



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE DE BOUIRA



FACULTE DES SCIENCES ET DES SCIENCES APPLIQUEES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

MEMOIRE POUR L'OBTENTION DU DIPLOME  
DE MASTER EN PHYSIQUE  
OPTION

*Physique des Matériaux et Nanomatériaux*

**THEME**

**Etude des migrations des plastifiants des PVC et  
autres polymères vers les liquides**

Présenté par : M<sup>lle</sup>. LADJAL Yamina

Soutenu le 05/05/ 2015

**Devant le jury:**

Président :                    MCB                    M. Madi Djamel

Encadreur                    M. Ait Yala

Examineurs :                MAA                    M. Zerirgui djamel

MAA                    M. Benamara Salem

# *Remerciements*

Les travaux de recherche exposés dans ce mémoire ont été effectués à l'université de Bouira.

Avant toute chose, je remercie **Dieu** le tout puissant de m'avoir donné courage, patience et force durant toutes ces années d'études.

J'adresse mes remerciements tout particulièrement à mon encadreur **M. Ait Yala** du département de génie mécanique de la faculté des sciences et sciences appliquées à l'université de Bouira qui a proposé ce thème.

Il m'a aidé et il m'a fait bénéficier de son expérience et connaissances dans le domaine de physique des matériaux, tout au long de ce mémoire.

Je tiens à exprimer mes remerciements à mon président de recherche : **M. Madi Djamel** pour son aide ses conseils éclairés qui ont permis du bon déroulement de ce modeste travail.

Je remercie également les examinateurs : **M. Zerirgui djamel** et **M. Benamara Salem**.

Je remercie aussi tous les professeurs du département de la faculté des sciences et sciences appliquées à l'université de Bouira.

En fin, je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail de recherche.

# *Dédicaces*

Je dédie ce travail à ma mère et mon père

-A mes frères

-A mes sœurs

-A toute la famille

-A tous mes amis

Yamina

# Table des matières

Introduction générale.....	01
<b>Chapitre I: Généralités sur les polymères</b>	
<b>1. Introduction.....</b>	<b>02</b>
<b>2. Définition d'un polymère.....</b>	<b>02</b>
<b>3. Classification des polymères.....</b>	<b>02</b>
<b>3.1. Selon leur origine.....</b>	<b>02</b>
• Les polymères naturels.....	02
• Les polymères artificiels.....	02
• Les polymères synthétique.....	03
<b>3.2. Selon leur domaine d'application.....</b>	<b>03</b>
• Les polymères de grande diffusion.....	03
• Les polymères techniques.....	03
• Les polymères spéciaux.....	03
<b>3.3. Selon leur structure.....</b>	<b>03</b>
• Celle des polymères linéaires.....	03
• Celle des polymères bidimensionnels.....	04
• Celle des polymères tridimensionnels.....	04
<b>3.4. Selon leur structure chimique.....</b>	<b>04</b>
• Les homopolymères.....	04
• Les copolymères.....	05
<b>3.5. Selon leur monde de synthèse.....</b>	<b>05</b>
• Polymérisation par addition.....	05
• Polymérisation par condensation.....	05
<b>3.6. Selon leur comportement thermique.....</b>	<b>05</b>
• Les thermoplastiques.....	05
• Les thermodurcissables.....	05
• Les élastomères.....	05
<b>4. Principaux polymères utilisés dans les emballages alimentaires (PVC, PET)</b>	
<b>4.1 Polychlorure vinyle (PVC).....</b>	<b>06</b>
<b>4.1.1 Introduction.....</b>	<b>06</b>

<b>4.1.2. Préparation</b> .....	<b>06</b>
<b>4.1.3. Synthèse du monomère</b> .....	<b>07</b>
<b>4.1.4. Polymérisation</b> .....	<b>07</b>
a-Polymérisation en suspension.....	<b>08</b>
b-Polymérisation en émulsion.....	<b>08</b>
<b>4.1.5. Propriétés du PVC:</b> .....	<b>10</b>
a) Propriétés mécaniques.....	<b>10</b>
b) Propriétés électriques.....	<b>10</b>
c) Propriétés thermiques.....	<b>10</b>
<b>4.2. Polyéthylène téréphtalate(PET)</b> .....	<b>11</b>
<b>4.2.1. Introduction</b> .....	<b>11</b>
<b>4.2.2. La synthèse du PET</b> .....	<b>11</b>
<b>4.2.3. Structure du PET semi-cristallin</b> .....	<b>13</b>
<b>4.2.4. Propriétés du PET :</b> .....	<b>15</b>
a) Propriétés physiques et thermiques du polyéthylène téréphtalate .....	<b>15</b>
b) Propriétés mécaniques du polyéthylène téréphtalate.....	<b>15</b>
c) Propriétés mécaniques du PET structure amorphe.....	<b>16</b>
d) Propriétés mécaniques du PET semi-cristallin .....	<b>17</b>

## **Chapitre II : Plastifiants**

<b>1. Introduction</b> .....	<b>18</b>
<b>2. Généralités sur les plastifiants</b> .....	<b>18</b>
<b>3. Principe d'action</b> .....	<b>19</b>
<b>4. La plastification</b> .....	<b>19</b>
<b>5. Théories de la plastification</b> .....	<b>19</b>
5.1. La théorie de la lubrification.....	<b>20</b>
5.2. La théorie de gels.....	<b>20</b>
5.3. La théorie du volume libre.....	<b>21</b>
5.4. Théorie mécanistique.....	<b>22</b>
<b>6. Types des plastifiants:</b> .....	<b>23</b>
6.1. Phthalates.....	<b>23</b>
6.2 Epoxydes.....	<b>23</b>
6.3 Esters d'acides aliphatiques dicarboxyliques :adipates, sébaçates, azélates. ....	<b>23</b>
6.4. Ester époxydé.....	<b>24</b>

6.5. Polyesters ou plastifiants polymériques.....	24
6.6. Phosphates.....	25
6.7. Autres plastifiants primaires:.....	25
6.8. Plastifiants secondaires(ou extendeurs).....	25
<b>7. Plastification du PVC :</b> .....	<b>26</b>
<b>8. Conclusion</b> .....	<b>27</b>

## **Chapitre III : Diffusion**

<b>1. Les interactions emballage / aliment</b> .....	<b>28</b>
1.1 La perméation.....	28
1.2 La sorption.....	29
1.3 La migration.....	29
<b>2. Généralités sur la diffusion:</b> .....	<b>29</b>
<b>3. Modélisation de la diffusion :</b> .....	<b>31</b>
<b>3.1. Equations générales de la diffusion :</b> .....	<b>31</b>
3.1.1 Lois de Fick.....	32
3.1.2 Détermination de coefficient de diffusion :.....	32
a- Migration des plastifiants vers les liquides :.....	32
b-Coefficient de diffusion : .....	33
c. Equation de diffusion:.....	36
<b>4. Conclusion:</b> .....	<b>40</b>
<b>Conclusion générale:</b> .....	<b>41</b>
<b>Références:</b> .....	<b>42</b>

## Introduction générale

Le polymère dérivé de hydrocarbure sont utilisés dans pratiquement toutes les branches de l'industrie. En effet, incorporés durant le processus de fabrication, les additifs tels que les antioxydants, les stabilisants et les plastifiants permettent leur adaptation à plusieurs usages.

Cependant ces additifs ne sont généralement pas liés par covalence au polymère et sont donc susceptibles de quitter leur matrice par migration. Ce phénomène de diffusion est connu sous le nom de désorption. Il est évident que ces additifs chimiques peuvent constituer un danger pour la santé publique et l'environnement. Il en découle que la prédiction de cette migration dans l'espace et dans le temps est d'un intérêt capital, particulièrement lorsqu'ils sont utilisés dans le packaging des aliments.

L'objet de ce mémoire est l'étude de la désorption de ces additifs de leur matrice vers les liquides. Les polymères considérés sont le polyvinyle chlorure (**PVC**) et le Polyéthylène téréphtalate (PET).

Le problème est d'abord considéré dans sa généralité en tant que phénomène de diffusion. Ainsi une description détaillée de cette dernière est présentée.

Ensuite le cas spécifique de la diffusion à partir de ces polymères est analysé. En effet pour pouvoir étudier ce phénomène il faut déterminer les coefficients de diffusion de ces polymères après addition des additifs. Ceux-ci seront obtenus par les méthodes d'extrapolation.

Une fois les coefficients de diffusion déterminés, le problème de l'utilisation de l'équation de Fick est considéré. En effet l'utilisation de cette dernière n'est pas évidente car elle donne des résultats qui ne sont pas en accord avec les expérimentaux. Cela ne doit pas surprendre car la diffusion vers un liquide est particulière. La matière en contact avec le liquide est sujette à l'infiltration, qui contribue au phénomène de diffusion, c'est à dire que nous avons affaire à une diffusion forcée. Cet aspect doit être pris en considération et le coefficient de diffusion doit être multiplié par un facteur additionnel lié à cette infiltration. Ce coefficient n'est pas facile à déterminer.

Cette situation a conduit à rechercher un nouveau modèle mathématique qui reproduit fidèlement ce type de diffusion et qui contourne les difficultés citées plus haut.

*Chapitre I*  
*Généralités sur*  
*les polymères*



## 1. Introduction :

Les matériaux polymères sont généralement utilisés pour leurs propriétés mécaniques particulières et leur aptitude à être mis en œuvre.

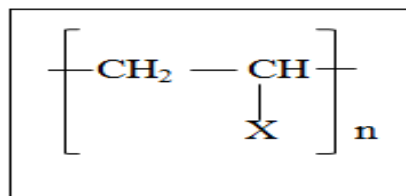
Ces qualités sont étroitement liées à leurs structures et il est possible, à partir d'une structure moléculaire donnée, d'imaginer la morphologie qui en découle et les propriétés qui s'y rattachent.

Ce chapitre a pour objet une présentation des principes généraux sur les polymères, et en particulier le polychlorure de vinyle et le polyéthylène téréphtalate.

## 2. Définition d'un 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).

La figure (I-1) montre un exemple d'un polymère vinylique, l'un des plus importants de la classe des polymères industriels. Dans l'unité de répétition, X est l'une des unités monofonctionnelles comme H, CH<sub>3</sub>, Cl, et C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (phényle). [1]



La figure (I.1) : polymère vinylique.

## 3. Classification des polymères :

**3.1 Selon leur origine :** on peut les classer en trois catégories [2].

- **Les polymères naturels** sont ceux du règne végétal ou animal, leur importance est considérable. On peut cependant mentionner, dans cette catégorie, la famille des polysaccharides (cellulose, amidon), celle des protéines (laine, soie...), le caoutchouc naturel,...etc.
- **Les polymères artificiels** sont obtenus par modification chimique de polymères naturels, de façon à transformer certaines de leurs propriétés ; L'ester cellulosique (nitrocellulose, acétate de cellulose...) ont toujours connu une certaine importance économique.

- **Les polymères synthétiques**, totalement issus du génie de l'homme, sont obtenus par polymérisation de molécules monomères.

**3.2 Selon leur domaine d'application:** il est difficile de proposer une classification exhaustive tant la variété des propriétés a multiplié les applications des polymères, comme matériaux en particulier. Il est cependant possible de regrouper les polymères en trois grandes catégories [2] :

- **Les polymères de grande diffusion** (encore appelés polymères de commodité), dont la production annuelle s'évalue par millions de tonnes, sont devenus d'un emploi quotidien pour tous. Le polyéthylène, le polystyrène, le polychlorure de vinyle et quelques autres sont à classer dans cette catégorie d'une importance économique considérable.

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

- **Les polymères spéciaux**(ou polymères de fonction) présentent généralement une propriété qui induit leur utilisation pour une application particulière .C'est dans cette catégorie que se trouvent les polymères conducteurs, photo-actifs, thermostables, adhésifs...etc.

**3.3. Selon leur structure** (dimensionnalité): les polymères peuvent encore être classés en trois catégories [2] :

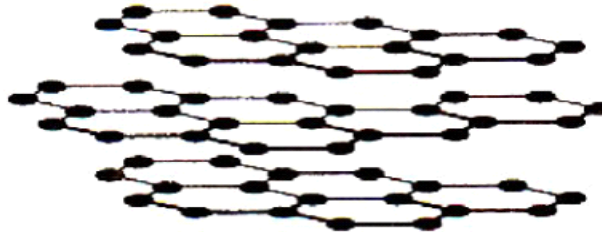
- **Celle des polymères linéaires**(ou monodimensionnels), pour lesquels chaque chaîne macromoléculaire est constituée d'un nombre (éventuellement) élevé mais fini d'unités monomères; de tels systèmes correspondent à la polymérisation de monomères bivalents et une macromolécule linéaire peut être très schématiquement représentée par un trait continu divisé en intervalles représentant chacun une unité monomère (figure I.2) ;



**Figure I.2 :** Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire [2].

- **Celle des polymères bidimensionnels**, dont certains peuvent être produits par la nature (carbone graphite, kératine...); dans le domaine des polymères synthétiques ce sont encore des curiosités de laboratoire.

Ils se présentent sous la forme de feuillets bidimensionnels, d'épaisseur comparable à celle des molécules simples (figure I.3).



**Figure I.3 :** Représentation schématique d'un polymère Bidimensionnel, ici le Carbone graphite [2]

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

Les liaisons se développent dans les trois dimensions et un élément de volume d'un tel système peut être représenté sur la figure I.4.



**Figure I.4 :** Représentation schématique d'un polymère Tridimensionnel [2].

**3.4. Selon leur 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. [3]

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 : le mode statistique, alterné, séquencé et greffé.

**3.5. Selon leur mode de synthèse,** on distingue deux grandes méthodes de synthèse la polymérisation en chaîne et la polycondensation, les polymères obtenus sont respectivement nommés polymérisats et polycondensats.

- **Polymérisation par addition :** réaction d'addition d'un grand nombre de molécules identiques pour donner un composé à masse molaire élevée.

- **Polymérisation par condensation :** réaction entre deux molécules, avec élimination d'une petite molécule (le plus souvent de l'eau) qui se répète un grand nombre de fois pour donner un composé de masse molaire élevée.

**3.6. Selon leur 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, 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.[4]

- **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 thermo-durcies ou thermo-rigides. 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. [5]

- **Les élastomères:** ces polymères présentent les mêmes qualités élastiques que le caoutchouc, un élastomère au repos est constitué de longues chaînes moléculaires repliées sur elles mêmes,

sous l'action d'une contrainte, les molécules peuvent glisser les unes par rapport aux autres et se déformer. [6]

#### 4. Principaux polymères utilisés dans les emballages alimentaires (PVC, PET) :

##### 4.1 Polychlorure vinyle (PVC) :

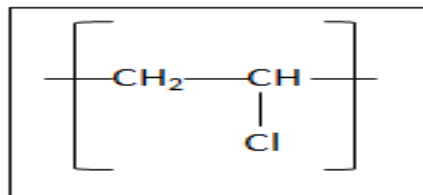
###### 4.1.1 Introduction:

Le PVC est l'une des matières plastiques modernes qui connaît le plus grand succès. Il est utilisé dans notre vie quotidienne pour diverses applications et joue un rôle prépondérant dans la production de notre santé et dans notre sécurité.

Le PVC est fabriqué à partir de deux matières premières naturelles :

Le pétrole et le sel. Le pétrole fait office de source de carbone, le sel sert on est utilisé comme de fournisseur de chlore.

Comme tous les polymères, le PVC est une longue chaîne composée d'éléments identiques ou monomères. Pour le PVC, il s'agit du chlorure de vinyle monomère (CH<sub>2</sub>=CH-Cl). Une molécule de PVC contient 750 à 1500 monomères [7].



**Figure I.5** : la formule générale de PVC

###### 4.1.2. Préparation:

Découvert en 1835 par le physicien français Victor Regnault, le PVC est composé à 57% de chlore et à 43% d'éthylène, hydrocarbure composé de carbone et d'hydrogène issu du pétrole.

Le chlore est obtenu par électrolyse du sel (chlore de sodium : NaCl). Par suite de réactions entre le chlore et l'éthylène, on obtient le chlorure de vinyle monomère (CVM) qui, par polymérisation, donne le PVC. La polymérisation est la réaction chimique par laquelle les molécules s'additionnent les unes aux autres pour former une chaîne de grande longueur. Le schéma est suivant :

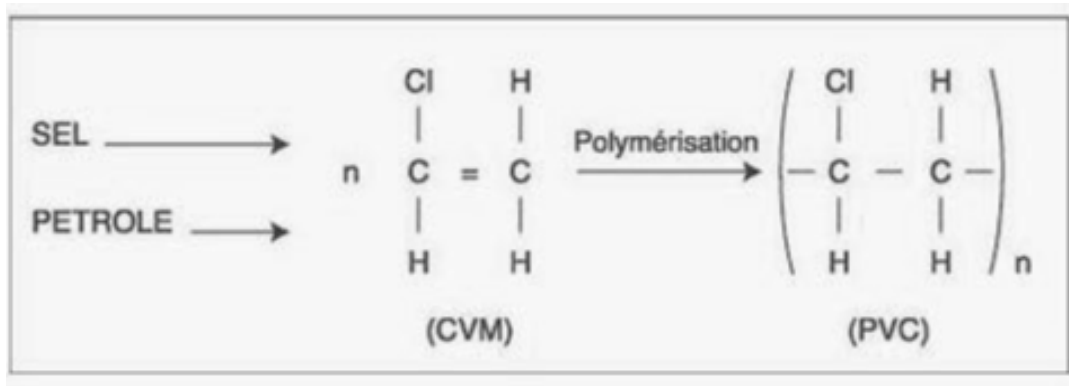
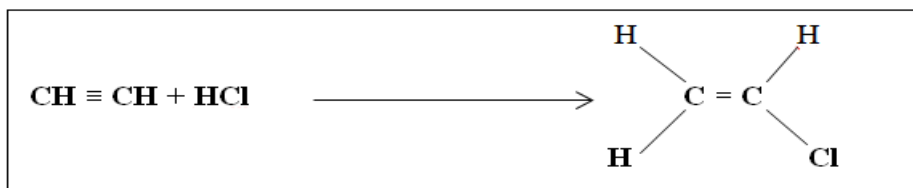


Figure I.6: Polymérisation de PVC

#### 4.1.3. Synthèse du monomère :

La synthèse du chlorure de vinyle monomère (CVM) est réalisée suivant deux principaux procédés [8] :

- L'addition du gaz chlorhydrique sur l'acétylène



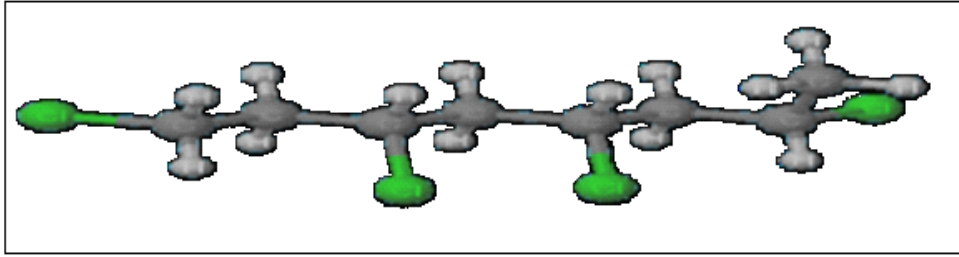
- La chloration de l'éthylène en 1,2-dichloroéthane, puis pyrolyse de ce dernier :



#### 4.1.4. Polymérisation:

La réaction de polymérisation de chlorure de vinyle monomère par voie radicalaire donne naissance à des macromolécules linéaires de masses moléculaires moyennes déterminées dont la répartition présente une allure gaussienne asymétrique. C'est une réaction fortement exothermique [8].

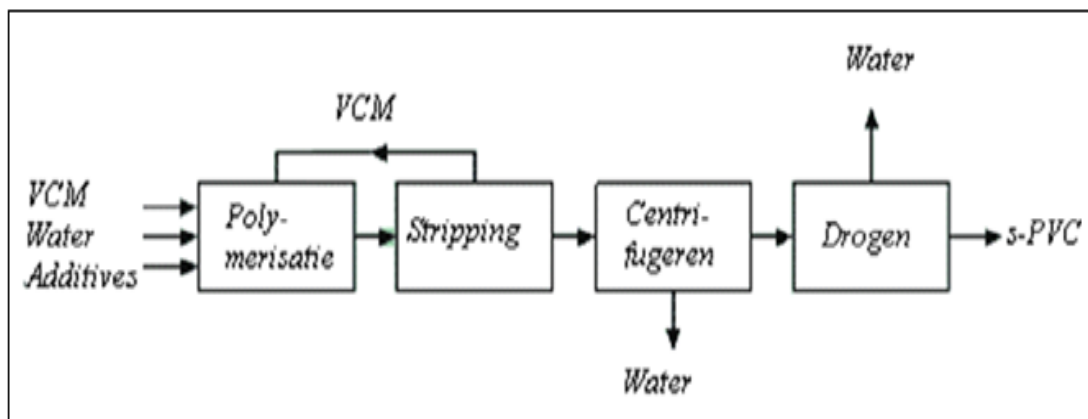
Le polymère de base du PVC est une poudre blanche. Voici une présentation schématique de sa structure :



**Figure I.7:** Le polymère de base du PVC

**a- Polymérisation en suspension:**

Dans un grand récipient (autoclave), on mélange fermement le MVC avec une certaine quantité d'eau. La polymérisation commence après ajout d'un initiateur. Lorsque 90% du MVC est polymérisé, la réaction est stoppée. Le MVC qui n'a pas été transformé est récupéré et réutilisé. Après séchage et tamisage, le PVC est stocké et emballé sous forme de poudre blanche inerte.



**Figure I.8:** Polymérisation en suspension

**b- Polymérisation en émulsion:**

Ce procédé qui se fait dans un autoclave. Le procédé de production comprend cinq étapes.

1-Préparation d'éthylène et de chlore à partir du pétrole et du sel.

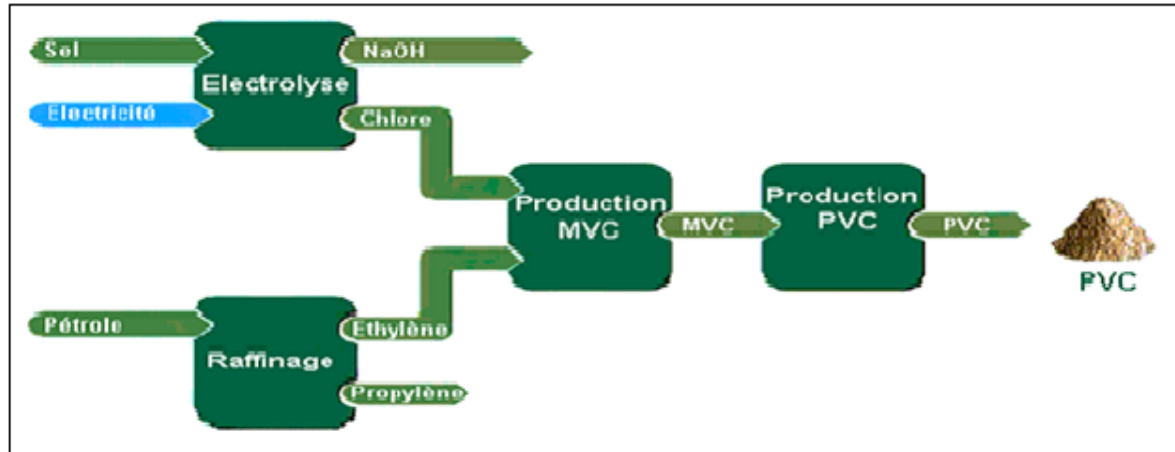
2-Synthèse du chlorure de vinyle monomère(MVC) à partir du chlore et de l'éthylène.

3-Polymérisation (constitution d'une chaîne moléculaire) du chlorure de vinyle en chlorure de polyvinyle(PVC).

4-Compound, mélanger du PVC avec toutes sortes d'additifs en vue d'obtenir des variantes aux propriétés diverses.

5-Transformation du PVC en produit.

Le MVC est placé en émulsion dans de l'eau. La suite du procédé est identique [9,10].



**Figure I.9:** polymérisation en émulsion

**Tableau I.1** Comparaison des polymérisations par suspension et l'émulsion

Polymérisation	Avantages	Inconvénients
Suspension	Contrôle aisé de la température et de la viscosité conversion élevée lavage des perles aisé grâce à leur taille	Agitation à maîtriser (impact sur la taille des gouttes) réaction lente et masse molaires fréquemment peu élevées contamination du polymère par le tensioactif
Emulsion	Contrôle aisé de la température et de la viscosité conversion élevée vitesse et masses molaires élevées [11]	Séparation complexe et couteuse Contamination du polymère par le tensioactif



#### 4.1.5. Propriétés du PVC:

##### a) Propriétés mécaniques:

Le PVC offre une excellente rigidité jusqu'au voisinage de sa température de transition vitreuse, il offre une excellente résistance à l'abrasion, mais il est relativement fragile au choc à basse température (-10°C) [12]

**Tableau I.2:** Illustre les propriétés du PVC rigide et du PVC souple [12].

Propriétés	Unités	PVC rigide	PVC souple
masse volumique	g/cm <sup>3</sup>	1,36	1,16-1,35
module d'élasticité	M Pa	2700-3000	25-1600
contrainte à la rupture	M Pa	50-60	8-25
Allongement à la rupture	%	10-50	170-400
Allongement à la rupture	%	4-6	/
Température de transition vitreuse	°C	80	-50-80

##### b) Propriétés électriques:

Le PVC a de bonnes propriétés isolantes mais les pertes électriques dans le matériau sont suffisamment importantes pour permettre le soudage par haute fréquence [13].

##### c) Propriétés thermiques:

\* Conductivité thermique : Elle est d'environ 0.2 W.m<sup>-1</sup>.k<sup>-1</sup>.

\* Pouvoir calorifique : Il est de 17 KJ/kg environ, pour le PVC rigide et de valeur supérieure mais variable suivant la formulation pour le polychlorure de vinyle plastifié [13].

Le polychlorure de vinyle(PVC) est amorphe à une température de transition vitreuse comprise entre 75 et 80°C [14,15] .C'est-à-dire à température ambiante il est rigide et qu'au-dessus de 90°C, il est caoutchouteux (faible résistance, grande déformation).Le PVC se décompose dans une flamme en libérant de l'acide chlorhydrique gazeux, mais il est auto extinguable, les PVC plastifiés brûlent plus facilement [14].

## 4.2. Polyéthylène téréphtalate(PET) :

### 4.2.1. Introduction :

Le polyéthylène téréphtalate (PET) est largement utilisé dans l'industrie alimentaire, notamment pour les boissons et les eaux conditionnées. La préférence de ce polyester comme emballage de l'eau est due à son inertie chimique et à ses propriétés physiques comme la transparence, la légèreté, l'étanchéité aux gaz et la facilité du recyclage [16].

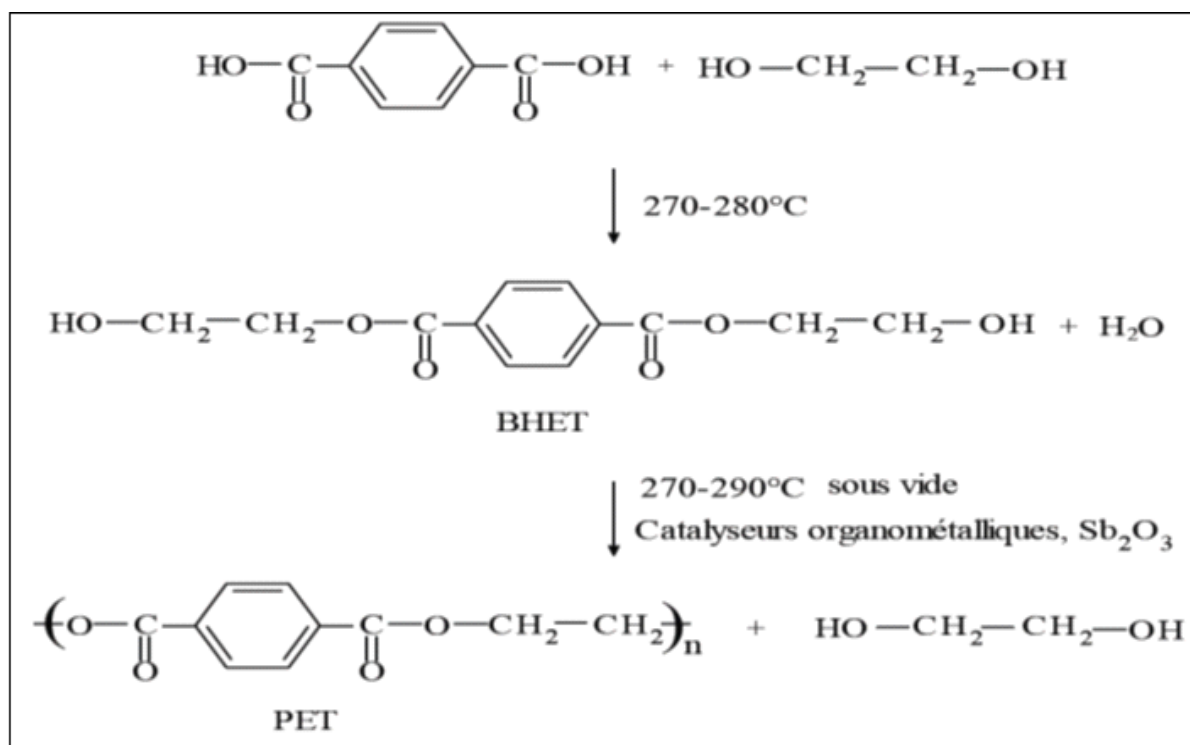
### 4.2.2. La synthèse du PET :

Plusieurs réactions peuvent être utilisées pour la synthèse du PET [17] :

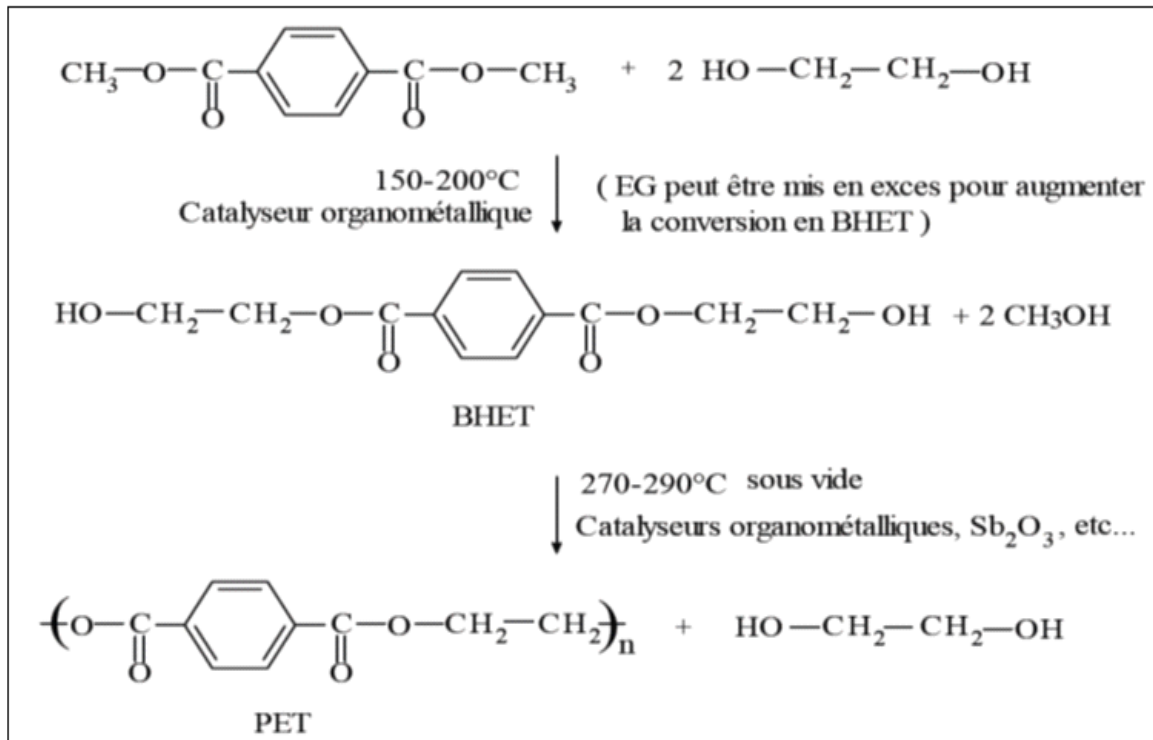
- La réaction d'estérification directe de l'éthylène glycol par l'acide téréphtalique.
- La réaction de polytransestérification du téréphtalate de diméthyle par l'éthylène glycol.

Les procédés a) et b) sont les plus utilisés dans l'industrie [18 ; 19].

Le schéma réactionnel suivant montre les étapes de synthèse du PET au moyen de ces deux procédés :



**Figure I.9-a:** Synthèse du PET à partir de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol.



**Figure I.9-b:** Synthèse du PET à partir du diméthyltéréphtalate et de l'éthylène glycol.

Dans les deux cas, la première étape consiste en la formulation du monomère bis hydroxyéthyl téréphtalate (BHET). dans la réaction a) l'eau est générée comme sous-produit de réaction ce qui est un avantage par rapport au procédé b) ou l'excès d'éthylène glycol génère du méthanol, et ce qui implique que la quantité de méthanol en excès doit être éliminée par distillation. Ensuite, la deuxième étape consiste en une polycondensation du produit intermédiaire BHET produisant un excès d'éthylène glycol qui est éliminé sous vide.

La réaction est accélérée par l'addition de catalyseurs organométalliques. Les catalyseurs à d'antimoine (généralement des acétates et des oxydes) sont utilisés dans 90% de la production mondiale du PET [20], notamment le trioxyde d'antimoine ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) à cause de son prix peu élevé par rapport à l'acétate et le glycoxyde d'antimoine.

D'autres catalyseurs de polycondensation à base de germanium, titane, aluminium et des zéolites existent mais sont beaucoup moins employés à cause de leur prix ou le fait qu'ils génèrent du PET de moins bonne qualité [21 ; 22].

Les deux réactions de synthèse a) et b) génèrent un PET de qualité équivalente mais plus de 70% de la production globale de PET est basée sur la polycondensation de l'éthylène glycol par l'acide téréphtalique (réaction b).

Le PET utilisé pour la fabrication des fibres ou des films présente une masse molaire de l'ordre de 20 000 g/mol. Une viscosité plus élevée est nécessaire pour le PET destiné à la fabrication des bouteilles. Dans ce cas, la masse moléculaire est aux alentours de 25 000 g/mol [23].

Durant la synthèse du PET des comonomères tels que l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, l'acide isophtalique, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, l'acide dicarboxylique naphthalène et cyclohexanediméthanol sont ajoutés pour donner certaines propriétés aux bouteilles en PET, notamment celles employées pour le conditionnement des eaux gazeuses [24]. Les tests ont mis en évidence la présence des mélanges de copolymères dans le PET commerciaux avec entre 1,3-2,6 mol % d'acide isophtalique et entre 2 - 4 mol % de diéthylène glycol. Le rôle de ces substances est de limiter la cristallisation thermique du polymère et d'apporter de la flexibilité durant la fabrication de la préforme et le soufflage des bouteilles. Ces substances améliorent les propriétés mécaniques, les propriétés barrières et l'imperméabilité aux gaz du polymère [24 ; 25]. En réduisant les taux de cristallinité des bouteilles on obtient un récipient transparent, qui donne une impression de pureté (caractéristique souhaitable dans le cas de bouteilles d'eau) et permet ainsi d'avoir des bouteilles plus légères [26]. Le comonomère le plus utilisé pour la production du PET destiné au conditionnement de l'eau est le diéthylène glycol [25].

#### 4.2.3. Structure du PET semi-cristallin:

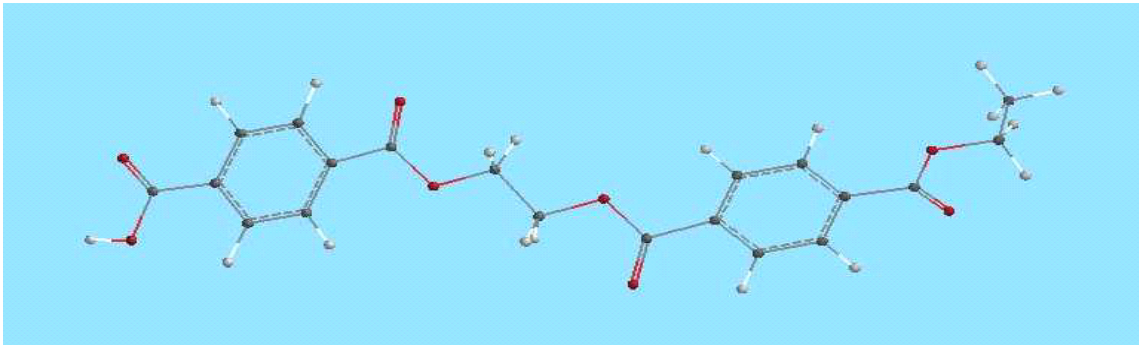
Le PET est un polymère qui peut être obtenu sous deux structures différentes :

- Une structure complètement amorphe lorsque le PET subit un refroidissement brutal de l'état fondu à l'état solide,
- Une structure semi-cristalline lorsque le PET est refroidi lentement, le taux de cristallinité maximum atteignant alors 50% à 60%.

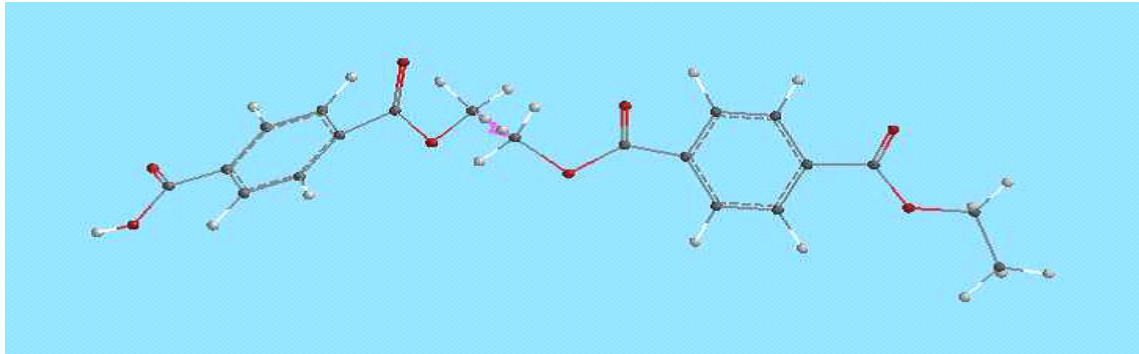
Dans la phase amorphe, deux conformations de chaînes sont possibles [27]. Elles peuvent être détectées par des mesures de spectroscopie infrarouge :

- une conformation *trans* ( $1340\text{ cm}^{-1}$  dans la zone d'absorbance), (*Figure 10a*),
- une conformation *gauche* ( $1370\text{ cm}^{-1}$  dans la zone d'absorbance), (*Figure 10b*).

Dans la phase cristalline, la minimisation de l'énergie potentielle impose une seule formation possible : la conformation *trans*.



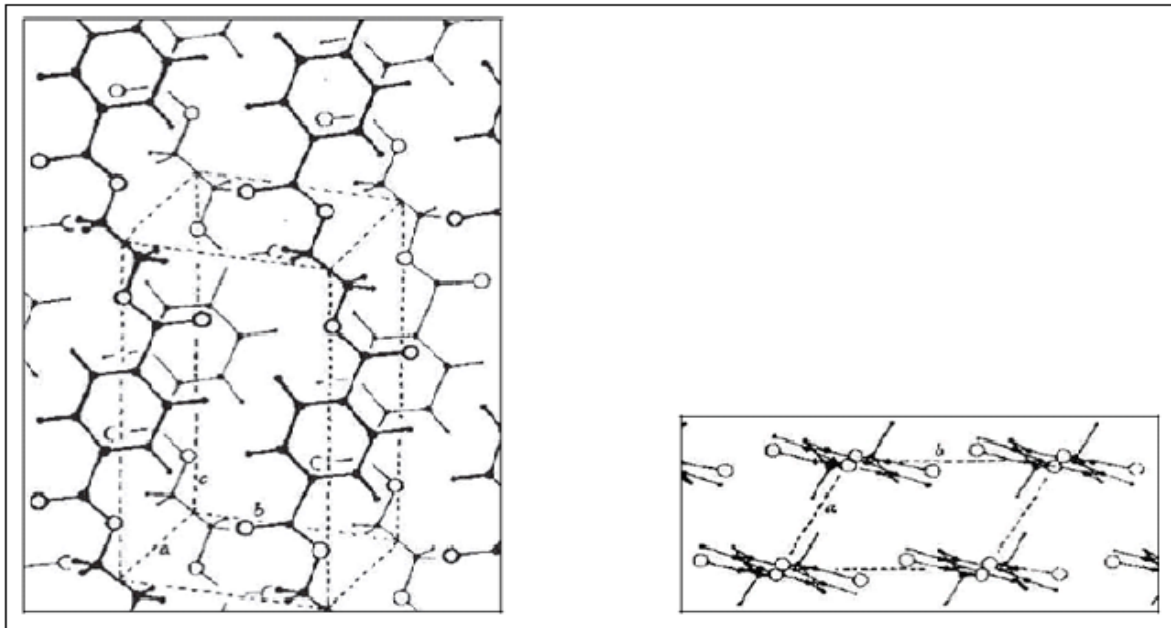
**Figure I.10(a)** : Conformation trans du PET



**Figure I.10(b)** : Conformations gauche du PET

Dès les années 50, les paramètres de la maille cristalline du PET ont été déterminés par Daubeny et al. [28]. Ainsi la structure cristalline s'organise selon une maille triclinique définie Par :  $a = 4,56 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,94 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,75 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 98,5^\circ$ ,  $\beta = 118^\circ$ ,  $\gamma = 112^\circ$ .

La chaîne macromoléculaire s'oriente parallèlement à l'axe  $c$  (Figure I.11) :



**Figure I.11**: Arrangement triclinique du PET [28].

#### 4.2.4. Propriétés du PET :

##### a) Propriétés physiques et thermiques du polyéthylène téréphtalate :

La cristallinité va directement influencer les propriétés physiques et thermiques du PET. Ainsi, un PET amorphe ne se comportera pas de la même manière qu'un PET semi-cristallin. Le tableau suivant nous présente quelques caractéristiques du PET variant suivant la structure cristalline considérée [29] (Tableau I.3).

Propriétés	PET amorphe	PET semi-cristallin
Masse volumique ( $\text{g/cm}^3$ )	1.335	1.455 – 1.515
Transition vitreuse ( $^{\circ}\text{C}$ )	67	81 – 125 (orienté)
Indice de réfraction	1.576 ( $25^{\circ}\text{C}$ )	1.64 ( $23^{\circ}\text{C}$ )
Température de fusion à l'équilibre thermodynamique ( $^{\circ}\text{C}$ )	-	$280^{\circ}\text{C}$

Tableau I.3 : Propriétés physiques et thermiques du PET [29]

##### b) Propriétés mécaniques du polyéthylène téréphtalate :

La structure du matériau, amorphe ou semi-cristallin, ainsi que ces propriétés mécaniques vont dépendre du traitement thermique appliqué au PET. C'est dans les travaux d'Allison and Ward [30] que les premières relations entre les propriétés mécaniques (dans ce cas, les performances en traction) et le taux de cristallinité du PET sont établies. L'influence de la température est également étudiée (Figure I.12).

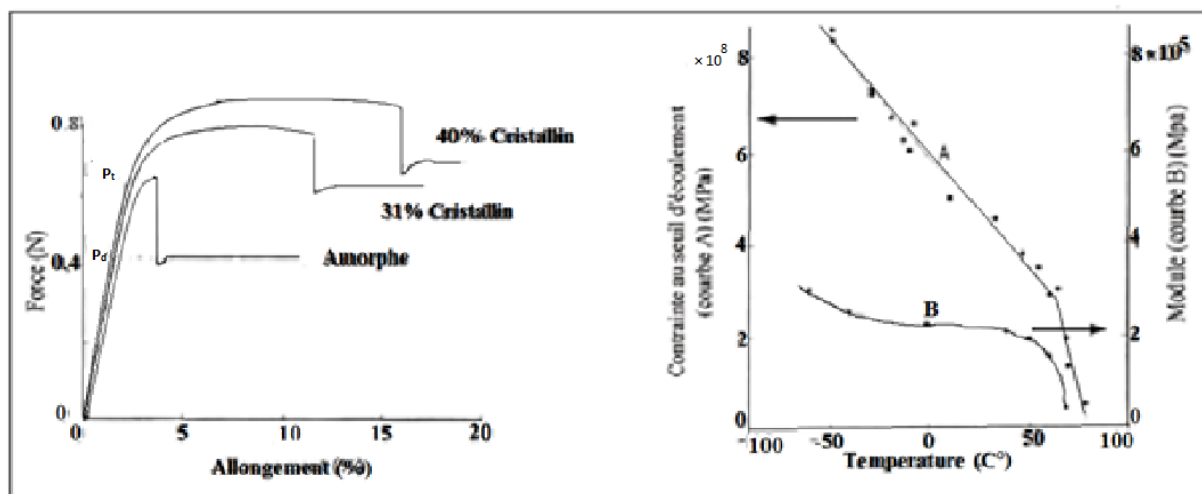


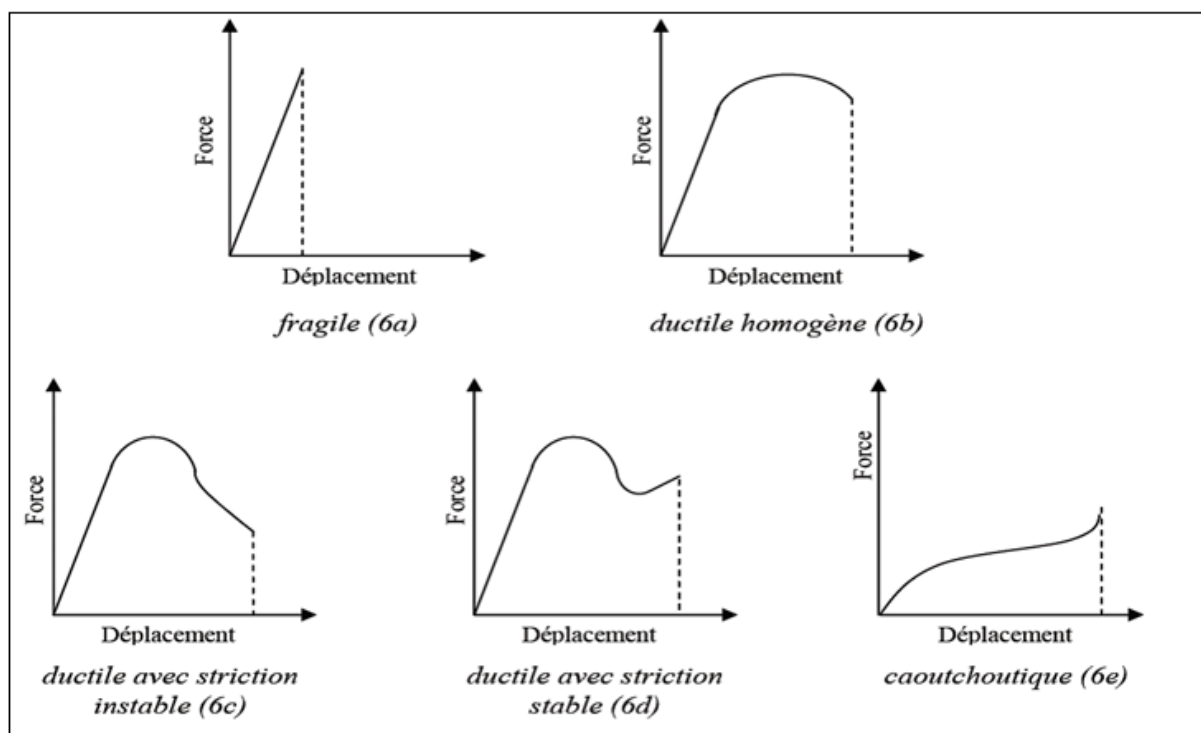
Figure I.12 : Comportement en traction de fibres de PET non-orientées en fonction du taux de cristallinité et de la température [30]

Ils révèlent que dans le cas des fibres de PET, l'allongement à la rupture augmente graduellement avec le taux de cristallinité jusqu'à des valeurs de 40%. Pour des taux supérieurs, l'allongement à la rupture diminue et les auteurs observent un comportement fragile du matériau.

**c) Propriétés mécaniques du PET structure amorphe :**

Pour une sollicitation de type traction uni-axiale, cinq modes de déformation ont pu être définis [31], chaque mode étant observé pour des températures d'essai croissantes :

- comportement fragile (Figure 13 a),
- comportement ductile homogène (Figure 13 b),
- comportement ductile avec striction instable (Figure 13c),
- comportement ductile avec striction stable (étirage à froid) (Figure 13d),
- comportement caoutchoutique (Figure 13e).



**Figure I.13 :** Représentation schématique des différents modes de déformation du PET amorphe en traction uni-axiale [31]. La température augmente de a à e.

Steiner and Ward [31] montrent que la contrainte au seuil d'écoulement est indépendante de la masse molaire (pour des masses moyennes de 11000 à 27000 g/mol en nombre). Cependant, il apparaît que pour observer un comportement ductile, une masse molaire minimale est nécessaire à température ambiante. De même, ils montrent que la contrainte à la rupture fragile est en première approximation indépendante de la température (de -200 à -100°C) et de

la vitesse de sollicitation (de  $4.10^{-3}$  à  $0.6 \text{ s}^{-1}$ ) pour des éprouvettes lisses. Pour des éprouvettes entaillées, la contrainte diminue fortement à haute vitesse ou basse température. A l'opposé, les températures de transition fragile / ductile homogène et ductile avec striction instable / striction stable augmentent avec les vitesses de déformation. Enfin, à haute température, le comportement observé est dû à l'étirement du réseau formé par les enchevêtrements, alors qu'à basse température, la rupture fragile est due aux dé-enchevêtrements de ce même réseau.

#### d) Propriétés mécaniques du PET semi-cristallin :

Le PET semi-cristallin présente de moins bonnes propriétés à la rupture que son homologue amorphe. Parallèlement, un grade nucléé par le talc possède une plus grande résistance, alors qu'à de faibles concentrations, le talc ne semble pas affecter le PET amorphe [32]. Ce qui rejoindrait l'idée générale qu'une distribution fine de sphérolites améliore les propriétés choc par rapport à un arrangement plus grossier de la matière, pour un taux de cristallisation donné [33]. La masse molaire est également un facteur important [32] puisqu'une augmentation de celle-ci provoque une augmentation des propriétés choc pour le PET amorphe comme semi-cristallin.

Friedrich [33] montre ainsi que pour de faibles taux de cristallinité, associés à des masses molaires élevées, l'allongement à la rupture est important mais le seuil plastique faible. Ces matériaux ont une faible résistance à la déformation. Dans le domaine fragile, la contrainte à la rupture fragile reste constante pour des taux de cristallinité ne dépassant pas 35%. Au-delà et jusqu'à 44% de cristallinité, la valeur chute. Le Tableau I.4 nous montre l'évolution des températures de transition entre les différents domaines. Celles-ci évoluent en fonction de la masse molaire à taux de cristallinité sensiblement équivalent. Nous pouvons donc conclure que le comportement du matériau semi-cristallin dépendra fortement de la masse molaire du PET.

Masse molaire (en nombre) (g/mol)	Taux de cristallinité (%)	Température (°C) Transition fragile / ductile	Contrainte à la rupture fragile (Pa) (-80°C)
16500	35	-65	21000
16500	43	-30	15500
11000	44	-10	13500

**Tableau I.4 :** Influence de la masse molaire et de la cristallinité sur le comportement du matériau [31].



*Chapitre II*  
*Plastifiants*

## 1. Introduction

Les matières thermoplastiques ne sont que très rarement utilisées sans adjuvants. De fait, l'ensemble des propriétés recherchées pour le produit fini requiert un certain dosage de produits ou d'addition à action spécifique. En particulier, l'adjuvant qui augmente la souplesse du polymère est appelé un plastifiant.

## 2. Généralités sur les plastifiants

Un plastifiant est une molécule ou oligomère, à l'état solide ou à l'état liquide plus ou moins visqueux, ajouté aux formulations de différents types de matériaux pour les rendre plus flexibles, plus résistants, plus résilients et/ou plus faciles à manipuler [34]. un plastifiant rend le plastique souple et flexible. Il abaisse la température de transition vitreuse du matériau final en s'insérant entre les chaînes macromoléculaires et en remplaçant une partie des interactions polymère-polymère par des interactions polymère-diluant. Par exemple, le polychlorure de vinyle est rigide ; par ajout de plastifiants tels les phtalates d'alkyl ou les phosphates, il devient souple. La proportion en masse peut atteindre 50 parties de plastifiant pour 100 parties de polymère. On obtient des matériaux totalement différents (obtention par exemple d'un plastisol).

Un plastifiant idéal est :

- compatible avec la matrice polymère, pour éviter le phénomène de migration.
- peu volatil (il présente une faible tension de vapeur pour être peu sensible à l'évaporation) pour être permanent.
- difficilement extractible par les liquides (eau, solvants...) qui seront en contact avec le matériau plastifié.
- performant vis-à-vis de certaines propriétés [souplesse (au détriment de la rigidité), tenue chimique (éviter l'oxydation), aux chocs, au froid, à la chaleur, résistivité électrique, etc.].
- non toxique, alimentaire, inodore, incolore, peu coûteux, etc. [35]

Les plastifiants sont des additifs utilisés pour améliorer la flexibilité ou la plasticité des polymères et occasionnellement ils sont utilisés pour faciliter le processus de la mise en forme d'un polymère [36].

La quantité de plastifiant ajoutée à un polymère varie selon l'effet désiré. Une petite addition de plastifiant peut être faite pour améliorer la transformabilité du polymère à l'état fondu. Ceci diffère des grandes additions faites avec l'intention spécifique de transformer complètement les propriétés du produit [37].

### 3. Principe d'action:

Les plastifiants habituellement à faible poids moléculaire forment les liaisons secondaires entre les chaînes de polymère et augmentent ainsi la distance intermoléculaire des chaînes de polymère. En d'autres termes, ils ont écarté les chaînes de polymère à part. Pour cette raison, les plastifiants réduisent les forces latérales de liaison covalente des chaînes et établissent plus de mobilité pour les macromolécules. En conséquence, un matériel plus mou et plus facilement déformable est obtenu.

Pour les polymères cristallins, la région cristalline reste inchangée, parce que les plastifiants occupent seulement les régions amorphes des polymères. Les plastifiants réduisent le module, la résistance à la traction, la dureté, la densité, la température de transition vitreuse, la charge électrostatique et la résistivité volumique d'un polymère. En revanche, ils augmentent la flexibilité, l'élongation à la rupture, la dureté, la constante diélectrique et le facteur de puissance. Afin d'éviter la séparation de phase, les plastifiants doivent être fortement compatibles avec le polymère de base [38].

### 4. La plastification:

La plastification peut être réalisée soit par addition d'un composant (plastifiant), qui agit physiquement selon un processus de plastification externe, soit par greffage chimique de segments moléculaires ; il s'agit dans ce dernier cas d'une plastification interne, un plastifiant a pour rôle principal d'augmenter la flexibilité des macromolécules, d'abaisser la zone de ramollissement du matériau et de faciliter sa mise en forme [39].

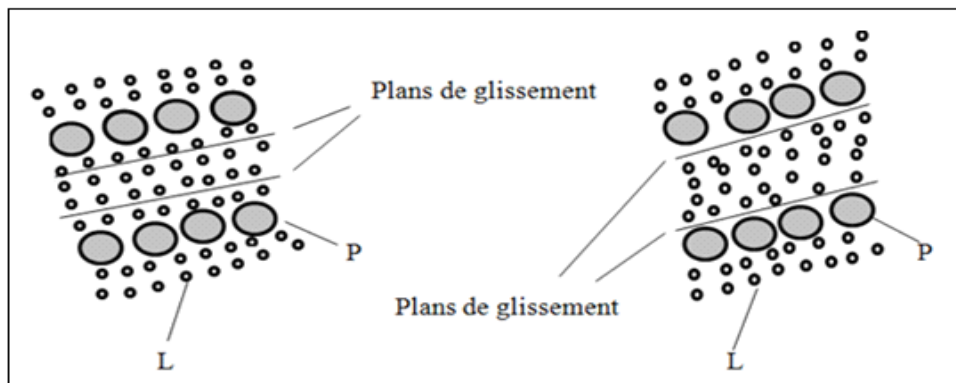
### 5. Théories de la plastification:

La compréhension du mécanisme de plastification s'est affinée au cours du temps, mais nombreux phénomènes ne sont encore que partiellement quantifiés. Cela tient à ce que les polymères qui fixent les molécules relativement simples des plastifiants sont des ensembles complexes comportant, dans le cas des polymères semi cristallins, des domaines cristallins et des domaines amorphes qui réagissent différemment vis-à-vis des plastifiants [40].

Certaines théories ont été proposées pour expliquer les mécanismes de l'action des plastifiants [41].

### 5.1. La théorie de la lubrification :

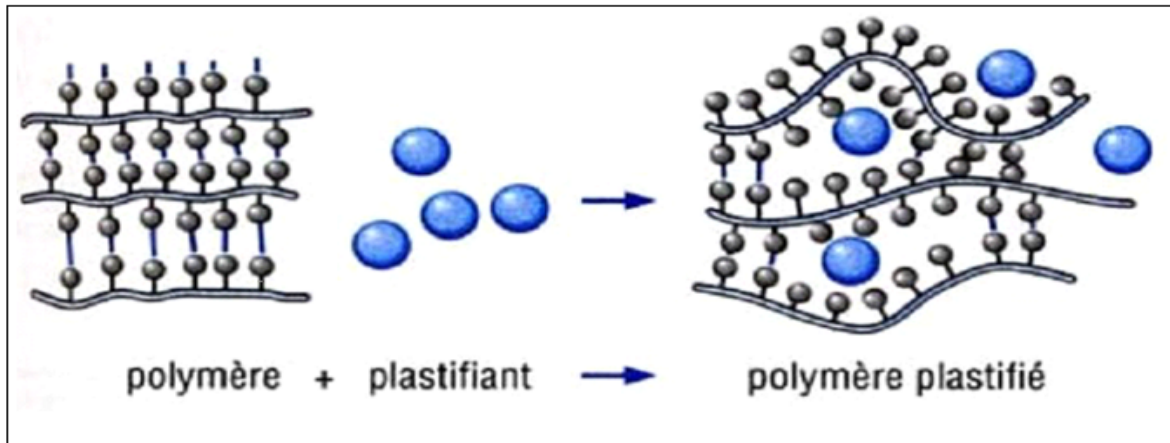
La théorie de la lubrification postule que le plastifiant, par insertion entre deux chaînes de polymère, réduit les forces de liaisons inter-chaînes. Cette théorie reflète ce qui se passe à des températures légèrement inférieures à la température de fusion, pour lesquelles l'effet plastifiant est très dépendant du coefficient de friction des chaînes de polymère mais, à plus basse température, cette théorie conduit à représenter les portions de chaînes de polymère non liées à d'autres chaînes [40,42] (figure II.1).



**Figure II.1:** Schéma représente l'insertion du plastifiant (L) entre les chaînes du polymère (P).

### 5.2. La théorie de gels :

La théorie de gels postule que la rigidité d'un polymère provient d'une structure tridimensionnelle [43]. Le plastifiant brise un certain nombre d'interactions intermoléculaires en masquant les centres de forces attractives et en solvatant les chaînes de polymères en ces points (Figure II.2).

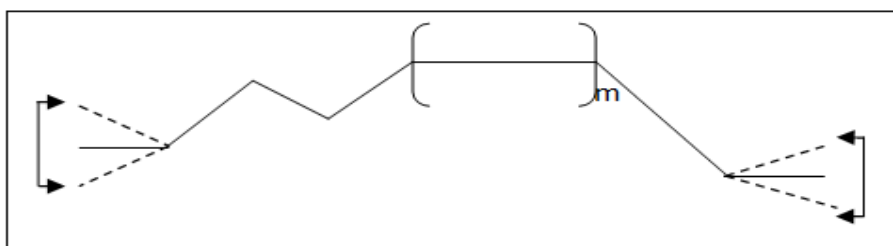


**Figure II.2 :** Schématisation du mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire.

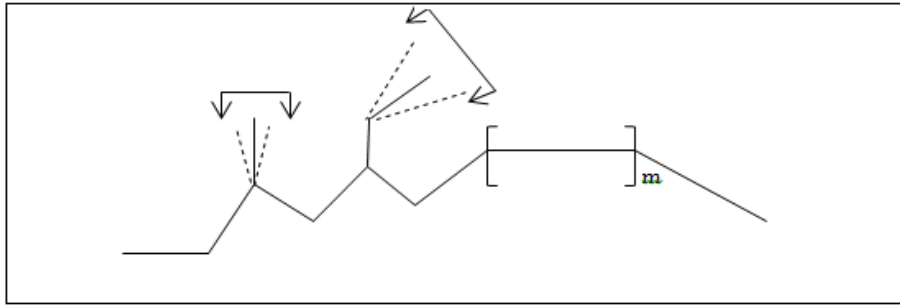
### 5.3. La théorie du volume libre:

La théorie du volume libre explicite le fait que, même à 0K, le volume d'un cristal réel inclut des "trous" permettant des mouvements limités des éléments de la structure maillée. La plastification tend alors à augmenter le volume libre en agissant sur les différentes sources (Figure II.3) : (a) augmenter le nombre de chaînes, donc de groupes terminaux (diminution de la masse moléculaire) ; (b) augmenter le nombre ou la longueur des chaînes latérales par réaction chimique avec le plastifiant (plastification interne) ; (c) faciliter les mouvements des chaînes principales en introduisant chimiquement dans ces chaînes des segments de faible empêchement stérique, donc de grande mobilité (plastification interne) ; (d) insérer entre les chaînes un composé ayant une bonne affinité pour le polymère et relativement de faible masse moléculaire (plastification externe). Cette théorie explique l'abaissement de la température de transition vitreuse d'un polymère avec l'addition d'un plastifiant.

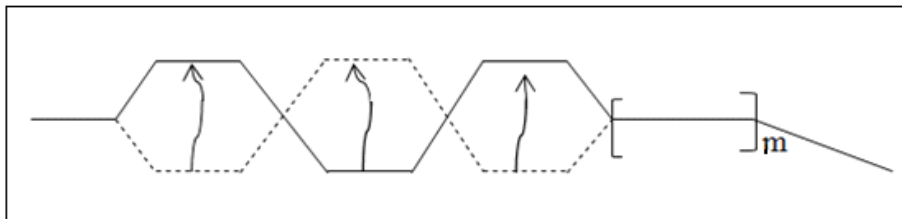
Les plastifiants idéaux sont miscibles et compatibles en n'importe quelle proportion avec les composants plastiques et ils peuvent être rajoutés dans la solution des polymères (technique de dispersion) ou après l'évaporation des solvants (technique d'absorption) [44,45].



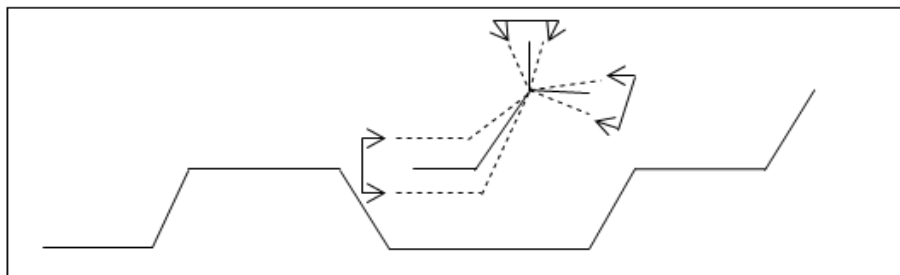
a) mouvements des groupes terminaux



b) mouvement des chaînes latérales



c) mouvements "de manivelle" de la chaîne principale



d) mouvements d'un plastifiant externe inséré entre les chaînes principales

**Figure II.3.**Sources de volume libre utilisées pour la plastification.**5.4. Théorie mécanistique:**

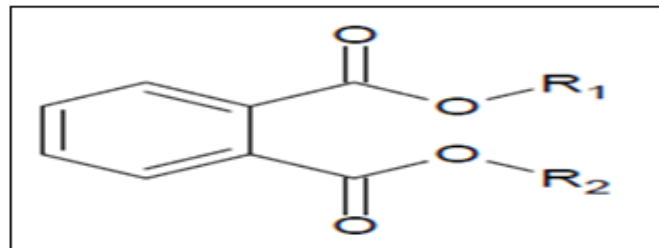
Elle consiste à proposer une synthèse des théories précédentes en incluant un concept cinétique (théorie mécanistique). Le polymère plastifié est en équilibre dynamique résultant d'une solvation et d'une désolvation du plastifiant sur certains sites sensibles de la chaîne du polymère et peut donc être considéré comme une solution solide. Ce concept a donné naissance à une approche thermodynamique de la plastification faisant appel à des notions de pression interne, de paramètres de solubilité et de densité d'énergie de cohésion pour expliquer certaines des propriétés des plastifiants vis-à-vis du polymère.

## 6. Types des plastifiants:

### 6.1. Phtalates :

Les phtalates d'alcools en C6 à C12 (nombre de carbones des radicaux R1 et R2 ci-dessous ; figure II.4) peuvent être considérés comme les plus courants des plastifiants du PVC car ils présentent le plus souvent un ensemble des propriétés requises acceptable.

Les phtalates d'alcools linéaires ou semi-linéaires de même masse moléculaire sont à recommander pour leurs performances aux basses températures.



**Figure II.4.** Formule chimique des phtalates.

### 6.2. Epoxydes:

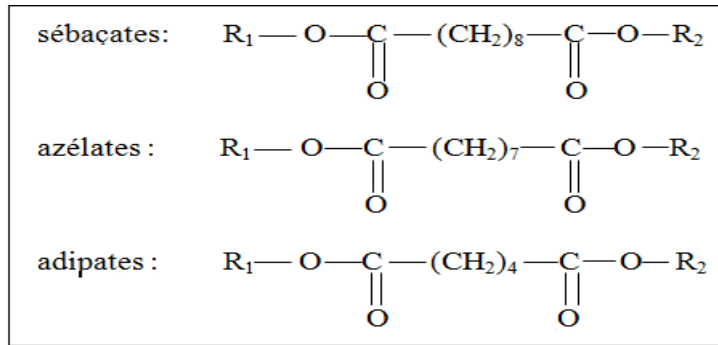
Ceux sont, le plus souvent, les dérivés époxydés d'acides gras dont les plus connus sont l'huile de soja époxydée, les époxy-stéarates et époxy-tallates d'octyle.

Tallate: sel ou ester des acides gras du tallöl résine liquide obtenue comme sous-produit de la pâte à papier.

Ces produits sont principalement utilisés comme Co-adjuvants dans les systèmes de stabilisation thermique des mélanges de PVC plastifiés [46].

### 6.3. Esters d'acides aliphatiques dicarboxyliques :adipates, sébaçates, azélates.

La linéarité d'une partie de la chaîne carbonée de ces esters se traduit par une amélioration des caractéristiques aux basses températures des produits plastifiés. Il existe toute une série de ces esters, en particulier les adipates, fabriqués à partir d'acide adipique par réaction avec des monoalcools linéaires ou non. Ces plastifiants sont toujours considérés comme des spécialités et utilisés, en association avec des phtalates, pour obtenir les caractéristiques requises aux basses températures. Leur compatibilité avec le PVC est d'ailleurs limitée quand ils sont utilisés seuls.



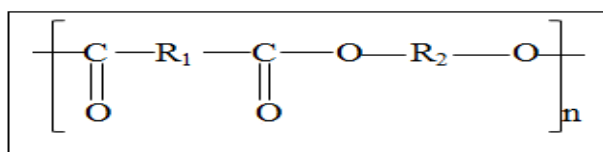
**Figure II.5.** Formules chimiques de quelques esters d'acides aliphatiques dicarboxyliques.

#### 6.4. Ester époxydé :

Les plastifiants d'esters époxydés ont une compatibilité limitée avec le PVC. Par conséquent, ils sont utilisés aux petites quantités. L'huile de soja époxydée (ESO), le plastifiant époxyde le plus largement répandu, est également employée comme stabilisant secondaire et comme plastifiant, elle fournit d'excellente résistance à l'extraction par l'eau savonneuse et une faible migration dans les matériaux adjacents qui tendent à absorber des plastifiants. D'autres plastifiants époxydes incluent l'huile de tournesol époxydée, l'huile de lin époxydée et les huiles de tall époxydées. Les huiles de tall sont préparées à partir des acides gras d'huile de tall et des alcools C5-C8 [47].

#### 6.5. Polyesters ou plastifiants polymériques:

Ceux sont les produits de la réaction d'un diacide aliphatique sur un diol. Les plus courants sont des polyadipates de glycol, de masses moléculaires variées (de 800 à 10000). La volatilité de ces produits est, bien entendu, fonction de leur masse moléculaire. Plus celle-ci est élevée, plus faible sera leur perte par évaporation à une température donnée. Ces plastifiants, souvent difficiles à mettre en œuvre, ne s'utilisent que dans les applications pour températures élevées, ou ils confèrent une longévité convenable aux objets plastifiés. Leur excellente résistance à l'extraction par les solvants et l'eau savonneuse augmente avec leur masse moléculaire.



**Figure II.6:** Formule chimique de polyadipates de glycol



### 6.6. Phosphates:

Très utilisées dans les anciennes formulations du PVC, les ortho phosphates d'alkyle ou (et) d'aryle sont souvent mixtes. Le plus ancien est le phosphate de tricrécyle mais les phosphates de diphényl-octyle (ou de diphényl-isodécyle) sont, en général, préférés car ils confèrent de bonnes performances à froid. Leur utilisation quasi unique exploite leur excellente résistance à la propagation de la flamme par formation d'une couche carbonée isolant la zone ignée de l'air ambiant. Pour augmenter l'effet ignifugeant, alcools chlorés estérifiant l'acide ortho phosphorique.

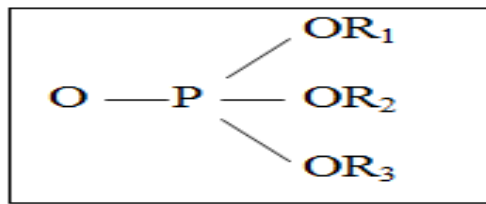


Figure II.7: Formule générale des phosphates

### 6.7. Autres plastifiants primaires:

De nombreuses substances sont utilisables en tant que plastifiants, ou l'ont été quand leur prix les rendait attrayantes pour les formulateurs. Elles sont, le plus souvent, du type diester obtenu par réaction soit d'un mono alcool sur un diacide, soit d'un dialcool sur un monoacide, par exemple le benzoate de glycol ou l'iso butyrate du triméthyl-2, 2,4pentane diol 1,3.

On trouve aussi d'autres esters:

- des mono esters (oléates, palmitates, pélargonates) ;
- des tris ou polyesters (trimellitates et pyromellitates pour les hautes températures, citrates, pentaérythrates...).

### 6.8. Plastifiants secondaires(ou extendeurs):

Ce sont des produits qui, employés seuls, conduisent à des polymères plastifiés ayant des performances médiocres. Leur principal inconvénient est une compatibilité très limitée qui se traduit par de l'exsudation. Cela peut être, en partie, pallié par l'addition d'un plastifiant primaire qui augmente la compatibilité du plastifiant secondaire.

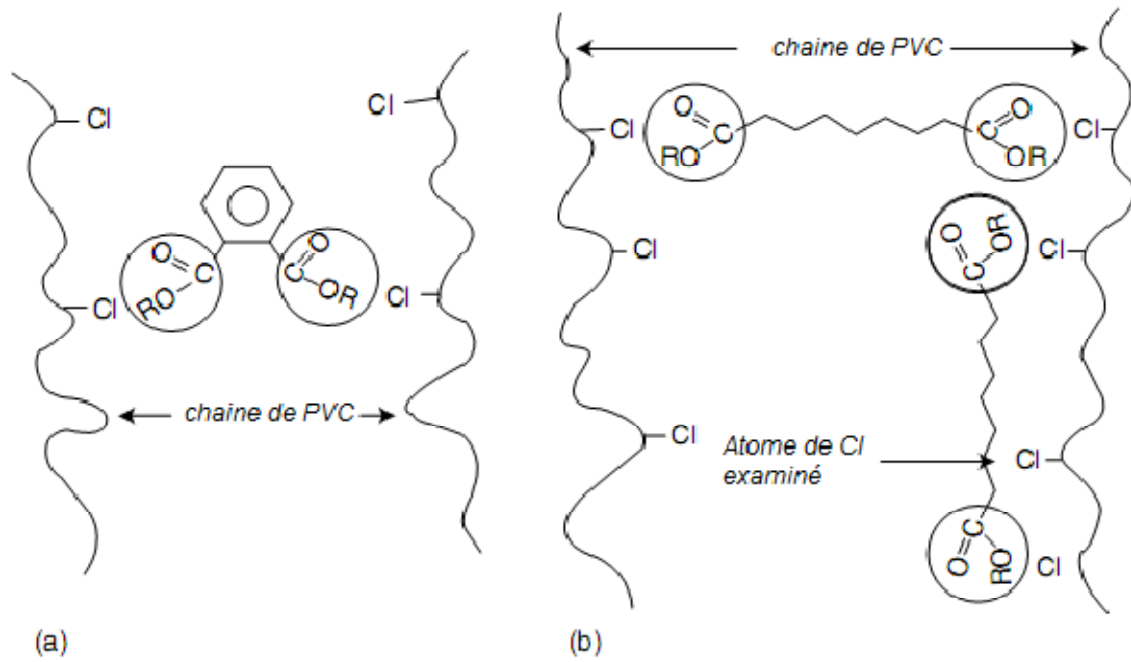
## 7. Plastification du PVC :

Les plastifiants du PVC peuvent être divisés en deux groupes principaux selon leur partie non polaire. Le premier groupe se compose des plastifiants ayant les groupes polaires attachés aux anneaux aromatiques et se nomme le groupe aromatique polaire. Les plastifiants tels que les esters d'acides phtaliques et le phosphate tricrésylique appartiennent à ce groupe. Une caractéristique importante de ces substances est la présence de polarité aromatique. On a suggéré qu'ils forment, comme les molécules dipolaires, un lien entre les atomes de chlore appartenant à deux chaînes de polymère ou à deux segments de la même chaîne, comme il est montré sur la figure. II.8(a).

Les plastifiants appartenant à ce groupe sont introduits facilement dans la matrice polymérique. Ils sont caractérisés par la capacité de gélification rapide du PVC et d'avoir une température basse pour la miscibilité avec le polymère. Ces plastifiants sont appelés les plastifiants-solvant, et leur index d'extraction de kérosène est très bas. Cependant, ils sont recommandés pour les matériaux qui sont utilisés à froid.

Le deuxième groupe se compose de plastifiants qui ont des groupes polaires attachés aux chaînes aliphatiques et s'appelle le groupe aliphatique polaire. Les exemples sont les alcools aliphatiques et les esters acides ou alkyliques de l'acide phosphorique (tels que le phosphate de trioctyle). leurs groupes polaires agissent l'un sur l'autre avec les emplacements polaires sur des molécules de polymère, mais puisque leur partie aliphatique est plutôt encombrante et flexible d'autres emplacements polaires sur la chaîne de polymère peuvent être examinés par des molécules de plastifiant. Ceci réduit l'ampleur des interactions intermoléculaires entre les chaînes voisines de polymère, comme le montre la figure II.8(b).

Les plastifiants aliphatiques polaires moins miscibles avec les polymères que les plastifiants aromatiques polaires et, par conséquent, leur température de miscibilité avec le polymère est plus haute que celle pour le premier groupe. Ces plastifiants s'appellent les plastifiants oléiformes, et leur index d'extraction de kérosène est haut. Cependant, leur action de plastification est plus prononcée que les plastifiants aromatiques polaires à la même concentration molaire. Puisque les parties aliphatiques des molécules maintiennent leur flexibilité sur une température ambiante étendue, ces plastifiants donnent une meilleure élasticité aux produits finis à basse température, par rapport aux plastifiants aromatiques polaires, et permettent la production de meilleurs matériaux résistants à froid [48].



**Figure II.8.** L'action (a) d'un plastifiant aromatique polaire et (b) d'un plastifiant aliphatique polaire sur le PVC enchainé.

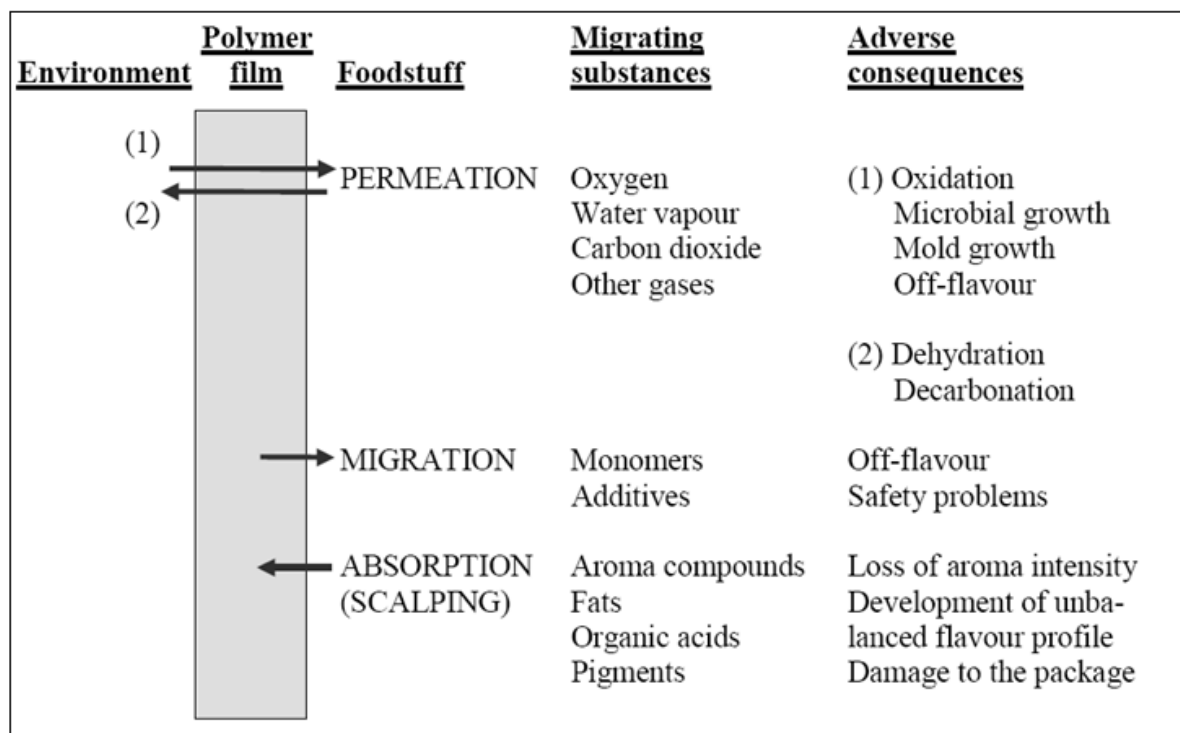
## 8. Conclusion

Pour surmonter les forces d'attraction entre les chaînes des polymères, les plastifiants agissent pour affaiblir le chevauchement entre les autres chaînes et en conséquence deviennent libres. Le mouvement s'effectue à travers un glissement de chaînes de polymères sur les autres chaînes. Ainsi, le polymère fondu, moins visqueux (augmentation de la liquidité), conduit facilement à la formation d'un polymère sans aucun effet sur la structure du matériau synthétique. En outre, les plastifiants ont un impact significatif sur les propriétés physiques et mécaniques du polymère. Dans l'industrie, les fabricants ajoutent des plastifiants à certaines résines industrielles afin de les rendre plus douces et plus souples et comme résultat plus facile à mouler.

*Chapitre III*  
*Diffusion*

**1. Les interactions emballage / aliment :**

Les emballages alimentaires sont rarement inertes. L’interaction entre le contenant et le contenu peut aboutir à des transferts de matière. Ces phénomènes sont susceptibles d’altérer la qualité de l’aliment, de détériorer les propriétés mécaniques de l’emballage et de provoquer des problèmes toxicologiques [49 ; 50]. Trois types d’interactions sont possibles entre l’emballage et l’aliment : la perméation, la sorption et la migration. Ces trois types de phénomènes sont illustrés dans la figure III .1



**Figure III .1:** Transferts de matières emballage/aliment.

**1.1 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) [51 ; 49 ;52 ;53].

### 1.2 La sorption :

La sorption est l'assimilation des constituants de l'aliment par la paroi l'emballage plastique suivie de leur pénétration dans le polymère. Le processus de sorption peut induire une perte des arômes de l'aliment et entraîner une modification structurale du polymère [55]. En effet, le vieillissement irréversible du polymère peut être induit par des modifications de la structure chimique des chaînes macromoléculaires et de son état physique [56 ; 57]. Les phénomènes de sorption sont plus fréquents avec des composés lipophiles, cela est dû à la grande affinité pour la plupart des emballages qui sont aussi peu ou pas polaires (PE, PET, PS, PP) [58]. De plus, si le matériau plastique est recyclé ou réutilisé comme emballage destiné au contact alimentaire, les composés étrangers absorbés dans le polymère sont des éventuels migrants [57].

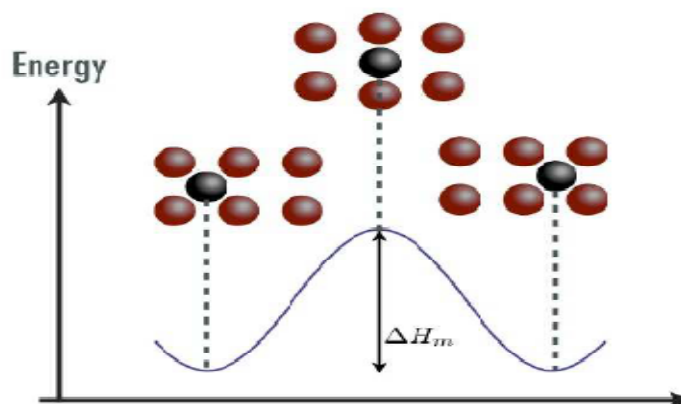
### 1.3 La migration :

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.

## 2- la diffusion :

### Généralité:

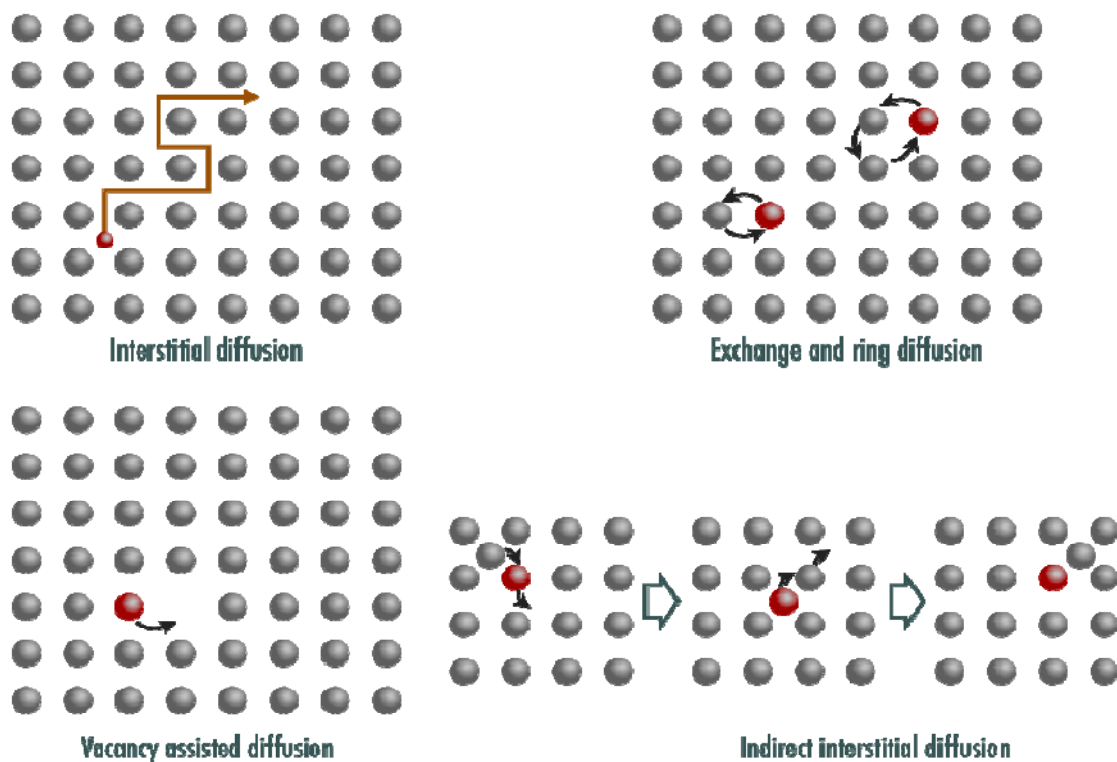
Un atome d'hydrogène ou d'hélium par exemple se place en site cristallographique interstitiel dans un cristal. Il diffusera en sautant vers un site interstitiel voisin. La fréquence de saut dépendra uniquement de la hauteur de la barrière d'énergie à franchir entre deux sites voisins (figure III.2). Plus la barrière sera faible et plus la fréquence de saut sera grande et le coefficient de diffusion  $D$  élevé.



**Figure III.2 :** Mécanisme de diffusion d'un atome interstitiel.

Pour passer de sa position initiale (à gauche sur la figure) à sa position finale (à droite), l'atome doit écartier les deux atomes du cristal. L'énergie à dépenser pour écartier des deux atomes et permettre le passage est appelée la barrière d'énergie.

-Pour les atomes qui se placent en site substitutionnels (P, B, As dans silicium par exemple) la diffusion est plus difficile. Dans un cristal parfait les sites voisins étant occupés par les atomes voisins, le déplacement doit se faire par échange de positions de deux (ou trois) atomes voisins, ce qui est peu probable (barrière d'énergie importante entre ces deux états), et ce mécanisme est négligeable en général. Par contre s'il manque un atome dans le cristal, défaut cristallin appelé lacune, un atome peut facilement sauter sur ce site disponible. La fréquence de saut dépend alors de la hauteur de la barrière d'énergie pour sauter sur le site disponible et de la probabilité d'avoir un site disponible, c'est-à-dire la fraction de lacunes dans le cristal. Ce mécanisme est appelé « diffusion assistée par lacune ». De la même façon, si des atomes interstitiels du cristal hôte peuvent aider à la diffusion par le mécanisme appelé « diffusion interstitielle indirecte » (figure III.3).



**Figure III.3:** Principaux mécanismes de diffusion d'un atome substitutionnel dans un cristal (représenté en 2D).

Un atome interstitiel (en haut à gauche) peut sauter sur un site interstitiel voisin. Un atome substitutionnel, par contre, peut sauter sur un site voisin si celui-ci est libre, c'est à dire s'il manque un atome du cristal (site particulier appelé *lacune* ou *vacancy* en anglais) (en bas à

gauche). S'il n'y a pas de lacune voisine, l'atome peut échanger sa position avec un voisin gauche). S'il n'y a pas de lacune voisine, l'atome peut échanger sa position avec un voisin (diffusion par échange ou en anneau, en haut à droite). Enfin un atome peut se faire éjecter de sa position substitutionnelle, pour prendre temporairement une position interstitielle avant d'éjecter à son tour un atome du cristal pour reprendre une position substitutionnelle (en bas à droite).

- Ainsi pour les atomes substitutionnels la diffusion dépendra essentiellement de la concentration en lacunes et atomes interstitiels du cristal hôte, qui assistent la diffusion. Dans un cristal parfait, à 0 K (zéro absolu), tous les atomes sont rangés sur un réseau périodique parfait. Il n'y a ni lacune ni interstitiel. Mais à température non nulle, des atomes quittent leur site cristallographique, ces atomes deviennent interstitiels et laissent derrière eux des lacunes. D'un point de vue énergétique, le système augmente son énergie libre (chaque création de paire lacune-interstitiel est coûteuse énergétiquement) mais augmente son entropie, et globalement réduit son enthalpie libre. C'est ce qui est appelé l'agitation thermique. Plus la température augmente, plus la concentration en lacune-interstitiels augmente et plus la diffusion sera efficace. Typiquement le coefficient de diffusion  $D$  augmente exponentiellement avec la température. De façon asymptotique la concentration en lacune tend vers 1, c'est à dire que tous les atomes ont quitté leur site, à la température de fusion du cristal.

### 3. Modélisation de la diffusion :

La possibilité de modéliser la sorption d'un produit vers l'emballage sans passer par des essais en laboratoire, ou de faire une comparaison avec celles qui sont déjà obtenues par les expériences, est particulièrement intéressante car elle permet aux industriels de vérifier et de prévoir la compatibilité de leurs matériaux d'emballages avec leurs produits d'une part, et d'évaluer les risques de pertes d'arômes et de modification des propriétés mécaniques de l'emballage sans perte de temps et à moindre coût d'autre part. Les principales équations sur lesquelles sont basés l'ensemble des modèles sont celles qui régissent la diffusion.

#### 3.1. Equations générales de la diffusion :

La diffusion est le processus permettant le transfert de la matière d'une partie du système à une autre. Elle est le résultat des mouvements aléatoires des molécules dans le système. Considérons deux zones d'un même système avec des concentrations différentes, où les molécules se déplacent de façon aléatoire. Un grand nombre de molécules se déplacera de la zone à forte concentration vers celle à faible concentration. Cela s'explique par le fait que



dans la zone à forte concentration, il y a plus de molécules migrantes, et donc une plus forte probabilité que ces molécules se déplacent vers la zone à faible concentration.

### 3.1.1 Lois de Fick

Les premières explications mathématiques remontent à 1855 où Fick a établi une analogie entre les phénomènes de transfert de chaleur par conduction et ceux de transfert de masse. La première théorie de la diffusion est basée sur l'hypothèse que le flux de la substance diffusante à travers l'unité de surface est directement proportionnel au gradient de concentration mesuré perpendiculairement à cette unité de surface. Dans le cas unidirectionnel, cette relation s'écrit :

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial X} \quad (1)$$

Où  $J$  est le flux de matière selon l'axe  $x$  représentant la direction de diffusion,  $C$  est la concentration à l'abscisse  $x$  et  $D$  est le coefficient de diffusion.

Dans certains cas, le coefficient de diffusion peut être considéré comme constant.

Toutefois, dans le cas des polymères, ce coefficient peut dépendre fortement de la concentration et de la température.

L'équation (1) est appelée 1ère loi de Fick. Le signe négatif dans l'expression indique que la diffusion survient dans la direction opposée à celle du gradient de concentration.

Si une seule direction de l'espace est considérée, il existe une accumulation de matière au cours du temps dans un volume délimité par deux plans perpendiculaires au sens du flux de diffusion. Lorsque l'épaisseur de ce volume tend vers zéro, l'augmentation de la concentration au cours du temps est donnée par la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial X} \left( D \frac{\partial C}{\partial X} \right) \quad (2)$$

Où  $t$  indique le temps.

Lorsque  $D$  est constant, la seconde loi de Fick s'écrit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \left( D \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \right) \quad (3)$$

### 3.1.2 Détermination de coefficient de diffusion :

#### a- Migration des plastifiants vers les liquides :

Les généralités sur le phénomène de migration des plastifiants de leur matrice étant présentées, on aborde le cas particulier de cette migration vers les liquides.

Il s'agit de déterminer le model mathématique le plus fidèle pour représenter ce phénomène.

Le point de départ de toute modélisation d'une diffusion est la loi de Fick.

Cette dernière, on la vu, s'écrit sous la forme :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial X^2}$$

Avec 
$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R.T}\right)$$

### b- Coefficient de diffusion :

Dans cette équation D représente le coefficient de diffusion (ou diffusivité) du polymère.

Il faut donc déterminer le coefficient du polymère plastifié. Pour cela on utilise une équation d'Arrhenius modifiée .On obtient alors :

$$M_t = 2 C_0 \rho \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$$

$$D_p = 10^4 \exp\left(A_p - a M_w - \frac{b}{T}\right)$$

Ou :

$M_t$  = migration à travers la matrice polymère (mg/dm<sup>3</sup>)

$C_0$  = concentration initiale du migrant additif/plastifiant (mg/g)

$D_p$  = coefficient de diffusion (cm<sup>2</sup>/s)

$\rho$  = densité (g/cm<sup>3</sup>)

t = temps (s)

$A_p$  = constant polymérique,

a = constant (0.01)

$M_w$  = masse moléculaire de l'additif

b = constant (10450)

T = température (K)

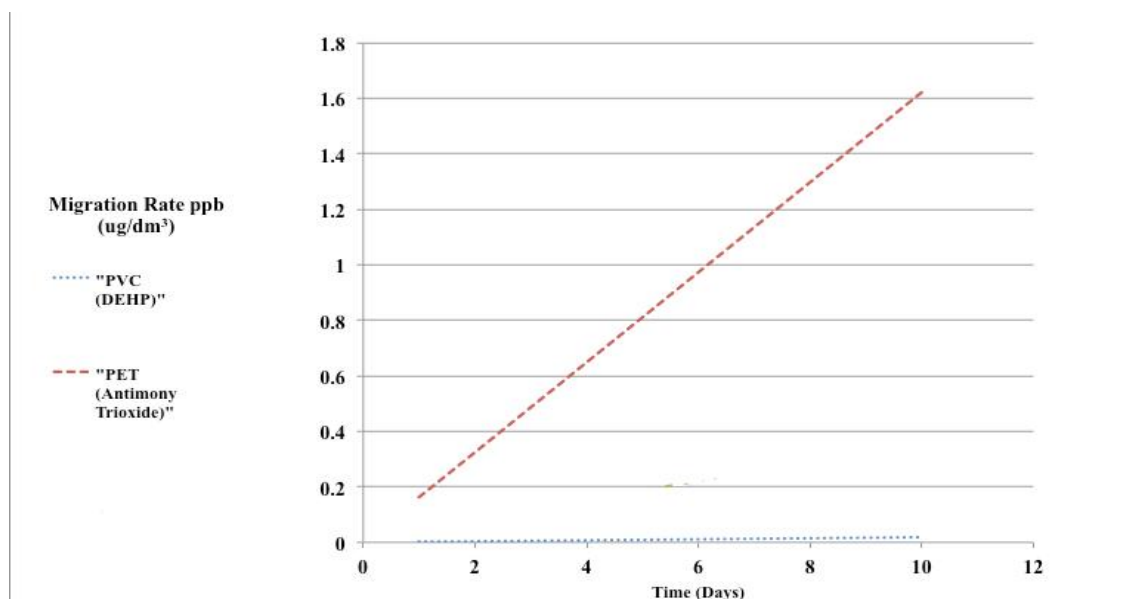
Ces équations ont permis de calculer par exemple le coefficient correspondant au PVC avec du DEHP et le PET avec du trioxyde antimoine.

	PVC	PET
$D_p$ (cm <sup>2</sup> /s) (20°C)	5.98 E-17	8.75 E-15
$D_p$ (cm <sup>2</sup> /s) (40°C)	5.84 E-16	8.55 E-14
$D_p$ (cm <sup>2</sup> /s) (121°C)	5.59 E-13	8.18 E-11
20°C	293	293
40°C	313	313
121°C	394	394
$A_p$	-7	-3
$M_w$	390	291.4
a (constant)	0.01	0.01
b (constant)	10450	10450
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	0.13925	0.13026
$C_0$ (mg/g)	0.00346	0.0022

Comme on peut le constater le coefficient du PVC est plus faible que celui du PET.

A partir de ces équations on a pu calculer le taux de migration pour différentes températures.

Les courbes ci-dessous en donne les résultats :



**Figure III .4.** Taux de Migration prédit à 20°C en DIX jours

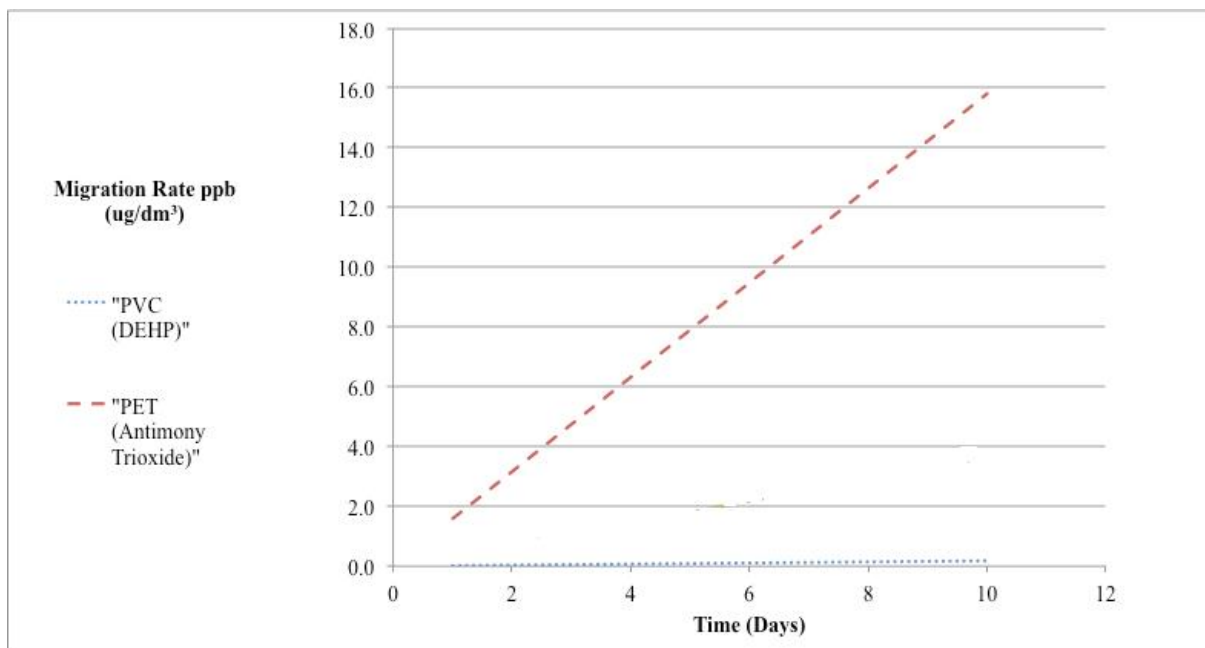


Figure III .5. Taux de Migration prédit à 40°C en DIX jours

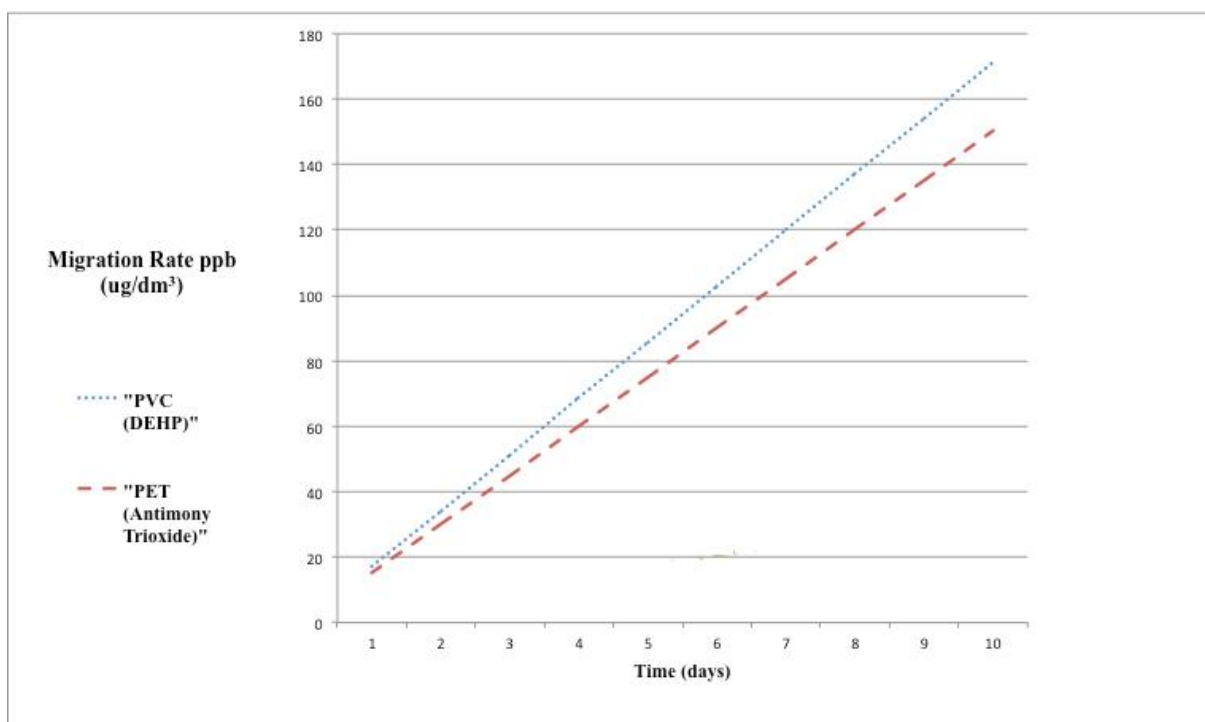


Figure III .6. Taux de Migration prédit à 121°C en DIX jours

Pour les deux premières températures on constate que le taux de migration relatif au PET est beaucoup plus élevé ; alors que celui du PVC reste bas. Lorsque la température est élevée (121°C) les deux courbes sont plutôt proche.

La raison est que le DEHP n'est pas chimiquement lié au PVC. Comme il est emboîté, il est emprisonné à basse température. Lorsque la température augmente et atteint celle de la

transition du pvc, la chaîne du polymère commence à devenir plus flexible permettant au DEHP de s'échapper.

Par contre le trioxyde antimoine a une masse moléculaire plus réduite ainsi qu'une température de transition plus basse, ses molécules se déplacent beaucoup plus facilement dans le PET.

### c. Equation de diffusion:

Une fois le coefficient de diffusion déterminé on peut l'appliquer à l'équation de diffusion.

Mais cette dernière est exprimée seulement en terme de gradient de concentration. Cependant il y'a des indications qu'elle peut également dépendre des gradients de température ou des contraintes à l'intérieur des matériaux, d'où la nécessité d'une équation plus générale.

$$J = S D \left[ \frac{\partial \phi}{\partial x} + K_s \frac{\partial}{\partial x} (\ln(T-T^z)) + k_p \frac{\partial P}{\partial x} \right]$$

J étant le flux, D la diffusité, S(T,f) la solubilité,  $K_s$  le facteur de l'effet Soret (diffusion provoquée par un gradient de température),  $\phi$  la concentration,  $K_p$  le facteur de pression des contraintes.

Comme on peut le constater; cette relation est plutôt complexe et requiert plusieurs facteurs qui ne sont pas toujours facile à déterminer.

Dans le cas qui nous concerne, le matériau étant en contact avec un liquide, c'est plutôt la perméabilité du liquide qui constitue le facteur déterminant. En effet la portion du liquide qui pénètre le matériau contribue à "l'expulsion" du plastifiant. Il reste alors à quantifier ce coefficient. Ceci constitue d'ailleurs un sujet pour approfondir cette recherche.

### Le model mathématique :

Comme on peut le constater la détermination de cette diffusion n'est pas aisée. Aussi il paraît opportun de rechercher un model mathématique qui décrive cette migration sans avoir à recours à ces facteurs.

Comme on l'a souligné il s'agit d'une diffusion forcée. Il n'est pas surprenant que les résultats obtenus avec la 2<sup>ème</sup> loi de Fick ne concordent pas toujours avec les résultats expérimentaux.

Il s'agit donc de rechercher un model amélioré qui tienne compte de cette spécificité.

On écrit alors la loi sous la forme :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left[ \text{div.} \overrightarrow{\text{grad}} C - \varphi(x,t) \right]$$

Ou  $\varphi(x,t)$  est une fonction à déterminer et qui doit satisfaire les conditions limites.

Le problème s'écrit alors :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left[ \text{div.} \overrightarrow{\text{grad}} C - \varphi(x,t) \right]$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = D \left[ \text{div.} \overrightarrow{\text{grad}} \varphi(x,t) \right]$$

### Etude de cas :

Cette méthode a été réalisée par Miloudi et al [59] pour l'étude de la migration du DOP ( dioctyle phtalate) d'une bouteille en PVC contenant du méthanol.

Le problème s'écrit sous la forme cylindrique suivante :

$$\begin{cases} \frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \varphi \right) & \text{pour } (r, z; t) \in [0, R] \times [-L, L] \times R_+, \\ C(r, z, 0) = 1 & \text{pour } (r, z) \in [0, R] \times [-L, L], \\ C(r, L, t) = f(r, t) & \text{pour } r \in [0, R] \text{ et } t > 0., \\ C(R, z, t) = g(z, t) & \text{pour } |z| < L \text{ et } t > 0., \end{cases}$$

Avec :

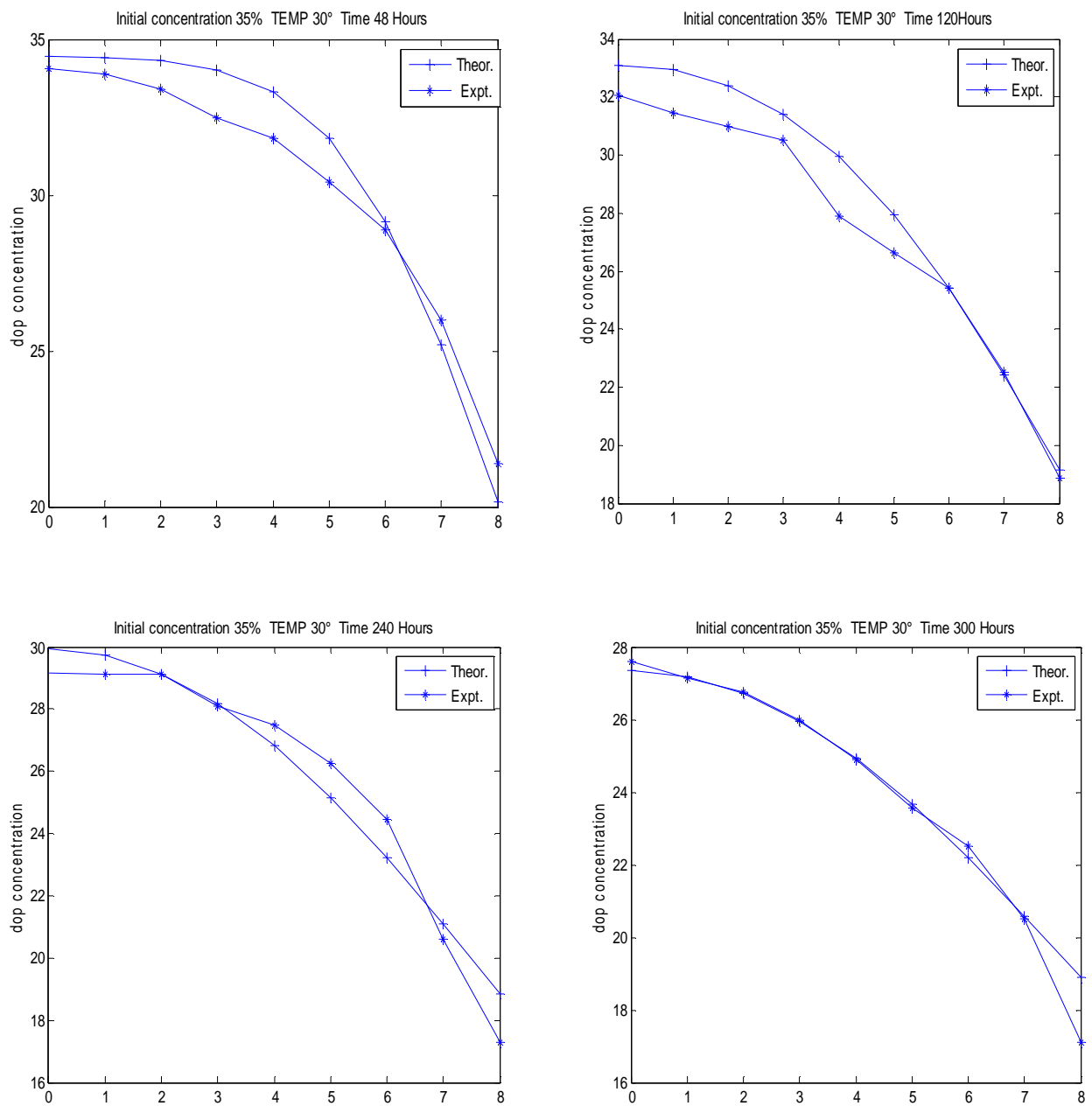
$$\begin{cases} \frac{\partial \varphi}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \varphi}{\partial r} - \varphi \right) & \text{pour } r \in [0, R] \text{ et } t > 0, \\ \varphi(r, 0) = 2\eta_0 & \text{pour } r \in [0, R], \\ \varphi(R, t) = \eta(t) = \left( \frac{1}{4} - \beta \right) e^{-Dt} & \text{et } t > 0, \end{cases}$$

La résolution de ce problème mathématique permet d'obtenir concentration suivante

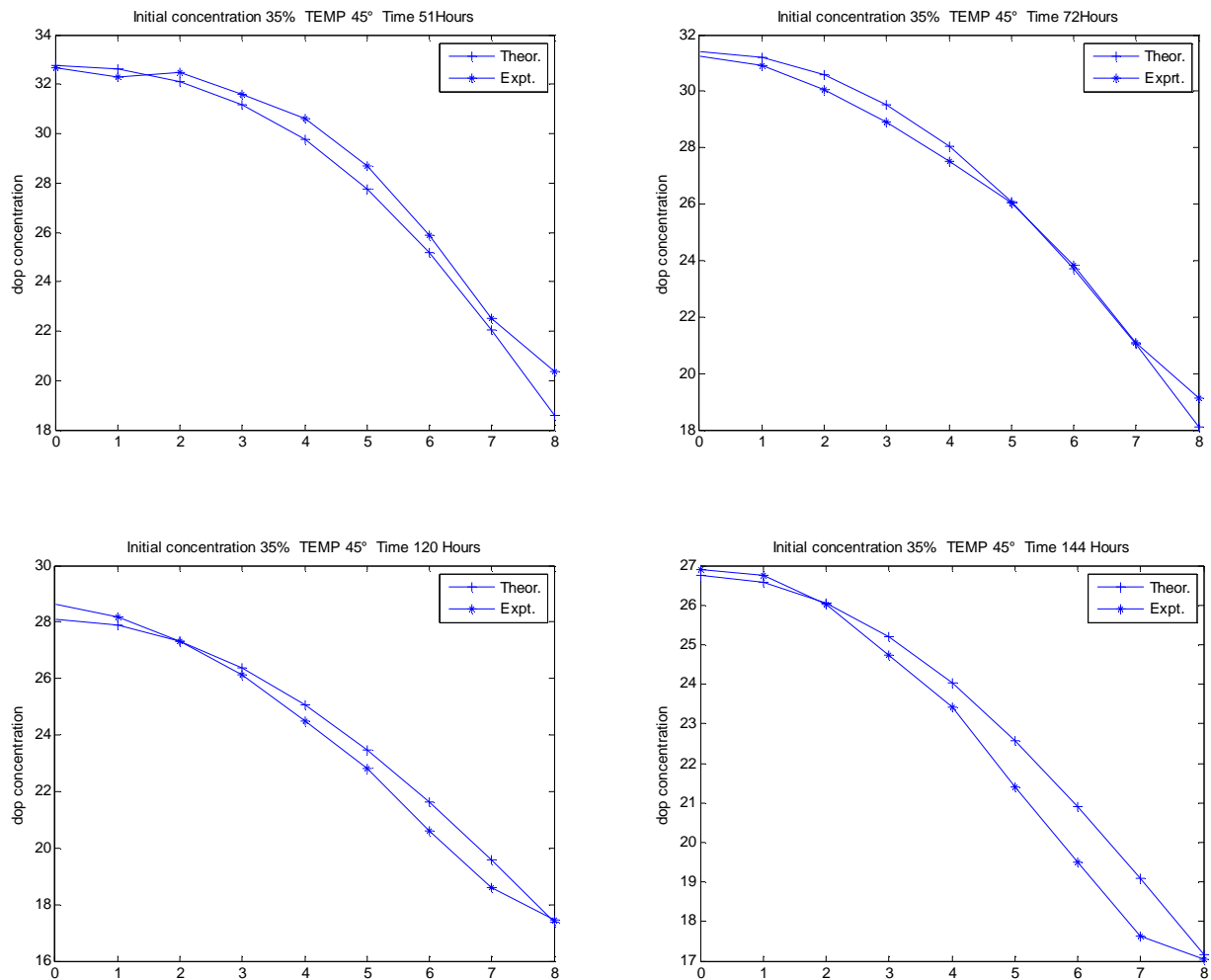
$$C(r, z, t) = \beta + \eta(t) + \sum_{n \geq 1} \frac{(-1)^{n-1}}{(2n-1)^\pi} e^{-D \left( \frac{(2n-1)\pi^2}{2L} \right) t} \cdot \text{Cos} \frac{(2n-1)\pi z}{2L}$$

$\beta$  et  $\eta(t)$  sont déterminées à partir des conditions initiales et des conditions limites.

La vérification de ces résultats a été faite en comparant les résultats obtenus avec des résultats expérimentaux.



**Figure III .7a:** Variation Concentration initiale de DOP dans le PVC pour une C =35 %; T= 30° C;  
Solvant: Methanol



**Figure III.7-b:** Variation Concentration initiale de DOP dans le PVC pour une  $C = 35\%$ ;  $T = 45^\circ\text{C}$ ;  
Solvant: Methanol

#### 4. Conclusion:

L'utilisation des matières plastiques pour emballage alimentaire est en fonction de leurs propriétés spécifique. Les matières plastique peuvent contenir deux groupes de produits non polymère comme les additifs tels les adjuvants servant à améliorer les propriétés du plastique, et des résidus tels que les résidus de la réaction de synthèse des polymères (monomères, catalyseurs, solvant), impuretés des produits de base etc...

Diverses interactions peuvent se produire entre l'emballage et l'aliment comme la migration ou Les migrants potentiels des matériaux peuvent être des substances entrant dans la formulation des matériaux (monomères, substances de départ, additifs), la sorption et la perméation ,ces trois phénomènes influencent sur la qualité de l'aliment .



Pour cela L'étude du mécanisme de migration a donc un intérêt scientifique et industriel considérable, du fait de la contamination de l'aliment dans le cas des polymères utilisés pour le stockage des liquides alimentaires

L'utilisation de la loi de pour l'analyse des migrations des plastifiants n'est pas évidente. En effet il faut d'abord déterminer le coefficient de diffusité  $D$ .

Ce dernier peut être obtenu par la régression linéaire. Mais cela nécessite la disponibilité de data. Aussi cette corrélation est valable seulement pour les grandes concentrations. D'autre part elle nécessite la connaissance des concentrations au début de la migration.

La deuxième étape à déterminer une amélioration de la loi de Fick pour tenir compte du caractère spéciale de cette diffusion forcée.

Le model mathématique amélioré permet de contourner ces difficultés. Avec un traitement mathématique approprié qui tienne compte des conditions limites il permet d'exprimer cette diffusion sous forme mathématique facilement exploitable.

## Conclusion générale

L'utilisation des polymères dans les produits manufacturés s'est généralisée depuis le siècle dernier. Cet essor a été possible grâce à l'ajout d'additifs (plastifiants, antioxydants ...). En effet ces derniers permettent d'améliorer les propriétés physiques des polymères et de les adapter à un usage donné. Les emballages alimentaires (solides et liquides) sont essentiellement fabriqués à partir de ces polymères. Cependant ces additifs ne sont généralement pas liés à leurs matrices par des liaisons covalentes. Ils gardent un statut d' "invités" et peuvent sous certaines conditions se libérer. Ce phénomène est connu sous la forme de désorption. Il constitue une diffusion particulière. L'objet de ce travail est l'étude de cette migration dans le cas particulier où le polymère est en contact avec un liquide. Pour ce faire nous avons présenté les caractéristiques générales de la diffusion et sa théorie. Elle obéit à la loi de Fick qui permet de calculer la concentration dans le temps et l'espace.

Le coefficient de diffusion, qui joue un rôle déterminant, est naturellement affecté par les additifs. Ainsi nous avons présenté les équations qui permettent de calculer les coefficients de diffusion qui résultent de l'ajout des additifs. Nous les avons appliqués à deux types de polymères : les PVC et les PET qui constituent les cas étudiés. Nous avons alors comparé leurs coefficients respectifs.

L'utilisation de la loi de Fick avec les coefficients calculés n'est pas recommandée. En effet l'interface liquide affecte ce type de diffusion à cause de l'infiltration. En effet nous avons affaire à une diffusion forcée. Il s'ensuit que le coefficient de diffusion doit être multiplié par un facteur spécifique qui dépend évidemment du polymère et du liquide. De ce fait sa détermination n'est pas aisée.

Pour pallier à cette difficulté il est préférable d'utiliser un nouveau modèle mathématique. Cette méthode consiste à ajouter une fonction correctrice à la formule de Fick. Les résultats obtenus sont en parfaite concordance avec les résultats expérimentaux. Nous aurions souhaité les appliquer aux bouteilles d'eau minérales mais les contraintes liées au temps ne nous ont pas permis la réalisation.

- [1] I. Teraoka, Polymer solutions, An introduction to physical properties, Ed. Polytechnic University Brooklyn, New York,(2002).
- [2] MICHEL FONTANILLE., YVES GNANOU., Chimie et physico-chimie Des Polymères(cours), 2<sup>e</sup> et 3<sup>e</sup> cycles., Ecoles d'ingénieurs., Nouvelle présentation 2005.  
Dunod, Paris, 2002, p.4-8 et 478-485.
- [3] S .Jouenne, Thèse de Doctorat ; option chimie et physicochimie des polymères ; Université Pierre et Marie Curie, (2005).
- [4] "Différents types de matières plastiques "  
[http:// :cap-sciences. net /upload/ differents –plastiques.](http://cap-sciences.net/upload/differents-plastiques)
- [5] "Aucun titre de diapositive"  
[http://: www. civil. usherbrooke. Ca/cours/gci116/notes cours/5.2polymères.pp6.](http://www.civil.usherbrooke.ca/cours/gci116/notes_cours/5.2polymères.pp6)
- [6] M. Fontanille, P. Vairon ; Polymérisation ; Techniques de l'ingénieur, Traité plastiques et composites ;(A3 040).
- [7] Christopher D. Anderson et Eric S Daniels, Emulsion Polymerisation and Latex Applications, Smithers Rapra Publishing, (2003), 160 p.
- [8] George Odian, «Principles of polymerization», Polytechnica, Paris, (1994), 823 p .
- [9] J.P. Trotignon, M .Piperaud, J. Verdu et A. Dobraczynski, "Précis de matières plastiques, structures, propriété, mise en oeuvre et normalisation", 4<sup>ème</sup> édition, Nathan, France, (1987).
- [10] Masse molaire calculée selon Atomic weights of the elements 2007 sur [www. chem. qmul. ac. Uk](http://www.chem.qmul.ac.uk)
- [11] A.Bellel, " Traitement de surface de polymères par décharge couronne et plasma", Thèse de doctorat, Université Mentouri, Constantine (2004).
- [12] G.W. Ehrenstein, F. Montagne, Matériauxpolymères (structure et application), HERMES Science Publication, Paris, 2000.
- [13] Peacock A.J. Handbook of polyethylene: Structure, Properties, and Applications, New York: Marcel Dekker, 534, (2001).
- [14] J. P. Troticrono, Matières plastiques (structure, propriétés), Nathan, Paris, 1996.
- [15] M. Fontanille. J. Pierre vairon, polymérisation, Technique de l'ingénieur, AM 3040. France, 1996
- [16] Packaging Materials. Polyethylene terephthalate (PET) for food packaging applications. Report Series. International Life Science Institute (ILSI), 2001.
- [17] Evaluation sanitaire des matériaux en poly (éthylène téréphtalate) recyclés utilisés en tant que matériaux au contact des denrées alimentaires et de l'eau de boisson.  
[http://www.contactalimentaire.com/fileadmin/ImageFichier\\_Archive/contact\\_alimentaire/Fic](http://www.contactalimentaire.com/fileadmin/ImageFichier_Archive/contact_alimentaire/Fic)

- hiers\_Documents/Avis\_AFSSA-CSHPF/avis\_du\_27-11-2006rap.pdf [consulté le 15 juillet 2011]. AFSSA, 2006.
- [18] Migration from recycled PET bottles. Elaboration and validation of a model usable of fonctionnal barriers, University of Reims Champagne-Ardenne, Reims (France). Pennarun, P.Y., 2001.
- [19] Le PET recyclé en emballages alimentaires: approche expérimentale et modélisation, Université Montpellier II. Naït-Ali, K.L., 2008.
- [20] Antimony leaching from polyethylene terephthalate (PET) plastic used for bottled drinking water. *Water Research* 42(3), 551-556. Westerhoff, P., Prapaipong, P., Shock, E. et Hillaireau, A., 2008.
- [21] Packaging materials: 1. Polyethylene terephthalate (PET) for food packaging applications. International Life Science Institute. Bruxelles (Belgique). ILSI, 2000.
- [22] Thèse. Catalytic and mechanistic studies of polyethylene terephthalate synthesis, Université de Berlin, Berlin (Allemagne). El-Toufaily, F.A., 2006.
- [23] Introduction à la physique des polymères, Dunod, Paris (France). Etienne, S. et David, L., 2002.
- [24] Analysis of comonomer content and cyclic oligomers of poly(ethylene terephthalate). *Polymer* 43(6), 1797-1804. Holland, B.J. et Hay, J.N., 2002a.
- [25] Poly(ethylene terephthalate), PET: A review on the synthesis processes, degradation mechanisms and its recycling (Portuguese). *Polímeros: Ciência e Tecnologia* 19(2), 121-132. Romão, W., Spinacé, M.A.S. et De Paoli, M.A., 2009b.
- [26] Packaging materials: 1. Polyethylene terephthalate (PET) for food packaging applications. International Life Science Institute. Bruxelles (Belgique). ILSI, 2000.
- [27] A. Douillard, Ph Dumazet, B. Chabert et J. Guillet, *Polymer*, 34, 8, 1702 (1993)
- [28] R. Daubeny, C.W. Bunn, C.J. Brown, *Proc. Roy. Soc.*, A226, 531 (1954)
- [29] M. Rule, *Polymer Handbook*(1987)
- [30] S.W.Allison, I .M .Ward, *Brit. J. Appl. Phys*, 18, 1151 (1967)
- [31] J. M. Stearne, I. M. Ward, *J. Mater. Sci*, 4, 1088 (1969)
- [32] E. R. Dickson, J. B. Jackson, *J. Mater. Sci*, 3, 464 (1968).
- [33] K. Friedrich, S. Fakirov, *J. Mater. Sci*, 20, 2807(1985).
- [34] Ehrenstein. G.W, Montagne. F, *Matériaux polymères; structure, propriétés et applications*, Hermès Science Publications, Paris, 2000, Pages: 148-153.

- [35] Compette, P. ; Ernoult, I. Physique des polymères : structure, fabrication, emploi. Hermann éditeurs, Canada, 2000, Pages 67-70.
- [36] Daniels, C.A. Polymers : Structure and Properties ; Technomic : Lancaster, Pennsylvania, 1989, 21-27.
- [37] Plasticizers in: Encyclopedia of Polymer Science and Technology. By Brian L.W. 1<sup>st</sup>ed. Vol.3, 498-524.
- [38] Johannes, K. F. a concise introduction to additive for thermoplastic polymers. Montanuniversitat Leoben, Austria: Scrivener Publishing.1976, 5-14.
- [39] Champetier. G, Monnerie. L, Composés macromoléculaires naturels et synthétiques In : Introduction a la chimie macromoléculaire, Masson et Cie, Paris, 1969, Pages : 485-580.
- [40] Sears, J K.; Darby, J.R. The technology of plasticizers, New York, Willey & Sons Ed., 1982, 1 166.
- [41] Suyatma, N.E. développement de films biodégradables a base de chitosane: Etudes du mélange chitosane/PLA de la plastification et de la compatibilisation. Thèse de doctorat, REIMS : Université de Reims, 16/06/2006,242.
- [42] A. Marcilla et M. Beltran, Mechanisms of Plasticizers Action In Handbook Of Plasticizers. Toronto, Canada: Chem. Tec Laboratories, Inc.2002, 108-120.
- [43] Trotignon, J.-P.; Verdu, J, Dobraczynski, A.et al. Matières Plastiques : Structures propriétés, mise en œuvre, normalisation. AFNOR/Nathan, Paris. 1996.25.
- [44] Guthrie et al. Etude bibliographique : les huiles végétales [en ligne]. Disponible sur : <hal.inria.fr/docs/00/04/84/93/PDF/5a \_ Partie \_ I.pdf >(consulté le 16.08.2010).
- [45] Santosa, F.X.B. ; Padua, G.W. Tensile Properties and Water Absorption of Zein Sheets Plasticized with Oleic and Linoleic Acids.J.Agric. Food Chem.1999, 47, 2070-2074.
- [46] P. Verrier, "Plastifiants", Techniques de l'Ingénieur, 1992, Vol. A 3231, Pages : 1-11.
- [47] Charles, A. Modern Plastics Handbook. 3<sup>rd</sup>Ed. New York: McGraw-Hill.1999, 293300.
- [48] Manas C.; Salil K. Plastics technologyhandbook, 4<sup>eme</sup> Ed. New York, CRC Press, 2006, 5-26.
- [49] Konkol, L., 2004. Contaminants levels in recycled PET plastic, Swinburne University of Technology, Victoria (Australia).
- [50] Nielsen, T. et Jägerstad, M., 1994. Flavour scalping by food packaging. Trends in Food Science & Technology 5(11), 353-356.
- [51] Feigenbaum, A., Riquet, A.-M., Ducruet, V. et Scholler, D., 1993. Safety and quality of foodstuffs in contact with plastic materials: A structural approach. Journal of Chemical Education 70(11), 883-null.

- 
- [52] Zaki, O., 2008. 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).
- [53] Severin, I., Riquet, A.M. et Chagnon, M.C., 2011. Évaluation et gestion des risques- Matériaux d'emballage à contact alimentaire. Cahiers de Nutrition et de Diététique 46(2), 59-66.
- [54] Verdu, J., 1990. Traité des matières plastiques: Vieillesse chimique. Techniques de l'ingénieur A3150.
- [55] Sax, L., 2010. Polyethylene terephthalate May yield endocrine disruptors. Environmental Health Perspectives 118(4), 445-448.
- [56] Simoneau, C., 2008. Chapter 21 Food Contact Materials, pp. 733-773.
- [57] Lau, O.W. et Wong, S.K., 2000. Contamination in food from packaging material. Journal of Chromatography A 882, 255-270.
- [58] Tehrany, E.A. et Desobry, S., 2004. Partition coefficients in food/packaging systems: a review. Food Additives and Contaminants 21(12), 1186 - 1202.
- [59] Mostefa Miloudi ; Abdelmadjid Ait Yala ; Mokhtar Mokhtari American Journal of Materials Science and Technology ,2014, pp. 22-32

## Résumé

L'utilisation des polymères dans les produits manufacturés s'est généralisée depuis le siècle dernier. Cet essor a été possible grâce à l'ajout d'additifs. Cependant ces additifs ne sont généralement pas liés à leurs matrices par des liaisons covalentes. Ils gardent un statut d' "invités" et peuvent sous certaines conditions se libérer. Ce phénomène est connu sous la forme diffusion ou désorption. La diffusion est le processus permettant le transfert de la matière d'une partie du système à une autre.

L'objet de ce travail est l'étude de cette migration dans le cas particulier où le polymère est en contact avec un liquide qui constitue une diffusion particulière.

Le coefficient de diffusion, qui joue un rôle déterminant, est naturellement affecté par les additifs. Ainsi nous avons présenté les équations qui permettent de calculer les coefficients de diffusion qui résultent de l'ajout des additifs.

L'utilisation de la loi de Fick avec les coefficients calculés n'est pas recommandée en effet les résultats obtenus avec la 2<sup>ème</sup> loi de Fick ne concordent pas toujours avec les résultats expérimentaux. Cela est dû au fait que l'interface liquide affecte ce type de diffusion à cause de l'infiltration, nous avons donc affaire à une diffusion forcée. Il s'ensuit que le coefficient de diffusion doit être multiplié par un facteur spécifique qui dépend évidemment du polymère et du liquide. De ce fait sa détermination n'est pas aisée. Ceci a orienté les travaux vers la recherche d'un modèle amélioré qui tienne compte de cette spécificité en ajoutant une fonction correctrice à l'équation de Fick. Ce modèle mathématique a été appliqué au cas particulier de la migration des Dioctyl Phtalates ( DOP) vers le méthanol. Les résultats obtenus sont en parfaite concordance avec les résultats expérimentaux.

## Abstract

The use of polymers in manufactured products has become widespread since the last century. This growth was made possible by the addition of additives. However, these additives are generally not related to their matrices by covalent bonds. They keep the status of "guest" and can under certain conditions get set free. This phenomenon is known as diffusion or desorption. Diffusion is the process of transferring the material from one part of the system to another.

The purpose of this work is the study of migration in the particular case where the polymer is in contact with a liquid.

The diffusion coefficient, which plays a key role, is naturally affected by additives. So we presented the equations that calculate the diffusion coefficients that result from the addition of additives.

The use of Fick's law with the calculated coefficients is not recommended indeed the results obtained with the second Fick law do not always agree with the experimental results. This is due to the fact that liquid interface affects this type of diffusion due to infiltration, so we are dealing with a forced circulation. It follows that the diffusion coefficient needs to be multiplied by a specific factor which obviously depends on the polymer and the liquid. Hence its determination is not easy. This situation led research to focus on an improved model that takes into account the specificity by adding a correction function to the equation of Fick. This mathematical model was applied to the particular case of the migration of Dioctyl Phthalate (DOP) to methanol. The results are in perfect agreement with the experimental results.

### ملخص

تم تعميم استعمال البوليمرات في المنتجات المصنعة منذ القرن الأخير، وأصبح هذا الاندفاع ممكنا بسبب إضافة المضافات. إلا أن هذه المضافات ليست مرتبطة عموما بمصفوفتها بروابط تكافئية بل تحافظ على وضعية "الضيوف" ويمكنها أن تتحرر حسب بعض الشروط. تعرف هذه الظاهرة تحت شكل الانتشار أو المج. فالانتشار عبارة عن سيرورة تسمح بتحويل المادة من جزء إلى آخر في نظام معين.

إن موضوع هذا العمل هو دراسة هذه الهجرة في الحالات الخاصة أين يلامس البوليمر السائل الذي يشكل انتشار

خاص.

يتأثر معامل الانتشار طبيعيا بالمضافات والذي يلعب دورا هاما، وبالتالي قمنا بتقديم المعادلات التي تسمح بحساب

معاملات الانتشار والتي تنتج عند إضافة مضافات.

لا ينصح استعمال قانون فيك مع معاملات محسوبة بالفعل النتائج المتحصل عليها بقانون فيك الثاني لا تتطابق

دائما مع النتائج التجريبية. ويرجع ذلك إلى حقيقة أن واجهة السائلة يؤثر هذا النوع من الانتشار بسبب التسرب، لذلك نحن

نتعامل مع انتشار قوي. وينتج عن ذلك أنه يجب على معامل الانتشار أن يكون مضروبا بعامل معين الذي يكون مرتبطا

بطبيعة الحال بالبوليمر والسائل. وبالتالي إن تحديده غير سهل. وقد ركز هذا العمل على البحث عن نموج محسن أن يأخذ

بعين الاعتبار خصوصية بإضافة دالة تصحيح لمعادلة فيك. تم تطبيق هذا النموذج الرياضي في حالات الهجرة الخاصة من

دي أوكثيل فتالات نحو الكحول الميثيلي. تتطابق النتائج المتحصل عليها جيدا مع النتائج التجريبية.