le film
C_{P,∞}	Concentration à l'équilibre (t=∞) du migrant dans le polymère
D₀	Coefficient de diffusion hypothétique à très haute température
D_P	Coefficient de diffusion dans le polymère
DJT	Dose journalière tolérable
DRX	Diffraction des rayons X
DSC	Differential Scanning Calorimetry
E_a	Energie d'activation de diffusion
EP	Epoxy
HALS	<i>Hindered Amine Light Stabiliser</i>
HIPS	polystyrène choc
K	Constante de vitesse de la réaction
K_{P,F}	Coefficient de partage du migrant entre le polymère et l'aliment (ou son simulant)
IRTF	Infrarouge à transformé de Fourier
LSM	Limite Spécifique de Migration
LMG	Limites de migration globale
LMS	Limites de migration spécifique
M	Masse Molaire
M₀	Valeur de référence de 1 g/mol
MCT	<i>Mercury Cadmium Tellure</i>
MT	millions de tonnes
MIAS	Non-Intentionally Added Substances
RMN	Resistance magnétique nucléaire
PA	Polyamide
PAN	Polyaniline
PBT	Polybutylène téréphtalate
PC	Polycarbonate
PDMS	polydiméthylsiloxane
PE	Polyéthylène
PEBD / LDPE	Polyethylene basse densité / Low Density Polyethylene
PEHD/HDPE	Polyethylene Basse Densité / High Density Polyethylene
PEN	Polyéthylène naphtate
PEO	polyoxyde d'éthylène

PES	Polyesters
PET	Polyéthylène Téréphtalique
PET	Polyéthylène téréphtalate
PMMA	Polyéthacrylate de méthyle
PP	Polypropylène
PS	Polystyrène
PTFE	Polytera Fluoroéthylène
PVC	Polychlorure de Vinyle
PU	Polyuréthane
QM	Concentration maximale dans le matériau d'emballage
QMA	Concentration maximale par unité d'emballage
R	Constate de gaz
r	restriction
RMN	Résistance magnétique nucléaire
XRD	diffraction des rayons X
SAI	Substances ajoutées involontairement
<i>t</i>	Temps de migration
<i>T</i>	Température
TEM	microscopie électronique à transmission
x	<i>Direction de diffusion</i>

Introduction générale

Introduction générale

Un des rôles essentiels de l'emballage est d'assurer une bonne protection du produit qu'il contient. Cependant, si l'emballage évite les pollutions, les contaminations extérieures que pourraient subir les produits emballés ; s'il permet de contribuer au maintien de la qualité et de la sécurité, il faut également que le matériau utilisé soit plus ou moins inerte, c'est-à-dire ne risque pas de perturber le produit venant au contact dans les mêmes termes de sécurité comme de qualité sensorielle. Néanmoins ; Les détériorations de l'emballage et/ou de son contenu au cours de stockage, du fait d'un vieillissement physique prématuré, engendrera une perte de qualité. Cela occasionnera d'une part des retours du produit et donc une baisse de l'image de marque de l'entreprise et d'autre part pourra nuire gravement à la santé du consommateur [1].

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

Depuis sa découverte, le polyéthylène haute densité (PEHD), appartenant à la famille des polyoléfines, a su s'imposer dans de nombreuses applications du fait de ses propriétés intrinsèques sans cesse améliorées par le développement de nouveaux procédés de fabrication.

Le PEHD est utilisé depuis plus de 30 ans à grande échelle pour la réalisation de réseaux hydrauliques de toutes sortes et sa fiabilité exceptionnelle n'est plus à démontrer. Le PEHD possède donc des caractéristiques mécaniques supérieures et permet de fabriquer des tubes de pression nominale plus élevée (jusqu'à 25 bars) avec épaisseurs réduites [3].

La perte physique des additifs liée aux phénomènes de diffusion et de migration vers la surface du polymère favorise le processus de dégradation d'une part, et d'autre part, constitue une source potentielle de contamination de l'environnement [4] Par conséquent, la stabilisation du

PEHD est nécessaire pour améliorer sa durée de vie. Elle peut être interne par la modification des macromolécules ou externe, apportée par des adjuvants [5].

Cependant, l'usage des adjuvants ou additifs n'est pas sans risque pour l'homme et son environnement. En effet, certains additifs sont cancérigènes, mutagènes et reprotoxiques. On les appelle les C.M.R. Ceux-là sont totalement bannis en contact avec la nourriture. D'autres adjuvants présentent des risques de toxicité lorsqu'ils dépassent un certain seuil appelé Limite Spécifique de Migration (SML en anglais). Ceux-là, ne sont pas autorisés lorsque leur migration dépasse ce seuil [6]

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

L'incorporation de ces charges dans une matrice polymère a donné lieu au vocable "matériaux nanocomposites". Au sein d'une matrice polymère, de très faibles quantités de renforts de tailles nanométriques peuvent améliorer considérablement les propriétés mécaniques, la stabilité thermique, les propriétés barrière et diminuer l'inflammabilité du matériau.

Ces performances s'expliquent par la grande surface spécifique des nanocharges induite par leurs dimensions nanométriques, ainsi que le rôle clé joué par les interactions charge/charge et charge/matrice.

En outre, le facteur de forme joue un rôle crucial notamment pour ce qui concerne les propriétés mécaniques (module) et les propriétés barrière (du fait de la tortuosité). Ces différents aspects rendent les nano-argiles particulièrement attractives, dès lors que le procédé de mise en œuvre permet une bonne exfoliation.

A l'heure actuelle, les nanocomposites à base d'argiles sont utilisés dans plusieurs domaines comme par exemple celui de l'automobile (applications sous capot moteur), de l'emballage alimentaire et de la peinture (films barrière). Dans les applications "emballage", la matrice est souvent un thermoplastique semi-cristallin [7].

Notre travail, consiste à étudier le comportement migratoire par infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) d'un additif de la classe des antioxydants phénoliques primaire au sein de la matrice

du polyéthylène haute densité extrudé sous forme de films de 870 μm d'épaisseur. Les caractéristiques et les propriétés de cet additif, l'irganox 1076, sont détaillés dans le chapitre III.

Dans une perspective de préservation de la santé du consommateur, nous allons aussi modéliser la migration de notre adjuvant en calculant sa vitesse de migration (coefficient de diffusion) au sein du film en nanocomposites et de là, 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 scinderons ce mémoire en deux parties distinctes :

- La première partie est réservée à la recherche bibliographique que nous diviserons en deux chapitres :
 - le premier chapitre est intitulé « les polymères : stabilisation et vieillissement physique. Application au polyéthylène haute densité ».
 - Le second chapitre est intitulé « les polymères dans les emballages alimentaires : description, toxicité, modélisation et la technique d'analyse »
- La seconde partie est consacrée à l'étude expérimentale dans laquelle nous allons décrire principalement les matériaux utilisés (PEHD et l'irganox1076), les conditions d'analyse, les modes opératoires utilisés, les résultats expérimentaux obtenus ainsi que les résultats de la modélisation employée.

Nous terminerons notre travail avec une conclusion générale.

***Chapitre I. LES POLYMÈRES:
STABILISATION ET
VIEILLISSEMENT PHYSIQUE
APPLICATION AU POLYÉTHYLÈNE
A HAUTE DENSITÉ***

Chapitre I. LES POLYMÈRES : STABILISATION ET VIEILLISSEMENT PHYSIQUE APPLICATION AU POLYÉTHYLÈNE A HAUTE DENSITÉ.

I.1. Généralités sur les polymères

Les polymères peuvent être d'origine naturelle (animale ou végétale) ou d'origine synthétique. Les macromolécules naturelles sont les caoutchoucs, les polysaccharides, le glycogène, l'ADN, les protéines...etc. Les macromolécules synthétiques sont représentées par exemple par le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, le PVC, le PTFE, les Polyesters, les polycarbonates, les polysiloxanes, les polyamides [8].

S'il y a un domaine où les polymères sont le plus utilisé, c'est bien celui du conditionnement. Autant les matériaux polymères sont utilisés pour l'emballage alimentaire, autant ils sont utilisés dans l'emballage des produits pétroliers, des produits pharmaceutiques, des produits pour le revêtement.

Les polymères les plus utilisés dans ce domaine sont des thermoplastiques. En effet, ces derniers peuvent facilement être détruits par incinération, ou subir un recyclage. On utilise généralement 7 types de résines. Parmi ceux-ci nous pouvons citer les polyoléfines (PEHD, PP, PEBD), le PVC [9].

I.1.1 Définition de polymère

Un polymère est défini comme étant une molécule à très longue chaîne qu'on appelle macromolécule. Elle est formée par la répétition d'entités chimiques simples appelées monomères reliées par des liaisons. Les polymères sont synthétisés en reliant des molécules de monomères entre elles par des liaisons chimiques covalentes : ce sont les réactions de polymérisation [10].

I.1.2 Définition de polyéthylène

On appelle polyoléfines les polymères dérivés de la polymérisation de l'éthylène dans lesquels on peut substituer des hydrogènes par un groupement hydrocarboné différent [11].

Les polyéthylènes sont des plastiques semi-cristallins, présentent une structure moléculaire simple. Les segments CH_2 sont alignés selon une disposition simple. La longueur des chaînes détermine principalement les propriétés du polyéthylène [12].

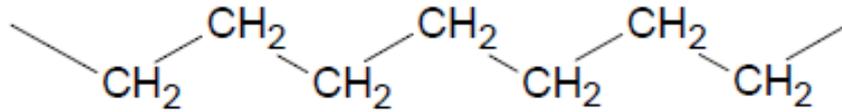
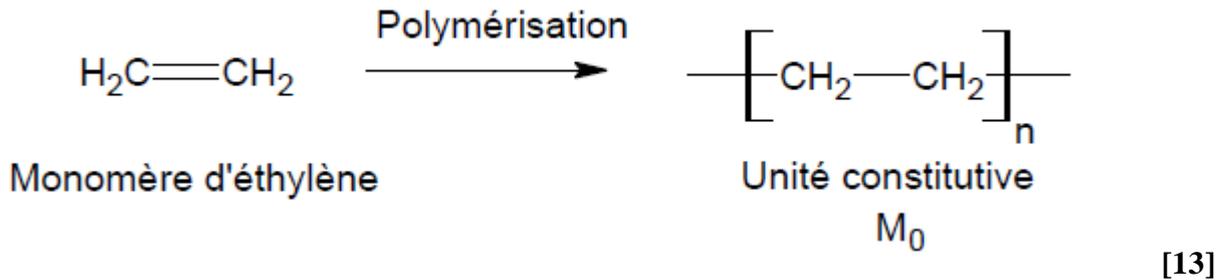


Fig. I-1 Représentation semi-développée de la chaîne macromoléculaire du polyéthylène.

I.1.2.1 La réaction de polymérisation du polyéthylène



I.1.2.2 Classification de polyéthylène

On classe habituellement les PE selon leur masse volumique à 23 °C [14]:

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

I.2 Le polyéthylène haute densité (PEHD)

Est un polymère thermoplastique de grande diffusion. Il fait partie de la famille des polyoléfines, au même titre que les polyéthylènes basse ou moyenne densité et le polypropylène [15].

I.2.1 Histoire de PEHD

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

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

Les développements les plus récents proviennent des procédés de polymérisation en phase gazeuse : BASF construisit sa première unité en 1964, Union Carbide a définitivement amélioré le procédé en phase gazeuse et l'a industrialisé dans les années quatre-vingt et, aujourd'hui, de nombreux licenciés utilisent cette technologie. D'autres procédés en phase gazeuse ont été développés et améliorés par la suite [15].

I.2.2 Les propriétés de PEHD

Le PEHD est solide, opaque en forte épaisseur et transparent en film. Il est résistant à l'humidité et à la plupart des produits chimiques (sauf ceux ayant un contenu aromatique et une teneur en chlore).

Le PEHD peut être soumis à des températures pouvant atteindre 120°C, ce qui permet de l'utiliser comme emballage stérilisable par vapeur. Il est apte à la congélation (jusqu'à 40°C), il est cependant perméable aux gaz [16].

Quelques propriétés importantes de PEHD sont rassemblées dans le Tableau suivant :

Tableau I.1 : Propriétés mécaniques et thermiques de PEHD [17].

Propriété	PEHD
Masse volumique (g/cm ³)	0,95–0,98
Module de Young (20°C, 100s) (GPa)	0,55–1,00
Résistance à la traction (MPa)	20-30
Ténacité (20°C) (MPa m ^{1/2})	2-5
Température de transition vitreuse T _g (K)	300
Température de ramollissement T _s (K)	390
Chaleur massique (J Kg ⁻¹ K ⁻¹)	2100
Conductivité thermique (W m ⁻¹ K ⁻¹)	0,52
Coefficient de dilatation thermique (M K ⁻¹)	150-300

I.2.3 Avantages et Inconvénients du PEHD

I.2.3.1 Avantages

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

- *Perte du caractère perméable des PE que ce soit à l'eau, mais aussi à l'air et aux hydrocarbures [18].*

I.2.3.2 Inconvénients

- *Sensibilité aux UV en présence d'oxygène ;*
- *Sensibilité à la fissure sous contrainte ;*
- *Mauvaise tenue à la chaleur ;*
- *Collage important [18].*

I.2.4 Domaines d'application du PEHD

Le PEHD est fabriqué industriellement par la polymérisation de l'éthylène. A l'origine, cette matière première était laiteuse et cireuse. Elle est déjà utilisée dans le commerce depuis 1957, dans les systèmes de conduites, pour l'isolation des câbles et dans les matériaux d'emballage. Aujourd'hui, c'est une matière synthétique thermoplastique avancée avec d'excellentes propriétés de transformation. L'ajout d'additifs permet à cette matière plastique de s'adapter aux exigences spécifiques. Le PEHD est stable à des températures comprises entre -40°C et + 70°C et résistant à la plupart des acides, solutions de nettoyage alcalines et aux produits chimiques [19].

Le PEHD est utilisé pour fabriquer des bouteilles a lait, jus, eau et produit a lessive, des contenants a céréales, des futs et d'autres contenants pour divers produits chimiques ménagers ou industriels, des sacs à ordures ou d'épicerie, des caisses et casiers réutilisables, des bouchons vissés ou encliquetés, des jouets, équipements sportifs, et beaucoup d'autres produits et emballage [16].

I.3 Les additifs alimentaire

1.3.1. Définition

Un additif alimentaire est défini comme, n'importe quelle substance habituellement non consommée comme un aliment en soi et non employée comme un ingrédient caractéristique de l'aliment, qu'il ait une valeur nutritionnelle ou non, En bref, et plus simplement, un additif alimentaire est une substance ajoutée intentionnellement aux denrées alimentaires pour remplir certaines fonctions technologiques, comme pour colorer, sucrer ou conserver [16].

1.3.1.1 Les types des additifs

Le tableau présente les principaux types d'additifs utilisés. Les types et taux d'additifs utilisés dans un matériau donné dépendent de sa nature et de son utilisation. Des informations plus détaillées, allant jusqu'à des formulations typiques de polymère, peuvent être trouvées dans la littérature [20].

Tableau I.2 : Principaux types d'additifs utilisés pour stabiliser les matériaux plastiques [20].

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%

1.3.2 Les stabilisants

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

I.3.2.1 Types de stabilisants

On distingue deux principaux types de stabilisants du PE: [1]

- *Les antioxydants ;*
- *Les antilumières.*

➤ 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 :

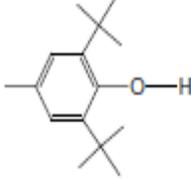
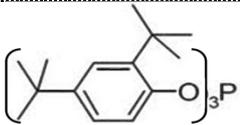
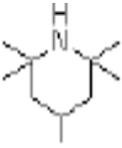
- *Les antioxydants agissant à haute température sont appelés antioxydants de mise en œuvre. Il s'agit, principalement, des phosphites organiques et des composés organosoufrés ;*
- *Les antioxydants à large gamme de température sont également désignés par le nom d'antioxydants de fonctionnement. Ils 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) [21].*

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

Comme on le verra plus loin, les antioxydants sont peu solubles dans les matrices polymères. C'est pourquoi, dans le PE, leur pourcentage n'excède guère 1,0% massique [22].

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 [22].

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 ($R=C_{12}H_{25}$)	514	42
		DSTDP ($R=C_{18}H_{37}$)	683	65
Amines encombrées (HALS)		Tinuvin	315	140
		Chimassorb 944	2000 à 3000	11 à 135
		Chimassorb 81	326	48

➤ Les antilumières

Ces additifs absorbent la lumière à la place du polymère (directement ou par transfert de l'énergie absorbée par le polymère) en empêchant la création de radicaux libres sur les chaînes macromoléculaires. Généralement, ces substances transforment l'énergie lumineuse en chaleur [1].

I.3.3 Les vieillissements

Les additifs peuvent migrer du polymère vers l'environnement extérieur ou inversement selon un processus purement physique. Ce processus conduit souvent à une réduction de la durée de vie du matériau, à une pollution de l'environnement et/ou à des altérations de certaines de ces propriétés [23].

Les deux principaux vieillissements physiques, schématisés dans (les fig. I-2 et fig. I-3) sont : le vieillissement physique induit par la pénétration d'un solvant dans un polymère et le vieillissement physique occasionné par une perte d'adjuvants.

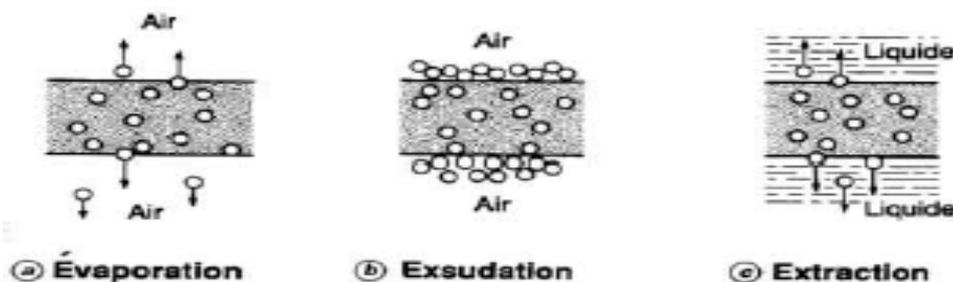


Fig. I-2 Schématisation des trois principaux mécanismes de perte d'adjuvants [23].

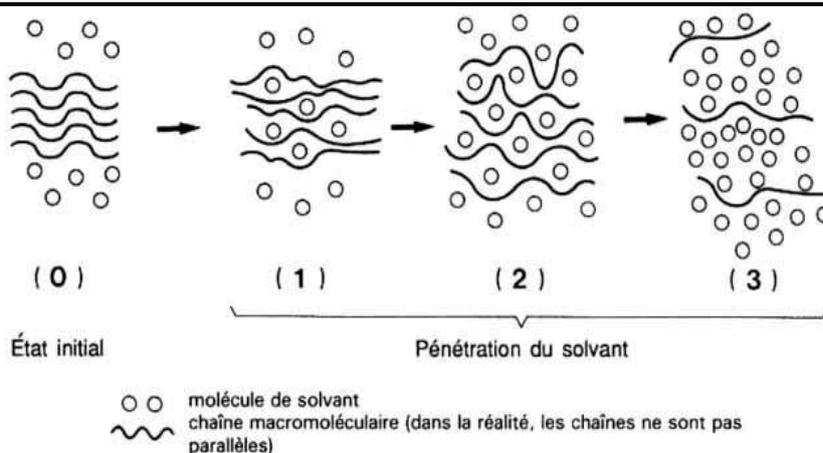


Fig. I-3 Schématisation de la pénétration d'un solvant dans un polymère [24].

I.3.4 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 [25]. De la même façon, la migration de substances particulières pourrait induire des détériorations sensorielle de l'aliment [26, 27]. En revanche, la migration d'additifs particuliers vers les aliments tels que les antioxydants et les agents antimicrobiens, 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 [28, 29].

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 [30, 31].

I.4 LES ARGILES

I.4.1 Définition

Le mot argile peut avoir plusieurs significations, mais désigne en principe les matériaux naturels qui sont composés essentiellement de minéraux finement plastiques après hydratation avec une quantité d'eau appropriée, et qui durcissent au séchage ou à la cuisson. Cette définition correspond en pratique à des sols ou des roches d'origine sédimentaire contenant essentiellement des minéraux tels que des phyllosilicates (ou silicates en feuillets), des silices (silice colloïdale, quartz) et des oxyhydroxydes de fer et d'aluminium [32].

I.4.2 Types structuraux et classification des argiles

Les travaux de l'AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argile, 1966-1972) et plus tard, ceux de Pedro (1994), ont permis d'aboutir à une classification (Tableau I-4) qui repose sur l'utilisation des critères suivants [33] :

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

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

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

La valeur de la charge permanente du feuillet a servi de critère pour établir une classification des phyllosilicates 2:1 (tableau I-4). Cette classification est déduite des travaux de Mckenzie (1975) et Brindley (1996) [34].

Tableau I-4: Classification des phyllosilicates [35].

Type de feuillet	Charge du feuillet (z) et nom du sous-groupe		Exemple de minéral	Nombre (n) de cations en couche octaédrique
Minéraux à 3 plans anioniques	z=0	Kaolinite	Kaolinite	n=4 : dioctaédrique
		Serpentine	Antigorite	n=6 : trioctaédrique
Minéraux à 4 ou 6 plans anioniques ou minéraux 2/1 (distance basale=10-18 Å)	z=0	Pyrophyllite	Pyrophyllite	n=4 : dioctaédrique
		Talc	Talc	n=6 : trioctaédrique
	0,25<z<0,6	Smectites	Montmorillonite	n=4 : dioctaédrique / n=6 : trioctaédrique
				0,6<z<0,9
	z≈0,9	Illite. Glauconite	Illite	
				z≈1
	z≈1	Micas	Biotite	
		z≈2	Micas durs	Margarite
	z variable			

Les groupes d'argiles les plus importants sont les kaolinites, les illites, les chlorites, les smectites et les vermiculites.

➤ **Kaolinite : $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$**

Le feuillet de la kaolinite est toujours neutre, dioctaédrique et alumineux, de composition $(\text{Si}_2)(\text{Al}_2)\text{O}_5(\text{OH})_4$ par demi-maille [33] Morphologiquement, la kaolinite se présente sous forme de particules hexagonales constituées par des empilements de feuillets. La faible capacité d'échange des kaolinites est due à des sites de surface amphotères (Fig. I-4) [36].

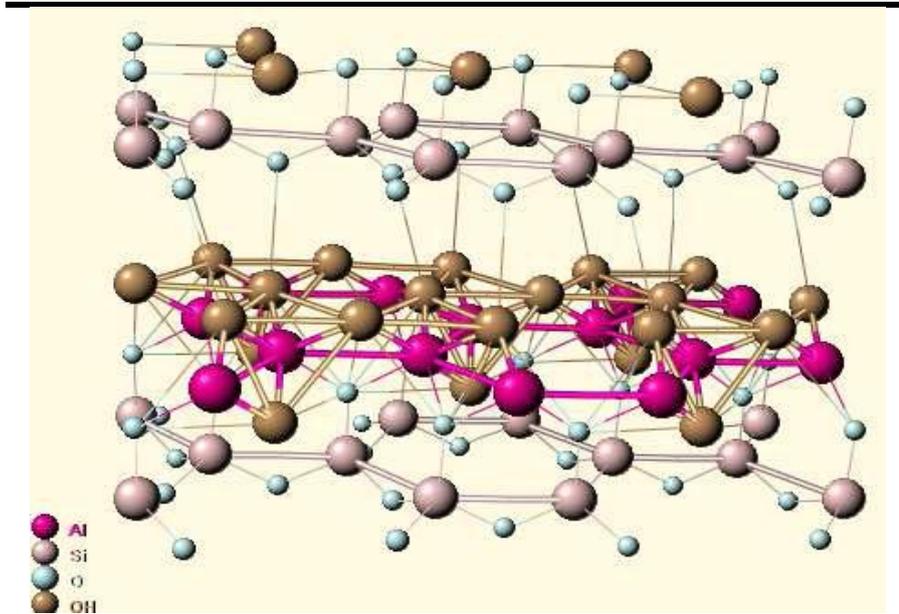


Fig. I-4 Structure cristalline de la kaolinite [36].

➤ **Illite : $(\text{K}, \text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2, (\text{H}_2\text{O})]$**

L'illite appartient à la famille des phyllosilicates 2:1. Les feuillets possèdent une charge globale négative, plus élevée que celle des smectites, qui est compensée par des ions potassium. La différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs (potassium) ne sont que très faiblement échangeables: l'illite a une capacité d'échange cationique faible. Il n'y a pas d'hydratation des espaces interfoliaires (Fig. I-5).

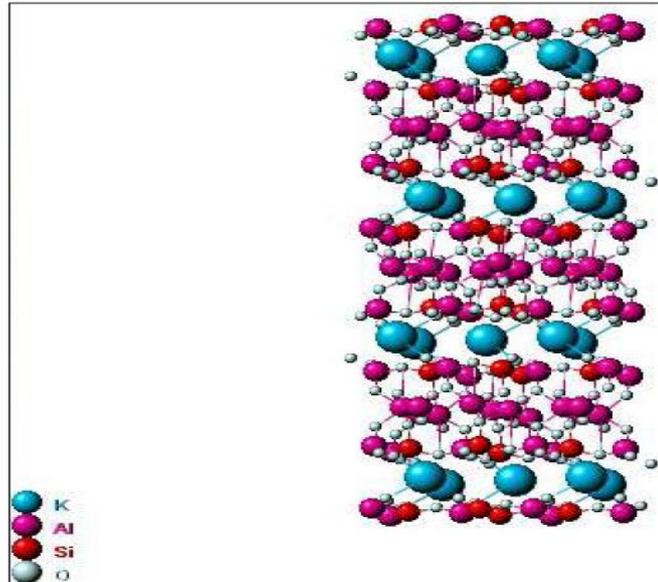


Fig. I.5 Structure cristalline de l'illite [37].

➤ Les chlorites (Mg, Al, Fe)₆ [(Si, Al)₄O₁₀](OH)₈

Les chlorites appartiennent à la famille des phyllosilicates 2 : 1 : 1. Leur structure se compose d'un feuillet 2:1 entre lequel s'insère un feuillet de brucite (Fig. I-6). Les chlorites peuvent être présentes en quantité non négligeable dans la fraction fine de sols peu évolués.

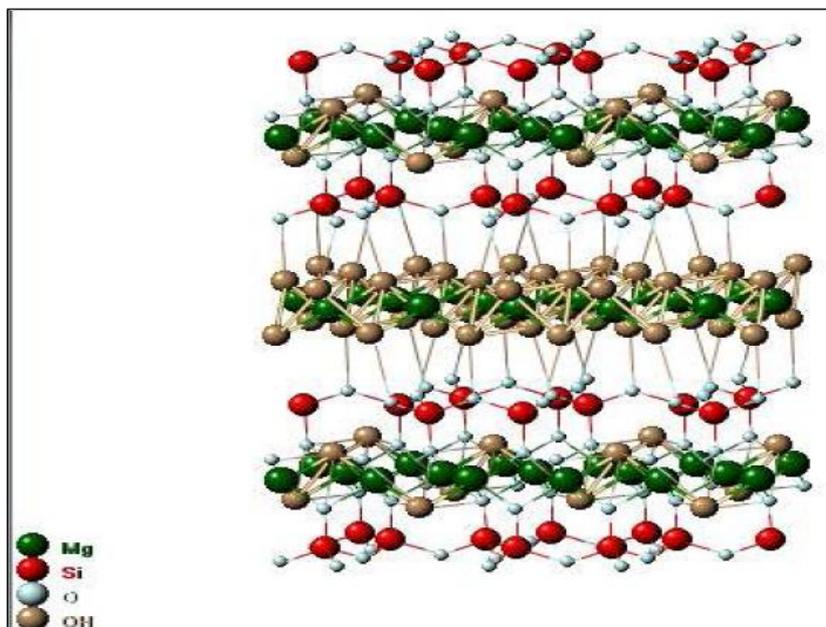


Fig. I-6 Structure cristalline du chlorite [38].

➤ **Les smectites $(\text{OH})_4 \text{Si}_8 (\text{Al}_{10/3}, \text{Mg}_{2/3}) \text{O}_{20}, n\text{H}_2\text{O}$.**

Les smectites se sont des phyllosilicates constitués des deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique (phyllosilicates 2:1). Les minéraux les plus importants de cette famille sont la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite. La charge élevée des feuillets est due pour l'essentiel à des substitutions isomorphiques. Cette charge est donc permanente, négative et dépendante du pH. Des cations compensateurs se placent dans l'espace interfoliaire pour combler le déficit de charge. Ces argiles ont une capacité d'échange cationique élevée. Des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace interfoliaire. Cette possibilité de gonflement des espaces interfoliaires conduit à désigner ces argiles par le terme d'argiles gonflantes. D'un point de vue textural, les smectites sont généralement constituées de feuillets de grande extension latérale, associées, les uns aux autres en nombres variables (Fig. I-7). Le degré d'hydratation dépend de la nature du cation hydrate et de l'humidité relative ambiante.

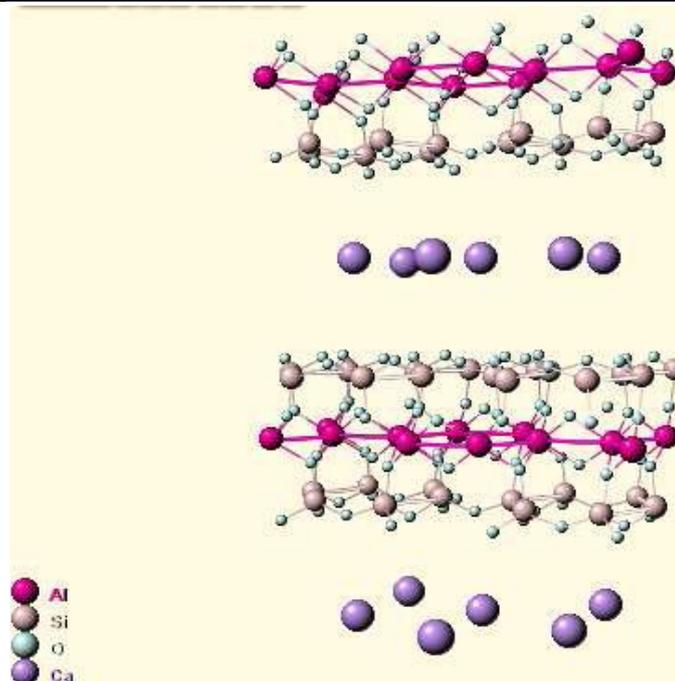


Fig. I-7 Structure cristalline d'une smectite [39].

➤ **Les vermiculites $(\text{Mg}, \text{Ca}) 0,7(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_6(\text{Al}, \text{Si})_8\text{O}_{22}(\text{OH})_4.8\text{H}_2\text{O}$.**

Les vermiculites appartiennent à la famille des phyllosilicates 2:1. Elles sont majoritairement trioctédriques. Elles constituent une famille proche de celle des smectites, mais les feuillets sont caractérisés par un déficit de charge plus important. Le déficit de charge est essentiellement dû aux

substitutions tétraédriques et la compensation est assurée dans l'espace interfoliaire par des cations (Mg^{2+} principalement) et des couches d'eau (Fig. I-8).

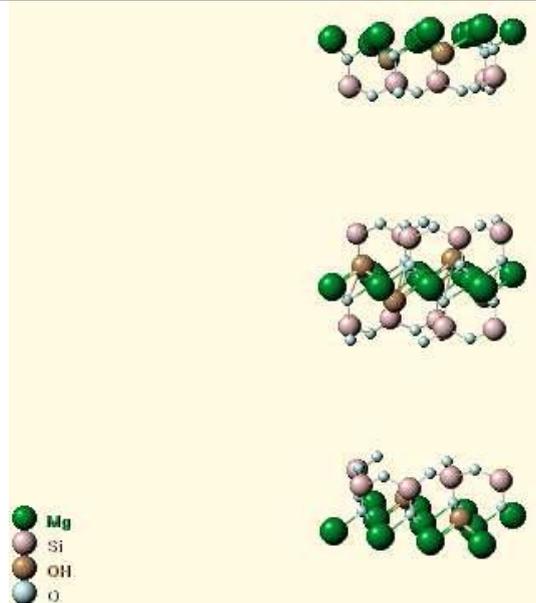


Fig. I-8 Représentation d'une vermiculite [40].

I.5. 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.

I.5.1. 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 [41].

Un nanocomposite sera défini comme un composite dont l'une des phases aura au moins une dimension de l'ordre du nanomètre [42]. 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 [43] :

- *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) [43].

- *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.5.1.1. La matrice

Les travaux réalisés sur la mise au point des nanocomposites polymère/argile ont été étendus sur toute une gamme de polymères, dépendamment de l'application souhaitée, thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères. Parmi les polymères les plus recensés dans la synthèse des nanocomposites à base d'argile : le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le polyamide (PA), le poly(oxyde d'éthylène) (PEO), le poly(éthylèneterephthalate)(PET), le poly(butylène-téréphtalate) (PBT), le polystyrène (PS), le polyaniline (PAN), le poly(méthylméthacrylate (PMMA), le poly(s-caprolactame) (PCL), le polypropylène greffé à l'anhydride maléique (PP-AM), l'époxy (EP), les polyesters(PES), le polyuréthane (PU), le polycarbonate (PC), les polymères vinyliques, les polymères biodégradables (polyacide, polyester insaturé...etc.). Toutefois, les thermoplastiques forment le groupe de résines le plus répandu à l'échelle commerciale, ce qui implique leur vaste exploitation dans la préparation des nanocomposites à base d'argile dans le but d'améliorer davantage leurs performances [44].

I.5.1.2. Le renfort

Parmi les renforts les plus utilisés l'argile. Les argiles sont des minéraux de la famille des phyllosilicates [45].

Les phyllosilicates sont des minéraux aluminosilicates, formés de particules dont les unités de base sont des feuillets infinis bidimensionnels, d'où l'appellation de silicates lamellaires. Ces feuillets sont constitués par l'association de couches tétraédriques et de couches octaédriques [46]. On distingue quatre niveaux d'organisation (Fig. II-7) :

- *Les plans sont constitués par les atomes ;*
- *Les feuillets, tétraédriques ou octaédriques, sont formés par une combinaison de plans ;*
- *Les couches correspondent à des combinaisons de feuillets ;*
- *Le cristal résulte de l'empilement de plusieurs couches [47].*

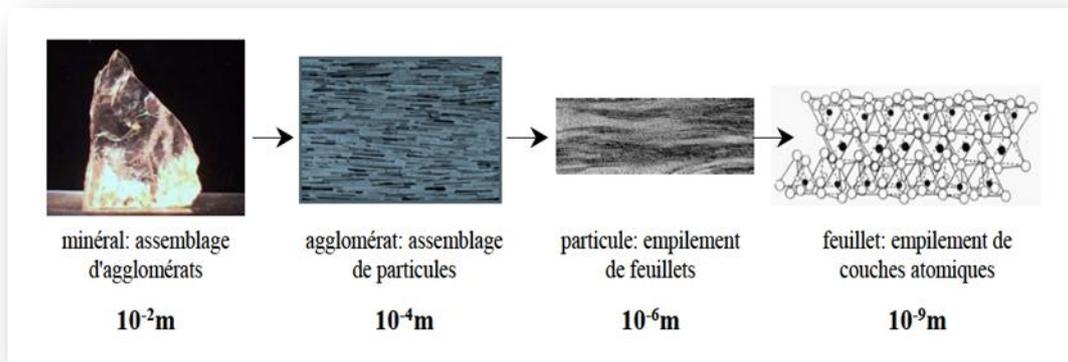


Fig. I-9 Observation d'un phyllosilicate (montmorillonite) à différentes échelles d'observation [48].

I.6. Préparation des nanocomposites

Les stratégies d'élaboration nécessitent, dans la plupart des cas, de rendre organophile les nanocharges de renfort et, même dans ces conditions, la mise en œuvre reste délicate pour espérer obtenir une dispersion satisfaisante, condition déterminante pour une maîtrise des propriétés d'usage du matériau final [43].

I.6.1. Modification de l'argile

Puisque, dans leur état naturel, les phyllosilicates sont seulement miscibles avec les polymères hydrophiles, tels que le poly (oxyde d'éthylène) et le poly (alcool vinylique), afin de les rendre miscibles avec d'autres polymères (les rendre organophile) tels que les polyoléfines, il est nécessaire de les modifier [49].

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

En effet, les argiles présentent une grande affinité pour l'eau, due à la présence de charges à leur surface. La séparation des feuillets d'argile en la dispersant dans un polymère fondu est donc très difficile. Elle nécessite de remplacer les cations compensateurs par des molécules organiques qui vont compenser la charge perçue à la surface [45] (fig. II-8).

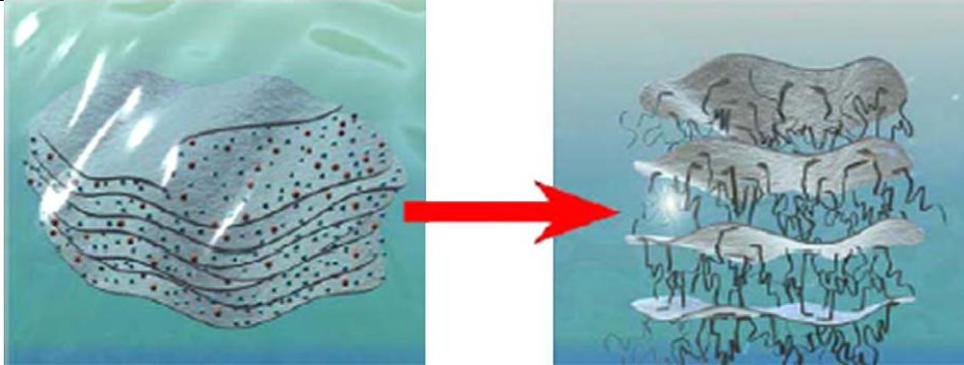


Fig. I.10 Image schématique d'une réaction d'échange cationique

Cette modification peut être réalisée par plusieurs méthodes, comme par exemple l'échange cationique, le greffage d'organosilanes, ou l'utilisation de polymères polaires ou copolymères à blocs. Toutefois, la méthode la plus facile et la plus utilisée est celle de l'échange cationique [45].

I.7. Préparation des nanocomposites polymère/argile organophile

Trois voies principales d'élaboration peuvent être mises en avant : le mélange en solution, la polymérisation « in situ » et l'incorporation à l'état fondu.

I.7.1. Par voie fondue

Ce procédé peut être décrit succinctement de la façon suivante. Les nanocharges sont introduites dans un mélangeur type malaxeur (Haake, Brabenders,... etc.), ou en extrudeuse (monovis, bivis... etc.) soit au début de la transformation avec les autres composants (matrice, agent compatibilisant,... etc.) à l'état solide, soit au cours de la transformation lorsque ces composants sont fondus [46]. La séparation se fait grâce à la diffusion des chaînes macromoléculaires dans l'espace entre les feuillets. Cependant, cette méthode requiert des conditions particulières, notamment la compatibilité entre la matrice et l'argile [45].

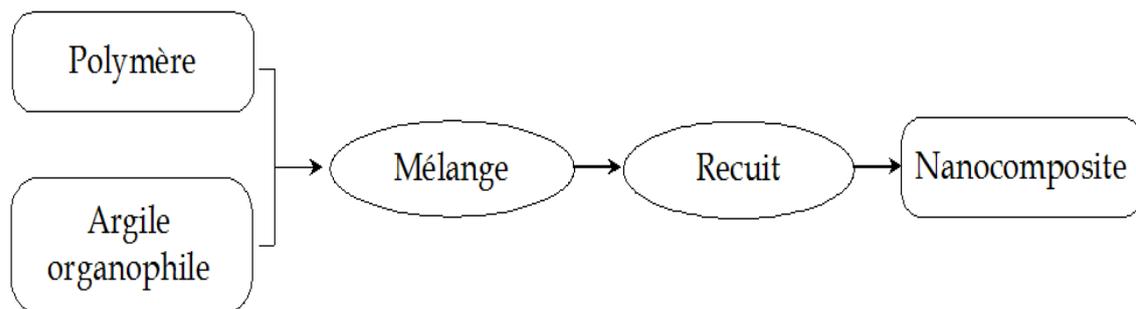


Fig. I-11 Schéma représentant la technique du mélange à l'état fondu.

I.7.2. En solution

Cette technique est également appelée exfoliation/adsorption. Elle se divise en trois grandes étapes de synthèse (Fig. II-10). L'argile est tout d'abord gonflée dans un solvant, ensuite on introduit le polymère, et enfin le solvant est éliminé par évaporation. 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 [42, 45].

Malheureusement, cette technique est inappropriée en milieu industriel, car l'emploi de grandes quantités de solvant est source de nombreux problèmes [46].

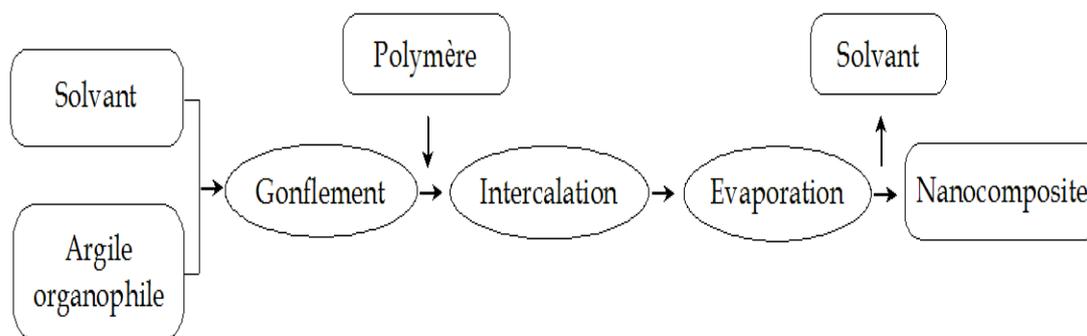


Fig. I-12 Schéma représentant la technique de l'utilisation de solvant.

I.7.3. Polymérisation « *in-situ* »

Cette voie de synthèse ne nécessite pas d'employer un solvant. L'argile est ajoutée au monomère. Par diffusion, le monomère pénètre entre les feuillets. Lors de la polymérisation, les chaînes de polymère se forment alors entre les feuillets (fig. II-11).

La polymérisation est amorcée avec un initiateur réactif à la chaleur ou aux ultraviolets. L'initiateur peut être ajouté au mélange ou avoir été préalablement introduit dans l'argile par échange cationique.

Dans cette stratégie, pour améliorer l'affinité entre monomère et argile, cette dernière est souvent modifiée par échange cationique pour la rendre organophile, mais aussi pour faciliter la diffusion du monomère et des chaînes en croissance en augmentant la distance interfoliaire avec des molécules de taille importante. La réaction de polymérisation peut être accélérée en ajoutant au mélange des catalyseurs. Parfois, l'argile joue elle-même le rôle de catalyseur [42, 45].

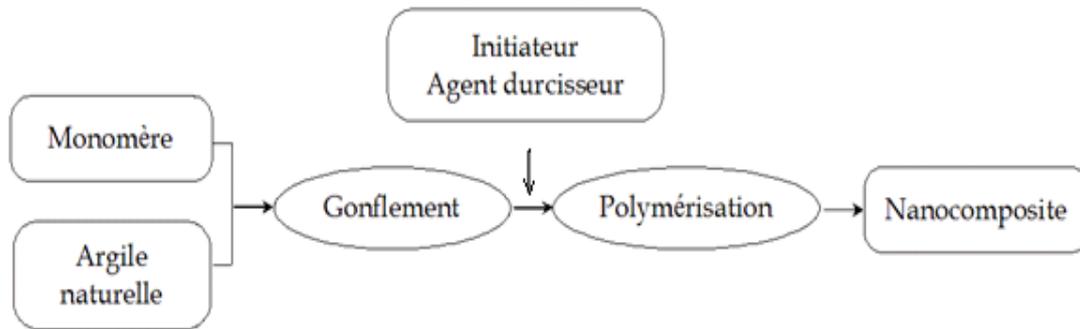


Fig. I-13 Schéma représentant la technique de polymérisation « in situ ».

I.8. Les différents types de composites argile/polymère

Trois types de nanocomposites (Fig. II-12) peuvent être obtenus avec des argiles dans une matrice polymère, dépendant de la nature des constituants utilisés :

- *Microcomposite* : Le polymère n'est pas intercalé entre les couches de l'argile. Les phases sont séparées non miscibles et on retrouve en général les propriétés des microcomposites ;
- *Nanocomposites intercalé* : Une (ou parfois plusieurs) chaîne de polymère est intercalée entre les couches de l'argile. Le résultat est une structure inorganique lamellaire relativement ordonnée et dilatée ;
- *Nanocomposites exfolié* : Ce sont des structures délaminées où les couches de l'argile sont complètement et uniformément réparties dans la matrice polymère. La délamination a pour effet de maximiser les interactions polymère/argile augmentant considérablement la surface de contact et créant les propriétés spécifiques de ce type de nanocomposites.

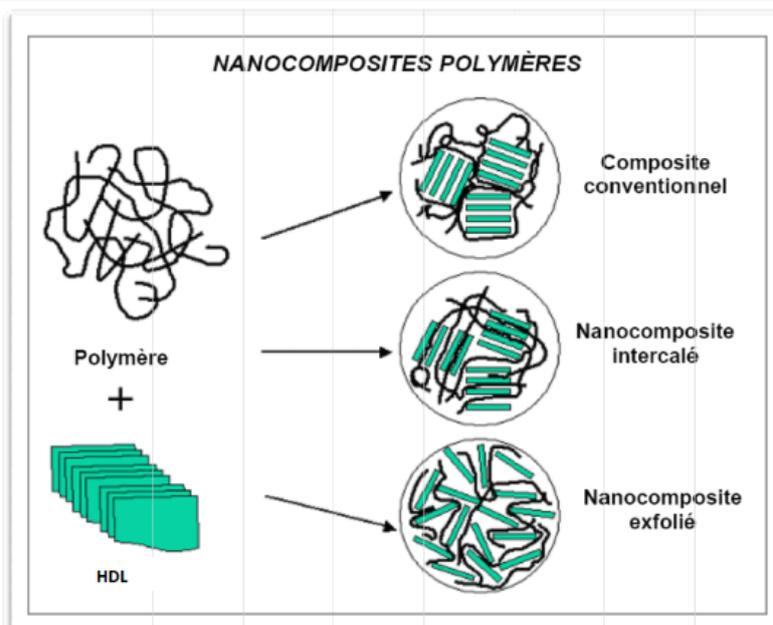


Fig. I-14 Schématisation des différentes morphologies possibles pour les composites à renfort d'argile [50].

I.9. Techniques de caractérisation

Les principales techniques utilisées pour la caractérisation des nanocomposites sont résumées dans le tableau I-III extrait de la revue de Zeng et al. (2005) [51].

D'une façon générale, la structure d'un nanocomposites est caractérisée par diffraction des rayons X (XRD) et par microscopie électronique à transmission (TEM) Ray et Okamoto, (2003) [52]. Dans certain cas, il convient d'utiliser simultanément la diffraction aux grands angles et la diffraction aux petits angles des rayons X (SAXRD) notamment lorsque l'espacement des plaquettes est de l'ordre de 6 à 7 nanomètres ou lorsque les plaquettes sont assez en désordre dans le cas des nanocomposites exfoliés. La résonance magnétique nucléaire (NMR) est également un outil qui peut permettre de connaître le niveau d'exfoliation de l'argile. Les spectroscopies infra rouge à transformée de Fourier (FTIR) et Raman peuvent être utilisées pour comprendre la formation des structures de nanocomposites à travers l'analyse des interactions interfaciales.

Les propriétés des nanocomposites sont caractérisées par diverses techniques. Les analyses thermiques différentielle à balayage (DSC) et gravimétrique (TGA) sont utilisées pour évaluer les températures de fusion, de cristallisation, de transition vitreuse, de décomposition thermique ou les effets de barrière. Les tests de traction, compression ou rhéologiques permettent d'évaluer les propriétés mécaniques.

Tableau I-5 : Techniques de caractérisation des nanocomposites polymère-argile [51].

Techniques	Caractéristiques et propriétés
XRD/WAXRD	Niveau d'expansion et distance basale des argiles; dispersion des feuillets d'argiles ; cinétique d'intercalation ; morphologie (intercalée, exfoliée ou mixte).
SEM	Morphologie de surface et rugosité ; degré de dispersion des particules
TEM/HRTEM	La morphologie et son développement ; microstructure (intercalée ou exfoliée) ; distribution spatiale des feuillets d'argile ; hétérogénéité structurale ; défauts de structure et arrangement atomique.
AFM	Cristallisation du polymère ; rugosité de surface ; taille des particules et distribution ; morphologie et microstructure (intercalée ou exfoliée)
FTIR	Identification des constituants et analyse ; interactions interfaciales ; cristallisation et orientation du polymère
NMR	Dynamique locale des chaînes de polymère ; morphologie et dispersion des particules d'argiles ; chimie de surface
SAXS	Dispersion des feuillets d'argiles ; morphologie (intercalée, exfoliée ou mixte) et son développement ; comportement de phase et évolution de la structure ; texture lamellaire et épaisseur
TGA et Calorimétrie	Stabilité thermique
DSC	Comportement de fusion et cristallisation ; dynamique locale des chaînes de polymères
Cône calorimètre	Retardateur de flamme (débit calorifique ou rendement en monoxyde de carbone)
Tests mécaniques	Module d'Young ; contrainte à la rupture ; élongation à la rupture ; propriétés viscoélastiques ; module élastique

I.10. Propriétés et premières applications commerciales des nanocomposites

Les analyses effectuées sur les nanocomposites ont montré l'incroyable potentiel que ces matériaux peuvent présenter. Le large éventail d'applications envisageables pour le marché fait que

l'industrie à très vite intégré ces nouveaux matériaux et principalement dans l'automobile ou l'emballage.

Certains industriels ont choisi de commercialiser des mélanges maîtres comme PolyOne Corporation qui propose toute une gamme de produits sous le nom de Nanoblend™ [53].

I.10.1. Comportements mécaniques

Les nanocomposites ont montré un intérêt particulier dans l'amélioration des propriétés mécaniques face aux composites traditionnels. Le principal avantage est l'obtention de résultats comparables pour des concentrations plus faibles permettant de diminuer considérablement le poids total. On observe principalement en présence de charges lamellaires une augmentation du module d'Young [54] et de la limite élastique. Les travaux montrent qu'il est préférable d'avoir un système exfolié [55], ce qui permet d'avoir une plus grande interface et d'optimiser l'effet du facteur de forme. L'adhésion interfaciale semble être aussi un élément essentiel à prendre en compte.

General Motors Corporation [56] a utilisé ces résultats pour fabriquer des marches pieds en 2002 et des baguettes de protections TPO sur la Chevrolet Impala (modèle 2004), ces baguettes sont plus légères de 7%, présentent un meilleur état de surface et sont facilement recyclables grâce au faible taux de particules.

I.10.2. Dégradation thermique

La dégradation thermique est souvent caractérisée par analyse thermogravimétrique (ATG). La stabilité thermique de nanocomposites à matrice polymère a été mise en évidence dès 1965 dans le cas d'un système PMMA/Montmorillonite intercalé (10% en masse). Ce nanocomposite possède une température de décomposition 40 à 50°C supérieur à celle du PMMA pur. Des résultats encore plus spectaculaires ont été obtenus pour un poly (diméthylsiloxane) (PDMS) pour lequel la dispersion de 10% d'argile exfoliée permet une augmentation de 140°C de la température de décomposition par rapport au cas du PDMS pur. Les auteurs attribuent cette amélioration de la stabilité thermique à une diminution de la diffusion des produits volatils issus de la décomposition due à la présence de feuillets d'argile exfoliés. [57]

I.10.3. Propriétés barrières

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

L'obtention de propriétés barrières prononcées pour une faible concentration en argile est généralement interprétée comme la conséquence de la formation d'un chemin de diffusion de forte tortuosité par les feuillets d'argile. Cependant, les liens entre les propriétés barrière et l'état de dispersion des argiles ne sont pas clairement établis [58].

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

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

II.1. Introduction

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

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

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

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

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

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

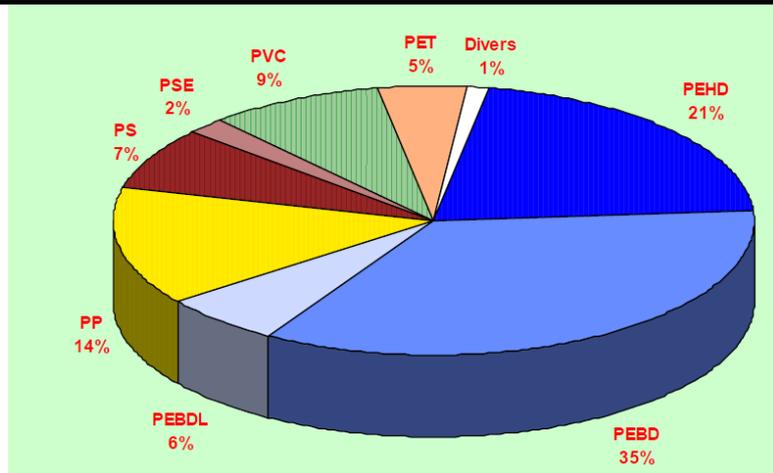


Fig. II-1 Marché de l'emballage plastique en Europe (par type de matière première) -année 2000 [62].

La production française des films d'emballage pour l'année 2000 est représentée dans la fig. II-2. Elle a atteint 640 000 tonnes, dont 62% sont des films de PE correspondant à une production de 396 800 tonnes [63].

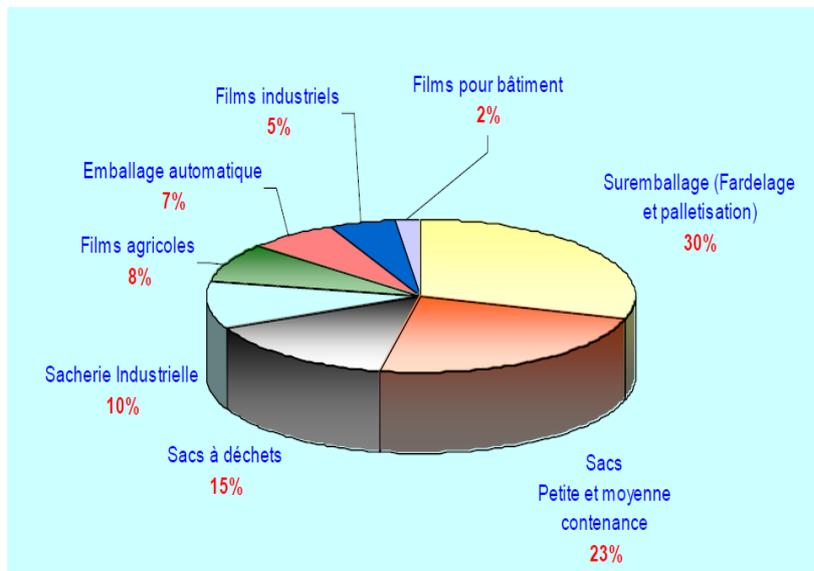


Fig. II-2 La production française de film d'emballage - année 2000 -640 000 tonnes [64].

II.2. Les interactions emballage / aliment

Le contact d'un aliment avec son matériau d'emballage peut être à l'origine de transferts réciproques entre le contenant et le contenu. Ce phénomène de migration correspondant à l'extraction ou à l'exsudation d'additifs présents dans l'emballage est à l'origine d'une perte des propriétés du matériau et entraîne de surcroît une pollution de l'aliment emballé [65].

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, c'est la perméation.

Ces trois types de phénomènes sont illustrés dans la fig. (II-3) suivante :

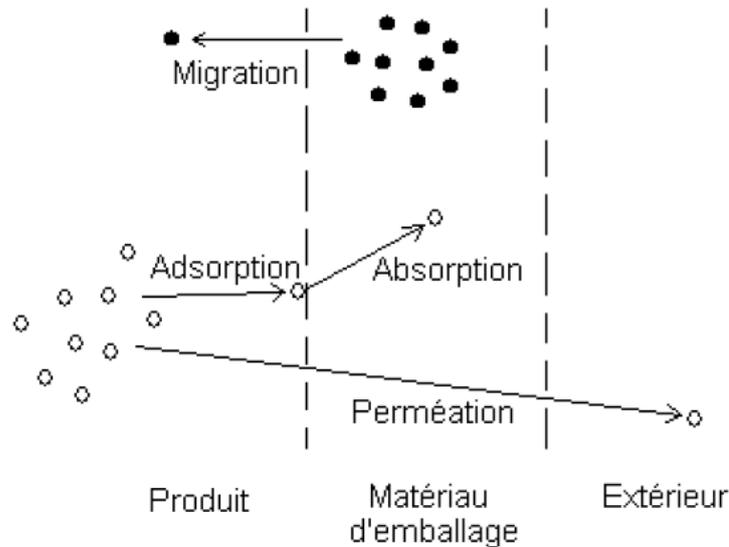


Fig. II-3 Schéma des différentes interactions possibles entre l'emballage, son contenu et le milieu extérieur

[66].

II.2.1. 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 [67].

II.2.2. 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 [68].

II.2.3. La perméation

La perméation se caractérise par le transfert de gaz à travers l'emballage, notamment l'O₂ vers l'aliment, le CO₂ vers l'extérieur de l'emballage et le passage des composés volatils de l'extérieur vers l'aliment.

Ce phénomène doit être réduit afin d'éviter la prolifération des bactéries dans l'aliment, les pertes de carbonatation dans les boissons gazeuses, la perte des arômes ou de flaveur dans le produit fini.

En effet, les propriétés organoleptiques des aliments résultent d'un équilibre entre les composés volatils qui sont susceptibles de se transférer du produit vers l'extérieur (perte d'arômes) et les substances susceptibles de passer de l'extérieur vers l'aliment (contamination de produit) [69].

II.3. 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 [70]. 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 [71] :

- *La diffusion du migrant à travers le polymère gouvernée par le coefficient de diffusion (D) ;*
- *La solvatation 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.3.1. 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.3.2. 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 [72].

II.3.3. La dispersion de la molécule diffusante

Selon Lau et al. [71] 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.4. 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.4.1. 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 [98], 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 [73, 74].

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.1 ont été listées.

Tableau II-1: Catégories des migrants potentiels emballage/aliment classifiées selon leur poids molaire [75].

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 [76].

En ce qui concerne la structure du diffusant, selon les références citées par Pennarun (2001) [77], les molécules linéaires diffusent 1000 fois plus vite que les molécules de forme sphérique avec la même masse molaire [78].

Scott (1988) [78] a mis en évidence que l'introduction des groupes tert-butyle dans les antioxydants phénoliques diminue la diffusion de ceux-ci.

II.4.2. 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 polyoléfinés 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 [77,79].

II.4.3. 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 [80, 81, 82].

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 [77].

II.4.4. Le coefficient de la diffusion

La théorie la plus approuvée pour décrire la diffusion dans les polymères est sans doute la théorie du volume libre. Elle attribue la migration à la probabilité du migrant de trouver un trou voisin suffisamment large pour pouvoir se déplacer et migrer. Cependant, les équations permettant de prédire le coefficient de diffusion basées sur cette théorie comportent plusieurs paramètres qui sont difficiles à prédire ou à mesurer [80-83]. 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. [84], est régit par une équation type Arrhenius :

$$D_p = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{II.3})$$

Avec :

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

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

II.4.5.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 ses collaborateurs [85, 86, 87-88] 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 [89] et K. Hinrichs et coll. [90]. A partir de cela, ils ont proposé l'équation suivante :

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

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.2) est mis égal soit à 0 soit à 1577 en fonction du type de polymère [88, 91].

Tableau II-2 : 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.4.6 .Approche déterministe

W. Limm et H. Hollifield [92] ont proposé une équation pour la détermination du coefficient de diffusion dans les polyoléfines. Celle-ci a été développée à partir de la théorie de la diffusion physique. Elle est exprimée par :

$$D_p = D_0 \cdot \exp\left(\alpha' M^{1/2} - \frac{KM^{1/3}}{T}\right) \quad (\text{II.5})$$

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-3). Ils sont déterminés à partir des coefficients de diffusion calculés à partir des données de migration des antioxydants Irganox 1010 et Irganox 1076 à partir de PP, HDPE et LDPE vers l'huile de maïs [92]. Ce modèle a été testé pour un large nombre [93] 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 [94].

Tableau II-3 : Valeurs des paramètres du modèle de Limm et Hollifield [81] 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.4.7. Approche stochastique

C'est un modèle isotherme (à T=23°C) proposé par E. Helmroth et Coll. [94], 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 :

Avec :

$$D_p = a \cdot \exp\left(-\left(\frac{M}{M_0}\right)^b\right) \quad (\text{II.6})$$

- 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 [80, 95]. Celles-ci sont représentées dans le Tableau II-4.

Tableau II-4 : Valeurs des paramètres du modèle de Helmroth et coll [94] 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.5. Cadre réglementaire européen sur les matériaux à entrer en contact avec les denrées alimentaires

La réglementation actuelle doit garantir une protection de la santé publique et assurer les intérêts du consommateur en ce qui concerne la mise sur le marché des matériaux et objets destinés à entrer en contact avec les aliments [96].

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

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

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

- *Des listes de substances autorisées «listes positives» pour la fabrication ;*
- *Des critères de pureté ;*
- *Des conditions particulières d'emploi des substances ou du matériau fini ;*
- *Des limites migration spécifiques à certains composés ;*
- *Des limites de migration globale ;*
- *Des spécifications quant aux moyens d'analyse ;*
- *Des dispositions sur la traçabilité ;*
- *Des dispositions particulières sur l'étiquetage.*

Le but est d'évaluer la conformité du matériau vis-à-vis du contact avec les denrées alimentaires et c'est à la charge de l'industriel de démontrer la conformité. Dans les cas des matières plastiques utilisées comme emballage alimentaire, la directive 2002/72/CE établissait les dispositions qui doivent s'appliquer à ces types des matériaux; complétée par la directive 82/711/CEE sur le 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 (essais de migration et liste de simulant) [97]. Sa mise en place comporte une période d'adaptation aux nouvelles dispositions, qui prendra fin le 31 décembre 2015. Les essais de migration sont réalisés selon la directive 82/711/CE jusqu'au 31 décembre 2012. Ci-après, seront décrites les principales dispositions de la directive 2002/72/CE ayant servi d'appui pour la partie expérimentale de ce travail de recherche. Ensuite, les principales modifications du nouveau règlement N°10/2011 seront exposées.

II.5.1.Directive 2002/72/CE

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

Tableau II-5 : Informations toxicologiques demandées par l'EFSA pour l'évaluation des substances utilisées dans les matériaux à contact alimentaire [98].

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 (intermédiaire 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 (2 species)
	Studies in long-term toxicity carcinogenicity (2 species)

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 $LMS \text{ (mg/kg)} = 6 \times LMS \text{ (mg/dm}^2\text{)}$ ou $LMS \text{ (mg/dm}^2\text{)} = 10 \text{ DJT}$.

- **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 modifie la directive 82/711/CE :

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

II.5.2.Directive 85/572/CEE

Précise la liste des simulants 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.5.3.Règlement No. 10/2011

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

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

Il peut s'agir d'impuretés présentes dans les produits de départ, des produits de réaction ou de dégradation formés lors de la fabrication des matériaux ou objets en 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.6.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 \mathbf{Ox} , 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.7), est exprimée, selon J. Crank (1975) [99] par la relation (II.8) :

- Conditions aux limites :

$$\text{À } t=0 \left\{ \begin{array}{l} |x| > |h| ; \quad C = 0 \\ |x| \leq |h| ; \quad C = C_0 \end{array} \right\} \quad (\text{II.7})$$

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

- Equation de diffusion :

$$C = \frac{1}{2} C_0 \left[\operatorname{erf} \frac{h-x}{2\sqrt{D \bullet t}} + \operatorname{erf} \frac{h+x}{2\sqrt{D \bullet t}} \right]. \quad (\text{II.8})$$

Avec :

- h : Épaisseur de la couche du diffusant dans l'un des deux côtés de la plaque ;
- x : Distance par rapport au centre de la plaque.

Où erf : Fonction d'erreur exprimée par l'équation (II.9) :

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

$$\operatorname{erf}x = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-r^2} dr \quad (\text{II.9})$$

La schématisation de la diffusion dans une plaque semi-infinie découlant de l'équation (II.9) est illustrée dans la Figure II-4.

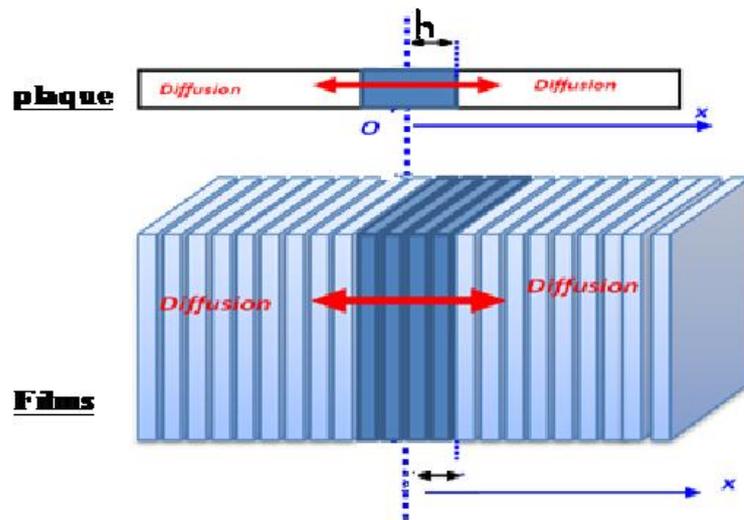


Fig. II-4 Schématisation de la diffusion unidirectionnelle d'un additif mis en sandwich dans une plaque (ou films) semi-infinie [2].

II.7.La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

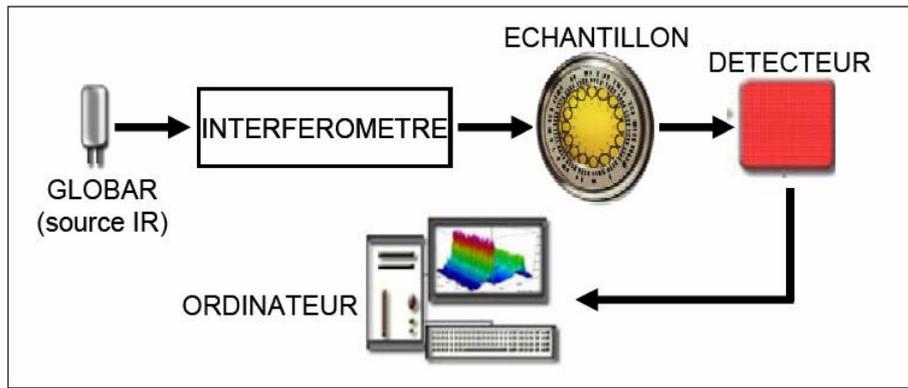
II.7.1.Introduction

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [100].

Les spectromètres FT-IR non (dispersifs) ont été développés pour apporter une réponse aux limitations des spectromètres dispersifs. La difficulté principale à résoudre était celle de la lenteur de l'acquisition. Il était indispensable d'imaginer un dispositif mesurant toutes les fréquences simultanément. Ce dispositif est l'interféromètre [101].

II.7.2.Le principe

Le spectromètre à transformée de Fourier permet une acquisition plus rapide que les spectromètres traditionnels. Il nécessite cependant de traiter le signal brut. Le principe de l'appareil est illustré par la fig. II-6. Le rayonnement issu de la source vient frapper une lame séparatrice. Les deux faisceaux ainsi formés sont réfléchis par 2 miroirs dont un mobile et "recombinés" par la séparatrice. Viennent ensuite l'échantillon et le détecteur. Le signal obtenu au cours du temps par le détecteur est traduit sous forme d'un interférogramme.



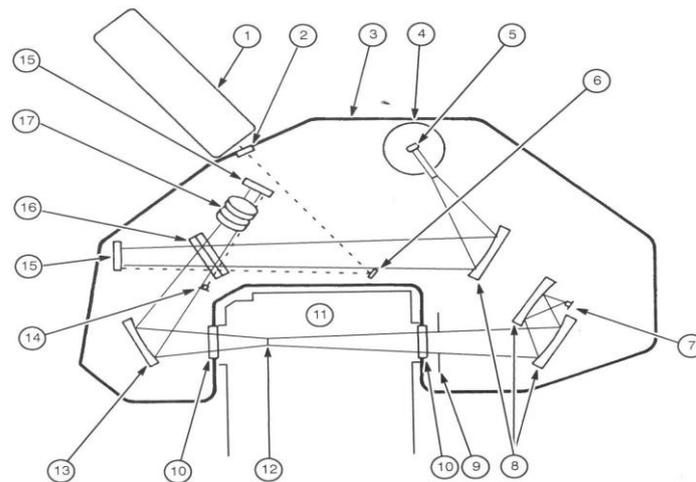
. Fig. II-5 Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR [101].

II.7.3. Fonctionnement du spectromètre FT-IR

Un spectromètre FT-IR comporte essentiellement cinq parties (Fig. II-6) :

- Une source lumineuse ;
- Un dispositif permettant de générer les interférences : l'interféromètre ;
- Un compartiment échantillon qui permet d'accueillir plusieurs types d'accessoires (porte-échantillon) dépendant du mode de mesures utilisé (réflexion ou transmission) ;
- Un détecteur ou capteur photosensible : le spectromètre FT-IR peut comporter un ou plusieurs détecteurs, pouvant être de type :
 - ✓ *Pyroélectrique* (générant un courant proportionnel au différentiel de température entre les 2 faces du détecteur) comme les détecteurs DTGS (Deuterated Tri-glycine Sulfate) ;
 - ✓ *Photoélectrique* (générant une différence de potentiel par l'absorption de photons) comme les détecteurs MCT (Mercure Cadmium Tellure) qui sont constitués d'un monocristal en alliage de mercure-cadmium-tellure déposé sur un support inerte.

Enfin, le convertisseur analogique numérique qui interroge le détecteur à des intervalles réguliers et transforme le signal analogique en un signal numérique manipulable par le système informatique.



1-laser hélium néon ,2-fenêtre en verre,3-capot de purge,4-protection,5-source,6-miroir ajustable du laser,7- détecteur IR,8-miroirs concaves fixes,9-fente, ,10-fenêtre en KBr,11-compartiment échantillon ,12-point de focalisation du faisceau IR ,13-miroir ajustable concave ,14-détecteur laser, 15-miroir plan de l'interféromètre ,16- lame semi-réfléchissante,17-miroirs mobiles de l'interféromètre. Appareil utilisé dans les séries de TP TESS et SPECTRO.

Fig. II-6 Schéma optique du spectromètre FTIR de Fourier SPECTRUM RXI de Perkin Elmer TM [102].

***Chapitre III. ÉTUDE
EXPERIMENTALE***

CHAPITRE III. ÉTUDE EXPERIMENTALE

Le but de cette partie est d'étudier la migration de l'irganox 1076 dans les nanocomposites à base de PEHD. Tout d'abord des matériaux PEHD/cloisite 30B et PEHD/cloisite 30B stabilisés avec 1% d'irganox 1076 ont été préparés par extrusion puis caractérisés par DRX. Ensuite, la migration de stabilisant incorporé est étudiée dans de différentes conditions de températures et de temps suivant la méthode de Roe [104]. Cette méthode consiste à mettre en contact des films stabilisés (riches en additif) et des films non stabilisés. Cette étude va nous permettre ensuite de quantifier la vitesse de migration exacte et de comparer ensuite nos résultats avec les modèles semi-empiriques existants. Pour atteindre cet objectif, nous procéderons comme suit : nous présenterons au début les matières premières utilisés (PEHD, l'irganox 1076 et la cloisite), puis nous décrirons les protocoles opératoires utilisés ainsi que les conditions d'analyse en IRTF. Les résultats obtenus seront ensuite utilisés dans le calcul des vitesses de migration et enfin ses dernières seront comparés aux modèles worst case (Piringer), Déterministe (Limm) et le modèle stochastique (Helmroth). Pour des raisons d'étalonnage, nous avons aussi préparé des échantillons PEHD/cloisite 30B stabilisés avec 0,25%, 0,5% et 0,75% d'irganox 1076.

III.1. MATERIEL ET METHODES

Nous allons, dans ce qui suit présenter les différents matériaux et méthodes utilisés pour préparer les nanocomposites et les différentes techniques d'analyses utilisées pour caractériser ces matériaux.

III.1.1. Matériel

III.1.1.1. Le polyéthylène haute densité

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

- **Sa densité** : 952 kg/m³
- **Son indice de fluidité** : 0,05 g/10 mn.

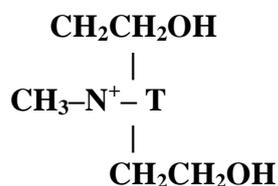
III.1.1.2. La Cloisite 30B

La Cloisite 30B est une montmorillonite organophile produite par Southern Clay products (USA).

Les caractéristiques de la Cloisite 30B sont données dans le tableau III-1 et la structure de l'ion modifiant est schématisée sur la fig. III-1.

Tableau III-1 : Caractéristiques de la Cloisite 30B

Modifiant organique *	Concentration du modifiant	Humidité	Perte au feu (% massique)
MT2EtOH	90 meq/100g d'argile	< 2%	30



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

Anion : Chlore

* **MT2EtOH** : méthyle, tallow, bis-2-hydrox éthyl ammonium quaternaire.

Fig. III-1 Structure de l'ion modifiant de la Cloisite 30B.

III.1.1.3. L'irganox 1076

Irganox 1076, utilisé dans notre travail est fabriqué par Ciba, un antioxydant phénolique à empêchement stérique, dont la structure chimique est illustrée ci-dessous (fig.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. 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 [103].

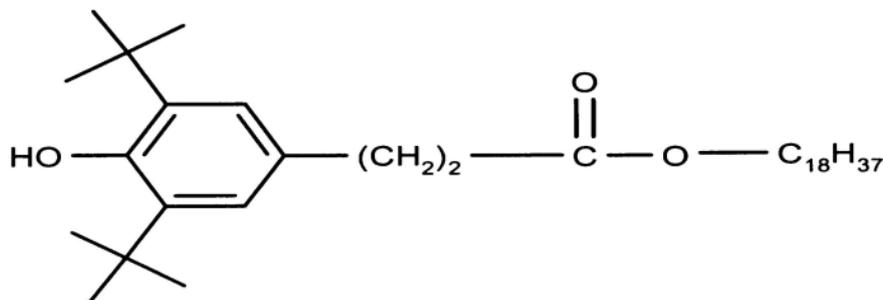


Fig. II-2 Structure chimique de l'irganox 1076

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

➤ 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 Kow):** > 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

➤ Etude écologiques**Evaluation de la toxicité aquatique**

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

➤ Toxicité vis-à-vis des poissons

CL₅₀ (96 h) > 100 mg/l, Poissons

➤ Invertébrés aquatiques:

CE₅₀ > 100 mg/l, Daphnia magna

➤ Plantes aquatique(s):

CE₅₀ (72 h) > 30 mg/l, Scenedesmus sp

➤ Microorganismes/Effet sur la boue activée:

CE₅₀ (3 h) > 100 mg/l, boue activée

➤ Effets chroniques sur poissons:

Etude non réalisée

➤ Effets chroniques sur les invertébrés aquatiques:

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

➤ Evaluation de la toxicité terrestre:

➤ Etude non réalisée

III.1.2. Procédures expérimentales

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

III.1.2.1. L'extrusion :

La préparation des nanocomposites stabilisés et non stabilisés a nécessité l'utilisation d'une extrudeuse bi-vis.

L'extrudeuse utilisée est de marque (**DSM Xplore Netherlands**), dont la température est maintenue à 210°C, avec une vitesse de rotation de 80 tr/mn et un temps de séjour de 7 mn. Les plaques sont préparés par injection de l'extrudât avec une pression de 5 bar, et un temps de 4 secondes et une température de chauffe de 80°C. La notation adoptée pour les différentes formulations est donnée dans le tableau III-2.

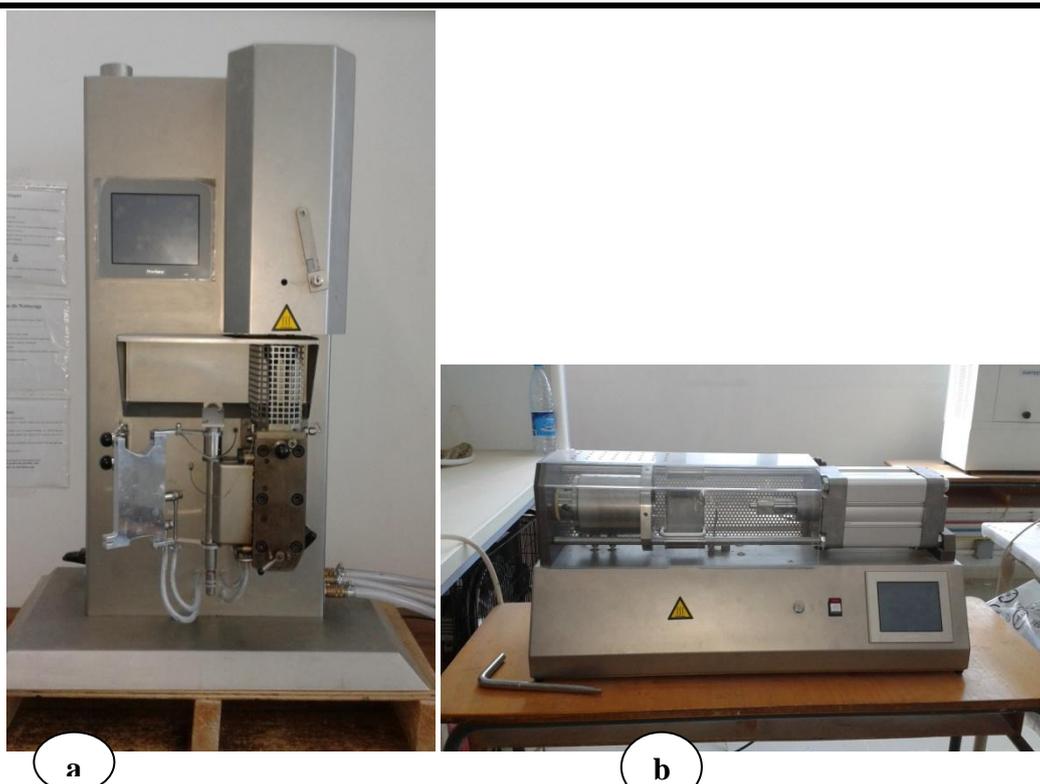


Fig. III-3, a : 5 & 15 Micro Compounder DSM ***Modèle 2005**** (Machine No. 15-05-xx) ; **b :** PRESSE A INJECTER 10cc.

Tableau III-2 : Notation des différentes formulations préparées

Formulations	PEHD	Cloisite 30B	Stabilisant
F1	99%	1%	/
F2	98%	1%	1%
F3	97%	3%	/
F4	96%	3%	1%

III.1.2.2. Courbe d'étalonnage

Les échantillons nécessaires pour la courbe d'étalonnage ont été préparée en utilisant des films extrudés en PEHD/cloisite à 1% à des concentrations de 0%, de 0,25%, 0,5%, 0,75 et 1% massique d'irganox 1076

III.1.2.3. Protocoles opératoires de l'étude de la migration du stabilisant irganox 1076

L'expérience de migration est réalisée sur des films de nanocomposites stabilisés avec 1% d'irganox 1076 et non stabilisé, suivant le mode opératoire suivant :

Les Films stabilisés et les films non stabilisés sont découpés en morceaux de 1cm x 2cm (2cm²) chacun. La vraie épaisseur est ensuite mesurée pour chacun des morceaux à l'aide d'un micromètre (précision de $\pm 10\mu\text{m}$). On choisit ensuite, pour chaque expérience de migration, 11 films stabilisés et au moins 10 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-4) conformément au mode opératoire décrit dans [104]. Cette dernière est ensuite introduite, après serrage des boulons, dans l'étuve à la température désirée (Fig.III-5). Après écoulement du temps expérimental sélectionné, la cellule est extraite de l'étuve. Les films de chaque cellule sont ensuite analysés individuellement par spectroscopie IRTF. Les températures expérimentales choisies sont : 80°C, 90°C, et 100°C.

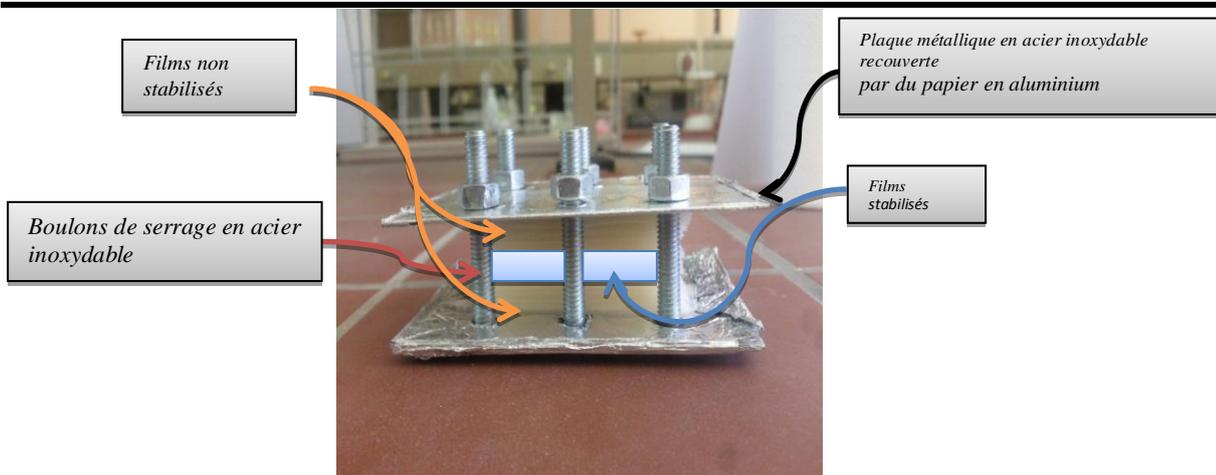


Fig.III-4 La cellule de migration

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, après plusieurs essais d'ajustement, nous avons opté finalement pour des temps de 30 jours pour 80°C et de 15 jours pour 90°C et 100°C.

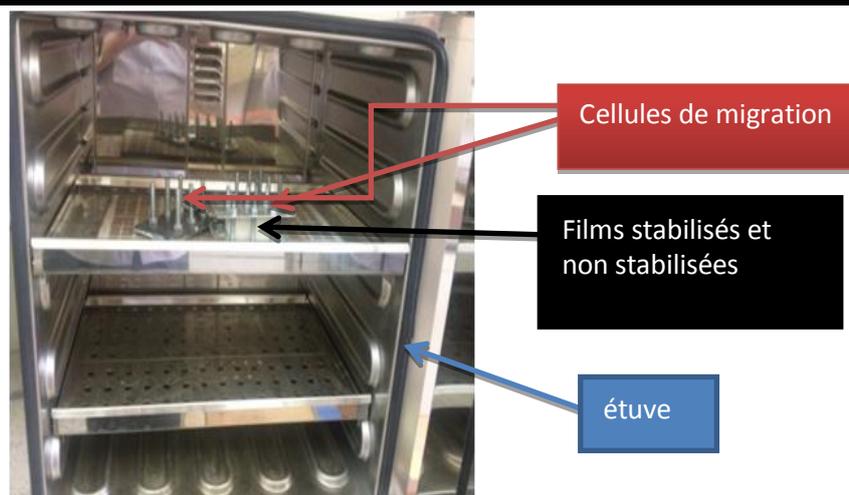


Fig. III-5 L'étuve de migration

III.1.3. Techniques de caractérisation

III.1.3.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres IRTF en mode absorbance des différents échantillons ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier « Shimadzu FTIR – 8400S », entre 400 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} pour un nombre de scan allant jusqu'à 40. Les films sont placés dans un porte-échantillon à film, puis dans l'appareil.



Fig. III-6 Spectroscopie d'absorption IRTF

III.1.3.2. Diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes des différents échantillons, poudres d'argile ou films ont été enregistrés à l'aide d'un appareil de type « X Pert Pro Panalytical » en utilisant la raie $K\alpha_1$ du cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$. Les spectres ont été enregistrés entre $2\theta = 2$ et 70° avec un pas de 0,01.

III. 2. RESULTATS ET DISCUSSION

III.2.1. Caractérisation des nanocomposites

Afin de comparer l'état de dispersion de la charge argileuse au sein de la matrice polymère (PEHD), deux formulations ont été préparés, avec 1% et 3% de cloisite 30B. Leur structure est analysée par diffraction des rayons X (DRX).

Les diffractogrammes de ces nanocomposites sont illustrés dans les fig.III.7

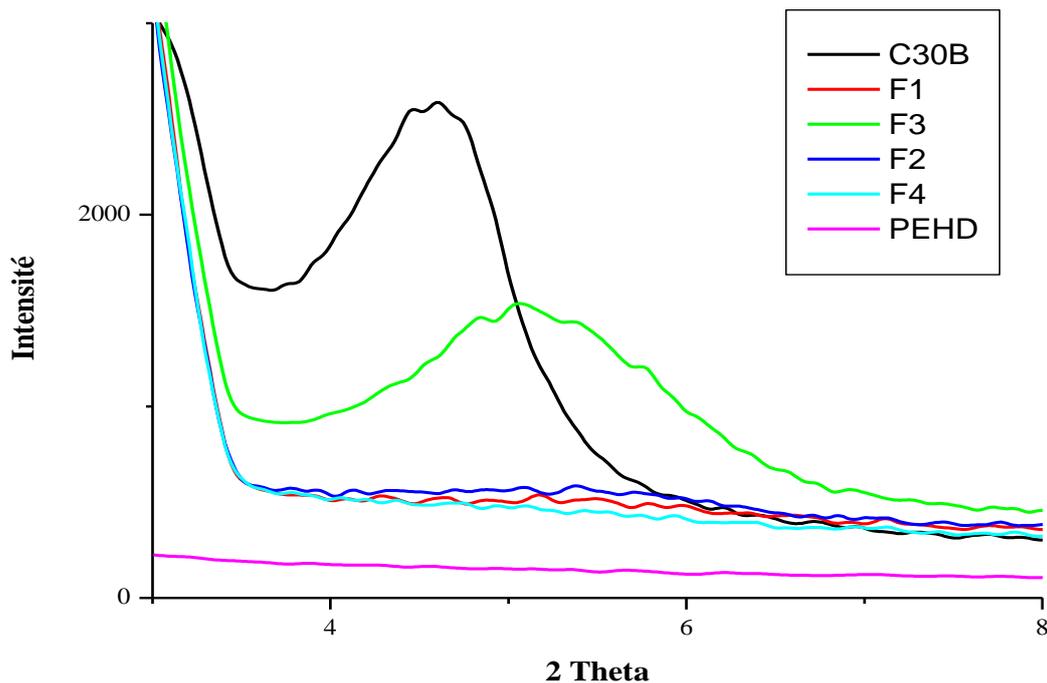


Fig. III-7 Diffractogrammes de F1, F2, F3, F4, PEHD et C30B

La fig. III-7 ci-dessus représente les diffractogrammes des nanocomposites F1, F2, préparés par incorporation de 1% de C30B ; F2 étant stabilisé avec 1% d'irganox 1076, et F3, F4 préparés par incorporation de 3% de C30B ; F4 étant stabilisé avec 1% d'irganox 1076, accompagnés des diffractogrammes du PEHD et de la C30B.

On peut remarquer que dans le cas des nanocomposites F1, F2, F4, le pic caractéristique de la C30B a disparu. Cette disparition peut être attribuée à une morphologie exfoliée. Toutefois, en DRX, la disparition du pic n'est pas un argument suffisant pour affirmer l'obtention de morphologie exfoliée. Cette disparition du pic peut être causée par une forte désorganisation de la charge au sein du polymère rendant impossible la détection d'un signal en diffraction des rayons X [105].

Néanmoins, dans le cas du matériau F3, ce dernier étant préparé par incorporation de 3% en masse de C30B, le pic caractéristique s'est déplacé vers les grands angles. Donc, contrairement à ce qui était attendu, la distance entre les feuillets d'argile n'a pas augmenté, voire même elle a diminué. Cette observation n'est d'ailleurs pas référencée dans les classifications courantes, et quelques auteurs l'ont mentionnée sans vraiment l'aborder.

L'apparition du pic pour F3 (3% de charge) et leur disparition pour F1 et F2 (1% de charge) laisse penser avoir une exfoliation dans le cas de ces deux derniers vu, le taux de charge faible. L'exfoliation recherchée dans les nanocomposites se remarque par la formation d'un réseau et ce pour des taux de renfort très faibles [106].

III. 2.2. 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 bande spécifique de ce stabilisant situées à 1740 (Fig. III-8). Comme la montre la Figure. III-9, 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 0mg/kg à 10000 mg/kg).

Dans la courbe, afin de tenir compte de la variation même infime de l'épaisseur, nous avons au préalable divisé l'absorbance à 1740cm⁻¹ (A₁₇₄₀) sur l'absorbance d'un pic spécifique du PEHD situé à 2020 cm⁻¹ (A₂₀₂₀).

Le résultat final obtenu est alors :

$$\text{Conc} = A \cdot I_{1740} + B \quad (\text{III-1})$$

Où : $I_{1740} = A_{1740}/A_{2020}$

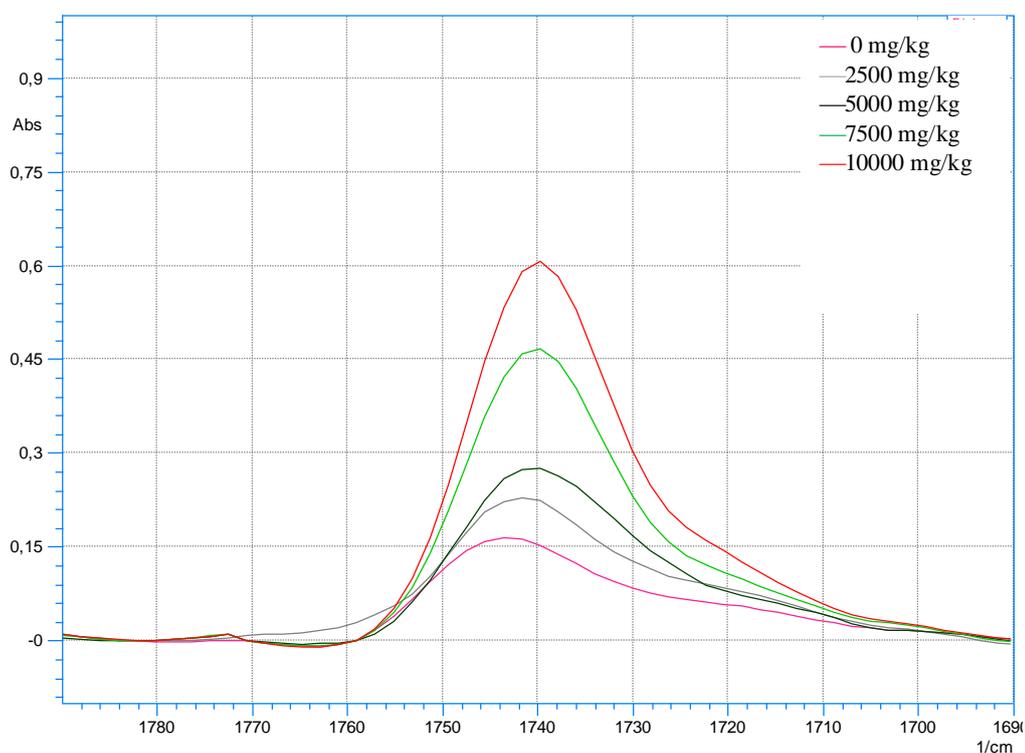


Fig. III-8 Evolution de la bande des carbonyles de l'irganox 1076, localisé à 1740cm⁻¹, dans les films PEHD stabilisées de 0 mg/kg à 10000mg/kg, analysé par Infrarouge à Transformée de Fourier.

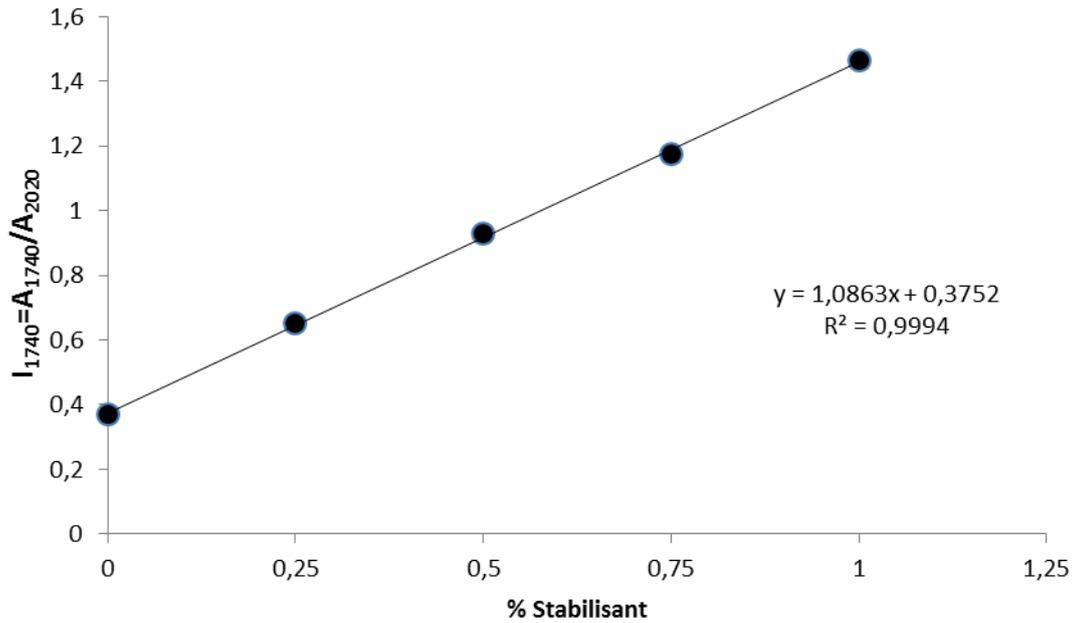


Fig. III-9 Courbe d'étalonnage du l'irganox 1076 dans le PEHD pour des concentrations allant de 0% à 1% massique obtenue par Infrarouge à Transformée de Fourier.

III.2.3. Etude de la migration

Les résultats de la migration obtenus pour des températures respectives de 80°C, 90°C et 100°C sont représentés dans les (Figures [III-10 au III-17]).

Nous constatons que la migration de ce stabilisant est relativement basse. En effet, après plusieurs essais de migrations aux températures choisies pour des temps allant de 1 jour à 30 jours, nous constatons que la migration n'est franchement visible qu'après 15 jours à 90°C et 100°C et à 30 jours à 80°C.

Ceci est dû au fait que la masse molaire élevée de notre additif (530g/mol) handicape son déplacement vers les films vierge du PEHD. Toutefois, l'élévation de la température du fait de l'agitation thermique favorise la migration. L'ampleur de la migration est de fait plus importante à 100°C qu'à 90°C et 80°C comme nous le constatons dans les (Fig. [III-10 au III-17])

Dans l'autre côté, l'épaisseur élevée de nos films (0,87 mm) a engendré, en plus, des temps relativement importants de migration allant jusqu'à 30 jours à 80°C.

L'application du modèle diffusionnel, exprimé par l'équation (III-2), à ces résultats a nécessité l'exploitation d'un programme informatique en langage FORTRAN 90 réalisé par Dr KERKOUR A/Hakim [2]. 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 [107, 108]. En faisant varier le coefficient de diffusion d'un minimum à un maximum, le coefficient de diffusion optimal correspondra à celui minimisant χ^2 calculé à partir de l'équation (III-1).

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

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-9).

La comparaison des résultats expérimentaux au modèle diffusionnel et pour les coefficients de diffusion calculés à 80°C, 90°C et 100°C de l'irganox 1076 sont présentés dans les (Fig. [III-10 au III-17]) et le (Tableau III-3). Ceux-ci révèlent nettement que la cinétique de migration est belle est bien diffusionnelle pour les températures et les temps choisis.

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

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

La température agit sur nos coefficients de diffusion suivant le modèle type Arrhenius (Fig. III-18). L'équation pratique que nous avons obtenue est :

$$\ln D_p = \ln 17,056 - \frac{111,82.103}{RT} \quad (\text{III-4})$$

Avec : $R=8,31$ j/mol k

L'extrapolation des résultats pour des basses températures de 23°C et 0°C nous permet d'obtenir des coefficients de diffusion relativement faibles pour cet antioxydant primaire. Il est égal $4.62 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ à 23°C contre $1,01 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$. 0°C

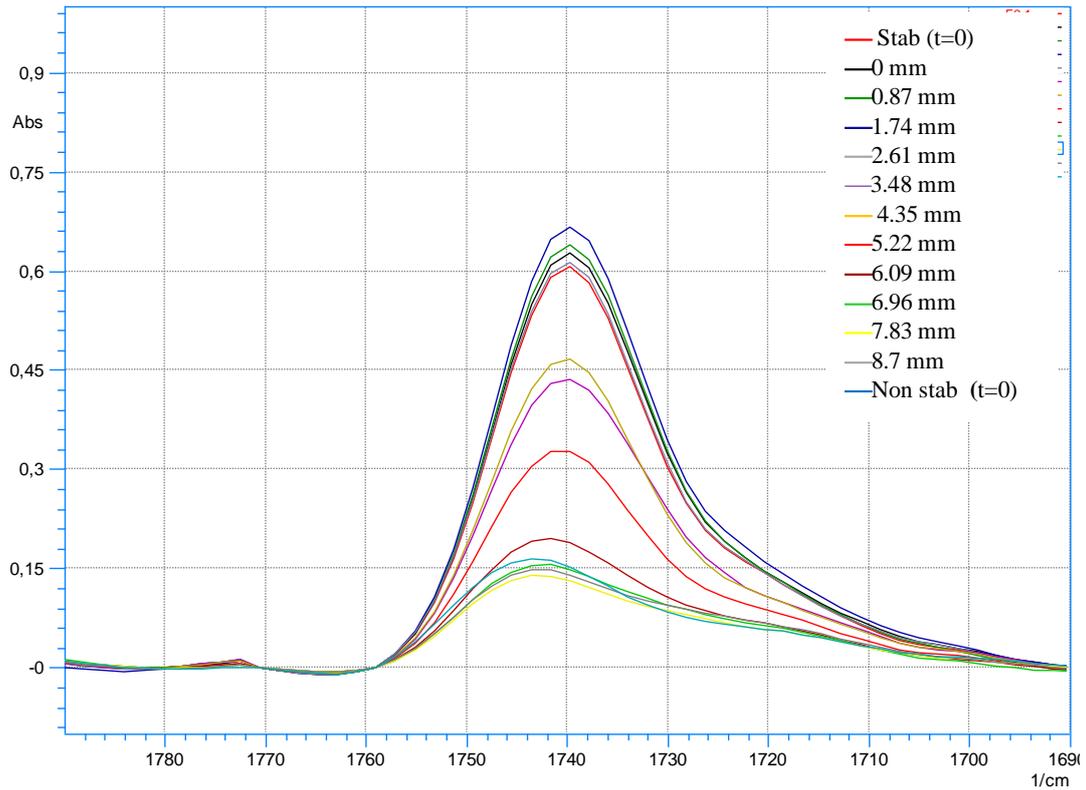


Fig. III-10 - Migration à 100°C ; spectre IRTF à t= 15J

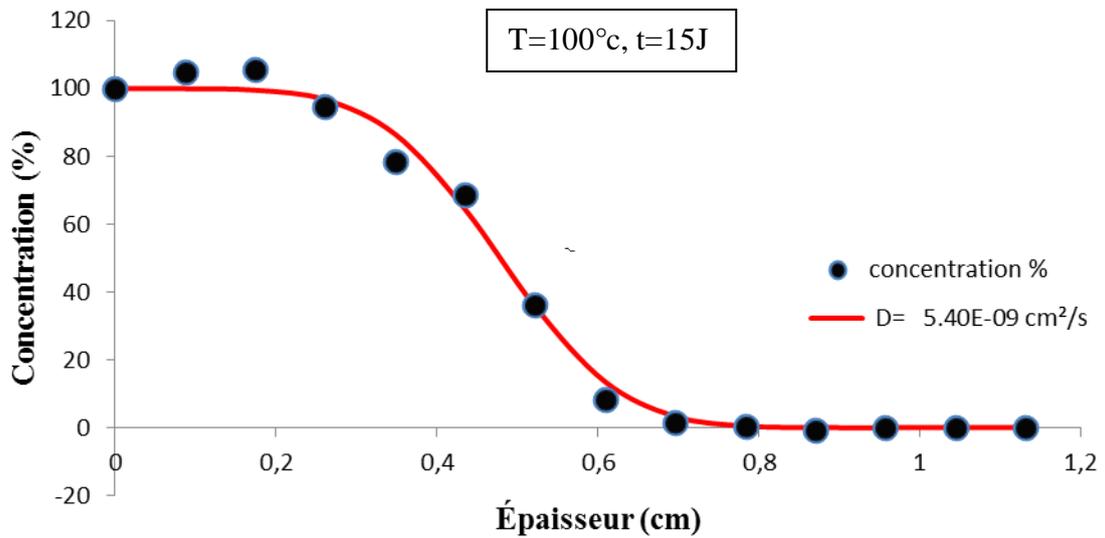


Fig. III-11 -Migration à 100°C ; profil de concentration sur la moitié de la pièce à t= 15J

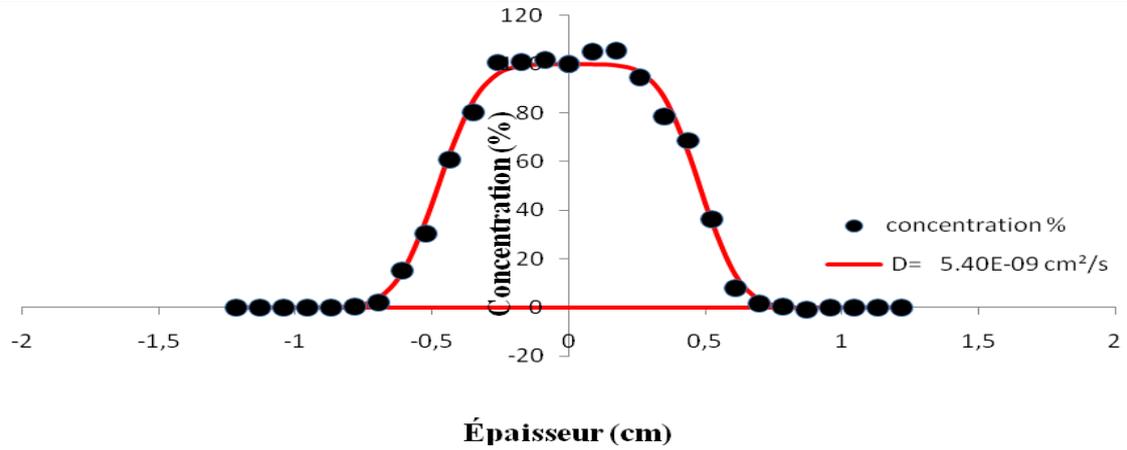


Fig. III-12 -Migration à 100°C ; profil de concentration sur toute la pièce à $t = 15J$

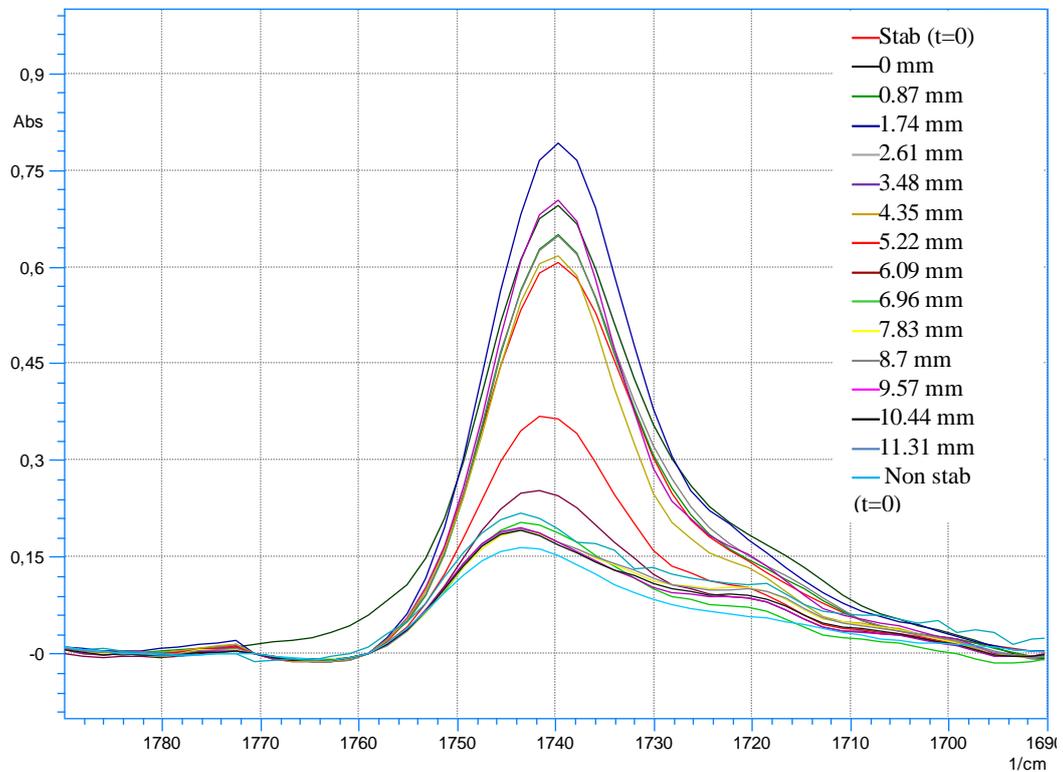


Fig. III-13 - Migration à 90°C ; spectre IRTF à $t = 15J$

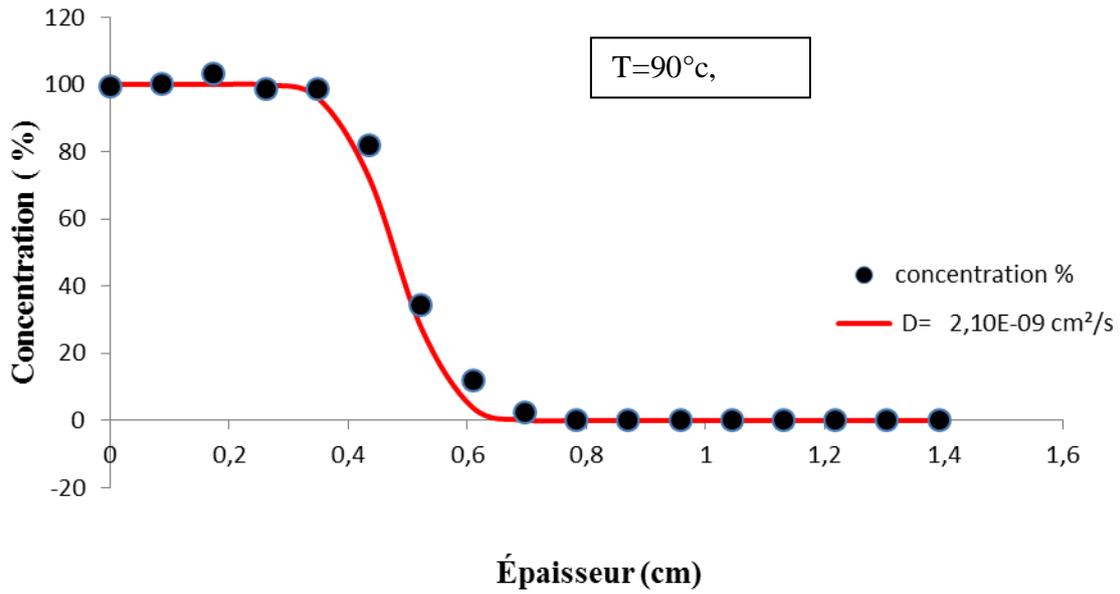


Fig. III-14 - Migration à 90°C ; profil de concentration sur la moitié de la pièce à t= 15J

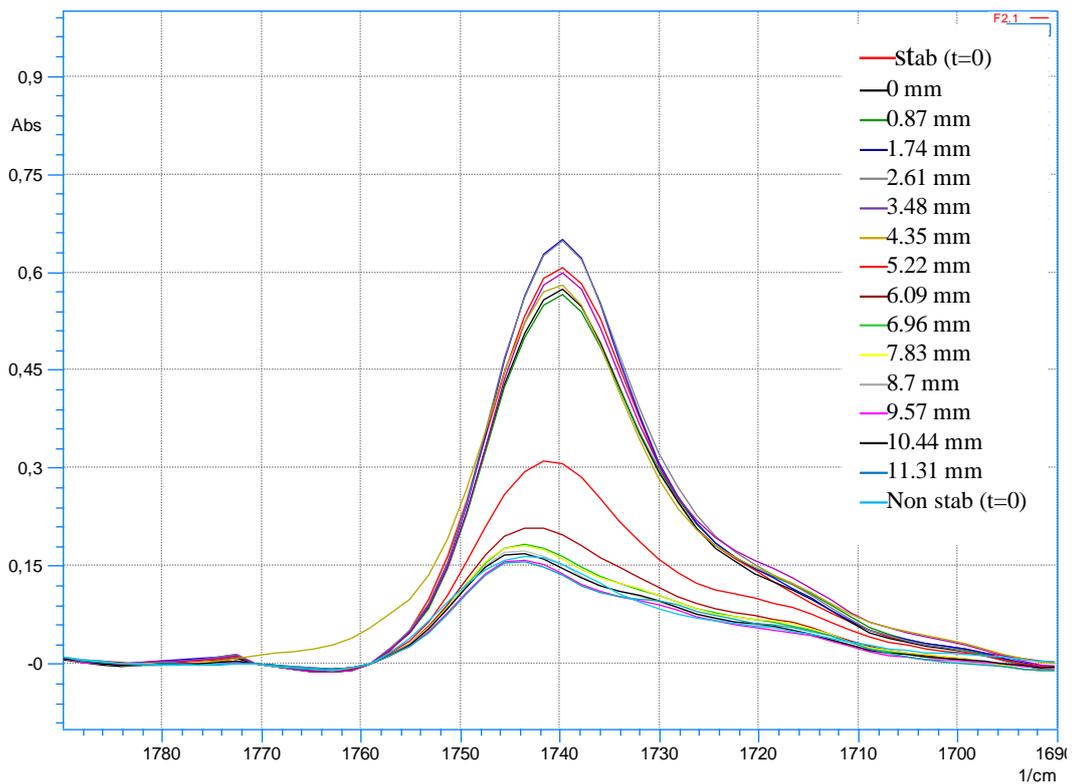


Fig. III-15 - migration à 80°C ; spectre IRTF à t= 30J

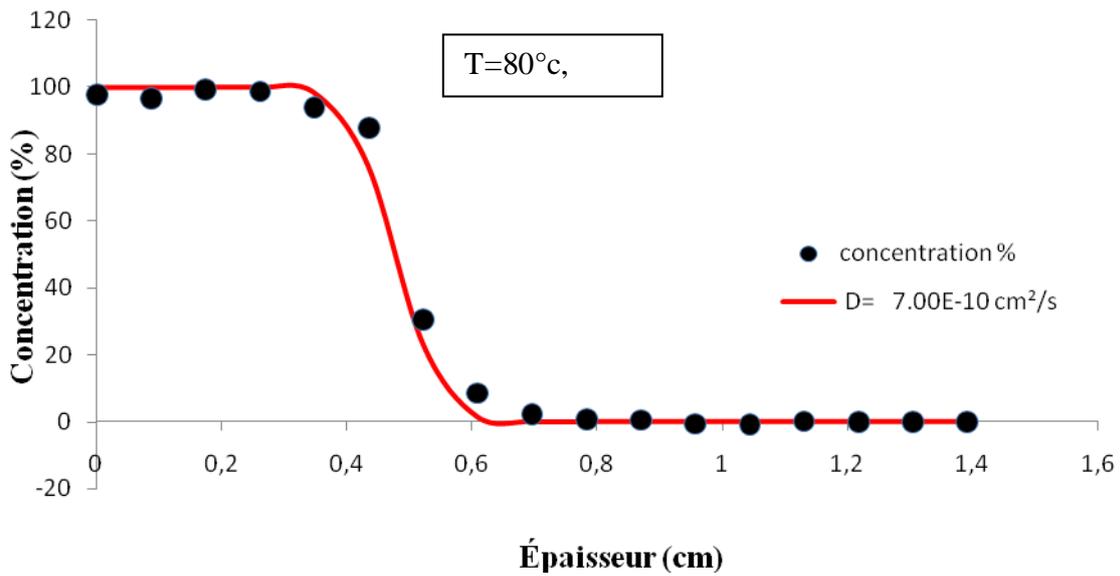


Fig. III-16 -Migration à 80°C ; profil de concentration sur la moitié de la pièce à t= 30J

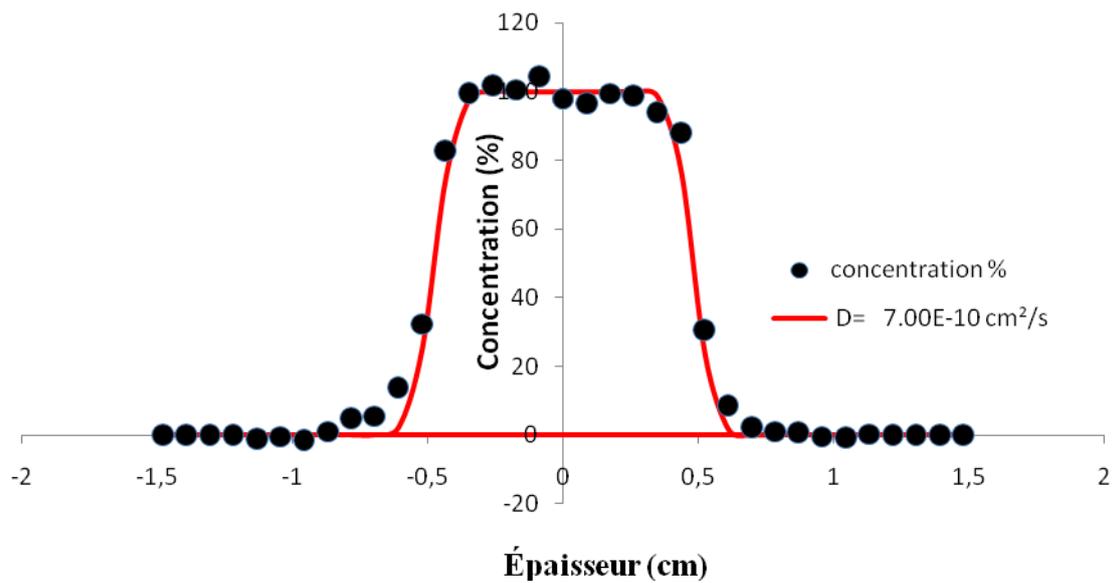
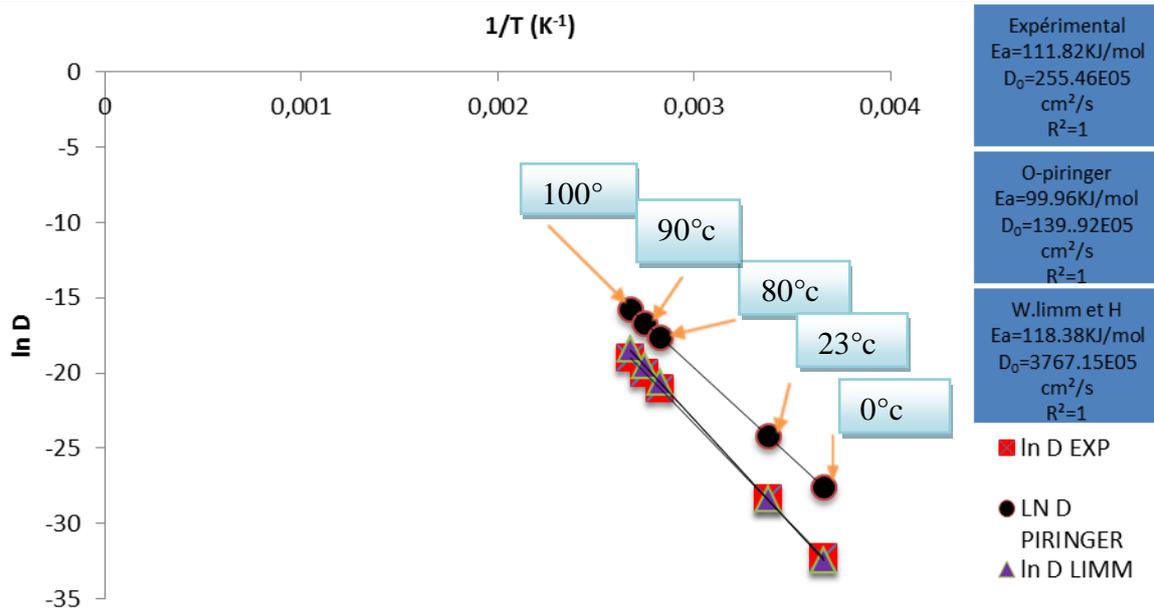


Fig. III-17- Migration à 80°C ; profil de concentration sur toute à pièce à t= 30J

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

Température (°C)	Coefficient de diffusion (cm ² /s) 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	5,40E-09	1,38E-07	9,75E-09	
90	2,10E-09	5,68E-08	3,40E-09	
80	7,00E-10	2,22E-08	1,12E-09	
23	4,62E-13 (extrapolé)	3,14E-11	4,72E-13	6,96E-12
0	1,01E-14 (extrapolé)	1,02E-12	8,19E-15	

**Fig. III-18** - Modèle type Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution du coefficient de diffusion du l'IRGANOX 1076 dans le PEHD.

La confrontation des coefficients de diffusion expérimentaux à deux modèles existant (modèle de Piringer et modèle de Limm et Hollifield) pour les températures expérimentales nous révèle

(Tableau III-3) que le modèle de Limm et Hollifield Coïncide à nos résultats expérimentaux pour nos trois températures étudiées (Tableau III-3). A titre d'exemple, nous avons trouvé $2,1 \cdot 10^{-9}$ cm²/s contre $3,4 \cdot 10^{-9}$ cm²/s à 90°C. De plus, les résultats du modèle de Limm et Hollifield surestime la migration ce qui valide ce modèle.

Le modèle de Piringer aux températures expérimentales surestime la migration (Tableau III-3). Ceci valide le modèle. Toutefois, les valeurs enregistrées par ce modèle à nos températures sont beaucoup plus élevée. En effet, nous enregistrons à 100°C par exemple $5,4 \cdot 10^{-9}$ cm²/s expérimentalement contre $1,38 \cdot 10^{-7}$ cm²/s pour le modèle. De ce fait, nous conseillons l'usage du modèle de Limm et Hollifield pour la prédiction de la valeur du coefficient de diffusion pour notre stabilisant dans les conditions expérimentales choisis.

La comparaison des équations type Arrhenius des coefficients de diffusions expérimentales et les approches calculés par les relations de Piringer et W. Limm et H. Hollifield montrent, comme le représente la (Fig. III-18), que l'équation type d'Arrhenius expérimentale et la relation de Piringer sont nettement décalées sur toute la plage de température allant de 0°C à 100°C. En effet les valeurs du coefficient de diffusion du modèle de Piringer sont plus élevées dans cette plage de température que les valeurs expérimentales.

La comparaison du modèle type Arrhénius de Limm et Hollifield au modèle expérimental révèle une haute coïncidence. Ceci est probablement lié à la valeur de l'énergie d'activation expérimentale calculée ($E_a = 111,82$ KJ/mol) qui est très proche de celle du modèle de Limm et Hollifield ($E_a = 118,38$ KJ/mol).

Le décalage des résultats du modèle Piringer avec les valeurs expérimentales est aussi probablement lié à l'écart entre les valeurs de l'énergie d'activation pratique ($E_a = 111,82$ KJ/mol) à celle de Piringer ($E_a = 99,96$ KJ/mol).

Dans un autre côté, l'usage du modèle isotherme (23°C) de E. Helmroth et coll nous a permis d'obtenir une vitesse de migration de $6,96 \cdot 10^{-12}$ cm²/s contre $4,63 \cdot 10^{-13}$ cm²/s expérimentalement. Cette valeur est de ce fait meilleure que celle de Piringer ($3,14 \cdot 10^{-11}$ cm²/s), mais moins intéressante que celle de Limm et Hollifield ($4,72 \cdot 10^{-13}$ cm²/s).

La comparaison de notre énergie à celles synthétisées par Dole et al [109] dans le PEHD sont exposés dans la Fig. **III-19** Celles-ci révèlent que notre valeur est de même ordre de grandeur. Une légère différence est cependant observée liée sûrement à la présence de la cloisite B qui a occasionné une légère élévation de la valeur de l'énergie d'activation.

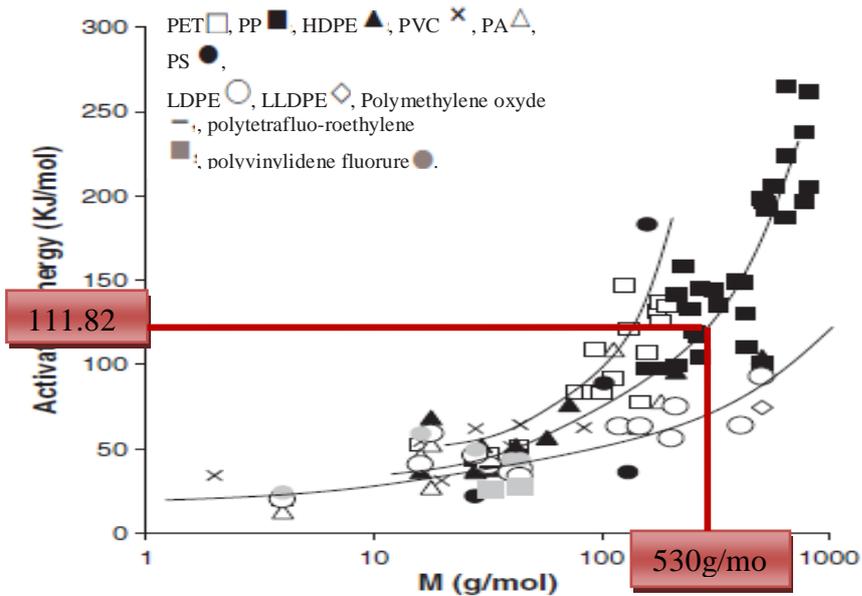


Fig. III-19 - Variation de l'énergie d'activation en fonction de la masse molaire du stabilisant [109].

Conclusion générale

Conclusion générale

Notre sujet traite un aspect important de la santé publique. Il s'intéresse directement à la migration des additifs et autres adjuvants se trouvant au sein même de la matrice polymère sensé améliorer un aspect physique comme la résistance au choc, à l'oxydation, augmenter sa souplesse, etc. La migration de ces additifs dans des proportions supérieures aux seuils maximaux autorisés peut hélas engendrer de graves conséquences sur la santé humaine comme l'apparition de cancer, une perturbation endocrinienne, hyperactivité, allergie, etc. Le suivi de leur migration et sa modélisation devient alors plus que nécessaire.

L'étude que nous avons menée sur la migration du l'irganox1076 au sein de la matrice d'un composite PEHD à 1% en en charge argileuse Cloisite 30B nous a révélé que :

- Notre stabilisant migre d'une manière relativement longue à haute température (80°C-100°C). Celle-ci n'est franchement perceptible qu'après une exposition variant de 15 à 30 jours pour ces températures. Ceci est liée à sa relative haute masse molaire (530 g/mol) qui réduit sa mobilité à travers les trous et les cavités se trouvant au sein de la matrice du PEHD particulièrement dans la zone amorphe. L'ajout de 1% d'argile a probablement aussi freiné la diffusion au sein de la matrice polymère.
- La migration au sein de la matrice du PEHD 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 migration. Nous avons trouvé en effet des vitesses de migrations moyennes respectives de $7,00 \cdot 10^{-10}$ cm²/s, $2,10 \cdot 10^{-09}$ cm²/s et $5,40 \cdot 10^{-09}$ 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 que $D_0 = 255,40$ cm²/s et $E_a = 111,82$ kJ/mol.
- La confrontation des valeurs des coefficients de diffusion trouvés à celui du modèle semi-empirique Worst-case de Piringer révèle que bien que ce modèle surestime la migration, cependant les valeurs sont largement supérieures aux valeurs expérimentales. Pour parer à ce problème, il sera nécessaire d'ajuster leur énergie d'activation à $E_a = 111,82$ kJ/mol de $99,96$ KJ/mol du modèle

- La comparaison avec le modèle de Limm et Hollifield donne des vitesses de migration quasi-identiques avec celle obtenues expérimentalement pour la plage de température allant de 0°C à 100°C. Ce dernier modèle est alors conseillé.
- L'usage du modèle isotherme de Helmroth n'est pas très intéressant.

Nous recommandons à la fin la poursuite de ce travail pour d'autres types de pourcentage d'argile (3%, 5%,...) pour voir l'influence réelle de l'argile sur la vitesse de migration.

Références bibliographiques

Référence bibliographiques

- [1] **ZAKI, O** ; Contribution à l'étude et à la modélisation de l'influence des phénomènes de transfert de masse sur le comportement mécanique de flocons en polypropylène, Thèse, Université de Paris-Est, Paris (France), (2008).
- [2] **KERKOUR, A** ; Etude et modélisation de la migration du CHIMASSORB 2020 d'un film en Polyéthylène Basse Densité, Thèse, Université de Jijel, (2010).
- [3] **S. LKEDDA**, Vieillissement thermique du polyéthylène haute densité : Comportement mécanique et structurale, Thèse, Université de Tlemcen, (2014).
- [4] **BELLE, P.E; BAYER. .N .LL. MAECKER, R.P. PAPENUS, D.B.PRIDDY**, journal Appl. Polyme. Sci, vol 54, 1605-1612, (1994).
- [5] **VERDU, J** ; In vieillissement des plastiques, Ed. AFNOR Technique, Paris (1984).
- [6] Commission Directive 2002/72/CE Concernant les Matériaux et Objets en Matière Plastique Destinés à Entrer en Contact avec les Denrées Alimentaires. Journal Officiel des Communautés Européenne, L220, (2002).
- [7]**HONG-NGA, V** ; Etude des relations microstructure-propriétés de polymères semi-cristallins par la méthode "Essential Work of Fracture", thèse, l'institut national des sciences appliquées de Lyon, (2009).
- [8] **WEISS, P** ; La chimie des polymères, Rapport, Société Francophone de Biomatériaux Dentaires, (2010).
- [9] **NKONGO, J** : Les polymères dans l'industrie, Thèse, Université de Douala - Cameroun (2005).
- [1] **SEYNI, A** ; Propriétés physico-chimiques et d'usage de matériaux composites à charge dégradable produits par Co-broyage, thèse, université de Toulouse, France, (2008).
- [11] **HADDAR, A** ; L'effet du nombre de recyclage du pvc sur les propriétés de polyéthylène réticulé par le silane (PRS), thèse, Université de Biskra, (2009).

- [12] Définition de polyéthylène, Groupe Transmatech, (2014). Hébergé par le site [www. matieres-techniques-plastiques.com](http://www.matieres-techniques-plastiques.com)
- [13] **DOUMINGE, L** ; étude du comportement du polyéthylène haute densité sous irradiation ultraviolette ou sollicitation mécanique par spectroscopie de fluorescence, thèse, université de la rochelle, France, (2010).
- [14] **MKACHER, I** ; Vieillissement thermique des gaines PE et PVC de câbles électriques, thèse, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers (ville), (2012).
- [15] **DOSSOGNE, R** ; "polyéthylène à haute densité PE-HD", traité Matériaux non métalliques. A3315. Ed. Techniques de l'ingénieur, (1996).
- [16] **K.AFFOUETEULAISS, F** ; Etude de la migration des antioxydants phénoliques dans les boissons en sachet (Abidjan-cote d'ivoire), thèse, université Dakar Sénégal, (2004).
- [17] **BOST, J** ; Matières plastiques II, Technologie-plasturgie, Ed. Technique et documentation, Paris (1982).
- [18] **BOUTERFA, M** ; Etude de la détermination du paramètre d'interaction entre deux polymères par voie mécanique "effet du comptabilisant sur ce paramètre", Thèse, université de Sétif, (2011).
- [19] Palettes en plastique, entreprise WERIT, site hébergé www.werit.eu.
- [20] **GILLET, G** ; prévision de la conformité des matériaux d'emballage par intégration de méthode de déformation et de modélisation du coefficient de partage, Thèse, institut national polytechnique de lorraine, (2008).
- [21] **MUELLER, W; JAKOB, I**; Oxidative resistance of high-density polyethylene geomembranes. Polymer degradation and stability, 79(1), 161-172, (2003).
- [22] **WYPYCH, G. H**; "PVC degradation and stabilization". 2nd ed. 2008, Toronto, Canada: ChemTech Publishing.

- [23] **MAR'IN, A.P; SHLYAPNIKOV, Y.A;** Loss of additives from polyethylene under natural conditions. *Polymer dégradation and stability*, 31(2), 181-188, (1991).
- [24] **VERDU, J ;** Vieillessement Physique des Plastiques, *Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites*, A 3 150, (1990).
- [25] **KATAN, L.L;** Effects of migration. In "Migration from food contact materials". L.L Katan (Eds.), Blackie Academic and Professional, These, London (1996).
- [26] **LINSSEN, J.P; JANSSENS ,J.L; J.C;** Sensory Analysis of Polystyrene Packaging Material Taint in Cocoa Powder for Drinks and Chocolate Flakes, *Food Additives and Contaminants*, 8, 1-7, (1991).
- [27] **PIRINGER, O; RÜTTER, M;** 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) .
- [28] **WESSLING, C; NIELSEN, T;** 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, 1635-1641, (1999).
- [29] **WENG, Y.M; CHEN, M.J; CHEN, W;** Antimicrobial Food Packaging Materials from Poly (ethylene) co-methacrylic acid. *Food Science and Technology*, 32, 191-195, (1999).
- [30] **BRYDSON, J. A;** *Plastics materials*, 6th edition. Butterworth Heinemann, oxford (1995).
- [31] **BRODY, A. L; MARSH, K. S;** *the Wiley Encyclopedia of Packaging Technology*, 2nd edition. John Wiley &sons, Inc., New York (1997).
- [32] **ROTENBERG, B ;** Modélisation multi-échelles du comportement de l'eau et des ions dans les argiles, université Pierre et Marie Curie –Paris6, (2007).
- [33] **PEDRO, G ;** Les minéraux argileux dans Pédologie (2 - Constituants et propriétés du sol): Duchaufour Ph. et Southier B. Masson, Paris, 665, 47-64, (1994).

- [34] **ERRAIS, E** ; Réactivité de surface d'argiles naturelles. Etude de l'absorption de colorants anioniques, Thèse, université de Strasbourg, (2011).
- [35] **DRITS, V. A; TCHOUBAR, C**; X-ray diffraction by disordered lamellar structures: theory and application to microdivided silicates and carbons. Berlin: Springer-Verlag, p. 371, (1990).
- [36] **BISH, D. L; VON DREELE, R. B**; Rietveld refinement of non-hydrogen atomic positions in kaolinite, Locality: Keokuk, Iowa, USA, Note: clay Clays and Clay Minerals, 37, 289-296, (1989).
- [37] **GUALTIERI, A. F**; Accuracy of XRPD QPA using the combined Rietveld-RIR method, Locality: Napoli, Italy: Journal of Applied Crystallography, 33, 267-278, (2000).
- [38] **Brown, B. E; Bailey, S. W**; Chlorite polytypism: II. Crystal structure of one-layer Cr-chlorite, Note: variety called kammererite, American Mineralogist, 48, 42-61, (1963).
- [39] **VIA! NI, A; GUALTIERI, A; ARTIOLI, G**; The nature of disorder in montmorillonite by simulation of X-ray powder patterns, Note: Structural simulation model American Mineralogist, 87, 966-975, (2002).
- [40] **GRUNER, J. W**; The structures of vermiculites and their collapse by dehydration
American Mineralogist, 19, 557-575, (1934).
- [41] **MILAN, M. L** ; *Elaboration de compounds à charges lamellaires : suivi et compréhension des mécanismes de dispersion dans le fondu*, Thèse, Lyon, France, (2006).
- [42] **AMARELIS, P** ; *Nanocomposites polyméthacrylate de méthyle - silicates lamellaires*, Thèse, Université Paris 6, France (2005).
- [43] **ANDRES PEREZ, M. N** ; *Etude Calorimétrique et Diélectrique de Nanocomposites Silicones*, Thèse, Grenoble, France, (2008).
- [44] **GABOUNE, A** ; Polymérisation pour la préparation de nanocomposites de polyéthylène/montmorillo, Thèse, université Laval, (2006).
- [45] **LERTWIMOLNUN, M. W** ; *Réalisation de nanocomposites polypropylène/argile par extrusion bivis*, thèse, Paris, France, (2006).

- [46] **BOUCARD, S** ; *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, Lyon, France, (2004).
- [47] **WHITE, R. E**; *Principles and practice of soil science, the soil as a natural resource*, The Journal of Applied Ecology, 36 (1), 186, (1999).
- [48] **MINET, M** ; *Synthèse et caractérisation de silicates de calcium hydratés hybrides*, Thèse, Université Paris XI, Orsay, France, (2003).
- [49] **PAVLIDOUA, S**; **PAPASPYRIDES, C.D**; *A review on polymer-layered silicate nanocomposites*, Progress in Polymer Science, 33, 1119–1198, (2008).
- [50] **ILLAIK, A** ; *Synthèse et caractérisation de nanocomposites polymères / hydroxydes doubles lamellaires (HDL)*. Material chemistry, These, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, French (2008).
- [51] **ZENG, Q. H**; **PAUL, D. R**; *Clay-Based Polymer Nanocomposites: Research and Commercial Development*, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 5, 1574–1592, (2005).
- [52] **RAY, S. S**; **OKAMOTO, M**; *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*, *Progress in Polymer Science*, 28, 1539–1641, (2003).
- [53] **LOISEAU, A** ; *Elaboration et caractérisation de Nanocomposites modèles Laponite/Polyoxyde d'éthylène*, Thèse, Université du Maine, (2006).
- [54] **KOJIMA, Y**; **USUKI, A**; **KAWASUMI, M**; *Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid*. J. Mater. Res, 8 (5), 1185-1189, (1993).
- [55] **ALEXANDRE, M**; **DUBOIS, P**; *Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 28 (1-2), 1-63, (2000).
- [56] **General Moto**; nanocompositres _012704 , site hébergé www.gm.com .
- [57] **PEURTON F** ; *Nanocomposites a matrice thermoplastique et renforts plaquettaire: relations élaboration-structure-propriété*, Thèse, Université de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq, (2008).

[58] **DOMENECH, T** ; Structure et propriétés de nanocomposites polypropylène/argile lamellaire préparés par mélange à l'état fondu, Thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, French (2012).

[59] **RAULT, J** ; *Les polymères solides. Amorphes, élastomères, semi-cristallins*, Cépaduès-Éditions, Toulouse (2002).

[60] **REYNE, M** ; "Technologie des plastiques", Ed. Hermès. Paris, (1998).

[61] **Boudet, A** ; LE SPOLYMERES leurs structures et leurs propriétés, Dr en Sciences Physiques, Thérapeute psychocorporel, Enseignant Cet article est un résumé de mon livre: *Voyage au cœur de la matière plastique*, CNRS Éditions, (2003).

[62] European Plastic Converters, cite hébergé par www.packplast.org.

[63] Chambre Syndicale de l'Emballage en Matière Plastique, cite hébergé par www.packplast.org.

[64] Syndicat Français des Films Plastiques, cite hébergé par www.filmplastique.org

[65] **AUDIC, J. L** ; Contrôle de la migration des additifs dans le film alimentaire à base de pvc, (1998).

[66] **GILLET, S** ; Formation d'ingénieur en emballage et conditionnement, haute école Charlemagne, (2007-2008), cite hébergé par www.isipack.be.

[67] **MOUTOUNET, M** ; Interactions vin/emballage/environnement , Application au Bag-in Box , Montpellier Sup Agro, Centre international d'études supérieures en science agronomiques, (2009).

[68] **INRA**: Institut National de la Recherche Agronomique*Direction de l'Information et de la Communication - 147, rue de l'Université - 75338 PARIS cedex 07.

[69] **BACH, C** ; Evaluation de la migration des constituants de l'emballage en poly (éthylène téréphtalate) (PET) vers l'eau, des facteurs d'influence et du potentiel toxique des migrants. Materials, Institut National Polytechnique de Lorraine - INPL, French (2011).

[70] **SIMONEAU, C**; Chapter 21 Food Contact Materials, 733-773, (2008).

[71] **LAU, O.W**; **WONG, S. K**; Contamination in food from packaging material. Journal of Chromatography, A 882, 255-270, (2000).

[72] **TEHRANY, E. A; DESOBRY, S;** Partition coefficients in food/packaging systems: a review. *Food Additives and Contaminant*, 21(12), 1186 - 1202, (2004).

[73] **SKJEVRAK, I; BREDE, C; STEFFENSEN, I.L;** Non-targeted multi-component analytical surveillance of plastic food contact materials: Identification of substances not included in EU positive lists and their risk assesment. *Food Additives & Contaminants: Part A: Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment*, 22(10), 1012-1022, (2005).

[74] **GROB, K; BIEDERMANN, M; SCHERBAUM, G;** Food contamination with organic materials in perspective: Packaging materials as the largest and least controlled source? A view focusing on the European situation. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 46 (7), 529-536, (2006).

[75] **FEIGENBAUM, A; RIQUET A. M; DUCRUET, V;** Safety and quality of foodstuffs in contact with plastic materials: A structural approach. *Journal of Chemical Education*, 70(11), 883-null, (1993).

[76] **SEVERIN, I; RIQUET, A. M; CHAGNON, M. C ;** Évaluation et gestion des risques- Matériaux d'emballage à contact alimentaire. *Cahiers de Nutrition et de Diététique*, 46(2), 59- 66, (2011).

[77] **PENNARUN, P. Y;** Migration from recycled PET bottles. Elaboration and validation of a model usable of functional barriers, These, University of Reims Champagne-Ardenne, Reims (France), (2001).

[78] **SCOTT, G;** Migration and loss of antioxidants from polyethylene *Food Additives & Contaminants*, 5(Supl. 1), 421-432, (1988).

[79] **AFSSA ;** 2006. Evaluation sanitaire des matériaux en poly(éthylène téréphtalate) recyclés utilisés en tant que matériaux au contact des denrées alimentaires et de l'eau de boisson, cite hébergé par

http://www.contactalimentaire.com/fileadmin/ImageFichier_Archive/contact_alimentaire/Fichiers Documents/Avis_AFSSA-CSHPF/avis_du_27-11-2006rap.pdf [consulté le 15 juillet 2011].

[80] **HEDENQVIST, M; GEDDE, U. W;** Diffusion of small-molecule penetrants in semicrystalline polymers. *Progress in Polymer Science*, 21, 299-333, (1996).

- [81] **LIMM, W; HOLLIFIELD, H. C;** Modeling of additive diffusion in polyolefins. *Food Additives & Contaminants: Part A: Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment*, 13(8), 949-967, (1996).
- [82] **SAMMON, C; EVERALL, N; YARWOOD, J;** The diffusion of water into pet followed insitu using FT-IR ATR. *Macromolecular Symposia*, 119(1), 189-196, (1997).
- [83] **TONGE, M.P; GILBERT, R.G;** Testing Free Volume Theory for Penetrant Diffusion in Rubbery Polymers, *Polymer*, 42, 1393-1405, (2001).
- [84] **NAYLOR, T; BOOTH, C; PRICE, C;** *Comprehensive Polymer Science, Volume 2*. Pergamon, Oxford, (1988).
- [85] **Piringer, O;** Evaluation of Plastics for Food Packaging, *Food Additives and Contaminants*, 11, 221-230, (1994)
- [86] **BEGLEY, T; CASTLE, L; FEIGENBAUM, A;** 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)
- [87] **BANER, A.L; BRANDSCH, J; FRANZ, R.N;**the Estimation of Migration Potential of Additives from Polymeric Materials into Foodstuff. The 17th Annual International Conference in Stabilization and Degradation of Polymers, Lucerne, June 12th-14th, (1995).
- [88] **PIRINGER, O;** Mathematical Modelling of Chemical Migration from Food Contact Materials. In "Chemical and Migration Material. N. Barnes (Eds.), CRC Press, New York, (2007).
- [89] **MERCEA, P;** Diffusion Data for Low Molecular Weight Organic Substances in Polyethylene, 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).
- [90] **HINRICHS, K; PIRINGER, O;** 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).

- [91] **PIRINGER, O. G; A. L;** Baner, Plastic Packaging Materials for Food. Barrier Function, Mass Transport, Quality Assurance and Legislation. 2nd edition, Wiley-VCH, Weinheim, (2008).
- [92] **LIMM, W; HOLLIFIELD, H. C;** Modeling of additive diffusion in polyolefins. Food Additives & Contaminants: Part A: Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment, 13(8), 949-967, (1996).
- [93] **REYNIER A; DOLE, P; FEIGENBAUM, A;** Prediction of Worst Case Migration: Presentation of Rigorous Methodology, Food additives and Contaminants, 16 (4),137-152, (1999).
- [94] **HELMROTH, E;** Release Additives from Packaging Plastics. Doctorate Thesis, Wageningen University, the Netherlands, (2002).
- [95] **TONGE M.P; GILBERT, R.G;** Testing Free Volume Theory for Penetrant Diffusion in Rubbery Polymers ,42 ,1393-1405, (2001).
- [96] 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).
- [97] DG-Sanco (Direction Générale de la Santé et de la Protections des consommateurs, cite hébergé par <http://www.contactalimentaire.com>, (1998).
- [98] The EFSA Journal, 293, 1-15 (2005).
- [99] **CRANK, J;** the Mathematics of Diffusion. Oxford University Press, Oxford, (1975).
- [100] **B. RESEARCH** spectroscopie infrarouge a transferee de Fourier (IRTF).
- [101] **U.M. V / FSR/** Master sciences analytiques. / *M9* / Cours de Spectroscopie Infrarouge/ **A. EL HAJJI &S.ZAYDOUN.**
- [102] **PHILIPPE, G ;** Mesures Physiques Annecy – MPh2 SE3 ME3 – 2011 –Techniques spectroscopiques d’analyse / Spectrométrie Infraro: luge
- [103] Copyright © 2004 Ciba specialty chemicals Inc.
- [104] **ROE, R. J; BAIR, H. E; GENIESWSKI, C. G;** Solubility and Diffusion of Antioxidants in Polyethylene, Journal of Applied Polymer Science, 8 , 843-56, (1974).
- [105] **Solarski, S ;** Développement de nouveaux filaments de polylactide nanocomposites, Thèse, Université des Sciences et Technologies de Lille, France, (2006).

[106] p wachel, M-H klopffer, Comparaison des comportement rhéologiques de nanocomposites PE gMA/argile par rapport a des composites conventionnels PE/argile

[107] **PRESS, W.H; FLANNERY, B.P; TEUKOLSKY, S.A;** in "Numerical Recipes in Pascal". Ed. Cambridge, University Press, Cambridge, (1989).

[108] **BEVINGTON, P.R; ROBINSON, D.K;** in' Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences". Ed. Mc Grow-Hill, New- York, (1992).

[109] **DOLE, P; FEIGENBAUM, A;** 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 directement à la migration des additifs et autres adjuvants se trouvant au sein même de la matrice polymère sensé améliorer un aspect physique comme la résistance au choc, à l'oxydation, augmenter sa souplesse, etc. La migration de ces additifs dans des proportions supérieures aux seuils maximaux autorisés peut hélas engendrer de graves conséquences sur la santé humaine comme l'apparition de cancer, des perturbations endocriniennes, l'hyperactivité, les allergies, etc. Le suivi de leur migration et sa modélisation devient alors plus que nécessaire.

Notre travail, consiste à étudier le comportement migratoire par infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) d'un additif, l'irganox 1076, de la classe des antioxydants phénoliques primaires au sein de la matrice du polyéthylène haute densité extrudé sous forme de films de 870 μm d'épaisseur.

L'expérience de migration est réalisée sur des films de nanocomposites contenant 1% en cloisite 30B stabilisés avec 1% d'irganox 1076, nous avons inséré 11 films stabilisés de 1cm x 2cm dans au- moins 10 films non stabilisés en sandwich, puis on dépose les films ainsi arrangés délicatement dans la cellule de migration. Cette dernière est ensuite introduite, après serrage des boulons, dans l'étuve à la température désirée. Après écoulement du temps expérimental sélectionné, les films sont ensuite analysés individuellement par spectroscopie IRTF. Les températures expérimentales choisies sont : 80°C, 90°C, et 100°C, et les temps sont 30j pour 80°C et 15j pour 90°C et 100°C.

Les résultats obtenus nous ont révélé que notre stabilisant suit un modèle type diffusionnel conformément aux lois de fick avec un coefficient de diffusion relativement lent particulièrement à haute température ce situant autour de $10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ à 100°C. De plus, celui-ci varie en fonction de la température suivant une loi Arrhenius avec une énergie d'activation (E_a) avoisinant les 111,82 kJ/mol.

Abstract

Our topic discusses an important aspect of public health. He is interested directly to the migration of additives and other auxiliaries situated within the matrix polymer improved sense a physical aspect as impact resistance, oxidation, increase its flexibility, etc. The migration of these additives in excess of the permitted maximum thresholds proportions can unfortunately lead to serious consequences for human health as the appearance of cancer, endocrine disruption, hyperactivity, allergies, etc. Track their migration and its modeling becomes more than necessary.

Our work is to study the migratory behavior by Fourier transform infrared (FTIR) of an additive, Irganox 1076, the class of primary phenolic antioxidants in the matrix of high density polyethylene extruded into films of 870 microns thick.

The migration experiment was carried out on films of nanocomposites containing 1% by cloisite 30B stabilized with 1% Irganox 1076, we inserted 11 films stabilized 1cm x 2cm in at least 10 unstabilized film sandwich, and then deposited films and delicately arranged in migrating cell. The latter is then introduced, after tightening of the bolts, in the oven at the desired temperature. After expiry of the selected experimental time, the films are then individually analyzed by FTIR spectroscopy. The chosen experimental temperatures are: 80 ° C, 90 ° C and 100 ° C, and times are 80 °C to 30j and 15j to 90 °C and 100 °C.

The results revealed that our stabilizing following a uniform format diffusional under the laws of fick with a relatively slow diffusion coefficient especially at high temperatures that at around $10^{-9} \text{ cm}^2 / \text{ s}$ at 100 °C. Additionally, it varies depending on the temperature according to Arrhenius' law with an activation energy (E_a) of around 111.82 kJ / mol.