

République algérienne démocratique et populaire

Ministère de l'enseignement supérieur

et de la recherche scientifique

Université Abderrahmane Mira - Bejaia



Faculté de Technologie



Département de Génie des Procédés

## MEMOIRE DE FIN D'ETUDE

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

### Thème

Modélisation de l'influence d'une charge minérale et  
d'un cycle de recyclage sur la diffusion de l'irganox  
1076 dans un emballage alimentaire à base de  
polyéthylène haute densité

#### Réalisé par:

- M<sup>r</sup>. Ait-zoura Ali
- M<sup>r</sup>. Chikbouni Salah

<b>Mr M. HAMACHI</b>	Maître de Conférences classe A, Université A. Mira Bejaia	Président
<b>Mme CHIBANI</b>	Maître de Conférences classe B, Université A. Mira	Examinatrice
<b>Mr A. KERKOUR</b>	Maître de Conférences classe A, Université A. Mira Bejaia	Promoteur
<b>Mme G. AITCHERIF</b>	Doctorante, Université A. Mira Bejaia	Co-promotrice

Présenté et soutenu publiquement le 03 juillet 2017

Année Universitaire 2016/2017

## *Introduction*

L'emballage thermoplastique épouse le quotidien, sa multiplicité lui permet d'être présent dans tous les secteurs de l'industrie : de l'agro-alimentaire, de la cosmétique, de la santé, des produits d'entretien, des produits chimiques, du transport, de la distribution, des produits industriels et agricoles [1].

Les polymères, ou les plastiques représentent, avec un volume global de plus de 290 millions de tonnes, un marché mondial d'environ 1600 milliards de dollars (USD). À l'heure actuelle, ces matériaux sont pour la plupart d'origine fossile (entre 8 et 10 % de la production pétrolière mondiale). Par ailleurs, depuis 1990, la demande globale en matières plastiques croît à un rythme de +5,5% par an en moyenne. Une croissance qui devrait se poursuivre entre +5% et +9% par an selon les projections des experts [2,3].

Dans les trois dernières décennies, l'utilisation des matériaux plastiques pour l'emballage des aliments et dans le secteur agroalimentaire a augmenté d'une manière considérable. Cet accroissement c'est fait au détriment des matériaux traditionnels tels que le bois, le verre, et le métal, jusqu'à être aujourd'hui le matériau dominant dans l'emballage alimentaire [4].

Depuis sa découverte, le polyéthylène haute densité (PEHD) a su s'imposer dans de nombreuses applications notamment celle de l'emballage alimentaire, du fait de ses propriétés intrinsèques sans cesse améliorées par le développement de nouveaux procédés de fabrication. Le plus souvent, ces matériaux plastiques ne sont que rarement employés seuls, mais dans la plupart des cas des additifs leurs sont incorporés et ce, dans le but d'améliorer leurs propriétés physico-chimiques ou afin d'augmenter leurs durabilité en luttant contre le processus de vieillissement.

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

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

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 [5;6].

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

- La première partie est réservée à la recherche bibliographique que nous partagerons en deux chapitres :
  - le premier chapitre est intitulé « les polymères : stabilisation et vieillissement physique. Application au polyéthylène haute densité ».
  - Le second chapitre est intitulé « polymères dans les emballages alimentaires ».
- 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 le travail par une conclusion générale.

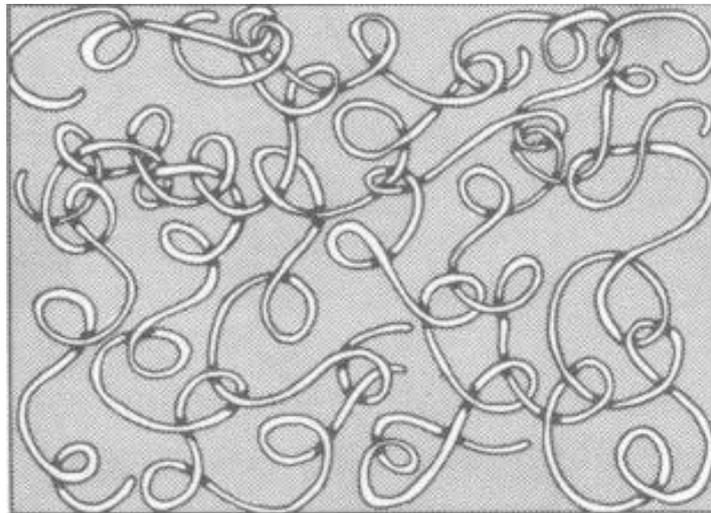
## Chapitre I : Les Polymères : stabilisation et vieillissement. Application au polyéthylène haute densité

### I.1 Généralités sur les polymères

Les polymères sont omniprésents dans notre environnement quotidien. Ils représentent une classe de matériaux de plus en plus importante. Ils concurrencent les matériaux traditionnels, métaux et matériaux minéraux, grâce à leur faible densité allié à des propriétés thermomécaniques de plus en plus élaborées. Leurs propriétés très spécifiques (cas des polymères fonctionnels), leur possibilité de recyclage, au moins en ce qui concerne les matières thermoplastiques les rendent de plus en plus utiles [7].

#### I.1.1 Définition de polymère

Un polymère est une macromolécule formée de l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités de répétition qui dérivent d'un ou de plusieurs monomères (qui sont également appelés motifs) et préparée à partir de molécules appelées monomères. La figure (I-1) montre un exemple d'un polymère vinylique, l'un des plus importantes classes des polymères industrielles. Dans l'unité de répétition, X est l'un des unités monofonctionnelles comme H, CH<sub>3</sub>, Cl, et C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (phényl). [8]



*Fig. I-1 : Les plastiques ou matériaux polymères*

### I.1.2 Synthèse de polymères

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

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

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

### I-2. Classification de polymères:

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

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

Les polymères classés selon l'origine peuvent être:

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

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

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

- **Les polymères d'architecture linéaire** : sont essentiellement obtenus par des techniques de polymérisation en chaîne (« vivante », depuis de nombreuses années, ou radicalaire contrôlée, plus récemment) ou des réactions de polymérisation par étapes ou polycondensation (entre monomères strictement di fonctionnels) ;
- **Les architectures ramifiées** : découlent de réactions de transfert de chaîne, ou bien sont générées par des réactions de greffage. Dans tous les cas, ces architectures linéaires ou ramifiées définissent le domaine des thermoplastiques. Le Nylon, le Plexiglas (polymères linéaires), dont la production a débuté dans les

années 1930, ou bien le polyéthylène basse densité (polymère branché), produit à partir des années 1960, sont des exemples de thermoplastiques ;

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

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

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

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

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

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

- **Les thermoplastiques**: ramollissent sous l'effet de la chaleur, ils deviennent souples, malléables et durcissent à nouveau quand on les refroidit, ces matériaux conservent leurs propriétés et ils sont facilement recyclables. Leurs polymères de base sont constitués par des macromolécules linéaires reliées par des liaisons

faibles qui peuvent être rompues sous l'effet de la chaleur ou de fortes contraintes, elles peuvent alors glisser les unes par rapport aux autres pour prendre une forme différente et quand la matière refroidit, les liaisons se reforment et les thermoplastiques gardent leurs nouvelles formes [16] ;

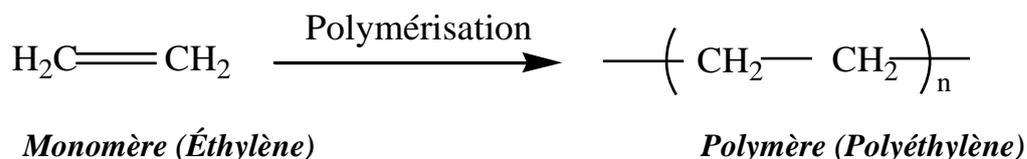
- **Les thermodurcissables:** les matières thermodurcissables sont les produits dont la transformation conduit, par une réaction chimique, à des composés macromoléculaires tridimensionnels qui sont des matières thermodurcies ou thermorigides. Dans ce cas les chaînes de départ sont beaucoup plus courtes et plus réactives, ces chaînes vont se lier ensemble chimiquement, cette réaction conduit à des liens chimiques rigides et met en jeu toutes les molécules présentes pour former un réseau tridimensionnel [17] ;
- **Les élastomères:** ces polymères présentent les mêmes qualités élastiques que le caoutchouc, un élastomère au repos est constitué de longues chaînes moléculaires repliées sur elles même, sous l'action d'une contrainte, les molécules peuvent glisser les unes par rapport aux autres et se déformer [18].

### I-3 Polyéthylène :

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

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

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



### I-3-2. Classification de polyéthylène

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

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

### I-3-3. Procédés de fabrication du polyéthylène

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

#### I-3-3.1 Procédés de polymérisation sous haute pression

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

#### I-3-3.2 Procédés de polymérisation sous basse pression

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

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

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

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

## **I.4 Le polyéthylène haute densité (PEHD)**

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

### **I.4.1 Histoire de PEHD**

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

Dans les années soixante, des améliorations furent apportées au procédé Ziegler par l'utilisation de catalyseurs 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 [24].

## **I-4.2 Propriétés des polyéthylènes hautes densité**

### **I-4-2.1 Propriétés physiques**

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

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

### I-4-2.2 Propriétés mécaniques

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

*Tableau I-1 : Propriétés mécaniques du PEHD*

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

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

### I-4-2.3 Propriétés chimiques

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

### I-4-2.4 Propriétés électriques

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

### I-4-2.5 Propriétés thermiques

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

### **I-4.3 Avantages et inconvénients du PEHD**

#### **Avantages**

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

#### **Inconvénients**

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

### **I-4.4 Domaines d'application du PEHD**

Le PEHD est fabriqué industriellement par la polymérisation de l'éthylène. A l'origine, cette matière première était laiteuse et cireuse. Elle est déjà utilisée dans le commerce depuis 1957, dans les systèmes de conduites, pour l'isolation des câbles et dans les matériaux d'emballage. Aujourd'hui, c'est une matière synthétique thermoplastique avancée avec d'excellentes propriétés de transformation. L'ajout d'additifs permet à cette matière plastique de s'adapter aux exigences spécifiques. Le PEHD est stable à des températures comprises entre  $-40^{\circ}\text{C}$  et  $+70^{\circ}\text{C}$  et résistant à la plupart des acides, solutions de nettoyage alcalines et aux produits chimiques [27].

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

## **I.5 Vieillissement des polymères**

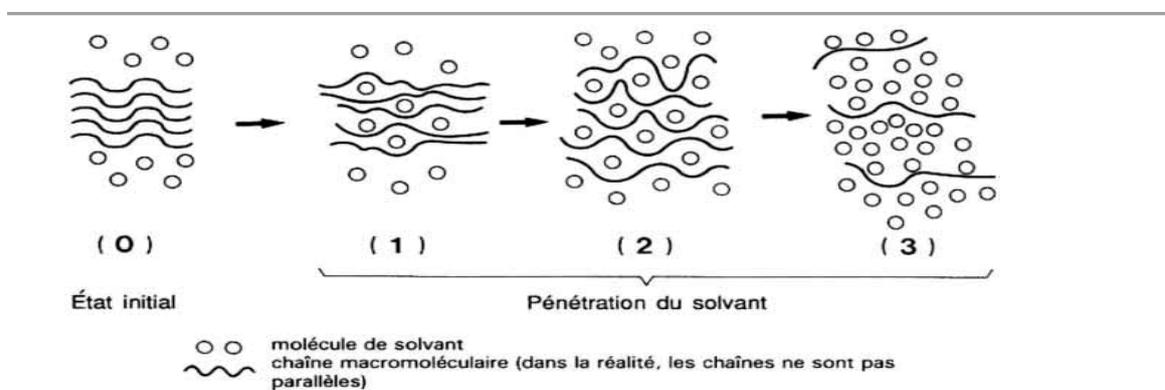
Le vieillissement correspond à une évolution lente et irréversible d'une ou de plusieurs propriétés du matériau à partir d'un point de référence, généralement pris dès la fin du cycle de fabrication [25]. Cette évolution peut résulter de modifications de la

structure des macromolécules qui assurent leur cohésion mécanique, de leur composition ou de sa morphologie.

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

### I-5.1 Vieillissement physique

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



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

### I-5.2 Vieillissement chimique

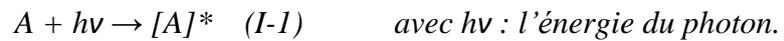
Il correspond à tout phénomène impliquant une modification chimique du matériau sous l'influence de son environnement d'usage.

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

Le vieillissement chimique comprend [29] :

- **Le vieillissement thermochimique** qui correspond à tout vieillissement chimique en atmosphère inerte (thermolyse) ou dans l'air (thermoxydation), dont la cinétique dépend essentiellement d'un paramètre externe qui est la température. Pour le cas particulier de la dégradation à des températures très élevées, on parle de pyrolyse ;
- **Le vieillissement photochimique** c'est-à-dire le vieillissement résultant de l'exposition directe au rayonnement solaire. L'acte primaire de tout processus photochimique est l'absorption d'un photon. Cette absorption va amener l'espèce

absorbante  $A$  à l'état excité  $[A]^*$ , c'est-à-dire à un niveau électronique d'énergie plus élevée, conférant à la molécule une réactivité qu'elle n'a pas à l'état fondamental



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

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

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

- **Les coupures statistiques des chaînes** : le processus de la coupure dépend de l'énergie de dissociation des liaisons chimiques dans la structure qui correspondent à la création de deux chaînes polymères à partir d'une seule [30] ;
- **La réticulation** : c'est le processus inverse de la coupure de chaînes. Il se traduit par une augmentation de la masse moléculaire à cause de la création d'une seule "grande" chaîne à partir de deux chaînes polymères [31] ;
- **Les réactions de dépolymérisation** : qui sont, comme leur nom l'indique, l'inverse des réactions de polymérisation. Elles font donc intervenir une élimination séquentielle de molécules de monomère, à partir d'un site particulièrement instable préexistant (par exemple une extrémité de chaîne) ou résultant d'une coupure statistique.

## I.6 Les additifs

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

transformation, modifier leur aspect ou augmenter leur résistance à l'environnement extérieur.

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

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

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

### **I-6.1 Les stabilisants**

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

- Les stabilisants UV ;
- Les antioxydants.

#### **I-6-1.1 Les stabilisants UV**

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

Les stabilisants UV les plus communs sont les 2-hydroxybenzophénones, les 2-hydroxyphenylbenzotriazoles et des composés organiques à base de nickel et des amines [34].

### **I-6-1.2 Les antioxydants**

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

- Les antioxydants agissant à haute température sont appelés antioxydants de mise en œuvre. Il s'agit, principalement, des phosphites organiques et des composés organosoufrés ;
- Les antioxydants à large gamme de température sont également désignés par le nom d'antioxydants de fonctionnement. Ils garantissent la durée de vie de la pièce. Les plus courants sont les phénols encombrés et les amines secondaires aromatiques ;
- Les antioxydants fonctionnant à basse température sont les plus efficaces à température ambiante en présence d'un rayonnement lumineux (par exemple sous rayonnement UV). Il s'agit principalement des amines encombrées plus couramment appelées HALS (Hindered Amine Light Stabiliser) [35].

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

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

## **I.7 Les nanocomposites**

### **I-7.1 Définition**

Depuis plusieurs décennies, les polymères sont mélangés à d'autres produits pour former des composites, afin d'allier les qualités de chacun de leur constituant dans un matériau aux propriétés améliorées (thermiques, mécaniques, barrière, etc.). Dans les microcomposites conventionnels, les charges minérales utilisées (silice, noir de carbone, fibre de verre...etc.) ont des tailles de l'ordre du micron. Dans les années 90, une nouvelle classe de matériaux composites est remise au goût du jour, les nanocomposites, dont les charges élémentaires, des silicates lamellaires, ont une de leur dimension de l'ordre du nanomètre tandis que les deux autres varient de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs microns.

## **I-7.2 Les éléments constituant un nanocomposite**

### **I-7-2.1 La matrice**

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

### **I-7-2.2 Les charges**

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

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

#### **• La Structure**

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

#### **• La Surface spécifique**

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

#### **• La Nature de l'interaction**

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

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

## I.8 Nanocomposites polymère/argile

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

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

### I-8.1 Les argiles

#### I-8-1.1 Définition

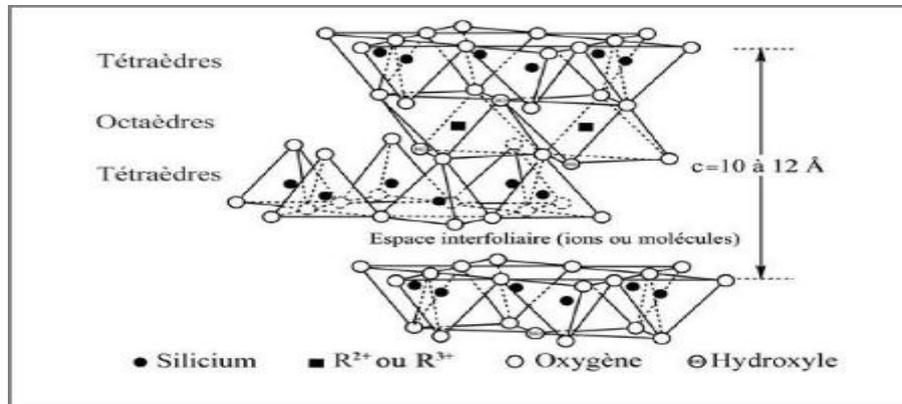
Les argiles sont des minerais naturels dont la composition peut varier selon les régions. Leur pureté peut affecter les propriétés finales des nanocomposites. Cependant, beaucoup de variétés d'argiles sont des aluminosilicates avec une structure qui se compose de feuillets tétraédriques de silice ( $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ) collées sur de l'alumine ( $[\text{AlO}_6]^{9-}$ ) octaédrique. Ces feuillets peuvent être arrangés selon une multitude de formes; dans les argiles de types smectiques, on observe un rapport de 2:1 du tétraédrique à l'octaédrique. La montmorillonite (MMT) est la plus commune des smectiques.

#### I-8-1.2 Classification des argiles

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

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

La valeur de la charge permanente du feuillet a servi de critère pour établir une classification des phyllosilicates 2:1 . Cette classification est déduite des travaux de Mckenzie (1975) et Brindley (1996) [39].



*Fig. I-3 : Eléments structuraux de bases des argiles lamellaires*

## I-8.2 Préparation des nanocomposites polymère/argile organophile

### I-8-2.1 Polymérisation in-situ

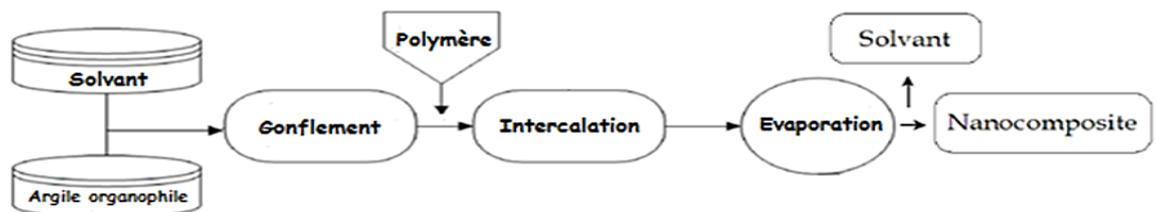
Historiquement, cette méthode fut la première ayant permis d'obtenir des nanocomposites à charge lamellaire au sein du centre de recherche de Toyota, par la polymérisation d' $\epsilon$ -caprolactame (monomère du nylon-6) en présence de Montmorillonite. Cependant, on peut relever dans la littérature des travaux plus anciens sur la polymérisation de monomère entre feuillets d'argile et ce dès 1965 notamment les travaux de Blumstein.

Ce mode de préparation consiste à faire « gonfler » une argile lamellaire avec un monomère liquide ou en solution et à initier la polymérisation entre les feuillets thermiquement ou chimiquement. Dans les premiers travaux du groupe Toyota, la montmorillonite était « gonflée » avec un -amino acide (COOH-(CH<sub>2</sub>)<sub>n-1</sub>- ) servant à écarter plus ou moins suivant la valeur de n les feuillets et à catalyser la polymérisation par ouverture de cycle du -caprolactame. Il est généralement utilisé des Montmorillonite organophiles modifiées grâce à l'échange cationique et notamment pour la fabrication des nanocomposites à base de PMMA ou de PS. Dans les cas les plus favorables une totale exfoliation a été observée, la polymérisation elle-même semble être une force conduisant à l'exfoliation. Lan et montrent dans le cas d'époxydes qu'il est nécessaire de contrôler la balance entre la vitesse de polymérisation interlamellaire et extra lamellaire pour obtenir au final des nanocomposites à structure exfoliée . Des nanocomposites à base de polyoléfines ont aussi pu être fabriqués à partir de la polymérisation in-situ. Alexandre et al .ont

développé une méthode appelée « polymerizationfilling » pour le PE, où les charges ne sont pas modifiées par un tensioactif. Ils fixent un catalyseur de coordination incluant des metallocènes activés au methylaluminoxane (MAO) pour polymériser l'éthylène. La polymérisation se fait en autoclave à 70°C avec une surpression de d'hydrogène. Ils ont ainsi réussi à obtenir des structures exfoliées. [40]

### I-8-2.2 Intercalation en solution

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

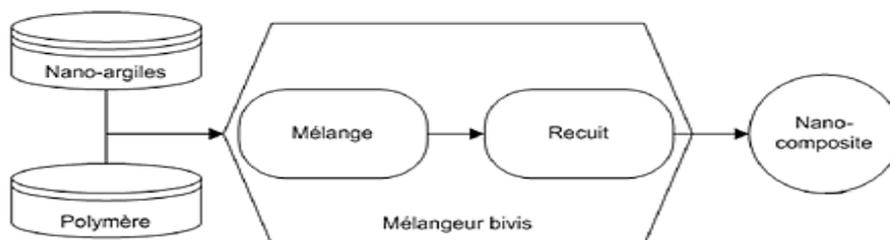


**Fig. I-4 :** Schéma représentant la technique de préparation de nanocomposites par voie solvant

### I-8-2.3 Mélanges à l'état fondu

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

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



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

### I-8.3 Structure des nanocomposites

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

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

- **Les nanocomposites exfoliés ou désaminés :** Les feuillets d'argile sont complètement et uniformément dispersés dans la matrice de polymère. L'empilement régulier disparaît pour donner une structure ne présentant aucun ordre à l'échelle locale. Cette morphologie est la plus intéressante car elle permet d'avoir une interaction maximale entre les feuillets d'argile et la matrice polymère, ce qui facilite le transfert de contrainte à la phase renforçante permet d'obtenir un hybride de propriétés mécaniques et physiques importantes. Plusieurs travaux ont montré les facteurs qui régissent sur la structure de nanocomposites. Puisque ces derniers ont montré des améliorations considérables de plusieurs propriétés, il est important de comprendre les facteurs qui affectent la délamination de l'argile. Ces facteurs incluent, la capacité d'échange cationique(CEC), la polarité du milieu réactionnel et la nature chimique des cations interfoliaires. Selon le choix du polymère, d'autre type de modification de l'argile utilisant les agents de couplage type silane et de copolymères de bloc.

### **I-8.4 Propriétés et premières applications commerciales des nanocomposites**

Les analyses effectuées sur les nanocomposites ont montré l'incroyable potentiel que ces matériaux peuvent présenter. Le large éventail d'applications envisageables pour le marché fait que l'industrie 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<sup>TM</sup> [44].

#### **I-8.4.1 Comportements mécaniques**

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

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

#### **I-8.4.2 Dégradation thermique**

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

**I-8-4.3 Propriétés barrières**

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

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



## **Chapitre II : POLYMERES DANS LES EMBALLAGES ALIMENTAIRES**

### **I-1.Introduction :**

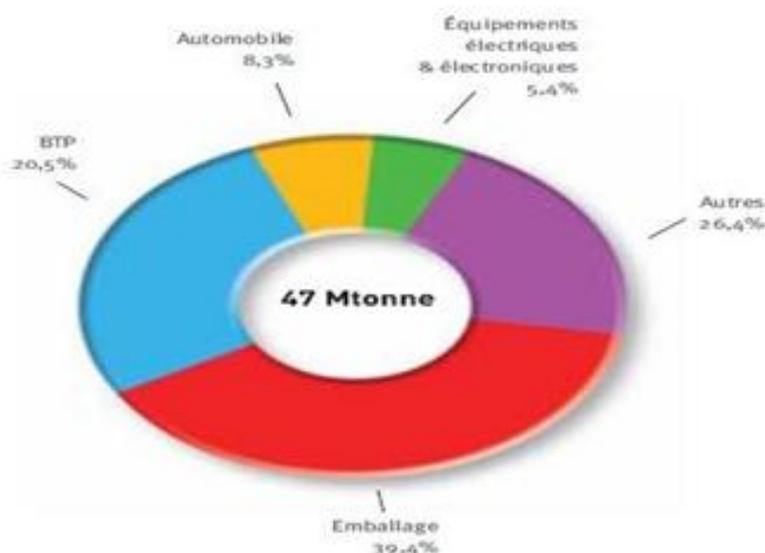
Dans les dernières décennies, les matériaux polymères ont partiellement remplacé les matériaux traditionnels tel que le papier, le métal, le verre et le bois dans les domaines de l'habillement, l'électricité, l'électroniques, l'automobile, l'aéronautique, le loisir, l'emballage de la nourriture, les produits sportif, etc. [49].

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.) [50].

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'infiltrèrent aussi dans l'alimentation, les produits cosmétiques, le ciment, ...etc. [51].

Depuis sa découverte, le polyéthylène haute densité (PEHD) a su s'imposer dans de nombreuses applications notamment celle de l'emballage alimentaire, du fait de ses propriétés intrinsèques sans cesse améliorées par le développement de nouveaux procédés de fabrication.

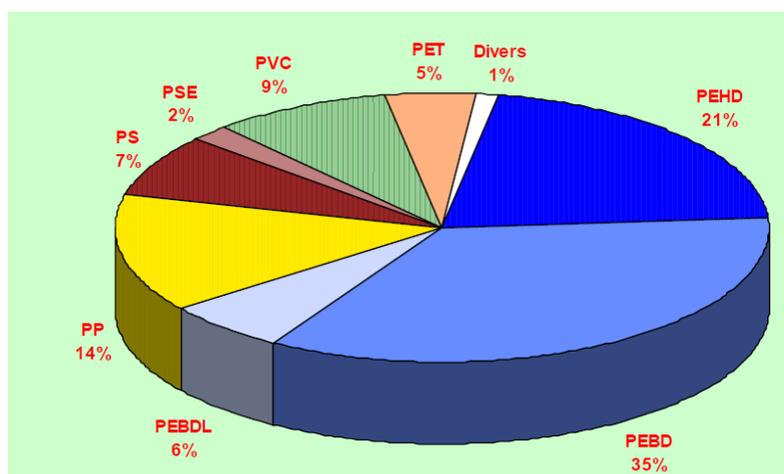
Le marché mondial du plastique, en termes de production se situe à 235Millions de tonnes, la domination des emballages au cours des dernières années, avec environ 40%, est particulièrement claire comme montre la figure II-1 détaillant la demande du marché européen en polymères.



**Fig. II-1 : Demande européenne de plastique -2011 [52]**

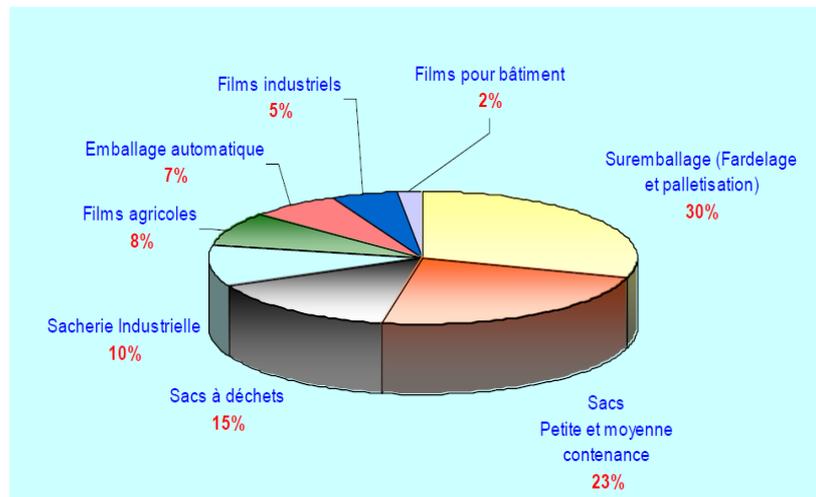
Les statistiques qui ont été faites montrent que la majorité des utilisateurs de ces emballages sont l'agroalimentaire, en grande partie (avec deux tiers du marché : 65%) devant les produits d'entretien, l'hygiène-santé-beauté et les produits industriels/transports représentant respectivement environ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

Par type de matière première, le PE représente 62% du marché de l'emballage plastique en Europe pour l'année 2000, Comme le montre la fig. II-1 ci-dessous [53].



**Fig. II-2 : Marché de l'emballage plastique en Europe (par type de matière première) -année 2000 [54].**

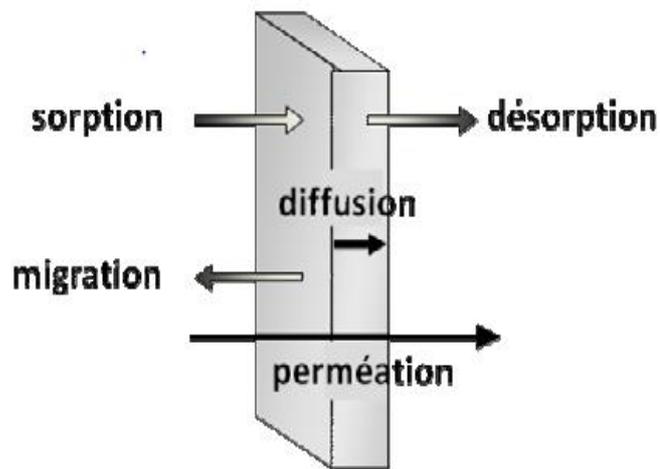
La production française des films d'emballage pour l'année 2000 est représentée dans la fig. II-2. Elle a atteint 640 000 tonnes, dont 62% sont des films de PE correspondant à une production de 396 800 tonnes [56].



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

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

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



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

### II-2.1 La diffusion

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

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

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

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

Avec:

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

### II-2.2 La sorption

Le terme de sorption, par opposition à celui de désorption, est généralement utilisé pour décrire tout processus intégrant la pénétration puis la dispersion du diffusant dans la matrice. Ce processus inclut donc les phénomènes d'adsorption, d'absorption, de diffusion et de dispersion du diffusant dans un volume libre. Le transport des diffusants dépend donc de leur propre aptitude à se mouvoir et de la mobilité des chaînes du polymère considéré.

Mis à part les substances réagissant chimiquement sur les polymères (bases et acides forts par exemple), les molécules des contenus sont susceptibles de s'adsorber sur les parois de l'emballage, puis de pénétrer dans les polymères lorsque leur masse et leur encombrement stérique ne sont pas trop importants [1].

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

### **II-2.3 La perméation**

La perméation se caractérise par le transfert de gaz à travers l'emballage, notamment l'O<sub>2</sub> vers l'aliment, le CO<sub>2</sub> 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) [59].

### **II-2.4 La migration**

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

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

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

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

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

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

### **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 [61] Le

processus de migration de l'emballage polymérique vers le produit fini peut être décrit en trois étapes étroitement liées entre elles. Ces étapes sont les suivantes [62]:

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

### II-3.1 Diffusion du migrant à travers le polymère

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

### II-3.2 Solvation dans l'interface polymère / aliment

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

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

En termes de sécurité alimentaire, même si une valeur de  $K$  élevée limite la migration de substances de l'emballage vers l'aliment, il est souhaitable d'avoir des coefficients de partition bas pour éviter la perte d'arômes et le goût des aliments conditionnés [63].

### II-3.3 La dispersion de la molécule diffusante

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

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

## II.4 Facteurs influençant la sorption ou la diffusion

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

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

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

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

Aminabhavi et al. [68] ont également montré que dans le cas des alcanes l'ajout d'une chaîne carbonée linéaire a une influence importante sur le coefficient de diffusion.

Al-Malaika et al. [69] ont essayé de corrélérer les valeurs du coefficient de diffusion ( $D$ ) en fonction de la masse molaire ( $M$ ) du diffusant par la relation suivante :

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

Où  $K$  et  $\alpha$  sont les coefficients de corrélations.

### II-4.2 Influence de la concentration du diffusant

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

### II-4.3 Influence de la température

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

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

- Avec :
- $D_0$  : Coefficient de diffusion hypothétique à très haute température en (cm<sup>2</sup>/s) ;
  - $E_a$  : Énergie d'activation de diffusion en (J/mol) ;
  - $R$ : *Constate du gaz en* ( $R = 8,314 \text{ J/mol K}$ ) ;
  - $T$ : la température en (K).

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

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

#### II-4.4 Influence de la microstructure du polymère

Les zones cristallines sont beaucoup plus denses que les zones amorphes. Elles sont donc pratiquement imperméables. Ainsi, la diffusion se produit principalement dans les régions amorphes du polymère, où des petits mouvements vibratoires se produisent le long des chaînes polymériques. Ces mouvements microbrowniens peuvent avoir comme conséquence la formation de trous pendant que les chaînes macromoléculaires s'éloignent les unes des autres. Ces espaces deviennent des sites actifs pour les molécules diffusantes, qui viennent s'y loger.

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

### II.5 Conséquences des transferts de masse

#### II-5.1 Conséquences sur les produits emballés

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

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

### **II-5.2 Conséquences sur les matériaux polymères**

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

### **II-5.3 Conséquences sur les emballages thermoplastiques**

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

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

### **II.6 Le coefficient de la diffusion**

La théorie la plus approuvée pour décrire la diffusion dans les polymères est sans doute la théorie du volume libre. Elle attribue la migration à la probabilité du migrant de trouver un trou voisin suffisamment large pour pouvoir se déplacer et migrer. Cependant, les équations permettant de prédire le coefficient de diffusion basées sur cette théorie comportent plusieurs paramètres qui sont difficiles à prédire ou mesurer [87-88]. C'est pour cette raison que nous recourons actuellement, pour les applications pratiques, à l'utilisation de relations

Semi-empiriques du coefficient de diffusion comme une fonction de la masse molaire du migrant et de la température. Elles sont discutées ci-après. L'évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température par contre, d'après les innombrables travaux en particulier celui de T. Naylor et coll. [89], est régit par une équation type Arrhenius.

Equation (II-3) citée au-dessus.

### II-6.1 Approche « worst-case »

L'utilisation de la modélisation pour des objectifs de réglementation doit toujours se situer du côté de la sécurisation de la consommation de l'aliment emballé. Il est inacceptable que le matériau d'emballage soit accepté par un modèle de prédiction, quant il est rejeté par les expériences de migrations réelles. Une contribution significative dans ce domaine a été donnée par O. Piringer et ses collaborateurs [90, 91, 92, 93] 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 [94] et K. Hinrichs et coll. [95]. A partir de cela, ils ont proposé l'équation suivante :

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

Avec :

$A'_p$  et  $\tau$  : Paramètres spécifiques pour chaque polymère.

Cette équation est adaptée pour différents polymères et cela en utilisant une valeur appropriée de  $A'_p$ . Cette dernière est déterminée pour un large nombre de polymères différents incluant le polyéthylène, le polypropylène le polystyrène et le polyamide (Tableau II-1). Les valeurs de  $A'_p$  ont été déterminées directement à partir des valeurs du coefficient de diffusion ou indirectement à partir des expériences de migration. Pour tenir compte de l'effet de la température sur le polymère, le paramètre  $\tau$  (Tableau II-1) est mis égal soit à 0 soit à 1577 en fonction du type de polymère [97, 98].

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

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

## II-6.2 Approche déterministe

W. Limm et H. Hollifield [95] ont proposé une équation pour la détermination du coefficient de diffusion dans les polyoléfines. Celle-ci a été développée à partir de la théorie de la diffusion physique. Elle est exprimée par :

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

Avec :

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

Les paramètres  $D_0$ , [Symbole]' et K sont spécifiques pour chaque polymère (*Tableau4.*). Ils sont déterminés à partir des coefficients de diffusion calculés à partir des données de migration des antioxydants Irganox 1010 et Irganox 1076 à partir de PP, HDPE et LDPE vers l'huile de maïs [99]. Ce modèle a été testé pour un large nombre de coefficients de diffusions trouvés dans la littérature. En général, il donne une prédiction variant entre

approximativement 2 fois plus faible et 8 fois plus grande, avec un extrême de 4 fois plus faible et 37 fois plus haut que les valeurs expérimentales [100].

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

<i>Polymère</i>	<i>Ln D<sub>0</sub></i>	<i>α'</i>	<i>K</i>
<i>PP</i>	-2,10	0,597	1335,7
<i>HDPE</i>	+0,90	0,819	1760,7
<i>LDPE</i>	-4,16	0,555	1140,5

### II-6.3 Approche stochastique

C'est un modèle isotherme (à T=23°C) proposé par E. Helmroth et coll. [95] à trois paramètres M<sub>0</sub>, a et b. Ce modèle se base sur le calcul de la probabilité pour laquelle une limite de migration donnée est dépassée. Le coefficient de diffusion proposé est calculé à partir de l'équation suivante

$$D_p = a \bullet \exp\left(-\left(\frac{M}{M_0}\right)^b\right) \quad (\text{II-7})$$

Avec :

- M : Masse molaire ; (g/mol) ;
- M<sub>0</sub> : Une valeur de référence de 1 g/mol ;
- a et b : Paramètres spécifiques pour chaque polymère et température.

Les paramètres a et b et la probabilité de distribution du coefficient de diffusion sont dérivés à partir des données expérimentaux des valeurs des coefficients de diffusion dans les polyoléfines à la température ambiante de 23°C [101, 102]. Celles-ci sont représentées dans le Tableau II-3.

*Tableau II-3 : Valeurs des paramètres du modèle de Helmroth et coll. pour les polyoléfines à 23°C*

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

## **II.7 Cadre réglementaire européen sur les matériaux à entrer en contact avec les denrées alimentaires :**

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

### **II-7.1 Champ d'application du règlement cadre**

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

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

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

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

Les aliments non emballés ne doivent pas être placés au contact direct des revêtements de sol, de plafond et de mur, des étagères ou tables non destinées à cet effet, des tapis de caisse... Pour ces applications et d'une manière générale pour les équipements, plans de travail et surfaces destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires, les opérateurs de l'agroalimentaire doivent veiller en particulier au respect des dispositions générales d'hygiène du [règlement \(CE\) n°852/2004](#) afin de ne pas être source de contamination.

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

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

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

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

### **Ne sont pas soumis aux dispositions du règlement cadre :**

- les matériaux et objets fournis en tant qu'antiquités ;
- les matériaux d'enrobage et d'enduit, tels que les matériaux de revêtement des croûtes de fromages, des produits de charcuterie ou des fruits, qui font corps avec les denrées alimentaires et sont susceptibles d'être consommés avec ces denrées (qui relèvent de la réglementation sur les denrées alimentaires) ;

- les installations fixes, publiques ou privées de distribution d'eau potable, qui font l'objet d'une réglementation spécifique.

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

### II.8 Rappels théoriques de la migration solide-solide

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

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

- **Conditions aux limites :**

$$t = 0 \left\{ \begin{array}{l} |x| > |h|; \quad C = 0 \\ |x| \leq |h|; \quad C = C_0 \end{array} \right\}. \quad (\text{II-8})$$

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

- **Equation de diffusion :**

$$C = \frac{1}{2} C_0 \left[ \operatorname{erf} \frac{h-x}{2\sqrt{Dt}} + \operatorname{erf} \frac{h+x}{2\sqrt{Dt}} \right]. \quad (\text{II-9})$$

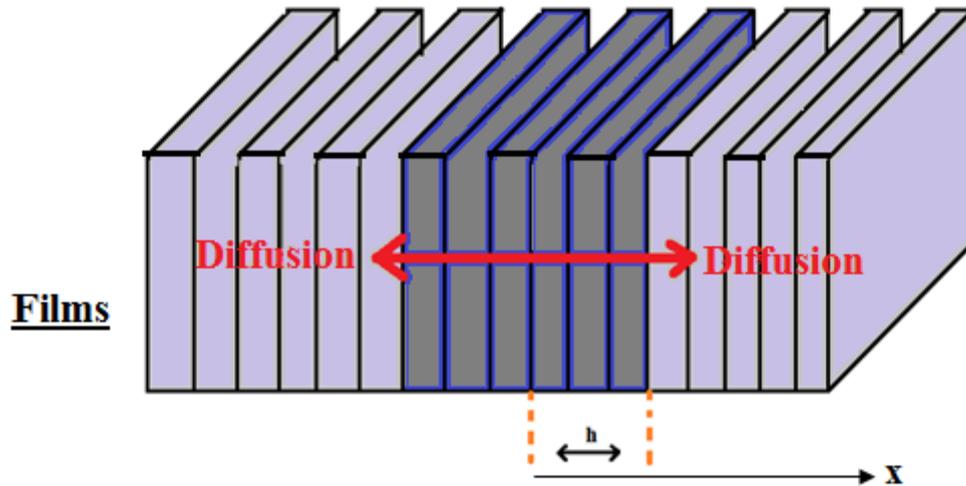
Avec :

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

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

$$\operatorname{erf}x = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-r^2} dr \quad (\text{II-10}).$$

La schématisation de la diffusion dans une plaque semi-infinie découlant de l'équation (II-10) est illustrée dans la Figure (II-5).



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

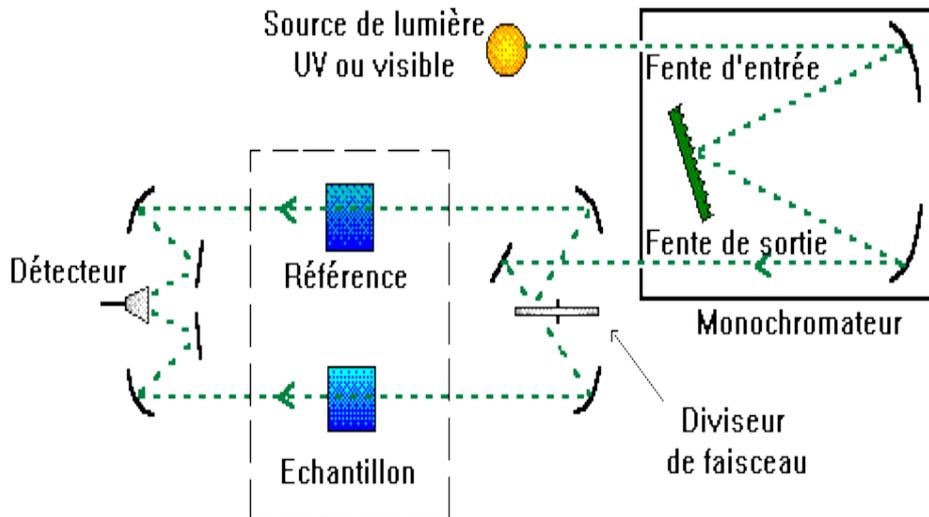
## II.9 Technique d'analyse spectrométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible

### II-9.1 Introduction

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

### II-9.2 Principe

Le spectromètre utilisé dans les domaines ultraviolet ou le visible, comporte une source de rayonnement, un dispositif monochromateur, un récepteur et un appareil de mesure ou d'enregistrement. L'échantillon, habituellement placé entre monochromateur et le récepteur, est donc éclairé en rayonnement monochromatique [60]. Éléments constituant un spectrophotomètre U.V. visible :



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

Un spectrophotomètre comprend 4 parties essentielles :

- **Source lumineuse :**

Il existe deux sources de rayonnement :

- Une lampe à décharge au deutérium utilisé dans le domaine de 190 à 400 nm avec un maximum d'émission à 652 nm.
- Une lampe à filament de tungstène alimenté en basse tension (6 à 12 V) pour la région allant de 350 à 800 nm ;

- **Monochromateur :**

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

- **Cuve :**

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

- **Détecteur :**

- **Photodiode semi-conducteur :**

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

• **Photomultiplicateur :**

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

### II-9.3 Application de la spectrophotométrie

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

### II-9.4 Loi d'absorption de la lumière – loi de Beer Lambert

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

$$A = \log_{10}(I_0/I) = \varepsilon \ell C \quad (\text{II-11})$$

Avec :

- $A$  : absorbance (densité optique) ;
- $\ell$  : l'épaisseur de la substance ;
- $\varepsilon$  : coefficient d'extinction.

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

$$T = (I/I_0), \quad A = \log_{10}(1/T) \quad (\text{II-12})$$

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

## II.10 Le recyclage

### II-10.1 Définition

Le recyclage est un procédé de traitement des déchets et de réintroduction des matériaux qui en sont issus dans le cycle de production d'autres produits équivalents ou différents. Le recyclage permet de réduire les volumes de déchets, et donc leur pollution, et de préserver les ressources naturelles en réutilisant des matières premières déjà extraites. Par exemple, les bouteilles plastiques peuvent être recyclées en textile « polaire » : après tri sélectif et collecte,

la matière plastique est récupérée et utilisée dans la production de ce textile. Avec le PET (polyéthylène téréphtalate) contenu dans 25 bouteilles plastiques, on peut fabriquer un pull en polaire.

## **II-10.2 Le recyclage des matières plastiques**

### **II-10-2.1 Le recyclage mécanique :**

La caractéristique principale du recyclage mécanique est que la chaîne de polymères reste intacte 11. Après le triage et le nettoyage, les déchets plastiques sont fondus et injectés dans un moule ou sont plastifiés dans une extrudeuse. Les produits de grande qualité remplaçant des objets issus de polymères vierges peuvent être obtenus lorsque des déchets plastiques purs sont utilisés. Il est important de faire la distinction entre les produits recyclés ayant les mêmes utilités que les produits d'origine (par ex. : de la bouteille à la bouteille) et ceux qui ont une application différente (par ex. : de la bouteille aux fibres plastiques). Le mélange et/ou l'association de plastique recyclé et de matériaux vierges est parfois indispensable dans le processus de recyclage afin d'obtenir les caractéristiques mécaniques nécessaires. Dans tous les cas, le facteur de substitution est inférieur à 100%. Ce facteur est un indicateur de l'avantage écologique du recyclage comparé à la production de matériaux vierges. Un autre groupe de produits pouvant bénéficier du recyclage mécanique sont les produits qui, conventionnellement, ne sont pas fabriqués à base de plastique comme les écrans, les particules lubrifiantes des huiles,... Dans cette catégorie, le rapport entre les durées de vie et le rapport entre les efficacités d'utilisation sont des paramètres importants qui doivent être pris en compte lors du choix de l'application. D'autre part, les plastiques recyclés peuvent être utilisés à des fins nouvelles comme la neige artificielle. Cependant ce débouché est assez réduit.

### **II-10-2.2 Le recyclage chimique (Back to feedstock recycling – BTF)**

Le recyclage chimique est aussi appelé recyclage des matières premières. Cette technique utilise les déchets plastiques comme agent réducteur dans les hauts-fourneaux ou pour la production de méthanol par gazéification. Il existe encore d'autres techniques telles que la pyrolyse et l'hydrogénation résultant en syncrude. Ce sont des technologies "Back to Monomer - BTM" comme la glycolyse du PET. La pyrolyse et l'hydrogénation ont été testées à grande échelle mais pas exploitées pour des raisons économiques. L'utilisation des déchets dans les hauts-fourneaux est à l'heure actuelle la seule application de recyclage chimique utilisée à grande échelle. (Principalement en Allemagne).

### **II-10-2.3 La récupération d'énergie ou valorisation énergétique**

L'énergie des déchets plastiques peut être récupérée grâce à l'incinération des déchets ménagers (contenant les plastiques) et à plus petite échelle, dans l'industrie du ciment. A l'échelle européenne, 21% des déchets plastiques collectés sont incinérés avec récupération d'énergie. L'énergie récupérée est utilisée pour créer de la vapeur ou de l'électricité. La récupération est cependant limitée à 10% du potentiel énergétique des déchets.

### **II-10.3 Les complexes du recyclage du plastique**

#### **II-10-3.1 Obstacles au recyclage**

Le recyclage du plastique est bénéfique sous plusieurs rapports : il contribue à la conservation des ressources naturelles d'énergie et de minerais, réduit les flux de matières à base de pétrole et réduit la pollution du sol, de l'air et de l'eau. Une des sources de réduction des GES (Gaz à Effet de Serre) est la diminution à la source des déchets. Les déchets plastiques mis en décharge sont chimiquement inertes et ne produisent des GES qu'indirectement par le transport et les manipulations sur site. D'un autre côté, la valeur intrinsèque des déchets plastiques utilisés pour remplacer la résine vierge ou transformée en énergie thermique ou électrique, est complètement perdue en décharge. La réduction des émissions de GES correspondant au recyclage des matières plastiques est dérivée de l'économie de matière première : économie du pétrole pour la fabrication des résines, économie d'énergie à travers toutes les phases de production. Afin de maximiser ce gain, il est indispensable de minimiser les impacts environnementaux de la collecte, du tri, du transport et de la transformation qui sont nécessaires avant la réutilisation de la matière. La diminution à la source n'éliminera pas la totalité du plastique dans les déchets ménagers : en fin de vie, il restera toujours un résidu. Prenons par exemple le secteur de l'emballage où une fraction des déchets plastiques, principalement les bouteilles PET et flacon HDPE ainsi qu'une plus petite quantité de film plastique LDPE, est recyclée de manière courante. Ces produits en fin de vie doivent être acheminés vers les sites de traitement. Pour ce faire, des collectes sont organisées. Le succès de ces collectes est conditionné par la participation des consommateurs en fournissant leurs déchets. D'autre part, les produits visés sont parfois sales et souvent mélangés à d'autres, ce qui réduit la qualité des tris. On pourrait bien évidemment envisager des techniques de nettoyage ou des techniques de tri et de collectes plus performantes mais l'impact sur l'environnement et le coût de l'opération risque de rendre la démarche inintéressante. A l'instar du facteur humain (refus de participer aux collectes de recyclage ou erreur de manipulation dans les centres de tri manuels,...), la technique, l'aspect économique ainsi que la volonté des pouvoirs publics et des industriels jouent un rôle important lorsqu'on

veut atteindre un taux de recyclage déterminé. D'autre part, la valeur de revente des matières recyclées est basée sur le poids. Par contre, les coûts de collecte et de tri sont déterminés par le nombre d'unités traitées. Il est en effet plus coûteux de traiter 18.000 bouteilles PET de 2 litres qui font une tonne de PET que de traiter 1.300 bouteilles en verre de 750ml qui font également une tonne. La faible densité du gisement plastique est donc également un obstacle au développement du recyclage par rapport à d'autres matériaux présents dans les déchets. Nous étudierons ce phénomène dans les chapitres consacrés à la valorisation des véhicules hors d'usage et les appareils électriques et électronique. Si l'on veut augmenter le taux de recyclage, un accroissement du volume de déchets à traiter en serait la conséquence, ce qui poserait un problème aux systèmes de collecte et de tri qui ont des capacités limitées.

### **II-10-3.2 L'équilibre environnement - économie**

Si le recyclage présente une solution durable à long terme, l'équilibre entre environnement et économie doit cependant être respecté. Mis à part certaines circonstances extraordinaires, les prix des plastiques recyclés sont plus bas que les prix des résines vierges. Les prix des résines recyclées sont dictés par les charges des différentes étapes inhérentes aux procédés de recyclage et ne fluctuent donc pas beaucoup. Les résines vierges sont considérées comme des biens commerciaux et sont échangées (trading) en vertu des lois du marché mondial. Cette différence est fondamentale car nul n'est sans ignorer que l'existence d'un marché des matières premières secondaires permettrait une évolution technologique croissante ayant pour objectif la réduction des coûts de production et l'augmentation de la qualité des matériaux. C'est le principe fondamental d'un marché d'échange de biens déterminé par la demande et l'offre et la concurrence entre les fournisseurs de résines recyclées. Ces derniers subissant les premiers la pression des marchés, seraient vite amenés à fournir un effort de promotion et de développement de nouvelles techniques de recyclage visant la qualité et la rapidité de production, tout en minimisant leurs coûts. A leur tour, les producteurs de résines recyclées exerceraient une pression répercutée sur chacun des acteurs de la chaîne du recyclage. Le développement technologique permettra peut-être un jour aux matières premières secondaires de concurrencer les matières premières vierges. [103]

### **II-10.4 Symboles des emballages plastiques recyclés**

En 1988, la Society of Plastics Industry a créé le Resin Identification Code: il s'agit de pictogrammes apposés sur les emballages en plastique qui permettent d'identifier la nature de la matière constituant le produit. Ils n'indiquent en revanche pas d'information sur les possibilités de recyclage de la matière. Il s'agit d'un label mondial, privé, individuel, et non contrôlé : le marquage d'identification est appliqué de façon volontaire, c'est-à-dire que

---

celui-ci n'est pas obligatoire ; il peut être utilisé librement et il n'y a aucun contrôle sur son utilisation. La figure (II-7) ci-dessous présente les symboles utilisés, et les matériaux correspondants [104].

Nomenclature et champ d'application des plastiques	
	Polyéthylène téréphtalate (PETE) : Souvent utilisé pour les bouteilles de boisson gazeuse, d'huile de cuisine, etc. En film, il est surtout utilisé pour ses propriétés de scellage à n'importe quel autre matériau d'emballage, et comme film moulant. C'est actuellement le plastique le plus recyclé. Pour les micro-ondes et les fours, l'industrie utilise le PET qui résiste à des températures plus élevées.
	Polyéthylène haute densité : Souvent utilisé pour les bouteilles de détergent, jus de fruits, contenants pour congélation, chaudières, barils et bouchons. Il représente 50 % du marché des bouteilles en plastique. En film, il est souvent utilisé pour des doublures pour baril et boîtes en industrie alimentaire. Coût bas et bonne barrière à l'oxygène.
	Polychlorure de vinyle (PVC) : C'est le 2e plastique le plus utilisé dans le monde (20 % de l'ensemble des plastiques) après les polyéthylènes (32 %). Utilisé pour des bouteilles et pots de miel, confiture et mayonnaise avec une excellente transparence. En film, il est utilisé aussi pour les manchons thermorétractables et sceaux de sécurité. N. B. : Peut susciter la controverse à cause de sa teneur en chlore.
	Polyéthylène basse densité : Généralement utilisé pour certains sacs ou emballages plastiques (bouteilles comprimables, bouchons ou capsules). En film, il est utilisé pour stabiliser les caisses ou palettes (étirable, ou thermorétractable). Coût bas et barrière moyenne à l'oxygène.
	Polypropylène (PP) : Utilisé pour certaines tasses pour enfants, gourdes souples réutilisables pour sportifs, récipients alimentaires réutilisables, pots de yogourt, de lait et de margarine. Il est surtout le plus utilisé pour le remplissage à chaud et les couvercles. Coût bas et barrière à l'humidité.
	Polystyrène (PS) : Utilisé principalement pour les gobelets et contenants thermoformés ou par injection. En alimentaire, surtout présent dans les barquettes et contenants en styromousse pour les produits frais et emballage de protection. Le PS expansé est surtout utilisé comme support pour rouleau d'étiquettes. Ne jamais chauffer les aliments dans des récipients en polystyrène (peut représenter des risques pour la santé).
	Autres plastiques, comme le Polycarbonate : Utilisé pour les biberons et certaines tasses pour bébé en polycarbonate translucide et rigide, tout comme les bonbonnes d'eau de 20 litres et certaines de 3,5 litres.

*Fig. II-7 : les polymères recyclés et leur symbole*

## Chapitre III : ÉTUDE EXPERIMENTALE

Le but de cette partie est d'étudier la diffusion de l'irganox 1076 dans les nanocomposites à base de PEHD. Tout d'abord des matériaux PEHD/cloisite 15A et PEHD/cloisite 15A stabilisés avec 1% d'irganox 1076 ont été préparés par extrusion puis caractérisés par UV.

Ensuite, la diffusion de stabilisant incorporé est étudiée dans de différentes conditions de températures et de temps suivant la méthode de Roe. 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 diffusion exacte et de comparer ensuite nos résultats avec les modèles semi-empiriques existants. Pour atteindre cet objectif, nous procéderons comme suit : nous présenterons au début les matières premières utilisées (PEHD, l'irganox 1076 et la cloisite). Les résultats obtenus seront ensuite utilisés dans le calcul des vitesses de diffusion et enfin ses dernières seront comparés aux modèles worst case (Piringer), Déterministe (Limm) et le modèle stochastique (Helmroth). Pour des raisons d'étalonnage, nous avons aussi préparé des échantillons PEHD/cloisite 15A stabilisés avec 0,25%, 0,5% et 0,75% d'irganox 1076.

### III.1. Présentation des Matériaux utilisés :

#### III.1.1. Le polyéthylène haute densité (PEHD)

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

- **Sa densité** :  $952 \text{ kg/m}^3$  ;
- **Son indice de fluidité** : 9 g/10 mn.

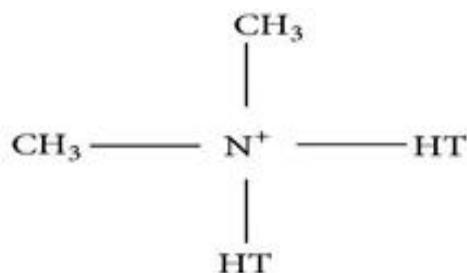
#### III.1.2 La Cloisite 15A

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

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

**Tableau III-1 : Caractéristiques de la Cloisite 15A**

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



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

**Anion : Chlore**

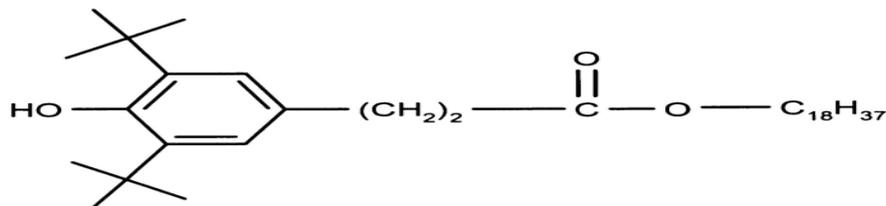
\*2M2HT : diméthyle, dihydrogéné tallow, ammonium quaternaire.

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

### III.1.3. L'irganox 1076

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

Il est très efficace, non décolorant stabilisateur pour des substrats organiques tels que des matières plastiques, des fibres synthétiques, des élastomères, des adhésifs, des cires, des huiles et graisses. Il protège ces substrats contre la dégradation thermo-oxydante. 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. III-2** : Structure chimique de l'irganox 1076

- **Formule empirique** :  $\text{C}_{35}\text{H}_{62}\text{O}_3$  ;

- **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/cm<sup>3</sup> (25 °C) ;
- *Densité relative*: 1,012 (Ligne directrice 109 de l'OCDE) ;
- *Solubilité dans l'eau*: pratiquement insoluble ;
- *Coefficient de partage n-octanol/eau (log K<sub>ow</sub>)*: > 6 (20 - 25 °C) ;
- *Auto-inflammabilité*: non auto-inflammable ;
- *Décomposition thermique*: > 350 °C ;
- **Etude toxicologiques (Toxicité aiguë)**
- *DL<sub>50</sub> rat (par voie orale)* : > 5.000 mg/kg ;
- *CL<sub>50</sub> rat (par inhalation)*: > 1.800 mg/m<sup>3</sup> 4 h (Ligne directrice 403 de l'OCDE) ;
- *DL<sub>50</sub> 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**  
CL<sub>50</sub> (96 h) > 100 mg/l, Poissons
- **Invertébrés aquatiques:**

CE<sub>50</sub> > 100 mg/l, Daphnia magna

- **Plantes aquatique(s):**

CE<sub>50</sub> (72 h) > 30 mg/l, Scenedesmus sp

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

CE<sub>50</sub> (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.2. Procédures expérimentales :

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

#### III.2.1. Préparation des formulations :

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

Les formulations préparées sont :

- *Le PEHD vierge (R000) ;*
- *Le PEHD vierge stabilisé (R001) ;*
- *Le PEHD recyclé (R100) ;*
- *Le PEHD recyclé stabilisé (R101) ;*
- *Le nanocomposite du PEHD (R030) ;*
- *Le nanocomposite du PEHD stabilisé (R031).*

La composition des différentes formulations est présentée dans le tableau III-2 ci-dessous

**Tableau III-2 : composition des différentes formulations préparées**

<b>Formulation</b>	<b>PEHD vierge (%)</b>	<b>PEHD recyclé (%)</b>	<b>C15A (%)</b>	<b>Irganox 76 (%)</b>
<b>R000</b>	100	-	-	-
<b>R001</b>	99	-	-	1
<b>R100</b>	-	100	-	-
<b>R101</b>	-	99	-	1
<b>R030</b>	97	-	3	-
<b>R031</b>	96	-	3	1

### III.2.2. Préparation des films :

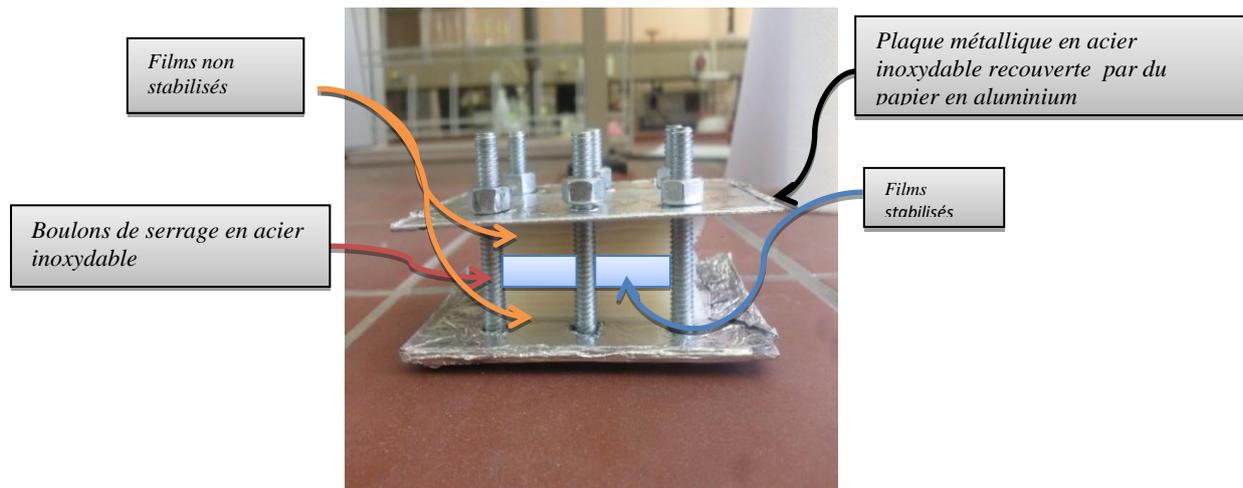
Les films utilisés dans notre étude sont d'une épaisseur de 130 $\mu$ m. Ils sont préparés dans une presse à plateaux chauffants, en portant le matériau broyé entre deux plaques métalliques de dimension de 30x30 cm<sup>2</sup> muni de feuilles de téflon à 200°C pendant 2mn sous une pression de 50 bars.

### III.2.3. Protocoles opératoires de l'étude de la diffusion du stabilisant irganox 1076

La diffusion de l'Irganox 76 est réalisée dans les trois types de matériaux préalablement préparés. Il s'agit du PEHD vierge, de PEHD recyclé du nanocomposite à base de PEHD.

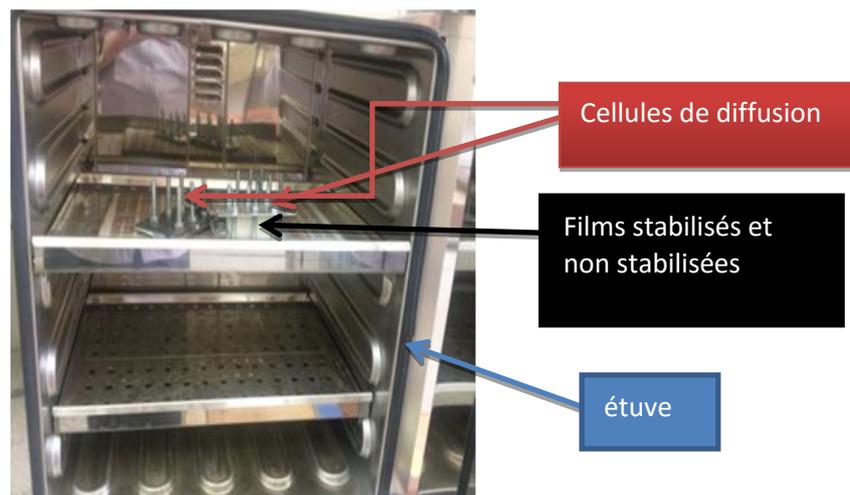
Pour cela, les films stabilisés et non stabilisés pour chacun des trois types de matériaux sont découpés en morceaux de 3cm x 1,5cm. La vraie épaisseur est ensuite mesurée pour chacun des morceaux à l'aide d'un micromètre (précision de  $\pm 1\mu$ m). On choisit ensuite, pour chaque expérience de diffusion, 11 films stabilisés et 14 films non stabilisés. On insert les films stabilisés au milieu des films non stabilisés (en sandwich), puis on dépose les films ainsi arrangés délicatement dans la cellule (Figure III-3) conformément au mode opératoire décrit dans [104]. Cette dernière est ensuite introduite, après serrage des boulons, dans l'étuve à la température désirée (Figure III-4). Après écoulement du temps expérimental sélectionné, la cellule est extraite de l'étuve. Les films de chaque cellule sont ensuite analysés individuellement par UV. Les températures expérimentales choisies sont : 80°C, 90°C, et 100°C.

Chaque films de chaque cellule est analysé seul par un spectromètre UV (Figure III-5) doté d'un logiciel de traitement (Thermo Insight 2) caractérisé par des conditions opératoires suivantes : mode d'analyse (Absorbance) ; vitesse de balayage (1200 nm/min) ; résolution (1nm) ; et étendue (200 nm-400 nm).



*Fig. III-3 : La cellule de diffusion*

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



*Fig. III-4 : L'étuve de diffusion*

### III.3 Résultats et discussions

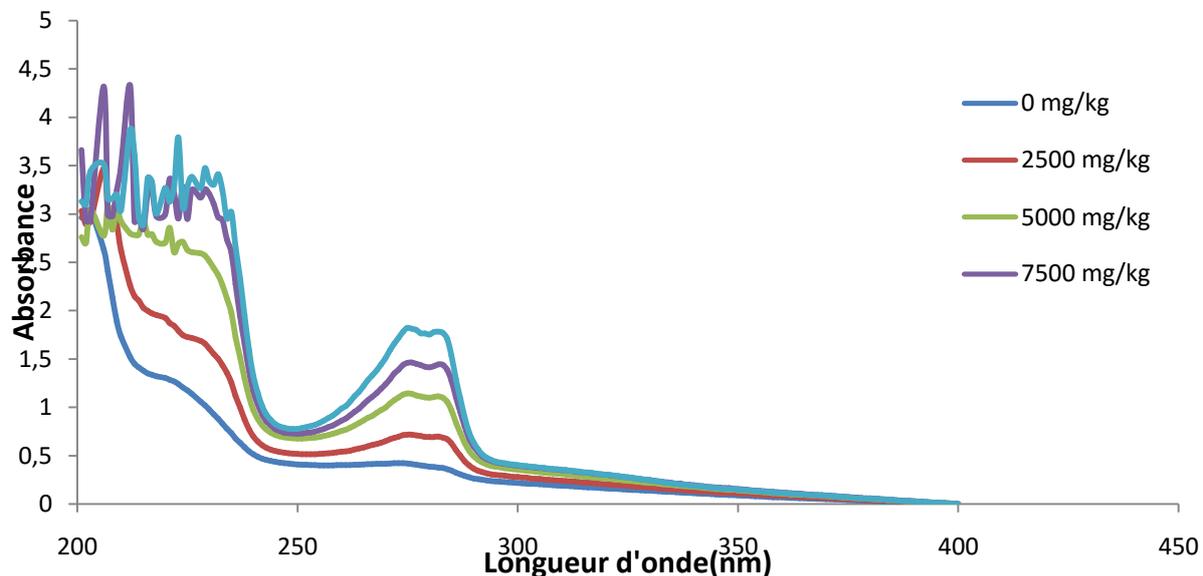
#### III.3.1 Courbes d'étalonnage :

Le suivi quantitatif de la concentration de L'irganox 1076 dans les films est rendu possible grâce au suivi de l'absorbance de la bande spécifique de ce stabilisant située à 282 nm (Fig.III-5), Comme le montre la Figure. III-6, ces absorbances évoluent linéairement en fonction de la concentration du stabilisant dans le film dans l'intervalle de concentration variant de 0% à 1% massique (de 0 mg/kg à 10000 mg/kg).

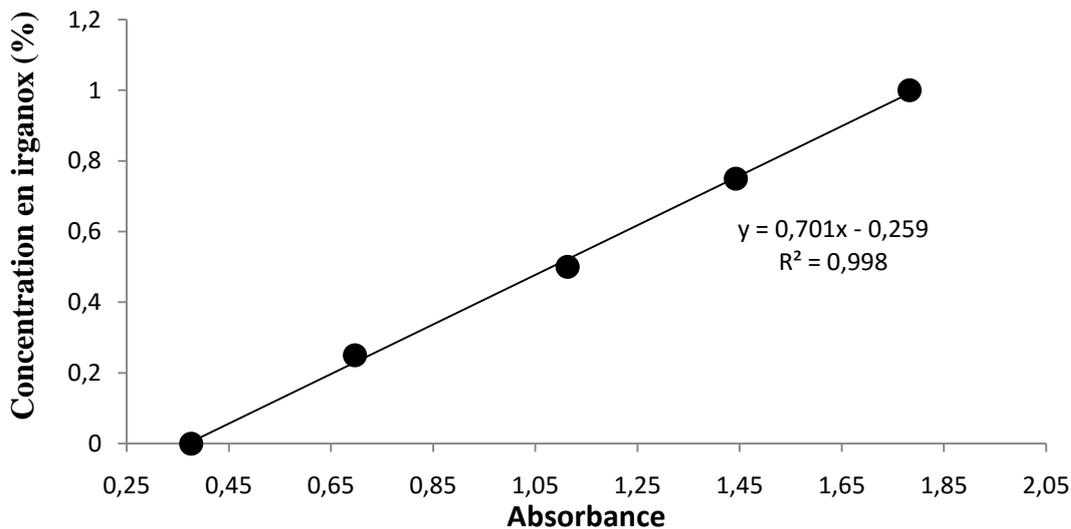
Le résultat final obtenu est alors :

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

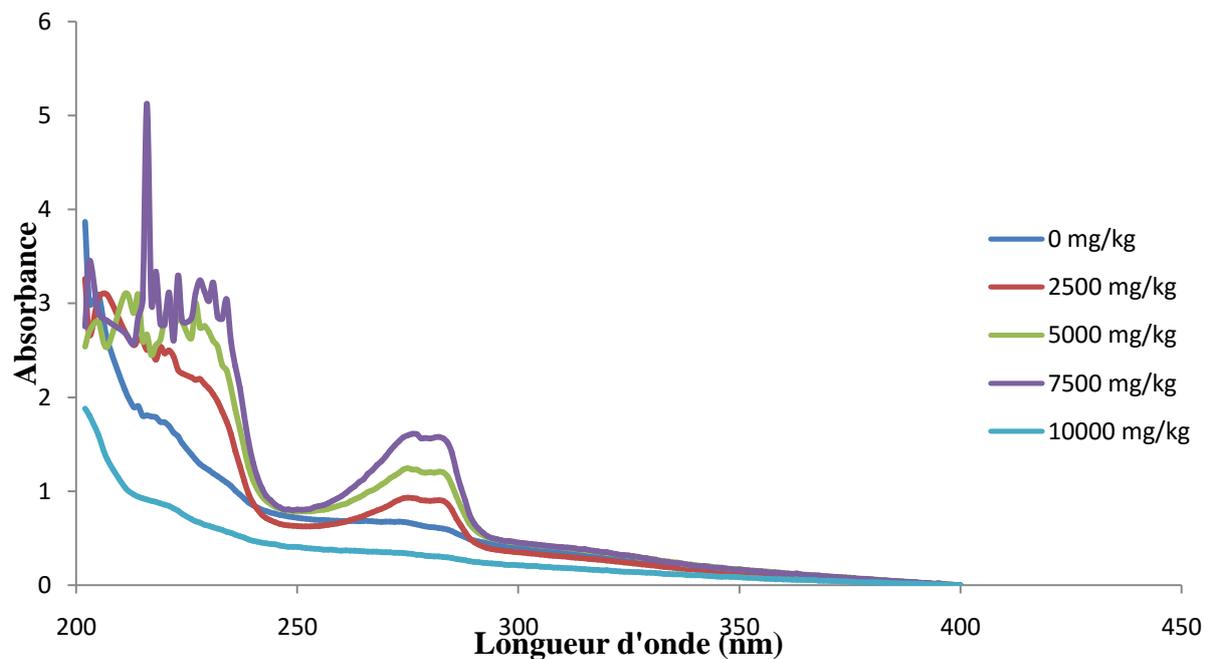
Les résultats obtenus sont exposés ci-dessous :



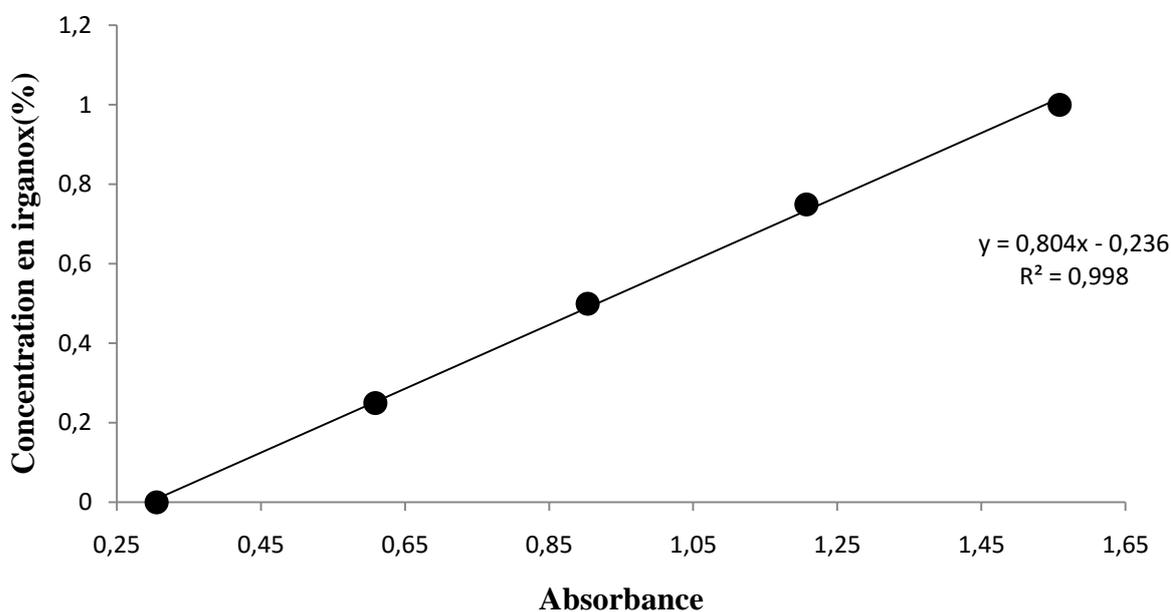
**Fig. III-5 :** Evolution de la bande des spécifique de l'irganox 1076 localisé à 282 nm, dans les films PEHD stabilisées de 0 mg/kg à 10000mg/kg, analysé par UV.



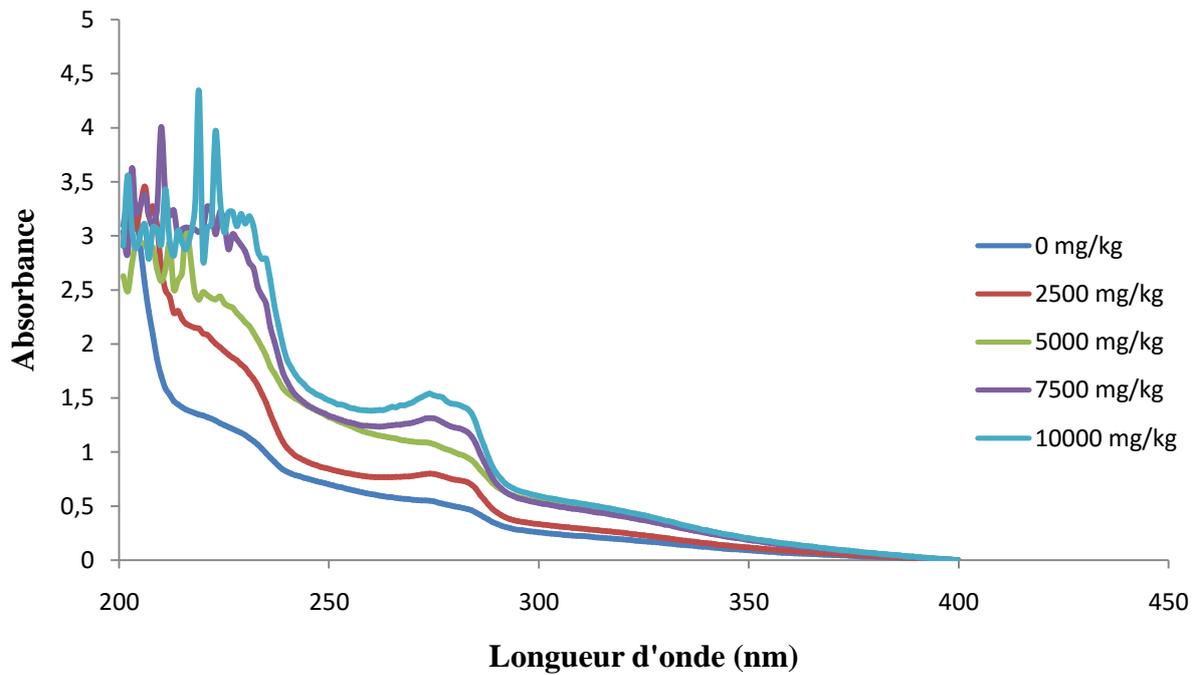
**Fig. III-6 :** Courbe d'étalonnage de l'irganox 1076 dans le PEHD pour des concentrations allant de 0% à 1% massique obtenue par UV.



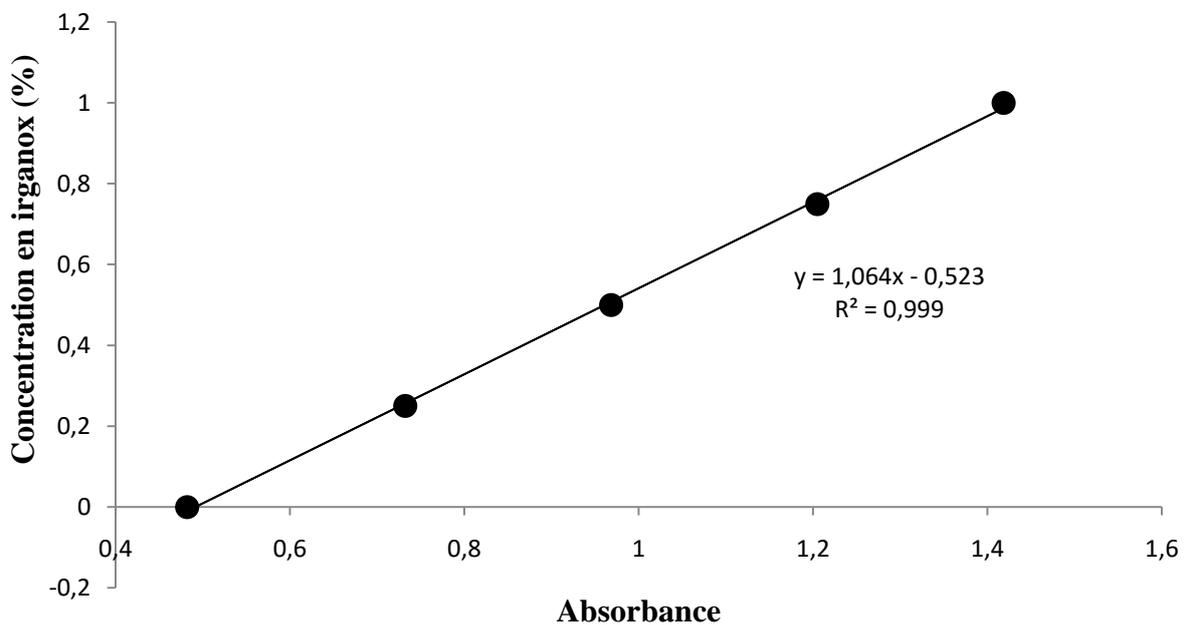
**Fig. III-7 :** Evolution de la bande des spécifique de l'irganox 1076 localisé à 282 nm, dans les films PEHDr stabilisées de 0 mg/kg à 10000mg/kg, analysé par UV.



**Fig. III-8 :** Courbe d'étalonnage de l'irganox 1076 dans le PEHDr pour des concentrations allant de 0% à 1% massique obtenue par UV.



**Fig. III-9 :** Evolution de la bande des spécifique de l'irganox 1076, localisé à 282nm dans les films PEHD/C15A à 3%, stabilisées de 0 mg/kg à 10000mg/kg, analysé par UV.



**Fig. III-10 :** Courbe d'étalonnage de l'irganox 1076 dans le PEHD/C15A à 3%, pour des concentrations allant de 0% à 1% massique obtenue par UV.

### III.4 Etude de la diffusion

Pour réaliser les expériences de diffusion, nous avons varié trois paramètres qui sont : la température (80°C, 90°C et 100°C), le temps (3 jours, 6 jours et 9 jours), le taux de la nano-charge (0% et 3%).

Les résultats expérimentaux qu'on a obtenus seront énoncés de manière à mettre en évidence l'effet de la température, du temps, du taux de la nano-charge sur l'évolution de diffusion de notre additif. Pour cela, on fixe un paramètre et on fait varier les deux autres restants.

#### III.4.1. Effet de la température

Pour commencer, nous avons suivi l'effet de la température sur le processus de diffusion dans les systèmes PEHD<sub>non\_stabilisé</sub>(R000)/PEHD<sub>stabilisé</sub>(R001) et PEHD<sub>r\_non\_stabilisé</sub>(R100)/PEHD<sub>r\_stabilisé</sub>(R101) durant 9 jours à différentes températures (80°C, 90°C et 100°C). Les résultats du suivi quantitatif de la concentration de notre stabilisant pour les différentes températures sont affichés dans les figures (III-11 et III-12).

Les figures (III-11 et III-12) montrent clairement l'effet de la température sur le processus de diffusion dans les deux types de systèmes (matériaux recyclé et non recyclé), où la température agit comme un accélérateur de diffusion.

A cet effet, si on prend exemple pour PEHD<sub>r</sub> à 80°C, l'irganox 1076 n'a atteint que le 3<sup>ème</sup> film initialement non stabilisé se situant à une distance de 0,112 cm du centre de la cellule. Cependant, à 90°C et à 100°C la diffusion a atteint respectivement le 4<sup>ème</sup> et 5<sup>ème</sup> film initialement non stabilisé se situant à 0,126 cm et 0,14 cm du centre de la cellule respectivement.

Si on compare nos résultats, on remarque qu'ils sont au même ordre de grandeur que ceux trouvés par Yalaoui&Melahi[105] qui sont en accord avec la théorie de volume libre qui attribue cette accélération à l'agitation thermique qui, en augmentant avec la température, augmente la mobilité des chaînes macromoléculaires et engendre un accroissement du volume libre entre les chaînes du polymère facilitant ainsi la diffusion de l'irganox 1076 dans la matrice polymérique. L'ampleur de la diffusion est de fait plus importante à 100°C qu'à 90°C et 80°C comme nous le constatons dans les figures [III-12].

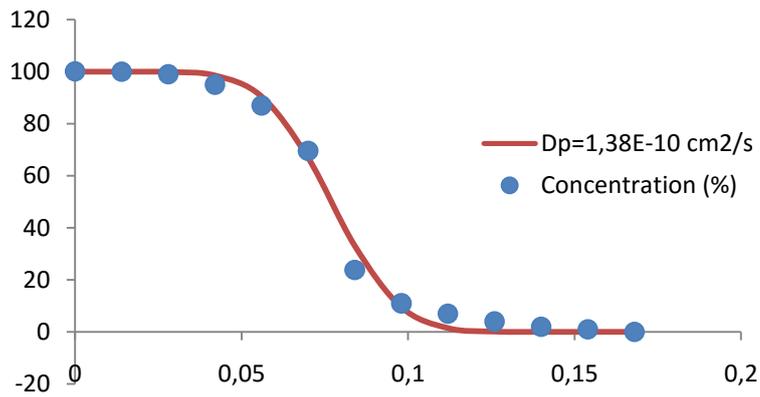
La recherche des valeurs des coefficients de diffusion expérimentaux a nécessité l'application du modèle diffusionnel, exprimé par l'équation (III-1) et cela par l'exploitation d'un programme informatique en langage FORTRAN 90 réalisé par Dr KERKOUR A/Hakim [106]. Le programme réalisé permet de déterminer la valeur expérimentale du coefficient de diffusion à partir des concentrations expérimentales suivant la méthode de régression

non-linéaire. En faisant varier le coefficient de diffusion d'un minimum à un maximum, le coefficient de diffusion optimal correspondra à celui minimisant  $\chi^2$  calculé à partir de l'équation (III-1).

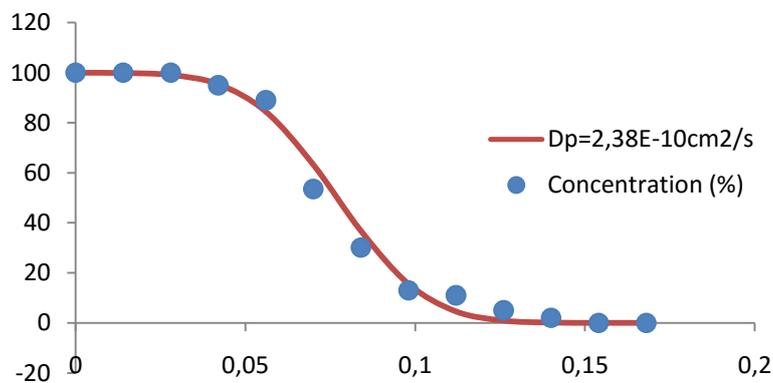
$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{\infty} (C_{\text{mesurée}} - C_{\text{calculée}})^2 \quad (\text{III-1})$$

Où :

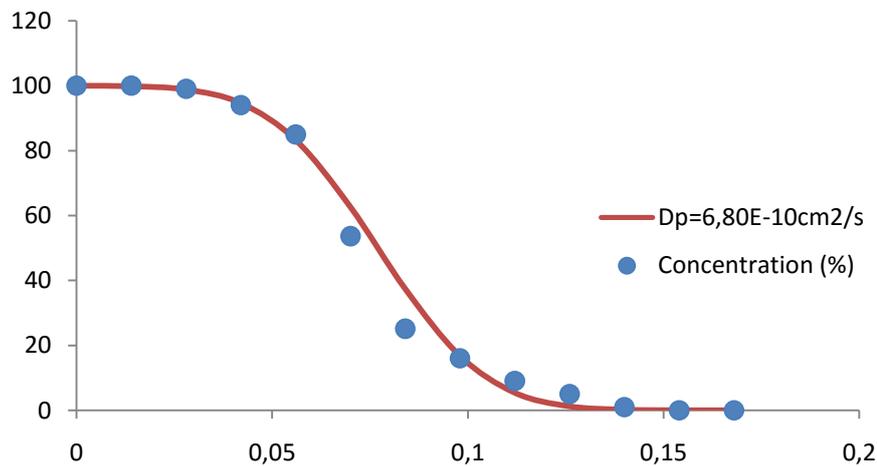
*C<sub>mesurée</sub> et C<sub>calculée</sub> sont respectivement les concentrations en stabilisant expérimentales et les concentrations en stabilisant calculées à partir de l'équation (II-).*



(a) : profil sur la moitié de la pièce à  $T= 80^{\circ}\text{C}$ , PEHD,  $t= 9$  jours



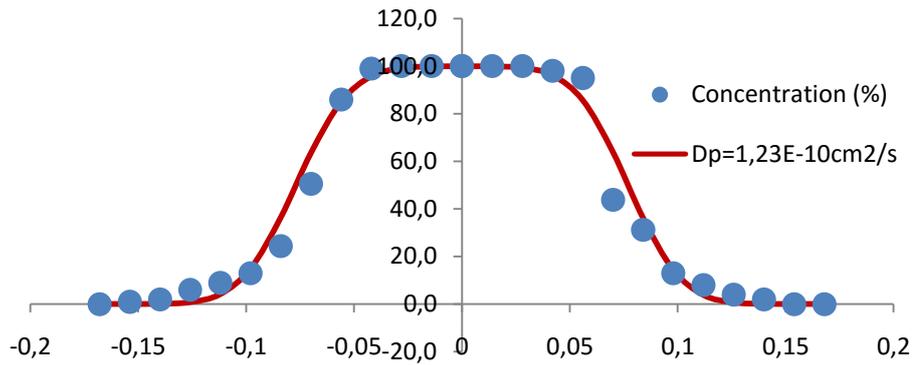
(b) : profil sur la moitié de la pièce à  $T= 90^{\circ}\text{C}$ , PEHD,  $t= 9$  jours



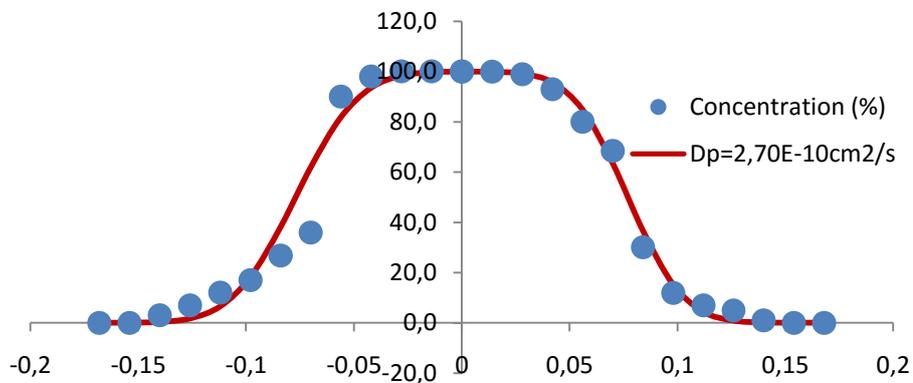
(c) : profil sur la moitié de la pièce à  $T= 100^{\circ}\text{C}$ , PEHD,  $t= 9$  jours

**Fig. III-11** : Quantification et modélisation de la diffusion de l'irganox 1076 dans le système PEHD<sub>non\_stabilisé</sub>(R000)/PEHD<sub>stabilisé</sub>(R001) pour un temps de 9 jours à différentes températures expérimentales dans le PEHD; (a)  $T= 80^{\circ}\text{C}$ , (b)  $T= 90^{\circ}\text{C}$ , (c)  $T= 100^{\circ}\text{C}$

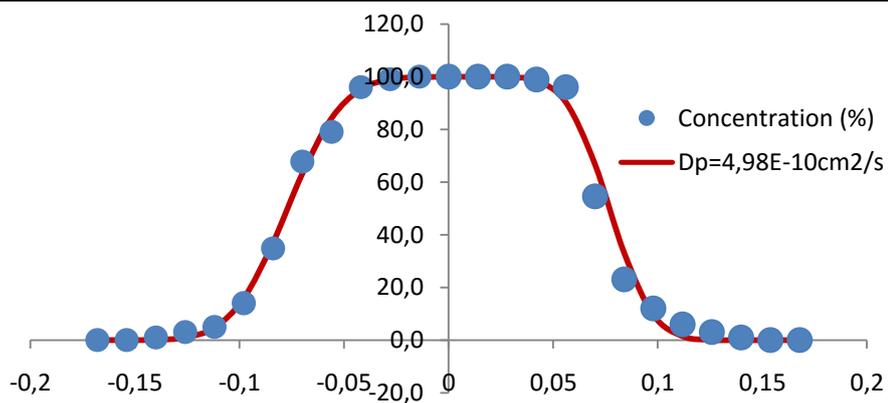
- Pour PEHDr<sub>non\_stabilisé</sub>(R100)/PEHDr<sub>stabilisé</sub>(R101) :



(a) : profil sur la totalité de la pièce  $T = 80^\circ\text{C}$ , PEHDr,  $t = 9$  jours



(b) : profil sur la totalité de la pièce  $T = 90^\circ\text{C}$ , PEHDr,  $t = 9$  jours



(c) : profil sur la totalité de la pièce  $T = 100^\circ\text{C}$ , PEHDr,  $t = 9$  jours

**Fig. III-12:** Quantification et modélisation de la diffusion de l'irganox 1076 dans le système PEHDr<sub>non\_stabilisé</sub>(R100)/PEHDr<sub>stabilisé</sub>(R101) pour un temps de 9 jours à différentes températures expérimentales dans le PEHDr; (a)  $T = 80^\circ\text{C}$ , (b)  $T = 90^\circ\text{C}$ , (c)  $T = 100^\circ\text{C}$

### III.4.2. Modélisation de la diffusion aux différentes conditions expérimentales

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

En premier lieu, à 80°C la comparaison du profil diffusionnel calculé pour les différents temps avec les résultats expérimentaux montrent (fig III-11 (a) et fig III-12(a)) que la cinétique est réellement diffusionnelle avec une valeur du coefficient pratique se situant à  $1,24 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$  pour *PEHD* et à  $1,57 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$  pour *PEHDr*.

Par ailleurs, à 90°C la superposition du profil diffusionnel calculé à différents temps avec les résultats expérimentaux nous montre aussi (fig III-11 (b) et fig III 12 (b)) que son allure est belle et bien diffusionnelle avec une valeur de vitesse de diffusion pratique se situant à  $2,36 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$  pour le *PEHD* et  $2,86 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$  pour le *PEHDr* (Tableau III-3). Nos résultats obtenus confirment les constatations citées ci-dessus ; à savoir que la vitesse de diffusion augmente avec la température passant de  $1,24 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$  à 80°C pour atteindre  $2,36 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$  à 90°C pour *PEHD* et de même pour le *PEHDr* de  $1,57 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$  pour atteindre  $2,86 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Elle a ainsi augmenté respectivement de 90% et 82% dans le *PEHD* et le *PEHDr*.

Enfin, à 100°C le profil diffusionnel calculé pour les différents temps expérimentaux est dans une large mesure accolé aux résultats expérimentaux (fig III-11 (c) et fig III-12 (c)). La diffusion de notre stabilisant est donc diffusionnelle à cette haute température avec une valeur du coefficient de diffusion de  $7,04 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$  pour *PEHD* et  $7,21 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$  pour *PEHDr*. Ces valeurs de la vitesse de diffusion sont plus grandes que celles déterminées à 80°C et à 90°C confirmant ainsi que l'agitation thermique favorise la diffusion. Elle a ainsi augmenté respectivement de 298% et 252% dans le *PEHD* et le *PEHDr* par rapport à 90°C.

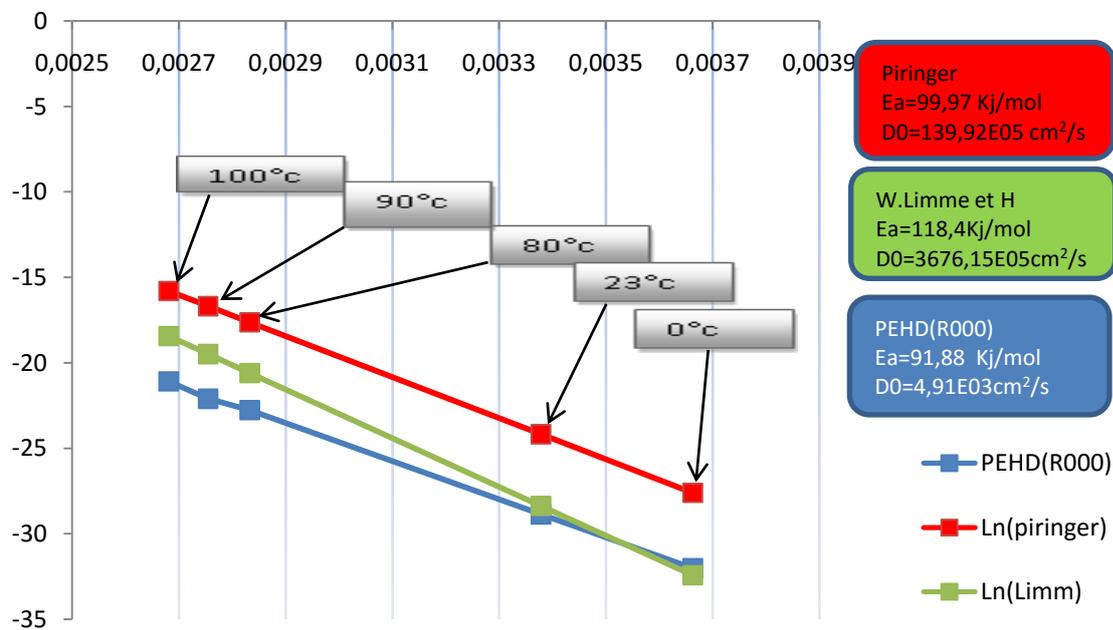
A partir de nos résultats expérimentaux, nous pouvons, en exploitant l'équation type Arrhenius exprimée dans l'équation (III-2), déterminer la valeur du coefficient diffusion à d'autres températures.

$$\ln D_p = \ln D_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{III-2})$$

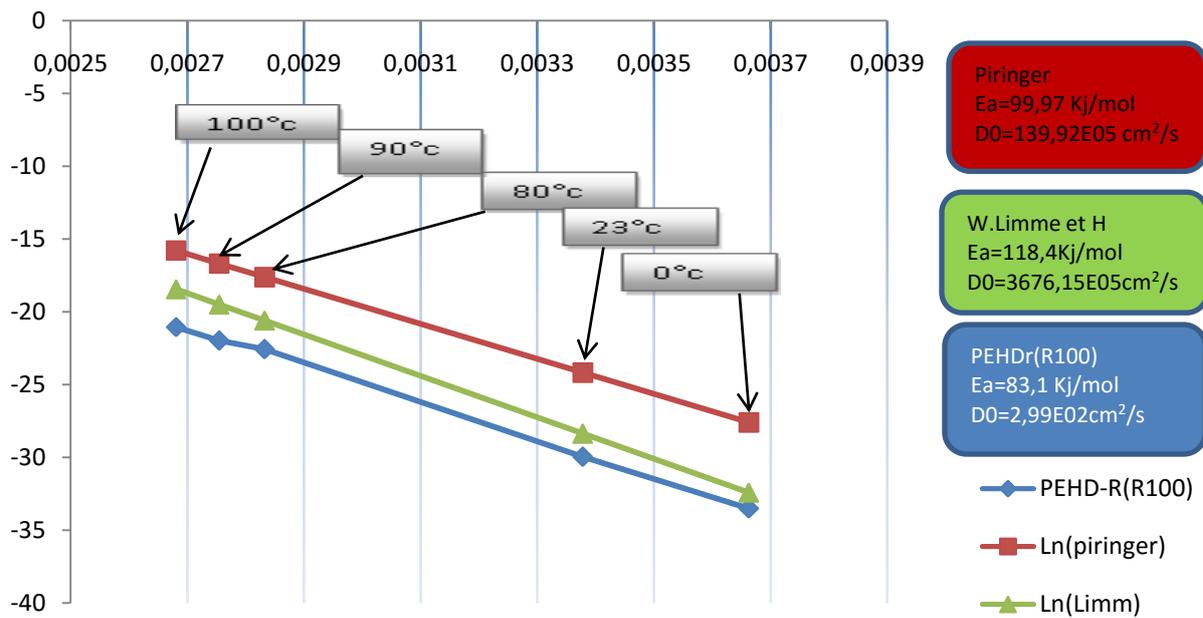
Après l'extrapolation des résultats à 23°C et à 0°C qui permet d'obtenir des valeurs de coefficients de diffusion plus basses pour cet antioxydant. Ces coefficients sont égales à  $2,93 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$  et  $1,26 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$  respectivement pour *PEHD* et  $6,31 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$  et  $3,66 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$  respectivement pour *PEHDr*.

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

Température (°C)	Coefficient de diffusion (cm <sup>2</sup> /s) pratique PEHD	Coefficient de diffusion (cm <sup>2</sup> /s) pratique PEHDr	Coefficient de diffusion (cm <sup>2</sup> /s) pratique Nano	Coefficient de diffusion à MM=530 g/mol (piringer)	Coefficient de diffusion à MM= 530g/mol (Limm et Hollifield)	Coefficient de diffusion à MM= 530 g/mol(Helmroth)
100	(7,04±2,59)E-10	(7,21±1,93)E-10	(4,19±1,65)E-10	1,39E-07	9,89E-09	/
90	(2,36±0,49)E-10	(2,86±0,14)E-10	(2,43±0,24)E-10	5,71E-08	3,45E-09	/
80	(1,24 ±0,19)E-10	(1,57±0,13)E-10	(0, 83±0,1)E-10	2,23E-08	1,14E-09	/
23	2,93E-13 (extrapolé)	6,31E-13 (extrapolé)	9,73E-14	3,18E-11	4,82E-13	6,96E-12
0	1,26E-14 (extrapolé)	3,66E-14 (extrapolé)	2,82E-15	1,04E-12	8,40E-15	/



**Fig. III-13 (a) :** Comparaison du modèle type-Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution du coefficient de diffusion de l'irganox 1076 dans le PEHD (R000-R001), aux modèles semi-empiriques de Piringer et de Limm



**Fig. III-13 (b)** : Comparaison du modèle type-Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution du coefficient de diffusion de l'irganox 1076 dans le PEHDr (R100-R101), aux modèles semi-empiriques de Piringer et de Limm.

Si on compare nos résultats expérimentaux avec les modèles semi-empiriques, on remarque d'une manière générale que les résultats sont plus au moins proches.

Pour qu'un modèle semi-empirique soit validé avec la réglementation internationale de la sécurité des aliments en contact avec les emballages plastiques, il faut qu'en premier lieu que ses valeurs soient absolument proches des valeurs expérimentales et en second lieu, il faut que la vitesse de diffusion du modèles soit plus grande que celle obtenue expérimentalement. On dit alors que le modèle surestime la diffusion.

D'après ces deux conditions, nous constatons pour les trois températures expérimentales que le modèle de Piringer surestime la diffusion et on remarque cependant qu'il y a un écart relativement grand entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées dans le PEHD et le PEHDr (Figure III-13(a et b)). En effet, à titre d'exemple, La valeur de  $D_p$  calculée par le modèle de Piringer est de  $1,39E-07$  cm<sup>2</sup>/s contre  $7,04E-10$  cm<sup>2</sup>/s réellement à 100°C Tableau (III-3). La vitesse calculée par le modèle worst-case est 197 fois plus rapide que celle obtenue expérimentalement.

Pour le modèle de Limm dans le PEHDr, tout en surestimant la diffusion, celui-ci nous permet en plus d'aboutir à des coefficients de diffusion proches de ceux obtenus expérimentalement, comme le montre la (figure III-13(b)). Dans le PEHD, ce modèle sous-estime la diffusion à basses températures (figure III-13(a)). Il ne peut donc être utilisé à des températures inférieures à 10°C.

Enfin, le modèle isotherme de Helmroth surestime la diffusion. Il nous permet d'atteindre cependant des vitesses de diffusion au-moins 10 fois plus rapide à 23°C Tableau (III-3) que celles obtenues expérimentalement. Elle est dans le PEHDr par exemple égale à  $6,31E-13 \text{ cm}^2/\text{s}$  expérimentalement contre  $6,96E-12 \text{ cm}^2/\text{s}$  pour le modèle de Helmroth.

A la lumière de ces résultats, le modèle de Limm semble être le mieux adapté au calcul de la vitesse de diffusion de l'Irganox 1076 dans le PEHDr et aussi dans le PEHD pour des températures supérieures à 10°C.

Afin de connaître les raisons de ces observations, nous avons déterminé les paramètres cinétiques des modèles semi-empiriques de Piringer et de Limm et nous les avons comparés à ceux obtenus expérimentalement. Ceux-ci sont étalés dans le tableau (III-4).

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

Modèle	Energie d'activation (kJ/mol)	Coefficient de diffusion ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )
<i>Expérimentale PEHD</i>	<b>Ea=91,88</b>	<b>D0=4,91E03</b>
<i>Expérimentale PEHDr</i>	<b>Ea=83,1</b>	<b>D0=2,99E02</b>
<i>Modèle de Piringer</i>	<b>Ea=99,97</b>	<b>D0=139,92.E05</b>
<i>Modèle de Limm</i>	<b>Ea=118,4</b>	<b>D0=3767,15.E05</b>

Le Tableau (III-4) nous montre que la valeur d'énergie d'activation du PEHDrecyclé ( $Ea=83,1 \text{ KJ/mol}$ ) est plus basse que celle du PEHD ( $Ea=91,88 \text{ KJ/mol}$ ). Ceci est dû au recyclage qui a altéré partiellement les différentes propriétés physicochimiques et mécaniques du PEHD et qui a par la même occasion provoquer l'augmentation de la vitesse de diffusion dans le PEHDr par rapport au PEHD comme cela est observable dans le Tableau (III-3). La vitesse de diffusion est en effet au minimum 10% plus grande dans le recyclé que dans le non recyclé.

### III.4.3 Effet du taux de charge :

Pour voir l'existence de l'effet du taux de charge en cloisite 15A sur le processus de diffusion de l'irganox 1076 dans des films nanocomposites à base de PEHD, deux formulations pour des taux de charge de 0% et de 3% massique en cloisite 15A ont été élaborées. Pour cela, 11 films nanocomposites PEHD/cloisite 15A à différents taux de charge en cloisite (0% et 3%) initialement stabilisés avec 1% d'irganox 1076 ont été mis en sandwich entre 14 films non stabilisés. Les expériences de diffusion ont été effectuées dans différentes conditions opératoires : pour des temps de (3 jours, 6 jours et 9 jours), et à des températures de (80°C, 90°C et 100°C).

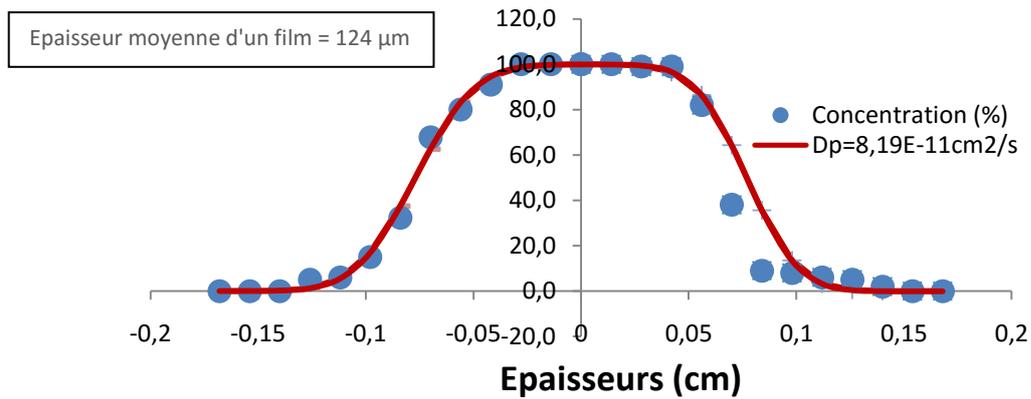
Les résultats du suivi quantitatif de la concentration de stabilisant pour les différents taux de charge en cloisite 15A sont exposés dans les figures ci-dessous.

Les figures (III-14), dévoilent que la cloisite 15A dans la matrice du PEHD (R030-R031) a un effet sur la diffusion de l'irganox 1076. En effet, si on compare les vitesses de diffusion à partir du tableau (III-3) entre le nano (R030-R031) à une charge de 3% et les deux autres matériaux (R000-R001 et R100-R101) à une charge de 0%, nous remarquons que la vitesse de diffusion de l'irganox 1076 du nano est inférieure par rapport aux deux autres.

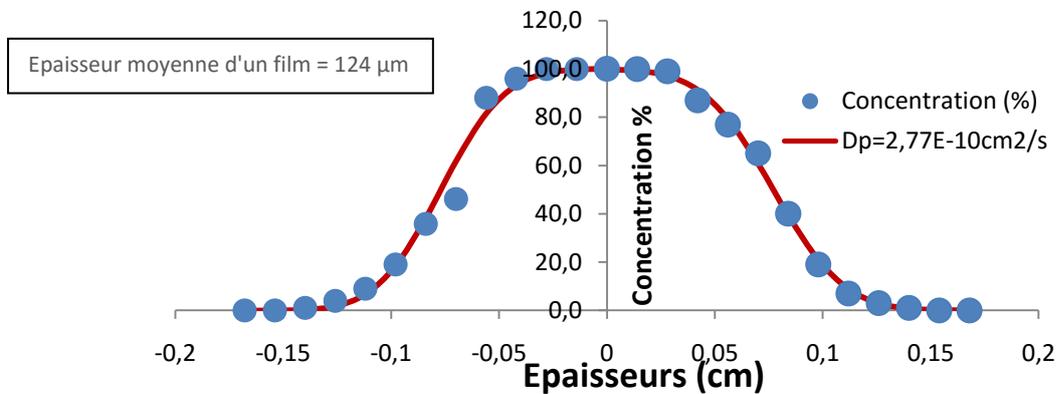
A titre d'exemple, l'irganox 1076 a parcouru une distance de 0,126cm à partir du centre de la cellule dans le PEHD (R000-R001) sans cloisite 15A avec une vitesse de diffusion de  $6,80.E-10\text{cm}^2/\text{s}$ , alors que la distance parcourue de l'irganox 1076 dans les films nanocomposites PEHD/cloisite 15A à 3% de taux de charge est de 0,112cm, avec une vitesse de diffusion de  $4,94.E-10\text{cm}^2/\text{s}$ .

Donc on constate que la cloisite 15A a un effet sur le processus de diffusion, causé par la présence des feuillets d'argile sur le chemin des molécules diffusantes qui bloquent ou du moins augmentent la longueur du chemin effectif de leur diffusion, elle sert comme un effet de barrière ; aboutissant ainsi à une plus grande tortuosité et donc à un meilleur effet barrière.

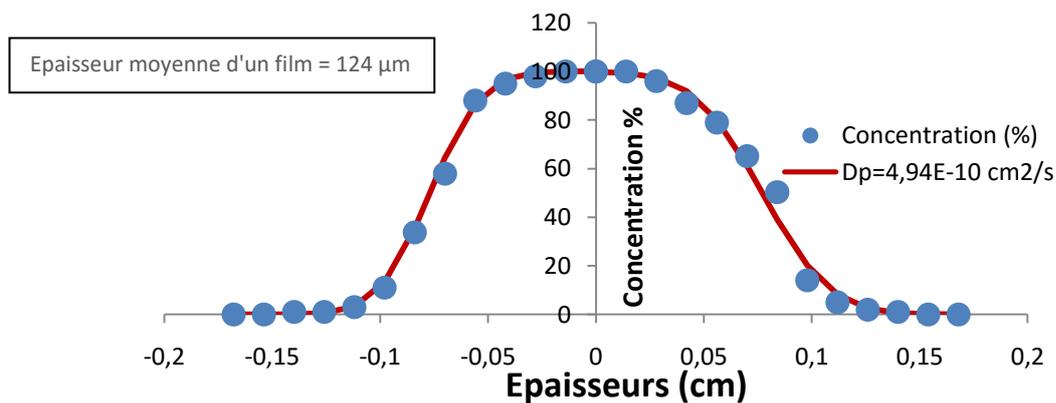
- Pour le Nanocomposite (R030-R031) :



(a) : Nano/Cloisite 15A (3%), T= 80°C, t= 9 jours



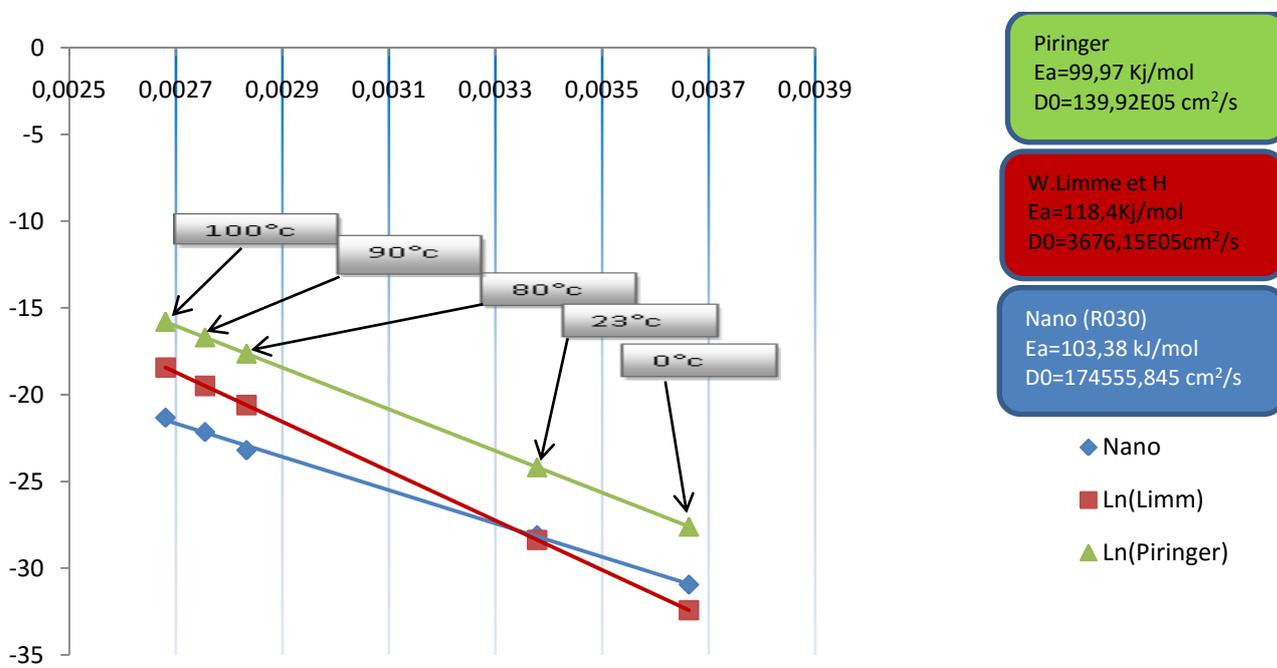
(b) : Nano/Cloisite 15A (3%), T= 90°C, t= 9 jours



(c) : Nano/Cloisite 15A (3%), T= 100°C, t= 9 jours

**Fig. III-14:** Quantification et modélisation de la diffusion de l'irganox 1076 dans les films nanocomposites PEHD/Cloisite 15A à 3% de taux de charge pour un temps de 9 jours à différentes températures expérimentales: (a) T= 80°C, (b) T= 90°C, et (c) T= 100°C

La comparaison des résultats des coefficients de diffusion expérimentaux obtenus pour les différentes formulations dans les différentes conditions opératoires aux modèles semi-empiriques de Limm et de Piringer montrent clairement que ces valeurs sont plus proches pour le modèle Limm que le modèle Piringer. Ce modèle surestime la diffusion à partir d'une température supérieure à 23°C. Comme le montre la figure (III-15).



**Fig. III-15** : Evolution du modèle type-Arrhenius du coefficient de diffusion de l'irganox 1076 dans le nanocomposite (R030-R031)/cloisite 15A à taux de charge (3%).

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

**Tableau III-5** : Paramètres cinétiques des modèles semi-empirique et expérimentale.

Modèle	Energie d'activation (kJ/mol)	Coefficient de diffusion (cm²/s)
Expérimentale PEHD (R030-R031)	<b>Ea</b> =103,38	<b>D0</b> =1,74.E05
Modèle de Piringer	<b>Ea</b> =99,97	<b>D0</b> =139,92.E05
Modèle de Limm	<b>Ea</b> =118,4	<b>D0</b> =3767,15.E05

Nous constatons que la valeur de l'énergie d'activation du processus de diffusion est plus grande sous la présence de la cloisite 15A. Voir 103,38Kj/mol pour le nano Tableau (III-5) et 91,88kJ/mol et 83,1 kJ/mol pour le PEHD et le PEHDr respectivement Tableau (III-4). Et cela est dû à l'effet barrière occasionné par l'incorporation de la cloisite

15A dans la matrice du PEHD qui réduit la mobilité de l'irganox 1076. De ce fait, le processus de diffusion nécessite un surplus d'énergie pour être activé.

#### III.4.4. Effet du temps :

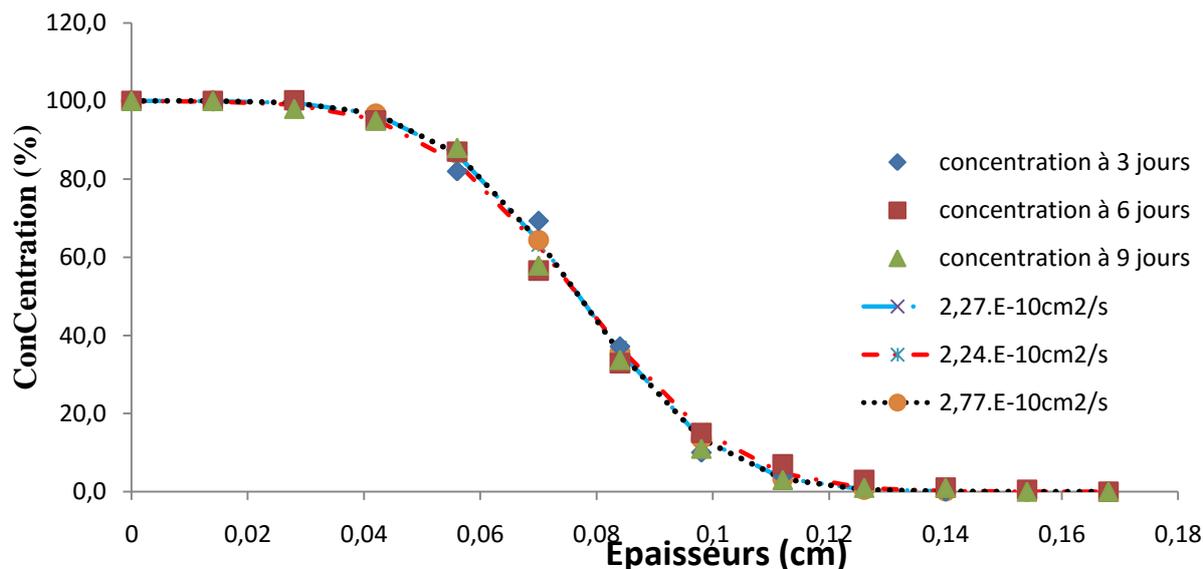
Les résultats expérimentaux des vitesses de diffusion exposés précédemment Tableau (III-3) se présentent sous forme de moyenne  $\pm$  écart-type. Celles-ci sont obtenues à partir de plusieurs expérimentations réalisées à des temps de 3, 6 et 9 jours sur les deux côtés de la cellule.

Le Tableau (III-6) détaille les valeurs des vitesses de diffusion de l'irganox 1076 dans le PEHD, le PEHD<sub>r</sub>, et dans le nanocomposite PEHD/cloisite 15A à la température de 100°C pour les différents temps expérimentaux choisis.

*Tableau III-6 : Valeurs expérimentales des vitesses de diffusion à 90°C pour les temps 3 jours, 6 jours et 9 jours*

	<i>Temps (jours)</i>	<i>Dp (cm<sup>2</sup>/s)</i>
<i>R000-R001</i>	<i>3</i>	2,29E-10
	<i>6</i>	2,47E-10
	<i>9</i>	2,31E-10
<i>R100-R101</i>	<i>3</i>	3,04E-10
	<i>6</i>	2,83E-10
	<i>9</i>	2,70E-10
<i>R030-R031</i>	<i>3</i>	2,27E-10
	<i>6</i>	2,24E-10
	<i>9</i>	2,77E-10

En prenant comme exemple les résultats du suivi quantitatif de la concentration de l'irganox 1076 dans les films nanocomposites PEHD/cloisite 15A à 3%, à une température de 90°C (figure III-16), ceux-ci montrent que les valeurs des coefficients de diffusion expérimentales réalisées à 3 jours, 6 jours et 9 jours demeurent quasiment constantes et varient dans un faible intervalle allant de 2,24E-10 cm<sup>2</sup>/s à 2,77E-10 cm<sup>2</sup>/s.



**Fig. III-16 :** Quantification et modélisation de la diffusion de l'irganox 1076 dans les films nano-composites PEHD/cloisite 15A à 3%. Pour des durée de temps de :  $t=3$  jours,  $t=6$  jours, et  $t=9$  jours à  $90^{\circ}$  C.

D'après les résultats trouvés dans le tableau III-6 et figure III-16, on peut dire que le temps n'a pas eu un effet significatif sur les coefficients de diffusion de l'irganox1076 dans le nanocomposite PEHD/cloisite 15A à 3% de taux de charge. Nous constatons que notre stabilisant conserve une mobilité réduite. En effet, après plusieurs essais de diffusion aux températures choisies pour des temps allant de 1 à 9 jours, la diffusion n'est identifiable qu'à partir de 3 jours. Ceci est dû d'une part à la masse molaire relativement élevée de notre stabilisant (530g/mol), et d'autre part à la nature semi-cristalline à fort taux de cristallinité (supérieur à 65%) du PEHD. En effet, Les zones cristallines, qui sont constituées par l'assemblage ordonné de chaînes macromoléculaires liées entre elles par des liaisons covalentes, sont caractérisées par un faible volume libre et agissent comme des barrières imperméables au processus de diffusion, en augmentant d'une part, la longueur du chemin effectif de la diffusion et en diminuant d'autre part, la mobilité des chaînes de la phase amorphe. La phase amorphe, quant à elle, est constituée par l'enchevêtrement désordonné de chaînes macromoléculaires. Elle est caractérisée par un volume libre plus important pouvant contenir le stabilisant en lui offrant une mobilité plus importante, facilitant ainsi son déplacement au sein de la matrice polymérique. Le processus de diffusion ce produit principalement dans cette zone. La fragilisation de cette dernière suite à un recyclage aura pour effet une augmentation de la vitesse de diffusion alors que l'incorporation d'une nanocharge argileuse aura un effet inverse.

D'après nos résultats, le temps n'a eu d'effet que sur la quantité de matière diffusante. Plus le temps d'expérimentation est élevé, plus la quantité de l'Irganox 1076 diffusant augmente. Cependant, ce processus se produit à une vitesse de diffusion quasiment constante. Cela signifie que la vitesse de diffusion ne varie pas en fonction de temps si la nature de la matrice du polymère ne subit pas de changements significatifs comme une dégradation ou l'incorporation d'une charge argileuse.

## Conclusion générale

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

L'étude que nous avons faite consiste à suivre et à modéliser la diffusion de l'Irganox 1076 au sein d'un PEHD (R000-R001), d'un PEHD<sub>r</sub> (R100-R101), et d'un nanocomposite PEHD/Cloisite 15A à taux de charge en Cloisite 15A est de 3% suivant la méthode de Roe, dans différentes conditions opératoires à savoir pour des temps de (3 jours, 6 jours et 9 jours) et à des températures de (80°C, 90°C et 100°C).

Les résultats que nous avons obtenus montrent que :

- Notre additif conserve une mobilité réduite et sa diffusion n'est franchement perceptible qu'au-delà de 3 jours pour les températures choisies. Ceci est dû d'une part à sa masse molaire relativement élevée (530g/mol) et d'autre part à la nature semi-cristalline à taux de cristallinité élevée du PEHD (65%) où les zones cristallines caractérisées par un faible volume libre agissent comme des barrières imperméables au processus de diffusion.
- La diffusion de l'Irganox 1076 dans le PEHD/Cloisite 15A suit une cinétique diffusionnelle conforme à la 2ème loi de Fick dans les conditions opératoires choisies. De plus, les valeurs calculées du coefficient de diffusion pour les différentes formulations évoluent en fonction de la température suivant une cinétique type-Arrhénius.
- L'incorporation de la Cloisite 15A dans la matrice du PEHD semble avoir un effet relativement freinant le processus de diffusion de notre additif. Nous constatons que la vitesse de diffusion diminue avec l'ajout d'une charge de 3%; contrairement à la valeur de l'énergie d'activation du processus de diffusion qui est plus grande en présence de la cloisite 15A. En effet, celle-ci avec une valeur de 103,38Kj/mol est largement supérieure à celles obtenues dans le PEHD qui se situe à 91,88kJ/mol. Cela est dû à l'effet barrière occasionné par

l'incorporation de la cloisite 15A dans la matrice du PEHD qui réduit la mobilité de l'irganox 1076. De ce fait, le processus de diffusion nécessite un surplus d'énergie pour être activé.

- Le recyclage du PEHD a engendré une augmentation des vitesses de diffusion de l'Irganox 1076 comparativement à celles du PEHD. La valeur de l'énergie d'activation du processus de diffusion quant à elle diminue passant de 91,88kJ/mol dans le PEHD à 83,1 kJ/mol dans le PEHD<sub>r</sub>. Cela est lié à la dégradation et à l'altération partielle des propriétés physicochimiques et mécaniques du PEHD rendant la mobilité de l'irganox 1076 plus importante. Ainsi, moins d'énergie pour l'activation de ce processus de diffusion sera nécessaire.

Le temps n'a eu d'effet que sur la quantité de matière diffusante. Plus le temps d'expérimentation est élevé, plus la quantité de l'Irganox 1076 diffusant augmente. Cependant, ce processus se produit à une vitesse de diffusion quasiment constante. Cela signifie que la vitesse de diffusion ne varie pas en fonction de temps si la nature de la matrice du polymère ne subit pas de changements significatifs comme une dégradation ou l'incorporation d'une charge argileuse.

- La comparaison des valeurs des coefficients de diffusion obtenues expérimentalement à celles du modèle semi-empirique de Piringer révèle que ce dernier surestime la diffusion d'une manière exagérée, aboutissant à des valeurs largement supérieures à celles trouvées expérimentalement.
- Pour le modèle de Limm, tout en surestimant la diffusion, celui-ci nous permet en plus d'aboutir à des coefficients de diffusion proches de ceux obtenus expérimentalement à des températures supérieures à 10°C et 23°C pour le PEHD et le nano-composite respectivement, donc il semble le mieux adapté à notre étude.
- L'utilisation du modèle isotherme de Helmroth nous permet d'aboutir à une valeur de la vitesse de diffusion à 23°C plus proche de la valeur obtenue expérimentalement mais moins intéressante que celle obtenue par le modèle de Limm.

*Références bibliographiques*

- [1] O.Zaki. «Contribution à l'étude et à la modélisation de l'influence des phénomènes de transfert de masse sur le comportement mécanique de flocons en polypropylène», Université de Paris-Est, Paris (France).2008
- [2] Source citée : Plastics Europe, 2007.
- [3] Commission Européenne, «Aide d'Etat S A. 37131(2013/N)-France», Bruxelles, le 27.03.2014, C1858 final, 2014.
- [4] N.H. Stoffers, « Certified Reference Materials for Food Packaging Specific Migration Tests: Development, Validation and Modeling », Doctorate Thesis, Wageningen University, the Netherlands, 2005.
- [5] Belle, P.E.Bayer.N .LL. Maecker, R.P. Papenus, D.B.Priddy, J. Appl . Polyme .Sci.,54, 1605-1612(1994).
- [6] Hong-Nga Vu, «Etude des relations microstructure-propriétés de polymères semi-cristallins par la méthode "Essential Work of Fracture», L'institut national des sciences appliquées de Lyon. décembre 2009.
- [7] M.Zitouni, « Optimisation de la polymérisation adiabatique de l'acrylamide basique et comportement », Mémoire de Magister en Chimie Physico-Chimie Organiques Macromoléculaire, Université de Tlemcen, 2010.
- [8] I. Teraoka, «Polymer Solutions, An introduction to physical properties», Ed. Polytechnic University Brooklyn, New York, 2002.
- [9] R. Deterre, G. Froyer ; « Introduction aux matériaux polymères », isbn, 1997.
- [10] Polymère" Microsoft ® Encarta ® 2007. [CD].Microsoft Corporation.
- [11] D.A. Tomalia, J. M .J. Fréchet. « Dendrimers and other Dendritic Polymers»; Wiley, New York, 2001.
- [12] P.J. Flory. « Principles of Polymer Chemistry»; Ithaca, NY: Cornell University Press, 1953.
- [13] pdf. Dr Laurent Duranel, Développement polyoléfines – Europe, Total Petrochemicals, Colloque, «Activités Humaines et Pollutions », Académie de Versailles, 2011.
- [14] E. Buhleier, W. Wehner, F.Vögtle, ,Synthesis 1978, 155
- [15] S. Jouenne, «option chimie et physicochimie des polymères»; Thèse de Doctorat Université Pierre et Marie Curie France, 2005.
- [16] N. Bourzama "Etude de la cinétique de déplacement d'additifs dans les emballages alimentaires" mémoire de magister en génie des polymères université de Bejaia, 2015.
- [17] P.Y., Pennarun, Migration from recycled PET bottles. Elaboration and validation of a model usable of fonctionnal barriers, University of Reims Champagne-Ardenne, Reims (France),2001.
- [18] M. Fontanille, P. Vairon ; Polymérisation; Techniques de l'ingénieur, Traité plastiques et composites; (A3 040).

- [19] M. Carrega, «Materiaux polymeres». 2<sup>ème</sup> édition ed, Paris: DUNOD, 2007.
- [20] Le polyéthylène, Société Française de Chimie. <http://www.sfc.fr/donnees/mater/pe/cadpe.htm>.
- [21] I. Mkacher, «Vieillissement thermique des gaines PE et PVC de câbles électriques», l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers 2012.
- [22] M. Nobelen, « étude du procédé d'homogénéisation de polyéthylènes à distribution bimodale des masses molaires par extrusion en conditions supercritiques » Institut National, polytechnique de Lorraine, 2006.
- [23] M. Carrega et Coll, « Matériaux Polymères », 2<sup>e</sup> édition, Dunod, Paris, 2007.
- [24] R. Dossogne, polyéthylène a haute densité PE-HD, © Techniques de l'ingénieur, traité Matériaux non métalliques.
- [25] « Le polyéthylène », Disponible sur : <http://fr.wikipedia.org/wiki/Polyéthylènehaute densité>
- [26] Palettes en plastique WERIT L'entreprise I La palette en plastique I Avantages ,3030 · V11 · 0913 · 2, [www.werit.eu](http://www.werit.eu).
- [27] Kouame Affoueteulais Flora, «Etude de la migration des antioxydants phénoliques dans les boissons en sachet (Abidjan-cote d'ivoire) », université cheikh anta diop de Dakar juin 2004.
- [28] J. Verdu, « Différents types de vieillissement chimique des plastiques. » Techniques de l'ingénieur, AM 3 152, Ed. Afnor technique, 2002.
- [29] J. Verdu, « Vieillissement Physique des Plastiques. », Techniques de l'Ingénieur, Ed. Afnor technique, traité Plastiques et Composites, A 3 150, 1990.
- [30] J. Verdu, « Vieillissement chimique des plastiques. »\_Techniques de l'ingénieur, Ed. Afnor technique, AM 3 152, 2002.
- [31] O. Lau, S.Wong «Contamination in food from packaging material». *Journal of Chromatography A*, 2000, Vol. 882, 255-270
- [32] L. Carette, R. Defosse, *Techniques de l'ingénieur*, 1996, Vol. A32
- [33] E. L.Bradley, V.Boughtflower, T.L.Smith, D.R.Speck, L.Castle, «Survey of the migration of melamine and formaldehyde from melamine food» contact articles available on the UK market. *Food Additives and Contaminants*, Vol. 22, N°. 6, 597-606
- [34] A. Reynier, P.Dole, A.Feigenbaum, «Integrated approach of migration prediction using numerical modelling associated to experimental determination of key parameters». *Food Additives and Contaminants*, 2002, Vol. 19, Supplement, 42-55
- [35] S. Wallf, M.J.Wang, E.H.Tan, «Surface Energy of fillers and its effect on rubber reinforcement», *Materials Science and Engineering*, Vol 30, 1994, pp 45
- [36] A. Gaboune, « Utilisation de la technique de compoundage par polymérisation pour la préparation de nanocomposite de polyéthylène/montmorillonite », thèse, Université Laval, Québec, Canada, 2006.
- [37] K. Boubekri, «Propriétés Mécaniques des Nanocomposites à base de Polypropylène», Thèse de Doctorat, Génie Chimique, Université Laval Québec, 2006.

- [38] E. Errais, «Réactivité de surface d'argiles naturelles. Etude de l'absorption de colorants anioniques», université de Strasbourg, mars 2011.
- [39] S. Bourbigot, E. Devaux, and X. «Flammability of polyamide6 /clay hybrid nanocomposite textiles, *Polymer Degradation and Stability*», 75(2), pp. 397–402. Flambard 2002
- [40] G. Derafa, «Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques», Mémoire de Magister, Génie Chimique, Université Ferhat Abbas- Sétif-1, 2014.
- [41] B.Sylvain, « Développement de formulation polyoléfines/silicates lamellaires : contrôle de la nanostructuration par la gestion des interactions physico-chimiques et le procédés de mise en œuvre dans le fondu », Thèse de Doctorat, INSA Lyon, France, 2004.
- [42] N.T.T.Van, « Elaboration de mousse nanocomposites polystyrène/silicates lamellaire en milieu supercritique », Thèse de Doctorat, INSA Lyon, France, 2007.
- [43] J.P. Linssen, J.L. Janssens, J.C. Reitsma, J.P. Roozen, «Sensory Analysis of Polystyrene Packaging Material Taint in Cocoa Powder for Drinks and Chocolate Flakes, *Food Additives and Contaminants* 8, 1-7, 1991.
- [44] O. Piringer, M. Rütter, «Sensory Problems caused by Food and Packaging Interactions In "Plastic Packaging Materials for Food. Barrier Function, Mass Transport, Quality Assurance and Legislation». O.G. Piringer & A.L. Baner (Eds), Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
- [45] C. Wessling, T. Nielsen, A. Leufven, M. Jagerstad, «Retention of  $\alpha$ -tocopherol in Low Density Polyethylene (LDPE) and Polypropylene (PP) in Contact with Foodstuffs and Food Simulating liquids». *Journal of the Science of Food and Agriculture* 79, 1999, 1635-1641.
- [46] Y. Mwing, M.J. Chen, W. Chen, «Antimicrobial Food Packaging Materials from Poly(ethylene)co-methacrylic acid». *Food Science and Technology* 32, 1999, 191-195.
- [47] J. A. Brydson, "Plastics materials", 6<sup>th</sup> edition. Butterworth Heinemann, oxford 1995.
- [48] I. Severin, A. M. Riquet, et M. C. Chagnon, «Évaluation et gestion des risques- Matériaux d'emballage à contact alimentaire». *Cahiers de Nutrition et de Diététique* 46(2), 59- 66, 2011.
- [49] M. Reyne «Technologie des plastiques » Paris, hermes, 1998
- [50] G. SCOTT, «Migration and loss of antioxidants from polyethylene Food Additives & Contaminants 5(Supl. 1), 421-432, 1988.
- [51] Afssa, 2006. «Evaluation sanitaire des matériaux en poly(éthylène téréphtalate) recyclésutilisés en tant que matériaux au contact des denrées alimentaires et de l'eau de boisson». [http://www.contactalimentaire.com/fileadmin/ImageFichier\\_Archive/contact\\_alimentaire/Fichiers\\_Documents/Avis\\_AFSSA-CSHPF/avis\\_du\\_27-11-2006rap.pdf](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.
- [52] Commission Européenne, «Aide d'Etat S A. 37131(2013/N)-France», Bruxelles, le 27.03.2014, C1858 final, 2014.
- [53] W.Limm, et H. C.Hollifield, «Modelling of additive diffusion in polyolefins. *Food Additives & Contaminants: Part A: Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment* 13(8), 949-967, 1996.
- [54] M.Hedenqvist, et U.W.Gedde, «Diffusion of small-molecule penetrants in semicrystalline polymers». *Progress in Polymer Science* 21, 299-333, 1996.

- [55] C.Sammon, N.Everall et J.Yarwood, «The diffusion of water into pet followed insitu using FT-IR ATR». *Macromolecular Symposia* 119(1), 189-196, 1997.
- [56] T. V. Naylor, « Permeation properties. In *Comprehensive Polymers Science*», pp. 643-668: Pergamon Press , 1989.
- [57] D. Cava, J. M. Lagaron, A. Lopez-Rubio and al, « On the applicability of FT-IR spectroscopy to test aroma transport properties in polymer films », *Polymer Testing* 23
- [58] B.Flaconnèche, J.Martin, M.H.Klopffer, « Permeability, Diffusion and Solubility of Gases in Polyethylene, Polyamide 11 and Poly(vinylidene fluoride) », *Oil & Gas Science and Technology* 56, 261-278, 2001.551-557, 2004.
- [59] A.L.Baner, J.Brandsch, R.N.Franz, P.V.Mercea, O.Piringer, «The Estimation of Migration Potential of Additives from Polymeric Materials into Foodstuff. The 17<sup>th</sup> Annual International Conference in Stabilisation and Degradation of Polymers», Lucerne, June 12<sup>th</sup>-14<sup>th</sup>, 1995.
- [60] F.Madi, «Étude et Quantification de la diffusion du CHIMASSOB 81 dans le polyéthylène basse densité» mémoire de master université de Bejaia 2014.
- [61] S.S.Ray and M.Okamoto «Polymer/layered silicate nanocomposites :a review from preparation to processing». *Progress in polymer science*, vol. 28, n°11:p.1539-1641, 2003.
- [62] J. Verdu, « Vieillissement chimique des plastiques. » *Techniques de l'ingénieur*, Ed. Afnor technique, AM 3 152, 2002
- [63] Van Willige, R.W.G, D.Schoolmeester, Van Ooij, A., Linssen, J.& Voragen, A. G.J. «influence of stroge time and temperature on absorption of flavor compounds from solutions by plastics packaging materials. *Journal of food science* 67, 2023-2031, 2002.
- [64] P.Mercea, «Diffusion Data for Low Molecular Weight Organic Substances in Polyethylenes, Appendix I, table 1 and table 2 and in Polypropylene. Appendix I, table 3. In "Plastic Packaging Materials for Food. Barrier Function, Mass transport, Quality Assurance and Legislation". O.G. Piringer & A.L. Baner (Eds), Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
- [65] Siddaramaiah, P.Mallu, «Sorption and Diffusion of Aldehydes and Ketones Through Castor Oil-Based Interpenetrating Polymer Networks of PU-PS. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, Vol. 67, 2047-2055
- [66] H.Safa, «l'étude de la pénétration des composants de produits emballés dans des thermoplastiques, influence de la structure chimique des produits sorbés et des milieux en contact». Thèse de Doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, 04 Juillet 1997.
- [67] L.Safa, O.Zaki, Y.Leprince-Wang, A.Feigenbaum, «Evaluation of Model Compounds – Polypropylene Film Interactions by Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FTIR) Method». *Packaging Technology and Science*, 2008, Vol. 21, 149-157
- [68] Aminabhavi, T.M, Phayde, H.T.S. «Molecular transport characteristics of Santoprene thermoplastic rubber in the presence of aliphatic alkanes over the temperature interval of 25 to 70°C. *European Polymer Journal*, 1995, Vol. 36, N°. 5, 1023-1033
- [69] S.Al-Malaika, M.D.Goonetilleka, G.Scott. «Migration of 4-substituted 2-hydroxy benzophenones in low density polyethylene: part I – Diffusion characteristics». *Polymer Degradation and stability*, 1991, 32, 231-247.

- [70] S. M. Mohny, R. J. Hernández, J. R. Giacín, B. R. Harte, J. Miltz, «Permeability and solubility of d-limonene vapor in cereal package liners». *Journal of Food Science*, 1988, Vol. 53, 253-257
- [71] G. D. Sadler, R. J. Braddock, «Oxygen permeability of low density polyethylene as a function of limonene absorption: An approach to modeling flavor scalping». *Journal of Food Science*, 1990, Vol. 55, 587-588
- [72] Z. N. Charara, J. W. Williams, R. H. Schmidt, M. R. Marshall, «Orange flavor absorption into various polymeric packaging materials». *Journal of Food Science*, 1992, Vol. 57, 963-966
- [73] S. N. Dhoot, B. D. Freeman, M. E. Stewart, A. J. Hill, «Sorption and Transport of Linear Alkane Hydrocarbons in Biaxially Oriented Polyethylene Terephthalate». *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2001, Vol. 39, 1160-1172
- [74] I. J. Chiang, C. C. Chau, S. Lee, «The Mass Transport of Ethyl Acetate in Syndiotactic Polystyrene». *Polymer Engineering and Science*, 2002, Vol. 42, N° 4, 724-732.
- [75] M. Patzlaff, A. Wittebrock, K. H. Reichert, «Sorption Studies of Propylene in Polypropylene. Diffusivity in Polymer Particles Formed by Different Polymerization Processes». *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, Vol. 100, 2642-2648
- [76] F. Johansson, «packages for food - materials, concepts and interactions, a literature review. SIK - The Swedish Institute for Food and Biotechnology», Göteborg, 1993, 118p
- [77] J. A. Wesselingh, R. Krishna, «*Mass transfer in multicomponent mixtures*», Delft, Netherlands: University Press, 2000, 329 p.
- [78] A. Escobal, C. Iriondo, I. Katimed, Organic solvents adsorbed in polymeric films used in food packaging: Determination by head-space gas chromatography». *Polymer Testing*, 1999, Vol. 18, 249-255
- [79] P. Hernández-Muñoz, R. Catalá, R. J. Hernández, Gavara, R. «Food Aroma Mass Transport in Metallocene Ethylene-Based Copolymers for Packaging Applications». *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1998, Vol. 46, 5238-5243.
- [80] J. Y. Moisan, des additifs du polyéthylène – II: Influence de l'orientation. *European Polymer Journal*, 1980b, Vol. 16, 997-1002
- [81] D. K. Arora, A. P. Hansen, M. S. Armagost, «Sorption of flavor compounds by low-density polyethylene film». *Journal of Food Science*, 1991, Vol. 56, 1421-1423
- [82] C. Berlinet, V. Ducruet, J. M. Brillouet, M. Reynes, P. Brat, «Evolution of aroma compounds from orange juice stored in polyethylene terephthalate (PET) ». *Food Additives and Contaminants*, 2005, Vol. 22, N°2, 185-195
- [83] J. Verdu, «Traité des matières plastiques : Vieillesse chimique», *Techniques de l'ingénieur*, 1990a, A3150
- [84] H. H. Kaushc, «The effect of Degradation and Stabilization on the Mechanical Properties of Polymers Using Polypropylene Blends as the Main Example. *Macromolecular Symposia*, 2005, Vol. 225, 165-178

- [85] C.G. Vom Bruck, K.Figge, F. B.Rudolph, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1981, Vol. 58, N°. 8, 811
- [86] S. A. Jabarin, W. J.Kollen, «Polyolefin Properties for Rigid Food Packaging. *Polymer Engineering and Science*, 1988, Vol. 28, N°18, 1156-1161
- [87] A. Boudet, Les Spolymères, leurs structures et leurs propriétés, Dr en Sciences Physiques», Thérapeute psycho-corporel, Enseignant Cet article est un résumé de mon livre: *Voyage au coeur de la matière plastique*, CNRS Éditions, 2003.
- [88] European Plastic Converters, [www.packplast.org](http://www.packplast.org)
- [89] Chambre Syndicale de l'Emballage en Matière Plastique, [www.packplast.org](http://www.packplast.org)
- [90] M.L. Milan, « Elaboration de compounds à charges lamellaires : suivi et compréhension des mécanismes de dispersion dans le fondu », thèse de doctorat, Villeurbanne : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, 2006.
- [91] P.Amarelis, « Nanocomposites polyméthacrylate de méthyle - silicates lamellaires », thèse doctorat, Université Paris 6, France, 2005.
- [92] M.N.Andres Perez, « Etude Calorimétrique et Diélectrique de Nanocomposites Silicones », thèse doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, France, 2008
- [93] A.Gaboune, « Utilisation de la technique de compoundage par polymérisation pour la préparation de nanocomposite de polyéthylène/montmorillonite», thèse, Université Laval, Québec, Canada, 2006.
- [94] P.Mercea, «Diffusion Data for Low Molecular Weight Organic Substances in Polyethylenes, Appendix I, table 1 and table 2 and in Polypropylene. Appendix I, table 3. In "Plastic Packaging Materials for Food. Barrier Function, Mass transport, Quality Assurance and Legislation". O.G. Piringer & A.L. Baner (Eds), Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
- [95] K. Hinrichs O. Piringer, «Evaluation of migration models to used under Directive 90/128/EEC. Final report contract SMT4-CT98-7513, European Commission, Directorate General for Research, Report-EUR 20604EN, Brussels, 2002.
- [96] R. E. White, «Principles and practice of soil science, The soil as a natural resource», *The Journal of Applied Ecology*, 36 (1), 186, 1999.
- [97] M. Reyne «Technologie des plastiques » Paris, hermes ,1998
- [98] M. Minet J., « Synthèse et caractérisation de silicates de calcium hydratés hybrides », Université Paris XI, Orsay, France, 2003.
- [99] S. Pavlidou, C.D. Papaspyrides, «A review on polymer-layered silicate nanocomposites », *Progress in Polymer Science*, 33, 1119–1198, 2008
- [100] A. Illaik, «Synthèse et caractérisation de nanocomposites polymères / hydroxydes doubles lamellaires (HDL) ». *Material chemistry. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, French <NNT : 2008CLF21858>*, 2008.
- [101] <https://www.economie.gouv.fr/dgccrf/Fiche-generale-relative-a-la-reglementation-des-ma>

- [102] M. Alexandre et P. Dubois, «Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials». *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 28 (1-2): p. 1-63, 2000
- [103] Développement durable disponible sur  
<http://www.futurasciences.com/planete/definitions/developpement-durable-recyclage-5774/>
- [104] «Directions for Recycling Plastics and Managing Plastics Residues»; étude réalisée par Environment and Plastics Industry Council, Mars 2002.
- [105] R.Yallaoui, F.Mellahi «Etude de la diffusion d'un antioxydant phénolique au sein de la matrice d'un composite à base de polyéthylène haute densité», mémoire de master université de Béjaia 2016
- [106] A. H . Kerkour, « Etude et modélisation de la migration du CHIMASSORB 2020 d'un film en Polyéthylène Basse Densité », thèse de doctorat en sciences, Université de Jijel, 2010

# INTRODUCTION GENERALE

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

CHAPITRE II :  
POLYMERES DANS LES  
EMBALLAGES  
ALIMENTAIRES

# CHAPITRE III : ÉTUDE EXPERIMENTALE

# CONCLUSION

## Remerciements

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

*Ce travail a été effectué au Laboratoire Pharmaceutique de l'université Abderrahmane MIRA de Bejaia, dirigé par le Docteur A/H KERKOUR, et la Doctorante Mme AIT CHERIF que, nous remercions sincèrement pour nous avoir accueillis au sein de leur Laboratoire. Ils ont su nous guider au cours de ce travail tout en nous laissant souvent autonome. Nous tenons à leur exprimer toute notre gratitude pour l'intérêt avec lequel ils ont suivi notre travail et les nombreux conseils qu'ils n'ont jamais cessé de nous donner au long de cette étude.*

*Nous tenons également à remercier les membres de notre jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail : Mr HAMACHI qui nous a fait l'honneur de présider ce Jury, et Mme CHIBANI qui a bien voulu mobiliser son temps et ses compétences pour être l'examinatrice de ce travail.*

*Un grand merci à toutes personnes ayant, de près ou de loin, contribué à ce mémoire, en particulier les techniciens et les ingénieurs et tous les membres du Laboratoire Pharmaceutique. Merci à tous nos collègues, du Laboratoire pour les bons moments passés tout le long de ces jours. Notre entente cordiale, dans la bonne humeur, a été un atout majeur pour le déroulement de nos travaux.*

## Sommaire

Sommaire

Liste des figures

Liste de tableaux

Liste des abréviations

I-1 Introduction générale.....	1
Chapitre I : les polymères : stabilisation et vieillissement. Application au polyéthylène haute densité.....	3
I.1 Généralités sur les polymères.....	3
I.1.1 Définition de polymère.....	3
I.1.2 Synthèse de polymères.....	4
I-2. Classification de polymères.....	4
I-2-1. Classification selon l'origine.....	4
I-2-2. Classification selon l'architecture.....	4
I-2-3. Classification selon la structure chimique.....	5
I-2-4. Classification selon le comportement thermique.....	5
I-3 Polyéthylène .....	6
I-3-1. La réaction de polymérisation du polyéthylène.....	6
I-3-2. Classification de polyéthylène.....	7
I-3-3. Procédés de fabrication du polyéthylène.....	7
I-3-3.1 Procédés de polymérisation sous haute pression.....	7
I-3-3.2 Procédés de polymérisation sous basse pression.....	7
I.4 Le polyéthylène haute densité (PEHD).....	8
I.4.1 Histoire de PEHD.....	8
I.4.2 Propriétés des polyéthylènes hautes densité.....	8
I-4-2.1 Propriétés physiques .....	8
I-4-2.2 Propriétés mécaniques.....	9
I-4-2.3 Propriétés chimiques.....	9
I-4-2.4 Propriétés électriques.....	9
I-4-2.5 Propriétés thermiques.....	9
I.4.3 Avantages et inconvénients du PEHD.....	10
I.4.4 Domaines d'application du PEHD.....	10
I.5 Vieillissement des polymères.....	10
I-5.1 Vieillissement physique.....	11
I-5.2 Vieillissement chimique.....	11
I.6 Les additifs.....	12
I-6.1 Les stabilisants.....	13
I-6-1.1 Les stabilisants UV.....	13
I-6-1.2 Les antioxydants.....	14
I.7 Les nanocomposites.....	14
I-7.1 Définition.....	14
I-7.2 Les éléments constituant un nanocomposite.....	15
I-7-2.1 La matrice.....	15
I-7-2.2 Les charges.....	15

I.8 Nanocomposites polymère/argile.....	16
I-8.1 Les argiles.....	16
I-8-1.1 Définition.....	16
I-8-1.2 Classification des argiles.....	16
I-8.2 Préparation des nanocomposites polymère/argile organophile.....	17
I-8-2.1 Polymérisation in-situ.....	17
I-8-2.2 Intercalation en solution.....	18
I-8-2.3 Mélanges à l'état fondu.....	18
I-8.3 Structure des nanocomposites.....	19
I-8.4 Propriétés et premières applications commerciales des nanocomposites.....	20
I-8-4.1 Comportements mécaniques.....	20
I-8-4.2 Dégradation thermique.....	20
I-8-4.3 Propriétés barrières.....	21
Chapitre II : POLYMERES DANS LES EMBALLAGES ALIMENTAIRES.....	22
II.1.Introduction.....	22
II.2 Transport de masse dans les emballages.....	24
II-2.1 La diffusion.....	25
II-2.2 La sorption.....	25
II-2.3 La perméation.....	26
II-2.4 La migration.....	26
II.3 Fondements sur la migration polymères / aliments.....	26
II-3.1 Diffusion du migrant à travers le polymère.....	27
II-3.2 Solvatation dans l'interface polymère / aliment.....	27
II-3.3 La dispersion de la molécule diffusante.....	27
II.4 Facteurs influençant la sorption ou la diffusion.....	27
II-4.1 Influence de la forme et de la structure du diffusant.....	28
II-4.2 Influence de la concentration du diffusant.....	28
II-4.3 Influence de la température.....	28
II-4.4 Influence de la microstructure du polymère.....	29
II.5 Conséquences des transferts de masse.....	29
II-5.1 Conséquences sur les produits emballés.....	29
II-5.2 Conséquences sur les matériaux polymères.....	30
II-5.3 Conséquences sur les emballages thermoplastiques.....	30
II.6 Le coefficient de la diffusion.....	30
II-6.1 Approche « worst-case ».....	31
II-6.2 Approche déterministe.....	32
II-6.3 Approche stochastique.....	33
II.7 Cadre réglementaire européen sur les matériaux à entrer en contact avec les denrées alimentaires.....	34
II-7.1 Champ d'application du règlement cadre.....	34
II-7.2 Les matériaux et objets.....	35
II.8 Rappels théoriques de la migration solide-solide.....	36
II.9 Technique d'analyse spectrométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible.....	37
II-9.1 Introduction.....	37
II-9.2 Principe.....	37
II-9.3 Application de la spectrophotométrie.....	39
II-9.4 Loi d'absorption de la lumière – loi de Beer Lambert.....	39
II.10 Le recyclage.....	40
II-10.1 Définition.....	40

---

II-10.2 Le recyclage des matières plastiques.....	40
II-10-2.1 Le recyclage mécanique.....	40
II-10-2.2 Le recyclage chimique (Back to feedstock recycling – BTF).....	40
II-10-2.3 La récupération d'énergie ou valorisation énergétique.....	41
II-10.3 Les complexes du recyclage du plastique.....	41
II-10-3.1 Obstacles au recyclage.....	41
II-10-3.2 L'équilibre environnement –économie.....	42
II-10.4 Symboles des emballages plastiques recyclés.....	42
Chapitre III : ÉTUDE EXPERIMENTALE.....	44
III.1. Présentation des Matériaux utilisés.....	44
III.1.1. Le polyéthylène haute densité (PEHD).....	44
III.1.2 La Cloisite 15A.....	44
III.1.3. L'irganox 1076.....	45
III.2. Procédures expérimentales.....	47
III.2.1. Préparation des formulations.....	47
III.2.2. Préparation des films.....	48
III.2.3. Protocoles opératoires de l'étude de la diffusion du stabilisant irganox 1076.....	48
III.3 Résultats et discussions.....	49
III.3.1 Courbes d'étalonnage.....	49
III.4 Etude de la diffusion.....	53
III.4.1. Effet de la température.....	53
III.4.2. Modélisation de la diffusion aux différentes conditions expérimentales.....	57
III.4.3 Effet du taux de charge.....	61
III.4.4. Effet du temps.....	64
Conclusion.....	67
Références bibliographiques.....	69

## Listes des Figures

Fig. I-1 : Les plastiques ou matériaux polymères.....	3
Fig. I- 2 : Représentation schématiques des différentes structures moléculaires des polymères.....	11
Fig. I-3 : Schématisation de la pénétration d'un solvant dans un polymère.....	17
Fig. I-4 : Eléments structuraux de bases des argiles lamellaires.....	18
Fig. I-5 : Schéma représentant la technique de préparation de nanocomposites par voie solvant.....	19
Fig. II-1 : Demande européenne de plastique -2011.....	23
Fig. II-2 : Marché de l'emballage plastique en Europe (par type de matière première) année 2000.....	23
Fig. II-3 : La production française de film d'emballage - année 2000 -640 000 tonnes.....	24
Fig. II-4 : Phénomènes de transport de matière au travers d'un film.....	24
Fig. II-5: Schématisation de la diffusion unidirectionnelle d'un additif mis en sandwich dans une plaque (ou films) semi-infinie .....	37
Fig. II- 1 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre.....	38
Fig. II-7 : les polymères recyclés et leur symbole.....	43
Fig. III-1 : Structure de l'ion modifiant de la Cloisite 15A.....	45
Fig. III-2 : Structure chimique de l'irganox 1076.....	45
Fig. III-3 : La cellule de diffusion.....	49
Figure III-4 L'étuve de diffusion.....	49
Fig. III-5 : Evolution de la bande des spécifique de l'irganox 1076 localisé à 282 nm, dans les films PEHD stabilisées de 0 mg/kg à 10000mg/kg, analysé par UV.....	50
Fig. III-6 : Courbe d'étalonnage de l'irganox 1076 dans le PEHD Pour des concentrations allant de 0% à 1% massique obtenue par UV.....	50
Fig. III-7 : Evolution de la bande des spécifique de l'irganox 1076 localisé à 282 nm, dans les films PEHD <sub>r</sub> stabilisées de 0 mg/kg à 10000mg/kg, analysé par UV.....	51
Fig. III-8 : Courbe d'étalonnage de l'irganox 1076 dans le PEHD <sub>r</sub> pour des concentrations allant de 0% à 1% massique obtenue par UV.....	51
Fig. III-9 : Evolution de la bande des spécifique de l'irganox 1076, localisé à 282nm dans les films PEHD/C15A à 3%, stabilisées de 0 mg/kg à 10000mg/kg, analysé par UV.....	52
Fig. III-10 : Courbe d'étalonnage de l'irganox 1076 dans le PEHD/C15A à 3%, pour des concentrations allant de 0% à 1% massique obtenue par UV.....	52
Fig. III-11 : Quantification et modélisation de la diffusion de l'irganox 1076 dans le système PEHD <sub>non_stabilisé</sub> (R000)/PEHD <sub>stabilisé</sub> (R001) pour un temps de 9 jours à différentes températures expérimentales dans le PEHD; (a) T= 80°C, (b) T= 90°C, (c) T= 100°C.....	55

---

Fig. III-12: Quantification et modélisation de la diffusion de l'irganox 1076 dans le système PEHD <sub>non_stabilisé</sub> (R100)/PEHD <sub>stabilisé</sub> (R101) pour un temps de 9 jours à différentes températures expérimentales dans le PEHD; (a) T= 80°C, (b) T= 90°C, (c) T= 100°C.....	56
Figure III-13 (a) : Comparaison du modèle type-Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution du coefficient de diffusion de l'irganox 1076 dans le PEHD (R000-R001), aux modèles semi-empiriques de Piringier et de Limm.....	58
Fig. III-13 (b) : Comparaison du modèle type-Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution du coefficient de diffusion de l'irganox 1076 dans le PEHDr (R100-R101), aux modèles semi-empiriques de Piringier et de Limm.....	59
Fig. III-14: Quantification et modélisation de la diffusion de l'irganox 1076 dans les films nanocomposites PEHD/Cloisite 15A à 3% de taux de charge pour un temps de 9 jours à différentes températures expérimentales: (a) T= 80°C, (b) T= 90°C, et (c) T= 100°C.....	62
Fig. III-15 : Evolution du modèle type-Arrhenius du coefficient de diffusion de l'irganox 1076 dans le nanocomposite (R030-R031)/cloisite 15A à taux de charge (3%).....	63
Fig. III-16 : Quantification et modélisation de la diffusion de l'irganox 1076 dans les films nanocomposites PEHD/cloisite 15A à 3%. Pour des durée de temps de : t=3 jours, t=6 jours, et t=9 jours à 90°C.....	65

**Liste des Tableaux**

Tableau I-1 : Propriétés mécaniques du PEHD .....	9
Tableau I- 2 : Principaux types d'additifs utilisé les matériaux plastiques.....	13
Tableau II- 1: Valeurs des paramètres du modèle "worst-case" pour différents polymères.....	32
Tableau II-2 : Valeurs des paramètres des modèles de Limm et Hollifield pour les polyoléfines.....	33
Tableau II-3 : Valeurs des paramètres du modèle de Helmroth et coll. pour les polyolé fines à 23°C.....	34
Tableau III-1 : Caractéristiques de la Cloisite 15A.....	45
Tableau III-2 : composition des différentes formulations préparées.....	47
Tableau III-3 : Évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température.....	58
Tableau III-4 : Paramètres cinétiques des modèles semi-empirique et expérimentale.....	60
Tableau III-5 : Paramètres cinétiques des modèles semi-empirique et expérimentale.....	63
Tableau III-6 : Valeurs expérimentales des vitesses de diffusion à 90°C pour les temps 3 jours, 6 jours et 9 jours.....	64

*Liste des abréviations*

<b>A</b>	Absorbance
<b>A'<sub>p</sub>, a, b et <math>\tau</math></b>	Paramètres spécifiques pour chaque polymère.
<b>C</b>	Concentration du composé diffusant,
<b>C15A</b>	Cloisite 15A
<b>CSAH</b>	Comité Scientifique de l'Alimentation Humaine
<b>D<sub>0</sub></b>	Coefficient de diffusion hypothétique à très haute température
<b>d</b>	Distance interlamellaire
<b>DJT</b>	Dose journalière tolérable
<b>D<sub>p</sub></b>	le coefficient de diffusion
<b>DRX</b>	Diffraction des Rayons X
<b>E</b>	Module d'Young
<b>E<sub>a</sub></b>	Énergie d'activation de diffusion
<b>E<sub>D</sub></b>	Énergie apparente d'activation du processus de diffusion
<b>E<sub>p</sub></b>	Énergie d'activation apparente pour le processus de perméation
<b>erfx</b>	Fonction d'erreur
<b>h</b>	Épaisseur de la couche du diffusant dans l'un des deux côtés de la plaque.
<b>HALS</b>	Hindred Amine Light stabilier
<b>h<math>\nu</math></b>	Énergie du photon
<b>IRTF</b>	Infrarouge à transformée de Fourier
<b>K</b>	Coefficient de partage
<b>LMG</b>	Limites de migration globale
<b>LMS</b>	Limites de migration spécifique
<b>M</b>	Masse molaire
<b>MET</b>	Microscopie Électronique à Transmission
<b>MPa</b>	Méga pascal
<b>n</b>	Ordre de réflexion (DRX)
<b>PBT</b>	Polybutylène téréphtalate
<b>PE</b>	Polyéthylène
<b>PEBD</b>	Polyéthylène basse densité
<b>PEBDL</b>	Polyéthylène basse densité linéaire
<b>PEBD<sub>r</sub></b>	Polyéthylène basse densité ramifié

<b>PEHD</b>	Polyéthylène haut densité
<b>PEHD<sub>r</sub></b>	Polyéthylène haut densité recyclé
<b>PEMD</b>	Polyéthylène moyenne densité
<b>PET</b>	Polyéthylène téréphtalique
<b>PF</b>	Phénol-formaldéhyde
<b>PM</b>	Poids molaire
<b>PMMA</b>	Polyéthacrylate de méthyle
<b>PP</b>	Polypropylène
<b>PS</b>	Polystyrène
<b>PUR</b>	Polyuréthane
<b>PVA</b>	Polyacétate de vinyle
<b>PVC</b>	polychlorure de vinyle
<b>QM</b>	concentration maximale dans le matériau d'emballage
<b>QMA</b>	concentration maximale par unité d'emballage
<b>r</b>	Restriction
<b>R</b>	Constate de gaz
<b>SAI/NIAS</b>	Substances ajoutées involontairement
<b>SI</b>	Silicones.
<b>SiO<sub>4</sub></b>	Tétraèdres de silice
<b>T</b>	Température
<b>t</b>	Temps de diffusion
<b>T<sub>f</sub></b>	Température de fusion
<b>T<sub>g</sub></b>	Température transition vitreuse
<b>T<sub>m</sub></b>	Température à la vitesse maximale de perte
<b>UP</b>	Polyesters insaturés
<b>UV</b>	Ultraviolets
<b>x</b>	Direction de diffusion
<b><math>\rho</math></b>	Masse volumique
<b><math>\rho_a</math></b>	Masse volumique amorphe de polymère
<b><math>\rho_c</math></b>	Masse volumique cristalline de polymère
<b><math>\chi</math></b>	Coefficient de diffusion optimal
<b><math>\alpha', K</math></b>	paramètres d'ajustement
<b>X<sub>c</sub></b>	Taux de cristallinité

$\Delta H_{\text{cond}}$	Enthalpie molaire de condensation
$\Delta H_{\text{mix}}$	Enthalpie du mélange.
$\Delta H_s$	Enthalpie de sorption
$X, \alpha, \beta, \gamma$	Rayonnements
$\varepsilon$	constante diélectrique
$\lambda$	Longueur d'onde des rayons X

## Résumé

Ce travail, consiste à étudier le comportement diffusionnel par UV d'un additif de la classe des antioxydants phénoliques primaires au sein des matrices de PEHD (R000-R001), de PEHD<sub>recyclé</sub> (R100-R101) et de nanocomposite (R030/R031) PEHD/Cloisite 15A à taux de charge en Cloisite 15A de 3%. Le PEHD étudié est extrudé sous forme de films de 130 µm d'épaisseur. Dans une perspective de préservation de la santé du consommateur, nous avons aussi modélisé la diffusion de notre adjuvant en calculant sa vitesse de diffusion au sein de films PEHD et de là, nous avons comparé nos résultats aux modèles semi-empiriques existants.

L'expérience de diffusion est réalisée dans différentes conditions opératoires sur des films contenant 1% d'Irganox 1076 suivant la méthode de Roe. Les températures expérimentales choisies sont : 80°C, 90°C, et 100°C, pour des temps de 3 jours, 6 jours, et 9 jours.

L'incorporation de la Cloisite 15A dans les matrices du PEHD semble avoir un effet freinant le processus de diffusion de notre additif.

D'après la comparaison des résultats obtenus aux modèles semi-empiriques existants, le modèle déterministe de Limm est le mieux adapté pour la prédiction de la diffusion de l'Irganox 1076 dans les matrices de PEHD étudiées.