



**Université de Reims Champagne-Ardenne**

U.F.R. Sciences Exactes et Naturelles

**THESE**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE**

*Spécialité : Chimie*

présentée par

**Ali MOUGHARBEL**

**ETUDE DES PHENOMENES DE TRANSFERT AUX  
INTERFACES EMBALLAGE-ALIMENT ; MODIFICATION DES  
PROPRIETES DE SURFACE PAR TRAITEMENT PLASMA**

Soutenue le 2 février 2007, devant le jury composé de :

M. Stéphane DESOBRY, Professeur à l'INPL, NANCY	Rapporteur
M. Stéphane MARAIS, Maître de Conférences, ROUEN	Rapporteur
M. Mohamed MATHLOUTHI, Professeur à l'URCA, REIMS	Examineur
M. Xavier COQUERET, Professeur à l'URCA, REIMS	Examineur
M. Olivier VITRAC, Chargé de Recherche, INRA, Reims	Examineur
M. Alexandre FEIGENBAUM, Directeur de Recherche, INRA, Reims	Directeur de thèse



*Je dédie ce travail à la mémoire de mon oncle*

*Dr. Hassan MALLI*



## Remerciements

*Je remercie vivement M. Alexandre Feigenbaum, Directeur de Recherche à l'INRA de Reims, dont son aide précieuse m'a été indispensable sur le plan scientifique, de m'avoir accueilli dans son laboratoire.*

*Je remercie également M. Olivier Vitrac pour avoir assuré l'encadrement de ce travail, pour sa présence, sa disponibilité, ses conseils et les longues discussions.*

*Je tiens à exprimer mes remerciements aux membres de jury, qui ont accepté d'évaluer mon travail de thèse. Merci à M. Mohamed MATHLOUTHI, Professeur à l'Université de Reims, d'avoir accepté de juger mon travail de thèse, à MM. Stéphane DESOBRV, Professeur à l'INPL à Nancy et Stéphane MARAIS, Maître de Conférences à l'Université de Rouen d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit.*

*Je remercie également M. Xavier COQUERET, Professeur à l'Université de Reims, d'avoir accepté d'examiner mon travail.*

*Mes remerciements les plus chaleureux vont à M. Patrice Dole et à Mme Catherine Joly pour leur grande disponibilité, leur aide, leur conseil ainsi que leur soutien qu'ils m'ont apporté tout au long de ces trois ans.*

*Mes remerciements vont également à toutes les personnes que j'ai côtoyées dans le laboratoire durant cette thèse : Paul (Alain), Florent, François, Jérémy, Jérôme et Laurent pour leur aide et bonne humeur.*

*Je remercie vivement mon père, ma mère, ma sœur et mes deux frères qui m'ont permis de poursuivre mes études dans d'excellentes conditions.*

*Enfin, Mille et Mille Merci à toi Zanzoun (AMJADE) pour ta patience, ton soutien et tes conseils.*

# Table des Matières

INTRODUCTION GENERALE .....	15
<b>1. Bibliographie.....</b>	<b>19</b>
<b>1.1 Description phénoménologique et macroscopique de la désorption des substances de l'emballage dans l'aliment.....</b>	<b>20</b>
<b>1.1.1 Résistances au transport de matière.....</b>	<b>21</b>
<b>1.1.2 Lois de transport .....</b>	<b>24</b>
<i>1.1.2.1 Equations de transport .....</i>	<i>24</i>
<i>1.1.2.2 Equations de transport adimensionnées .....</i>	<i>26</i>
<i>1.1.2.3 Courbes de contamination des aliments emballés .....</i>	<i>27</i>
<b>1.1.3 Extensions aux matériaux multicouches .....</b>	<b>28</b>
<i>1.1.3.1 Propriétés des isothermes de sorption/désorption .....</i>	<i>29</i>
<i>1.1.3.2 Conditions d'équilibre entre les couches <math>j_1</math> et <math>j_2</math> .....</i>	<i>29</i>
<i>1.1.3.3 Lois de transport dans les matériaux multicouches .....</i>	<i>30</i>
<b>Conclusion.....</b>	<b>32</b>
<b>1.2 Interprétation thermodynamique des phénomènes de transport .....</b>	<b>33</b>
<b>1.2.1 Exemples de représentations thermodynamiques.....</b>	<b>34</b>
<i>1.2.1.1 Application de l'approche de Stefan-Maxwell .....</i>	<i>34</i>
<i>1.2.1.2 Application de la Thermodynamique des Processus Irréversibles .....</i>	<i>35</i>
<b>1.2.2 Equilibre thermodynamique local .....</b>	<b>36</b>
<i>1.2.2.1 Définition thermodynamique du coefficient de partage.....</i>	<i>38</i>
<i>1.2.2.2 Expression du potentiel chimique côté polymère selon la théorie de Flory-Huggins .....</i>	<i>39</i>
<i>1.2.2.3 Expression du potentiel chimique côté liquide selon la théorie de Flory-Huggins .....</i>	<i>41</i>
<b>1.2.3 Prédiction des coefficients d'activité .....</b>	<b>42</b>
<b>1.2.4 Estimation du paramètre d'interaction de Flory-Huggins.....</b>	<b>43</b>
<b>Conclusion.....</b>	<b>47</b>
<b>1.3. Facteurs influençant les propriétés de transport et la désorption des diffusants de l'emballage dans l'aliment.....</b>	<b>48</b>
<b>1.3.1 Effet de la structure et de la morphologie des matériaux polymères.....</b>	<b>48</b>
<i>1.3.1.1 Effet de la nature du polymère .....</i>	<i>48</i>

• Effet sur $D$ .....	48
• Effet sur $K_{F/P}$ .....	50
<i>1.3.1.2 Effet de la cristallinité</i> .....	51
• Effet sur $D$ .....	51
• Effet sur $K_{F/P}$ .....	52
<i>1.3.1.3 Effet de l'orientation</i> .....	53
• Effet sur $D$ .....	53
<b>1.3.2 Effet de la structure chimique des molécules diffusantes sur les propriétés de transport</b> .....	54
• Effet sur $D$ .....	54
• Effet sur $K_{F/P}$ .....	56
<b>1.3.3 Effet de la température</b> .....	57
• Effet sur $D$ .....	57
• Effet sur $K_{F/P}$ .....	58
<b>1.3.4 Effet de la composition des aliments (pouvoir plastifiant, polarité)</b> .....	59
• Effet sur $D$ .....	59
• Effet sur $h$ .....	59
• Effet sur $K_{F/P}$ .....	59
<b>1.3.5 Effet de la rugosité (état de surface)</b> .....	61
• Effet sur $h$ .....	61
<b>1.4. Modification des propriétés de transport dans un polymère semi-cristallin</b> .....	63
<b>1.4.1. Description du polymère (polyoléfines)</b> .....	63
<b>1.4.2. Modification des propriétés des polymères semi-cristallins</b> .....	66
<i>1.4.2.1 Modification de la morphologie du polymère</i> .....	66
<i>1.4.2.2 Modification de la composition chimique de la surface du polymère</i> .....	68
<i>1.4.2.2.1 Traitement plasma</i> .....	69
<b>1.4.3. Conséquences des modifications sur les propriétés de transport</b> .....	73
<b>2. OBJECTIFS ET DEMARCHE</b> .....	75
<b>2.1 Objectifs</b> .....	75
<b>2.2 Démarche</b> .....	76
<b>2.2.1 Choix de matériaux et des substances</b> .....	76

2.2.2 Choix des méthodes .....	77
<b>3. MATERIELS &amp; METHODES .....</b>	<b>79</b>
<b>3.1 Matériels .....</b>	<b>79</b>
3.1.1 Polymères étudiés .....	79
3.1.2 Molécules diffusantes .....	79
3.1.3 Solvants utilisés .....	81
3.1.4 Equipements et Dispositifs .....	81
<b>3.2 Méthodes .....</b>	<b>82</b>
<b>3.2.1 Formulation des matériaux plastiques .....</b>	<b>82</b>
3.2.1.1 Broyage des résines plastiques : .....	83
3.2.1.2 Mise en forme des films plastiques : .....	83
<b>3.2.2 Caractérisation thermique des films plastiques .....</b>	<b>84</b>
3.2.2.1 Mesure du taux de cristallinité .....	84
3.2.2.2 Caractérisation des films du polymère par analyse thermomécanique TMA ..	85
<b>3.2.3 Préparation des échantillons pour les cinétiques de désorption .....</b>	<b>86</b>
<b>3.2.4 Détermination de la concentration initiale et résiduelle dans le polymère .....</b>	<b>86</b>
<b>3.2.5 Cinétique de désorption .....</b>	<b>86</b>
<b>3.2.6 Mesure de concentrations .....</b>	<b>87</b>
<b>3.2.7 Identification des propriétés de transport .....</b>	<b>88</b>
3.2.7.1 Problème direct .....	88
i) Equations de transport .....	88
ii) Bilan de matière macroscopique .....	89
iii) Formulation adimensionnée des équations de transport et des conditions limites	
.....	90
3.2.7.2 Problème inverse .....	90
3.2.7.3 Analyse de sensibilité .....	91
<b>3.2.8 Calcul des paramètres de solubilité .....</b>	<b>92</b>
<b>3.2.9 Traitement de surface par plasma froid oxygène .....</b>	<b>93</b>
<b>3.2.10 Caractérisation de la surface de polymère .....</b>	<b>93</b>
3.2.10.1 Mesure des angles de contact .....	93
3.2.10.2 Spectroscopie de photoélectrons à rayon X (XPS) .....	94
<b>3.2.11 Observation de l'interface polymère-liquide par microscopie confocale à</b>	
<b>balayage laser .....</b>	<b>95</b>
<b>4 RESULTATS ET DISCUSSION .....</b>	<b>97</b>

<b>4.1 Identification simultanée des propriétés de transport contrôlant les phénomènes de transfert</b> .....	97
<b>4.1.1 Cinétiques de désorption typiques</b> .....	98
4.1.1.1 Répétabilité des cinétiques de désorption.....	98
4.1.1.2 Effet de l'agitation.....	103
4.1.1.3 Effet de l'épaisseur sur les cinétiques de désorption.....	105
<b>4.1.2. Analyse de sensibilité des propriétés de transport identifiées</b> .....	107
<b>4.1.3 Variations des propriétés de transport en fonction de <math>lp</math></b> .....	109
<b>4.1.4 Evolution des coefficients de diffusion <math>D</math> (<math>m^2 \cdot s^{-1}</math>) en fonction de <math>M</math> (<math>g \cdot mol^{-1}</math>)</b> . 111	
4.1.4.1 Explication de l'effet de l'épaisseur du film sur les coefficients de diffusion 114	
<b>4.1.5 Evolution des coefficients de transfert de masse <math>h</math> (<math>m \cdot s^{-1}</math>) en fonction de <math>M</math> (<math>g \cdot mol^{-1}</math>)</b> .....	116
<b>4.1.6 Evolution du nombre de Biot matière</b> .....	120
<b>4.1.7 Evolution des coefficients de partage <math>K_{F/P}</math></b> .....	121
4.1.7.1 Coefficients de partage entre l'éthanol et le PEbd des trois séries de diffusants.....	122
4.1.7.2 Coefficients de partage des <i>n</i> -alcanes entre {PEbd ou PEVA} et {éthanol ou méthanol}.....	124
<b>Bilans</b> .....	127
<b>4.2 Etude thermodynamique des propriétés de transport à l'interface emballage aliment</b> .....	128
<b>4.2.1 Coefficients de partage à l'interface</b> .....	128
4.2.1.1 Evaluation de l'idéalité dans le liquide simulant l'aliment.....	129
4.2.1.2 Evaluation macroscopique de l'idéalité dans le polymère.....	134
i) Quantité des molécules désorbables du polymère formulé avant mise en forme 135	
ii) Isotherme de désorption apparente de l'octadécane.....	136
<b>4.2.2 Approche Prédictive des coefficients de partage à partir des paramètres de Flory-Huggins</b> .....	138
4.2.2.1 Paramètres de solubilité des diffusants étudiés.....	139
4.2.2.2 Paramètres d'interaction de Flory-Huggins des molécules étudiées.....	142
4.2.2.3 Approche prédictive des coefficients de partage entre PEbd et {éthanol, méthanol}.....	144
4.2.2.4 Coefficients de partage des diffusants entre PEVA et éthanol.....	151

4.2.2.5 Comparaison avec d'autres approches dans la littérature .....	152
<b>Bilans</b> .....	156
<b>4.3 Etude de l'effet d'un traitement plasma sur les propriétés de transport et dimensionnement</b> .....	158
<b>4.3.1 Caractérisation des films traités par plasma oxydant</b> .....	158
4.3.1.1 Analyse de la composition chimique de surface par XPS .....	158
4.3.1.2 Angles de contact .....	160
<b>4.3.2 Effet du traitement plasma sur les cinétiques de désorption</b> .....	161
<b>4.4 Méthodologie de calcul des propriétés de transport côté liquide par microscopie confocale</b> .....	166
<b>4.4.1 Interprétation des transferts dans la cellule de désorption</b> .....	166
<b>4.4.2 Méthodes d'observation de l'interface polymère-liquide et verrous expérimentaux</b> .....	171
<b>Bilans</b> .....	175
<b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES</b> .....	176
<b>Conclusions</b> .....	176
<b>Perspectives</b> .....	180
<b>Références bibliographiques</b> .....	183

## LISTE DES FIGURES

- Figure 1.** Représentation 1D des phénomènes de transfert entre un solide et un aliment liquide ou semi-liquide. (a) Profils de concentration, (b) résistances équivalentes. La présentation suppose un profil de concentration discontinu à l'interface solide-liquide mais un flux de matière continu des deux côtés de l'interface. Les positions 1, 2, 3 et 4 sont en relation avec la définition des résistances  $R_D$ ,  $R_K$  et  $R_H$ . ..... 21
- Figure 2.** Effets typiques de  $Bi$ ,  $K_{F/P}^i$ ,  $L$  et  $Fo$  sur la contamination des aliments emballés (Vitrac et Hayert, 2006). ..... 28
- Figure 3.** Présentation d'un matériau multicouche en contact avec un aliment (couche 0).  $l_j$  est l'épaisseur de la couche  $j$  qui est variable. .... 29
- Figure 4.** Illustration des mouvements relatifs entre les espèces  $i$  et  $P$  provenant de l'application d'une force sur chacune des espèces. Force comparée à une force de friction entre les différentes espèces. .... 34
- Figure 5.** Evolution d'un système (P-F-i) de l'état initial ( $t=0$ ) à l'état d'équilibre ( $t \rightarrow \infty$ )... 37
- Figure 6.** Représentation de l'arrangement des chaînes de polymère et des diffusants en utilisant le concept de réseau de Flory-Huggins. .... 39
- Figure 7.** Variation des coefficients de diffusion en fonction de la masse moléculaire pour une série de diffusants dans du PVDC  $\square$ , PA (à 60% d'humidité relative)  $\Delta$ , PS  $\times$ , HDPE  $*$ , LDPE  $\blacklozenge$ , PVC plastifié  $\circ$ , PET séché  $\blacktriangle$ , PP en contact avec du glycéryl tripélarconate  $\blacklozenge$ , PP à 40°C  $\bullet$  et PP à 70°C  $+$  (Dole et al., 2006). .... 49
- Figure 8.** Coefficients de diffusion du limonène mesurés à 30°C en fonction de la densité pour différentes résines de polyéthylène (plastomères, LDPE, LLDPE et HDPE) (Limm et al., 2006)..... 50
- Figure 9.** Variation des coefficients de partage en fonction de la masse moléculaire mesurés à 40°C pour une série de molécules d'alcane linéaires entre l'éthanol et le polyéthylène haute densité  $\blacktriangle$  et le polyéthylène basse densité  $\blacksquare$  (Baner, 1993). .... 51
- Figure 10.** Variation des coefficients de diffusion de l'eau dans le PET en fonction du taux de cristallinité (Sammon et al., 2000). .... 52
- Figure 11.** Schématisation de l'effet de l'étirage sur la modification de structure d'un polymère semi cristallin (à gauche avant étirage) (Fontanille et Gnanou, 2002). .... 54
- Figure 12.** Variation des coefficients de diffusion en fonction de la masse moléculaire et de la structure des diffusants dans une matrice polypropylène à 40°C (Reynier et al., 2001). .... 55

<b>Figure 13.</b> Variation des coefficients de partage en fonction de la masse moléculaire pour une série de molécules d'alcane entre l'éthanol (50 %) et le polyéthylène haute densité à 40°C (Baner, 1993).	56
<b>Figure 14.</b> Variation de $E_D$ en fonction de coefficients de diffusion à 40°C dans du PET □, PP ■, HDPE ▲, PA (à 60% d'humidité relative) Δ, PS ●, LDPE ○, LLDPE ◇, polyvinylidene fluorure ○ (Dole et al., 2006).	58
<b>Figure 15.</b> Variation des coefficients de partage en fonction de la masse moléculaire pour une série de molécules d'alcane entre l'éthanol 100% ●, 75% ■ et 50% ▲ et le polyéthylène haute densité à 40°C (Baner, 1993).	60
<b>Figure 16.</b> Représentation de l'équilibre entre le solide, le liquide et la vapeur au cours de la formation de l'angle de contact.	61
<b>Figure 17.</b> Illustration des différentes structures composant un cristal de polymères, a) modèle de faisceaux, b) modèle de lamelles et c) structure sphéroliqtue (Vettorel, 2005).	64
<b>Figure 18.</b> Images microscopiques par microscopie à force atomique des surfaces de films de polyéthylène haute densité. a) la surface interne du film de PEhd et b) la surface externe du film de PEhd (Kojima et al., 1997).	65
<b>Figure 19.</b> Evolution de la température de cristallisation d'un film de PEhd (5 épaisseurs différentes) en fonction de la vitesse de refroidissement. (1) correspond au début de la cristallisation et (2) correspond au pic de cristallisation (Billon et al., 2002).	67
<b>Figure 20.</b> Morphologie d'un film de PEhd dans l'épaisseur. a) film de 182 μm à 15°C/min et a) film de 519 μm à 2,5°C/min (Billon et al., 2002).	67
<b>Figure 21.</b> Schéma illustrant la fonctionnalisation d'un substrat polymère par un traitement O <sub>2</sub> (Kühn et al., 1999).	71
<b>Figure 22.</b> Spectre XPS haute résolution du carbone C1s d'un film de PEhd ayant subi un traitement plasma CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O (P = 50 W ; t = 1 min ; d = 8 cm ; F (CO <sub>2</sub> ) = F (H <sub>2</sub> O) = 3 sccm ; p = 0,2 mbar) (Médard et al., 2002).	71
<b>Figure 23.</b> Spectres Raman d'un échantillon de polypropylène vierge et de polypropylène traité par plasma CO <sub>2</sub> (P = 60 W ; t = 4min30 ; d = 10 cm ; F(CO <sub>2</sub> ) = 20 sccm) (Delorme, 2004).	72
<b>Figure 24.</b> Spectre FTIR d'un échantillon de polyéthylène a) non traité, b) traité par plasma Argon (P = 200 W ; t = 120s) et c) traité par plasma O <sub>2</sub> (P = 200 W ; t = 120 s) (Guruvenket et al., 2004).	73
<b>Figure 25.</b> Schéma du dispositif de mise en forme des films de polymère (extrusion et calandrage).	84
<b>Figure 26.</b> Thermogramme typique d'un film de polyéthylène basse densité obtenu après deux passages.	85

<b>Figure 27.</b> Dispositif expérimental d'agitation utilisé pour les cinétiques de désorption. ....	87
<b>Figure 28.</b> Schéma de l'identification simultanée des propriétés gouvernant les phénomènes de transport. ....	91
<b>Figure 29.</b> Schéma de principe de la mesure d'angle de contact. ....	94
<b>Figure 30.</b> Coupe d'une cellule de perfusion utilisée pour observer les phénomènes de transfert aux interfaces polymère-liquide. ....	95
<b>Figure 31.</b> Cinétiques de désorption typiques pour une série de molécules d'alcane (C14, C16 et C18) pour une épaisseur $l_p = 150 \mu\text{m}$ . a) et b) présentent les concentrations accumulées dans l'éthanol, c) et d) présentent les concentrations résiduelles dans le polymère. Les cinétique dans a) et c) sont présentées sur une échelle linéaire de temps ; b) et d) en fonction de la racine carré du temps. ....	99
<b>Figure 32.</b> Evolution du volume d'éthanol en fonction du temps écoulé au cours d'une cinétique de désorption (répétition 1 : $V_L^{t=0} = 14,1 \text{ cm}^3$ et répétition 2 : $V_L^{t=0} = 13,7 \text{ cm}^3$ ). ...	100
<b>Figure 33.</b> Cinétique de désorption de l'octadécane dans l'éthanol pour $l_p = 150 \mu\text{m}$ . Test de la capacité du modèle à identifier simultanément les propriétés de transport. a) $C_p = f(t)$ et b) $C_p = f(t^{0,5})$ . ....	101
<b>Figure 34.</b> a, b et c) Cinétiques de désorption ( $C_p/C_p^0 = f(t^{0,5})$ ) dans l'éthanol à 40°C du tétradécane, de l'hexadécane et de l'octadécane respectivement. d, e et f) Effet de l'agitation sur le flux de matière à l'interface correspondant. Les lignes continues présentent les données expérimentales et celles en pointillé l'intervalle de confiance correspondant à 80%. ....	104
<b>Figure 35.</b> Effet de l'épaisseur $l_p$ sur les cinétiques de désorption (avec agitation) pour 3 molécules différentes (a) et b) octadécane, c) et d) octadécanol, e) et f) BHT). L'épaisseur augmente avec la taille du symbole. u(-) représente la concentration adimensionnée des molécules étudiées dans le polymère. ....	106
<b>Figure 36.</b> Distributions typiques des paramètres a) $D$ , b) $h$ , c) $Bi$ et d) $K_{F/P}$ identifiés après l'étude de sensibilité appliquée sur les données expérimentales pour 3 molécules d'alcane (C14, C16 et C18) pour une épaisseur de $150 \mu\text{m}$ et pour deux répétitions. Les lignes verticales présentent les propriétés identifiées sans ajout du bruit de 5%. ....	108
<b>Figure 37.</b> Distributions typiques des propriétés a) $D$ , b) $h$ et c) $Bi$ après l'analyse de sensibilité sur les cinétiques de désorption effectuées pour l'octadécane pour 3 épaisseurs différentes ( $l_p = 50, 100$ et $150 \mu\text{m}$ ) répétées deux fois. Les lignes verticales présentent les propriétés identifiées sans ajout du bruit de 5%. ....	110
<b>Figure 38.</b> Variation des coefficients de diffusion pour différentes épaisseurs en fonction de la masse moléculaire. Les valeurs moyennes correspondantes à chaque épaisseur sont présentées par des symboles ouverts dont la taille augmente avec l'épaisseur des films de polyéthylène étudiés. ....	111

- Figure 39.** Distributions des coefficients de diffusion des 3 familles de molécules étudiées (a) n-alcanes, b) n-alcanols et c) autres). d) Variation des coefficients de diffusion en fonction de la masse moléculaire. Les valeurs moyennes de toutes les cinétiques sont présentées par des symboles remplis. .... 113
- Figure 40.** Variation du retrait en fonction de la température pour les 3 épaisseurs ( $l_p = 50, 100$  et  $150 \mu\text{m}$ ). En pointillé est présenté le résultat obtenu pour le film ( $l_p = 50 \mu\text{m}$ ) ayant subi un recuit à  $120^\circ\text{C}$  pendant 12 heures. .... 115
- Figure 41.** Distributions des coefficients de transfert de masse des a) alcanes, b) alcanols et c) autres correspondantes à des valeurs  $Bi \leq 50$ . d) Variation de la moyenne des coefficients de transfert de masse en fonction de la masse moléculaire. .... 118
- Figure 42.** Coefficients de transfert de masse à l'interface en fonction des coefficients de diffusion obtenus pour toutes les molécules étudiées. .... 119
- Figure 43.** Variation des valeurs moyennes de  $Bi$  en fonction de la masse moléculaire pour les 3 séries de molécules étudiées. La taille du symbole reflète l'effet de l'épaisseur. .... 121
- Figure 44.** Corrélation entre les valeurs moyennes de coefficients de partage mesurés à  $40^\circ\text{C}$  entre l'éthanol et le PEbd (deux répétitions) avec la masse moléculaire  $M$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) et le coefficient de partage octanol-eau  $\log P$ . .... 123
- Figure 45.** Variation des valeurs moyennes de coefficients de partage (définis par les rapports de concentration massiques à l'équilibre dans les deux phases) en fonction du nombre d'atomes de carbone pour différents couples de polymère et solvant {PEbd, PEVA}  $\times$  {éthanol, méthanol}. .... 125
- Figure 46.** Coefficients de partage  $K_{\text{PEbd}/\text{PEVA}}^i$  des n-alcanes calculés à partir des coefficients de partage présentés sur la Figure 45. .... 126
- Figure 47.** Variation de la concentration dans le liquide à l'équilibre normalisée par rapport à  $C_{i,F}|_{\text{éq}}^{L_{\text{réf}}}$  en fonction du facteur de dilution avec un  $L_{\text{réf}}$  de 14 (méthode PRV, traits continus). Les courbes en pointillé présentent les courbes théoriques correspondantes à différentes valeurs de  $K_{F/P}^i$  (entre 0,1 et 10). .... 131
- Figure 48.** Variation des coefficients de partage macroscopiques  $K_{F/P}^i$  des diffusants pour différents facteurs de dilution a) en fonction de la concentration du diffusant dans le liquide à l'équilibre et b) en fonction de la concentration totale des diffusants dans le liquide à l'équilibre. .... 132
- Figure 49.** Rendement de désorption après 6 équilibres successifs à  $40^\circ\text{C}$  dans l'éthanol ( $L = 10$ ) pour l'octadécane et l'Uvitex OB (formulation avant la mise en forme). .... 135
- Figure 50.** Isotherme de désorption de l'octadécane : ● pour des matériaux formulés après la mise en forme pour un facteur de dilution de 10 et différentes concentrations initiales dans le

polymère et  $\circ$  pour des matériaux formulés avant la mise en forme pour différents facteurs de dilution et une seule concentration initiale dans le polymère. .... 137

**Figure 51.** Variation des contributions dispersive  $\delta^d$ , polaire  $\delta^p$ , et hydrogène  $\delta^h$  du paramètre de solubilité en fonction du nombre d'atomes de carbone pour les alcanes et les alcools. .... 141

**Figure 52.** Variation a-b) de la somme de la distance quadratique  $\left\{ \sum_{c=d,p,h} (\delta_i^c - \delta_j^c)^2 \right\}_{j=P,F}$  et c-d) du paramètre d'interactions de Flory-Huggins entre les différentes molécules étudiées  $i$  et  $P$  et  $F$   $\left\{ \chi_{i,j}^H \right\}_{j=P,F}$  en fonction du nombre d'atomes de carbone. a-c) n-alcanes dans le PEbd et dans l'éthanol. b-d) n-alcools dans le PEbd et dans l'éthanol. Les autres molécules apparaissent sous forme de points avec le code associé. .... 143

**Figure 53.** Variation des coefficients de partage théoriques calculés  $\left\{ K_{F/P}^i \right\}_{calc}$  (symboles pleins) et expérimentaux  $\left\{ K_{F/P}^i \right\}_{exp}$  (symboles ouverts) (à 40°C) en fonction du nombre d'atomes de carbone pour toutes les molécules étudiées. .... 145

**Figure 54.** a) Variation des coefficients de partage théoriques calculés  $\left\{ K_{F/P}^i \right\}_{calc}$  (symboles pleins) et expérimentaux  $\left\{ K_{F/P}^i \right\}_{exp}$  (symboles ouverts) (à 40°C) en fonction du nombre d'atomes de carbone pour toutes les molécules étudiées. b) Corrélation entre  $\left\{ K_{F/P}^i \right\}_{exp}$  et  $\left\{ K_{F/P}^i \right\}_{calc}$ . .... 147

**Figure 55.** Variation des coefficients de partage théoriques (symbole pleins) et expérimentaux (symboles ouverts) (à 40°C) en fonction du nombre d'atomes de carbone pour toutes les molécules étudiées. a) par application directe du modèle et b) en tenant compte de l'effet d'une auto-association (dimérisation) possible du méthanol. .... 150

**Figure 56.** a) Variation des coefficients de partage calculés  $\left\{ K_{\text{éthanol/PEVA}}^i \right\}_{calc}$  (symboles pleins) et expérimentaux  $\left\{ K_{\text{éthanol/PEVA}}^i \right\}_{exp}$  à 40°C (symboles ouverts) en fonction du nombre d'atomes de carbone pour toutes les molécules étudiées. b) Corrélation entre  $\left\{ K_{F/P}^i \right\}_{exp}$  et  $\left\{ K_{F/P}^i \right\}_{calc}$ . .... 151

**Figure 57.** Comparaison de l'approche prédictive des coefficients de partage entre l'éthanol et le PEbd décrite selon l'équation (86) et l'approche de Baner et Piringer (1991) pour une série d'alcanes  $\bullet$  et d'alcools  $\blacksquare$ . .... 152

- Figure 58.** Corrélation entre  $\left\{K_{\text{éthanol/PEbd}}^i\right\}_{\text{exp}}$  mesurés à 25°C par Baner et Piringer (1991) et  $\left\{K_{\text{éthanol/PEbd}}^i\right\}_{\text{calc}}$  calculés selon l'équation (86) pour une série de molécules d'arômes (○ en bleu). Les valeurs prédites par Baner et Piringer sont également présentées (□ en rouge, code en italique)..... 154
- Figure 59.** Corrélation entre  $\left\{K_{\text{méthanol/PEbd}}^i\right\}_{\text{exp}}$  mesurés à 25°C par Baner et Piringer (1991) et  $\left\{K_{\text{méthanol/PEbd}}^i\right\}_{\text{calc}}$  calculés selon l'équation (84) pour une série de molécules d'arômes (○ en bleu). Les valeurs prédites par Baner et Piringer sont également présentées (□ en rouge, code en italique)..... 155
- Figure 60.** Spectre général XPS (typique) du PEbd traité. La partie gauche du spectre correspond aux électrons Auger. .... 159
- Figure 61.** Evolution de la composition chimique de la surface des films traités et non traités en fonction du temps de décapage de la surface par un faisceau. .... 160
- Figure 62.** Angles de contact mesurés pour a) matériau non traité et b) matériau ayant subi un traitement plasma oxygène. .... 161
- Figure 63.** Effet d'un traitement plasma oxydant effectué sur des films de PEbd de 30 µm sur les cinétiques de désorption de l'octadécane dans l'éthanol à 40°C. Evolution de la concentration dans le liquide en fonction de la racine carré du temps. .... 162
- Figure 64.** Effet du traitement plasma sur les phénomènes de transport d'une molécule d'octadécane pour 3 épaisseurs différentes (30, 100 et 150 µm) : a) cinétiques de désorption en fonction de la racine carré du temps b) flux de matière normalisé par  $C_p^0$  en fonction de la concentration résiduelle. .... 163
- Figure 65.** Géométrie représentant le système simulant la désorption des sondes fluorescentes du polymère dans le liquide en contact. .... 167
- Figure 66.** Profil de vitesse du liquide pour un temps de séjour de 60 s dans la cellule. .... 170
- Figure 67.** Profil de concentration (intensité de fluorescence) côté liquide identifié par simulation des phénomènes de transport à l'interface PEbd-éthanol d'une molécule ayant un coefficient de diffusion de  $10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  dans le polymère et de  $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  dans le liquide après 10 minutes de contact pour un temps de séjour dans la cellule de 1 seconde et un coefficient de partage  $K_{F/P} = 0,1$ . Profil identifié au milieu de la cellule. .... 170
- Figure 68.** Profils d'intensité (concentration) observés par microscopie confocale à balayage laser à l'interface PEbd-éthanol d'une molécule d'Uvitex OB avec un objectif à air ( $\times 40$ ) en absence d'écoulement (sans convection) et avec écoulement (convection) avec un temps de séjour du liquide dans la cellule d'une minute et un débit de  $0,1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  ..... 174

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau 1.</b> <i>Corrélations entre la taille de la bille et la masse moléculaire de différentes classes de composés chimiques (N.A. Peppas et L. Brannon-Peppas, 1996).</i> .....	42
<b>Tableau 2.</b> <i>Caractéristiques thermiques de quelques polyoléfines.</i> .....	65
<b>Tableau 3.</b> <i>Principales caractéristiques des molécules étudiées.</i> .....	80
<b>Tableau 4.</b> <i>Caractéristiques des solvants utilisés.</i> .....	81
<b>Tableau 5.</b> <i>Appareils utilisés et références.</i> .....	81
<b>Tableau 6.</b> <i>Tableau synthétique présentant les différents films de plastiques fabriqués et leurs utilisations.</i> .....	83
<b>Tableau 7.</b> <i>Températures de différentes zones au cours de l'extrusion du PEbd et du PEVA.</i> .....	84
<b>Tableau 8.</b> <i>Conditions d'analyses par chromatographie en phase gazeuse des échantillons dans l'éthanol (liquide de migration) et le dichlorométhane (solvant d'extraction).</i> .....	88
<b>Tableau 9.</b> <i>Séquence pour l'application d'un traitement plasma (5 applications successives de 8 min) suivi d'une réduction sous flux d'hydrogène (2 min).</i> .....	93
<b>Tableau 10.</b> <i>Propriétés de transport identifiées à partir des cinétiques de désorption effectuées à 40°C pour trois épaisseurs différentes du film plastique (<math>l_p = 50, 100</math> et <math>150 \mu\text{m}</math>) et pour deux répétitions (<math>r_1</math> et <math>r_2</math>).</i> .....	102
<b>Tableau 11.</b> <i>Coefficients de partage mesurés à 40°C entre l'éthanol et le PEbd pour toutes les molécules étudiées et pour deux répétitions (<math>r_1</math> et <math>r_2</math>).</i> .....	122
<b>Tableau 12.</b> <i>Coefficients de partage mesurés à 40°C entre {PEbd ou PEVA} et {éthanol ou méthanol} pour une série de n-alcanes et pour deux répétitions (<math>r_1</math> et <math>r_2</math>).</i> .....	124
<b>Tableau 13.</b> <i>Les contributions <math>\delta_i^d</math>, <math>\delta_i^p</math> et <math>\delta_i^h</math> des molécules étudiées.</i> .....	140
<b>Tableau 14.</b> <i>Différentes caractéristiques des molécules étudiées par Baner et Piringar (1991).</i> .....	153
<b>Tableau 15.</b> <i>Rapport atomique d'oxygène en surface des films traités et non traités au début et à la fin de la cinétique de décapage.</i> .....	160
<b>Tableau 16.</b> <i>Effet du traitement plasma sur les propriétés de transport (<math>D</math> et <math>h</math>) de l'octadécane lors d'une cinétique de désorption dans un système PEbd-éthanol.</i> .....	164
<b>Tableau 17.</b> <i>Dimensions caractéristiques de la cellule et paramètres de simulation.</i> .....	167



# **INTRODUCTION GENERALE**



# INTRODUCTION GENERALE

Au cours des cinquante dernières années, les matériaux d'emballage ont contribué à modifier en profondeur nos habitudes de consommation alimentaire en augmentant de manière extrêmement significative la durée de conservation des aliments frais et transformés. Cette évolution a été possible grâce aux matériaux thermoplastiques, matériaux polymères légers dont les propriétés mécaniques, de barrière et d'aspect peuvent être aisément modulées et contrôlées par la nature des polymères et leur formulation. Aujourd'hui 70% des aliments transformés sont en contact avec des matériaux plastiques (Han, 2005). Parce que ces matériaux contiennent des additifs (antioxydants, plastifiants, colorants...) ou des auxiliaires technologiques (catalyseurs, charges, agents antistatiques, lubrifiants...) et parce que ces substances ne sont pas liées de manière covalente aux chaînes du polymère, ils peuvent présenter un risque de contamination des aliments. Le risque est actuellement d'autant plus grand que la majorité des aliments que nous consommons sont en contact avec ces matériaux. Dans le passé, des niveaux de contamination extrêmement préoccupants ont été identifiés dans les films plastiques (Harison, 1988 ; Sharman et al., 1994 ; Petersen and Breindhal, 2000). D'autres substances comme les solvants des encres ont été identifiés à forte concentration (Castle et al., 1989). Par les substances identifiées, certaines comme les plastifiants sont classées parmi les substances cancérigènes possibles (IARC, 2000). Les substances dérivées du bisphénol-A présentant des groupements époxyde ou chlorhydrine sont suspectés d'être des perturbateurs endocriniens (Colerangle and Roy, 1997).

Avec la protection de l'environnement, la protection du consommateur est aujourd'hui une priorité majeure. Elle a été identifiée clairement au sommet mondial de Johannesburg en 2002. Au niveau européen, la récente directive « REACH » (Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals) impose une décision de type gestion de risque pour l'introduction et l'utilisation des substances entrant dans la formulation des matériaux d'emballage. Des règles plus restrictives sont appliquées pour les matériaux entrant en contact avec les aliments via le règlement européen 2004/1935/CE (CE, 2004) incluant une obligation de traçabilité du procédé et de la formulation des matériaux d'emballage. Pour faire face à ces obligations et à la diversité des situations (aliments, matériau, substances, conditions de contact), à la fois la Direction Générale pour Santé et la Protection du Consommateur et la Food and Drug Administration Nord Américaine ont favorisé le développement des approches prédictives basées sur une description physique des transferts de masse et l'aliment. Au

niveau européen, le groupe de travail SMT-CT98-7513 a analysé l'applicabilité de ces méthodes pour les matériaux polyoléfines, les conclusions sont reprises par Begley et al. (2005). Elles ont conduit à l'article 14 de la directive dite « plastiques » 2002/72/CE (CE, 2002) qui introduit dans la réglementation la possibilité de démontrer la conformité des matériaux monocouches à partir d'approches prédictives. Il est généralement reconnu que l'approche prédictive est acceptable quand elle surestime de manière sûre la contamination réelle de l'aliment ou la contamination qui serait obtenue si l'emballage était placé en contact avec un simulant de l'aliment (Baner et al., 1996).

Dans un article précurseur, Chatwin et Katan (1989) ont critiqué la démarche qui consistait à surestimer toutes les propriétés de transport qui contrôlent la contamination des aliments. En effet, cette démarche réduit très fortement l'utilité des approches prédictives puisqu'elle réduit significativement le nombre de situations où il est possible de démontrer effectivement qu'un seuil (toxicologique ou réglementaire) n'est pas dépassé et où il est possible d'évaluer a priori la contamination des aliments. Afin de permettre une quantification des effets des incertitudes et source de variabilité, Vitrac et Hayert (2005) proposent une méthode générale pour le calcul de la contamination des aliments dans un cadre probabiliste. Elle a été utilisée avec succès pour l'évaluation de la contamination d'aliments commerciaux par des additifs ubiquitaires (Vitrac et al., 2006) et pour l'exposition du consommateur au styrène issu des pots de yaourt (Vitrac et Leblanc, 2006). Ces nouvelles approches permettent l'optimisation de la conception de matériaux sûrs discutée par Vitrac et Hayert (2006), la veille sanitaire et une évolution prochaine de la réglementation d'un « droit à contaminer » vers un « droit à exposer » le consommateur (Franz, 2005).

Les modèles de prédiction s'appuient sur le modèle de désorption proposé par Crank (1975) pour des systèmes fermés. Une démonstration adaptée aux matériaux d'emballage monocouches est donnée par Chatwin and Katan (1989), Vergnaud (1991) et plus récemment par Han (2004). Dans sa formulation plus générale, le transport des contaminants potentiels dans le matériau est contrôlé par la diffusion moléculaire, la désorption proprement dite est contrôlée par un coefficient de partage. Les effets de la texture de l'aliment et la surface effective en contact avec l'emballage sont généralement négligés. En accord avec cette description, la majorité des travaux se sont focalisés sur la collecte de coefficients de diffusion et sur des tentatives de corrélation entre les coefficients de diffusion et des descripteurs moléculaires liés au diffusant. Le descripteur le plus simple est la masse moléculaire, il a été utilisé dans de nombreuses corrélations seul (Baner et al., 1996 ; O'Brien et al., 1996 ; Brandsh et al., 2002, Piringer et Baner, 2000 ; Helmroth et al., 2002 ; Beygley et al., 2005) ou

en relation avec d'autres descripteurs (Reynier et al., 2001a 1001b ; Vitrac et al., 2006). Ces modèles de corrélation ne sont pas complètement satisfaisants car ils sont dépendants du type de polymère et parfois même des conditions de température ou de formulation (ex. plastification). Ils ne peuvent être appliqués que dans les situations pour lesquelles des données sont déjà disponibles, c'est-à-dire pour les matrices polyoléfiniques essentiellement. La plus importante base de données sur les coefficients de diffusion et coefficients de partage sur les matrices polyoléfiniques a été créée par le groupe de travail « Migration Modelling » et est hébergée sur le Safe Food Packaging Portal (INRA, 2006) créé par l'INRA et localisée à l'UMR FARE. Les mesures de coefficients de partage sont moins nombreuses. Le plus grand nombre de données sont compilés dans Piringier et Baner (2000). Les tentatives de prédiction des coefficients de partage à partir de méthodes de contributions de groupe sont discutées dans Baner et al. (1991) à partir de la théorie de Flory Huggins et de la théorie régulière des solutions et de manière plus empirique par Tehrany et Desobry (2004). Comme pour les coefficients de diffusion, les approches doivent être identifiées à des données expérimentales.

L'existence d'une résistance au transfert du côté aliment est rarement analysée dans la littérature. Ces effets sont discutés dans Gandek et al. (1989a, 1989b), Vergnaud (1995/6), Reynier et al. (2002) et Vitrac et Hayert (2006). Récemment, le programme européen MIGROSURE (<http://www.foodmigrosure.com/>) a confirmé par l'expérience l'existence de gradients de concentration et donc d'une résistance au transfert dans les aliments réels solide ou semi-liquides en contact avec les aliments.

Ce travail s'inscrit dans le cadre du projet du « Grand Bassin Parisien » qui a pour ambition la modification de matériaux afin de leur conférer des propriétés fonctionnelles : propriétés barrières aux gaz, matériaux d'emballage à faible taux de migration, matériaux actifs. Il a pour objectif général de contribuer à une meilleure description des transferts aux interfaces emballage-aliment. Il s'agit plus particulièrement d'obtenir des données de référence dans des conditions contrôlées pour des propriétés aujourd'hui insuffisamment caractérisées: coefficient de partage,  $K_{F/P}$ , et coefficient de transfert de masse à l'interface, noté  $h$ . Parce que ces propriétés résultent elles-mêmes d'approximations ou de simplifications, il s'agit de s'assurer de la validité des hypothèses qui sous-tendent ces propriétés. La principale originalité de ce travail est d'introduire une première interprétation de ces propriétés à l'échelle microscopique voire moléculaire pour i) valider les hypothèses utilisées dans les conditions limites issues de la mécanique des milieux continus et ii) identifier des

pistes d'innovation technologique pour la réduction de la contamination des aliments par un traitement préalable du matériau. A ce titre, ce travail s'appuie sur la dynamique créée par le Grand Bassin Parisien pour explorer la capacité d'une modification chimique de l'extrême surface pour la modification des cinétiques de désorption des substances de l'emballage.

La partie bibliographique introduit tout d'abord une représentation macroscopique des phénomènes de transfert aux interfaces entre un emballage et un aliment pour les matériaux monocouches et multicouches. Les effets d'affinité chimique sont par la suite discutés dans le cadre d'une formulation plus générale des équilibres thermodynamiques qui prend en compte les interactions moléculaires. Finalement, après avoir rappelé les différents facteurs qui peuvent influencer les propriétés gouvernant le transport des substances de l'emballage, les voies technologiques pour modifier la composition chimique de l'extrême surface et de la morphologie du matériau sont discutées au regard de la capacité à générer ou non une résistance au transfert supplémentaire.

Les résultats expérimentaux s'articulent en quatre parties. Dans une première partie, nous avons réalisé des cinétiques classiques de désorption d'une série de molécules de polarité et de taille différentes. Le traitement de ces données nous a permis d'identifier les propriétés gouvernant les phénomènes de transport aux interfaces emballage-aliment ( $D$ ,  $h$  et  $K_{F/P}$ ). Une analyse fine de nos résultats nous a amenés à mettre en évidence l'effet de la structure des matériaux sur ces trois propriétés. L'influence du mode d'incorporation des diffusants dans le polymère sera également discutée. Ceci nous a amenés à discuter et à revoir les différentes hypothèses utilisées dans les modèles décrivant les cinétiques de désorption. Une approche prédictive des coefficients de partage entre un simulant d'aliment et un polymère polyoléfinique sera discutée. Dans une troisième partie, nous aborderons l'effet d'un traitement plasma oxydant sur le flux de matière à l'interface emballage-aliment. Enfin, une méthode de calcul du coefficient de transfert de masse à l'interface par microscopie confocale à balayage laser sera présentée en observant la couche limite.

# **BIBLIOGRAPHIE**



# 1. Bibliographie

Les transferts de matière aux interfaces emballage-aliment sont insuffisamment décrits dans la littérature et conduisent parfois à des représentations différentes voire contradictoires. Les représentations macroscopiques utilisées par les communautés « emballage » ou « sécurité alimentaire » s'appuient sur des hypothèses physiques qui sont rarement détaillées : contact parfait entre l'emballage et l'aliment (interface sans dimension), approximation d'un milieu équivalent de part et d'autre de l'interface emballage-aliment. Les notions d'équilibre thermodynamique local (équilibres thermique, mécanique et chimique) sont rarement prises en compte de manière explicite. Les descriptions classiques de Crank (1975), Vieth (1991) et Vergnaud (1991) ne permettent pas de prendre en compte, du côté aliment, des effets de texture et de composition de l'aliment, du côté d'emballage, des effets de modifications structurales ou chimiques de l'extrême surface (par ex. sur quelques dizaines de nanomètres).

Cette partie bibliographique introduit tout d'abord une première représentation macroscopique physiquement cohérente des cinétiques de désorption des substances de l'emballage dans le cas d'un matériau thermoplastique monocouche et d'un aliment à morphologie simple de type liquide ou semi-liquide. Cette représentation est généralisée par la suite aux matériaux d'emballage multicouches. Elle est étendue dans une seconde partie en introduisant de manière rigoureuse le second principe de la thermodynamique (i.e. l'entropie du système emballage-aliment augmente au cours de la désorption) et les interactions moléculaires dans l'emballage et l'aliment. Le lien entre le flux de matière macroscopique et les propriétés moléculaires sont analysés à la fois dans le cadre de la thermodynamique des phénomènes irréversibles ou de théories équivalentes. Après ces détails théoriques, la partie 3 analyse les effets des principaux paramètres physico-chimiques du diffusant, du matériau d'emballage et de l'aliment sur les propriétés de transport macroscopiques utilisées pour la prédiction de la désorption des substances de l'emballage. Finalement, la partie 4 récapitule les principales voies technologiques qui peuvent aujourd'hui être utilisées pour modifier la composition chimique de l'extrême surface et la morphologie du polymère dans la masse, c'est-à-dire pour fabriquer un matériau à gradient de propriétés de transport à partir d'un même substrat initial. Le type, l'importance et la stabilité des modifications sont particulièrement discutés.

## **1.1 Description phénoménologique et macroscopique de la désorption des substances de l'emballage dans l'aliment**

Cette partie présente une description phénoménologique de la désorption des substances d'un matériau monocouche supposé homogène vers un aliment. La représentation et les notations utilisées sont similaires à celles proposées par Vitrac et Hayert (2005). Des représentations analogues ont été proposées par Gandek (1989) et Cranck (1975). Ces représentations sont reconnues par le groupe de travail d'un réseau organisé pour définir les conditions d'applicabilité des modèles de prédiction de la contamination des aliments par les substances des emballages. Les travaux de ce groupe (SMT-CT98-7513) sont à l'origine de la directive 2002/72/CE (CE, 2002) qui autorise l'utilisation de modèles prédictifs pour démontrer la conformité des matériaux au contact des aliments.

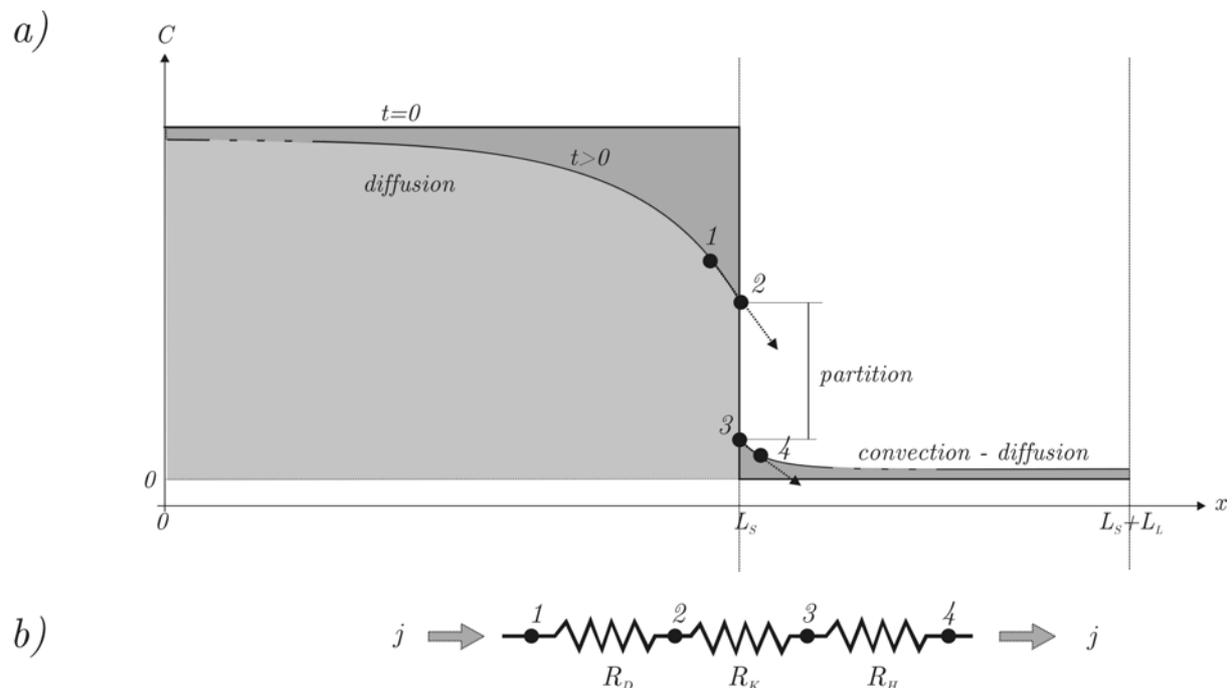
La représentation introduite pour les matériaux monocouches est généralisée « de manière naturelle » aux matériaux multicouches dans le cas dimensionné et adimensionné. La formulation proposée s'appuie sur celle décrite par Vitrac et Hayert (2006). Des formulations équivalentes ont été proposées pour la perméation de substances au travers des matériaux d'emballage en régime stationnaire (Singh et Heldman, 2001), mais il n'existe pas à notre connaissance de formulation équivalente pour décrire la désorption de substances dans une structure multicouches en régime instationnaire.

La modélisation retenue dans la partie 1.1.1 privilégie la prédiction de la densité de flux de matière à l'interface emballage-aliment en fonction de l'état du système emballage-aliment, du profil de concentration entre les deux phases principalement. Dans ce mémoire, le système constitué de deux phases emballage et aliment est supposé fermé : pas d'échange de matière avec l'extérieur (ex. évaporation), pas de réaction. En choisissant arbitrairement la concentration comme potentiel de transfert, cette représentation phénoménologique est utilisée pour identifier les trois principales résistances apparentes qui s'opposent à la désorption des substances de l'emballage dans l'aliment. Les équations de transport correspondantes et leur adimensionnement sont présentés dans la partie 1.1.2. La signification physique des résistances au transfert précédemment introduites et des nombres sans dimension sont discutés au regard de l'objectif initial : prédire le flux de matière à l'interface emballage aliment. Le cas multicouche est introduit dans la partie 1.1.3 à partir d'une représentation simplifiée de l'isotherme de sorption, supposé réversible des substances dans

l'emballage et dans l'aliment, et d'une hypothèse d'équilibre thermodynamique local (ETL) entre les couches.

### 1.1.1 Résistances au transport de matière

La désorption des substances des matériaux plastiques (migration des monomères, additifs, ...) dans un aliment est généralement modélisée en exprimant que le flux de matière  $j$  (exprimé en  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ) est contrôlé par trois résistances macroscopiques en série (Figure 1) : la résistance à la diffusion au sein du matériau (notée  $R_D$ ), l'affinité chimique de la substance pour l'aliment (équivalente à une résistance notée  $R_K$ ) et la résistance à la dispersion dans l'aliment (notée  $R_H$ ). L'unité associée à ces résistances correspond à l'inverse d'une vitesse ( $\text{s}\cdot\text{m}^{-1}$ ).



**Figure 1.** Représentation 1D des phénomènes de transfert entre un solide et un aliment liquide ou semi-liquide. (a) Profils de concentration, (b) résistances équivalentes. La présentation suppose un profil de concentration discontinu à l'interface solide-liquide mais un flux de matière continu des deux côtés de l'interface. Les positions 1, 2, 3 et 4 sont en relation avec la définition des résistances  $R_D$ ,  $R_K$  et  $R_H$ .

Les résistances à la diffusion au sein du matériau  $R_D$  et à la dispersion (diffusion et convection) dans le liquide  $R_H$  sont données par les relations suivantes :

$$\begin{cases} R_D = \frac{C_1^i - C_2^i}{j} \\ R_H = \frac{C_3^i - C_4^i}{j} \end{cases} \quad (1)$$

où  $C_2^i$  et  $C_3^i$  présentent les concentrations en molécules diffusantes de part et d'autre de l'interface emballage-aliment,  $C_1^i$  et  $C_4^i$  sont des concentrations en diffusants au voisinage de l'interface à des positions choisies telles que le profil de concentration peut être supposé linéaire de part et d'autre de l'interface.

Le rapport des résistances  $R_D$  et  $R_H$  est appelé nombre de Biot matière ou nombre de Sherwood :

$$Bi = \frac{R_D}{R_H} = \frac{h \cdot l_p}{D} \quad (2)$$

où  $D$ ,  $h$  et  $l_p$  sont respectivement le coefficient de diffusion dans le polymère ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), le coefficient de transfert de masse ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ), et l'épaisseur du film de polymère (m).

De nombreux travaux ont été réalisés sur la caractérisation des phénomènes diffusifs au sein du matériau d'emballage (Reynier et al., 2001) et ont conduit à plusieurs modèles pour le dimensionnement de  $R_D$  (Vitrac et al., 2006). Par contre, les grandeurs de la résistance  $R_H$  sont peu connues. Quelques valeurs ont été publiées par Gandek et al. (1989) pour des cinétiques de désorption des antioxydants du polyéthylène basse densité dans l'eau. Egalement, Vitrac et Hayert (2006) ont identifié des valeurs de Biot (entre  $10^{-1}$  et  $10^4$ ) dans différents milieux et pour différentes épaisseurs des films de PEbd. Reynier (2000) et Riquet et al. (1998) ont calculé des valeurs de coefficients de transfert de masse en tant qu'un facteur limitant la cinétique de transport dans le cadre de l'identification des propriétés de transport de l'huile d'olive et de matières grasses dans le polypropylène. Ils ont identifié des valeurs de Biot qui varient entre 39 et 625 pour des films de 56  $\mu\text{m}$  et 750  $\mu\text{m}$  d'épaisseurs respectivement. Cette résistance varie très fortement avec les propriétés rhéologiques et les conditions de conservation des aliments (agitation, température, ...).

La valeur de  $Bi$  dépend fortement de la définition de  $R_H$ . Certains auteurs associent  $R_H$  à la somme de  $R_K + R_H$  (Vergnaud, 1998 et Reynier, 2000) par rapport à d'autres qui dissocient  $R_K$  de  $R_H$  (Gandek et al., 1989 et Vitrac et Hayert, 2005). Dans leur description, ils considèrent que, dans le cas d'un aliment liquide, il existe une région de faible dimension caractéristique devant la dimension du liquide, où la diffusion domine (présence d'un gradient de concentration) et une autre région où la gradient de concentration négligeable (Bird et al., 2002). Dans les conditions du film stagnant, le coefficient de transfert de masse  $h$  est défini par :

$$h(m \cdot s^{-1}) = \frac{D_F}{\lambda} \quad (3)$$

où  $D_F$  coefficient de diffusion du diffusant dans le liquide et  $\lambda$  est l'épaisseur de la couche limite (zone où il y a que de la diffusion).

D'autres auteurs expriment  $R_H$  à partir d'une définition différente des concentrations aux positions 3 et 4. Cependant, Sagiv (2002) substitue  $C_2^i$  et  $C_3^i$  par  $K \cdot C_2^i$  et  $K \cdot C_3^i$  respectivement. Ces différentes représentations ne permettent pas aujourd'hui une comparaison directe : des valeurs de  $Bi$  et de  $h$  de la littérature, des solutions approchées aux équations de transfert analytiques ou numériques, des modèles de prédiction en présence d'une résistance  $R_H$  non nulle. Ces différences de représentation conduisent à des interprétations discordantes des effets d'affinité chimique en présence d'une résistance au transfert du côté aliment. La raison principale tient à la définition de  $R_K$  (défini ci-après) ou plus généralement du coefficient de partage  $K_{F/P}^i$ . La majorité des auteurs introduisent le

facteur  $K_{F/P}^i$  à partir de considérations d'équilibre uniquement macroscopique. Soit à l'équilibre thermodynamique macroscopique  $K_{F/P}^i = C_4^i|_{eq} / C_1^i|_{eq} = C_3^i|_{eq} / C_2^i|_{eq}$  avec  $C_2^i|_{eq} = C_1^i|_{eq}$  et  $C_4^i|_{eq} = C_3^i|_{eq}$

L'hypothèse d'équilibre thermodynamique local qui sera présentée dans la partie 2.2 conduit à une définition plus générale du coefficient de partage en imposant que les concentrations de part et d'autre de l'interface sont à tout instant égales à une constante égale au coefficient de partage :

$$K_{F/P|I}^i = \frac{C_3^i}{C_2^i} \quad (4)$$

Par analogie à l'équation (1), la résistance « thermodynamique »,  $R_K$ , est introduite par :

$$R_K = \frac{C_2^i - C_3^i}{j} = \frac{(1 - K_{F/P|I}^i) \cdot C_2^i}{j} \quad (5)$$

Elle met en particulier en évidence que la densité du flux de matière à l'interface est modulée par la valeur du coefficient de partage. Quand  $K_{F/P|I}^i < 1$ ,  $R_K$  est définie positive et réduit le flux de matière à l'interface et ce dès les premiers instants de la mise en contact. Son effet admet une explication phénoménologique simple : pour une valeur de la concentration résiduelle, la condition  $K_{F/P|I}^i < 1$  impose  $C_2^i > C_3^i$  et donc une réduction du flux diffusif de matière par rapport à la condition  $C_2^i = C_3^i$ . A contrario, la condition  $K_{F/P|I}^i > 1$  impose un flux de matière plus élevé et  $R_K$  est négative et contribue à réduire la résistance globale au transport définie par la somme algébrique suivante :

$$R_{eq} = \frac{C_1^i - C_4^i}{j} = R_D + R_K + R_H \quad (6)$$

## 1.1.2 Lois de transport

### 1.1.2.1 Equations de transport

Dans un polymère, le transport des additifs et résidus (monomères, oligomères, ...) à faible concentration est contrôlé par la diffusion moléculaire qui traduit la dispersion des molécules sous l'effet de l'agitation thermique. La densité de flux normal à une section est proportionnelle au gradient de concentration  $\frac{\partial c}{\partial x}$  normal à l'interface et dirigé du milieu le plus concentré vers le milieu le moins concentré. Le coefficient de proportionnalité est le coefficient de diffusion, noté  $D$  (Crank, 1975).

Dans le cas monodimensionnel, le flux de matière à la position  $x$  et à l'instant  $t$  est :

$$j|_{x,t} = -D \cdot \frac{\partial c_P^{(x,t)}}{\partial x} \quad (7)$$

où  $c_p^{(x,t)}$  est la concentration dans le polymère à la position  $x$  et à l'instant  $t$ .

L'équation générale de la diffusion dans un milieu isotrope est une équation aux dérivées partielles du second ordre. Elle est issue de l'équation (7). En supposant que la diffusion est unidirectionnelle (diffusion s'effectuant au travers d'une surface unitaire perpendiculairement à la surface considérée), que la concentration initiale dans le polymère est uniforme et que  $D$  est constant et indépendant du temps  $t$ , de l'espace  $x$  et de la concentration  $C$ , l'équation (7) s'écrit alors :

$$\frac{\partial c_p^{(x,t)}}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c_p^{(x,t)}}{\partial x^2} \quad (8)$$

Les équations (7) et (8) sont connues comme étant la première et la deuxième loi de Fick.

La solution du modèle dépend de la condition initiale et des conditions limites. A l'instant initial, la concentration en diffusants dans le polymère est donné par :

$$c_p^{(x,t=0)} = C_p^0 \quad 0 \leq x < l_p \quad (9)$$

où  $l_p$  représente la demi-épaisseur du film de polymère.

A l'instant  $t$  et au milieu du film de polymère (plan de symétrie), le flux de matière s'écrit :

$$\left. \frac{\partial c_p^{(x,t)}}{\partial x} \right|_{x=0} = 0 \quad t > 0 \quad (10)$$

A l'interface emballage-aliment, la conservation du flux de matière s'écrit :

$$-D \cdot \frac{\partial c_p^{(x,t)}}{\partial x} = h \cdot (c_F^{(x=l,t)} - c_F^{(x \rightarrow \infty, t)}) \quad (11)$$

où  $c_F^{(x=l,t)} = K_{F/P}^i \cdot c_p^{(x=l,t)}$  est la concentration à l'interface du côté aliment et  $c_F^{(x \rightarrow \infty, t)}$  la concentration du côté aliment loin de l'interface.  $c_F^{(x \rightarrow \infty, t)}$  est calculé à partir du flux de matière à l'interface emballage-aliment selon l'équation :

$$c_F^{(x \rightarrow \infty, t)} = c_F^{(x \rightarrow \infty, t=0)} + \frac{1}{l_F} \cdot \int_0^t j(\tau) \cdot d\tau \quad (12)$$

où  $l_F = V_F/S$  est la dimension caractéristique du liquide de volume  $V_F$  et avec une surface de contact  $S$ .

En supposant qu'il n'y a ni réactions ni perte de matière entre l'emballage  $P$  et l'aliment  $F$ , le bilan de matière entre l'état initial et l'état d'équilibre est :

$$\rho_P \cdot c_P^i \Big|_{t=0} \cdot l_P = \rho_P \cdot c_P^i \Big|_{\text{éq}} \cdot l_P + \rho_F \cdot c_F^i \Big|_{\text{éq}} \cdot l_F \quad (13)$$

où  $\rho_P$  et  $\rho_F$  sont respectivement les masses volumiques de  $P$  et  $F$ .

En définissant le coefficient de dilution,  $L = \frac{\rho_P}{\rho_F} \cdot \frac{l_P}{l_F}$ , et en tenant compte de la définition du

coefficient de partage, les concentrations à l'équilibre sont exprimées en fonction de la concentration initiale dans  $P$  :

$$c_F^i \Big|_{\text{éq}} = \left( \frac{1}{K_{F/P}^i} + \frac{1}{L} \right)^{-1} \cdot c_P^i \Big|_{t=0} \quad (14)$$

$$c_P^i \Big|_{\text{éq}} = \frac{L}{L + K_{F/P}^i} \cdot c_P^i \Big|_{t=0}$$

### 1.1.2.2 Equations de transport adimensionnées

En supposant que le transport est unidirectionnel, que la concentration initiale dans le polymère est uniforme, que le coefficient de diffusion est uniforme, et que la densité du polymère ne change pas au cours de la cinétique de désorption des diffusants de l'emballage dans l'aliment, l'équation de transport adimensionnée dans le polymère s'écrit :

$$\frac{\partial u}{\partial Fo} = \frac{\partial^2 u}{\partial x^{*2}} \quad (15)$$

où  $u = \frac{C_P \Big|_{t,x}}{C_P \Big|_{t=0}}$ ,  $x^* = \frac{x}{l_P}$ ,  $Fo = \frac{t \cdot D}{l_P^2}$  sont respectivement la concentration dans le polymère, la

position et le temps (temps de Fourier) adimensionnés. L'équation (15) néglige toute interaction physicochimique avec l'aliment (sorption, plastification).

A  $x^* = 0$  et à l'instant  $t$ , la condition limite est une condition d'imperméabilité :

$$\frac{\partial u}{\partial x^*} \Big|_{x^*=0} = 0 \quad (16)$$

A l'interface, la condition limite (11) de manière adimensionnée s'écrit :

$$j^* = - \frac{\partial u}{\partial x^*} \Big|_{x^*=l} = Bi \cdot K_{F/P}^i \Big|_l \cdot (u \Big|_{x^*=1} - u \Big|_{x^* \rightarrow \infty}) \quad (17)$$

où  $j^* = \frac{l_p}{\rho_p \cdot D \cdot C_p|_{t=0}} j$  est le flux sans dimension,  $K_{F/P}^i \Big|_I \cdot u|_{x^*=1^-} = \frac{C_3^i}{C_p^i|_{t=0}} = v|_{x^*=1^+}$  est la concentration adimensionnée dans le liquide à proximité de l'interface et  $K_{F/P}^i \Big|_I \cdot u|_{x^* \rightarrow \infty} = \frac{C_4^i}{C_p^i|_{t=0}} = v|_{x^* \rightarrow \infty}$  est la concentration adimensionnée dans le liquide loin de l'interface. La concentration moyenne dans le liquide est confondue avec  $K_{F/P}^i \cdot u|_{x^* \rightarrow \infty}$  si la dimension de la couche limite est négligeable.  $u|_{x^* \rightarrow \infty}$  est calculé selon l'équation :

$$u|_{x^* \rightarrow \infty} = u|_{x^* \rightarrow \infty}^{Fo=0} + \frac{L}{K_{F/P}} \cdot \int_0^{Fo} j^*(\tau) \cdot d\tau \quad (18)$$

Et par suite, la condition limite à l'interface s'écrit :

$$j^* = - \frac{\partial u}{\partial x^*} \Big|_{x^*=I} = Bi \cdot K_{F/P}^i \cdot (u|_{x^*=I} - u|_{x^* \rightarrow \infty}^{Fo=0}) - Bi \cdot L \cdot \int_0^{Fo} j^*(\tau) \cdot d\tau \quad (19)$$

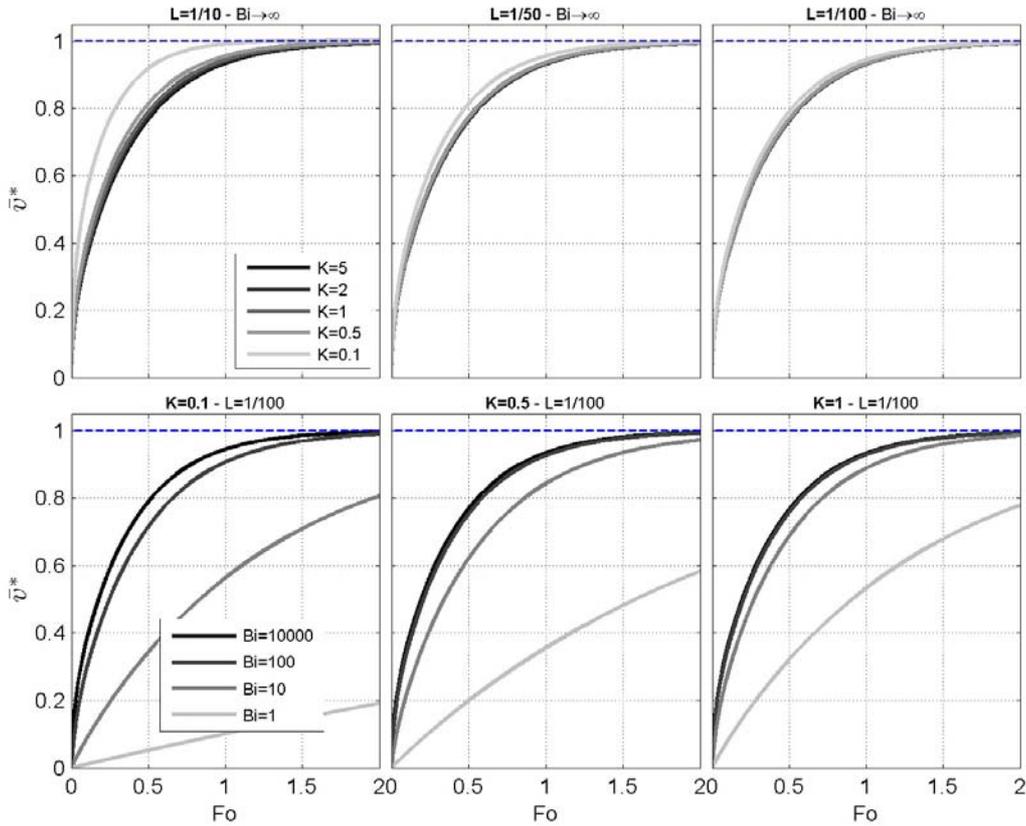
Deux simplifications peuvent être déduites de cette équation (Vitrac et Hayert, 2006) en supposant que i) la résistance externe au transfert est nulle ( $R_H = 0$ ), ii) la résistance externe au transfert et la résistance thermodynamique sont nulles  $R_K = R_H \rightarrow 0$ .

### 1.1.2.3 Courbes de contamination des aliments emballés

Les effets cinétiques et thermodynamiques peuvent être partiellement découplés en séparant la contribution dépendante du temps (la contamination) de celle indépendante du temps et qui dépend du bilan de matière (Vitrac et Hayert, 2006). Dans le cas d'un matériau monocouche et d'après l'équation (14), la contamination est exprimée sous la forme suivante :

$$C_F^i \Big|_{Fo, Bi, K_{F/P}^i, L, C_p^i|_{t=0}} = \underbrace{C_p^i|_{t=0} \cdot \left( \frac{1}{K_{F/P}^i} + \frac{1}{L} \right)^{-1}}_{\substack{\text{Contribution indépendante} \\ \text{du temps} = C_F^i|_{\text{éq}}}} \cdot \underbrace{v^* \Big|_{Fo, Bi, K_{F/P}^i, L}}_{\text{Contribution temporelle}} \quad (20)$$

Les effets de  $K_{F/P}^i$  et  $L$  sur  $v^*$  sont présentés sur la Figure 2 pour différentes contributions cinétiques et des ratios de résistances au transport :  $0 \leq Fo \leq 2$  et  $Bi$ .



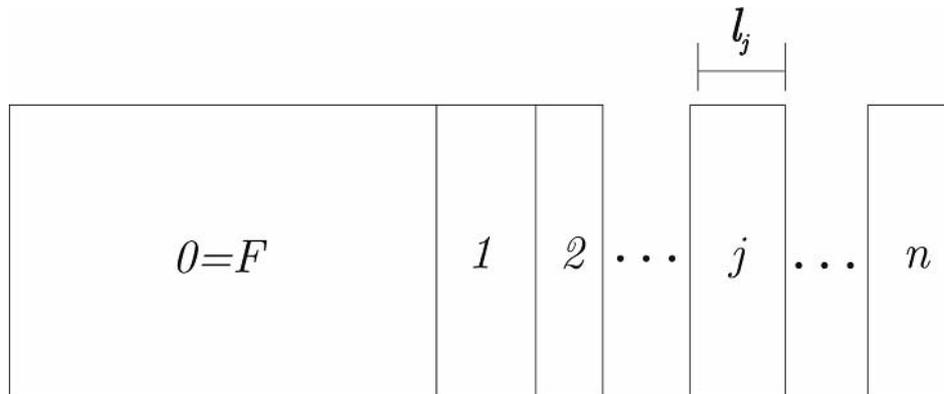
**Figure 2.** Effets typiques de  $Bi$ ,  $K_{F/P}^i$ ,  $L$  et  $Fo$  sur la contamination des aliments emballés (Vitrac et Hayert, 2006).

Les valeurs de  $K_{F/P}^i > 1$  ne modifient pas l'évolution de  $v^*$  en fonction de  $Fo$  quelles que soient les valeurs de  $L$  (comprises entre  $1/100$  et  $1/10$ ). Pour la majorité des applications dans l'emballage alimentaire, la masse de l'aliment est proche ou supérieure à 50 fois la masse de l'emballage ( $L < 1/50$ ). Pour ces conditions, l'effet de  $K_{F/P}^i$  sur  $v^*$  est négligeable.

### 1.1.3 Extensions aux matériaux multicouches

Dans le cas des matériaux multicouches, il faut prendre en compte des affinités chimiques des diffusants pour chacune des couches. Pour assurer une continuité de flux de matière à l'interface entre les différentes couches, une formulation continue peut être obtenue en remplaçant la concentration par un potentiel continu (par exemple le potentiel chimique ou la pression partielle). La relation entre la concentration et ce potentiel est déterminée pour chaque matériau (chaque couche) à partir de l'isotherme de sorption/désorption des substances dans l'emballage et dans l'aliment. Une description d'un matériau multicouche est

représentée dans la Figure 3. La couche  $j=0$  représente l'aliment et la couche  $j=1$  représente la première couche de l'emballage en contact avec l'aliment.



**Figure 3.** Présentation d'un matériau multicouche en contact avec un aliment (couche 0).  $l_j$  est l'épaisseur de la couche  $j$  qui est variable.

La formulation proposée dans cette partie est plus particulièrement adaptée aux calculs des flux de matière par les méthodes numériques (Vitrac, 2002).

#### 1.1.3.1 Propriétés des isothermes de sorption/désorption

Les cinétiques de sorption et de désorption dans toutes les couches sont supposées être réversibles et obéissent à la loi de Henry. La relation entre la pression partielle des diffusants en équilibre avec la quantité (concentration) des molécules diffusantes dispersées dans chacune des couches est définie par l'équation (21). Le coefficient de proportionnalité représente le coefficient de Henry de la substance considérée dans la couche  $j$   $k_j^H$  (exprimé en  $J \cdot mol^{-1}$ ).

$$\underbrace{p_j(x)}_{Pa} = k_j^H \cdot \underbrace{C_j(x)}_{mol \cdot m_j^{-3}} = \underbrace{k_j}_{\frac{k_j^H \cdot \rho_j}{M}} \cdot \underbrace{C_j(x)}_{kg \cdot kg_j^{-1}} \quad (21)$$

où  $\rho_j$  et  $M$  sont respectivement la densité de la couche  $j$  et la masse moléculaire de la molécule diffusante.

#### 1.1.3.2 Conditions d'équilibre entre les couches $j_1$ et $j_2$

L'équilibre thermodynamique entre deux couches  $j_1$  et  $j_2$ , soumises aux mêmes conditions, est défini par l'égalité des activités des molécules diffusantes dans chacune des

couches. Cette égalité des activités se traduit par une égalité des pressions partielles des diffusants dans les deux couches (équation 22).

$$p_{j_1}|_{\text{éq}} = p_{j_2}|_{\text{éq}} \Leftrightarrow K_{j_1/j_2} = \frac{C_{j_1}|_{\text{éq}}}{C_{j_2}|_{\text{éq}}} = \frac{k_{j_2}}{k_{j_1}} \quad (22)$$

où  $K_{j_1/j_2}$  est le coefficient de partage du diffusant entre  $j_1$  et  $j_2$ .  $C_{j_1}|_{\text{éq}}$  et  $C_{j_2}|_{\text{éq}}$  sont respectivement les concentrations à l'équilibre dans les couches  $j_1$  et  $j_2$ .

### 1.1.3.3 Lois de transport dans les matériaux multicouches

Afin d'assurer une continuité de flux de matière entre les différentes couches, le gradient de concentration utilisé dans l'équation 7 peut être remplacé par un gradient de pression partielle  $\frac{\partial p}{\partial x}$ . Ce choix conduit à exprimer le flux de matière local dans la couche  $j$  par l'équation suivante :

$$\underbrace{J_j}_{\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}} = - \underbrace{D_j}_{\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}} \cdot \underbrace{\rho_j}_{\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}} \cdot \frac{\partial C_j}{\partial x} = - \frac{D_j \cdot \rho_j}{k_j} \cdot \frac{\partial p}{\partial x} = -\alpha_j \cdot \frac{\partial p}{\partial x} \quad (23)$$

où  $D_j$  est le coefficient de diffusion dans la couche  $j$ . Il est considéré constant dans les couches correspondantes à  $j > 1$ .  $\alpha_j = \frac{D_j \cdot \rho_j}{k_j}$  est la propriété de transport équivalente dans le polymère.

A l'interface entre le polymère multicouche et l'aliment (entre les couches  $j = 0$  et  $j = 1$ ), correspondante à  $x = 0$ , la condition limite est décrite sous la forme :

$$J|_{x=0} = -\alpha_1 \cdot \frac{\partial p_1}{\partial x} \Big|_{x=0} = h \cdot \left( \frac{\rho_0}{k_0} \cdot p|_{x=0} + \frac{1}{l_0} \cdot \int_0^t J|_{x=0} \cdot d\tau \right) \quad (24)$$

où  $\frac{1}{l_0} \cdot \int_0^t J|_{x=0} \cdot d\tau$  représente la concentration cumulée dans l'aliment. Du fait que  $J|_{x=0}$  est négatif (après la projection sur l'axe  $x$ ), le terme cumulé est précédé d'un signe positif.

En introduisant le flux sans dimension :  $J^*|_{x=0} = -\frac{\alpha_1}{\alpha_{ref}} \cdot \frac{\partial p^*}{\partial x^*} \Big|_{x^*=0} = \frac{1}{p_0|_{\text{éq}}} \cdot \frac{l_{ref}}{\alpha_{ref}} \cdot J|_{x=0}$ , on obtient

la forme adimensionnée de la condition limite :

$$J^*|_{x=0} = Bi \cdot \left( \frac{p^*|_{x=0}}{k_0} + L \cdot \int_0^{Fo} J^*|_{x=0} \cdot d\tau \right) \quad (25)$$

où  $Bi = \frac{h \cdot \alpha_{ref}}{l_{ref}}$  est le nombre de Biot massique.  $l_{ref}$  représente la longueur caractéristique de référence associée à la couche avec la résistance au transfert de masse la plus grande, c'est-à-dire avec la valeur la plus faible de  $\left\{ \frac{\alpha_j}{l_j} \right\}_{j=1..n}$ .  $L = \frac{l_{ref}}{l_0}$  correspond au facteur de dilution

adimensionné. Le nombre de Fourier est donné par la relation :  $Fo = \frac{\alpha_{j_{ref}} \cdot t}{l_{ref}^2}$ .

La condition limite associée aux interfaces entre les différentes couches de polymère est représentée sous la forme (exemple pour  $x = 1$ ) :

$$\frac{\partial p^*}{\partial x^*} \Big|_{x=1} = 0 \quad (26)$$

## Conclusion

Cette partie nous a permis de développer une représentation macroscopique de la désorption des diffusants de l'emballage dans l'aliment. Trois résistances apparentes ( $R_D$ ,  $R_K$  et  $R_H$ ) qui limitent les phénomènes de transport ont été décrites pour un ou des matériau(x) équivalent(s) supposé(s) homogène(s). La concentration a été choisie comme potentiel moteur du transfert des substances de l'emballage dans les matériaux monocouches. Dans le cas des matériaux multicouches, la pression partielle théorique associée à un gaz en équilibre avec le matériau a été retenue.

Dans le cas d'un matériau monocouche en contact avec l'aliment, trois propriétés macroscopiques de transport ( $D$ ,  $K$  et  $h$ ) ont été identifiées en l'absence de toute modification du polymère (plastification ou gonflement du polymère par sorption du liquide). La résistance  $R_D$  est liée à la nature du diffusant, à la dispersion des diffusants dans le polymère et à la morphologie du polymère (voir partie 1.3).

La résistance apparente  $R_K$  est fonction de la distribution des molécules diffusantes dans chacune des phases ( $P$  et  $F$ ). Cette discontinuité des propriétés à l'interface traduit la tendance des molécules pour aller dans le milieu où elles présentent le minimum d'interactions. La continuité des propriétés à l'interface peut être assurée en choisissant un potentiel continu (e.g. pression partielle, potentiel chimique). Une description plus élargie sera présentée dans la partie 1.2 en se basant sur la thermodynamique des phénomènes irréversibles ou de théories équivalentes.

La résistance  $R_H$  est représentée dans la littérature de différentes manières. En général, elle est, dans le cas des aliments liquides, fonction de la vitesse d'entraînement du diffusant par le flux du liquide une fois sorti de l'emballage. Elle est fonction de la structure de l'aliment (liquide, gel) et des conditions de mesure (milieu agité ou non agité) (voir partie 1.3). Il faut noter que dans le cas des polymères vitreux (par ex. PET), cette résistance aux transferts dans l'aliment n'est pas prise en compte parce que les phénomènes de transfert ne sont contrôlés que par la diffusion donc par  $R_D$ .

## 1.2 Interprétation thermodynamique des phénomènes de transport

La représentation phénoménologique des phénomènes de transport au sein d'un matériau décrite précédemment reposant sur un gradient de concentration (loi de Fick) est insuffisante pour décrire la désorption des substances d'emballage dans l'aliment. En effet, en l'absence du flux net de matière à l'interface emballage-aliment, l'état d'équilibre ne correspond pas nécessairement à une distribution uniforme des molécules diffusantes dans l'emballage et dans l'aliment. Les considérations thermodynamiques ont été introduites sous la forme de courbes de sorption ou désorption simplifiées représentées par les coefficients de partage.

Cette partie justifie les approximations précédentes dans le cadre d'une formulation plus rigoureuse et donc plus générale des équilibres thermodynamiques. Les interactions moléculaires sont dans un premier temps introduites dans une formulation homogénéisée de type milieu équivalent à partir des formulations issues de la thermodynamique des phénomènes irréversibles et de la théorie plus ancienne de Stefan-Maxwell (présence des interactions mécaniques -friction- entre les espèces constituant le système étudié) (Krishna et Wesseningh, 1997).

Une interprétation des coefficients de partage entre l'éthanol et le polyéthylène basse densité à partir de la définition de l'équilibre thermodynamique local à l'interface emballage-aliment est finalement proposée. Une méthode de calcul des potentiels chimiques dans le matériau polymère et dans l'aliment à partir des valeurs des énergies de mélange prédites par la théorie de Flory-Huggins est en particulier discutée en fonction de la disponibilité des paramètres de solubilité.

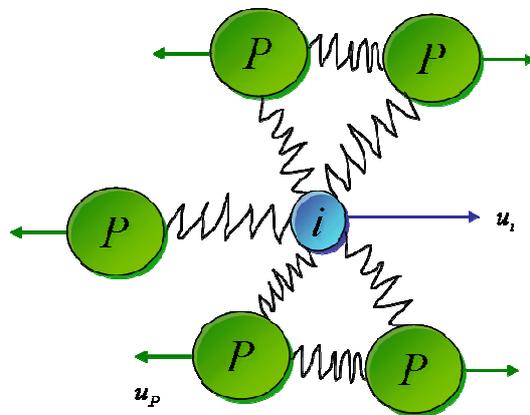
## 1.2.1 Exemples de représentations thermodynamiques

### 1.2.1.1 Application de l'approche de Stefan-Maxwell

Dans le cadre de la description phénoménologique présentée dans la première partie, le flux de transport du diffusant  $i$  est proportionnel à un gradient de concentration  $\frac{dc_i}{dx}$  à l'interface emballage-aliment (première loi de Fick). Cette représentation ne peut être appliquée que dans le cas des phases supposées homogènes de chaque côté de l'interface emballage-aliment.

Cependant, la force motrice définie par un gradient de concentration peut être remplacée par une force motrice plus générale présentée par un gradient de potentiel chimique  $\frac{d\mu_i}{dx}$ .

L'approche de Stefan-Maxwell (Figure 4) décrit le déplacement de la molécule comme la conséquence d'un bilan de forces microscopiques qui agissent sur les molécules elles-mêmes (Krishna et Wesseningh, 1997). Le potentiel chimique apparaît comme le potentiel de force moyen.



**Figure 4.** Illustration des mouvements relatifs entre les espèces  $i$  et  $P$  provenant de l'application d'une force sur chacune des espèces. Force comparée à une force de friction entre les différentes espèces.

La force motrice  $\frac{d\mu_i}{dx}$  est exprimée en fonction du coefficient d'activité en remplaçant

le potentiel chimique par sa définition en fonction de l'activité :

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^\circ(T) + R \cdot T \cdot \ln \gamma_i \cdot X_i \quad (27)$$

Soit :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x}\right)_{T,P} = \frac{\partial \mu_i}{\partial X_i} \cdot \frac{\partial X_i}{\partial x} = \frac{R \cdot T}{X_i} \cdot \left[ \frac{\partial \ln(\gamma_i)}{\partial \ln(X_i)} + 1 \right] \cdot \frac{\partial X_i}{\partial x} \quad (28)$$

où  $\left[ \frac{\partial \ln(\gamma_i)}{\partial \ln(X_i)} + 1 \right]$  décrit l'effet du gradient de propriété.

Dans le cas des milieux incompressibles, le gradient de fractions molaires peut être remplacé par un gradient de concentration et par suite la nouvelle équation de transport dont la force motrice dérive d'un gradient de potentiel chimique sera présentée par la relation suivante :

$$j_i = -\frac{c_i}{R \cdot T} \cdot D_i \cdot \left[ \frac{\partial \ln(\gamma_i)}{\partial \ln(c_i)} + 1 \right]^{-1} \cdot \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x}\right)_{T,P} \quad (29)$$

Cette expression de flux de matière nous permet d'avoir une relation entre le coefficient de diffusion de Fick  $D_i$  et le coefficient de diffusion de Stefan-Maxwell  $D^*$  :

$$D_i = -D^* \cdot \left[ \frac{\partial \ln(\gamma_i)}{\partial \ln(X_i)} + 1 \right] \quad (30)$$

### 1.2.1.2 Application de la Thermodynamique des Processus Irréversibles

La thermodynamique des processus irréversibles introduit des concepts similaires à partir de coefficients de transport généralisés, notés  $L_{ip}$ . La diffusion est un mécanisme dispersif qui conduit à augmenter de manière drastique le nombre de configurations du système (par ex. emballage  $P$  + diffusant  $i$ ) et par suite l'entropie du système. Le flux de matière généralisé à tout le volume du système de  $i$ , noté  $j_i$ , est donné par l'équation suivante (Keffer et al., 2004) :

$$j_i = -\sum_{P=1}^n \left( \frac{L_{ip}}{T} \right) \cdot \left( \frac{d\mu_p^i}{dx} \right)_{T,P} \quad (31)$$

où  $n$  est le nombre des molécules dans le système ( $i+P$ ),  $T$  est la température absolue,  $\mu_p^i$  est le potentiel chimique de  $i$  dans  $P$  et  $L_{ip}$  est un coefficient phénoménologique liant le flux de matière à la force motrice définie par le gradient de potentiel chimique.

Le coefficient phénoménologique est fonction : de la nature du flux, dans ce cas c'est le flux massique de  $i$  ; de la nature de la force motrice, dans ce cas c'est le gradient de potentiel chimique ; de la référence choisie, dans ce cas c'est le centre de masse.

Dans le cas d'une diffusion à température constante et à l'équilibre mécanique, le flux de matière s'écrit sous la forme suivante :

$$j_i = -\frac{1}{\omega_p} \cdot \frac{L_{ii}}{T} \cdot \left( \frac{d\mu_p^i}{dx} \right)_{T,P} \quad (32)$$

où  $\omega_p$  est la fraction massique de  $P$ . Comme le milieu est dilué, la fraction massique de  $P$  sera considérée égale à l'unité.

D'après l'équation (28), le gradient de potentiel chimique peut être défini en fonction d'un gradient de fraction molaire  $\frac{dX_i}{dx}$ . L'équation (32) sera donc :

$$j_i = -L_{ii} \cdot \frac{R}{X_i} \cdot \left[ \frac{d \ln(\gamma_i)}{d \ln(X_i)} + 1 \right] \cdot \frac{dX_i}{dx} = -L_{ii} \cdot \frac{R}{X_i} \cdot \left[ \frac{d \ln(\gamma_i)}{d \ln(X_i)} + 1 \right] \cdot \frac{dc_i}{dx} \quad (33)$$

D'où :

$$D = L_{ii} \cdot \frac{R}{X_i} \cdot \left[ \frac{\partial \ln(\gamma_i)}{\partial \ln(X_i)} + 1 \right] \quad (34)$$

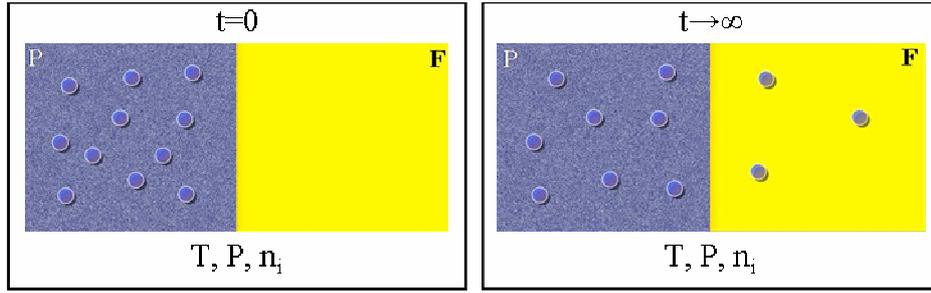
La présence d'un gradient de composition peut influencer la diffusion des molécules. Pour cela, l'équation (33) peut être appliquée à tout milieu hétérogène (polymères semi-cristallins, polymères multicouches). Elle est influencée par deux facteurs qui ne sont pas pris en compte dans la description d'un matériau continu simple. Le premier est un facteur cinétique (diffusion), par contre le second est un facteur thermodynamique présenté par l'énergie libre décrite par une force motrice définie par un gradient de potentiel chimique (ou de fraction molaire). Cependant ce facteur thermodynamique ne présente aucune influence en absence d'une variation dans la composition du milieu continu.

### 1.2.2 Equilibre thermodynamique local

L'évolution naturelle d'un système conduit à un état d'équilibre (Figure 5). Pour un système [emballage P – aliment F – contaminant i], le contaminant i migre du milieu où le potentiel chimique est le plus élevé vers le milieu où il est le plus faible de façon à diminuer l'énergie totale du système. A l'équilibre, l'entropie  $S$  du système a une valeur maximale tandis que l'énergie libre de Gibbs  $G$  a une valeur minimale. L'énergie libre de Gibbs est définie par :

$$G = H - T \cdot S \quad (35)$$

avec  $H$  et  $T$  sont respectivement l'enthalpie et la température (Kelvin) du système.



**Figure 5.** Evolution d'un système (P-F-i) de l'état initial ( $t=0$ ) à l'état d'équilibre ( $t \rightarrow \infty$ ).

L'énergie libre totale du système est définie par la relation de Gibbs à température et pression constants :

$$G = \sum_i n_i \cdot \mu_i \quad (36)$$

où  $n_i$  et  $\mu_i$  sont respectivement le nombre de molécules  $i$  présents dans le système et le potentiel chimique de  $i$ .

Le potentiel chimique est défini en fonction de l'activité chimique du contaminant, notée  $a_i$  :

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^\circ(T) + R \cdot T \cdot \ln a_i \quad (37)$$

où  $\mu_i^\circ(T)$  est le potentiel chimique de référence,  $T$  est la température absolue,  $P$  est la pression et  $R$  la constante des gaz parfaits.

A l'interface, l'équilibre thermodynamique local entre un emballage  $P$  et un aliment  $F$  se traduit par l'égalité des potentiels chimiques, notés  $\{\mu_{i,j}|_I\}_{j=P,F}$ , de part et d'autre de l'interface  $I$  :

$$\underbrace{\mu_{i,P}|_I}_{\mu_{i,P}^{ref}|_I + \mu_{i,P}^{excess}|_I} = \underbrace{\mu_{i,F}|_I}_{\mu_{i,F}^{ref}|_I + \mu_{i,F}^{excess}|_I} \quad (38)$$

où  $\{\mu_{i,j}^{ref}|_I\}_{j=P,F}$  et  $\{\mu_{i,j}^{excess}|_I\}_{j=P,F}$  présentent respectivement le potentiel chimique de référence et l'excès de potentiel chimique de la molécule  $i$  dans la phase  $j$ .

Dans le cas où le transfert des molécules  $i$  du polymère dans l'aliment est négligé, l'équilibre thermodynamique local se traduit par l'égalité des énergies libres molaires partielles de Gibbs dans les mélanges  $P+i$  et  $F+i$  :

$$\left( \frac{\partial G_{P+i}^{excess}}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_P} = \left( \frac{\partial G_{F+i}^{excess}}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_F} \quad (39)$$

où  $n_i$ ,  $n_F$  et  $n_P$  présentent respectivement le nombre de molécules de  $i$ , de liquide (présentant l'aliment) et de polymère dans le système.

### 1.2.2.1 Définition thermodynamique du coefficient de partage

Si on choisit les mêmes potentiels chimiques de référence dans les deux milieux, l'égalité des potentiels chimiques (équation (38)) se traduit par une égalité des activités du contaminant dans P et F :

$$a_{i,P} = a_{i,F} \quad (40)$$

Pour une substance dispersée (soluté) dans un milieu continu, l'activité chimique est proportionnelle à la fraction molaire  $X_i$  avec le coefficient d'activité  $\gamma_i$  comme coefficient de proportionnalité. L'égalité présentée dans l'équation (40) sera :

$$\gamma_{i,P} \cdot X_{i,P} = \gamma_{i,F} \cdot X_{i,F} \quad (41)$$

où  $\gamma_{i,P}$  et  $\gamma_{i,F}$  sont respectivement les coefficients d'activité molaires des molécules  $i$  dans le polymère et dans le liquide, et  $X_{i,P}$ ,  $X_{i,F}$  sont respectivement les fractions molaires de  $i$  dans le polymère et le liquide.

Pour des faibles concentrations dans le polymère et dans le liquide, les fractions molaires de  $i$  peuvent être présentées en fonction des concentrations massiques  $C_{i,P}$  et  $C_{i,F}$  :

$$X_{i,P} = \frac{C_{i,P} \cdot \rho_P \cdot \underline{V}_P}{M_i} \text{ et } X_{i,F} = \frac{C_{i,F} \cdot \rho_F \cdot \underline{V}_F}{M_i} \quad (42)$$

où  $\underline{V}_P$  et  $\underline{V}_F$  sont respectivement les volumes molaires du polymère et du liquide,  $\rho_P$  et  $\rho_F$  sont respectivement les masses volumiques du polymère et du liquide, et  $M_i$  est la masse moléculaire de  $i$ .

Dans le cas où le calcul des activités est basé sur les fractions volumiques, l'égalité présentée dans l'équation (41) sera représentée :

$$\underline{\gamma}_{i,P} \cdot \phi_{i,P} = \underline{\gamma}_{i,F} \cdot \phi_{i,F} \quad (43)$$

où  $\underline{\gamma}_{i,P}$  et  $\underline{\gamma}_{i,F}$  sont les coefficients d'activité volumiques.

Donc, le coefficient de partage à l'interface se traduit par :

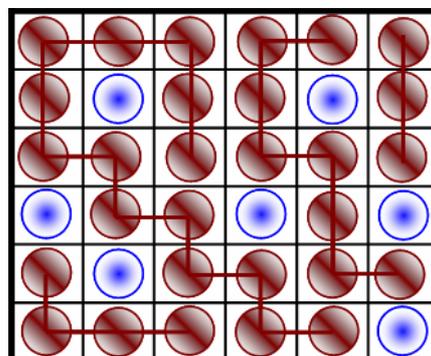
$$K_{F/P}^i \Big|_I = \frac{C_{i,F} \Big|_I}{C_{i,P} \Big|_I} = \frac{V_P}{V_F} \cdot \frac{\rho_P}{\rho_F} \cdot \frac{\gamma_{i,P}}{\gamma_{i,F}} = \frac{\rho_F}{\rho_P} \cdot \frac{\gamma_{i,P}}{\gamma_{i,F}} \quad (44)$$

D'après cette équation, calculer un coefficient de partage entre un aliment  $F$  et un emballage  $P$  revient à prédire les coefficients d'activité de  $i$  dans chacun des milieux ( $P$  ou  $F$ ).

### 1.2.2.2 Expression du potentiel chimique côté polymère selon la théorie de Flory-Huggins

L'expression de l'énergie libre de Gibbs correspondante au mélange ( $P+i$ ),  $G_{P+i}$ , peut être présentée en se basant sur la théorie de Flory-Huggins qui décrit le comportement de solutions de polymères (Flory, 1953). Cette théorie étend la théorie des solutions régulières en prenant en compte la connectivité des molécules. Ici seule la connectivité des chaînes du polymère sera prise en compte.

Dans le cas des systèmes très cohésifs tel qu'un polymère, l'évolution vers un état plus désordonné de la structure polymérique est influencée par la variation de l'entropie conformationnelle du polymère lui-même et de l'enthalpie du mélange ( $P+i$ ). En effet, la présence des petites molécules dans le polymère réduit le nombre de conformations réalisables des chaînes de polymère. Dans l'approximation de Flory-Huggins, le mélange ( $P+i$ ) est représenté par un réseau (Figure 6) où chaque case est occupée soit par une molécule simple (molécules d'additifs  $i$ ), soit par une unité appartenant à une chaîne de polymère (billes liées). Les billes de  $i$  et  $P$  représentent un même volume. Une bille de  $P$  peut représenter un ou plusieurs monomères. Une bille de  $i$  représente un nombre de molécules de  $i$  correspondant au volume de la bille  $P$ . On a choisi ici de représenter une molécule  $i$  par une seule bille.



**Figure 6.** Représentation de l'arrangement des chaînes de polymère et des diffusants en utilisant le concept de réseau de Flory-Huggins.

Les chaînes de polymère sont découpées en  $r$  segments définis par le rapport des volumes molaires du polymère et de la molécule diffusante. L'unité de mesure retenue ici est la taille d'une molécule  $i$ . L'excès d'entropie du mélange ( $P+i$ ) est donné par la formule de Boltzmann et le nombre d'arrangements conduisant à la même composition de mélange (Casassa et Berry, 1989) :

$$S_{P+i}^{excess} = k_B \cdot \left[ n_P \cdot \ln \left( \frac{n_i + r_{P,i} \cdot n_P}{r_{P,i} \cdot n_P} \right) + n_i \cdot \ln \left( \frac{n_i + r_{P,i} \cdot n_P}{n_i} \right) \right] = -k_B \cdot [n_P \cdot \ln(\phi_P) + n_i \cdot \ln(1 - \phi_P)] \geq 0 \quad (45)$$

où  $k_B$  et  $\phi_P$  sont respectivement la constante de Boltzmann et la fraction volumique du polymère.

L'excès d'enthalpie du mélange  $H_{P+i}^{excess}$  est contrôlé par le nombre d'interactions possibles entre le polymère et les molécules diffusantes. Le facteur de proportionnalité entre  $\frac{H_{P+i}^{excess}}{k_B \cdot T}$  et le nombre d'interactions entre paires de billes  $i-P$  est représenté par le paramètre d'interactions de Flory-Huggins, noté  $\chi_{i,P}^H$  :

$$\frac{H_{P+i}^{excess}}{k_B \cdot T} = \chi_{i,P}^H \cdot \frac{n_i \cdot r_{P,i} \cdot n_P}{n_i + r_{P,i} \cdot n_P} = \chi_{i,P}^H \cdot n_i \cdot \phi_P \quad (46)$$

L'excès en enthalpie libre du mélange,  $G_{P+i}$ , est donné par l'équation (47).

$$\frac{G_{P+i}^{excess}}{k_B \cdot T} = \frac{H_{P+i}^{excess}}{k_B \cdot T} - \frac{1}{k_B} \cdot S_{P+i}^{excess} = n_P \cdot \ln(\phi_P) + n_i \cdot \ln(1 - \phi_P) + \chi_{i,P}^H \cdot n_i \cdot \phi_P \quad (47)$$

Lorsque des interactions attractives (liaison hydrogène, ...) se forment entre le polymère et les molécules diffusantes, l'enthalpie libre du mélange est négative. Cette situation se produit dans le cas où l'excès en enthalpie du mélange  $H_{P+i}^{excess}$  tend vers zéro, ce qui correspond à  $\chi_{i,P}^H \rightarrow 0$ .

La différentiation de l'équation (47) par rapport à  $n_i$ , à  $P$ ,  $T$  et  $n_P$  constants, donne l'excès en potentiel chimique (équation (48)).

$$\left. \frac{\partial G_{P+i}^{excess}}{\partial n_i} \right|_{p,T,n_P} = k_B \cdot T \cdot \left[ \begin{aligned} & \ln \left( 1 - \frac{r_{P,i} \cdot n_P}{n_i + r_{P,i} \cdot n_P} \right) + \frac{n_i \cdot r_{P,i} \cdot n_P}{(n_i + r_{P,i} \cdot n_P)^2 \left( 1 - \frac{r_{P,i} \cdot n_P}{n_i + r_{P,i} \cdot n_P} \right)} - \frac{n_P}{n_i + r_{P,i} \cdot n_P} \\ & + \underbrace{\frac{r_{P,i} \cdot n_P}{n_i + r_{P,i} \cdot n_P}}_{\phi_P} \cdot \chi_{i,P}^H - \underbrace{\frac{n_i}{(n_i + r_{P,i} \cdot n_P)}}_{1-\phi_P} \cdot \underbrace{\frac{r_{P,i} \cdot n_P}{n_i + r_{P,i} \cdot n_P}}_{\phi_P} \cdot \chi_{i,P}^H \end{aligned} \right] \quad (48)$$

En multipliant l'équation (48) par le nombre d'Avogadro, l'excès en potentiel chimique correspondant à 1 mole de  $i$  est donné par :

$$\mu_{i,P}^{excess} = R \cdot T \cdot \ln a_{i,P} = R \cdot T \cdot \left[ \ln(1-\phi_P) + \left( 1 - \frac{1}{r_{P,i}} \right) \cdot \phi_P + \chi_{i,P}^H \cdot \phi_P^2 \right] \quad (49)$$

Dans le cas d'une substance pure, il faut noter que  $a_{i,P} \rightarrow 1$  et par conséquence  $\mu_{i,P}^{excess} \rightarrow 0$  quand  $\phi_P \rightarrow 0$ .

En plus, dans le cas du polymère, il a été proposé de prendre en compte une contribution entropique locale dans le paramètre d'interaction de Flory-Huggins, notée  $\chi_{i,P}^S$ . Cette contribution qui n'est pas liée aux effets combinatoires corrige l'effet de l'approximation des interactions à partir d'une approximation sur grille. Pour différents systèmes polymère-solvant, cette contribution varie entre 0,3 et 0,4 pour la majorité des polymères, Van Krevelen (1990) suggère une valeur de 0,34. Donc, la contribution enthalpique ( $\chi_{i,P}^H$ ) présente dans l'équation (49) est remplacée par  $\chi_{i,P}$ .

$$\chi_{i,P} = \chi_{i,P}^S + \chi_{i,P}^H \quad (50)$$

### 1.2.2.3 Expression du potentiel chimique côté liquide selon la théorie de Flory-Huggins

Dans le liquide, l'excès en potentiel chimique est exprimé de la même manière que l'équation (49). Dans le cas des petites molécules dans un liquide, le potentiel chimique est prédit en se basant sur la théorie des solutions régulières (Hildebrand et Scott, 1964). Elle correspond à une valeur de  $r$  égale à 1 dans la théorie de Flory-Huggins. Cette approximation n'est pas valide pour des molécules d'additif grandes devant les molécules de liquide. L'équation (49) peut être étendue au liquide en remarquant que l'entropie conformationnelle exprimée en fraction volumique ne tient pas compte de la connectivité des molécules (voir p. 283 de Stolen et Grande, 2004).

En introduisant le rapport de fraction volumique entre  $F$  et  $i$ ,  $r_{F,i} < 1$ , on obtient :

$$\mu_{i,F}^{excess} = R \cdot T \cdot \ln a_{i,F} = R \cdot T \cdot \left[ \ln(1-\phi_F) + \left(1 - \frac{1}{r_{F,i}}\right) \cdot \phi_F + \chi_{i,F}^H \cdot \phi_F^2 \right] \quad (51)$$

Certaines corrélations entre  $r_{F,i}$  et la masse moléculaire ont été tabulées par Peppas et Brannon-Peppas (1996) pour différentes classes de molécules dans l'éthanol (Tableau 1).

**Tableau 1.** Corrélations entre la taille de la bille et la masse moléculaire de différentes classes de composés chimiques (N.A. Peppas et L. Brannon-Peppas, 1996).

Classes	Corrélation
Acides	$r = 0,025 \cdot M + 8,042$
Esters	$r = 0,051 \cdot M + 5,181$
Ethers	$r = 0,005 \cdot M + 8,058$
Composés aromatiques	$r = 0,003 \cdot M + 8,949$
Alcools	$r = 0,093 \cdot M + 9,251$
Alcanes	$r = 0,051 \cdot M + 4,155$
Cétones	$r = 0,009 \cdot M + 8,342$

### 1.2.3 Prédiction des coefficients d'activité

La prédiction des coefficients d'activité a fait l'objet de nombreux travaux dans des domaines différents (ingénierie chimique, environnementale et pharmaceutique) à cause de l'absence des données expérimentales difficilement mesurables.

Différents modèles de prédiction ont été introduits récemment pour calculer les coefficients d'activité pour des petites molécules telles que les molécules de solvant dans un polymère. Ils sont basés sur des méthodes thermodynamiques (Mirmehrabi et al., 2006) avec des corrections empiriques (Baner et Piringner, 1991) et sur la théorie du volume libre (Kontogeorgis et Fredenslund, 1993). Dans ces modèles, le coefficient d'activité est décomposé en deux à trois termes et ceci en fonction de la méthode d'estimation. Ces termes sont représentés par une contribution combinatoire, notée  $\gamma_i^c$ , (fonction de la taille et de la géométrie de la molécule  $i$ ), par une contribution résiduelle, notée  $\gamma_i^r$ , (due aux énergies

d'interactions entre les molécules) et par une contribution du volume libre, notée  $\gamma_i^{fv}$ , (qui prend en considération la différence entre les volumes libres des composés du mélange).

La contribution du volume libre est tantôt considérée comme un terme séparé (UNIFAC et GCFLORY), tantôt les contributions du volume libre et combinatoires sont combinées en un seul terme (volume libre) (ELBRO-FV) (Baner, 2000).

D'autres approches basées sur la modélisation moléculaire ont été utilisées pour la prédiction de l'excès d'énergie libre des molécules de gaz dans les polymères amorphes via une description atomistique du système polymère-gaz (Muller-Plathe, 1991). L'excès d'énergie libre peut être calculé selon différentes méthodes parmi lesquelles : la méthode d'insertion de particules (Widom, 1963) et la méthode de délétion de particules (Boulougouris et al., 1999). Dans le cas des grosses molécules (monomères, additifs, ...), ces méthodes deviennent inapplicables (Muller-Plathe, 1993) ou requièrent des méthodes d'intégration thermodynamique ad-hoc (par exemple insertion progressive avec relaxation intermédiaire).

Parce que ces modèles sont principalement limités aux petites molécules, d'autres représentations plus simplifiées ont été proposées à partir des méthodes mésoscopiques (Groot and Warren, 1997, Español, 1997 et Español et Revenga, 2003). Ces méthodes sont plus adaptées aux fluides et aux fondus qu'aux polymères à l'état solide. Des adaptations pour tenir compte de manière plus réaliste de l'enchevêtrement des chaînes de polymères sont toujours attendues. Dans l'équation (49), ces contraintes d'enchevêtrement sont introduites de manière arbitraire via un terme entropique. Il faut souligner que les méthodes mésoscopiques généralisent les approches de Flory-Huggins en s'affranchissant de la description des conformations des molécules sur une grille.

#### 1.2.4 Estimation du paramètre d'interaction de Flory-Huggins

$\chi_{i,P}^H$  et  $\chi_{i,F}^H$  décrivent respectivement les excès d'enthalpie de mélange ( $i+P$ ) et ( $i+F$ ).

Ils sont exprimés en fonction de la différence entre les paramètres de solubilité,  $\{\delta_k\}_{k=i,P,F}$  selon l'équation (52).

$$\chi_{i,j}^H = \frac{V_i}{R \cdot T} \left[ (\delta_i - \delta_j)^2 \right] \quad \text{où } j = P, F \quad (52)$$

## Paramètres de solubilité

Le paramètre de solubilité ( $\delta_k$ ) est défini comme étant la racine carré de la densité d'énergie de cohésion de  $k$ . Cette densité représente la variation de l'énergie interne par unité de volume :

$$\delta_k = \left\{ (E_k^{coh})^{1/2} \right\}_{k=i,P,F} = \left\{ \left( \frac{\Delta U_k}{V_k} \right)^{1/2} \right\}_{k=i,P,F} \quad (53)$$

Dans le cas des liquides de faible masse moléculaire, on peut déterminer  $E_k^{coh}$  à partir de la chaleur molaire de vaporisation :  $E_k^{coh} = \Delta H_k^{coh} - p \cdot \Delta V \approx \Delta H_k^{coh} - R \cdot T$

Cette méthode est appliquée au cas des solutions de polymères (industries des revêtements plastiques et des élastomères) (Perrin et Hourdet). Par contre il n'est pas possible de l'appliquer au cas des polymères, qui se dégradent en général avant d'atteindre leur température de vaporisation. Une évaluation théorique est cependant possible en évaluant la contribution des différents groupements chimiques constituant la macromolécule. Small (Van Krevelen, 1990) a utilisé l'additivité de la quantité  $(E_k^{coh} \cdot V_k)^{1/2}$  où  $E_k^{coh}$  est l'énergie de cohésion du groupe d'atomes  $k$  et  $V_k$  son volume molaire. D'autres auteurs (Hoy, 1970) ont contribué à la compréhension de cette théorie. Différentes approches regroupant les valeurs de  $(E_k^{coh} \cdot V_k)^{1/2}$  et de  $E_k^{coh}$  pour les principaux groupes d'atomes sont disponibles dans la littérature (Van Krevelen, 1990). L'équation qui permet de calculer le paramètre de solubilité d'un polymère s'exprime sous la forme :

$$\delta = \frac{\sum_k (E_k^{coh} \cdot V_k)^{1/2}}{V_{\text{unité de répétition}}} \quad (54)$$

où  $V_{\text{unité de répétition}}$  est le volume de l'unité de répétition du polymère.

Dans la méthode de Hildebrand et Scott (1964), le paramètre de solubilité est une grandeur univariante. Les interactions polaires et les interactions spécifiques (liaisons hydrogène) sont négligeables (présence d'un seul type d'interaction : les forces de Van der Waals). Cette approche n'est applicable que sur des systèmes peu ou non polaires (cas des solutions régulières).

Une extension plus pratique de la méthode de Hildebrand et Scott a été proposée par Blanks et Prausnitz (1964). Dans leur approche, ils ont pris en considération la présence des

interactions polaires en séparant le paramètre de solubilité total en deux composants : le paramètre de solubilité non polaire  $\delta_\lambda$  et le paramètre de solubilité polaire  $\delta_\tau$  qui sont donnés par les équations :

$$\delta_\lambda = \left( \frac{\Delta U_{(np)}}{V} \right)^{1/2} \quad \text{et} \quad \delta_\tau = \left( \frac{\Delta U_{(p)}}{V} \right)^{1/2} \quad (55)$$

où  $\Delta U_{(np)}$  et  $\Delta U_{(p)}$  présentent respectivement l'énergie de vaporisation non polaire et polaire sachant que l'énergie totale de vaporisation est donnée par :  $\Delta U_{(totale)} = \Delta U_{(np)} + \Delta U_{(p)}$ .

Cette méthode ne donne pas des résultats fiables dans le cas des systèmes présentant des interactions spécifiques importantes (telles que liaisons hydrogène).

Cependant, Hansen (Barton, 1991) a proposé une version plus élaborée de la méthode de Prausnitz et Blanks qui tient compte de la présence des groupements polaires et des interactions par liaisons hydrogène. Il a considéré le changement d'énergie interne lors de la vaporisation comme la somme de trois contributions qui correspondent à trois types d'interactions intermoléculaires : forces de Van der Waals  $\{\delta_k^d\}_{k=i,P,F}$ , interactions polaires  $\{\delta_k^p\}_{k=i,P,F}$  et liaison hydrogène  $\{\delta_k^h\}_{k=i,P,F}$ .  $\{\delta_k\}_{k=i,P,F}$  est défini comme un vecteur de l'espace à 3 dimensions, de coordonnées  $(\{\delta_k^d\}_{k=i,P,F}, \{\delta_k^p\}_{k=i,P,F}, \{\delta_k^h\}_{k=i,P,F})$ . La norme du vecteur est donnée par :

$$(\delta_k)^2 = (\delta_k^d)^2 + (\delta_k^p)^2 + (\delta_k^h)^2 \quad \text{où } k = i, P, F \quad (56)$$

Dans ce cas, un système [emballage  $P$  – aliment  $F$  – contaminant  $i$ ] est représenté par un point dans un système d'axe tridimensionnel dont chacun présente une des composantes. Ce sont les distances  $iP$  et  $iF$  qui vont caractériser l'affinité chimique du contaminant pour l'une des deux phases ( $P$  ou  $F$ ). Et par suite le paramètre d'interaction de Flory-Huggins défini dans l'équation (52) sera représenté par :

$$\chi_{i,j}^H = \frac{V_i}{R \cdot T} \cdot \left[ \sum_{c=d,p,h} (\delta_i^c - \delta_j^c)^2 \right] \quad \text{où } j = P, F \quad (57)$$

- Solvants :

De nombreuses valeurs de  $\delta_d$ ,  $\delta_p$  et  $\delta_h$  sont disponibles dans la littérature pour des solvants (Grulke, 1989 et Hoy, 1970) et pour des polymères (Van Krevelen, 1990).

- Molécules diffusantes :

Les trois contributions ( $\delta_i^d$ ,  $\delta_i^p$  et  $\delta_i^h$ ) peuvent être calculées suivant la méthode de contribution de groupe décrite par Van Krevelen basée sur les hypothèses de Hansen (Van Krevelen, 1990).

Les équations appliquées pour les alcanes et les alcools sont données par les équations suivantes :

$$\delta_i^d = \frac{\sum_X n_X \cdot F_X^d}{V_i} \quad (58)$$

$$\delta_i^p = \frac{\sqrt{\sum_X n_X \cdot (F_X^p)^2}}{V_i} \quad (59)$$

$$\delta_i^h = \frac{\sqrt{\sum_X n_X \cdot E_X^h}}{V_i} \quad (60)$$

où  $n_X$ ,  $F_X^d$ ,  $F_X^p$  et  $E_X^h$  sont respectivement le nombre de groupe  $X$  (e.g.  $CH_3$ ), les contributions dispersive, polaire et hydrogène individuelles de  $X$ .

## Conclusion

Cette partie nous a permis d'avoir une présentation réaliste des phénomènes de transport du point de vue thermodynamique basée en prenant en compte non seulement les gradients de composition mais également les gradients de propriétés.

Une première description des interactions moléculaires et de ses conséquences sur les potentiels chimiques a été introduite. Deux théories issues de la mécanique des milieux continus sont aujourd'hui utilisées dans la littérature pour représenter les transferts dans des milieux complexes (Stefan-Maxwell et la thermodynamique des processus irréversibles). Même si leur genèse est différente, elles sont équivalentes. Elles traduisent toutes deux que le potentiel de force moyenne est le potentiel chimique du système. Dans le cadre de la théorie du champ moyen, le potentiel chimique est la résultante moyennée sur un volume représentatif des interactions moléculaires.

Après le flux de matière, une représentation de l'équilibre thermodynamique local à l'interface est décrite en se basant sur la théorie de Flory-Huggins et la méthode de contribution de groupe de Van Krevelen. Une méthode de calcul de différentes contributions de paramètres de solubilité (dispersive, polaire et hydrogène) a été également représentée. Enfin, une relation du coefficient de partage du diffusant entre l'emballage et l'aliment en fonction des paramètres d'interaction de Flory-Huggins a été présentée avec l'approximation des milieux dilués dans les deux phases. D'autres méthodes issues de la mécanique moléculaire sont en cours de développement mais leur applicabilité est encore limitée aux petites molécules.



### **1.3. Facteurs influençant les propriétés de transport et la désorption des diffusants de l'emballage dans l'aliment**

Au cours d'une cinétique de désorption, les propriétés de transport sont identifiées pour un diffusant qui va se désorber d'un polymère dans un aliment à une température donnée. Ce sont les propriétés physico-chimiques du diffusant, du polymère et de l'aliment ainsi que la température qui vont contrôler la désorption des substances de l'emballage dans l'aliment.

#### **1.3.1 Effet de la structure et de la morphologie des matériaux polymères**

##### 1.3.1.1 Effet de la nature du polymère

- Effet sur  $D$

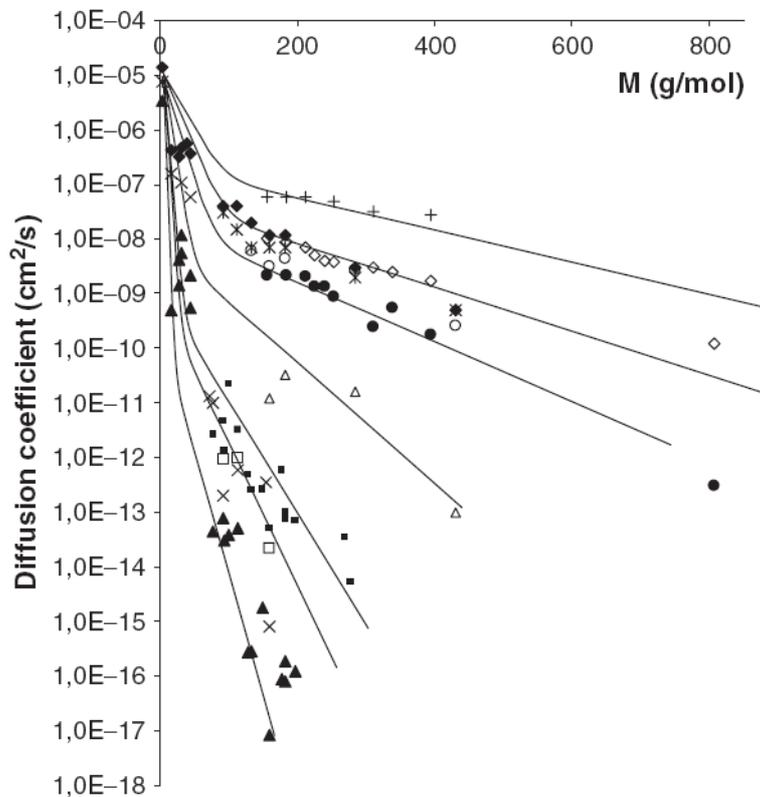
La nature du polymère influe sur la diffusion des migrants. La diffusion est beaucoup plus rapide dans les polymères caoutchoutiques que dans les polymères vitreux et dépend de la température de transition vitreuse du polymère ( $T_g$ ). La flexibilité des chaînes et des volumes libres importants favorise la diffusion.

Dans les polymères présentant des  $T_g$  inférieures à la température ambiante (polyéthylène, polypropylène et poly (éthylène vinyle acétate)), la mobilité de molécules de gaz est plus importante que dans les polymères polaires ayant des  $T_g$  supérieures à l'ambiante (polystyrène et polychlorure de vinyle) (Lau et Wong, 1994). La différence entre caoutchoutiques et vitreux est encore plus importante pour des molécules de masse molaire élevée (Figure 7), comme les adjuvants technologiques (Dole et al., 2006 et Naylor, 1989).

Sur la base de coefficients de diffusion, la résistance à la diffusion d'une série de polymères a été étudiée à 40°C et à la température de fusion. A 40°C, les polymères se classent dans le même ordre quelle que soit la nature de la molécule étudiée. A la température de fusion, une seule molécule a été étudiée (2,4-diméthoxyacétophénone), le même classement a été retrouvé, la diffusion dans les polymères polaires étant nettement plus lente que dans les polymères apolaires (polyoléfines).

Dans les matériaux hétérogènes, comme les polymères semi-cristallins, la diffusion s'effectue préférentiellement dans les zones amorphes où les chaînes macromoléculaires sont plus mobiles (Földes, 1995). Le coefficient de diffusion peut être relié au volume libre des

polyoléfines (Hayashi et al., 1994). Ainsi, le coefficient de diffusion de l'Irganox 1076 décroît avec le volume libre du polyéthylène (Földes, 1995).

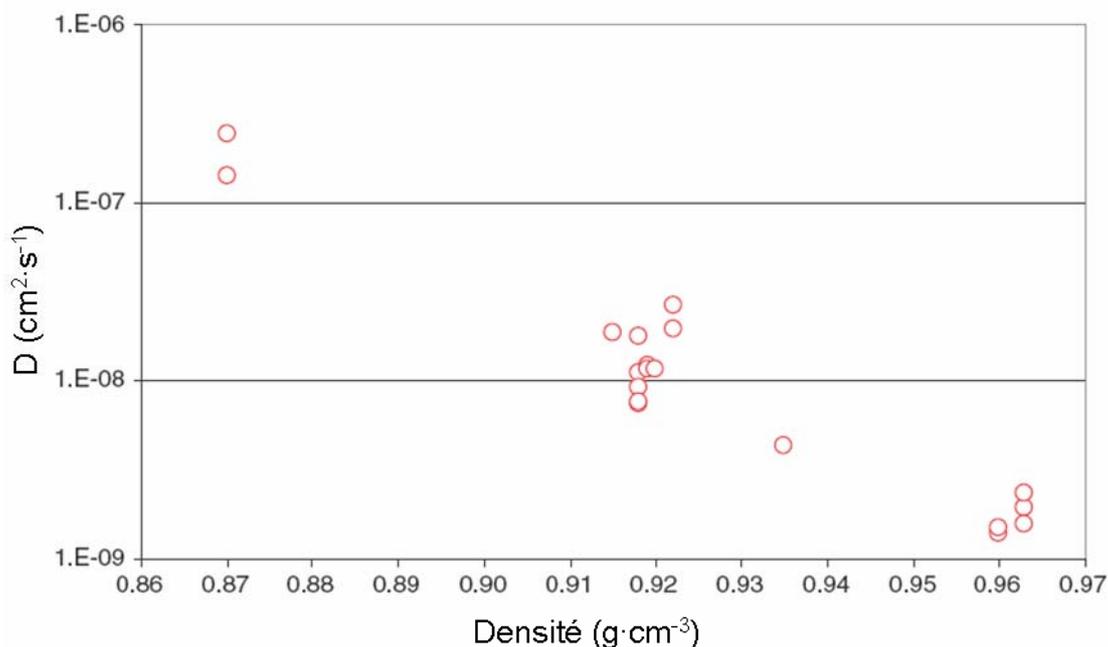


**Figure 7.** Variation des coefficients de diffusion en fonction de la masse moléculaire pour une série de diffusants dans du PVDC  $\square$ , PA (à 60% d'humidité relative)  $\Delta$ , PS  $\times$ , HDPE  $*$ , LDPE  $\blacklozenge$ , PVC plastifié  $\circ$ , PET séché  $\blacktriangle$ , PP en contact avec du glycéryl tripérlargonate  $\diamond$ , PP à 40°C  $\bullet$  et PP à 70°C  $+$  (Dole et al., 2006).

Dans les polymères vitreux, l'influence de la structure des molécules diffusantes joue un rôle beaucoup plus important que dans les caoutchoutiques. Ainsi, pour une même masse moléculaire, des molécules linéaires diffusent beaucoup plus vite que des molécules ramifiées ou possédant une géométrie sphérique (Naylor, 1989 et Reynier, 2000). L'écart entre ces coefficients de diffusion peut être de plusieurs ordres de grandeur des valeurs. Dans les polymères caoutchoutiques, l'effet existe, mais très atténué.

La diffusion peut être influencée par la masse moléculaire du polymère (Naylor, 1989) ainsi que par la ramification des chaînes polymériques (Westlake et Johnson, 1975). Le coefficient de diffusion d'un stabilisant est plus élevé dans un polyéthylène basse densité que dans un polyéthylène haute densité. Ceci s'interprète par des effets de densité et de mobilité des

chaînes (Figure 8). Ceci a été également montré dans le cas de la diffusion du limonène dans différents polyéthylènes (plastomères, LDPE, LLDPE et HDPE) par Limm et al. (2006).

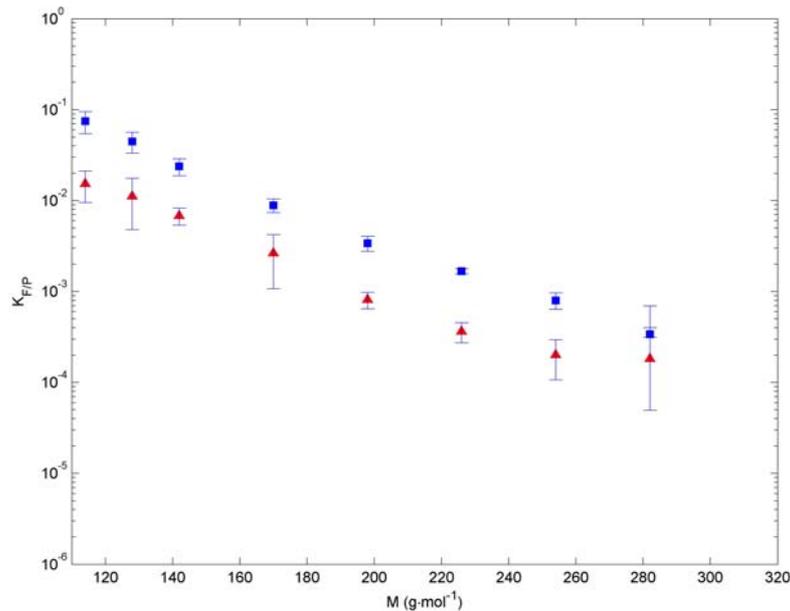


**Figure 8.** Coefficients de diffusion du limonène mesurés à 30°C en fonction de la densité pour différentes résines de polyéthylène (plastomères, LDPE, LLDPE et HDPE) (Limm et al., 2006).

- Effet sur  $K_{F/P}$

On dispose de peu de valeurs de  $K_{F/P}$  entre l'aliment ou le simulant de l'aliment et le polymère. Quelques valeurs existent pour l'éthanol (Piringer et Baner, 2000).

La nature du polymère influence le coefficient de partage (Hwang et al., 2000). Le coefficient de partage du n-décanal est beaucoup plus faible dans le cas du PET (polaire vitreux) que dans le cas du PEbd. Ceci peut être lié aux fortes interactions qui peuvent exister entre le décanal (polaire) et le PET (polaire). A l'inverse, il y a peu de différence entre les  $K_{F/P}$  d'alcane pour des polymères présentant une polarité similaire (e.g. polyéthylène basse et haute densité) (Baner, 1993) : Les coefficients de partage identifiés pour une série de molécules homologues (alcane linéaires) ont montré un faible effet de la nature du polymère (Figure 9). Les molécules d'alcane linéaires peuvent avoir des affinités préférentielles avec les polyéthylènes basse ou haute densité du fait qu'ils ont la même structure et composition chimique.



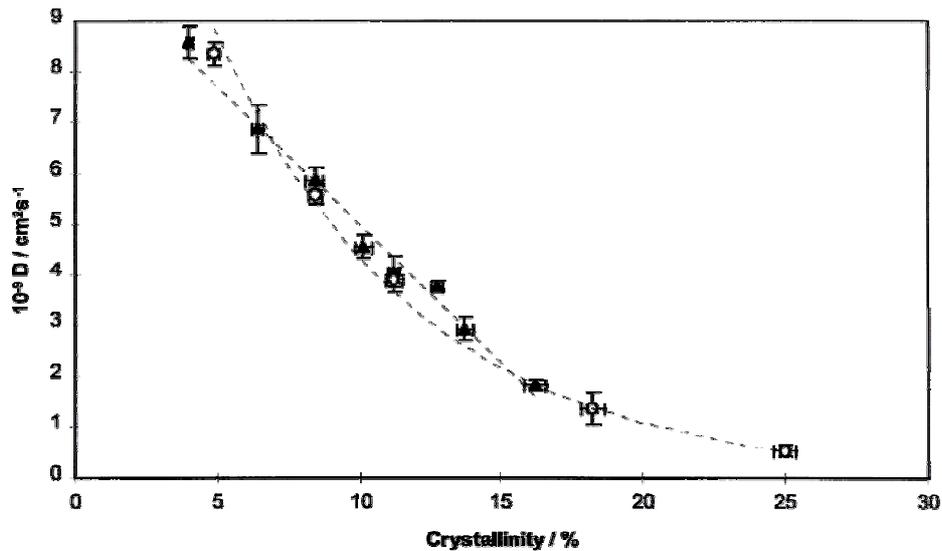
**Figure 9.** Variation des coefficients de partage en fonction de la masse moléculaire mesurés à 40°C pour une série de molécules d'alcane linéaires entre l'éthanol et le polyéthylène haute densité ▲ et le polyéthylène basse densité ■ (Baner, 1993).

### 1.3.1.2 Effet de la cristallinité

- Effet sur  $D$

Dans le cas des polymères semi cristallins (phase amorphe + phase cristalline), le taux de cristallinité influence le coefficient de diffusion (Vittoria, 1995).

La dissolution des additifs dans les polymères semi-cristallins s'effectue exclusivement dans les zones amorphes (Westlake et Johnson, 1975) et la diffusion a lieu dans la phase amorphe (Michaels et al., 1964 et Horas et al., 1999), moins dense, et où la mobilité des chaînes est importante (zone amorphe libre). La mobilité des chaînes dans la zone amorphe est plus faible au voisinage des cristallites (cas de la zone amorphe liée). Les zones cristallines agissent comme des barrières au transport des migrants. Elles peuvent aussi imposer une certaine tortuosité aux trajets de diffusion (Colin et al., 2002). L'augmentation de la cristallinité conduit à une diminution des coefficients de diffusion (Moisan, 1980b et Sammon, 2000).



**Figure 10.** Variation des coefficients de diffusion de l'eau dans le PET en fonction du taux de cristallinité (Sammon et al., 2000).

- Effet sur  $K_{F/P}$

Le taux de cristallinité de polymères semi-cristallins influence également la solubilité, puisque les diffusants sont sélectivement dans la phase amorphe. Ceci influence la distribution des molécules au sein du matériau d'emballage et entre l'emballage et l'aliment (coefficient de partage). Dans des travaux sur les polyoléfines (polyéthylène basse, haute densité et polypropylène), Koszinowski (1986) a montré que les solubilités relatives (rapport de solubilités équivalent à un coefficient de partage) d'une série de molécules d'alcane dissoutes dans l'éthanol et dans les deux polyéthylènes sont similaires tandis que le polypropylène présente un comportement légèrement différent. Toutefois, la solubilité absolue des alcanes dans le PEhd est plus faible que dans le PEbd (Michaels et al., 1964 et Koszinowski, 1986). L'effet est plus un effet de densité ou de pourcentage massique des zones amorphes.

Cet effet peut varier selon la manière d'étudier la distribution des molécules entre les deux phases ( $F$  et  $P$ ). Selon que les molécules à étudier sont présentes dans le polymère à l'état initial (cas d'une cinétique de désorption) ou qu'elles y sont absorbées (par sorption sur des films en contact avec une solution contenant le diffusant), les résultats peuvent varier. On peut penser à un piégeage des molécules introduites dans les phases cristallines au cours du refroidissement et dans certains cas la présence de ces molécules peut modifier la morphologie du polymère en jouant le rôle d'un agent nucléant. Dans le cas d'une cinétique de sorption, quelque soit la morphologie du polymère (taux de cristallinité), la molécule voit

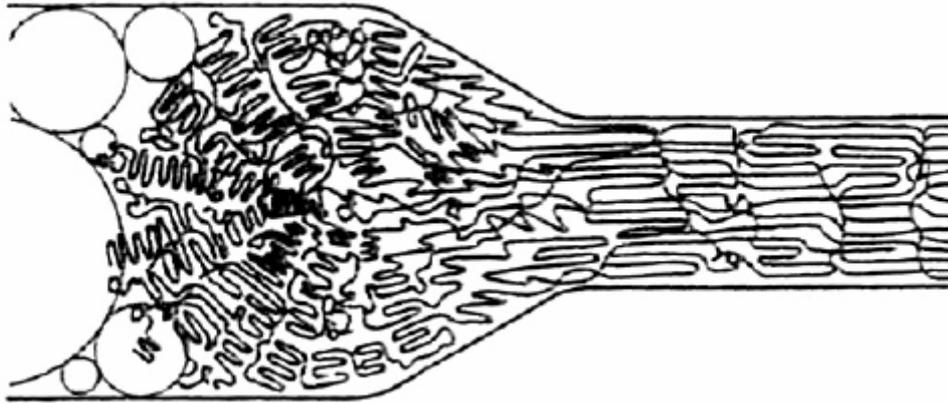
toujours la même structure chimique c'est-à-dire la molécule va essayer d'aller dans les endroits les plus accessibles dans le polymère (e.g. phases amorphes).

La morphologie des cristaux semble influencer le coefficient de partage du moins dont les solutés sont sorbés. Lebossé et al. (1997) ont étudié les équilibres [soluté (sorbé dans des films de polypropylène)  $\square$  soluté (solution aqueuse acide)] ainsi que les produits de dégradation. Des produits comme le pinène sont réactifs et disparaissent au quelques heures de la solution. Si un film de PP est immergé dans la solution, le pinène apolaire tend à être sorbé, et cet équilibre ralentit légèrement la dégradation. Mais si l'on introduit dans la solution un PP microcristallin (obtenu avec un agent nucléant), la sorption devient très importante, et les produits de dégradation ne se forment plus que très lentement.

### 1.3.1.3 Effet de l'orientation

- Effet sur  $D$

L'orientation des chaînes de polymères semi-cristallins peut être obtenue par étirage mécanique (Figure 11). Il provoque une orientation privilégiée à la fois des chaînes individuelles dans la phase amorphe et des domaines cristallins pour donner un matériau isotrope. Cette orientation agit sur la diffusion. Ce qui conduit à l'apparition des molécules immobilisées dans les couches inter lamellaires (Peterlin, 1975). D'une façon générale, la vitesse de transport dans un polymère semi-cristallin (cas du polyéthylène) dépend fortement de la direction de l'orientation par rapport au sens de la diffusion (Moisan, 1980b). Elle est fonction de la structure du polymère. Avant étirage, le polyéthylène présente une structure sphérolitique. Lorsque le matériau est orienté, les lamelles orientées dans l'axe d'étirement tendent à s'amincir par glissement. Par contre, les lamelles orientées perpendiculairement sont étirées et séparées, conduisant à l'apparition des trous allongés qui sont eux aussi perpendiculaires à l'axe d'orientation.



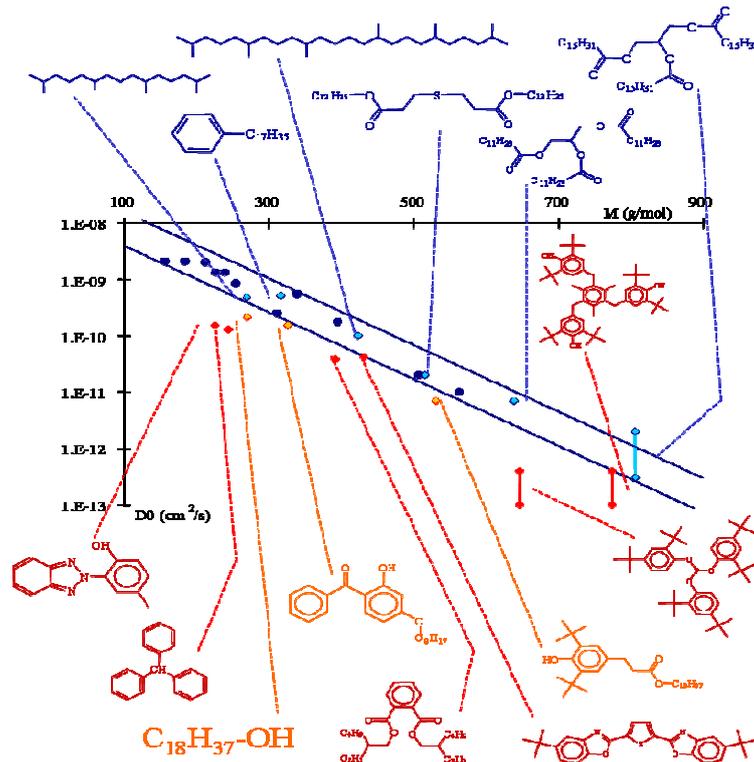
**Figure 11.** Schématisation de l'effet de l'étirement sur la modification de structure d'un polymère semi cristallin (à gauche avant étirage) (Fontanille et Gnanou, 2002).

Il faut noter que dans le cas d'un polymère semi cristallin et orienté, les effets de la cristallinité et de l'orientation sur la diffusion s'ajoutent.

### 1.3.2 Effet de la structure chimique des molécules diffusantes sur les propriétés de transport

- Effet sur  $D$

La taille du diffusant influence fortement sa mobilité dans un polymère. Pour un même volume moléculaire, les molécules linéaires diffusent plus rapidement que leurs isomères ramifiés, eux mêmes plus rapides que les molécules ayant une forme sphérique ou compacte (Reynier et al., 2000 et Rogers, 1965). L'introduction d'un groupement méthyle latéral sur une chaîne linéaire (iso-butane) réduit la diffusion d'une façon plus importante que l'allongement de cette même chaîne d'un carbone (n-pentane). Pour des molécules plus complexes, l'influence de la substitution d'un groupement n-butyle par un t-butyle sur la diffusion des molécules d'antioxydants dans le polyéthylène basse densité a été étudiée (Scott, 1988). Cet effet a été largement discuté par Koszinowski (1986) dans le cas des phénols et des antioxydants tout en jouant sur la position du groupement hydroxyle (*ortho* ou *para*) et la substitution d'un hydrogène par un groupement OH.



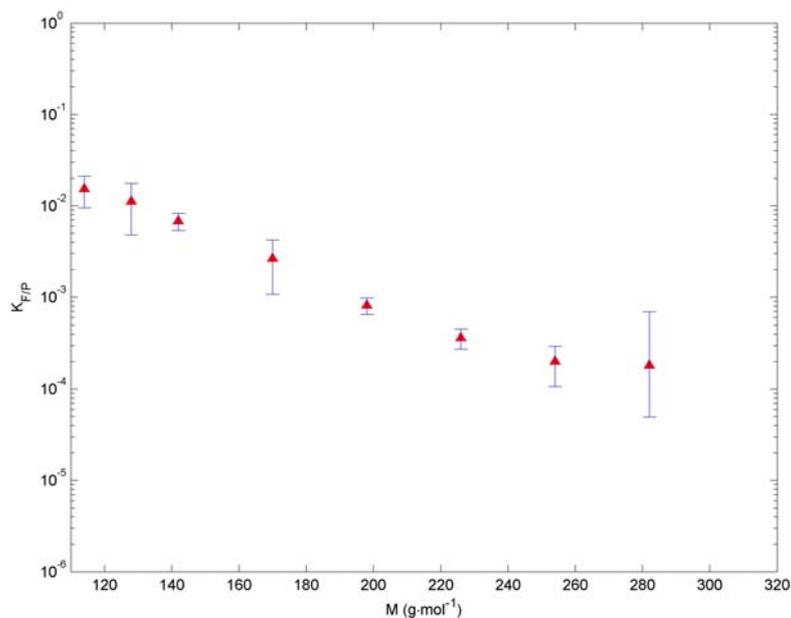
**Figure 12.** Variation des coefficients de diffusion en fonction de la masse moléculaire et de la structure des diffusants dans une matrice polypropylène à 40°C (Reynier et al., 2001).

D'une manière générale, le coefficient de diffusion diminue quand la masse moléculaire augmente (Figure 12). Cette figure présente la loi d'échelles  $D \propto M^{-\alpha}$ . En fonction de la valeur identifiée pour  $\alpha$ , différents comportements de diffusion de molécules dans un polymère peuvent être conférés. Une valeur de  $\alpha \leq 1$  correspond à une diffusion contrôlée par le volume libre de la molécule. Une valeur de  $\alpha = 2$  est reliée à un mécanisme de diffusion par reptation contrôlé par le confinement de la molécule au sein de la matrice. Reynier et al. (2001) ont décrit un mécanisme de diffusion par reptation dans le cas de la diffusion des molécules linéaires ne présentant ni des groupements volumineux ni des ramifications (e.g. alcanes linéaires). Ceci peut être expliqué par la grande mobilité et flexibilité des ces molécules qui peuvent s'adapter au volume libre offert par le polymère pour la diffusion (Colin et al., 2002). Par contre, un mode de diffusion par saut, correspondant à une valeur de  $\alpha > 2$ , est conféré aux molécules plus volumineuses (présence des noyaux aromatiques ou des ramifications) possédant des substituants compacts. Ce mode de diffusion est plus difficile du fait de la nécessité de la présence d'espaces suffisamment larges dans le polymère pour permettre le passage de ces molécules d'un site libre à un autre.

La polarité peut influencer la diffusion dans les polyoléfines. Le coefficient de diffusion dans une matrice apolaire d'une molécule portant un groupement polaire (e.g. un alcool linéaire dans un polyéthylène basse densité) est plus faible que celui d'une molécule d'alcane linéaire ayant le même nombre de carbone dans les mêmes conditions (Koszinowski, 1986). Les molécules polaires diffusent deux à trois fois moins vite que leurs homologues apolaires (Colin et al., 2002).

- Effet sur  $K_{F/P}$

Le coefficient de partage est également fonction de la taille, de la géométrie et de la polarité du diffusant. Dans son étude portée sur une série de molécules de n-alcane, Baner (1993) a montré l'effet de la taille et de l'hydrophobie des molécules (chaîne linéaire) sur  $K_{F/P}$ .



**Figure 13.** Variation des coefficients de partage en fonction de la masse moléculaire pour une série de molécules d'alcane entre l'éthanol (50 %) et le polyéthylène haute densité à 40°C (Baner, 1993).

Le coefficient de partage entre l'aliment et l'emballage diminue quand la masse moléculaire de la molécule augmente (Figure 13). Ceci a été également montré par Koszinowski (1986) dans le cas des molécules d'alcools et d'alcane. Il faut noter que les coefficients de partage identifiés par Koszinowski ont été calculés en se basant sur ces

données de coefficients de diffusion et de coefficients de perméabilité. La solubilité est égale au rapport de coefficient de perméabilité divisé par le coefficient de diffusion.

### 1.3.3 Effet de la température

- Effet sur  $D$

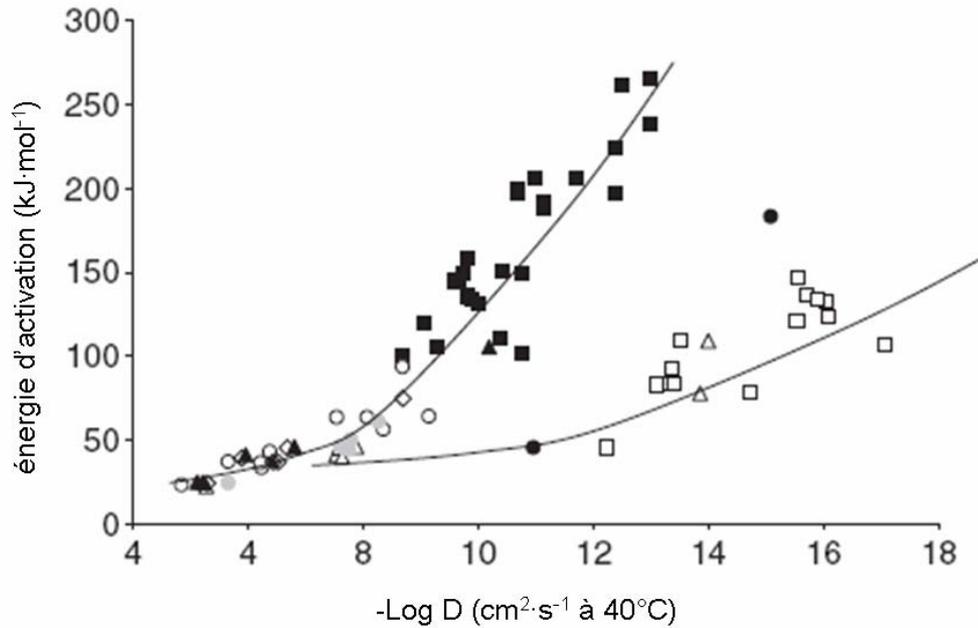
La température agit d'une façon très significative sur les phénomènes de diffusion qui suivent une loi d'Arrhenius :

$$D = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_D}{R \cdot T}\right) \quad (61)$$

$E_D$  correspond à une énergie d'activation dans des conditions où la mobilité des chaînes de polymère n'est pas influencée par la présence des molécules de migrant (pas de plastification) (Naylor, 1989).  $D_0$  est un facteur pré-exponentiel qui présente le coefficient de diffusion quand  $T \rightarrow \infty$ .

$R$  est la constante des gaz parfaits.

Dole et al. (2006) ont compilé des énergies d'activation des coefficients de diffusion dans différents polymères. D'une manière générale, l'énergie d'activation apparente augmente avec la masse moléculaire du diffusant et diminue avec la température. Dans le cas de molécules de gaz, l'énergie d'activation varie légèrement avec la masse moléculaire, par contre, pour des grosses molécules, l'effet de la masse moléculaire devient plus important. L'évolution de l'énergie d'activation en fonction des coefficients de diffusion montre la présence de deux familles (Figure 14) correspondantes aux polymères caoutchoutiques et aux polymères vitreux.



**Figure 14.** Variation de  $E_D$  en fonction de coefficients de diffusion à 40°C dans du PET □, PP ■, HDPE ▲, PA (à 60% d'humidité relative) △, PS ●, LDPE ○, LLDPE ◇, polyvinylidene fluorure ○ (Dole et al., 2006).

- Effet sur  $K_{F/P}$

La température peut également influencer la solubilité (Baner, 1993 et Hirata et Ducruet, 2006) et par suite la distribution des molécules entre l'emballage et l'aliment d'une façon à modifier l'affinité chimique des diffusants (coefficient de partage).

En général, le coefficient de partage entre l'aliment et l'emballage  $K_{F/P}$  (ou  $K_{G/F}$  : coefficient de partage entre l'espace de tête et l'aliment) augmente avec la température (Nielsen et al., 1992 et Hwang et al., 2000). Les valeurs de  $K_{F/P}$  peuvent être doublées en passant de 5° à 75°C dans le cas des composés aromatiques (Nielsen et al., 1992). Baner (1993) a montré un effet significatif de la température sur les coefficients de partage d'une série de n-alcanes en passant de 10 à 25°C. Par contre, cet effet devient beaucoup plus faible quand la température augmente de 25 à 40°C. Dans le cas des arômes, des mesures de coefficients de partage dans la même gamme de température n'ont montré aucun effet significatif. Par contre, d'autres résultats (Hwang et al., 2000) ont montré que les coefficients de partage des molécules d'arômes augmentent avec la température.

Gandek et al. (1989) ont observé un effet très faible de la température sur les coefficients de partage des antioxydants phénoliques (BHT et Irganox 1076) entre l'eau et le PEbd au cours d'une cinétique d'extraction suivie d'une réaction de dégradation dans l'eau.

#### 1.3.4 Effet de la composition des aliments (pouvoir plastifiant, polarité)

- Effet sur  $D$

Des interactions spécifiques peuvent avoir lieu entre le liquide (le simulant d'aliment) et le polymère et, par suite, modifier la cinétique de diffusion. La diffusion est alors accélérée suite au gonflement du polymère (plastification). Les polyoléfines sont plastifiées par les matières grasses et par des hydrocarbures. Les polymères polaires sont plastifiés par de faibles concentrations d'eau (Naylor, 1989). Reynier et al. (2001) a montré que l'influence du gonflement des matrices polyoléfiniques prend une très grande importance dans le cas des molécules de hautes masses moléculaires. Pour la diffusion de l'Irganox 1076 dans le PEbd, le coefficient de diffusion augmente d'un facteur de 25 pour 15% d'isooctane sorbé (Helmroth et al., 2002). Il a montré également que l'effet du gonflement est fonction de la nature du polymère. Cet effet est plus grand pour les polyéthylènes que pour le polypropylène.

La plastification résulte également de la présence de fortes concentrations d'adjuvants dans les polymères. Les esters plastifient les matériaux courants d'emballage : les triglycérides des matières grasses ont un effet similaire aux adipates et phtalates (plastifiants des plastiques).

- Effet sur  $h$

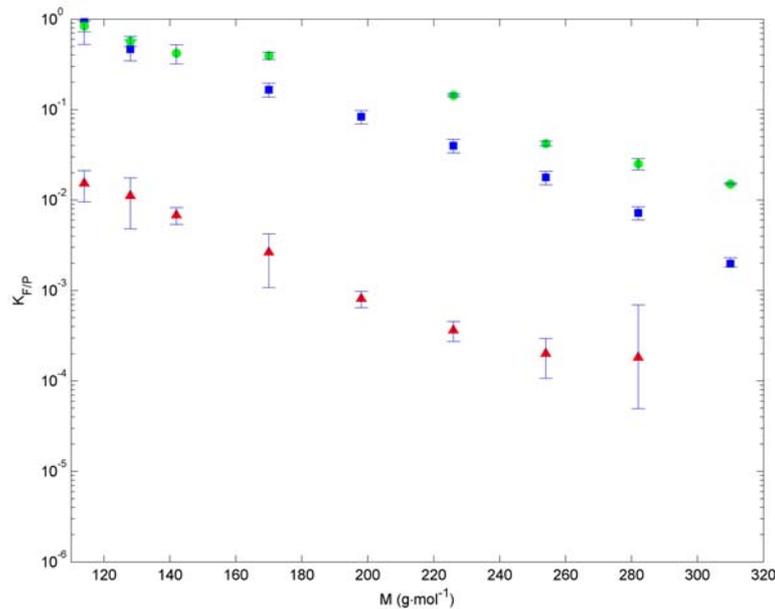
La viscosité de l'aliment ou du simulant de l'aliment peut influencer la diffusion des substances désorbées de l'emballage dans l'aliment et par suite le coefficient de transfert de masse à l'interface. La dispersion des diffusants est moins rapide dans le cas des aliments de plus en plus visqueux.

- Effet sur  $K_{F/P}$

Pour un polymère donné, le coefficient de partage  $K_{F/P}$  est également influencé par la nature chimique de la phase liquide (simulant de l'aliment) et par suite par sa polarité. Baner (1993) a montré que, pour une série de molécules d'alcanes,  $K_{F/P}$  diminue quand la polarité

du simulant augmente (diminution de la quantité d'éthanol dans la solution aqueuse) et  $K_{F/P}$  devient difficilement mesurable quand le taux d'eau dans la phase liquide augmente (Figure 15). Ceci peut être expliqué par les interactions spécifiques qui peuvent avoir lieu entre les molécules d'alcane à caractère hydrophobe et les polyoléfines apolaires, et de leur faible affinité chimique pour la phase aqueuse devenant de plus en plus polaire. Par contre, dans le cas de certains arômes (par exemple : limonène, camphor, cis-hexenol), les coefficients de partage  $K_{F/P}$  augmentent avec l'augmentation du caractère polaire de la phase liquide (Koszinowski et Piringer, 1987 et Baner, 1993). De même, Hwang et al. (2000) ont montré que le taux de désorption des arômes augmente quand la concentration d'éthanol dans l'eau diminue conduisant une augmentation du coefficient de partage mesuré entre l'éthanol aqueux et le polymère (PET et PEbd).

Pour certaines molécules d'arômes, des réactions de dégradation peuvent avoir lieu dans les milieux fortement aqueux (Baner, 1993), ce qui conduit à une augmentation du taux de désorption et par suite un déplacement de l'évolution de l'équilibre (coefficients de partage).



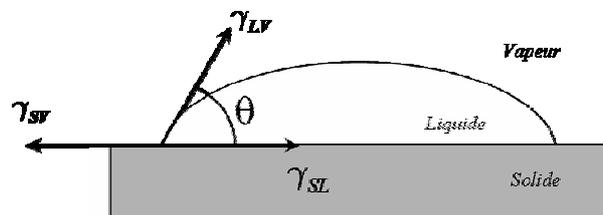
**Figure 15.** Variation des coefficients de partage en fonction de la masse moléculaire pour une série de molécules d'alcane entre l'éthanol 100% ●, 75% ■ et 50% ▲ et le polyéthylène haute densité à 40°C (Baner, 1993).

### 1.3.5 Effet de la rugosité (état de surface)

- Effet sur  $h$

Le coefficient de transfert de masse aux interfaces défini dans l'équation (19) est fonction de l'épaisseur de la couche limite  $\lambda$  qui dépend de la vitesse d'écoulement du liquide. L'écoulement du liquide est influencé par l'état de surface du polymère (lisse, rugueuse) et par le caractère mouillant du liquide simulant l'aliment. Dans le cas des surfaces rugueuses et mouillantes par le liquide, la surface de contact et les interactions entre le liquide et la surface du polymère deviennent plus importantes et par suite l'écoulement devient plus faible. Ceci va réduire la capacité du liquide à entraîner les diffusants sortants de l'emballage loin de l'interface c'est-à-dire diminuer le coefficient de transfert de masse à l'interface.

La mouillabilité est souvent analysée par mesure de l'angle de contact par dépôt d'une goutte de liquide sur une surface solide (polymère). La configuration adoptée par cette goutte reflète les interactions qui se produisent entre le solide, le liquide et la vapeur (Figure 16). Ces interactions sont représentées par les tensions interfaciales aux interfaces solide/liquide, liquide/vapeur et solide/vapeur respectivement notées  $\gamma_{SL}$ ,  $\gamma_{LV}$  et  $\gamma_{SV}$ .



**Figure 16.** Représentation de l'équilibre entre le solide, le liquide et la vapeur au cours de la formation de l'angle de contact.

A l'équilibre, le bilan de forces s'exerçant à la surface s'écrit (loi de Young-Dupré) :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cdot \cos \theta \quad (62)$$

où  $\theta$  est l'angle de contact qui caractérise l'aptitude de la goutte à mouiller la surface. Le mouillage est bon si  $\theta$  est inférieur à  $90^\circ$  et parfait pour des valeurs de  $\theta$  qui se rapprochent de  $0^\circ$ .

Une approche thermodynamique permet de décrire la formation d'une interface dans des conditions non isothermes avec des variations éventuelles de la composition chimique locale

(Perez, 2001). Dans ce cas, la condition d'équilibre (à l'interface solide-liquide par exemple) s'écrit :

$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dp + \mu \cdot dn + \gamma_{SL} \cdot dA \quad (63)$$

où  $\gamma_{SL} \cdot dA$  représente la composante mécanique de la variation d'énergie de l'interface.

A partir de cette équation, une équation dite *équation d'absorption* reliant tout changement de la tension interfaciale aux variations de température et de potentiel chimique de différents constituants de surface (en nombre  $n$ ) est donnée par :

$$d\gamma_{SL} = -S_A \cdot dT - \sum_{i=1}^n n_A \cdot d\mu_i \quad (64)$$

où  $S_A$  et  $n_A$  représentent respectivement l'entropie et le nombre d'atomes attachés à l'unité d'aire d'interface.

D'après cette équation, toute modification de surface pouvant avoir un effet sur la tension interfaciale  $\gamma_{SL}$  conduit à un changement du potentiel chimique des espèces en surface.



## **1.4. Modification des propriétés de transport dans un polymère semi-cristallin**

Cette partie détaille principalement les voies possibles pour modifier les propriétés de transport de façon à réduire le taux de désorption et donc la contamination des aliments en contact avec un emballage plastique de type polyoléfine. La partie 2.3 a listé les différents facteurs qui peuvent influencer les propriétés de transport au cours d'une cinétique de désorption. D'après la littérature, la cristallinité, la densité du polymère et l'orientation des chaînes de polymère sont les facteurs à privilégier pour augmenter leurs propriétés barrières. La modification de surface de matériaux polyoléfiniques pourrait également contribuer à une barrière au transfert. Cette modification peut être réalisée par différentes méthodes : l'oxydation chimique (Tao et al., 2001), le traitement par plasma froid (Carrino et al., 2002). La technique des plasmas froids a pour principal intérêt l'introduction de groupements fonctionnels sur l'extrême surface du matériau et dans ce cas les propriétés de cœur sont préservées.

Dans cette partie, une description des polymères (polyoléfines) sera représentée dans un premier temps. Dans un second temps, une représentation des différentes possibilités de modification des propriétés intrinsèques et de surface du polymère de manière à réduire le taux de contamination sera décrite. Enfin, les conséquences de la modification sur les propriétés de transport sont discutées.

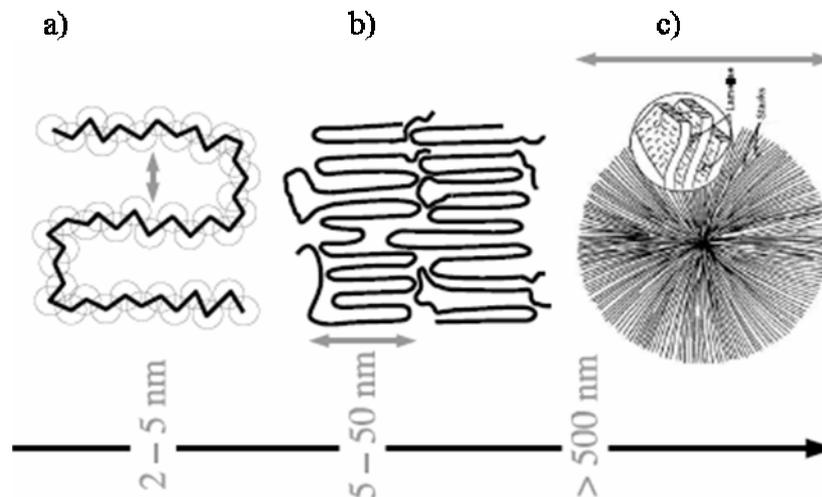
### **1.4.1. Description du polymère (polyoléfines)**

La plupart des polymères utilisés pour l'emballage alimentaire sont des matériaux thermoplastiques constitués des chaînes linéaires qui peuvent avoir des ramifications plus ou moins longues. Cette famille de polymères thermoplastiques regroupe les polyoléfines, le polystyrène, les polyamides et les polymères acryliques et vinyliques. Dans cette partie, ce sont les polyoléfines qui vont être principalement représentés.

Selon l'arrangement des chaînes dans les polyoléfines, il existe des zones amorphes (non ordonnées) et des zones cristallines (ordonnées). Plusieurs formes cristallines existent selon la taille des zones ordonnées (Monasse, 1990) (Figure 17) :

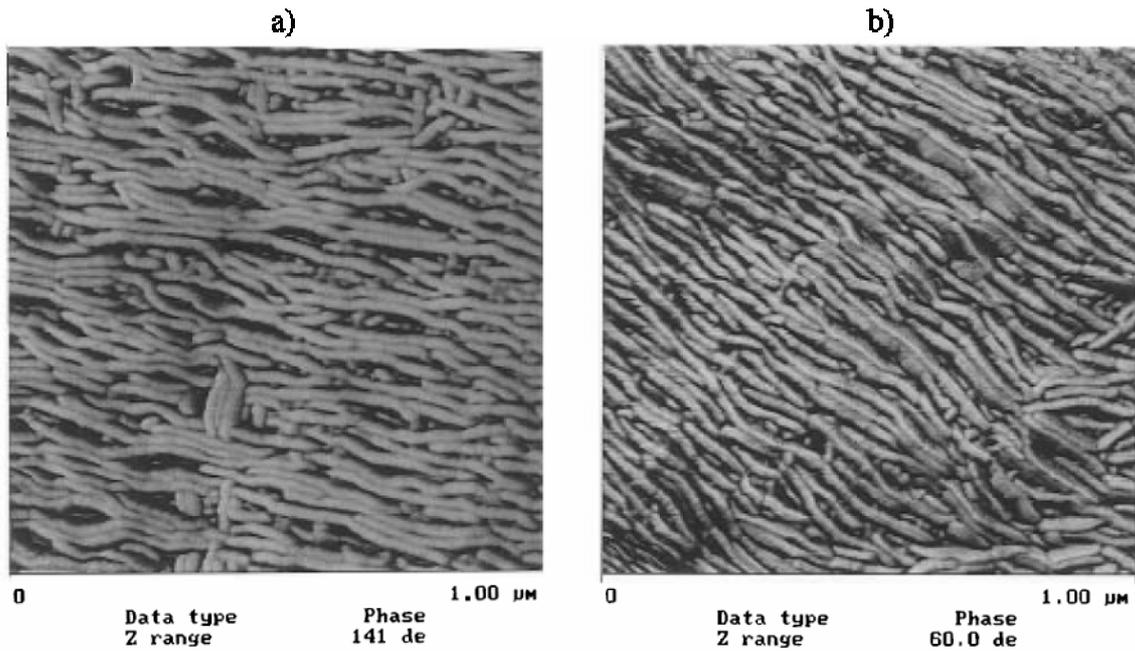
- Quelques angströms : la structure cristalline résulte de la conformation de la chaîne. Les chaînes s'assemblent entre elles sous forme de faisceaux.

- 100 à 300 angströms : existence de lamelles cristallines de faible épaisseur, alternées avec la phase amorphe résiduelle.
- De quelques micromètres à quelques millimètres : organisation à grande distance des lamelles pour donner des morphologies du type sphérolite.



**Figure 17.** Illustration des différentes structures composant un cristal de polymères, a) modèle de faisceaux, b) modèle de lamelles et c) structure sphérolitique (Vettorel, 2005).

La modification de la morphologie des films de polymères (e.g. par soufflage) peut entraîner une variation de la taille de ces structures cristallines (Kojima et al., 1997). L'analyse, effectuée par imagerie AFM sur des films de PEhd qui ont subi une orientation biaxiale, a montré que l'épaisseur d'une lamelle cristalline individuelle varie entre 18 et 22 nm sur la face interne du film par contre elle varie entre 23 et 28 nm sur la surface externe du film (Figure 18).



**Figure 18.** Images microscopiques par microscopie à force atomique des surfaces de films de polyéthylène haute densité. a) la surface interne du film de PEhd et b) la surface externe du film de PEhd (Kojima et al., 1997).

### Comportement des polyoléfines

Dans une polyoléfine (polymère semi-cristallin), la phase amorphe est, selon la température, à l'état vitreux ou à l'état caoutchoutique. Le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique est identifié par la température de transition vitreuse, notée  $T_g$ . A la température ambiante, les polyoléfines sont au dessus de leur  $T_g$  donc à l'état caoutchoutique. Cet état est caractérisé par une grande mobilité des chaînes macromoléculaires.

La température de fusion, notée  $T_f$ , correspond à la fusion des cristallites (phase ordonnée).

Elle correspond à la température de mise en œuvre du polymère.

Le Tableau 2 représente les  $T_g$  et  $T_f$  de différentes polyoléfines.

**Tableau 2.** Caractéristiques thermiques de quelques polyoléfines.

	PEbd	PEhd	PP
$T_g$ °C	-110	-110	-10
$T_f$ °C	120	130	170

## **1.4.2. Modification des propriétés des polymères semi-cristallins**

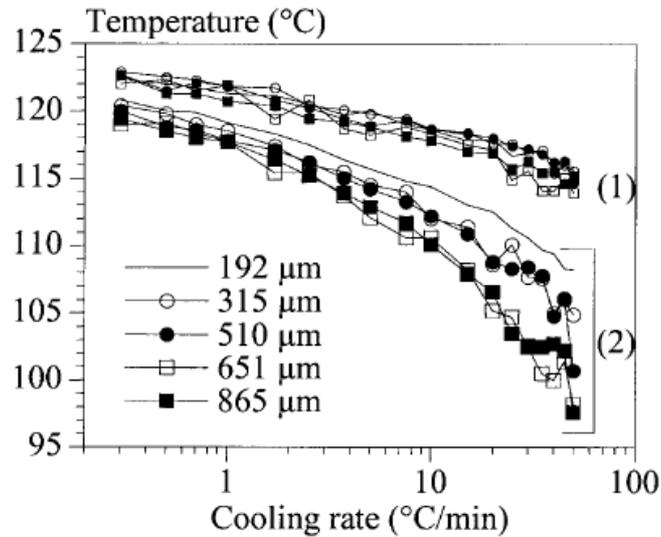
Dans le but de réduire le taux de contamination des aliments emballés par des matériaux plastiques (principalement des polyoléfinés), on peut envisager de modifier les matériaux de différentes manières, soit par une modification des propriétés intrinsèques du polymère (morphologie), soit par une modification des propriétés de surface d'une façon à créer une couche barrière à la diffusion de faible épaisseur. L'enjeu est de réduire la migration sans affecter les propriétés technologiques des matériaux.

### 1.4.2.1 Modification de la morphologie du polymère

Comme il a été montré dans la partie 1.3 de la bibliographie, la morphologie du polymère peut influencer les propriétés de transport au sein du matériau (coefficients de diffusion). Une augmentation du taux de cristallinité rend les chaînes macromoléculaires du polymère moins mobiles et conduit à une diminution de la diffusion. Ainsi, il est possible d'améliorer les propriétés barrière à la diffusion d'une polyoléfine en jouant sur le taux de cristallinité, par exemple en variant la vitesse de refroidissement des films de polymère lors de la mise en forme et l'épaisseur des films de polymère ou en ajoutant un agent nucléant.

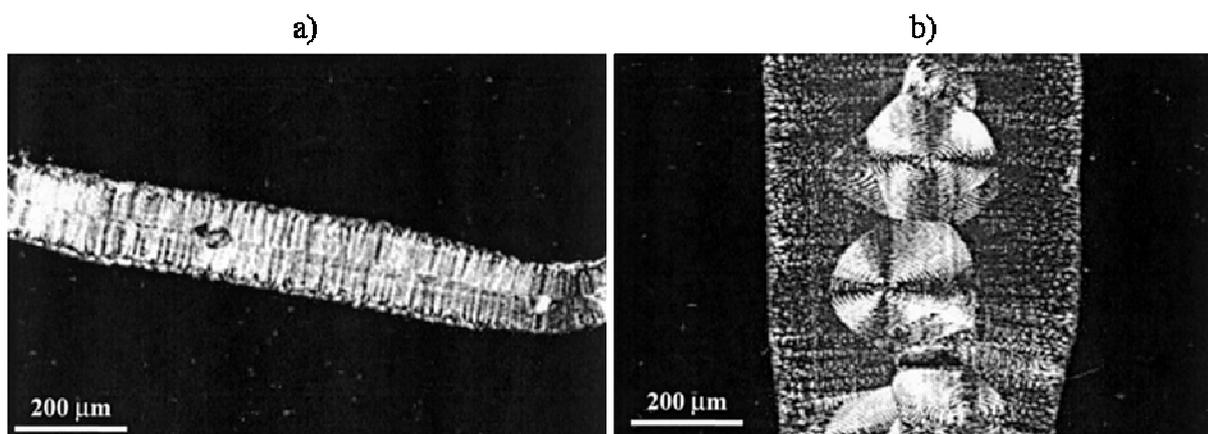
Au cours du refroidissement d'un film de polymère, la température diminue plus vite en surface qu'au cœur du film. Ce qui conduit à la formation en surface d'une phase transcristalline de propriétés différentes de celles du polymère en masse (par exemple formation des sphérolites de grande taille très orientés perpendiculairement à la surface).

Dans le cas du PEhd, la cristallisation démarre à peu près à des températures similaires quelque soit l'épaisseur (Figure 19-1) par contre la température de cristallisation peut diminuer significativement quand l'épaisseur du film augmente (Billon et al., 2002). La variation de la température de cristallisation en fonction de la vitesse de refroidissement n'est pas linéaire (Figure 19-2). Dans le cas des épaisseurs élevées, elle a tendance à atteindre un plateau. D'une manière générale, l'augmentation de la vitesse de refroidissement conduit à une diminution de la cristallinité.



**Figure 19.** Evolution de la température de cristallisation d'un film de PEhd (5 épaisseurs différentes) en fonction de la vitesse de refroidissement. (1) correspond au début de la cristallisation et (2) correspond au pic de cristallisation (Billon et al., 2002).

La zone de transcristallisation (zone superficielle ou interfaciale) peut varier en fonction de l'épaisseur et des conditions sous lesquelles sont soumises les films testés. Pour des films fins et des vitesses de refroidissement élevées, la phase transcristalline est dominante. Elle recouvre toute l'épaisseur du film (Figure 20-a). Par contre, dans les cas des films plus épais et des vitesses de refroidissement relativement faibles, des sphérolites commencent à se former dans le cœur du film (Figure 20-b). La taille de ces sphérolites peut varier entre 95  $\mu\text{m}$  pour des films de PEhd de 192  $\mu\text{m}$  et 293  $\mu\text{m}$  pour les films de 865  $\mu\text{m}$ .



**Figure 20.** Morphologie d'un film de PEhd dans l'épaisseur. a) film de 182  $\mu\text{m}$  à 15 °C/min et a) film de 519  $\mu\text{m}$  à 2,5 °C/min (Billon et al., 2002).

La cristallinité influence la densité du polymère. La densité augmente avec la cristallinité (un PEhd est plus dense qu'un PEbd). Comme il a été montré par Limm et al. (2006), les coefficients de diffusion du limonène sont 10 fois plus faible dans le PEhd (densité =  $0,96 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) que dans le PEbd (densité =  $0,91\text{-}0,92 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ).

Il est également possible de modifier la morphologie par orientation des chaînes de polymère au cours du calandrage (étirement). L'étirage peut conduire à une modification des propriétés de transport au sein du matériau. Elle peut provoquer une destruction de la structure sphérolitique (s'il existe) du polymère et conduit à une orientation privilégiée des chaînes et de lamelles cristallines (voir Figure 6).

La déformation de la structure du polymère par orientation des chaînes macromoléculaires entraîne une diminution des coefficients de diffusion (Peterlin, 1975 et Choy et al., 1984) et des perméabilités des gaz (Wang et Porter, 1984) suivant la direction perpendiculaire du plan d'orientation des chaînes de polymère.

#### 1.4.2.2 Modification de la composition chimique de la surface du polymère

La modification de la composition chimique de la surface du polymère permet de conférer de nouvelles propriétés de surface aux matériaux polymère tout en conservant les propriétés initiales du matériau de base et en assurant une continuité physique.

Dans le cas des polyoléfines (généralement hydrophobes), un traitement de surface permet de modifier la mouillabilité (Cui et al., 2002), la topographie de surface (Kim et al., 2002) d'une manière à augmenter la surface d'interaction due à une augmentation de la rugosité de surface du matériau.

Les traitements de surface des polyoléfines peuvent être classés en deux groupes :

- modifications chimiques où le polymère est exposé à une espèce réactive liquide, solide ou gazeuse (greffage des antioxygènes et antibactériens) ;
- modifications physiques où la surface du polymère est irradiée par une source possédant une énergie très importante (électrons accélérés, plasma, ...).

Les méthodes de modification qui sont décrites dans cette partie se limitent aux traitements physiques et plus principalement aux traitements plasma.

Le traitement par plasma froid offre par ailleurs l'avantage d'être applicable à un grand nombre de matériaux polyoléfiniques (Nihlstrand et al., 1997 et Médard et al., 2002). De plus,

il suffit de modifier un ou plusieurs paramètres du plasma (puissance de la décharge, temps de traitement, nature ( $O_2$ ,  $CF_4$ ,  $SF_6$ , ...) et débit du gaz) pour avoir accès à une grande gamme de fonctions chimiques de surface en contrôlant la nature et la densité des espèces sur la surface. Il est important de souligner que la fonctionnalisation de surface n'est pas le seul effet d'un traitement plasma, on peut également observer des processus de dégradation, de réticulation et de cristallisation (Hollander et al., 1999, Poncin-Epaillard et al., 2002, Médard et al., 2002).

#### 1.4.2.2.1 Traitement plasma

Pour les traitements des polyoléfines, le plasma utilisé est considéré comme "froid" (à des températures proches de la température ambiante). Toutes les espèces excitées du plasma (avec une énergie de quelques dizaines d'électronvolts) peuvent perturber la surface du polymère et casser les liaisons covalentes de la surface (C-C : 3,47 eV ; C-H : 4,16 eV).

Pour assurer une bonne reproductibilité du traitement, divers paramètres doivent être contrôlés : la pression, la vitesse du flux de gaz, la composition du mélange, la densité de la décharge, la température de la surface du matériau, la distance séparant la surface du matériau de la source, la durée du traitement, ...

Lors d'un traitement plasma, plusieurs effets sont observés :

- Le nettoyage de la surface du polymère par le retrait des contaminants organiques et des molécules de basse masse molaire.
- L'ablation ou l'attaque du polymère (etching) qui peut conduire à une forte rugosité de la surface. Dans le cas d'un traitement par plasma oxygène, le taux d'ablation est fonction de la quantité d'atomes d'oxygène. Il augmente avec la concentration en oxygène atomique (Egitto et al., 1990). L'addition d'un gaz fluoré (e.g.  $CF_4$  et  $C_2F_6$ ) augmente la concentration relative d'oxygène comparée à celle obtenue dans le cas d'un traitement avec un plasma  $O_2$  pur (Egitto et al., 1990). Une ablation avec du plasma air se produit principalement dans la partie amorphe du polypropylène et pour un traitement prolongé, la surface devient plus rugueuse (Poncin-epaillard et al., 1997).
- La réticulation se produit quand le polymère est exposé à un plasma de gaz inerte (He, Ar, ...) conduisant à la formation des radicaux libres mais n'ajoute pas des nouvelles fonctions chimiques. Ces radicaux libres peuvent réagir avec d'autres radicaux de la surface ou avec d'autres chaînes du polymère.

- La modification de la composition chimique de surface qui existe sous différente forme : nitrogénéation, oxydation et fluoration.

Un traitement de surface par plasma est connu pour créer des groupements fonctionnels polaires (oxydation), mais il peut aussi entraîner une augmentation de l'hydrophobie (fluoration) (Egitto et al., 1990).

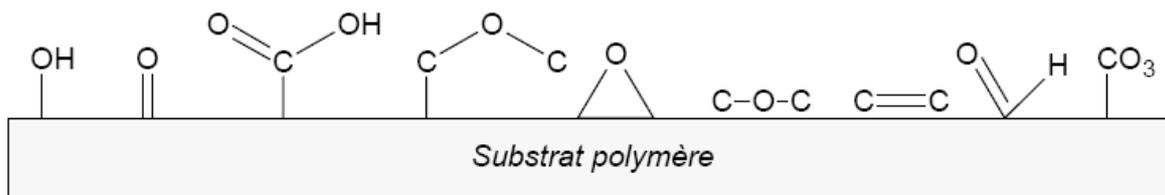
La mise en évidence de la fonctionnalisation de surface peut être effectuée par différentes méthodes d'analyse de surface parmi lesquelles la spectroscopie XPS (Médard et al., 2002), la spectroscopie FTIR (Guruvenket et al., 2004), la microscopie à force atomique, et la mesure de l'angle de contact (mouillabilité) (Cui et al., 2002).

Dans cette partie, c'est le traitement de surface par oxydation qui va être discuté.

#### Traitement de surface par oxydation :

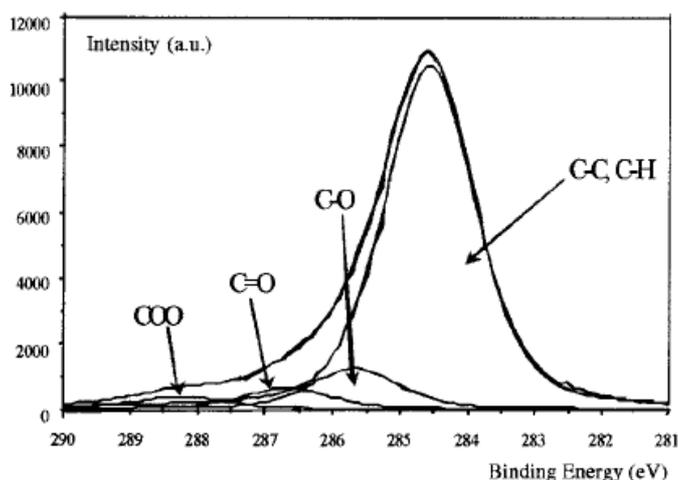
L'oxydation d'une surface de polymère se produit par un traitement plasma air (Carrino et al., 2002), plasma O<sub>2</sub> (Guruvenket et al., 2004), ou plasma CO<sub>2</sub> ou CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O (Médard et al., 2002). Au cours d'un traitement par plasma oxydant, deux processus peuvent simultanément avoir lieu : décapage de la surface de la polyoléfine à traiter par l'intermédiaire des interactions entre l'oxygène atomique du plasma et les atomes de carbone de surface suivi de la formation des groupements fonctionnels oxygénés à la surface du polymère (Figure 21) après interactions entre les espèces actives du plasma et les atomes de surface (Guruvenket et al., 2004).

Il est important de souligner que les groupements OH, COOH ou CHO ne se forment pas par simple attachement d'atomes ou de molécules d'oxygène. Un atome d'hydrogène doit être libéré au moment du traitement soit sous forme de molécules d'eau soit sous forme de groupements OH et COOH présents à la surface après traitement avec des quantités considérables (3 à 4 %) (Kühn et al., 1999). La quantité de groupements oxygénés peut être contrôlée par les paramètres du procédé, comme le temps du traitement, le débit du gaz ou la fraction de chacun des composants constituant le gaz plasmagène.



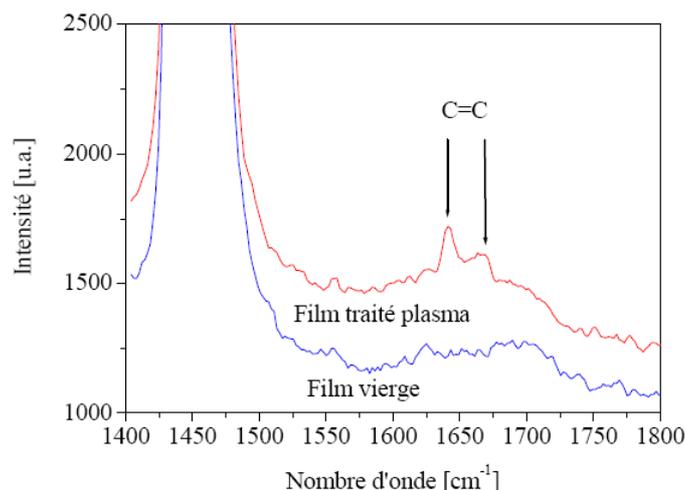
**Figure 21.** Schéma illustrant la fonctionnalisation d'un substrat polymère par un traitement  $O_2$  (Kühn et al., 1999).

Une analyse de surface par XPS montre qu'après un traitement plasma  $CO_2/H_2O$  d'un film de polyéthylène haute densité, des nouveaux pics de C1s apparaissent : (C-O) correspondant aux liaisons hydroxyles, éthers ou époxydes ; (C=O ou O-C-O) correspondant aux liaisons carbonyles ou doubles éthers et (O-C=O) correspondant aux fonctions carboxyles et esters (Figure 22) (Médard et al., 2002).



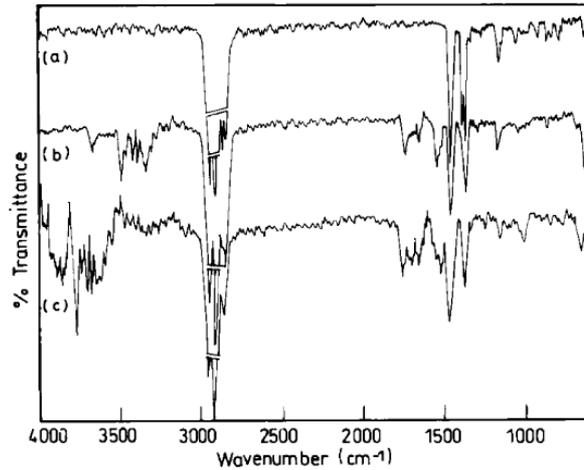
**Figure 22.** Spectre XPS haute résolution du carbone C1s d'un film de PEhd ayant subi un traitement plasma  $CO_2/H_2O$  ( $P = 50 W$  ;  $t = 1 min$  ;  $d = 8 cm$  ;  $F(CO_2) = F(H_2O) = 3 sccm$  ;  $p = 0,2 mbar$ ) (Médard et al., 2002).

Il est important de souligner que la fonctionnalisation d'un matériau n'est pas le seul effet d'un traitement plasma sur la surface du film polymère. L'analyse par spectre Raman d'un film de polypropylène vierge et d'un autre traité par plasma  $CO_2$  a montré l'apparition de doubles liaisons  $C=C$  sur la surface du matériau (Delorme, 2004) (Figure 23).



**Figure 23.** Spectres Raman d'un échantillon de polypropylène vierge et de polypropylène traité par plasma  $\text{CO}_2$  ( $P = 60 \text{ W}$  ;  $t = 4\text{min}30$  ;  $d = 10 \text{ cm}$  ;  $F(\text{CO}_2) = 20 \text{ sccm}$ ) (Delorme, 2004).

Dans les cas d'un traitement avec un gaz inerte (e.g. plasma Argon), des radicaux libres peuvent être générés à la surface de l'échantillon traité conduisant par la suite à des interactions même des réactions avec des chaînes de polymère pour former des chaînes de plus grande masse moléculaire. Ce type de traitement est connu sous le nom « CASING » (Cross-linkage by activated species on inert gases) (Guruvenket et al., 2004). Egalement, il peut y avoir une absorption d'humidité sur la surface active. Ceci a été identifié par des analyses par spectroscopie FTIR par une bande à  $3300 \text{ cm}^{-1}$  d'un échantillon de polyéthylène ayant subi un traitement par plasma argon (Figure 24). D'autres bandes correspondantes aux groupements carbonyles et carboxyles ont été également identifiées. Les intensités de ces bandes deviennent plus importantes pour un polyéthylène ayant subi un traitement plasma  $\text{O}_2$ .



**Figure 24.** Spectre FTIR d'un échantillon de polyéthylène a) non traité, b) traité par plasma Argon ( $P = 200\text{ W}$  ;  $t = 120\text{ s}$ ) et c) traité par plasma  $\text{O}_2$  ( $P = 200\text{ W}$  ;  $t = 120\text{ s}$ ) (Guruvenket et al., 2004).

Dans le cas d'un film de polypropylène ayant subi un traitement plasma air, une diminution de l'angle de contact de  $40^\circ$  a été observée entre l'échantillon vierge ( $94^\circ \pm 2$ ) et l'échantillon traité plasma ( $54^\circ \pm 2$ ). La fonctionnalisation de la surface par des groupements polaires explique cette diminution d'angles de contact (Cui et al., 2002). Il faut noter que l'angle de contact ne continue pas à diminuer quand on augmente le temps de traitement. Des mesures de la composition atomique de carbone et d'oxygène en surface du polypropylène en fonction du temps de traitement ont montré qu'à partir de 2 min d'exposition au gaz plasmagène, l'état de surface n'évolue plus (Cui et al., 2002). Par contre, la rugosité de surface définie par le RMS (Root-Mean-Square) devient de plus en plus élevée en fonction du temps de traitement, elle passe de 308 Å pour l'échantillon vierge à 744 Å pour l'échantillon ayant subi 15 min de traitement de surface.

### 1.4.3. Conséquences des modifications sur les propriétés de transport

La modification de la morphologie du polymère peut influencer les propriétés de transport. Une augmentation du taux de cristallinité d'une polyoléfine réduit la zone accessible à la diffusion. Les zones cristallines augmentent la tortuosité des chemins de diffusion microscopiques et réduisent la mobilité des chaînes dans les régions amorphes. Ces deux phénomènes conduisent à une réduction importante des coefficients de diffusion et par suite rendent la désorption des substances de l'emballage dans l'aliment moins probables. De

plus, les molécules du diffusant peuvent être piégées dans ces zones au cours de la mise en forme dans le cas d'un refroidissement lent (cristallinité importante).

Egalement, l'étirage des films de polymère conduit à une orientation des chaînes macromoléculaires en créant un matériau à gradient de propriété. Ceci se traduit par la réduction de la vitesse du déplacement des molécules (coefficients de diffusion) dans le sens perpendiculaire au sens de l'étirage en réduisant le flux de matière sortant de l'emballage dans l'aliment.

La modification de la composition chimique de sa surface influence également les phénomènes de transport. Elle peut modifier les interactions entre l'emballage et l'aliment en jouant sur la polarité des groupements de surface. Par exemple, dans le cas d'une polyoléfine en contact avec un aliment apolaire (e.g. huiles), des fortes interactions peuvent avoir lieu et conduisent à des modifications de la structure du polymère (e.g. plastification) tout en augmentant la mobilité des chaînes macromoléculaires et par suite la mobilité des diffusants. Un traitement oxydant rend la surface de la matrice polyoléfinique plus polaire. Cette augmentation de la polarité de surface réduit la surface de contact (d'échange) entre l'emballage et l'aliment. Egalement, ce changement de la composition chimique locale de la surface conduit à une modification du potentiel chimique de différents constituants en surface et par suite à un changement de leur activité.

# **OBJECTIFS & DEMARCHE**



## 2. OBJECTIFS ET DEMARCHE

### 2.1 Objectifs

L'objectif général de ce travail est de contribuer à une meilleure compréhension des phénomènes de transfert aux interfaces emballage-aliment et au développement d'une représentation thermodynamique des phénomènes de transfert à l'interface.

Les scénarios utilisés dans les modèles de prédiction sont généralement pessimistes : ils supposent une extraction totale des substances ( $K_{F/P} = 1000$  ou  $K_{F/P} \rightarrow +\infty$ ) ou un partage  $K_{F/P} = 1$ , ils négligent les résistances au transfert du côté de l'aliment. Mais il n'existe pas des réelles alternatives à ces scénarios parce que peu de données sur  $K_{F/P}$  ont été tabulées aujourd'hui et parce que les phénomènes de transfert dans l'aliment n'ont pas été décrits de la même manière.

Par ailleurs, du fait que les hypothèses utilisées dans les modèles de désorption n'ont pas été testées ou les données ne sont pas disponibles, il n'est pas possible de déterminer si la contamination des aliments pourrait être modifiée en modifiant les propriétés aux interfaces emballage-aliment.

Il s'agit plus particulièrement :

- de mieux décrire les phénomènes de transfert aux interfaces en séparant les effets qui peuvent influencer la cinétique de désorption (contributions cinétique et thermodynamique)
- de tester la validité des hypothèses introduites dans les modèles utilisés dans la prédiction des cinétiques de désorption
- de proposer une approche prédictive de coefficients de partage pour une série de molécules entre un simulant de l'aliment et une polyoléfine et de comparer la capacité de prédiction de ce modèle par rapport à d'autres disponibles dans la littérature
- d'étudier l'effet d'une modification chimique de l'extrême surface des films de PEbd par traitement plasma oxydant sur les phénomènes de transfert aux interfaces emballage-aliment.

## 2.2 Démarche

### 2.2.1 Choix de matériaux et des substances

La validation des hypothèses introduites dans les modèles de transport et le développement d'approches prédictives des coefficients de partage réclament l'obtention de données de référence (séries homologues de molécules obtenues dans des conditions maîtrisées) qui ne sont pas forcément disponibles dans la littérature ou dans la base de données européenne de la « MIGRATION MODELLING » task force. Afin de limiter le nombre de conditions à étudier, ce travail privilégie l'étude d'un seul matériau polymère, le polyéthylène basse densité (PEbd), à la température de 40°C, où sont généralement effectués les essais de migration. Le PEbd peut être aisément formulé et mis en forme à l'échelle du laboratoire, il est le plus étudié. Parce qu'il conduit à des coefficients de diffusion élevés, il permet de minimiser la résistance interne  $R_D$  au transfert et donc d'étudier plus facilement les autres contributions au transfert  $R_K$  et  $R_H$  sans recourir à une structuration complexe du simulant de l'aliment (ex. gel).

Dans ces travaux, l'aliment est représenté par un milieu liquide faiblement agité pour faciliter l'échantillonnage. Ce protocole expérimental est conforme à l'approximation de la couche limite décrit par l'équation (17). Cette approximation est supposée également valide pour les aliments semi-solides pour lesquels l'approximation film stagnant défini par Bird et al. (2001) semble pouvoir également s'appliquer à l'exsudat en contact entre l'emballage et l'aliment. Ce point particulier est détaillé dans Vitrac et Hayert (2006). Fort d'un aliment simplifié (un liquide faiblement agité) et d'un matériau offrant une faible résistance à la diffusion, les mêmes conditions de contact sont reproduites et analysées à l'échelle macroscopique et à l'échelle microscopique. Afin de pouvoir vérifier la consistance des données de référence et étendre les portées des modèles prédictifs proposés notamment aux coefficients de partage collectés par Baner et al. (1991), deux simulants de l'aliment de polarité intermédiaire ont été étudiés : méthanol et éthanol.

Parce que le polyéthylène est constitué de chaînes aliphatiques, nous avons choisis des diffusants modèles :

- qui ressemblent au polymère tout en ayant des polarités variables (séries homologues d'alcane et séries homologues d'alcools)
- qui ne ressemblent pas au polymère : antioxydants branchés

- qui présentent un intérêt méthodologique en microscopie confocale à balayage laser : molécules fluorescentes.

### 2.2.2 Choix des méthodes

Il n'existe pas de méthode validée pour estimer le coefficient de transport de masse à l'interface  $h$ . En particulier, il n'existe pas de méthodologie directe pour mesurer  $h$  indépendamment de  $D$ . Vitrac et Hayert (2006) ont montré qu'il est possible théoriquement d'identifier les trois propriétés  $D$ ,  $h$  et  $K_{F/P}$  et à partir d'une seule cinétique de désorption si certaines conditions sont remplies. Ces conditions impliquent des mesures relativement précises du flux de matière à l'interface emballage-simulant aux premiers instants de la désorption quand la concentration au centre du matériau est encore égale à la concentration initiale, et quand un profil parabolique existe dans le matériau. Ce travail s'appuie sur cette méthodologie. Afin de s'assurer de la validité des conclusions, des essais pour différentes épaisseurs du matériau et donc différentes valeurs de  $R_D$  sont réalisées.

Afin de contribuer au développement d'une méthode directe de mesure de  $h$ , la faisabilité d'une observation à l'échelle microscopique de la couche limite matière dans une cellule de perfusion mettant en jeu un matériau formulé est discutée. Il s'agit en particulier de s'assurer la capacité à mesurer un profil de concentration au voisinage du matériau plastique du côté liquide similaire à celui prédit par la simulation de l'écoulement et du transfert de matière.

De la même manière les coefficients de partage polymère-simulant ont été mesurés de manière indépendante pour différents équilibres thermodynamiques de désorption. Afin de tester la validité des hypothèses qui justifient l'utilisation d'un coefficient de partage (absence d'hysteresis, 100% des substances peuvent diffuser, isothermes dans le plastique et le simulant obéissent à la loi de Henry), les conditions de formulation avant et après mise en forme et effets de concentration ont été testés. Les résultats obtenus sont utilisés pour tester la capacité des approches de type Flory-Huggins (1953) à prédire les coefficients de partage. L'approche proposée qui utilise la méthode de contribution de groupe de Van Krevelen (1990) étend de manière plus satisfaisante une approche similaire initialement proposée par Baner et al. (1991). Deux éléments nouveaux sont introduits : contribution entropique due à la taille de substance de la molécule diffusante, décomposition des interactions en 2

contributions : interactions à courte-distance de type Van-der-Waals et interactions électrostatiques à longue distance.

Dans le cadre du projet « Grand bassin parisien », la possibilité de modifier la composition chimique de l'extrême surface d'un film de PEbd et sa conséquence sur la désorption des substances, qu'il contient, ont été analysées.

# **MATERIELS & METHODES**



## **3. MATERIELS & METHODES**

### **3.1 Matériels**

#### **3.1.1 Polymères étudiés**

Le polyéthylène basse densité (PEbd) a été fourni par ARKEMA (France) sous forme des granulés. Deux étapes de formulation (introduction des additifs dans le polymère) et de mise en forme (extrusion) sont nécessaires pour notre étude (voir ci-dessous).

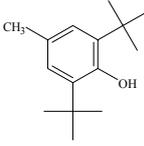
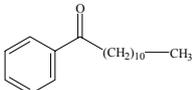
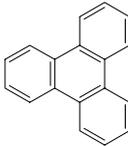
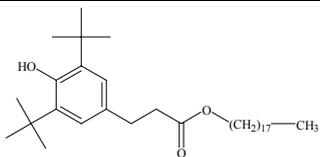
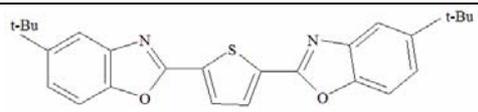
Un copolymère, l'éthylène-acétate de vinyle (PEVA) (acétate de vinyle 28%) a été fourni par ATOFINA (France).

#### **3.1.2 Molécules diffusantes**

Les diffusants dont on a étudié les phénomènes de transport peuvent être classés en deux groupes :

- Des molécules ayant un intérêt cognitif ont été choisies en fonction de leur masse molaire et de leur polarité : deux séries de molécules homologues de n-alcanes et de n-alcanols (Tableau 3). Les alcanes ont été fournis par Aldrich (France) et les alcanols par Fluka (France).
- D'autres molécules ayant un intérêt technologique dans les emballages plastiques : BHT, Irganox 1076 et Uvitex OB ; ou méthodologique par rapport aux techniques d'analyse employées : Triphénylène, Laurophénone et Uvitex OB.

**Tableau 3. Principales caractéristiques des molécules étudiées.**

Nom	Formule	Masse molaire (g·mol <sup>-1</sup> )	Log P	Concentration initiale dans le polymère (mg·kg <sup>-1</sup> )
Alcanes linéaires				
n-Dodecane	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	170,3	7,1	109 ± 10
n-Tetradecane	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	198,4	8,2	280 ± 16
n-Hexadecane	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	226,4	9,3	385 ± 13
n-Octadecane	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	254,5	10,3	417 ± 14
n-Docosane	C <sub>22</sub> H <sub>46</sub>	310,3	12,4	nm
n-Tetracosane	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>	338,4	13,5	nm
n-Octacosane	C <sub>28</sub> H <sub>58</sub>	394,1	15,6	nm
Alcools linéaires				
n-Dodecanol	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> OH	186,3	5,1	338 ± 15
n-Tetradecanol	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> OH	214,4	6,2	424 ± 15
n-Hexadecanol	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> OH	242,5	7,3	415 ± 16
n-Octadecanol	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> OH	270,5	8,3	401 ± 15
Autres molécules				
BHT * (Fluka-France)		220,4	5,3	136 ± 11
Laurophénone (Acros-France)		260,4	7	349 ± 13
Triphénylène (Fluka-France)		228,3	5,9	352 ± 15
Irganox 1076 ** (Ciba-Suisse)		530,9	13,9	995 ± 24
Uvitex OB *** (Ciba-Suisse)		430,6	9	nm

\* : BHT = 2,6-di-tert-butyl-4-hydroxytoluène

\*\* : Irganox 1076 = Octadécyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl)propionate

\*\*\* : Uvitex OB = 2,5-Bis(5-Tert-butyl-benzoxazol-2-yl)thiophène

nm : non mesurée. P est défini comme étant le coefficient de partage octanol-eau calculé par le ACD/Labs PhysChem Software (version 7, Advanced Chemistry Development, USA).

### 3.1.3 Solvants utilisés

Les solvants utilisés sont de qualité HPLC, ils sont présentés dans le Tableau 4.

*Tableau 4. Caractéristiques des solvants utilisés.*

Nom	Formule	M (g·mol <sup>-1</sup> )	T <sub>éb</sub> °C	Fournisseur	Usage
Ethanol 100%	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46	73	SDS-France	Liquide simulant l'aliment
Méthanol	CH <sub>3</sub> OH	34	48	ACROS-France	Liquide simulant l'aliment
Dichlorométhane	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	85	40	ACROS-France	Liquide d'extraction et d'imprégnation

### 3.1.4 Equipements et Dispositifs

Plusieurs appareils ont été utilisés dans ce travail, notamment :

- des techniques analytiques de mesure : chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme, CG-DIF, et spectrophotométrie UV ;
- des techniques d'analyse thermique des matériaux polymères : calorimétrie différentielle à balayage, DSC, et analyse thermomécanique, TMA ;
- des techniques de traitement et d'analyse de surface : appareillage plasma froid, spectroscopie photo-électronique à rayon X (XPS) et goniométrie ;
- un microscope confocal à balayage laser.

Ces appareils sont présentés dans le Tableau 5.

*Tableau 5. Appareils utilisés et références.*

Appareil	Fournisseur	Modèle
Chromatographie en phase gazeuse	Fisons – France	Chromatographie : GC 8000 Injecteur automatique : AS 800
Analyse thermique des matériaux	TA Instruments – France	TMA : 2980 DSC : 2920
Spectrophotométrie UV	Shimadzu – France	UV-2401PC
Réacteur plasma froid	--	--
Spectroscopie photo-électronique à rayon X	Thermo electron corporation – UK	ESCALAB 250
Microscopie confocale à balayage laser	Leica – France	TCS SP2

## 3.2 Méthodes

### 3.2.1 Formulation des matériaux plastiques

Dans le cas du PEbd, deux types de matériaux ont été mis en œuvre à partir de la poudre (broyé au laboratoire comme décrit ci-dessous) :

- polyéthylène basse densité vierge
- polyéthylène basse densité formulé, contenant ~ 3 % en masse de molécules étudiées

Dans le cas du poly[éthylène-acétate de vinyle (28%)], les formulations ont été effectuées à partir des granulés.

Deux méthodes de formulation ont été utilisées :

- Imprégnation de la résine (ou poudre), puis mise en forme par extrusion des films :

Dans le cas du PEbd, le broyat est imprégné par introduction des molécules diffusantes en solution dans le dichlorométhane, bon solvant des migrants et facile à évaporer. Nous avons choisi de travailler avec des quantités équivalentes en masse de solution et de polymère. Ces molécules diffusantes sont introduites dans le polymère (granulés ou poudre) à des concentrations de ~ 500 mg·kg<sup>-1</sup> par macération dans la solution (pendant 12 heures) puis évaporation. Le polymère imprégné a été ensuite extrudé sous forme des films. Ces films ont été utilisés pour étudier les propriétés de transport à l'interface emballage-aliment par des cinétiques de désorption.

Dans le cas du PEVA, nous avons procédé de la même façon sauf que l'imprégnation des molécules diffusantes a été effectuée sur des granulés.

- Mise en forme par extrusion des films vierges, puis imprégnation :

Les films de PEbd vierges, une fois extrudés (voir conditions d'extrusion dans le Tableau 6), sont mis en contact avec des solutions concentrées en molécules migrantes dans l'éthanol à 40°C. Deux concentrations de 1000 et de 2000 mg·kg<sup>-1</sup> sont réalisées. Ces films ont été utilisés pour tester l'effet de la méthode de mise en forme sur la distribution des diffusants entre l'emballage et l'aliment.

**Tableau 6.** *Tableau synthétique présentant les différents films de plastiques fabriqués et leurs utilisations.*

Films de polymère	Utilisations
Films de PEbd imprégné avant la mise en forme	<ul style="list-style-type: none"> <li>- identification les propriétés gouvernant les phénomènes de transport (<math>D</math>, <math>h</math> et <math>K_{F/P}</math>)</li> <li>- mesure des coefficients de partage</li> </ul>
Films de PEbd imprégné après la mise en forme	<ul style="list-style-type: none"> <li>- test de la validité des hypothèses utilisées dans la description des modèles de désorption</li> </ul>
Films de PEVA imprégné avant la mise en forme	<ul style="list-style-type: none"> <li>- mesure des coefficients de partage</li> </ul>

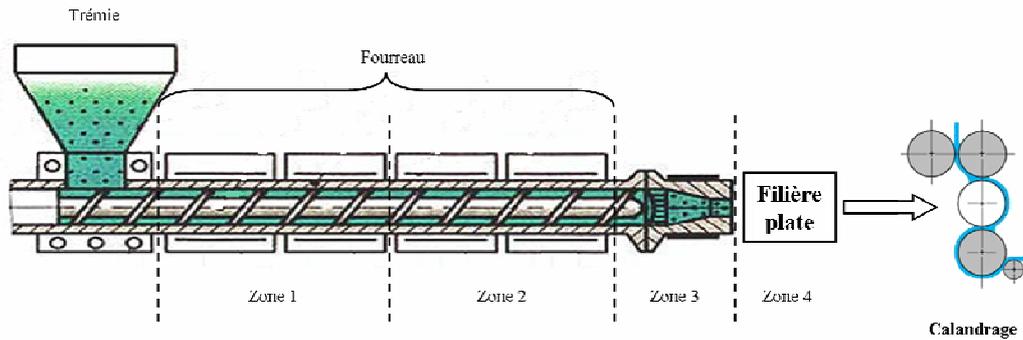
### 3.2.1.1 Broyage des résines plastiques :

Pour plus d'homogénéité dans l'imprégnation du PEbd, nous avons choisi de broyer les granulés et ceci à l'aide d'un broyeur ultra centrifuge de modèle ZM 100. Un ajout d'azote liquide dans la cuve de l'appareil a été indispensable d'une part, pour durcir les granulés du polymère vierge (polymère à l'état vitreux à très basse température) et d'autre part pour éviter l'échauffement du système.

Le PEVA ne supportait pas l'échauffement du broyage (même en ajoutant de l'azote liquide), l'homogénéisation a été obtenue par deux extrusions successives : une première fois sous forme de joncs qui ont ensuite été découpés en granulés et une deuxième extrusion qui a permis la mise en forme des films du PEVA.

### 3.2.1.2 Mise en forme des films plastiques :

Les cinétiques de désorption ont été réalisées sur des films découpés (~5mm x 5mm). Ces films ont été obtenus par extrusion au travers d'une filière plate suivie d'une phase de calandrage pour avoir des rubans de différentes épaisseurs (Figure 25).



**Figure 25.** Schéma du dispositif de mise en forme des films de polymère (extrusion et calandrage).

Les conditions d'extrusion sont répertoriées dans le tableau suivant :

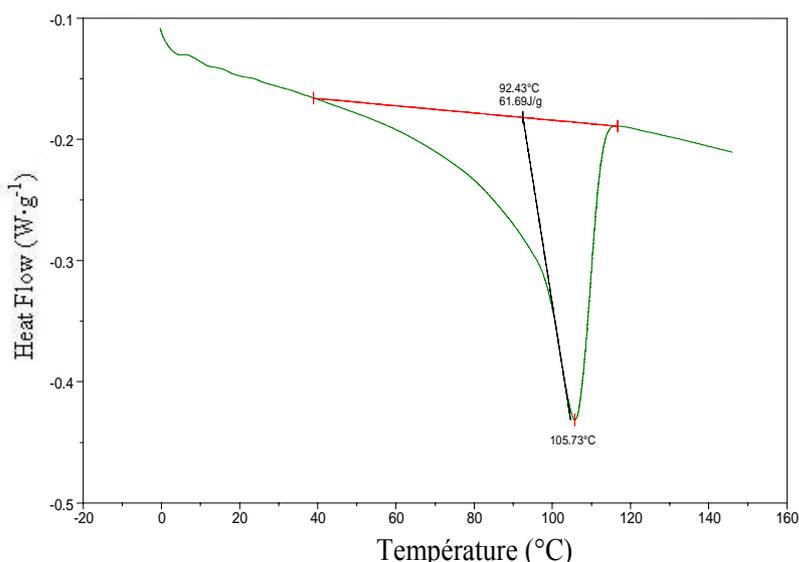
**Tableau 7.** Températures de différentes zones au cours de l'extrusion du PEbd et du PEVA.

Résines plastiques	Température (°C)			
	Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4
PEbd	115	120	125	130
PEVA	85	90	95	100

### 3.2.2 Caractérisation thermique des films plastiques

#### 3.2.2.1 Mesure du taux de cristallinité

Dans le but d'identifier le point de fusion des films plastiques après mise en forme ainsi que leur taux de cristallinité, une caractérisation thermique des films a été réalisée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Deux cycles successifs sont réalisés. Dans chaque cycle, une rampe à raison de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à  $150^{\circ}\text{C}$  a été appliquée. Un thermogramme typique est présenté sur la Figure 26 pour un film de PEbd. Chaque analyse a été répétée 4 fois.



**Figure 26.** Thermogramme typique d'un film de polyéthylène basse densité obtenu après deux passages.

Le point de fusion mesuré pour des films de PEbd correspond à 92°C. D'autres analyses ont été effectuées sur du PEbd en granulés (non broyé) ont montré une température de fusion de 113°C. Ceci provient d'une dégradation possible du polymère pendant le broyage. Pour ce qui concerne le taux de cristallinité, calculé à partir du rapport entre l'enthalpie de fusion identifié sur le thermogramme et l'enthalpie de référence pour un polyéthylène basse densité 100% cristallin ( $\Delta H = 295,8 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ , Brandrup et Immergut, 1989), nous avons identifié une valeur moyenne de 20% pour le matériau broyé et 35% dans le cas du matériau en granulés. Il faut souligner que toutes nos expériences ont été réalisées sur des films obtenus à partir des broyats du PEbd.

### 3.2.2.2 Caractérisation des films du polymère par analyse thermomécanique TMA

La morphologie des polymères (ex. orientation) a été analysée par la caractérisation des propriétés thermomécaniques du matériau ayant subi ou non un recuit.

Les analyses thermomécaniques ont été réalisées sur des films qui ont été découpés (20 mm × 5 mm) dans le sens de l'étirage (due au calandrage). Ces films sont maintenus entre un mors fixe et un mors mobile couplé à un capteur de déplacement. Une très faible force a été appliquée (12 mN) tout au long de l'analyse pour maintenir l'échantillon sous tension. Le film plastique a été équilibré thermiquement à 30°C pendant 10 min ; puis une rampe à raison de 1°C·min<sup>-1</sup> jusqu'à 120°C a été appliquée. Ceci nous a permis de tracer l'évolution du retrait (longueur de l'échantillon) en fonction de la température.

### **3.2.3 Préparation des échantillons pour les cinétiques de désorption**

Une fois le film extrudé, il est nécessaire d'effectuer un échantillonnage afin d'obtenir une distribution homogène de contaminants dans les échantillons à analyser. Une première séparation est réalisée en fonction de l'épaisseur des films extrudés. Pour une mesure correcte des concentrations à l'état initial et au cours des cinétiques de désorption dans les rubans du plastique, nous avons découpé les films en morceaux de ~ 10 cm de longueur et les avons séparés en deux lots en effectuant des prélèvements d'un morceau sur deux. Toutes les analyses ont d'abord été effectuées sur un des deux lots, alors que l'autre a été stocké.

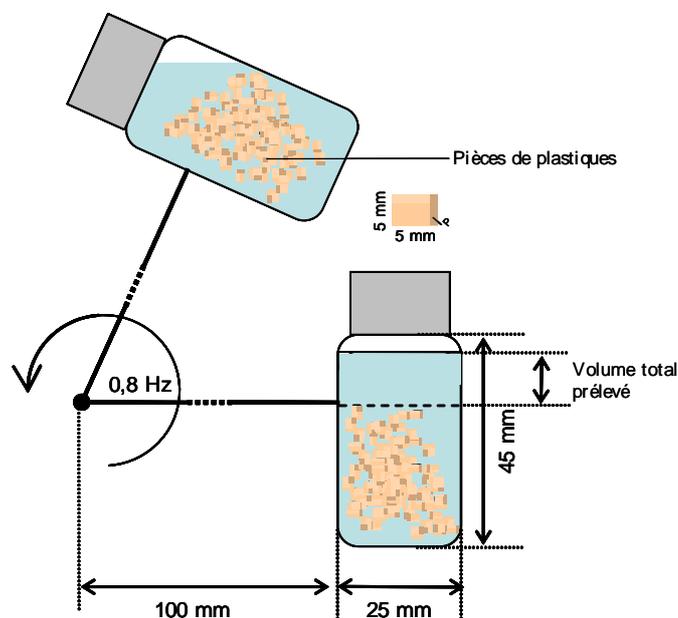
### **3.2.4 Détermination de la concentration initiale et résiduelle dans le polymère**

La concentration en molécules restante dans le polymère après les étapes de formulation et de mise en forme ainsi que la quantité résiduelle à l'équilibre dans le polymère a été déterminée par plusieurs méthodes d'extraction : extraction par Soxhlet, extraction en une seule étape et extraction en plusieurs étapes. Seule la méthode d'extraction simple (en une seule étape) par lixiviation du film de polymère a été retenue. 1 g de polymère découpé est mis en contact avec environ 50 g (mesuré avec précision) du dichlorométhane dans un flacon de 50 ml à 40°C pendant 3 jours. Le dichlorométhane contient initialement 150 mg·kg<sup>-1</sup> de pentadécane comme étalon interne. Un échantillon de 2 ml est alors prélevé afin de mesurer la concentration. Tous les échantillons prélevés sont filtrés avant d'être analysés par chromatographie en phase gazeuse.

### **3.2.5 Cinétique de désorption**

Les cinétiques de désorption sont réalisées à 40°C par mise en contact des petites pièces de films (5mm × 5mm) avec l'éthanol dans un flacon de 15 ml avec un rapport de 1 :10 (1 g de plastiques en contact avec 10 g de liquide). Afin d'homogénéiser en permanence la concentration dans le liquide, le flacon est agité sur un support rotatif à raison d'une vitesse de 40 ± 2 tours par minute (Figure 27). La cinétique de désorption est suivie en prélevant des échantillons de 0,1 ml à différents temps de migration qui augmentent avec la racine carré du temps (~15 prélèvements effectués avec des écarts de temps permettant de mieux décrire la variation de flux de matière en fonction du temps). Les échantillons prélevés sont filtrés avant

d'être analysés par chromatographie en phase gazeuse. A la fin de la cinétique, les prélèvements ont entraîné une réduction de 30 à 40% de la masse d'éthanol (contenant initialement  $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  de pentadecane comme étalon interne). Toutes les cinétiques de désorption sont répétées deux fois.



*Figure 27. Dispositif expérimental d'agitation utilisé pour les cinétiques de désorption.*

### 3.2.6 Mesure de concentrations

Les concentrations des molécules dans le dichlorométhane (initiales et résiduelles restantes dans le polymère à l'équilibre) et dans l'éthanol sont déterminées par chromatographie en phase gazeuse (GC 8000 series, Fisons instruments équipée d'un injecteur on-column et d'un passeur automatique d'échantillons) couplée à un détecteur à ionisation de flamme (GC-FID). Les conditions d'analyse sont compilées dans le Tableau 8.

**Tableau 8.** Conditions d'analyses par chromatographie en phase gazeuse des échantillons dans l'éthanol (liquide de migration) et le dichlorométhane (solvant d'extraction).

Milieux analysés	Colonnes	Gaz vecteur (débit)	Programme d'analyse
méthanol	DB-5HT (J&W Scientific) 30m – 0,32 mm i.d. – 0,1 µm	He (1,8 ml·min <sup>-1</sup> ) ou H <sub>2</sub> (3 ml·min <sup>-1</sup> )	Injecteur on-column (1 µl) à 150°C, Isotherme pendant 2 min à 50°C, Rampe à 15°C ·min <sup>-1</sup> jusqu'à 320°C, DéTECTEUR FID à 360°C
éthanol	DB-5HT (J&W Scientific) 30m – 0,32 mm i.d. – 0,1 µm	He (1,8 ml·min <sup>-1</sup> ) ou H <sub>2</sub> (3 ml·min <sup>-1</sup> )	Injecteur on-column (1 µl) à 150°C, Isotherme pendant 2 min à 70°C, Rampe à 15°C ·min <sup>-1</sup> jusqu'à 320°C, DéTECTEUR FID à 360°C
Dichlorométhane	DB-5HT (J&W Scientific) 30m – 0,32 mm i.d. – 0,1 µm	He (1,8 ml·min <sup>-1</sup> ) ou H <sub>2</sub> (3 ml·min <sup>-1</sup> )	Injecteur on-column (1 µl) à 150°C, Isotherme pendant 2 min à 40°C, Rampe à 20°C ·min <sup>-1</sup> jusqu'à 350°C, DéTECTEUR FID à 360°C

Pour toutes les mesures, une pré-colonne (J&W Scientific, 1m – 0,53 mm i.d.), est montée en série avec la colonne.

### 3.2.7 Identification des propriétés de transport

#### 3.2.7.1 Problème direct

##### i) Equations de transport

Le modèle utilisé dans l'identification des propriétés de transport est le même que celui présenté dans la partie 1.1 de la bibliographie pour les matériaux monocouches.

En supposant que le transport est monodimensionnel, que la concentration initiale est uniforme dans le polymère, que le coefficient de diffusion est constant tout au long de la cinétique de désorption, que l'épaisseur du film de polymère est constante et que les propriétés du polymère ne sont pas modifiées au cours de la désorption (changement de densité, plastification, gonflement par le milieu de désorption), l'équation de transport s'écrit (2<sup>nde</sup> loi de Fick) :

$$\frac{\partial C_P^{(x,t)}}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C_P^{(x,t)}}{\partial x^2}$$

Dans le cadre de l'approximation de la couche limite ou du film stagnant détaillée dans la partie 1.1 de la bibliographie,  $C_F$  varie fortement à côté de l'interface et devient homogène

loin de l'interface. En supposant la présence d'un flux de matière convective à l'interface contrôlé par le coefficient de transfert de masse à l'interface, la condition limite s'écrit :

$$j(t) = -D \cdot \rho_P \cdot \frac{\partial C_P^{(x,t)}}{\partial x} \Big|_{x=l_F} = h \cdot \rho_F \cdot \left( C_F^{(x=l_F^+,t)} - C_F^{(x \rightarrow \infty,t)} \right) \quad (65)$$

Pour  $x = 0$ , une condition limite est également appliquée selon l'équation :

$$\frac{\partial C_P^{(x,t)}}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0 \quad (66)$$

### ii) Bilan de matière macroscopique

Le bilan de matière doit tenir compte des prélèvements successifs effectués tout au long de la cinétique de désorption conduisant à la perte de 30 à 40 % du liquide due aux prélèvements. En supposant que  $C_F^{(t)} = C_F^{(x \rightarrow \infty,t)}$ , il s'écrit :

$$C_F^{(t)} = C_F^{(t=0)} + \frac{1}{\rho_F} \cdot \frac{1}{l_F^{(t)}} \underbrace{\int_0^t j(\tau) \cdot d\tau}_{\text{quantité de diffusant cumulée}} - \frac{1}{\rho_F} \cdot \frac{1}{V_F^{(t)}} \underbrace{\int_0^t C_F^{(t)} \cdot q_F(\tau) \cdot d\tau}_{\text{quantité des prélèvements cumulés}} \quad (67)$$

où  $l_F^{(t)} = V_F^{(t)} / A$  est la dimension caractéristique de la phase liquide et  $q_F^{(t)}$  est le taux de prélèvement de la phase liquide.  $V_F^{(t)}$  est le volume de la phase liquide à l'instant  $t$ .  $A$  est l'aire de la surface du liquide en contact avec le polymère.  $A$  est supposée constante du fait que le plastique reste immergé dans le liquide.

Expérimentalement, c'est la concentration dans le liquide qui est mesurée. Cependant,

l'interprétation est basée sur la concentration résiduelle dans la phase solide  $C_P^{(t)} = \frac{\int_0^{l_p} C_P^{(x,t)} \cdot dx}{l_p}$ .

Le bilan de matière dans la phase solide s'écrit alors :

$$C_P^{(t)} = C_P^{(t=0)} - \frac{1}{L(t)} \cdot C_F^{(t)} + \frac{1}{\rho_F} \cdot \frac{1}{V_P} \int_0^t C_F^{(t)} \cdot q_F(\tau) \cdot d\tau \quad (68)$$

où  $L(t) = \frac{\rho_P}{\rho_F} \cdot \frac{l_p}{l_F}$  est le facteur de dilution.

Des prélèvements discontinus ont été réalisés dans cette étude, ce qui conduit à une variation discontinue  $q_F^{(t)}$  entre les temps de prélèvement  $t_i$  tel que :

$$q_F^{(t)} = \rho_F \cdot \sum_{j=1}^i \delta(t - t_j) \cdot \frac{V_F^j - V_F^{j-1}}{t_j - t_{j-1}} \quad \text{avec } t_i \leq t < t_{i+1} \quad (69)$$

où  $\delta(x)$  est une fonction Dirac qui vérifie  $\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) \cdot dx = 1$ .

### iii) Formulation adimensionnée des équations de transport et des conditions limites

Une formulation adimensionnée est obtenue en introduisant la concentration résiduelle adimensionnée dans le polymère  $u = \frac{C_P^{(x,t)}}{C_P^{(t=0)}}$ , la position adimensionnée  $x^* = \frac{x}{l_P}$ , et le temps

(nombre de Fourier) sans dimension  $Fo = \frac{D \cdot t}{l_P^2}$ .

L'équation de transport adimensionnée s'écrit :

$$\frac{\partial u}{\partial Fo} = \frac{\partial^2 u}{\partial x^{*2}} \quad (70)$$

A l'interface F-P (position  $x^* = 1$ ), la conservation du flux de matière de part et d'autre, noté  $j$ , se présente par l'expression adimensionnée suivante de la condition limite :

$$j^* \Big|_{x^*=1} = - \frac{\partial u}{\partial x^*} \Big|_{x^*=1^-} = Bi \cdot \left( K \cdot u \Big|_{x^*=1^-} - v \Big|_{x^*,Fo} - L \cdot \int_0^{Fo|_i} j^* \Big|_{x^*=1} \cdot d\tau \right) \quad (71)$$

où  $j^* \Big|_{x^*=1} = \frac{l_P}{\rho_P \cdot D \cdot C_P^{(t=0)}} \cdot j$  est le flux adimensionné,  $Bi$  est le nombre de Biot matière et

$v \Big|_{x^*,Fo}$  est la concentration adimensionnée dans la phase liquide définie par :  $v = \frac{\rho_F}{\rho_P} \cdot \frac{C_F^{(x,t)}}{C_P^{(x,t=0)}}$ .

La condition limite au sein du matériau (plan de symétrie,  $x^* = 0$ ) est donnée par :

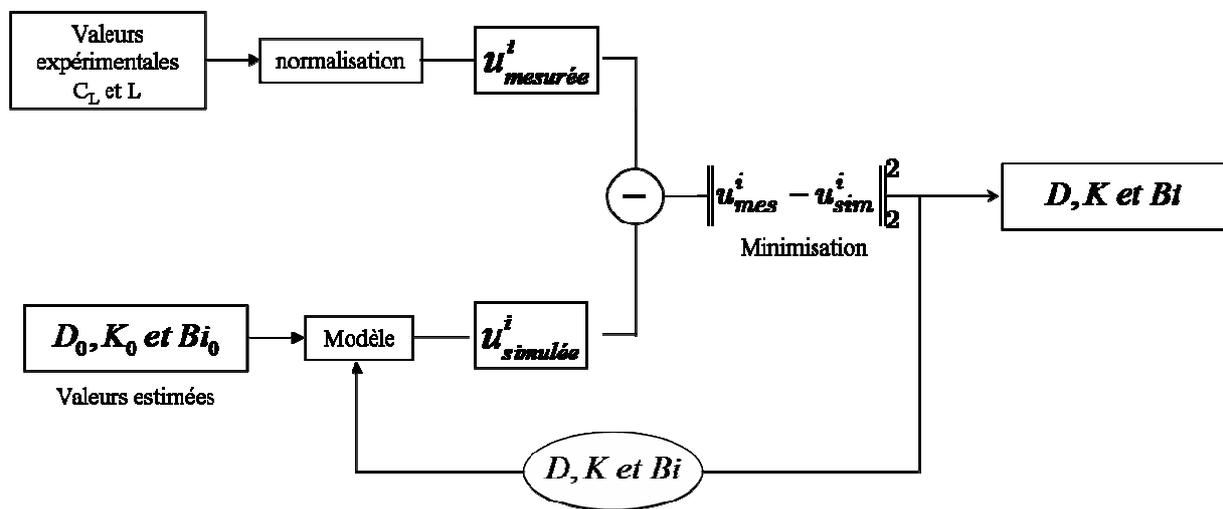
$$\frac{\partial u}{\partial x^*} \Big|_{x^*=0} = 0 \quad (72)$$

#### 3.2.7.2 Problème inverse

L'identification paramétrique des propriétés  $p = \left[ D, K_{F/P}, h \right]'$  gouvernant les phénomènes de transport, dont le schéma est représenté sur la Figure 28, est obtenue en minimisant le critère suivant (équation (73)) par la méthode de moindre carré :

$$\chi^2(p) = \sum_{i=1}^M \left[ C_P \Big|_i - \hat{C}_P(t_i, p) \Big|_i \right]^2 + \lambda^2 \cdot \left[ K_{F/P}^{exp} - \hat{K}_{F/P}(p) \right]^2 \quad (73)$$

où  $C_p|_i$  est la concentration en molécules diffusantes dans le polymère calculée selon l'équation (68) en se basant sur les données et conditions expérimentales,  $\hat{C}_p(t_i, p)|_i$  est la concentration dans le polymère calculée selon les équations définies dans *iii*). Du fait que le coefficient de partage est donné par le rapport des concentrations à l'équilibre dans le polymère et le liquide, le terme  $\left[ K_{F/P}^{exp} - \hat{K}_{F/P}(p) \right]^2$  impose une différence minimale entre la valeur expérimentale  $K_{F/P}^{exp}$  définie à l'équilibre et la valeur identifiée à tout instant à partir de toutes les données cinétiques mesurées.  $\lambda^2$  agit comme un multiplicateur de Lagrange ( $> 0$ ) qui contrôle un compromis entre les deux contributions.



**Figure 28.** Schéma de l'identification simultanée des propriétés gouvernant les phénomènes de transport.

### 3.2.7.3 Analyse de sensibilité

Différentes méthodes peuvent être utilisées pour effectuer une étude de sensibilité, parmi lesquelles la méthode « bootstrap » basée sur des tirages aléatoires. Mais pour éviter de perturber le bilan de matière on a choisi d'appliquer la méthode d'échantillonnage Monte Carlo qui est une méthode stochastique utilisée pour calculer l'erreur complète d'un modèle en variant simultanément tous les facteurs d'influence appropriés. Cette analyse consiste à ajouter d'une façon arbitraire un bruit blanc (écart type de 5%) de l'ordre de grandeur de l'erreur expérimentale commise. L'analyse de sensibilité effectuée évalue seulement l'effet de l'erreur expérimentale liée au protocole analytique utilisé (mesure de la concentration par GC-FID).

L'analyse de sensibilité, appliquée sur toutes les cinétiques de désorption effectuées, s'est basée sur plus de 130 essais Monte Carlo.

### 3.2.8 Calcul des paramètres de solubilité

Les paramètres de solubilité d'une espèce  $i$  sont exprimés par la somme des contributions des différents types d'interactions que  $i$  peut développer (équation (56) voir partie 1.2.2) :

$$\delta_i^2 = \delta_i^{d^2} + \delta_i^{p^2} + \delta_i^{h^2}$$

Des nombreuses valeurs de  $\delta_i^d$ ,  $\delta_i^p$  et  $\delta_i^h$  sont disponibles dans la littérature pour des solvants (Hoy, 1970 et Grulke, 1989) et des polymères (Van Krevelen, 1990). Les paramètres de solubilité des molécules utilisées en tant qu'additifs de polymères ont été calculés à partir des contributions  $F_i^d$ ,  $F_i^p$  et  $E_i^h$  des différents groupements de la molécule selon la méthode de contribution de groupe de Van Krevelen décrite dans la partie 1.2.4 de la bibliographie.

Dans le cas des molécules d'alcane et alcools linéaires, les différentes contributions  $\delta_i^d$ ,  $\delta_i^p$  et  $\delta_i^h$  ont été calculées selon les équations suivantes :

$$\delta_i^d = \frac{\sum_X n_X \cdot F_X^d}{V_i} = \frac{n_{CH_3} \cdot 420 + n_{CH_2} \cdot 270 + n_{OH} \cdot 210}{V_i} \quad (74)$$

$$\delta_i^p = \frac{\sqrt{\sum_X n_X \cdot (F_X^p)^2}}{V_i} = \frac{\sqrt{n_{OH} \cdot (500)^2}}{V_i} \quad (75)$$

$$\delta_i^h = \frac{\sqrt{\sum_X n_X \cdot E_X^h}}{V_i} = \frac{\sqrt{n_{OH} \cdot (2 \cdot 10^4)}}{V_i} \quad (76)$$

Les mêmes équations ont été utilisées pour calculer les différentes contributions pour les autres molécules.

Pour le polyéthylène basse densité, un paramètre de solubilité de 16,5 a été estimé. En général, cette valeur correspond à la valeur asymptotique prédite pour une chaîne de PEbd de longueur infinie. D'après Van Krevelen (1990), cette valeur peut varier de 15,8 à 17,1.

Pour l'éthanol et le poly[éthylène-acétate de vinyle (28%)], les différentes contributions au paramètre de solubilité ont été calculées selon les équations (74, 75 et 76).

### 3.2.9 Traitement de surface par plasma froid oxygène

Les films de PEbd formulés ont subi un traitement par plasma oxydant à l'aide d'un réacteur de taille industrielle mis au point au CRITT-MDTS à Charleville-Mézières. Cet équipement est composé de trois parties principales : un réacteur de volume de 7,5 m<sup>3</sup>, un système de pompage et un système d'excitation constitué d'un générateur micro-ondes à 2,45 GHz amorcée à distance du substrat.

Les paramètres du traitement ont été variés. La durée de traitement a été de 8 min. pour un enchaînement de 6 phases successives (Tableau 9). La température finale du traitement a été comprise entre 46° et 49°C.

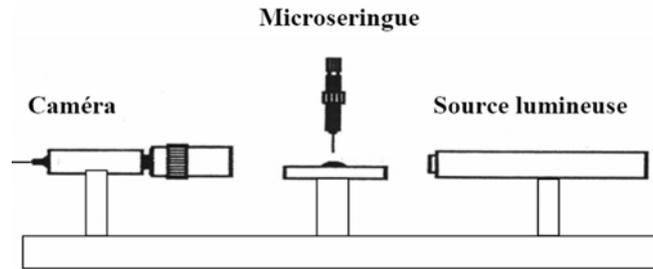
**Tableau 9.** Séquence pour l'application d'un traitement plasma (5 applications successives de 8 min) suivi d'une réduction sous flux d'hydrogène (2 min).

étape	Gaz et débit (cm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup> )	Pression de travail (mbar)	Polarisation RF (volts)	Temps (sec)
1	Ar (1000), O <sub>2</sub> (500)	6.10 <sup>-1</sup>	35	120
2	Ar (1000), O <sub>2</sub> (500)	3.10 <sup>-2</sup>	125	90
3	Ar (1000), O <sub>2</sub> (500), N <sub>2</sub> (500)	3,4.10 <sup>-2</sup>	125	90
4	Ar (1000), O <sub>2</sub> (500), N <sub>2</sub> (500)	4,5.10 <sup>-1</sup>	35	90
5	Ar (1000), O <sub>2</sub> (500), He (500)	5,6.10 <sup>-1</sup>	35	90
6	H <sub>2</sub>	--	--	120

### 3.2.10 Caractérisation de la surface de polymère

#### 3.2.10.1 Mesure des angles de contact

La modification de la composition chimique de surface effectuée par traitement de surface a été analysée par mesure de l'angle de contact sur des échantillons non traités et d'autres ayant subi un traitement de surface. La mesure de l'angle de contact est réalisée en mode statique à l'aide d'un goniomètre dont le schéma de principe est présenté sur la Figure 29.



**Figure 29.** Schéma de principe de la mesure d'angle de contact.

Il se compose d'une source lumineuse en lumière blanche et d'une caméra liée à un logiciel de traitement d'image sur laquelle on visualise l'ombre de la goutte déposée. Cette dernière dont le volume est de 1  $\mu\text{l}$  est déposée sur la surface du matériau à caractériser à l'aide d'une microseringue.

D'une manière générale, la validité des mesures de l'angle de contact entre une surface solide (polymère) et un liquide est assurée à deux conditions :

- La surface de l'échantillon solide à analyser ne doit pas être rugueuse ;
- La surface de l'échantillon ne doit pas être soluble et ne doit pas réagir avec le liquide utilisé (la dissolution de la surface pendant la mesure entraînerait une diminution de la valeur de l'angle de contact).

Il est important de souligner qu'une période de deux semaines a séparé le traitement de la surface de la mesure des angles de contact.

### 3.2.10.2 Spectroscopie de photoélectrons à rayon X (XPS)

Il s'agit d'avoir des informations sur l'état de l'extrême surface en mesurant l'énergie des niveaux électroniques par détection des photoélectrons issus d'un bombardement de rayons X. En tant que technique spectroscopique, elle présente l'avantage d'être peu destructive, sensible et applicable à tout atome à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium. Elle permet d'avoir des informations sur la composition élémentaire de la surface. La détermination des énergies des niveaux électroniques se fait par utilisation de l'effet photoélectrique et la mesure cinétique  $E_{cin}$  des électrons émis de la surface du substrat analysé.

La conservation de l'énergie dans le cas d'un atome libre s'écrit :

$$h \cdot \nu = E_{cin} + E_{liaison} \quad (77)$$

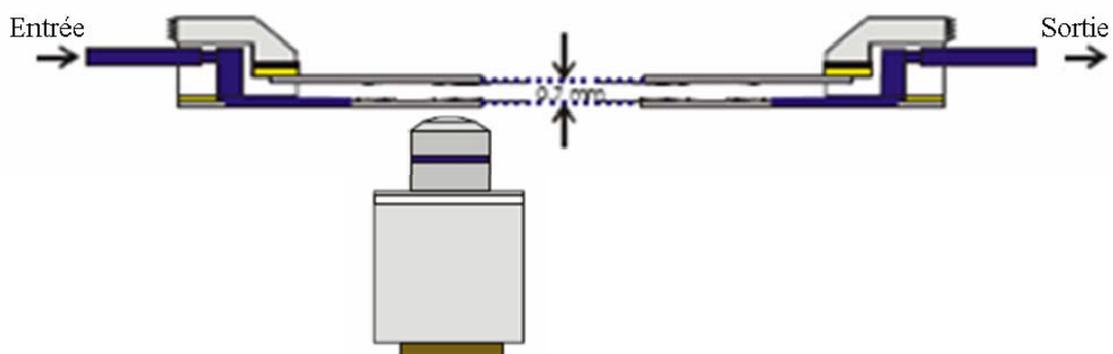
où  $E_{cin}$  et  $E_{liaison}$  représentent respectivement l'énergie cinétique de l'électron éjecté et caractéristique de l'élément analysé et l'énergie de liaison de l'électron équivalente au travail de sortie.

Un compteur de photoélectrons permet la détermination de l'intensité et ainsi l'élaboration d'un spectre global.

Les analyses ont été effectuées sur les matériaux traités et non traités. Des profils en épaisseur ont été également réalisés pour identifier l'épaisseur de la couche modifiée par le traitement plasma oxydant.

### 3.2.11 Observation de l'interface polymère-liquide par microscopie confocale à balayage laser

Pour mieux observer les phénomènes de transfert à l'interface polymère-liquide, un microscope confocal à balayage laser a été utilisé. Ceci nécessite la présence, dans les films du polymère, des molécules fluorescentes. Pour cela, des films de PEbd formulés avec de l'Uvitex OB (par sorption) ont été étudiés en contact avec un liquide stagnant ou en écoulement, l'ensemble est monté dans une cellule de perfusion (Figure 30) (H. SAUR Laborbedarf Reutlingen – Germany). Différents montages, qui pourraient être utilisés pour l'observation des phénomènes de transfert aux interfaces polymère-liquide, vont être présentés dans la partie 4.4.



**Figure 30.** Coupe d'une cellule de perfusion utilisée pour observer les phénomènes de transfert aux interfaces polymère-liquide.

C'est l'intensité de ces molécules fluorescentes qui va être identifiée par le microscope.

Comme il s'agit de l'Uvitex OB (fluorescente dans l'UV), un laser Ar-UV (351 nm) (COHERENT) refroidi par un échangeur d'eau a été utilisé. La puissance du laser varie entre 0,2 et 0,3 mW. L'observation de la fluorescence a été effectuée par un objectif PL FLUOTAR 40× (sec). De manière générale, seuls les photons d'épifluorescence provenant du plan focal sont préférentiellement collectés. Les images obtenues (512 × 512) représentent alors des sections optiques de l'échantillon où les molécules fluorescentes apparaissent sous forme de points éclairés alors que le polymère apparaît sous forme d'un fond noir. L'intensité de la fluorescence correspond à l'altitude du plan focal. Pour un pixel donné, l'intensité (nombre de photons) est maximale s'il se trouve dans le plan focal et elle devient plus faible en fonction de la position de la molécule fluorescente par rapport à ce plan.

# **RESULTATS & DISCUSSION**



## 4 RESULTATS ET DISCUSSION

### 4.1 Identification simultanée des propriétés de transport contrôlant les phénomènes de transfert

Comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique, on trouve dans la littérature peu de valeurs de coefficients de transfert de masse  $h$  et de coefficients de partage  $K_{F/P}$  entre un polymère d'emballage et un aliment, voire un liquide simulant l'aliment.

Dans cette partie des résultats, une identification simultanée des propriétés de transport ( $D$ ,  $K_{F/P}$  et  $h$ ), qui influencent la désorption et la migration (dans le domaine de l'emballage), a été réalisée à partir des cinétiques de désorption dans des conditions expérimentales simulant des conditions typiques entre l'emballage et l'aliment (milieu agité ou non). Les cinétiques de désorption ont été étudiées pour trois séries de molécules (quatre alcanes linéaires, quatre alcools linéaires et quatre molécules ayant des intérêts méthodologiques ou technologiques) pour un polymère donné (PEbd) et pour un simulant d'aliment donné (éthanol) à 40°C.

Nous présentons ici l'effet de l'épaisseur des films de polymère, de la structure et de la polarité des molécules diffusantes sur les propriétés gouvernant les phénomènes de transport entre l'emballage et l'aliment ( $D$ ,  $K_{F/P}$  et  $h$ ). L'effet de l'agitation du milieu de migration est également discuté.

Le choix des milieux de migration (liquide simulant l'aliment) devait répondre aux considérations suivantes :

- ne présenter aucune possibilité de réaction avec les différentes molécules utilisées
- assurer une bonne capacité à séparer les molécules sur une colonne chromatographique en phase gazeuse
- éviter les interactions possibles entre le polymère et le liquide en contact (sorption, plastification, ...).

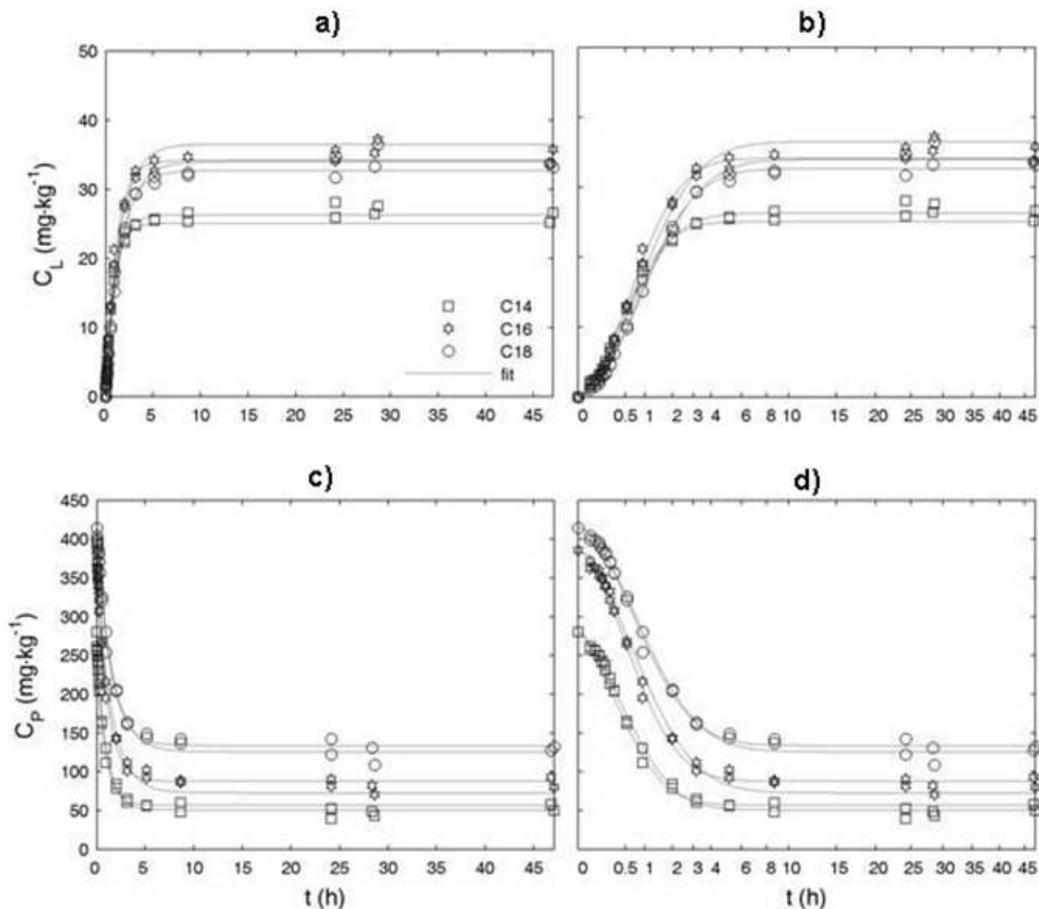
## 4.1.1 Cinétiques de désorption typiques

### 4.1.1.1 Répétabilité des cinétiques de désorption

Les cinétiques de désorption ont été répétées deux fois dans les mêmes conditions pour s'assurer de la reproductibilité des conditions de mises en contact et de mesure. Parce que les cinétiques de prélèvement peuvent être différentes, il s'agissait également de vérifier notre capacité à prendre en compte le bilan de matière global dans l'analyse des résultats et les identifications. La Figure 31 présente les cinétiques de désorption obtenues dans l'éthanol pour une série de molécules d'alcane (tétradécane, hexadécane et octadécane) à 40°C. Les répétitions sont également représentées. La concentration dans le milieu de migration a été déterminée à partir des échantillons prélevés au fur et à mesure de l'avancement de la cinétique (voir partie 3.2). Les concentrations dans la phase solide  $c_p^i$  ont été calculées à partir du bilan de matière (équation (78)) en tenant compte de la variation du facteur de dilution lors des prélèvements successifs réalisés au cours de la cinétique (Figure 31).

$$m_p \times c_p^i = m_p \times c_p^0 - m_L \times c_L^{i-1} - \sum_{j=1}^{i-1} (m_L^{j-1} - m_L^j) \times c_L^j \quad (78)$$

où  $m_p$ ,  $m_L$ ,  $(m_L^{j-1} - m_L^j)$ ,  $c_p^0$ ,  $c_L^{i-1}$  et  $c_L^j$  sont respectivement la masse du polymère, la masse du liquide mis au contact à l'instant initial, la masse prélevée du liquide, la concentration initiale dans le polymère, la concentration dans le liquide après le premier prélèvement et la concentration dans le liquide après le prélèvement  $j$ .

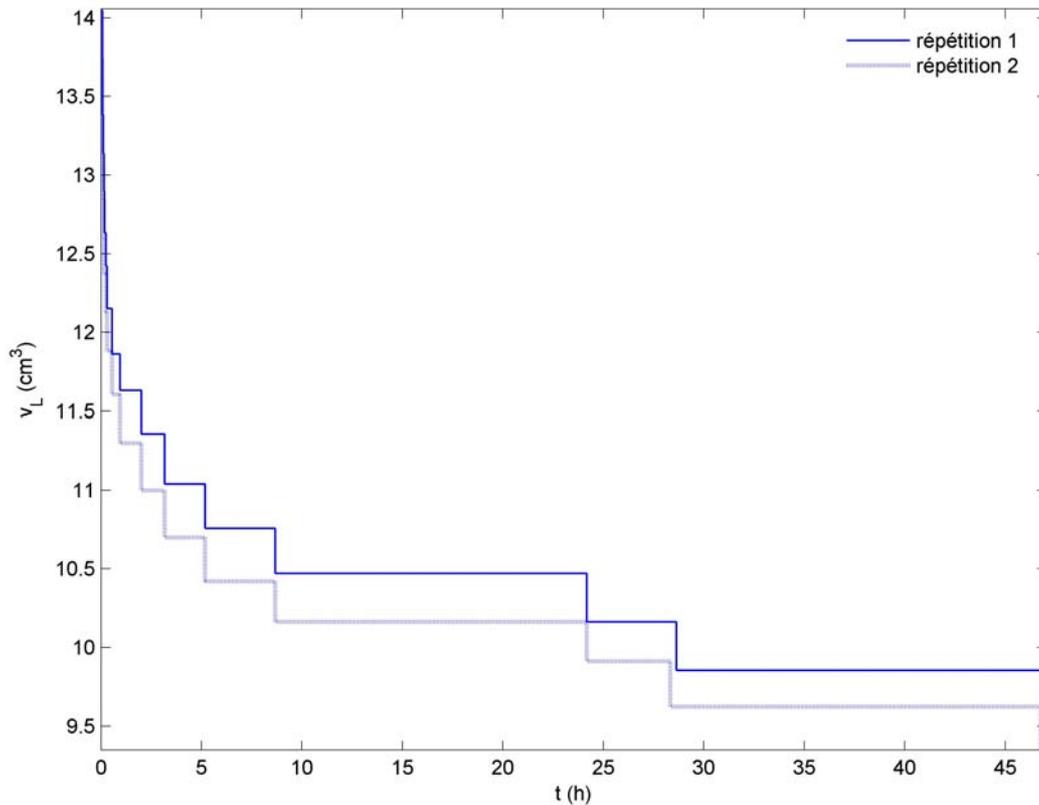


**Figure 31.** Cinétiques de désorption typiques pour une série de molécules d'alcane (C14, C16 et C18) pour une épaisseur  $l_p = 150 \mu\text{m}$ . a) et b) présentent les concentrations accumulées dans l'éthanol, c) et d) présentent les concentrations résiduelles dans le polymère. Les cinétique dans a) et c) sont présentées sur une échelle linéaire de temps ; b) et d) en fonction de la racine carré du temps.

Au début de la cinétique, l'évolution de la concentration (dans le liquide ou dans le solide) varie d'une façon non linéaire en fonction de la racine carrée du temps. Cette forme sigmoïdale confirme la présence d'une résistance externe aux transferts qui contribue à la résistance globale même si les expériences ont été réalisées dans un milieu agité. La comparaison des états d'équilibre, pour deux répétitions, montre une légère différence. Ceci provient du fait que les deux cinétiques (flacons) n'ont pas subi la même histoire de prélèvement et que le volume initial du liquide mis en contact avec le polymère n'est pas exactement le même (Figure 32).

Les temps de prélèvements ont été choisis d'une façon à mimer l'évolution de la courbe théorique typique d'un processus de diffusion. Quatorze à quinze prélèvements ont été

effectués et ont conduit à une réduction de 30% de la quantité initiale d'éthanol mise en contact avec le plastique. La Figure 32 présente l'évolution du volume du liquide (éthanol) au cours d'une cinétique de désorption. Après chaque prélèvement, la masse du flacon a été mesurée afin de vérifier qu'il n'y a pas d'évaporation de solvant au cours des cinétiques de désorption et entre deux prélèvements.



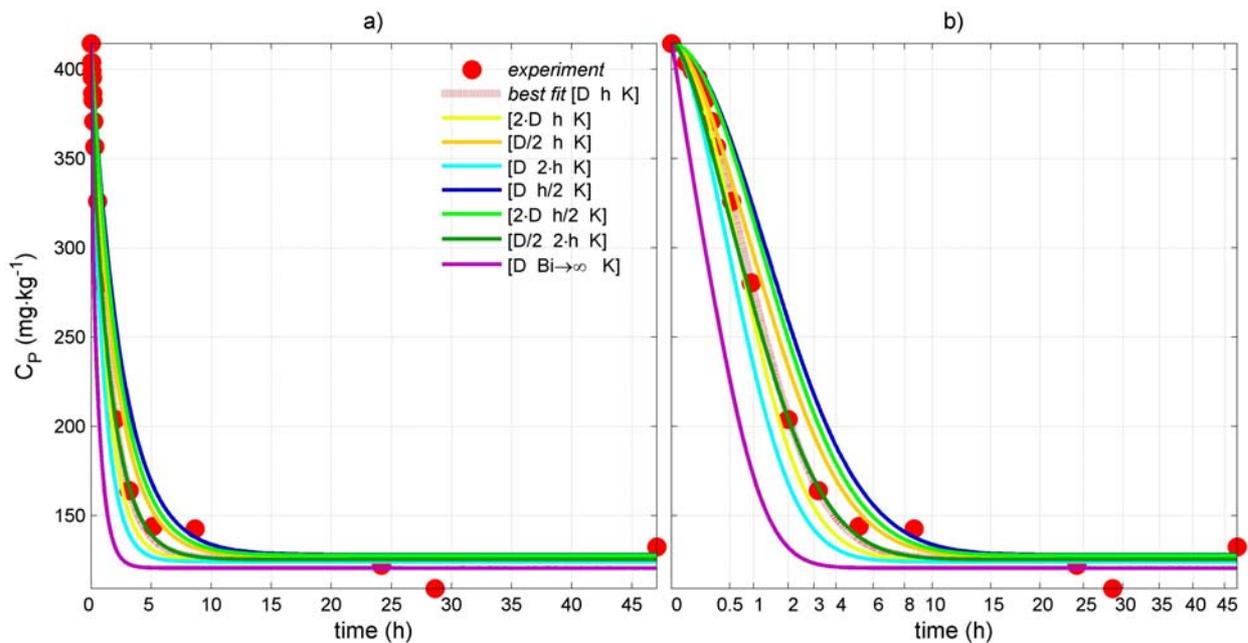
**Figure 32.** Evolution du volume d'éthanol en fonction du temps écoulé au cours d'une cinétique de désorption (répétition 1 :  $V_L^{t=0} = 14,1 \text{ cm}^3$  et répétition 2 :  $V_L^{t=0} = 13,7 \text{ cm}^3$ ).

En se basant sur la fluctuation des valeurs de concentrations à l'équilibre, l'erreur expérimentale est évaluée entre 10 et 20 %. On remarque que l'écart entre les deux répétitions ne dépasse pas l'erreur estimée.

Une interprétation quantitative des cinétiques de désorption a été effectuée en identifiant les propriétés  $D$ ,  $K_{F/P}$  et  $h$  à partir des données expérimentales obtenues pour deux répétitions (concentrations résiduelles dans le polymère) selon l'équation (73). L'analyse des erreurs de prédiction montre que l'erreur de prédiction est distribuée normalement et du même ordre de grandeur que l'erreur expérimentale. On remarquera que la qualité de l'ajustement

est conservée à la fois pour le temps court et les temps longs. Il n'existe pas de biais significatif.

La capacité à identifier de manière indépendante les trois propriétés gouvernant les phénomènes de transport est discutée sur la Figure 33 à partir d'une analyse de sensibilité sur les paramètres identifiés.



**Figure 33.** Cinétique de désorption de l'octadécane dans l'éthanol pour  $l_p = 150 \mu\text{m}$ . Test de la capacité du modèle à identifier simultanément les propriétés de transport. a)  $C_p = f(t)$  et b)  $C_p = f(t^{0,5})$ .

La Figure 33 montre l'effet d'une variation imposée des propriétés de transport par rapport aux paramètres optimaux qui minimisent le critère (équation 73). Il est intéressant de souligner que, d'une part, l'absence de l'effet du coefficient de transfert de masse à l'interface  $h$  ( $Bi \rightarrow \infty$ ) sur la cinétique de désorption ne permet pas de décrire avec précision les concentrations résiduelles dans le polymère et d'autre part, l'ajustement est plus sensible aux erreurs commises sur  $h$  que sur  $D$ . Les propriétés de transport identifiées dans cette partie sont représentées dans le Tableau 10.

**Tableau 10.** Propriétés de transport identifiées à partir des cinétiques de désorption effectuées à 40°C pour trois épaisseurs différentes du film plastique ( $lp = 50, 100$  et  $150 \mu\text{m}$ ) et pour deux répétitions ( $r_1$  et  $r_2$ ).

	$lp = 50 \mu\text{m}$						$lp = 100 \mu\text{m}$						$lp = 150 \mu\text{m}$					
	$D \times 10^{13}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )		$h \times 10^7$ ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )		$Bi$ (-)		$D \times 10^{13}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )		$h \times 10^7$ ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )		$Bi$ (-)		$D \times 10^{13}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )		$h \times 10^7$ ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )		$Bi$ (-)	
	$r_1$	$r_2$	$r_1$	$r_2$	$r_1$	$r_2$	$r_1$	$r_2$	$r_1$	$r_2$	$r_1$	$r_2$	$r_1$	$r_2$	$r_1$	$r_2$	$r_1$	$r_2$
<i>CI2</i>	2,4	2,0	2,4	5,7	25,2	72,9	7,5	4,6	1,5	4,7	10,1	51,1	6,2	0,20	3,4	0,98	40,4	3,6
<i>CI4</i>	2,5	1,6	1,2	2	12,2	30,7	4,02	3,2	1,7	2,7	20,6	42,5	7,1	7,4	1,14	2,2	12,03	22,2
<i>CI6</i>	1,01	0,83	1,7	4,7	42,3	140,2	2,3	2,4	1,5	1,3	33,6	26,5	5,4	8,9	0,61	0,79	8,5	6,7
<i>CI8</i>	0,59	0,46	1,3	2,2	54,9	121,4	1,6	1,5	1,3	1,2	41,4	39,1	7,1	7,7	0,59	0,71	6,3	6,9
<i>CI2OH</i>	2,0	2,33	4,52	6,22	57,40	66,8	6,1	6,7	4,3	2,1	35,3	15,4	6,4	8,1	4,2	4,4	49,3	40,8
<i>CI4OH</i>	1,6	1,53	3,25	4,5	51,72	73,6	3,5	4,2	3,1	2,03	43,7	23,9	6,6	6,3	1,02	4,3	11,6	51,1
<i>CI6OH</i>	0,82	0,9	2,15	7,33	65,82	207,4	1,9	2,5	1,9	1,5	48,7	29,7	3,8	3,4	0,91	3,0	18,1	66,3
<i>CI8OH</i>	0,43	0,51	1,33	1,52	77,24	75,4	1,8	2,2	0,38	0,4	10,7	8,9	4,2	3,1	0,4	0,34	7,1	8,3
<i>BHT</i>	7,7	1,7	0,33	0,3	3,2	12,9	4,03	3,5	0,60	0,7	7,4	0,97	1,2	1,8	1,95	0,76	41,8	10,4
<i>CI8</i>	22,1	7,5	0,68	0,76	2,3	7,6	6,2	1,2	0,68	1,8	5,5	72,4	0,89	0,60	0,46	0,77	13,1	31,9
<i>LAU</i>	12,4	4,5	0,76	0,28	4,6	4,7	2,7	3,3	2,9	4,3	52,6	66,2	2,2	2,9	11,2	2,6	129,1	22,9
<i>TRI</i>	5,8	5,4	3,5	3,8	45,6	53,1	3,4	4,5	99,2	18,5	1454,2	207,4	2,1	2,5	4,2	2,1	49,9	21,2
<i>IRGA</i>	0,85	1,01	0,29	0,30	25,8	22,3	1,05	0,48	0,29	1,3	13,8	133,8	0,46	0,49	0,32	0,29	17,2	14,9

#### 4.1.1.2 Effet de l'agitation

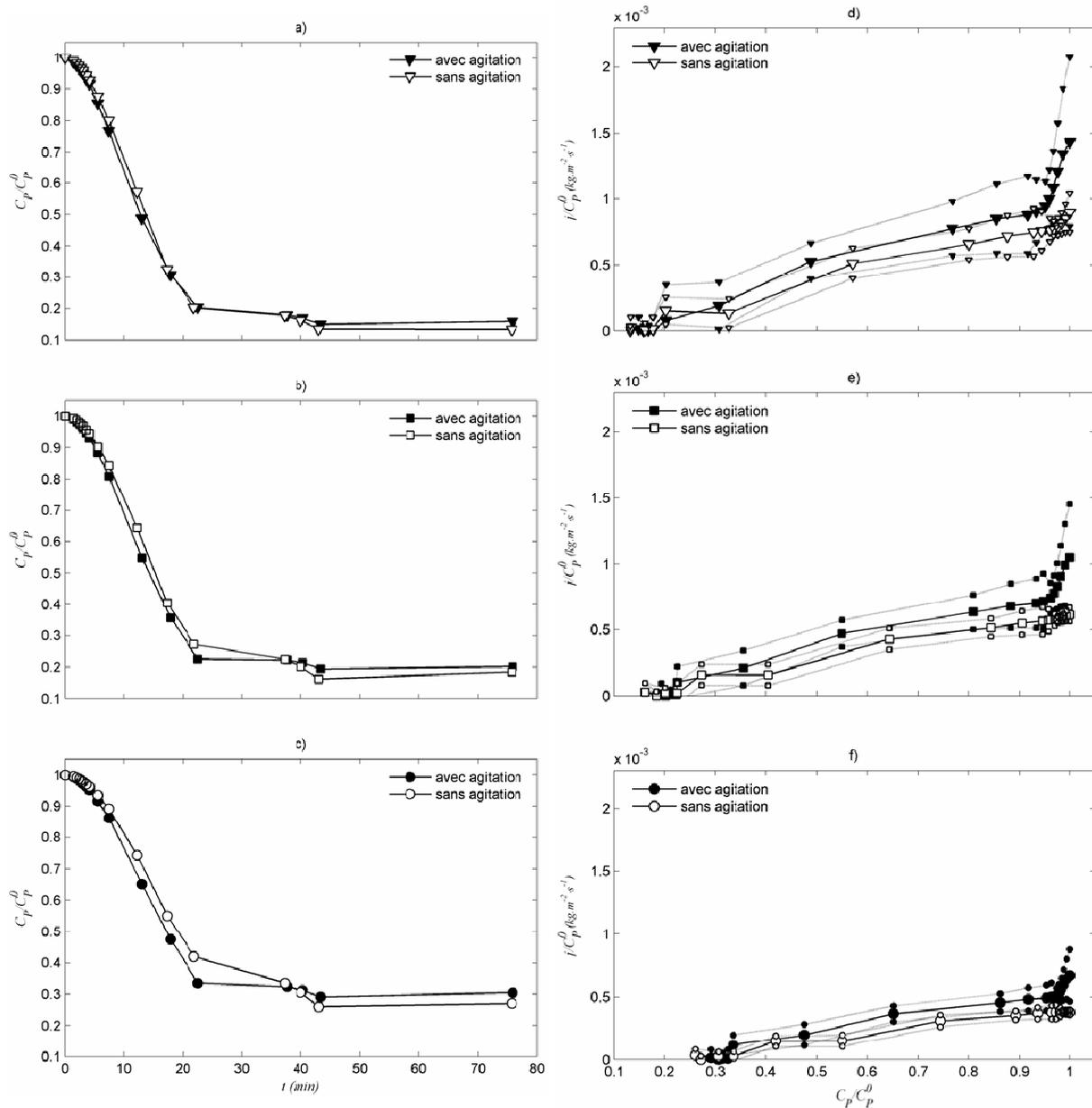
La présence d'une résistance externe aux transferts a été analysée en comparant les cinétiques obtenues avec et sans agitation du flacon. L'agitation est réalisée par rotation du flacon selon la Figure 27. En supposant que le déplacement des particules de plastiques est contrôlé par le déplacement vertical d'un volume d'air, nous avons évalué un nombre de Reynolds particulière qui varie entre 20 et 50. L'expérience a été effectuée pour les molécules d'alcane linéaires. La Figure 34 (a, b et c) présente les cinétiques de désorption des alcanes en présence et en absence de l'agitation. On remarque qu'il n'y a pas une différence significative entre les cinétiques effectuées dans un milieu non agité et celles dans un milieu agité. Pour mieux observer ces effets au début de la cinétique de désorption, nous avons calculé le flux de matière normalisé par rapport à la concentration initiale dans le polymère Figure 34 (d, e et f).

Du fait que les pièces de plastiques se sédimentent en absence d'agitation et afin que la quantité prélevée soit représentative du milieu de migration pour les cinétiques effectuées sans agitation, le flacon a été remué quelques instants juste avant chaque prélèvement. La Figure 34 compare le flux de matière à l'interface en fonction de la concentration résiduelle dans le polymère pour les deux conditions d'agitation. Le flux est calculé selon la relation suivante :

$$j(t) = -\rho_p \cdot l_p \cdot \frac{dc_p^{(x,t)}}{dt} \quad (79)$$

où  $\frac{dc_p^{(x,t)}}{dt}$  et l'intervalle de confiance correspondant sont calculés selon la méthode décrite par Vitrac et Hayert (2006).

On remarque que, pour toutes les molécules testées, l'agitation augmente le taux de désorption en particulier au début de la cinétique c'est-à-dire quand la concentration dans le polymère est encore élevée. L'effet de l'agitation se manifeste également par la faible courbure du flux en fonction de la concentration résiduelle. Il est important de souligner qu'en absence d'agitation, les pièces de plastique collent les unes aux autres. La surface réelle en contact avec le liquide est alors plus faible qu'avec agitation, ce qui réduit la migration et le flux de molécules.



**Figure 34.** a, b et c) Cinétiques de désorption ( $C_P/C_P^0 = f(t^{0,5})$ ) dans l'éthanol à 40°C du tétradécane, de l'hexadécane et de l'octadécane respectivement. d, e et f) Effet de l'agitation sur le flux de matière à l'interface correspondant. Les lignes continues présentent les données expérimentales et celles en pointillé l'intervalle de confiance correspondant à 80%.

En plus, on remarque que la forte décroissance du flux au début de la cinétique correspond à la diffusion des molécules du polymère qui sont proches de l'interface. La décroissance plus lente pour des temps plus longs est due à la diffusion des molécules de la masse du polymère qui sont loin de l'interface.

L'agitation du flacon qui crée un déplacement de la bulle d'air à l'intérieur n'a pas d'effet sur la densité du flux de matière à l'interface emballage-aliment. L'agitation a toutefois un effet

macroscopique qui vise i) à homogénéiser la concentration dans le liquide et ii) à uniformiser la surface de contact polymère-liquide en limitant les contacts entre les particules de plastique.

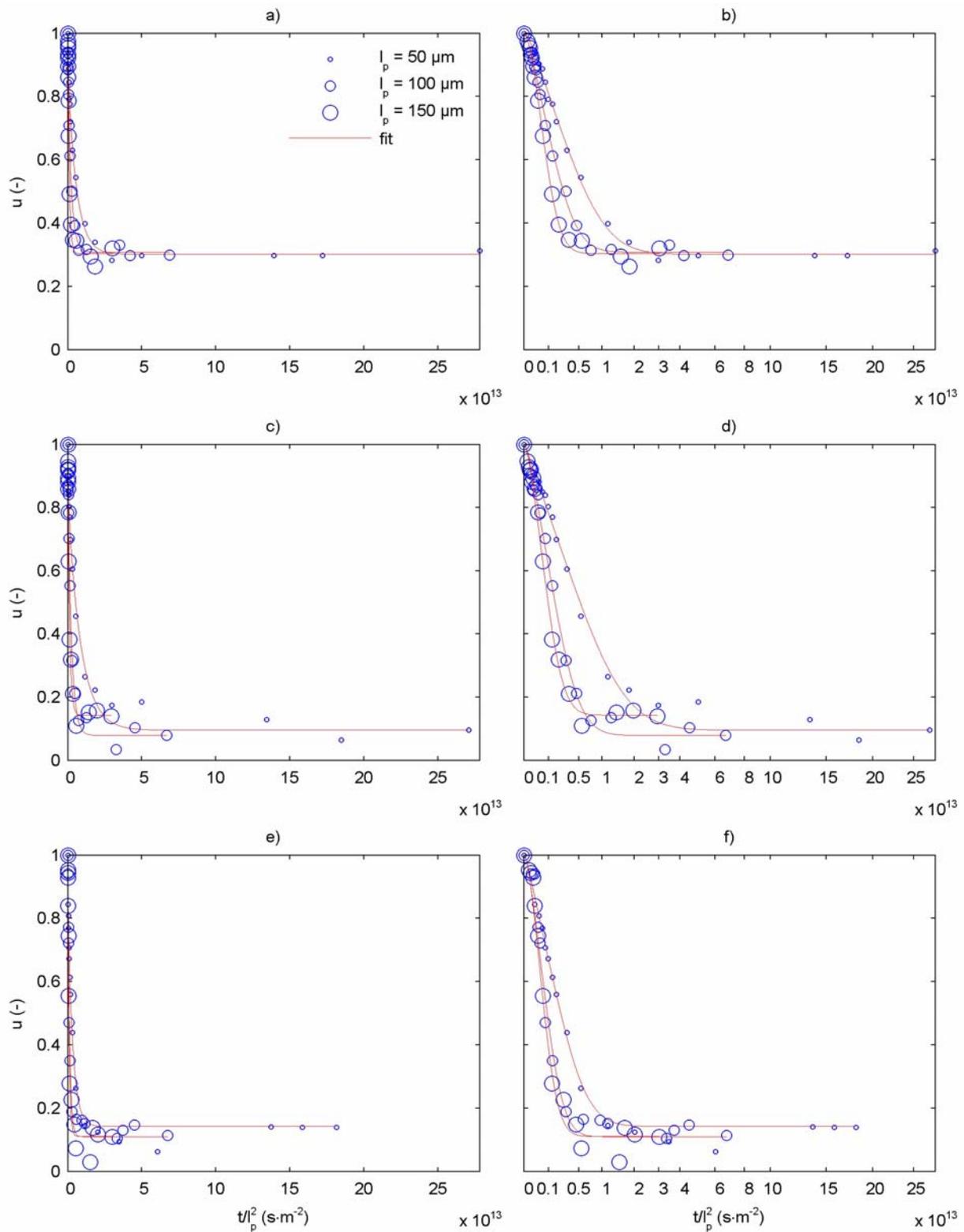
#### 4.1.1.3 Effet de l'épaisseur sur les cinétiques de désorption

D'après la définition du nombre de Biot (équation (2)) et en supposant que les propriétés de transport dans la masse de plastique et à l'interface ne sont pas modifiées, la contribution de la résistance interne (contrôlée par la diffusion) aux transferts décroît linéairement avec l'épaisseur. Ainsi, la contribution de la résistance externe  $R_H$  est maximale quand  $l_p \rightarrow 0$ . Afin d'augmenter la qualité de l'estimation de  $R_H$ , des cinétiques de désorption à différentes épaisseurs ont été réalisées. L'objectif était d'atteindre l'épaisseur la plus faible. A partir d'un calandrage important du ruban, une épaisseur de 50  $\mu\text{m}$  a pu être obtenue de manière reproductible. La Figure 35 montre l'effet de l'épaisseur sur les cinétiques de désorption en présentant la concentration résiduelle dans le polymère en fonction de  $t/l_p^2$  pour trois différentes molécules dont chacune présente une famille (alcanes, alcanols et autres) et ceci pour les trois épaisseurs étudiées (50, 100 et 150  $\mu\text{m}$ ).

Si les phénomènes de transport étaient contrôlés uniquement par la diffusion, le taux de désorption devrait être similaire pour un même rapport  $t/l_p^2$ . Les résultats expérimentaux montrent que les cinétiques de désorption correspondantes aux grandes épaisseurs (100 et 150  $\mu\text{m}$ ) sont proches pour les trois familles de molécules. Nous verrons un peu plus loin qu'il y a en fait une légère différence.

Par contre, les cinétiques de désorption obtenues pour les films fins ( $l_p = 50 \mu\text{m}$ ) sont significativement au dessus de celles pour les grandes épaisseurs. Cette différence montre la contribution d'une résistance supplémentaire aux transferts. L'effet de cette contribution est plus faible pour les matériaux plus épais.

Les concentrations à l'équilibre illustrent qualitativement, pour les mêmes cinétiques et dans des conditions similaires, l'affinité relative des différentes molécules pour chacune des phases. On peut ainsi remarquer que l'octadecanol et le BHT ont plus d'affinité pour l'éthanol que l'octadecane.



**Figure 35.** Effet de l'épaisseur  $l_p$  sur les cinétiques de désorption (avec agitation) pour 3 molécules différentes (a) et b) octadecane, c) et d) octadecanol, e) et f) BHT). L'épaisseur augmente avec la taille du symbole.  $u(-)$  représente la concentration adimensionnée des molécules étudiées dans le polymère.

Les concentrations mesurées à l'équilibre dans le polymère et dans le liquide nous permettent de calculer les coefficients de partage des molécules étudiées (voir 4.1.3.4).

#### **4.1.2. Analyse de sensibilité des propriétés de transport identifiées**

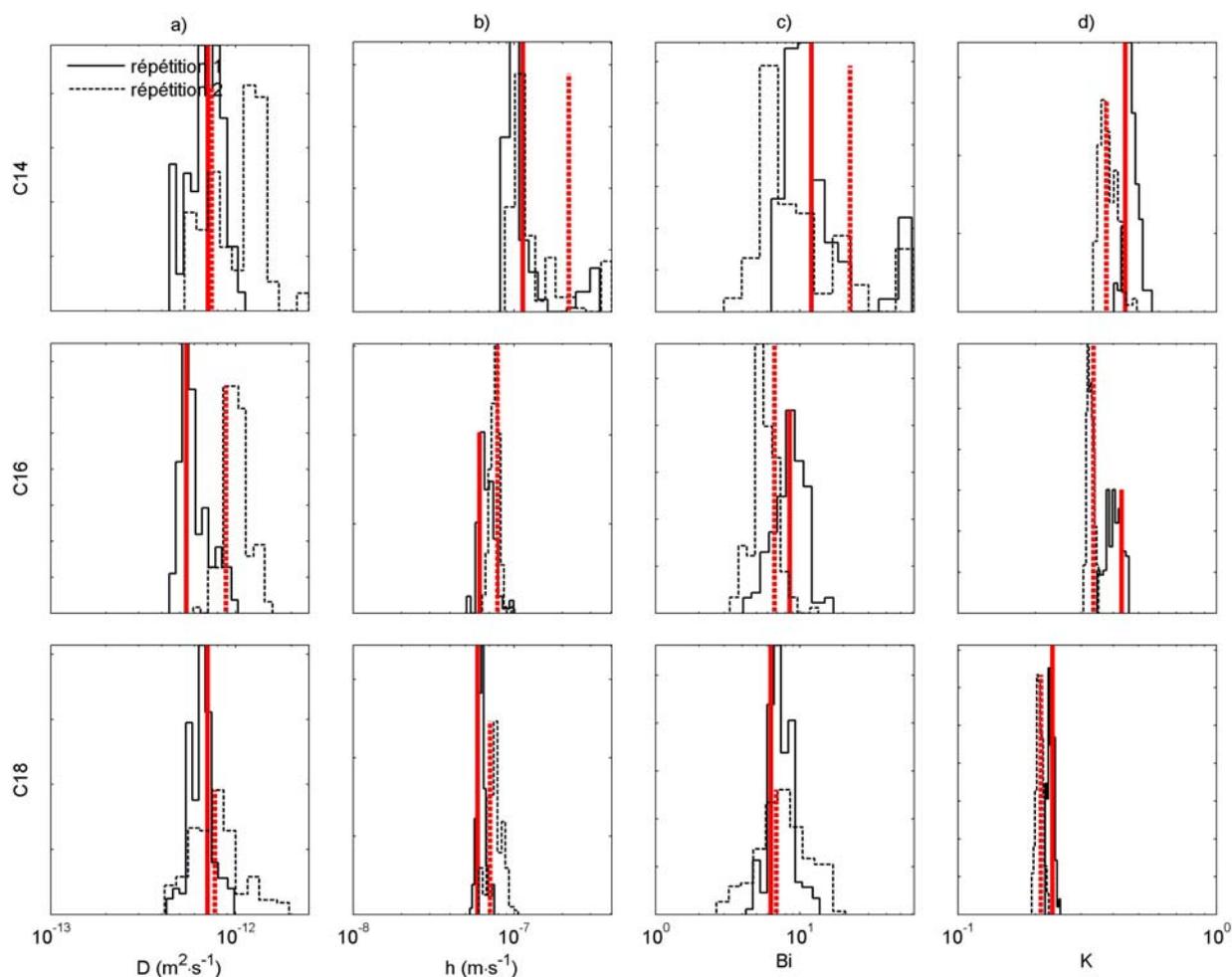
La capacité à identifier des propriétés de transport indépendantes est discutée ici sur la base d'une analyse de sensibilité effectuée par une méthode d'échantillonnage Monte Carlo sur les données initiales décrite dans la partie 3.2.7.3. Cette analyse de sensibilité a été appliquée à toutes les cinétiques de désorption et sur plus de 130 échantillonnages par cinétique. Elle évalue l'effet de l'erreur expérimentale reliée au protocole analytique utilisé (mesure de la concentration par CG-DIF). L'effet du prélèvement est analysé en comparant les résultats obtenus pour deux répétitions différentes (voir 4.1.1.1). L'effet de la différence entre les formulations est finalement testé en comparant les cinétiques obtenues pour l'octadécane étudié dans deux formulations différentes.

Pour l'ensemble des cinétiques échantillonnées, des coefficients de régression supérieurs à 0,97 ont été obtenus. La distribution des paramètres suite à l'échantillonnage fournit une estimation de l'erreur d'identification et permet de tester les corrélations éventuelles entre les paramètres identifiés.

Cette méthodologie est très puissante car elle ne nécessite aucune hypothèse sur la distribution des erreurs expérimentales et permet d'identifier des propriétés de transport indépendantes.

Nous avons réalisé cette étude pour toutes les molécules étudiées et toutes les épaisseurs, et présentons ici les résultats pour  $l_p = 150 \mu m$  et pour les trois alcanes.

Les distributions des propriétés gouvernant le transport ( $D$ ,  $h$  et  $K_{F/P}$ ) pour les trois alcanes (tétradécane, hexadécane et octadécane), identifiées à partir des cinétiques de désorption et de leur répétition représentées dans la Figure 31, sont présentées sur la Figure 36.



**Figure 36.** Distributions typiques des paramètres a)  $D$ , b)  $h$ , c)  $Bi$  et d)  $K_{F/p}$  identifiés après l'étude de sensibilité appliquée sur les données expérimentales pour 3 molécules d'alcane (C14, C16 et C18) pour une épaisseur de  $150 \mu\text{m}$  et pour deux répétitions. Les lignes verticales présentent les propriétés identifiées sans ajout du bruit de 5%.

L'ensemble des distributions montre que, quelles que soient la nature de la molécule ou l'épaisseur du film étudiées, les valeurs estimées après l'analyse de sensibilité sont centrées autour de la valeur identifiée sans ajout du bruit.

Pour  $l_p = 150 \mu\text{m}$  (Figure 36a), les coefficients de diffusion des trois alcanes ne sont pas significativement différents. L'effet du nombre d'atomes de carbone sur les coefficients de diffusion n'est pas significatif. Ceci est en partie dû à la sensibilité élevée de cette propriété aux erreurs expérimentales. Il en va de même pour les valeurs de  $h$  identifiées pour les trois alcanes, qui sont regroupées autour de  $10^{-7} \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  (Figure 36b).

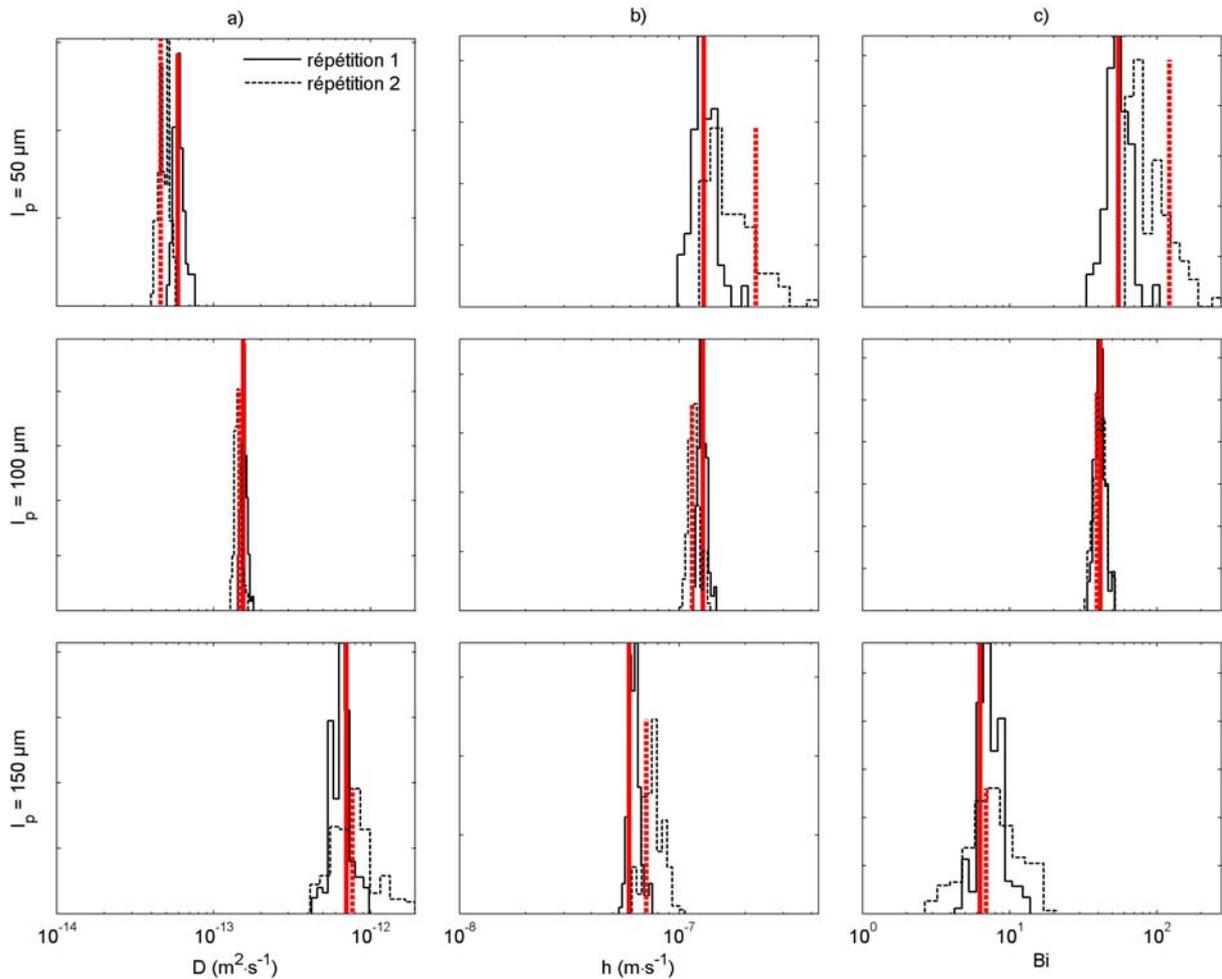
Les valeurs de  $Bi$  identifiées pour les trois alcanes pour une épaisseur de 150  $\mu\text{m}$  varient entre 3 et 40 (Figure 36c), ce qui montre la contribution de deux résistances interne et externe aux transferts conduisant à une modification du taux de désorption (résistance globale aux transferts).

L'effet de la masse moléculaire (nombre d'atomes de carbone) des trois alcanes est significativement plus important sur les valeurs de  $K_{F/P}$  identifiées (Figure 36d). L'incertitude sur  $K_{F/P}$  devient plus élevée quand sa valeur estimée augmente. Ceci est lié à la faible sensibilité du modèle de désorption appliqué pour des valeurs de  $K_{F/P}$  supérieures à 0,7. Cette diminution de sensibilité provient de la variation du facteur de dilution au cours de l'avancement de la cinétique et de l'augmentation du taux de désorption. Une présentation des valeurs de  $K_{F/P}$  calculées en fonction de la masse moléculaire de différentes molécules étudiées sera présentée dans la partie 4.1.3.4.

#### **4.1.3 Variations des propriétés de transport en fonction de $lp$**

D'après Vitrac et Hayert (2006), l'identification simultanée des propriétés de transport peut être améliorée en combinant les informations de différentes cinétiques obtenues pour différentes épaisseurs ou valeurs du nombre de Biot. Cela suppose que pour un même matériau, les propriétés de transport sont similaires quelle que soit l'épaisseur. Cette condition a été examinée pour la molécule d'octadécane pour trois épaisseurs différentes ( $lp = 50, 100$  et  $150 \mu\text{m}$ ) à partir des cinétiques de désorption présentées sur la Figure 35.

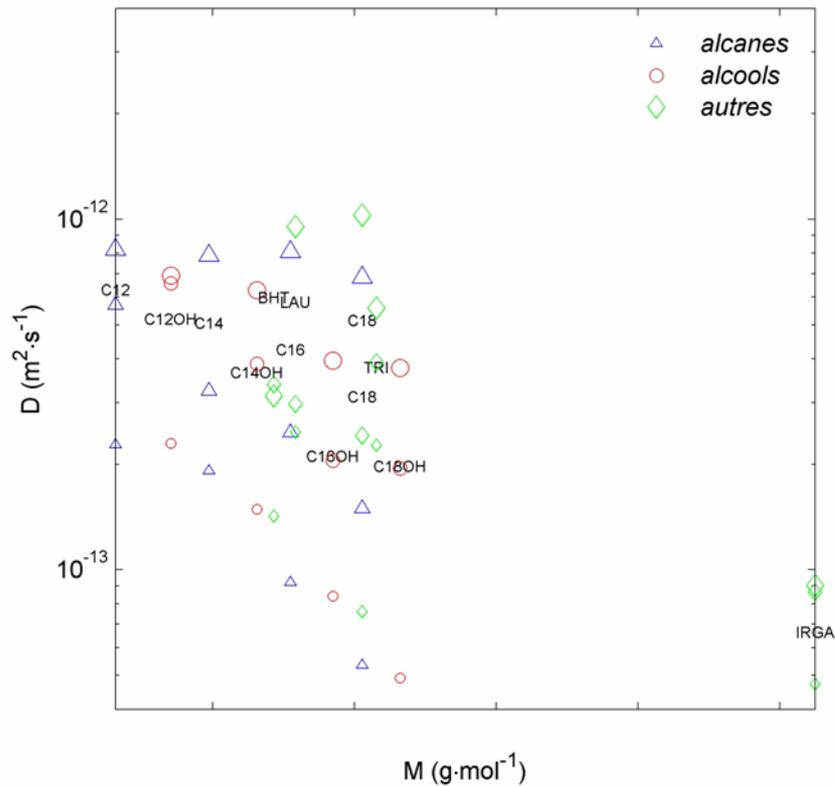
Sur la Figure 37, il apparaît que les coefficients de diffusion de l'octadécane diminuent d'une décade quand l'épaisseur du film de polymère passe de 150 à 50  $\mu\text{m}$ . Parallèlement, il y a une légère augmentation des  $h$  avec l'épaisseur, peut être significative mais inférieure à l'effet sur  $D$ . L'hypothèse d'une corrélation possible entre  $h$  et  $D$  va être discutée un peu plus loin.



**Figure 37.** Distributions typiques des propriétés a)  $D$ , b)  $h$  et c)  $Bi$  après l'analyse de sensibilité sur les cinétiques de désorption effectuées pour l'octadecane pour 3 épaisseurs différentes ( $l_p = 50, 100$  et  $150 \mu\text{m}$ ) répétées deux fois. Les lignes verticales prés entent les propriétés identifiées sans ajout du bruit de 5%.

L'épaisseur influence aussi les valeurs du nombre de Biot matière. Théoriquement, un  $Bi$  faible correspond à une épaisseur faible, ce qui n'est pas le cas dans nos résultats. Les  $Bi$  les plus faibles ont été obtenus pour l'épaisseur la plus élevée. Cependant, le coefficient de transfert de masse  $h$  est mieux identifié à partir des résultats obtenus pour des films de  $150 \mu\text{m}$  d'épaisseur. Les valeurs de  $h$  obtenues pour  $l_p = 50$  et  $100 \mu\text{m}$  sont légèrement plus élevées que celles obtenues pour  $l_p = 150 \mu\text{m}$ .

L'effet de l'épaisseur identifié sur la propriété de transport dans le polymère apparaît plus clairement en présentant l'évolution des coefficients de diffusion de toutes les molécules pour les trois épaisseurs étudiées en fonction de la masse moléculaire (Figure 38).



**Figure 38.** Variation des coefficients de diffusion pour différentes épaisseurs en fonction de la masse moléculaire. Les valeurs moyennes correspondantes à chaque épaisseur sont présentées par des symboles ouverts dont la taille augmente avec l'épaisseur des films de polyéthylène étudiés.

L'effet de l'épaisseur est d'autant plus important que la masse moléculaire du diffusant est plus élevée. D'autres éléments sont nécessaires pour comprendre ces résultats. Ceci sera discuté en détails dans la partie 4.1.4.1.

#### 4.1.4 Evolution des coefficients de diffusion $D$ ( $m^2 \cdot s^{-1}$ ) en fonction de $M$ ( $g \cdot mol^{-1}$ )

Pour moyenner les effets physiques intervenant pour les trois épaisseurs, nous considérons ici les valeurs moyennes de coefficients de diffusion quelle que soit l'épaisseur étudiée.

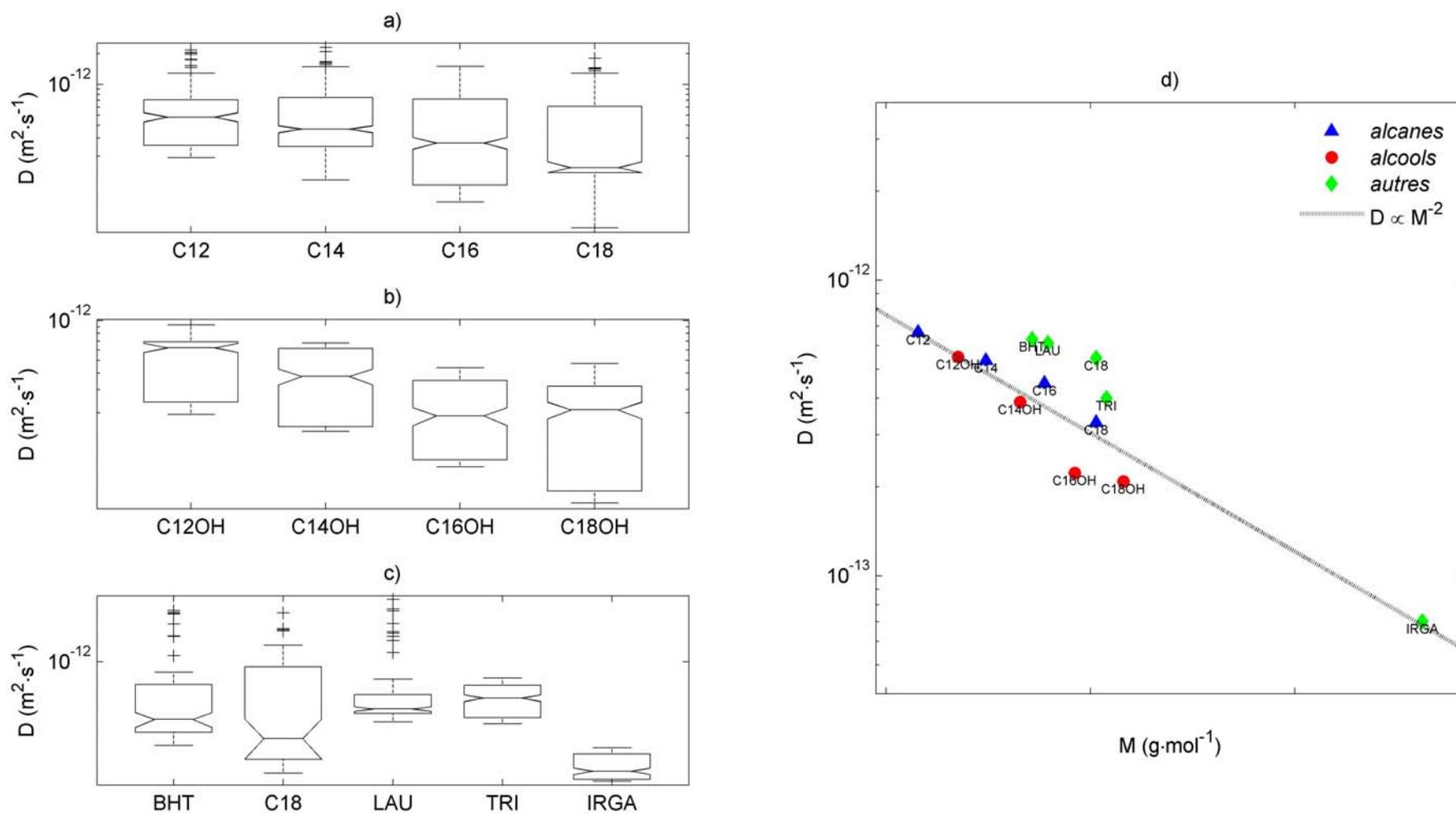
L'incertitude sur les coefficients de diffusion  $D$  est présentée sous forme des boîtes à moustaches (Figure 39a, b et c). La boîte est limitée par deux traits qui présentent les deux quartiles inférieur et supérieur et contient la valeur médiane de tous les coefficients de diffusion identifiés quelle que soit l'épaisseur. Les deux lignes verticales inférieure et

extérieure présentent les écarts interquartiles dont leur longueur est égale à 1,5 fois la distance entre les deux quartiles. Au delà de ces lignes on peut trouver les valeurs extrêmes. Les incertitudes sont évaluées en se basant sur l'étude de sensibilité effectuée par tirage Monte Carlo appliquée sur chacune des répétitions.

Les valeurs médianes des coefficients de diffusion des alcanes ne présentent pas une différence significative (Figure 39a). Les valeurs de D identifiées pour des alcanes linéaires ne sont pas significativement différentes des alcanols linéaires pour le même nombre d'atomes de carbone (Figure 39b). Ceci rejoint les résultats de Koszinowski (1986) qui a montré que tous les composés avec une fonction OH diffusent moins vite que leurs homologues d'alcanes, ou au maximum, qu'ils ont les mêmes valeurs de coefficients de diffusion.

A l'exception de la molécule de l'octadécane, les valeurs de D identifiées pour les molécules de la famille « autres » montrent des ordres de grandeurs similaires avec des intervalles de confiance restreints (Figure 39c).

La corrélation de valeurs moyennes de D avec la masse moléculaire sur une échelle log-log est présentée sur la Figure 39d. La droite de référence de pente (-2) correspondant à  $D \propto M^{-2}$  est également représentée. Dans un modèle  $D \propto M^{-\alpha}$ , la valeur de  $\alpha$  caractérise le mécanisme de transport moléculaire d'une molécule d'additif dans une polyoléfine (Vitrac et al., 2006) et d'un polymère en solution (Lodge, 1999). Le mécanisme lié à  $\alpha = 1$  correspond à un régime du type Rouse qui décrit le cas d'un mélange liquide des chaînes aliphatiques. La valeur de  $\alpha = 2$  correspond à un régime limite pour lequel la translation des diffusants est principalement contrôlée par le confinement au sein de la matrice polymère (*i.e.* seuls quelques réorientations de la molécule diffusante conduisent effectivement à la translation de cette dernière sur le long terme). Pour une série homologue donnée (n-alcanes ou n-alcanols), le confinement sera d'autant plus grand que la valeur de  $\alpha$  sera supérieure à 2 (Figure 39d). Des valeurs de  $\alpha > 2$  correspondent à des effets entropiques dus à des contraintes géométriques (confinement, friction et restriction).



**Figure 39.** Distributions des coefficients de diffusion des 3 familles de molécules étudiées (a)  $n$ -alcanes, b)  $n$ -alcanols et c) autres). d) Variation des coefficients de diffusion en fonction de la masse moléculaire. Les valeurs moyennes de toutes les cinétiques sont présentées par des symboles remplis.

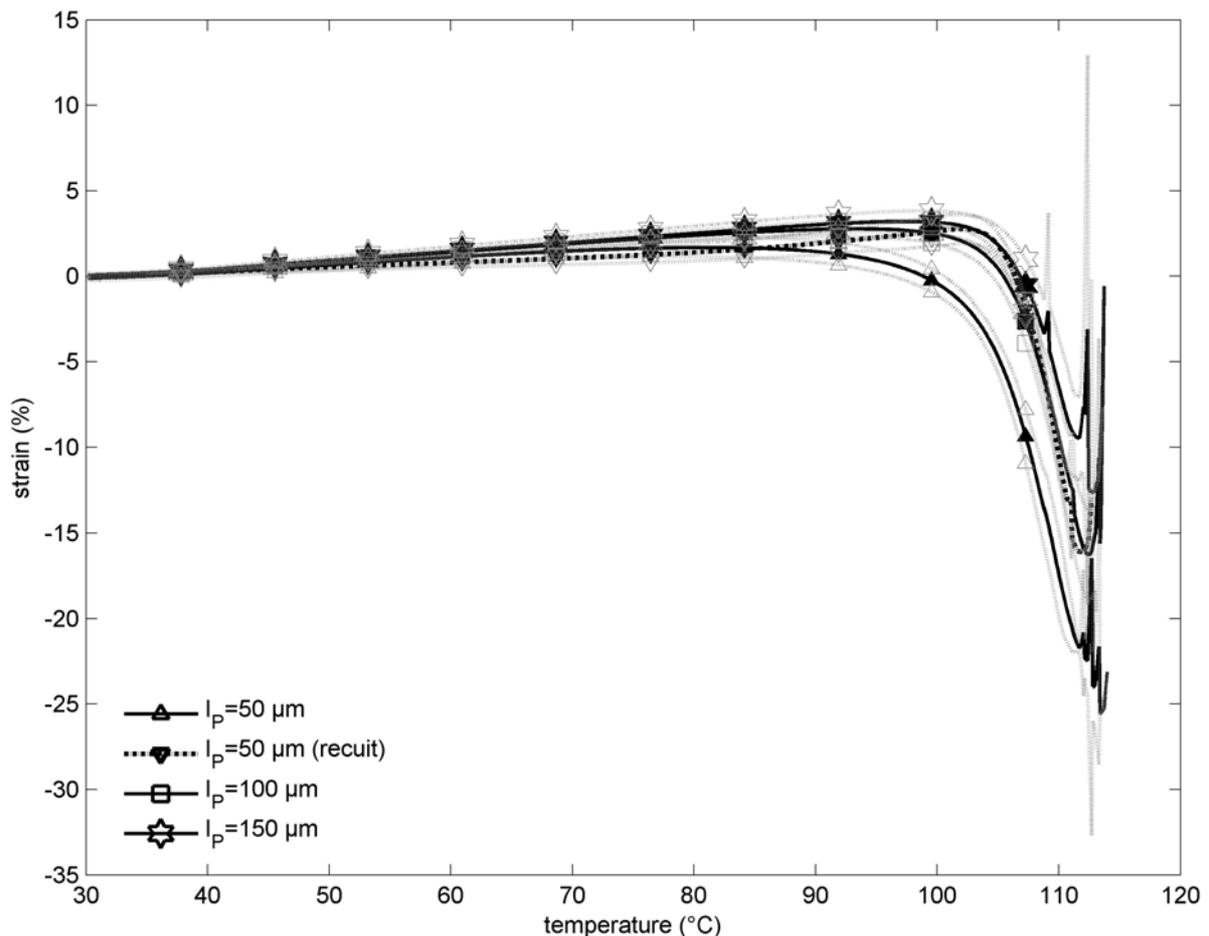
L'effet de la formulation peut être analysé en comparant les coefficients de diffusion obtenus pour l'octadécane. Cette molécule a été introduite dans deux formulations différentes (séries « n-alcanes » et « autres »). Les valeurs de  $D$  sont significativement différentes. Ceci peut être dû à une plastification du matériau dans le cas de la série « autres » de la formulation du polymère. Par ailleurs, le PEbd contenait au départ  $500 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  d'Irganox 1076, et nous avons ajouté encore  $500 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  du même antioxydant. Ceci apparaît dans le Tableau 3 présenté dans la partie 3.1.2.

#### 4.1.4.1 Explication de l'effet de l'épaisseur du film sur les coefficients de diffusion

Nous avons cherché à comprendre l'effet inattendu de l'épaisseur du film sur les coefficients de diffusion. D'une manière générale, comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique, la propriété de transport au sein du matériau (coefficient de diffusion) peut être réduite par l'augmentation du taux de cristallinité dans le polymère. Nous avons mesuré le taux de cristallinité des films de toutes les épaisseurs, et n'avons pas décelé de différence significative : le taux de cristallinité identifié varie de 19 à 21 % avec un intervalle de confiance de 95%.

La Figure 38, présentant l'évolution des valeurs moyennes des coefficients de diffusion identifiés pour les différentes épaisseurs étudiées en fonction de la masse moléculaire montre un effet non seulement sur les valeurs de  $D$  mais également sur les mécanismes moléculaires de diffusion. De manière surprenante, les résultats ont montré, à part la diminution significative de  $D$  (jusqu'à une décade), une augmentation sensible de la valeur de  $\alpha$  apparente. Ceci peut être expliqué par des fortes interactions entre les molécules et les chaînes de polymère dans le cas des films fins surtout dans le cas des molécules ayant des chaînes linéaires (n-alcanes, n-alcanols et laurophénone).

L'identification d'une orientation possible a été analysée en effectuant une analyse thermomécanique pour toutes les épaisseurs. La méthode consiste à mesurer le retrait longitudinal de l'échantillon à différentes températures dans le sens du calandrage (voir 3.2.2.2). La Figure 40 présente le retrait en fonction de la température pour différentes épaisseurs ( $lp = 50, 100, 150 \mu\text{m}$ ). Afin de pouvoir comparer les résultats avec un échantillon ne présentant pas d'orientation, la même mesure a été appliquée à un matériau ayant subi un recuit préalable à  $120^\circ\text{C}$  et refroidi en l'absence de contraintes mécaniques.



**Figure 40.** Variation du retrait en fonction de la température pour les 3 épaisseurs ( $l_p = 50$ ,  $100$  et  $150 \mu\text{m}$ ). En pointillé est présenté le résultat obtenu pour le film ( $l_p = 50 \mu\text{m}$ ) ayant subi un recuit à  $120^\circ\text{C}$  pendant 12 heures.

Pour les températures les plus basses ( $<100^\circ\text{C}$ ), l'évolution du retrait caractérise la dilatation thermique du matériau. Après  $100^\circ\text{C}$ , le changement de comportement provient d'un processus de recristallisation qui précède la fusion. Les mêmes propriétés ont été identifiées pour tous les matériaux. Par contre, une différence remarquable au cours de la recristallisation a été notée : la température de recristallisation des films les plus fins est plus faible de celle des plus épais. Cependant, les résultats obtenus dans le cas du matériau recuit ont montré que sa température de recristallisation est la même que pour les films épais. Ceci nous a montré que la différence significative entre les films fins ( $50 \mu\text{m}$ ) et épais proviendrait d'un effet d'orientation des films de polymère au cours de la mise en forme (calandrage et étirement des films pour avoir les épaisseurs souhaitées).

#### 4.1.5 Evolution des coefficients de transfert de masse $h$ ( $m \cdot s^{-1}$ ) en fonction de $M$ ( $g \cdot mol^{-1}$ )

L'incertitude sur les coefficients de transfert de masse à l'interface  $h$  est analysée, comme pour les valeurs des coefficients de diffusion, sous forme des boîtes à moustaches. Les résultats sont présentés dans la Figure 41. Les valeurs de  $h$  des alcanes montrent un écart entre C12 et C18, bien que la différence entre alcane voisin ne soit pas significative (Figure 41a).

	<i>C12</i>	<i>C14</i>	<i>C16</i>	<i>C18</i>
$h$ ( $m \cdot s^{-1}$ ) $\times 10^7$	3,1	1,8	1,7	1,2

De la même manière, cet écart est identifié pour la série d'alcanols. La différence entre les molécules correspondantes d'alcanols est plus nette (Figure 41b).

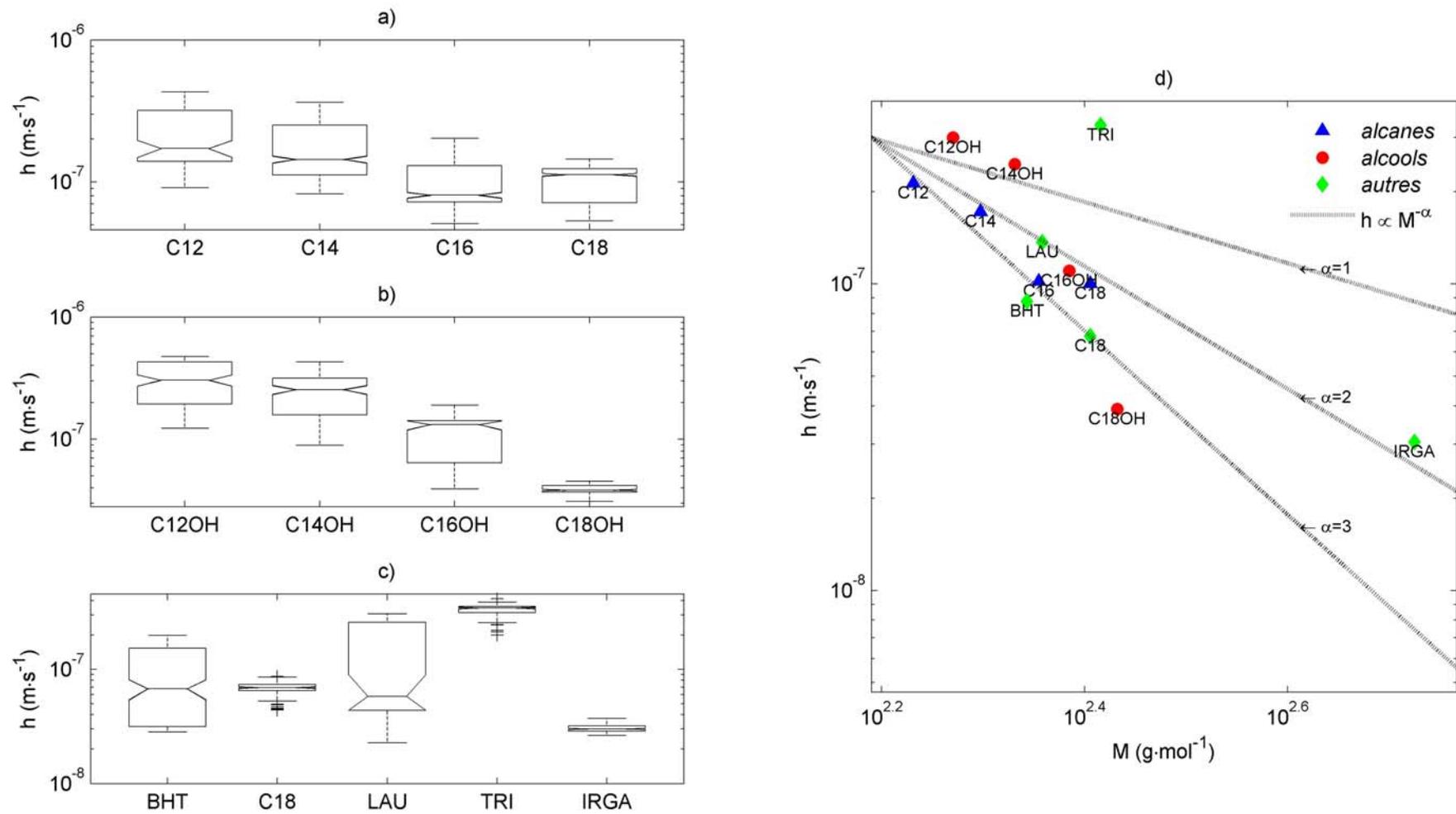
	<i>C12OH</i>	<i>C14OH</i>	<i>C16OH</i>	<i>C18OH</i>
$h$ ( $m \cdot s^{-1}$ ) $\times 10^7$	4,3	3,03	2,8	0,73

Dans le cas de la troisième série de molécules étudiées, les valeurs varient entre  $2 \cdot 10^{-8}$  et  $2 \cdot 10^{-7} m \cdot s^{-1}$  (Figure 41c). Des valeurs publiées par Gandek et al. (1989b) sont également présentées dans le tableau suivant.

	<i>BHT</i>	<i>C18</i>	<i>LAU</i>	<i>TRI</i>	<i>IRGA</i>	<i>BHT</i> <i>Gandek et al.</i>	<i>IRGA</i> <i>Gandek et al.</i>
$h$ ( $m \cdot s^{-1}$ ) $\times 10^7$	0,77	0,86	3,7	21,9	0,46	57	6

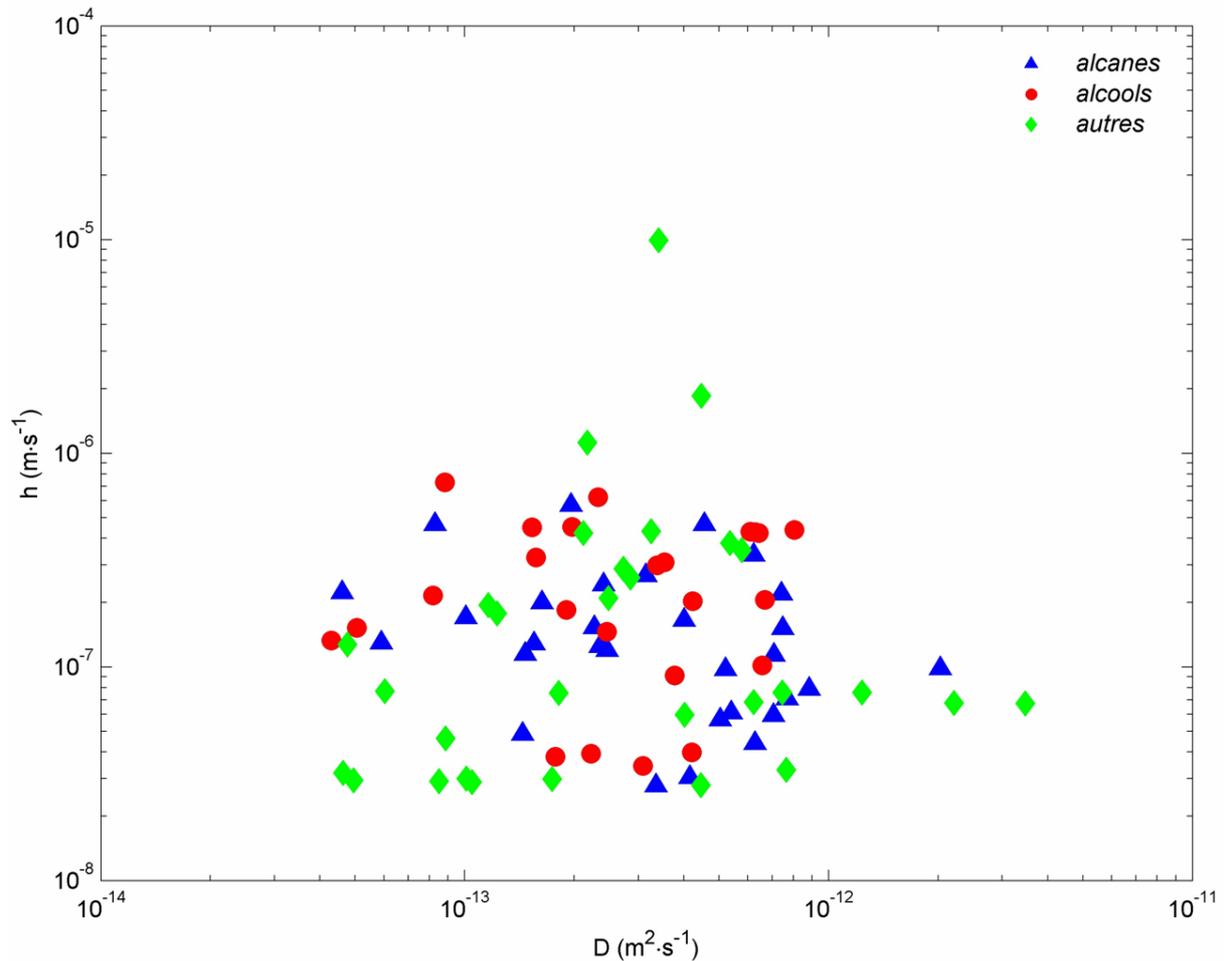
Ces valeurs de  $h$  identifiées pour le BHT et l'Irganox 1076 sont beaucoup plus faibles que celles publiées par Gandek et al. (1989b) lors d'une cinétique de désorption de ces deux antioxydants dans l'eau dans une cellule agitée suivie d'une réaction de dégradation. En effet, les deux résultats ne peuvent pas être comparés parce que  $h$  dépend du montage expérimental utilisé pour réaliser les cinétiques de désorption, et de la nature du polymère et du liquide. Le montage de Gandek et al. (1989) est différent du notre et la vitesse d'agitation qu'ils appliquaient est plus importante (60 rpm) par rapport à la notre (40 rpm). En plus, ils ont suivi une réaction de dégradation des deux antioxydants (BHT et Irganox 1076) dans l'eau. Dans notre cas, nous avons vérifié que ces deux antioxydants sont stables dans l'éthanol à 40°C.

Comme dans le cas des coefficients de diffusion, la variation des valeurs moyennes de  $h$  en fonction de la masse moléculaire est présentée sur une échelle log-log selon le modèle  $h \propto M^{-\alpha}$ . Trois corrélations, correspondantes à 3 valeurs de  $\alpha$  ( $\alpha = 1, 2$  et  $3$ ), ont été tracées. Sachant que  $h$  est homogène à un coefficient de diffusion dans un liquide divisé par l'épaisseur de la couche limite (voir 1.1.1), une valeur de  $\alpha$  qui varie entre 0,5 (loi de Stokes-Einstein) et 1 (régime de Rouse) était attendue. Les résultats expérimentaux (Figure 41d) ont montré une valeur probable de  $\alpha$  supérieure ou égale à 2, c'est-à-dire proche de celle identifiée pour D.



**Figure 41.** Distributions des coefficients de transfert de masse des a) alcanes, b) alcanols et c) autres correspondantes à des valeurs  $Bi \leq 50$ . d) Variation de la moyenne des coefficients de transfert de masse en fonction de la masse moléculaire.

Dans l'étude théorique détaillée dans Vitrac et Hayert (2006), des situations ont montré que l'identification simultanée de  $D$  et  $h$  peut conduire à des valeurs corrélées. En portant les valeurs de  $h$  calculées pour toutes les épaisseurs et toutes les répétitions en fonction de valeurs correspondantes de  $D$ , aucune corrélation n'a été identifiée (Figure 42).



**Figure 42.** Coefficients de transfert de masse à l'interface en fonction des coefficients de diffusion obtenus pour toutes les molécules étudiées.

On peut penser qu'il existe une résistance interfaciale aux transferts contrôlée par le confinement des diffusants en phase condensée correspondante à une zone intermédiaire où les chaînes de polymère peuvent être pénétrées ou gonflées par l'éthanol. Nous avons tenté de détecter une sorption d'éthanol dans nos échantillons de PEbd pour les trois épaisseurs. La quantité d'éthanol sorbée n'a pas été détectable. Cependant, on ne peut imaginer qu'une adsorption d'éthanol à la surface de polymère.

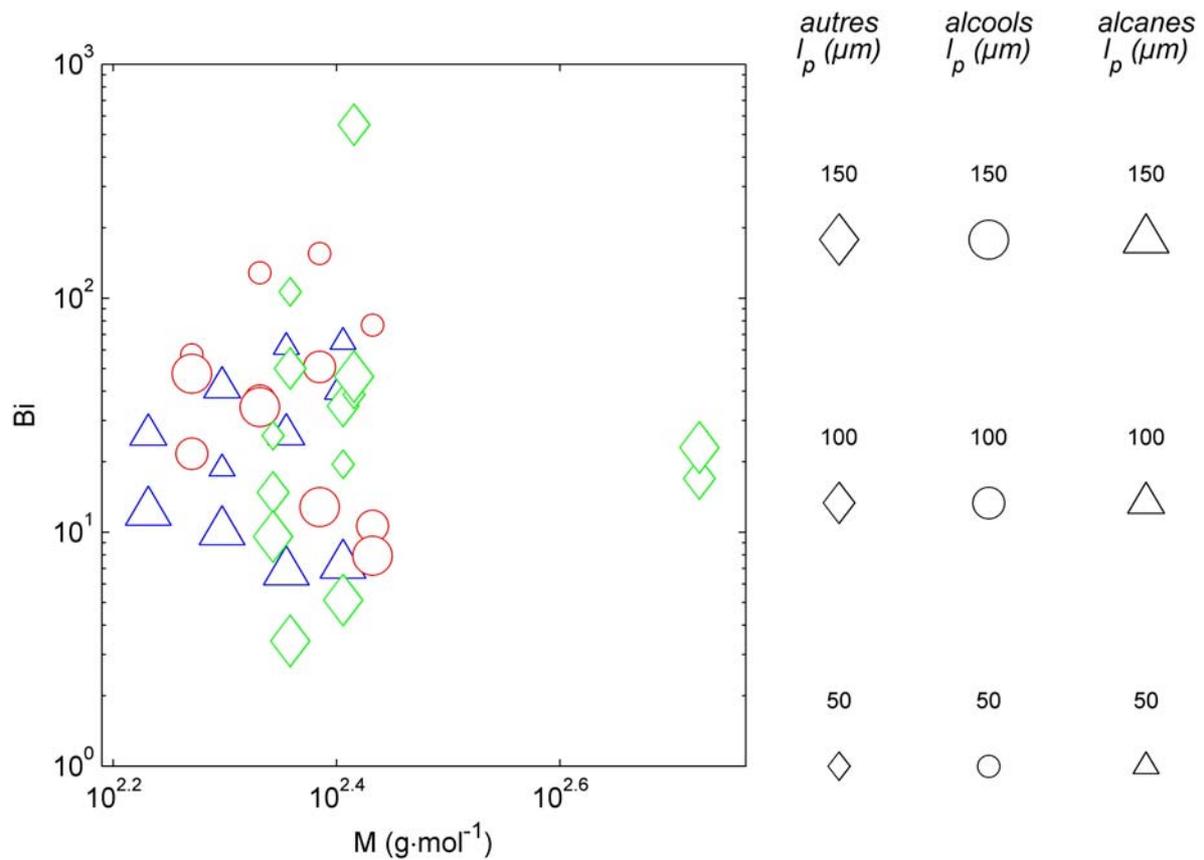
Ce comportement peut être expliqué par des interactions du diffusant avec le polymère à l'interface. Ceci signifie que la propriété qu'on cherche à identifier est plutôt à l'interface

mais du côté du polymère. Ce qui traduit cette similarité des valeurs de  $\alpha$  identifiées pour  $D$  et  $h$ . C'est l'hypothèse la plus probable. On peut imaginer, dans ce cas, un gradient de coefficients de diffusion dans le polymère au voisinage de l'interface dû à une différence dans la morphologie des films de polymère suivant l'épaisseur entre le cœur et la surface. Cette gradation de propriétés au sein des films de matériaux nécessite une révision à la fois des équations de transport utilisées dans le modèle numérique décrivant les phénomènes de transport et la capacité de ces modèles, qui supposent un matériau homogène, à extrapoler le risque de contamination des aliments emballés pour une géométrie différente de celle utilisée pour mesurer des coefficients de diffusion. Il faut souligner que les données expérimentales dont on dispose ne permettent pas de valider cette possibilité.

#### **4.1.6 Evolution du nombre de Biot matière**

Dans la description du modèle (voir 1.1.1),  $h$  a été supposé comme étant la capacité de la molécule à quitter l'interface du côté du liquide suite à l'agitation thermique (comme dans le cas de la diffusion) et/ou suite à une force d'entraînement externe due à un effet d'agitation. Dans le cas de l'approximation d'une couche limite,  $h$  est défini comme étant le rapport entre le coefficient de diffusion dans le liquide et l'épaisseur de la couche limite. Celle-ci est supposée être contrôlée par les conditions hydrodynamiques et/ou la composition locale de l'interface du côté liquide.

Comme il a été décrit dans l'étude bibliographique, les phénomènes de transfert de masse dépendent d'une résistance interne correspondante à la diffusion au sein du matériau, et d'une résistance externe provenant du mécanisme de diffusion et de convection de la surface du polymère vers le liquide. Le rapport de ces deux résistances diffusive et convective (nombre de Biot  $Bi$ ) décrit l'effet des propriétés interfaciales de transport sur le taux de désorption global. Il a été généralement admis que la diffusion dans le polymère domine pour des valeurs de  $Bi > 100$ . La Figure 43 récapitule la variation des valeurs de  $Bi$  estimées pour toutes les molécules ainsi que toutes les géométries étudiées. L'absence d'une corrélation entre  $Bi$  et la masse moléculaire justifie la similarité des mécanismes de transport au sein du matériau et à l'interface.



**Figure 43.** Variation des valeurs moyennes de  $Bi$  en fonction de la masse moléculaire pour les 3 séries de molécules étudiées. La taille du symbole reflète l'effet de l'épaisseur.

S'il y a une corrélation qui apparaît sur la Figure 43, c'est l'augmentation de  $Bi$  quand l'épaisseur du film de polymère diminue. Du fait que ce phénomène est observé pour toutes les molécules et toutes les formulations (y compris la géométrie), il semble être relié uniquement à la structure du polymère.

#### 4.1.7 Evolution des coefficients de partage $K_{F/P}$

Les coefficients de partage peuvent être calculés :

- à partir des concentrations mesurées dans le liquide et dans le polymère à l'équilibre suivant l'équation :

$$K_{F/P} = \frac{C_F^i|_{\text{éq}}}{C_P^i|_{\text{éq}}} \quad (80)$$

- à partir des cinétiques selon le modèle de transport décrit dans la partie 3.2.7 qui nous a permis d'identifier les deux propriétés de transport ( $D$  et  $h$ ).

Il faut souligner que l'incertitude sur  $K_{EtOH/PEbd}$  identifié par le modèle devient plus élevée pour des valeurs élevées de coefficients de partage ( $>0,7$ ). Dans ce cas, il devient plus difficile d'identifier l'effet de  $K_{EtOH/PEbd}$  sur les cinétiques de désorption et sur le bilan de matière. Pour cela, les valeurs de  $K_{EtOH/PEbd}$  déterminées à partir des concentrations à l'équilibre dans le liquide et dans le polymère sont donc préférées.

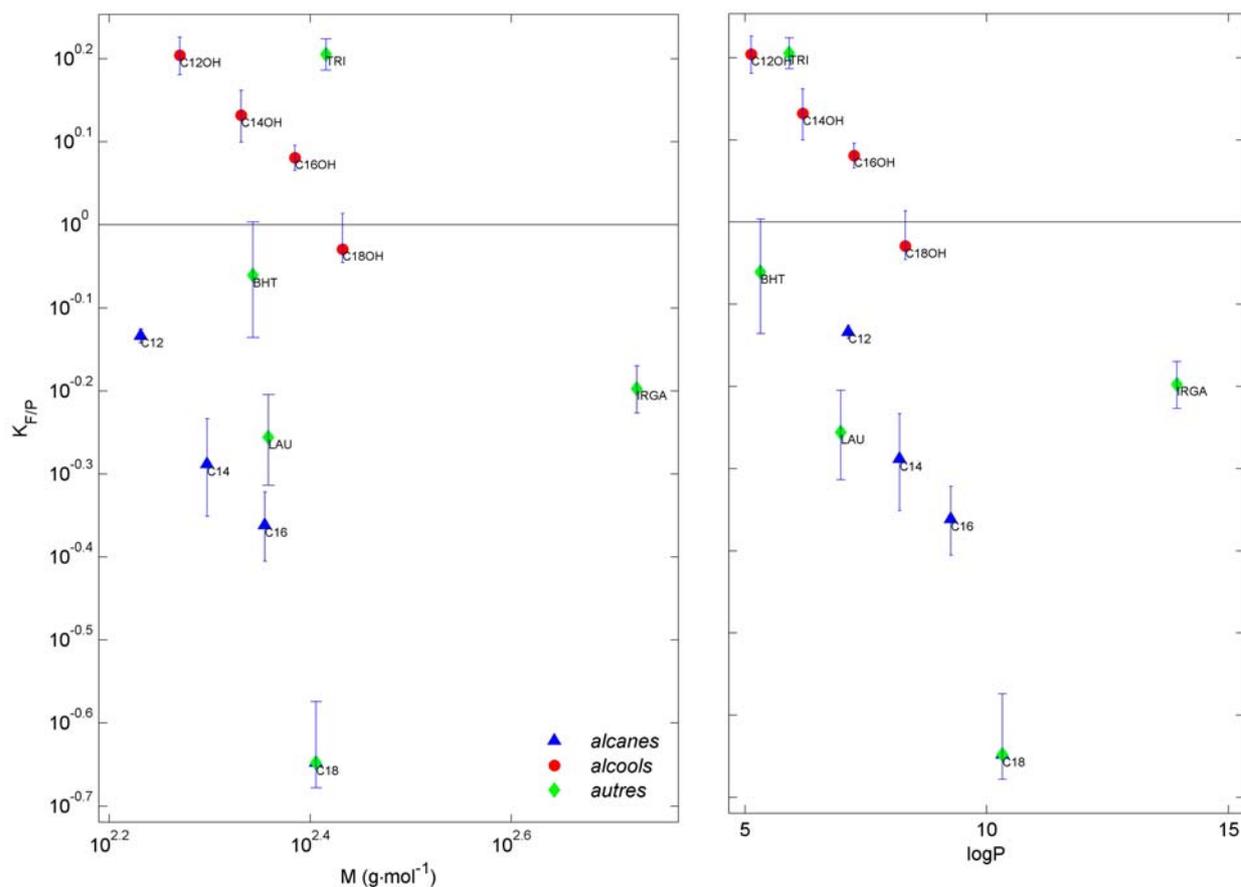
#### 4.1.7.1 Coefficients de partage entre l'éthanol et le PEbd des trois séries de diffusants

Les coefficients de partage mesurés à 40°C de toutes les molécules sont représentés dans le Tableau 11.

**Tableau 11.** Coefficients de partage mesurés à 40°C entre l'éthanol et le PEbd pour toutes les molécules étudiées et pour deux répétitions ( $r_1$  et  $r_2$ ).

	$K_{EtOH/PEbd}$	
	$r_1$	$r_2$
<i>C12</i>	0,72	0,76
<i>C14</i>	0,59	0,51
<i>C16</i>	0,35	0,42
<i>C18</i>	0,26	0,24
<i>C12OH</i>	1,6	1,6
<i>C14OH</i>	1,3	1,4
<i>C16OH</i>	1,2	1,2
<i>C18OH</i>	0,88	0,90
<i>BHT</i>	0,79	0,84
<i>C18</i>	0,3	0,27
<i>LAU</i>	0,56	0,51
<i>TRI</i>	1,6	1,6
<i>IRGA</i>	0,65	0,58

La Figure 44 représente les coefficients de partage des trois séries de diffusants étudiés dans cette partie en fonction de deux paramètres : la masse moléculaire et le coefficient de partage octanol-eau  $\log P$ .



**Figure 44.** Corrélation entre les valeurs moyennes de coefficients de partage mesurés à 40°C entre l'éthanol et le PEbd (deux répétitions) avec la masse moléculaire  $M$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) et le coefficient de partage octanol-eau  $\log P$ .

La similarité entre les deux présentations provient du fait que les molécules étudiées contiennent des séries homologues. Dans ce cas, une corrélation peut être identifiée entre ces deux paramètres ( $M$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) et  $\log P$ ).

De plus, comme les coefficients de partage sont exprimés à partir des concentrations massiques, l'affinité des molécules est plus importante pour l'éthanol quand la valeur de  $K_{EiOH/PEbd}$  est supérieure au rapport de masses volumiques de deux phases en contact  $\frac{\rho_P}{\rho_F} \approx 1,15$ .

A l'exception du triphénylène TRI et les molécules d'alcanols contenant moins de 18 atomes de carbone, toutes les molécules étudiées ici présentent une affinité importante pour le PEbd. C'est l'octadecane qui présente l'affinité chimique la plus élevée pour le PEbd ( $K_{EiOH/PEbd} = 0,2$ ). Il est clair que les valeurs de  $K_{F/P}$  présentées sur une échelle log ne sont

pas corrélées aux coefficients de partage octanol-eau  $\log P$ . D'après la Figure 44, il est possible pour des molécules de forme et de taille différentes et ayant la même valeur de  $\log P$  d'avoir plusieurs valeurs de  $K_{F/P}$ , c'est le cas par exemple du laurophénone, du dodécane et de l'hexadécanol. Il est ainsi déconseillé d'utiliser  $\log P$  au lieu de  $K_{F/P}$  pour évaluer la conformité des matériaux d'emballage ou prédire le risque de contamination des aliments emballés comme cela est suggéré par Tehrany et Desobry (2004).

#### 4.1.7.2 Coefficients de partage des n-alcane entre {PEbd ou PEVA} et {éthanol ou méthanol}

Afin d'étudier l'effet de la nature du polymère et du liquide sur les coefficients de partage, nous avons suivi des cinétiques de désorption jusqu'à l'équilibre entre {PEbd ou PEVA} et {éthanol ou méthanol}. Les coefficients de partage macroscopiques d'une série de n-alcane à n atomes (n = 12, 14, 16, 18, 22 et 24) (Tableau 12), discutés ici, sont calculés à partir des rapports de concentration massiques des diffusants mesurées à l'équilibre.

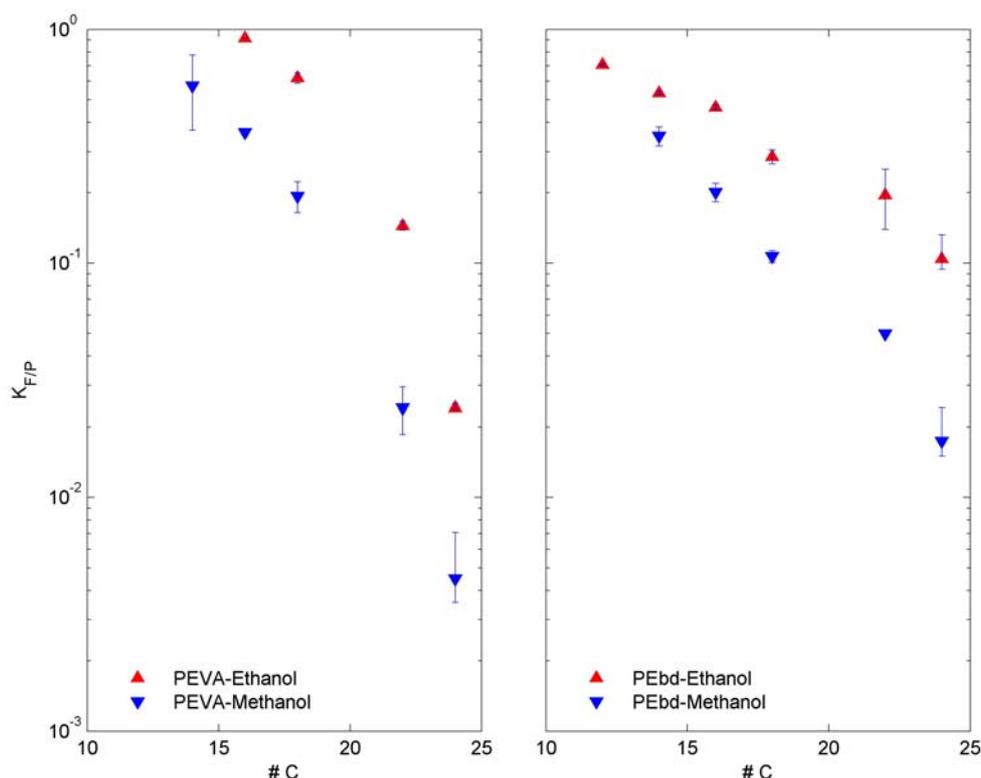
**Tableau 12.** Coefficients de partage mesurés à 40°C entre {PEbd ou PEVA} et {éthanol ou méthanol} pour une série de n-alcane et pour deux répétitions ( $r_1$  et  $r_2$ ).

	$K_{\text{éthanol}/\text{PEbd}}$		$K_{\text{méthanol}/\text{PEbd}}$		$K_{\text{éthanol}/\text{PEVA}}$		$K_{\text{méthanol}/\text{PEVA}}$	
	$r_1$	$r_2$	$r_1$	$r_2$	$r_1$	$r_2$	$r_1$	$r_2$
C12	0,70	0,71	nm	nm	nm	nm	nm	nm
C14	0,54	0,53	0,34	0,36	1,6	1,5	0,5	0,65
C16	0,46	0,47	0,19	0,21	0,91	0,92	0,37	0,36
C18	0,28	0,29	0,10	0,11	0,63	0,61	0,20	0,18
C22	0,21	0,18	0,05	0,05	0,15	0,14	0,03	0,02
C24	0,11	0,09	0,02	0,015	0,024	0,023	0,005	0,004
C28	0,03	0,02	0,016	0,015	0,008	0,008	0,006	0,004

nm: Valeurs non mesurées.

Les résultats sont présentés sur la Figure 45. Les coefficients de partage diminuent quand le nombre d'atomes de carbone des alcane augmente aussi bien pour le PEVA que pour le PEbd. Avec chaque polymère, les molécules d'alcane ont plus d'affinité pour l'éthanol (moins polaire) que pour le méthanol (plus polaire).

En outre, avec le PEbd, l'écart entre les valeurs dans le méthanol et dans l'éthanol est plus faible quand le nombre d'atomes de carbone est plus petit (à moins de 10 atomes de carbone).

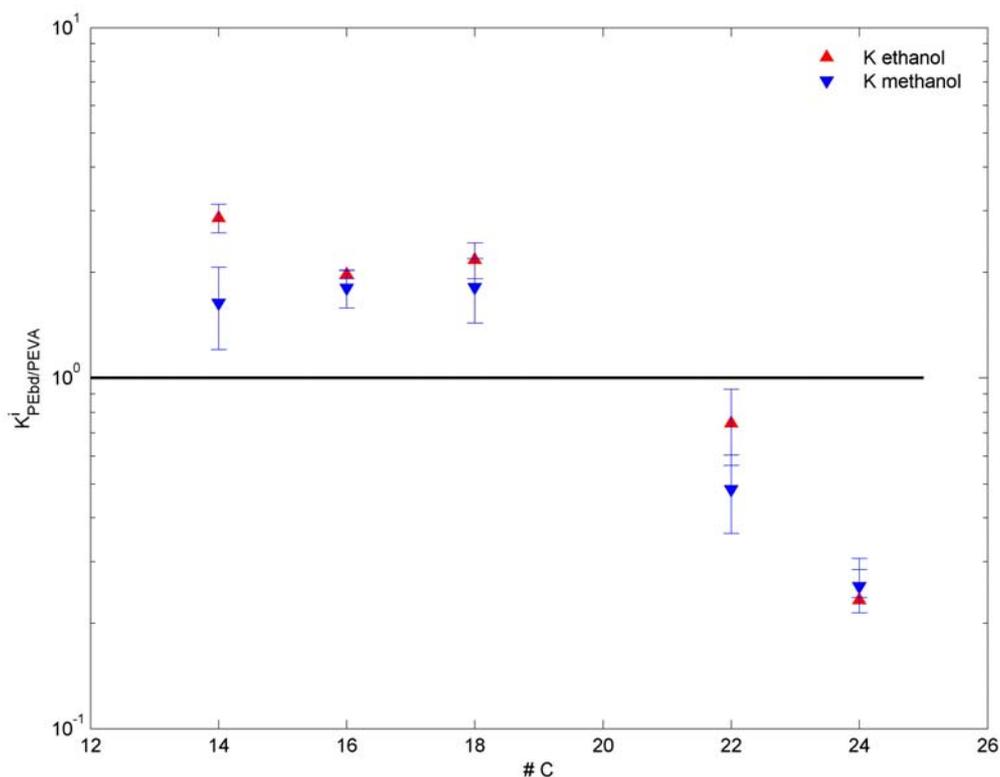


**Figure 45.** Variation des valeurs moyennes de coefficients de partage (définis par les rapports de concentration massiques à l'équilibre dans les deux phases) en fonction du nombre d'atomes de carbone pour différents couples de polymère et solvant {PEbd, PEVA} × {éthanol, méthanol}.

Comme il y a peu de différence entre les valeurs de  $K_{F/P}$  mesurées pour les deux polymères (Tableau 12), nous avons calculé les coefficients de partage entre PEbd et PEVA suivant la relation suivante :

$$K_{PEbd/PEVA}^i = \frac{K_{liquide/PEVA}^i}{K_{liquide/PEbd}^i} \quad \text{avec liquide = éthanol, méthanol}$$

Les coefficients de partage interpolymère (PEbd et PEVA) sont présentés sur la Figure 46. Il y a une légère différence entre les coefficients de partage obtenus à partir des  $\left\{K_{méthanol/P}^i\right\}_{P=PEbd, PEVA}$  et ceux obtenus à partir des  $\left\{K_{éthanol/P}^i\right\}_{P=PEbd, PEVA}$ . Cela provient peut être d'une erreur liée à la méthode d'analyse et aux conditions expérimentales.



**Figure 46.** Coefficients de partage  $K^i_{PEbd/PEVA}$  des *n*-alcane calculés à partir des coefficients de partage présentés sur la Figure 45.

Comme les coefficients de partage ont été mesurés à partir des concentrations exprimées en  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , l'affinité des molécules est plus importante pour le PEbd quand la valeur de  $K^i_{PEbd/PEVA}$  est supérieure à 1 (rapport des masses volumiques de deux polymères). La tendance globale est que plus la chaîne est longue, plus l'affinité pour le PEVA augmente par rapport au PEbd.

## Bilans

En présence d'agitation, des cinétiques de désorption reproductibles ont été obtenues et ont permis une estimation satisfaisante des trois propriétés qui gouvernent les phénomènes de transport ( $D$ ,  $h$  et  $K_{F/P}$ ) à partir des cinétiques de désorption. Pour chacune des conditions étudiées et même pour les épaisseurs les plus élevées, une contribution significative de  $R_H$  a été identifiée.

La méthodologie d'agitation par rotation du flacon mettant en jeu une sédimentation et un déplacement des bulles est sans effet sur la valeur de  $R_H$ . L'agitation a pour objectif d'homogénéiser les conditions de désorption : concentration dans le liquide et surface de contact.

Deux effets ont été particulièrement inattendus et ont limité la capacité à identifier des valeurs de  $D$  et  $h$  indépendantes de la géométrie :

- une augmentation très forte de  $D$  avec l'épaisseur (jusqu'à une décade). Ceci est dû à une modification de la morphologie des films plastiques par orientation des chaînes de polymère lors de la mise en forme
- une forte dépendance de  $h$  à la masse molaire des molécules étudiées. Cette dépendance montre que la propriété identifiée est localisée à l'interface mais du côté du polymère.

Les coefficients de partage mesurés entre l'éthanol et le PEbd ont montré un effet de la polarité et de la structure des molécules étudiées sur l'affinité chimique. Les résultats ont montré également qu'il n'est pas possible de suggérer l'utilisation de  $\log P$  au lieu de  $K_{F/P}$  pour évaluer la conformité des matériaux d'emballage ou prédire le risque de contamination des aliments emballés.



## 4.2 Etude thermodynamique des propriétés de transport à l'interface emballage aliment

Nous avons vu dans la partie bibliographique que les effets des affinités chimiques des diffusants pour l'emballage et l'aliment sont décrits simplement via un coefficient de partage macroscopique (ou apparent). Ce paramètre joue un rôle important au cours de la cinétique de désorption des substances d'emballage dans l'aliment. Les modèles, utilisés pour décrire les phénomènes de désorption, présupposent que le coefficient de partage macroscopique entre l'emballage et l'aliment décrit l'équilibre thermodynamique à l'interface. Cette hypothèse est valide si et seulement si :

- l'équilibre de sorption et de désorption pour chacun des milieux est réversible (notamment l'ensemble des substances de l'emballage sont désorbables) ;
- chacun des équilibres de sorption/désorption obéit à la loi de Henry ;
- les substances de l'emballage diffusent dans 100% du volume de l'emballage (pas de zones inaccessibles : cristallites par exemple) ;

Cette partie présente, dans un premier temps, une interprétation à l'échelle microscopique des coefficients de partage entre l'emballage et l'aliment au regard des critères précédemment énoncés en évaluant l'idéalité dans chacune des phases. Dans un second temps, un modèle de prédiction de coefficients de partage de différentes molécules étudiées entre l'éthanol et le polyéthylène basse densité sera présenté. Ce modèle est basé sur la théorie de Flory-Huggins et la méthode de contribution de groupe de Van Krevelen. A la différence des modèles précédents (Baner et Piringer, 1991) basés sur la même approche, ce modèle tient compte de l'effet de la taille des molécules étudiées sans application des facteurs empiriques de correction.

### 4.2.1 Coefficients de partage à l'interface

Le coefficient de partage macroscopique (apparent) entre l'aliment et l'emballage  $K_{F/P}^i$  défini par l'équation (80) correspond-il à la propriété qui décrit l'équilibre thermodynamique local à l'interface  $I$  (notée  $K_{F/P|I}^i$ ) ? Ce dernier coefficient correspond à la fonction de partition des molécules de part et d'autre de l'interface c'est-à-dire au rapport de

probabilité de présence de part et de d'autre de l'interface. Elle ne peut pas coïncider avec le coefficient de partage macroscopique si certaines parties du matériau ne contiennent pas des additifs ou si certains additifs ne sont pas désorbables. Ces hypothèses doivent plus particulièrement être discutées pour les polymères semi-cristallins. D'autres effets du côté du liquide liés à l'adsorption ou l'immiscibilité des substances désorbées dans le liquide peuvent être responsables d'un écart entre le coefficient de partage apparent  $K_{F/P}^i$  et le coefficient de partage à l'interface  $K_{F/P|I}^i$ .

Dans cette partie, nous avons étudié le partage d'une série d'alcane ( $C_{12}H_{26}$ ,  $C_{14}H_{30}$ ,  $C_{16}H_{34}$  et  $C_{18}H_{38}$ ) et l'Uvitex OB entre le PEbd et l'éthanol, en faisant varier tantôt la concentration en diffusants dans le polymère, tantôt le volume du liquide en contact avec le polymère.

#### 4.2.1.1 Evaluation de l'idéalité dans le liquide simulant l'aliment

Les déviations éventuelles à l'idéalité  $K_{F/P}^i \neq K_{F/P|I}^i$  du fait du liquide ont été étudiées en caractérisant les équilibres de désorption pour un même matériau formulé avec les quatre alcanes en contact avec une quantité variable de liquide. Le coefficient de dilution noté  $L$  défini par le rapport de la masse du liquide sur la masse du polymère varie entre 1,5 et 15. Ce protocole permet de tester différents équilibres pour une concentration décroissante du côté du liquide. En effet, l'approximation de Henry dans le milieu liquide est supposé valide uniquement pour des milieux fortement dilués.

Pour chaque équilibre, la concentration dans le liquide est donnée par le bilan de matière en substances désorbables en fonction de la concentration initiale entre l'instant initial et l'équilibre :

$$\frac{C_{i,F}|_{\text{éq}}^L}{C_{i,P}^{\max}|_{t=0}} = \left[ \left( K_{F/P|I}^i \right)^{-1} + L \right]^{-1} \quad (81)$$

où  $C_{i,P}^{\max}|_{t=0}$  est la concentration maximale des substances désorbables et  $C_{i,F}|_{\text{éq}}^L$  est la concentration de  $i$  dans le liquide simulant à l'équilibre pour une valeur donnée du facteur de dilution  $L$ .  $L$  est le rapport de masse du liquide et du polymère si la concentration est exprimée en  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . L'équation (81) est à distinguer de l'équation (14) de la bibliographie qui donne le

coefficient de partage apparent en fonction de la concentration totale en substances dans le polymère à l'instant initial.

Parce que  $C_{i,P}^{\max}|_{t=0}$  est un paramètre inconnu, il est remplacé dans l'équation (81) en introduisant  $C_{i,F}|_{\text{éq}}^{L_{\text{réf}}}$ , qui présente la concentration de  $i$  dans le liquide à l'équilibre pour une valeur de référence de facteur de dilution, notée  $L_{\text{réf}}$ . La valeur du facteur de dilution de référence retenue est 14. Par suite  $C_{i,F}|_{\text{éq}}^L / C_{i,P}^{\max}|_{t=0}$  est remplacé par  $C_{i,F}|_{\text{éq}}^L / C_{i,F}|_{\text{éq}}^{L_{\text{réf}}}$  et l'équation (81) devient :

$$\frac{C_{i,F}|_{\text{éq}}^L}{C_{i,F}|_{\text{éq}}^{L_{\text{réf}}}} = \frac{\left[ \left( K_{F/P|I}^i \right)^{-1} + L_{\text{réf}} \right]^{-1}}{\left[ \left( K_{F/P|I}^i \right)^{-1} + L \right]^{-1}} \quad (82)$$

La capacité à mesurer  $C_{i,F}|_{\text{éq}}^L$  pour de faibles valeurs de  $L$  a été testée en comparant les résultats obtenus à partir du bilan de matière calculé en prenant en compte les concentrations résiduelles dans le plastique  $C_{i,P}|_{\text{éq}}^L$  suivant l'équation :

$$\hat{C}_{i,F}|_{\text{éq}}^L = \frac{C_{i,P}|_{t=0} - C_{i,P}|_{\text{éq}}^L}{L} \quad (83)$$

$\hat{C}_{i,F}|_{\text{éq}}^L$  est estimée par le bilan de matière à l'équilibre.

Afin d'assurer la cohérence des données, les valeurs de  $C_{i,F}|_{\text{éq}}^L$  ont été filtrées de manière à

minimiser  $\sum_{j=1}^{nL} \left( C_{i,F}|_{\text{éq}}^L - \hat{C}_{i,F}|_{\text{éq}}^L \right)^2$ . Cette procédure a permis de réduire l'erreur expérimentale sur

$C_{i,F}|_{\text{éq}}^L$  de 20 % au maximum à quelques %. Les effets de  $L$  sur  $C_{i,F}|_{\text{éq}}^L / C_{i,F}|_{\text{éq}}^{L_{\text{réf}}}$  sont

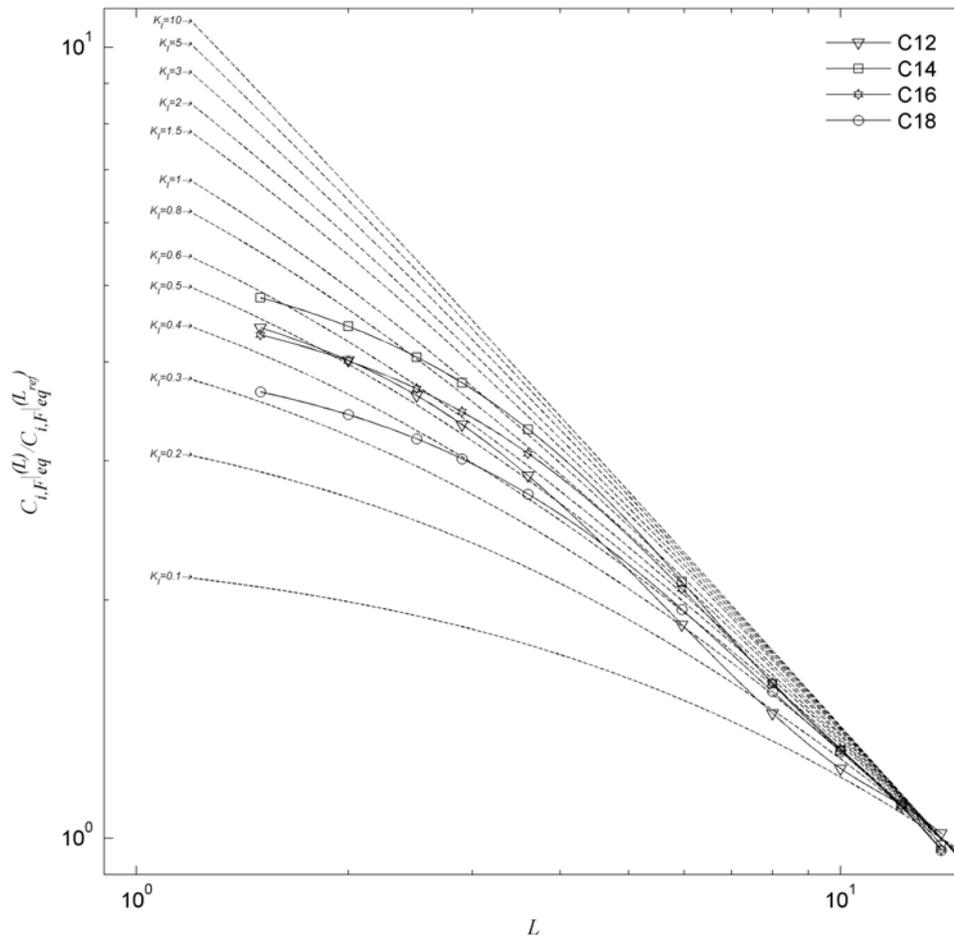
représentés sur la Figure 47. Les rapports expérimentaux sont comparés aux valeurs

théoriques calculées pour différentes valeurs de coefficients de partage à l'interface  $K_{F/P|I}^i$  (qui

varie entre 0,1 et 10). Du fait de l'introduction de données vérifiant le bilan de matière final

entre l'emballage et le liquide, le rapport  $C_{i,F}|_{\text{éq}}^L / C_{i,F}|_{\text{éq}}^{L_{\text{réf}}}$  est évalué avec une précision de 5 à

10 %. La comparaison avec les données théoriques montre qu'une estimation fiable du  $K_{F/P}^i$  à partir du  $C_{i,F}|_{\text{éq}}^L / C_{i,F}|_{\text{éq}}^{L_{\text{réf}}}$  n'est possible que pour  $L \leq 3,5$ .

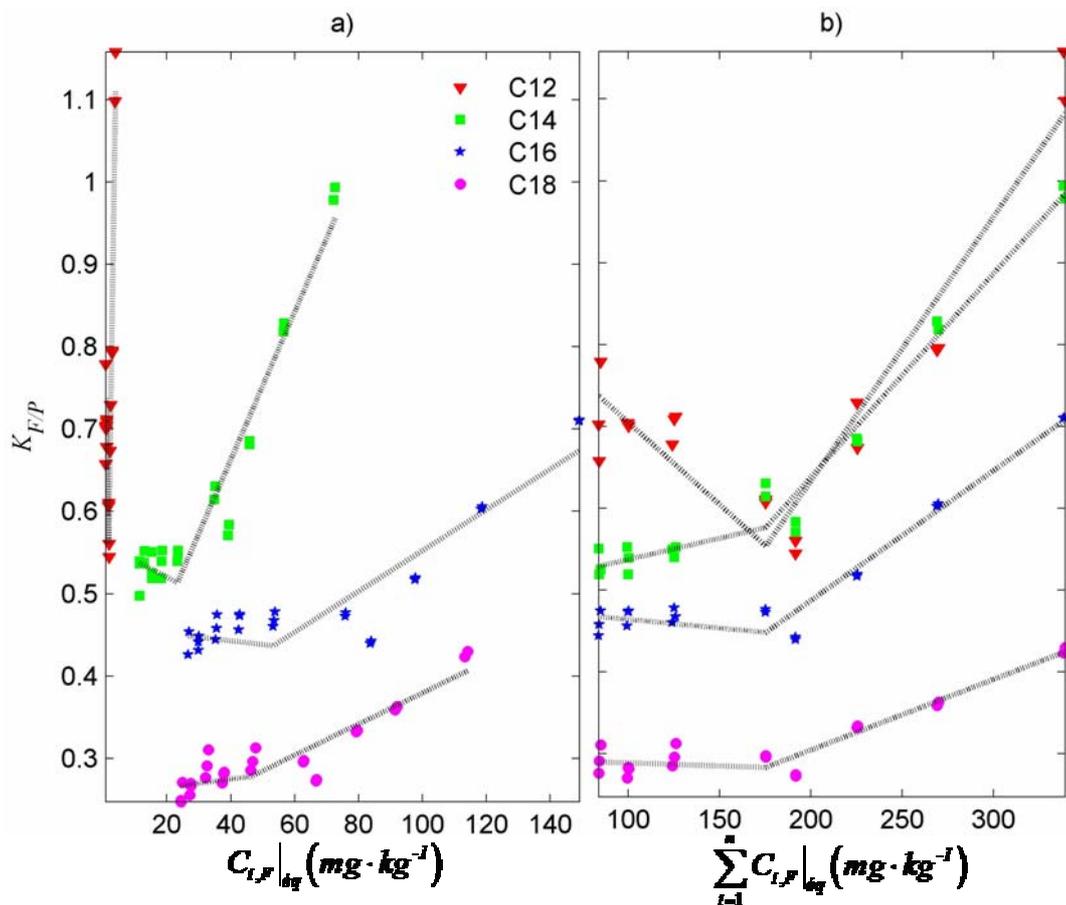


**Figure 47.** Variation de la concentration dans le liquide à l'équilibre normalisée par rapport à  $C_{i,F}|_{\text{éq}}^{L_{\text{réf}}}$  en fonction du facteur de dilution avec un  $L_{\text{réf}}$  de 14 (méthode PRV, traits continus). Les courbes en pointillé présentent les courbes théoriques correspondantes à différentes valeurs de  $K_{F/P}^i$  (entre 0,1 et 10).

Pour les quatre alcanes, les courbes expérimentales (traits pleins) ne présentent pas les mêmes courbures que les courbes théoriques et ne se superposent à aucune d'entre elles. Pour des faibles valeurs de  $L$  (faibles volumes du liquide et concentrations élevées à l'équilibre), les coefficients de partage ont tendance à diminuer. Pour l'octadécane, le coefficient de

partage est compris entre 0,3 et 0,4. Par contre, pour les autres molécules, il est difficile d'identifier une valeur de  $K_{F/P}^i$ .

Afin d'analyser les variations possibles de  $K_{F/P}^i$  en fonction de  $L$ , les coefficients de partage apparents ont également été estimés à partir de l'équation (80) pour différentes valeurs de facteurs de dilution. La Figure 48a représente les  $K_{F/P}^i$  en fonction de la concentration de chaque molécule dans le liquide à l'équilibre  $C_{i,F}|_{\text{éq}}$ . De plus, du fait que toutes les molécules d'alcane sont introduites dans la même formulation de polymère, les coefficients de partage sont également représentés en fonction de la concentration totale des quatre alcanes dans le liquide à l'équilibre Figure 48b.



**Figure 48.** Variation des coefficients de partage macroscopiques  $K_{F/P}^i$  des diffusants pour différents facteurs de dilution a) en fonction de la concentration du diffusant dans le liquide à l'équilibre et b) en fonction de la concentration totale des diffusants dans le liquide à l'équilibre.

Pour toutes les molécules, une évolution similaire est identifiée. Les coefficients de partage sont approximativement constants pour des faibles concentrations dans le liquide à l'équilibre identifiées (valeurs correspondantes à  $L > 3,5$ ) (Figure 48a). Au-delà d'une certaine valeur de  $C_{i,F}|_{\text{éq}}^L$  spécifique à chaque molécule, les coefficients de partage apparents augmentent. La Figure 48b permet de déterminer une valeur critique de  $180 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  pour la somme des concentrations de toutes les molécules dans le liquide à l'équilibre. Au-delà de cette valeur critique (faibles valeurs de  $L$ ), les valeurs de coefficients de partage macroscopiques augmentent d'une manière drastique.

Les Figures 47 et 48 font apparaître des résultats surprenant de prime abord :

- $K_{F/P}^i$  et  $K_{F/P/I}^i$  ne sont pas des constantes pour des valeurs élevées de  $C_{i,F}|_{\text{éq}}$  (quand le liquide est concentré)
- $K_{F/P}^i$  augmente avec la concentration dans le liquide
- $K_{F/P/I}^i$ , au contraire, diminue avec la concentration dans le liquide

La différence du comportement de  $K_{F/P}^i$  et  $K_{F/P/I}^i$  avec  $C_{i,F}|_{\text{éq}}$  ne peut pas être attribuée au matériau puisque le même matériau formulé est utilisé dans toutes les expériences. De plus, le fait que le bilan de matière est vérifié pour les deux estimations permet d'éliminer une erreur liée au bilan de matière. Les équations (81) et (14) montrent que le rapport  $K_{F/P}^i$  sur  $K_{F/P/I}^i$  est proportionnel à  $C_{i,P}|_{t=0}^{\text{max}}$  et est donc strictement inférieur à 1 (ce qui est vérifié). L'augmentation du rapport quand  $C_{i,F}|_{\text{éq}}$  augmente remettrait en cause l'hypothèse d'une concentration  $C_{i,P}|_{t=0}^{\text{max}}$  constante : elle diminuerait quand  $C_{i,F}|_{\text{éq}}$  augmente. Cette remise en cause n'a du sens que si on imagine un comportement non-idéal du solide.

Afin d'écarter toute hypothèse de non-idéalité du côté du liquide, ce paragraphe discute des solubilités des alcanes dans les alcools. En effet, une séparation de phases des alcanes des alcools pour des concentrations élevées en alcanes pourrait expliquer l'augmentation des coefficients de partage apparents. D'après Chang et al. (1983), la solubilité de l'octadécane (la

molécule la moins polaire de la série) dans l'éthanol à 40°C est de 17 % et donc une séparation de phases paraît peu probable.

Enfin, il faut remarquer qu'outre l'erreur identifiée, le protocole opératoire peut générer des artefacts. Pour les faibles valeurs de  $L$  (de 1,5 à 3,5), nous mettons en contact 2,5 g du liquide avec 1,7 à 0,72 g du polymère (découpé en petits morceaux de 5 mm × 5 mm). Pour chaque prélèvement, nous retirons 10% du volume du liquide, ce qui conduit à une perte de 30% du liquide à la fin de l'expérience (trois prélèvements). Pour les fortes valeurs de  $L$ , la variation globale de volume n'excède pas 8 à 10%. Les prélèvements analytiques peuvent donc, pour les faibles valeurs de  $L$ , influencer fortement les résultats (concentrations mesurées) par déplacement de l'équilibre.

Ceci peut expliquer la déviation de la linéarité pour les faibles valeurs de  $L$  pour les alcanes  $n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}$ ,  $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$  et  $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$  sur les Figure 47 et Figure 48. En ce qui concerne le  $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$ , son comportement « anormal » est peut être dû à une incertitude sur les mesures analytiques, vue sa faible concentration résiduelle à l'équilibre dans le PEbd (1-5  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ).

#### 4.2.1.2 Evaluation macroscopique de l'idéalité dans le polymère

Les phénomènes de partage des molécules volatiles ont été largement étudiés pour des systèmes polymère-gaz. Par contre, ils ont beaucoup moins été abordés pour les systèmes polymère-liquide. Des isothermes de sorption et de désorption sont mieux connues pour les gaz que pour les additifs.

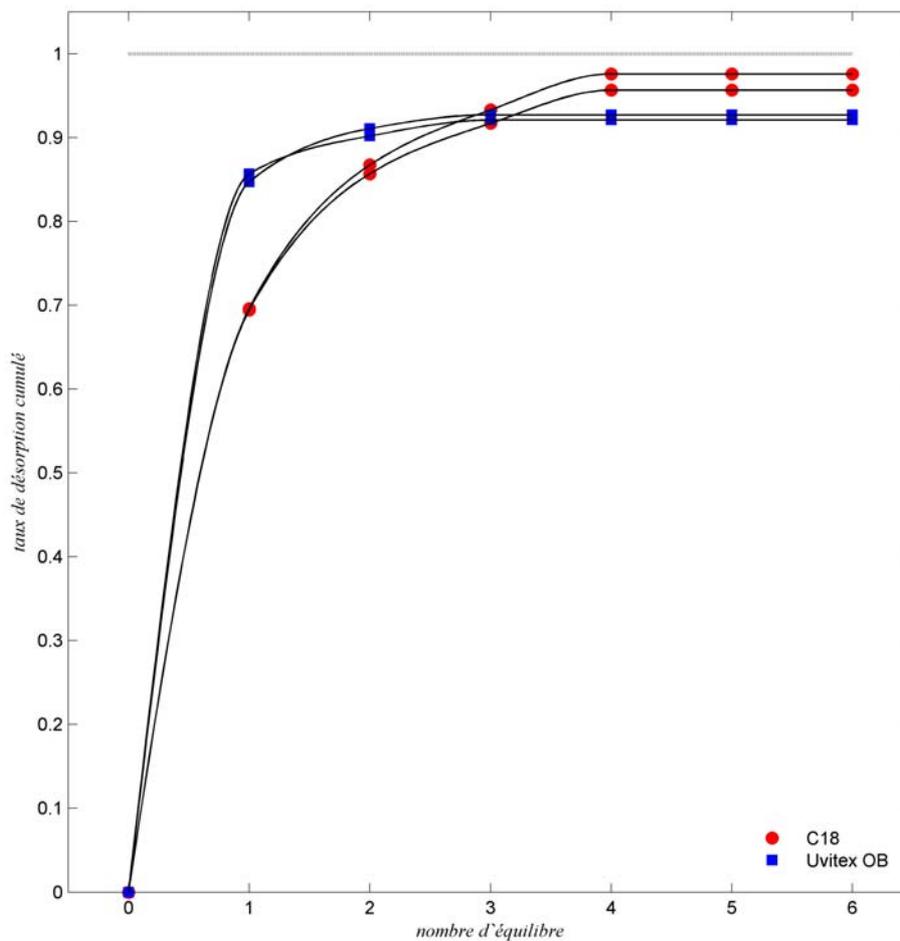
En général, on considère que la zone de l'isotherme de sorption est linéaire pour les faibles concentrations, ce qui correspond à une adsorption des molécules sur des sites spécifiques dans le polymère. A forte concentration, on peut avoir une adsorption en multicouches et la forme des isothermes devient de plus en plus compliquée. Ceci suppose que le matériau est homogène et que les différents types de sites de sorption sont plus ou moins équivalents. Dans le cas des polyoléfines, apolaires, il n'y a pas à parler d'adsorption. Mais l'hétérogénéité de la structure du polymère (zones cristallines, amorphes, etc. ...) peut entraîner :

- une non-réversibilité entre les phénomènes de sorption et de désorption
- une hétérogénéité de distribution des molécules dissoutes dans la matrice polymère
- une variation des coefficients de partage

*i) Quantité des molécules désorbables du polymère formulé avant mise en forme*

Pour tester un tel phénomène dans nos expériences, des cinétiques de désorption ont été réalisées sur différents types de matériaux. Nous avons pensé que si les diffusants étaient incorporés au polymère après mise en forme, par sorption, le piégeage dans des zones denses proches des cristallites serait plus difficile. Nous avons donc comparé de tels matériaux, formulés après la mise en forme, aux matériaux formulés puis extrudés. Dans les résultats présentés ci-dessous, nous parlons de matériaux formulés avant ou après mise en forme.

Pour étudier la capacité des molécules à se désorber dans le liquide, nous avons réalisé plusieurs équilibres (6) successifs (après 48 heures) pour un même échantillon de PEbd formulé avant la mise en forme contenant de l'octadécane et de l'Uvitex OB. Après chaque équilibre, l'éthanol a été remplacé par un même volume d'éthanol vierge avec un facteur de dilution de 10. La concentration cumulée des molécules désorbables est représentée sur la Figure 49. Les essais ont été répétés deux fois.



**Figure 49.** Rendement de désorption après 6 équilibres successifs à 40°C dans l'éthanol ( $L = 10$ ) pour l'octadécane et l'Uvitex OB (formulation avant la mise en forme).

La Figure 49 montre qu'après trois équilibres successifs pour l'Uvitex OB et quatre équilibres pour l'octadécane, il ne reste plus de molécules qui migrent dans l'éthanol. Après six équilibres successifs, nous avons réalisé une extraction au dichlorométhane. L'objet de cette extraction est de déstructurer le polymère et d'extraire toutes les molécules qui pourraient rester piégées dans des zones inaccessibles à la désorption. Nous nous sommes rendu compte qu'il restait encore une certaine quantité de diffusants dans le polymère : 3% pour l'octadécane et 10% pour l'Uvitex OB. Ces molécules ne sont donc pas accessibles à la désorption dans l'éthanol. Il en résulte une déviation par rapport à la linéarité qui peut être due à une hétérogénéité dans le polymère. On peut imaginer qu'une partie de ces molécules reste piégée dans des zones denses proche de la phase cristalline (amorphe lié), ce qui réduit leur mobilité dans le polymère et par suite elles ne participent pas à la cinétique de désorption. De plus, il faut souligner que la désorption de l'octadécane (après quatre équilibres successifs) est moins rapide que l'Uvitex OB (après trois équilibres).

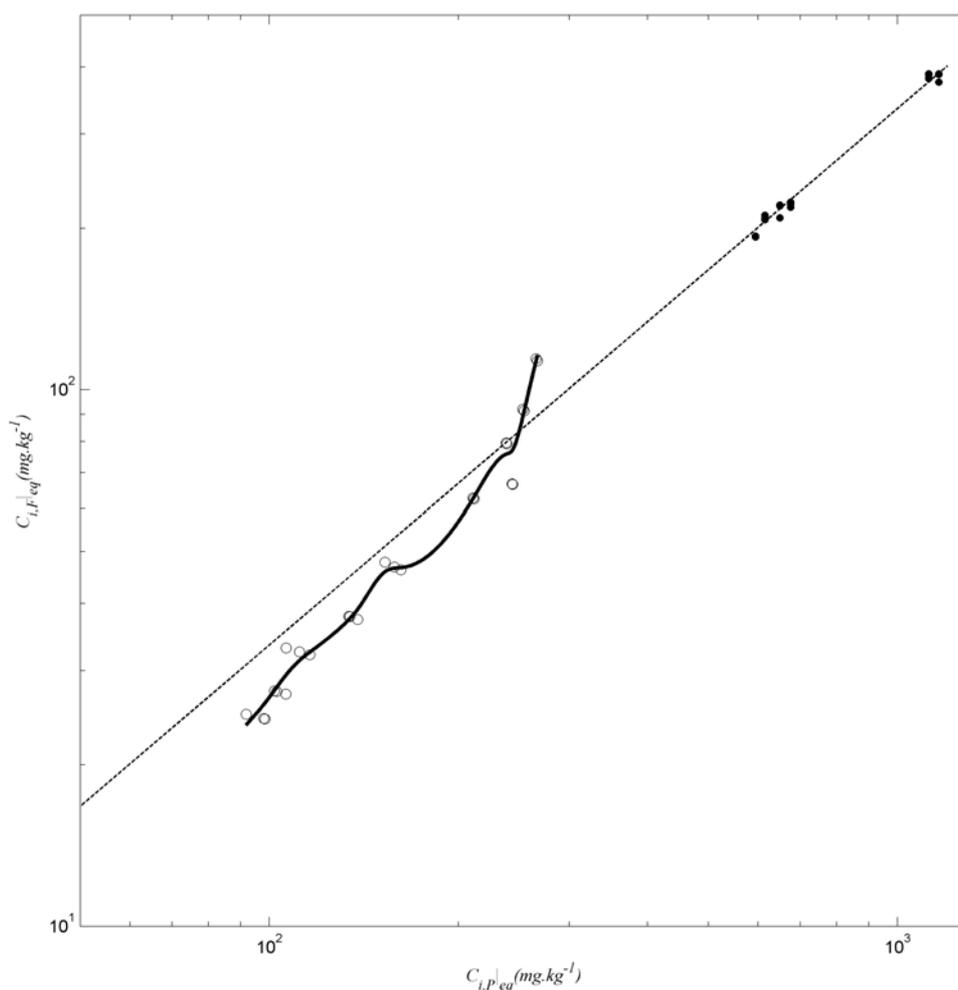
#### ii) Isotherme de désorption apparente de l'octadécane

Afin de synthétiser les résultats obtenus pour différents équilibres, les isothermes de désorption  $C_{i,F}|_{\text{éq}}^L = f\left(C_{i,P}|_{\text{éq}}^L\right)$  des substances présentes avant la mise en forme et après la mise en forme ont été comparées. Il s'agit de mettre en évidence les non-idéalités éventuelles du côté du liquide. Nous avons utilisé dans cette partie des films de PEbd qui ont été formulés après mise en forme, par sorption des films vierges dans une solution concentrée en octadécane et Uvitex OB. L'imprégnation a été réalisée dans deux solutions de concentrations différentes. Les concentrations initiales ont été mesurées après extraction des films sorbés au dichlorométhane. Ensuite nous avons réalisé des cinétiques de désorption jusqu'à l'équilibre en gardant le même facteur de dilution ( $L = 10$ ) mais pour deux concentrations initiales différentes dans le polymère  $C_{i,P}|_{t=0}$ . Les cinétiques ont été répétées 3 fois. Les concentrations de diffusants à l'équilibre ont été mesurées dans le liquide et dans le polymère.

La Figure 50 compare les isothermes de désorption de l'octadécane obtenues pour des matériaux formulés après mise en forme et pour des matériaux formulés avant mise en forme et mis à l'équilibre avec une solution d'éthanol pour différentes valeurs de facteurs de dilution.

L'isotherme correspondante aux matériaux formulés après mise en forme est ajustée au modèle idéal linéaire et passant par le point à l'origine. L'isotherme correspondante aux

matériaux formulés avant mise en forme est ajustée par un modèle spline. Il apparaît que les deux isothermes sont parallèles pour des faibles concentrations avec un coefficient de partage (pente) qui correspondrait à 0,33. La déviation négative de l'isotherme des matériaux formulés avant mise en forme est attribuée aux molécules non désorbables. Pour les concentrations plus élevées (au-delà de 180  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), la déviation s'inverse. Cet effet est associé à des non-idéalités à l'interface polymère-liquide qui pourrait être liées à l'adsorption des alcanes à l'interface. Cette adsorption serait éliminée lors du lavage qui précède l'extraction. Cet effet pourrait expliquer les différences observées entre  $K_{F/P}^i$  et  $K_{F/P|I}^i$  puisque la méthode de dilution utilisée pour estimer  $K_{F/P|I}^i$  ne requiert pas de lavage.



**Figure 50.** Isotherme de désorption de l'octadécane : ● pour des matériaux formulés après la mise en forme pour un facteur de dilution de 10 et différentes concentrations initiales dans le

polymère et  $\circ$  pour des matériaux formulés avant la mise en forme pour différents facteurs de dilution et une seule concentration initiale dans le polymère.

#### 4.2.2 Approche Prédictive des coefficients de partage à partir des paramètres de Flory-Huggins

Nous proposons ici une nouvelle approche prédictive des coefficients de partage macroscopiques, paramètre essentiel dans la description des phénomènes de désorption des substances d'emballage dans l'aliment. L'approche retenue ici est similaire à celle de Baner mais développée dans un cadre plus rigoureux. Elle ne requiert pas l'utilisation de termes correctifs. D'une manière générale, l'équilibre thermodynamique correspond à l'égalité des potentiels chimiques dans les deux milieux et le seul degré de liberté est le nombre de molécules par unité de volume que peuvent échanger les deux milieux à travers l'interface. L'excès de potentiel chimique défini dans l'équation (49) pour l'emballage P et l'équation (51) pour l'aliment F permet de suivre l'évolution de l'équilibre quand une molécule est ajoutée au système ( $P+F$ ). A dilution infinie dans le polymère et dans l'aliment, les fractions volumiques  $\{\phi_{i,j}\}_{j=F,P}$  tendent vers 1. Dans les équations (49) et (51), les coefficients d'activité volumique  $\underline{\gamma}_{i,P}$  et  $\underline{\gamma}_{i,F}$  dépendent alors uniquement des interactions physico-chimiques i-P et i-F.

$$\ln \underline{\gamma}_{i,P} = \ln \frac{a_{i,P}}{(1-\phi_P)} = \left(1 - \frac{1}{r_{P,i}}\right) \cdot \phi_P + (\chi_{i,P}^H + \chi_{i,P}^S) \cdot \phi_P^2 \approx 1 + \chi_{i,P}^H + \chi_{i,P}^S \quad (84)$$

$$\ln \underline{\gamma}_{i,F} = \ln \frac{a_{i,F}}{(1-\phi_F)} = \left(1 - \frac{1}{r_{F,i}}\right) \cdot \phi_F + \chi_{i,F}^H \cdot \phi_F^2 \approx 1 - \frac{1}{r_{F,i}} + \chi_{i,F}^H \quad (85)$$

Etant donné que la masse moléculaire du polymère est beaucoup plus élevée que celle des additifs, on admet que  $r_{P,i} \rightarrow \infty$ . A l'inverse, avec un simulant (e.g. éthanol, isooctane, acide acétique aqueux ou eau), le rapport  $r_{F,i}$  des volumes molaires du simulant et de la molécule considérée est en général inférieur à 1.

Dans ces conditions, les équations (44, 84 et 85) nous permettent d'avoir une relation entre le coefficient de partage et les paramètres d'interactions de Flory-Huggins dans l'emballage et dans l'aliment (équation (86)).

$$\ln K_{F/P}^i \Big|_I = \ln \underline{\gamma}_{i,P} - \ln \underline{\gamma}_{i,F} - \ln \frac{\rho_F}{\rho_P} \approx \chi_{i,P}^H - \chi_{i,F}^H + \underbrace{\chi_{i,P}^S}_{0,34} + \frac{1}{r_{F,i}} + \ln \frac{\rho_F}{\rho_P} \quad (86)$$

L'affinité est beaucoup plus élevée pour F que pour P dans le cas où  $\chi_{i,F}^H < \chi_{i,P}^H + 0,34 + \frac{1}{r_{F,i}}$ .

La valeur de  $\chi_{i,P}^S = 0,34$  est donnée par Van Krevelen.

En introduisant les valeurs de  $\delta$  calculées selon les équations (74→76) dans les expressions de  $\{\chi_{i,j}^H\}_{j=P,F}$ , l'équation (86) devient :

$$\ln K_{F/P}^i \Big|_I = \ln \frac{\rho_F}{\rho_P} + \frac{V_i}{R \cdot T} \cdot \left( (\delta_i^d - \delta_P^d)^2 + (\delta_i^p - \delta_P^p)^2 + (\delta_i^h - \delta_P^h)^2 \right) - \frac{V_i}{R \cdot T} \cdot \left( (\delta_i^d - \delta_F^d)^2 + (\delta_i^p - \delta_F^p)^2 + (\delta_i^h - \delta_F^h)^2 \right) + 0,34 + \frac{1}{r_{F,i}} \quad (87)$$

Cette équation permet de calculer des coefficients de partage à partir de la théorie de Flory-Huggins et de la méthode de contribution de groupe de Van Krevelen. Le modèle proposé ici tient compte des interactions intermoléculaires en supposant que les mélanges  $i+P$  et  $i+F$  sont des mélanges idéaux (suivant les lois de Henry).

Nous allons appliquer ci-dessous l'équation (84) aux trois séries de molécules étudiées dans la partie 4.1 (n-alcanes, n-alcanols et autres) et proposer quelques règles d'application de cette équation. Nous avons également étudié des alcanes à très longue chaîne ( $C_{22}H_{46}$ ,  $C_{24}H_{50}$  et  $C_{28}H_{58}$ ). De plus, une comparaison avec d'autres approches prédictives de la littérature va être présentée.

#### 4.2.2.1 Paramètres de solubilité des diffusants étudiés

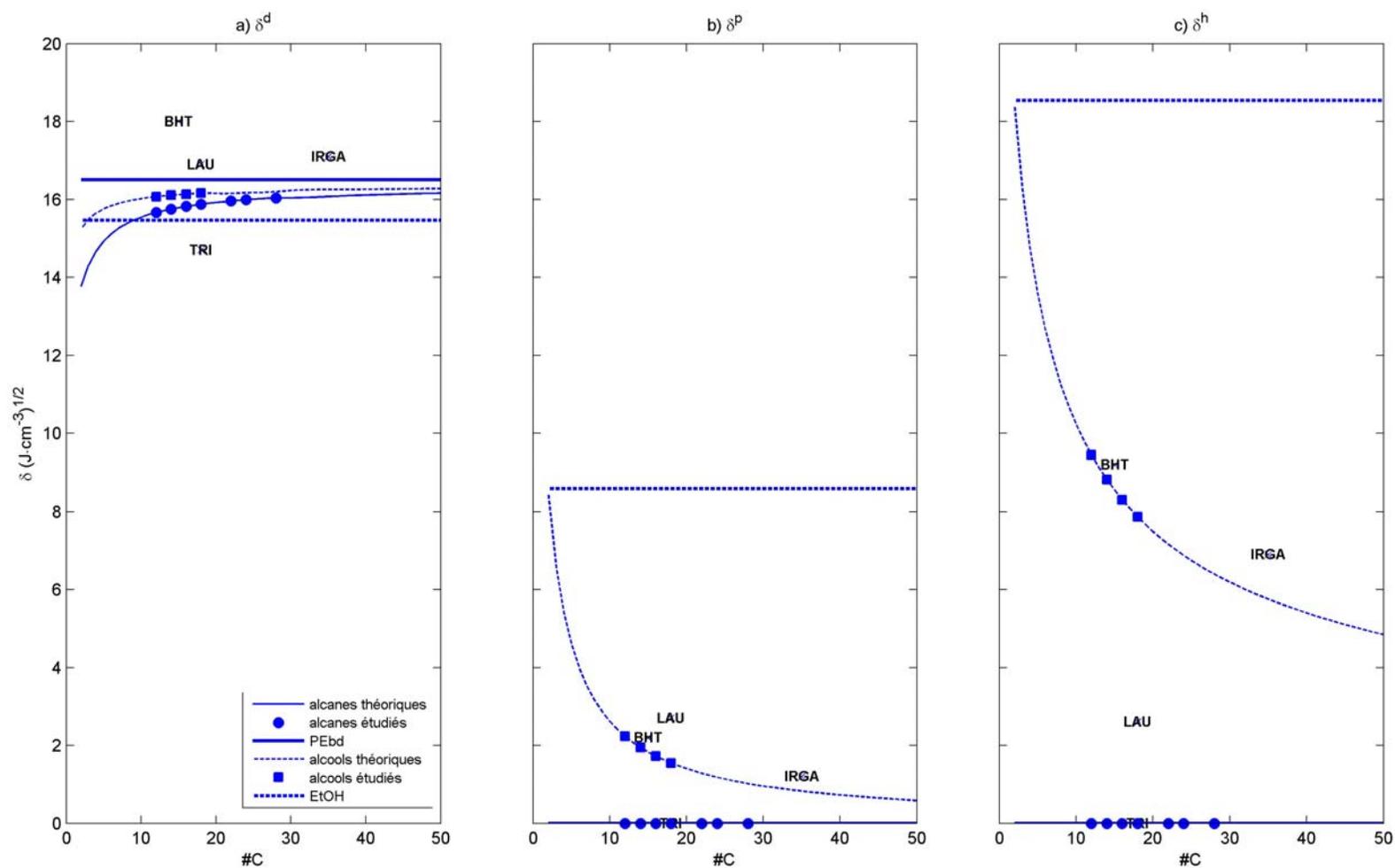
Les paramètres de solubilité caractérisent l'énergie de cohésion par unité de volume pour chaque composé du système [emballage  $P$  + aliment  $F$  + diffusant  $i$ ]. Les contributions dispersive, polaire et hydrogène calculées selon les équations (74→76) (

Tableau 13), sont présentées en fonction du nombre d'atomes de carbone sur la Figure 51.

**Tableau 13.** Les contributions  $\delta_i^d$ ,  $\delta_i^p$  et  $\delta_i^h$  des molécules étudiées.

Nom	Code	Volume molaire $V_i$ (cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	log $P$	$\delta_i^d$	$\delta_i^p$	$\delta_i^h$	$\delta_i$
Dodécane	C12	226,4	7,1	15,6	0	0	15,6
Tetradécane	C14	259,2	8,2	15,7	0	0	15,7
Hexadécane	C16	292,4	9,3	15,8	0	0	15,8
Octadécane	C18	325,2	10,3	15,9	0	0	15,9
Docosane	C22	391,4	12,4	15,9	0	0	15,9
Tetracosane	C24	424,4	13,5	16,0	0	0	16,0
Octacosane	C28	490	15,6	16,0	0	0	16,0
Dodécanol	C12OH	223,8	5,1	16,1	2,2	9,5	18,8
Tetradécanol	C14OH	256,9	6,2	16,1	1,9	8,8	18,5
Hexadécanol	C16OH	289,8	7,3	16,1	1,7	8,3	18,2
Octadécanol	C18OH	322,6	8,3	16,2	1,6	7,9	18,1
BHT	BHT	237,3	5,3	18,0	2,2	9,2	20,4
Laurophénone	LAU	285,7	7	17,0	2,7	2,6	17,4
Triphénylène	TRI	191,6	5,9	14,7	0	0	14,7
Irganox 1076	IRGA	571,6	13,9	17,1	1,2	6,9	18,5
Uvitex OB	UVI	363,1	9	--	--	--	--

Dans le cas des alcanes et des alcanols, les différentes contributions sont calculées en continu pour un nombre d'atomes de carbone inférieur à 50. Pour les autres molécules, les valeurs correspondantes sont présentées par des points. Les contributions correspondantes à l'éthanol et au PEbd sont présentées par des lignes continues horizontales.



**Figure 51.** Variation des contributions dispersive  $\delta^d$ , polaire  $\delta^p$ , et hydrogène  $\delta^h$  du paramètre de solubilité en fonction du nombre d'atomes de carbone pour les alcanes et les alcools.

Les lignes horizontales représentent les valeurs correspondantes au polymère (en continu) et à l'éthanol (en pointillé). Les autres molécules apparaissent sous forme de points avec le code associé.

La distance séparant chaque diffusant des lignes de référence montre son affinité chimique pour chacune des phases ( $P$  ou  $F$ ). Plus l'écart est faible plus l'affinité est importante :

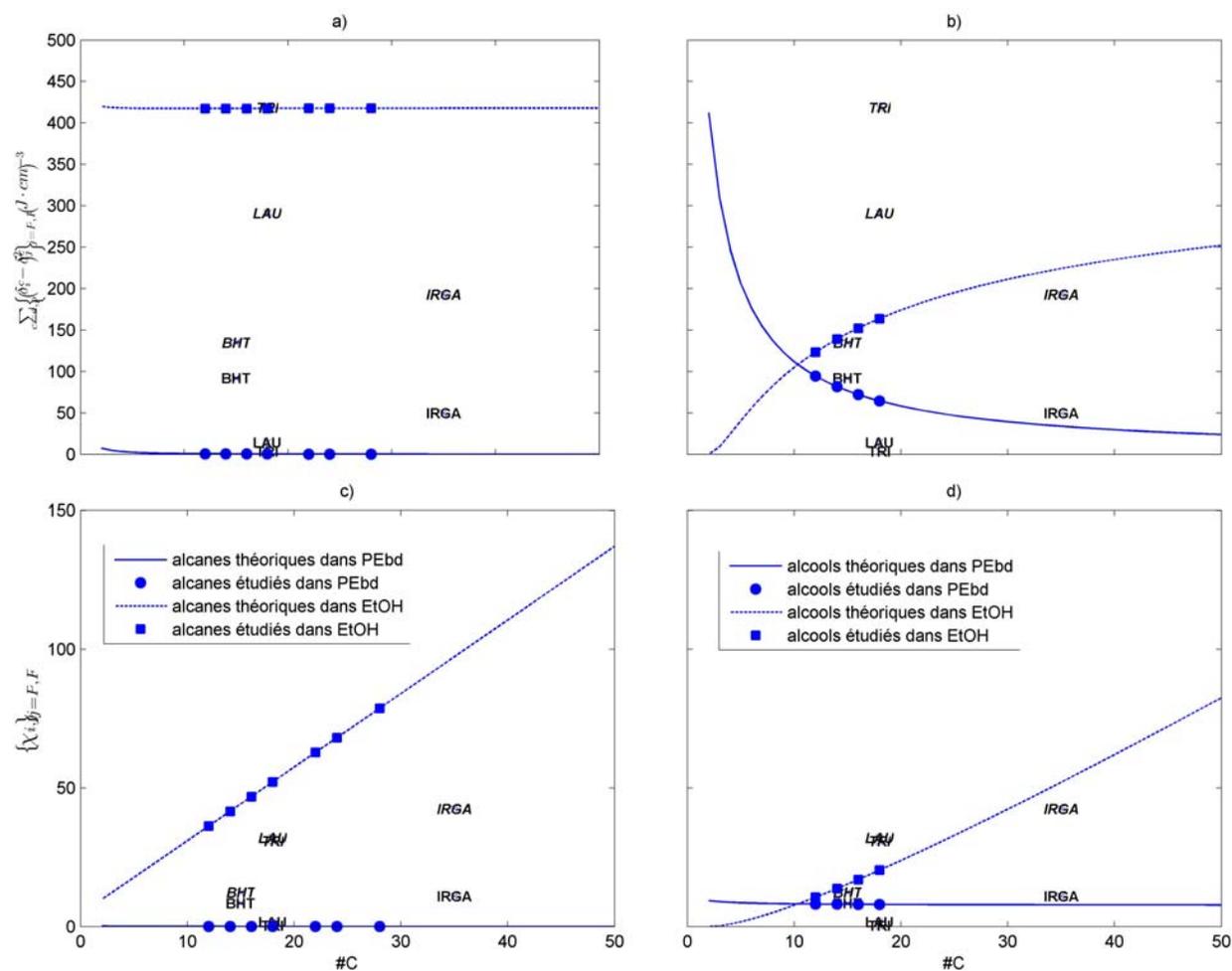
- pour la contribution dispersive  $\delta^d$ , les alcanes et les alcanols de même longueur de chaînes montrent à peu près la même affinité pour les deux phases. Seuls le BHT, la Laurophénone et l'Irganox 1076 présentent plus d'affinité pour le polymère que pour l'éthanol.
- pour la contribution polaire  $\delta^p$ , toutes les molécules étudiées présentent une affinité chimique plus importante pour le polymère que pour l'éthanol. La contribution polaire du polymère et des alcanes est nulle.
- pour la contribution hydrogène  $\delta^h$ , on retrouve une situation similaire à  $\delta^p$ , mais les valeurs sont beaucoup plus importantes.

#### 4.2.2.2 Paramètres d'interaction de Flory-Huggins des molécules étudiées

Les énergies d'interactions des molécules diffusantes  $i$  avec le polymère  $P$  et l'aliment  $F$  sont décrites par les paramètres d'interaction de Flory-Huggins  $\chi_{i,P}^H$  et  $\chi_{i,F}^H$  présentées dans l'équation (57). Comme nous étudions des séries homologues, il est intéressant de présenter la variation de ces paramètres avec le nombre d'atomes de carbone. Etant donné que les paramètres d'interaction de Flory-Huggins sont fonction de la somme des distances

quadratiques correspondantes à chacune des contributions  $\left\{ \sum_{c=d,p,h} (\delta_i^c - \delta_j^c)^2 \right\}_{j=P,F}$ , la Figure

52 présente la variation de cette somme ainsi que la variation des  $\left\{ \chi_{i,j}^H \right\}_{j=P,F}$  en fonction du nombre d'atomes de carbone.



**Figure 52.** Variation a-b) de la somme de la distance quadratique  $\left\{ \sum_{c=d,p,h} \left( \delta_i^c - \delta_j^c \right)^2 \right\}_{j=P,F}$  et c-d) du paramètre d'interactions de Flory-Huggins entre les différentes molécules étudiées  $i$  et  $P$  et  $F$   $\left\{ \chi_{i,j}^H \right\}_{j=P,F}$  en fonction du nombre d'atomes de carbone. a-c)  $n$ -alcanes dans le PEbd et dans l'éthanol. b-d)  $n$ -alcools dans le PEbd et dans l'éthanol. Les autres molécules apparaissent sous forme de points avec le code associé.

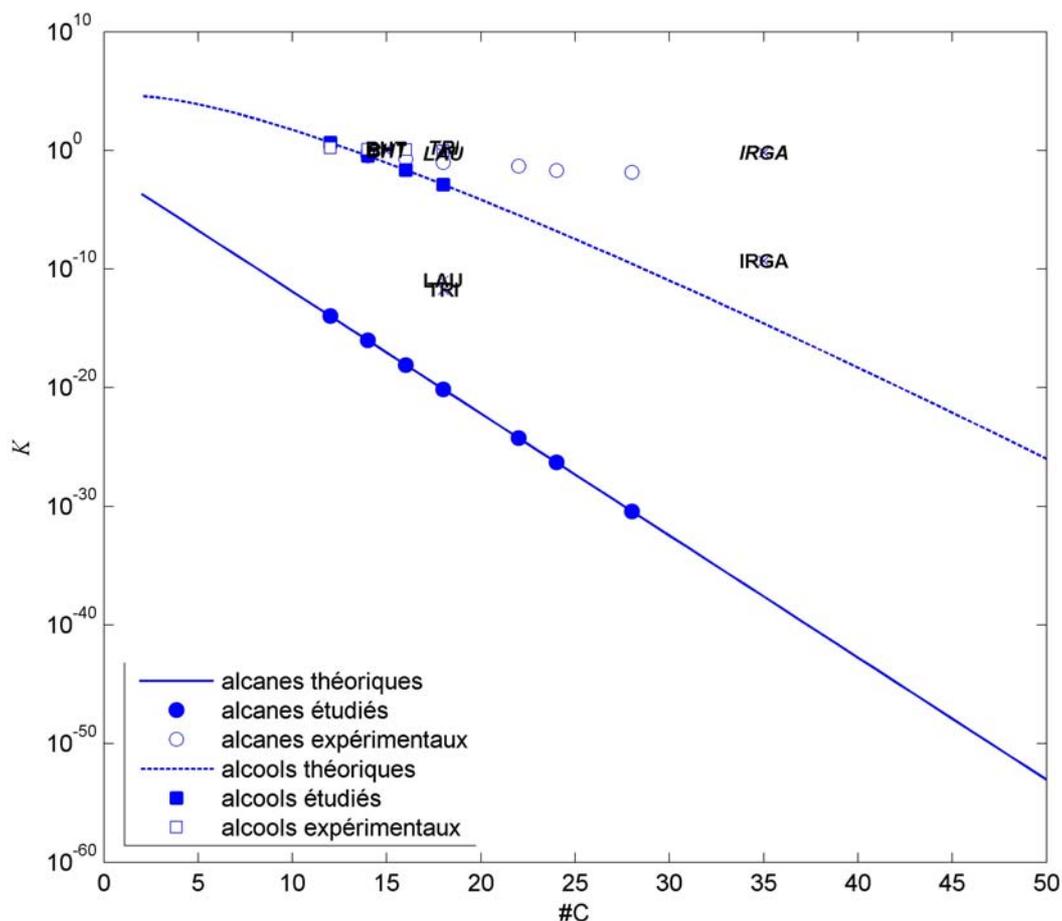
La Figure 52 (a et b) illustre le fait que l'écart entre la distance quadratique calculée pour les alcanes et les alcanols dans le PEbd et dans l'éthanol est plus ou moins constant en fonction du nombre d'atomes de carbone. Cependant, étant donné que  $\{\chi_{i,j}^H\}_{j=P,F}$  est lié à l'excès de l'enthalpie molaire des mélanges  $P+i$  et  $F+i$ , les figures c) et d) montrent que, pour les molécules homologues d'alcanes et d'alcanols, l'excès de l'enthalpie molaire dans l'éthanol augmente avec le nombre d'atomes de carbone. Par contre, dans le cas du PEbd, l'excès de l'enthalpie molaire reste à peu près constant quelque soit le nombre d'atome de carbone.

D'après l'équation (86), le coefficient de partage entre  $F$  et  $P$  est fonction de la différence des excès de l'enthalpie molaire dans chacune des phases ( $\chi_{i,P}^H - \chi_{i,F}^H$ ). Des valeurs de coefficients de partage supérieures à 1 sont obtenues pour  $\chi_{i,P}^H - \chi_{i,F}^H > 0$ . Dans le cas des molécules étudiées, cette différence est toujours négative et par suite l'affinité chimique est plus importante pour le PEbd.

#### 4.2.2.3 Approche prédictive des coefficients de partage entre PEbd et {éthanol, méthanol}

La discussion précédente est basée uniquement sur l'excès de l'enthalpie des mélanges ( $\{\chi_{i,j}^H\}_{j=P,F}$ ). Or la contribution entropique ( $\chi_{i,P}^S = 0,34$ ), liée à la taille et la structure de la molécule diffusante et à la configuration des chaînes de polymère, peut diminuer l'énergie libre du système étudié (équation (47)). La définition du coefficient de partage en fonction des paramètres d'interaction de Flory-Huggins (équation (86)) tient compte de tous ces effets ( $K_{F/P}^i = f(r_{F,i}^{-1})$ ). Nous avons donc calculé les valeurs théoriques de coefficients de partage

$\{K_{F/P}^i\}_{calc}$  à partir de cette équation. Les résultats sont représentés en fonction du nombre d'atomes de carbone sur la Figure 53. Les valeurs mesurées expérimentalement  $\{K_{F/P}^i\}_{exp}$  sont également présentées.

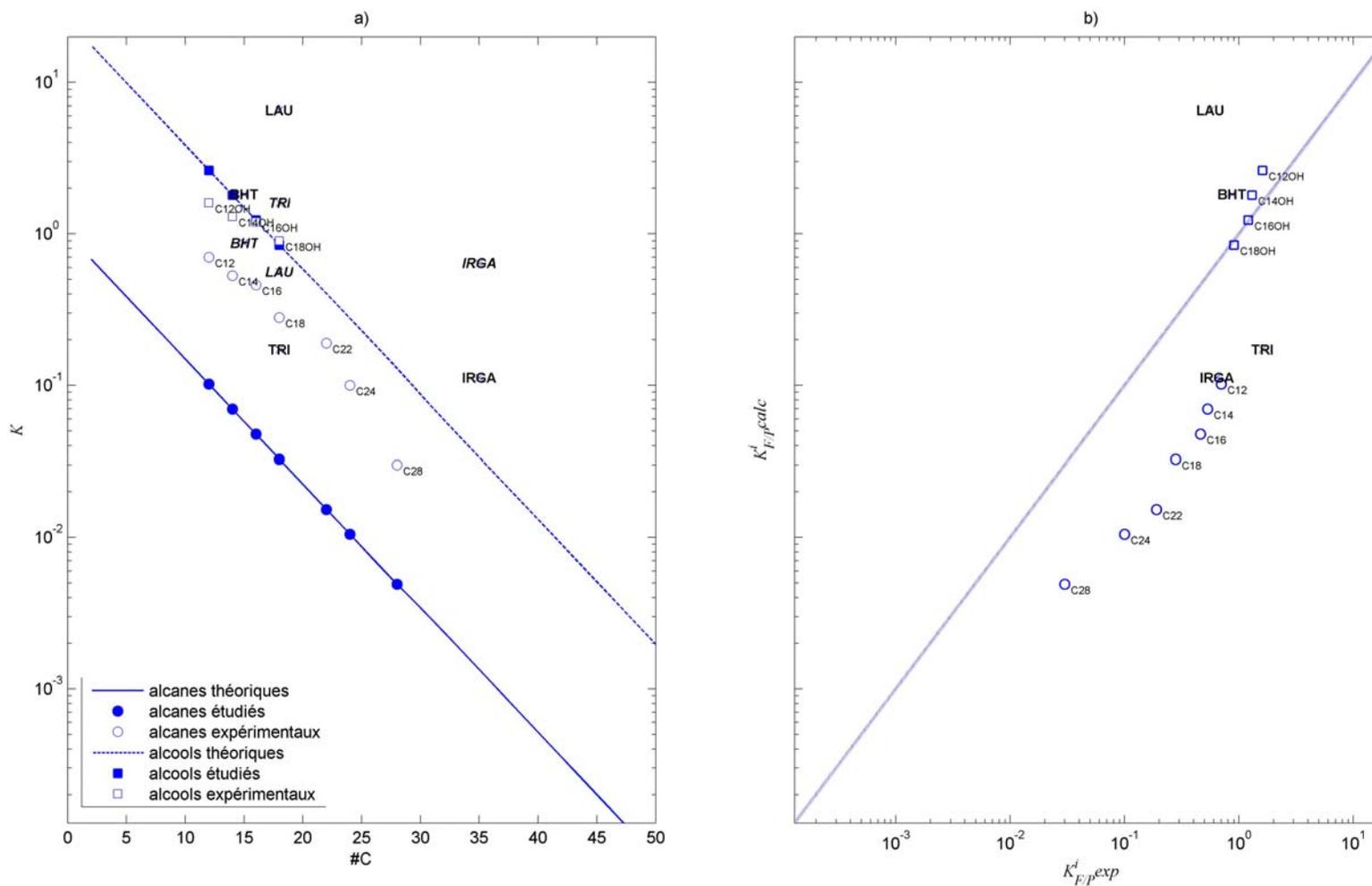


**Figure 53.** Variation des coefficients de partage théoriques calculés  $\left\{K_{F/P}^i\right\}_{calc}$  (symboles pleins) et expérimentaux  $\left\{K_{F/P}^i\right\}_{exp}$  (symboles ouverts) (à 40°C) en fonction du nombre d'atomes de carbone pour toutes les molécules étudiées.

On constate que l'écart entre les valeurs calculées selon l'équation (86) et les points expérimentaux est important pour toutes les molécules étudiées. Il semblait logique de mettre en cause la contribution hydrogène. En effet, elle est beaucoup plus importante que les contributions dispersive et polaire dans l'éthanol. Les liaisons hydrogène se produisent entre un donneur d'hydrogène (portant des groupements OH, NH, COOH, ...) et un accepteur (portant des doublets libres O, N). Dans le cas des molécules étudiées, les n-alcanols, la laurophénone, le BHT et l'Irganox 1076 peuvent développer ce type d'interactions avec l'éthanol mais pas avec le PEbd. Mais en pratique, les valeurs de  $\log P$  de ces molécules montrent qu'elles sont globalement peu polaires (

Tableau 13). Pour cela, nous avons fait une nouvelle corrélation où nous avons négligé  $\delta^h$  (Figure 54).

Si cette démarche est cohérente dans une polyoléfine (apolaire) avec des molécules assez grosses et globalement peu polaires, on peut penser que dans un polymère polaire et accepteur de liaisons hydrogène, comme le PET, et avec des molécules qui présentent certaine polarité, ce terme  $\delta^h$  ne sera sans doute pas négligeable.



**Figure 54.** a) Variation des coefficients de partage théoriques calculés  $\left\{K_{F/P}^i\right\}_{calc}$  (symboles pleins) et expérimentaux  $\left\{K_{F/P}^i\right\}_{exp}$  (symboles ouverts) (à 40°C) en fonction du nombre d'atomes de carbone pour toutes les molécules étudiées. b) Corrélation entre  $\left\{K_{F/P}^i\right\}_{exp}$  et  $\left\{K_{F/P}^i\right\}_{calc}$ .

La corrélation obtenue est satisfaisante. Les coefficients de partage calculés par notre approche (équation (86) en négligeant  $\delta^h$ ) sont du même ordre de grandeur que les valeurs expérimentales. Il faut noter que la contribution entropique ainsi que l'effet de la taille de la molécule pris en compte dans l'équation (86),  $0,34 + r_{F,i}^{-1}$ , varient entre 3,8 et 10 et présentent un effet très important sur la qualité de la prédiction. Leur effet est comparable à la contribution enthalpique.

Pour les molécules d'alcane et d'alcanol, les coefficients de partage calculés entre l'éthanol et le PEbd diminuent en fonction du nombre d'atomes de carbone de la même manière que les coefficients de partage expérimentaux (Figure 54a). Dans le cas des molécules d'alcools, les valeurs calculées sont bien corrélées aux valeurs expérimentales. Par contre, une déviation significative est identifiée pour les alcanes, où les valeurs expérimentales sont sous-estimées d'un facteur 8. Cette différence entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées devient plus petite pour les alcanes plus longs (C28) avec un facteur 5. Du fait que dans le cas des alcanes, la contribution dispersive est la seule contribution enthalpique, il est possible que la contribution dispersive utilisée pour le polymère ( $16,5 \text{ (J}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$ ) ne soit pas précise. Une analyse de l'effet de la variation du paramètre de solubilité du PEbd a montré que les valeurs de coefficients de partage calculés restent inchangées quelle que soit la valeur attribuée à ce paramètre. Il est possible également que cet écart provient de l'absence de la contribution polaire dans les paramètres de solubilité des alcanes, ce qui conduit à une augmentation de la valeur de  $\chi_{i,F}^H$  et par suite une sous-estimation des valeurs de coefficients de partage (équation (86)).

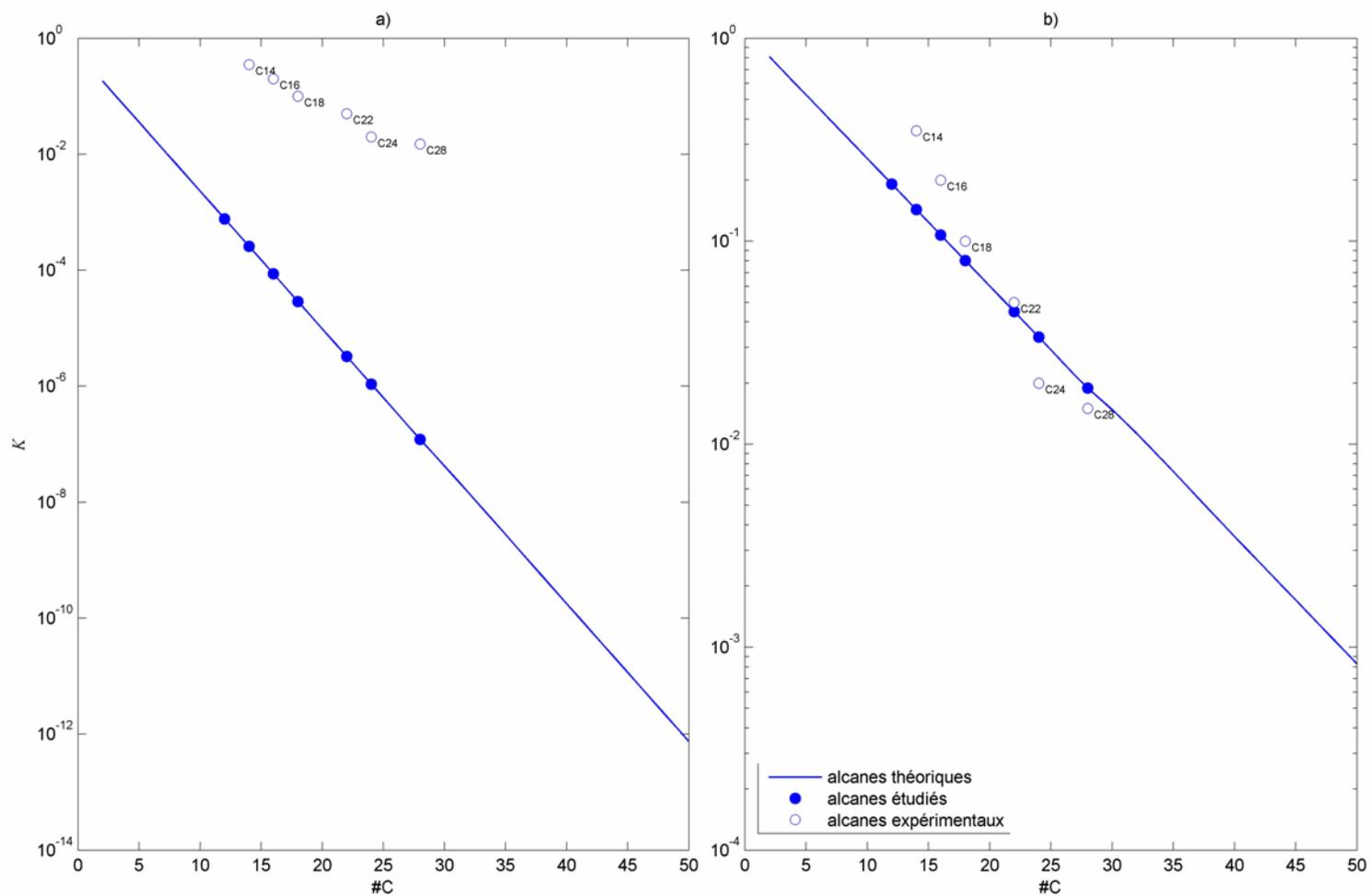
Les  $\left\{ K_{F/P}^i \right\}_{calc}$  de l'Irganox 1076 et du triphénylène sont également sous-estimés, par contre pour la laurophénone, la valeur calculée est surestimée d'un facteur 5.

D'une manière générale, cette approche théorique différencie bien le comportement de différentes molécules étudiées.

Il est clair que notre modèle qui tient compte de la taille de la molécule ne prédit pas exactement les valeurs expérimentales. Mais nous sommes tout de même à moins d'un ordre de grandeur, alors que d'autres modèles dans la littérature, qui négligent l'effet du volume molaire, conduisent à des écarts beaucoup plus grands : Baner et Piringer (1991) ont introduit des facteurs correctifs aux valeurs de  $K_{F/P}$ , comme nous le discuterons un peu plus loin.

Notre approche ne tient pas compte de l'effet de la morphologie du polymère (dans ce cas semi cristallin) sur la possibilité d'avoir des molécules piégées qui ne participent pas à l'équilibre, effet que nous avons mis en évidence dans la partie précédente. Cet effet joue au maximum sur 10% des molécules diffusantes.

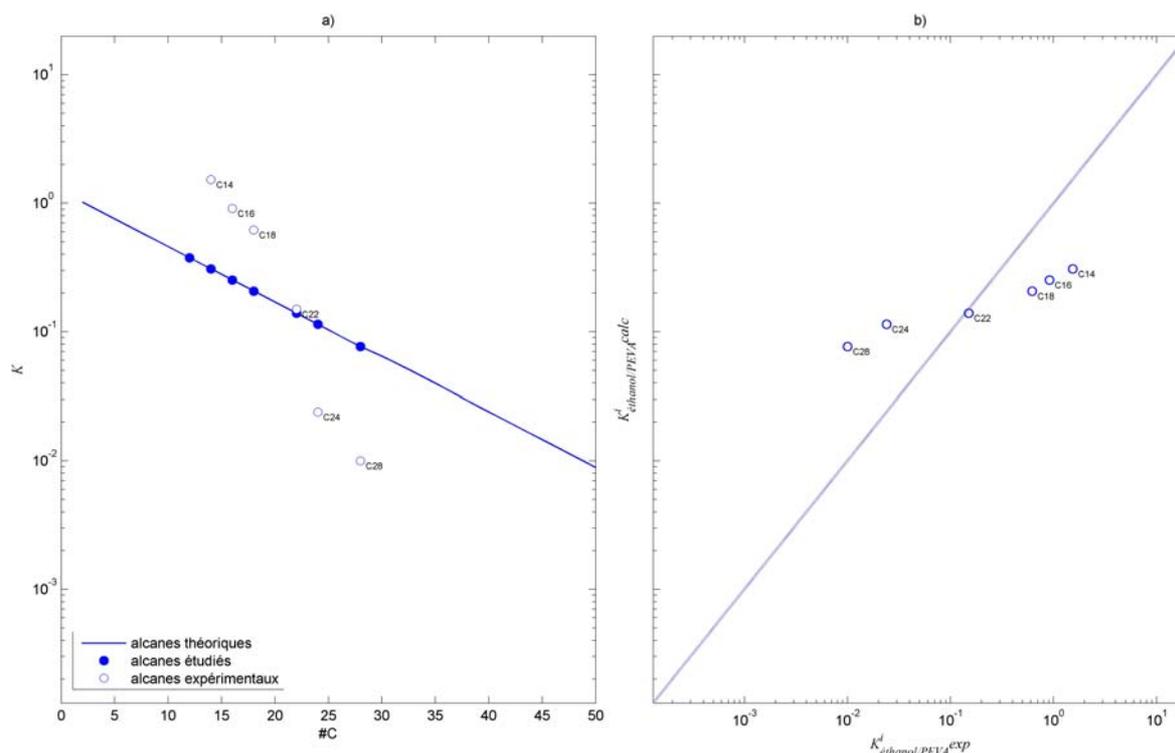
Après cette première corrélation satisfaisante, nous avons ensuite appliqué le même modèle (équation (86), contribution hydrogène  $\delta^h$  non prise en compte) aux coefficients de partage des n-alcanes entre le méthanol et le PEbd. Les résultats sont présentés sur la Figure 55. La Figure 55a révèle un écart beaucoup plus important entre les résultats expérimentaux et les valeurs prédites : de  $10^3$  à  $10^8$  selon la nature de la molécule. Nous nous sommes demandés si cet écart pouvait être dû au pouvoir auto-associant du méthanol (Chapiro et Perec-Spritzer, 1975) ; pour cela nous avons recalculé les coefficients de partage entre le méthanol et le PEbd  $K_{\text{méthanol}/\text{PEbd}}$  en considérant une dimérisation du méthanol par auto-association et avons pris comme volume molaire le double de la valeur correspondante à une molécule de méthanol. Le résultat est donné sur la Figure 55b : la corrélation est cette fois satisfaisante. Cela ne peut pas être considéré comme une validation du modèle, mais illustre le fait que la valeur choisie pour le volume molaire de la molécule étudiée a un effet important sur la valeur prédite. Ceci montre qu'il faudrait acquérir un plus grand nombre de résultats expérimentaux pour bien maîtriser l'effet de différents paramètres sur la qualité de la prédiction.



**Figure 55.** Variation des coefficients de partage théoriques (symbole pleins) et expérimentaux (symboles ouverts) (à 40°C) en fonction du nombre d'atomes de carbone pour toutes les molécules étudiées. a) par application directe du modèle et b) en tenant compte de l'effet d'une auto-association (dimérisation) possible du méthanol.

#### 4.2.2.4 Coefficients de partage des diffusants entre PEVA et éthanol

Les contributions dispersive  $\delta^d$ , polaire  $\delta^p$  et hydrogène  $\delta^h$  du paramètre de solubilité du PEVA (28%) ont été calculées selon les équations (74, 75 et 76). Ensuite, nous avons calculé les coefficients de partage des alcanes entre l'éthanol et le PEVA, et ceci, en suivant toujours le même raisonnement que la contribution hydrogène n'est pas prise en compte. Les résultats sont présentés en fonction du nombre d'atomes de carbone sur la Figure 56.



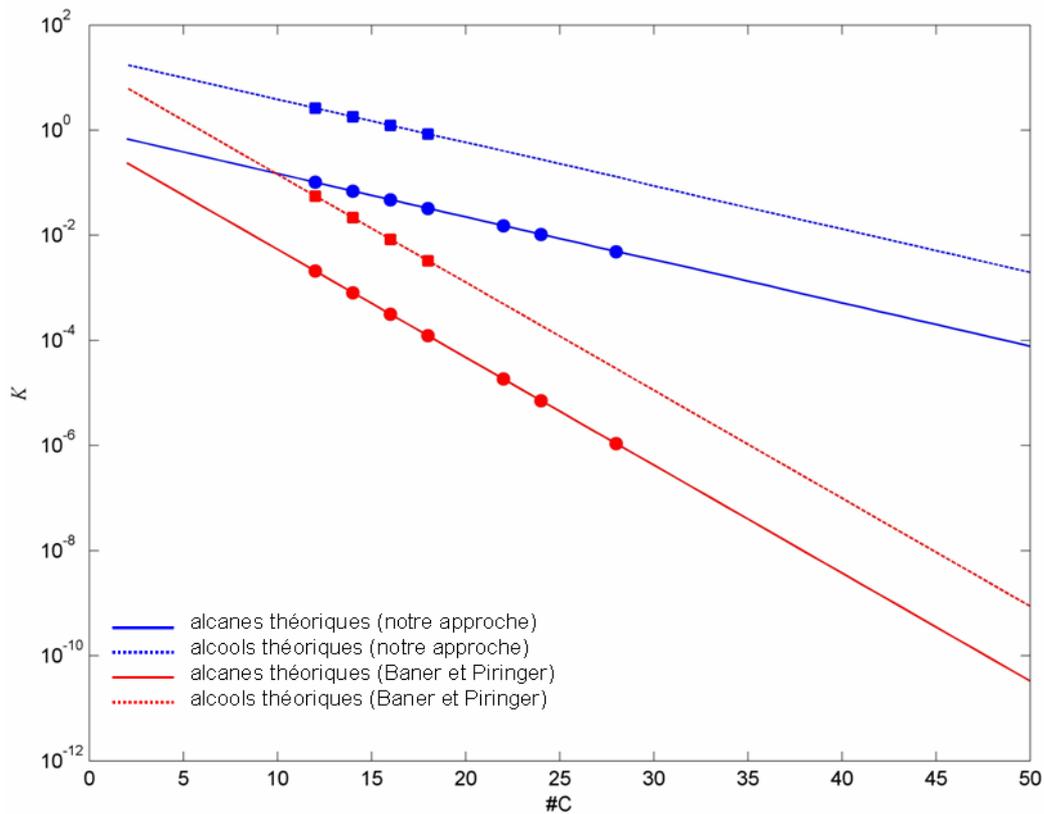
**Figure 56.** a) Variation des coefficients de partage calculés  $\left\{ K_{\text{éthanol/PEVA}}^i \right\}_{\text{calc}}$  (symboles pleins) et expérimentaux  $\left\{ K_{\text{éthanol/PEVA}}^i \right\}_{\text{exp}}$  à 40°C (symboles ouverts) en fonction du nombre d'atomes de carbone pour toutes les molécules étudiées. b) Corrélation entre  $\left\{ K_{F/P}^i \right\}_{\text{exp}}$  et  $\left\{ K_{F/P}^i \right\}_{\text{calc}}$ .

Comme pour les coefficients de partage entre l'éthanol et le PEbd, les coefficients de partage calculés entre l'éthanol et le PEVA sont du même ordre de grandeur que les valeurs expérimentales, même si la pente pour les points théoriques est plus faible que pour les valeurs expérimentales. Il faudrait acquérir des données expérimentales sur les coefficients de partage pour des n-alcanes ayant d'avantage plus d'atomes de carbone que le  $\text{C}_{28}\text{H}_{58}$  et moins que le  $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$  pour qu'on puisse conclure sur le comportement du modèle.

#### 4.2.2.5 Comparaison avec d'autres approches dans la littérature

Différentes approches prédictives de coefficients de partage entre un liquide et un polymère sont disponibles dans la littérature. Baner et Piringer (1991) utilisent une approche similaire à la notre (équation (86)), mais sans tenir compte de l'effet de la taille des molécules de diffusant et de solvant. Pour minimiser la différence entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites, ils appliquaient un facteur de correction empirique qui tient compte de la masse molaire, et donc, indirectement, du volume molaire.

Les résultats obtenus après application des deux modèles aux molécules étudiées (n-alcanes et n-alcanols) sont présentés sur la Figure 57. Il est clair que pour des petites molécules où l'effet de la taille du diffusant devient très faible ( $r_{F,i}^{-1} \rightarrow 0$ ), les deux modèles se rejoignent.



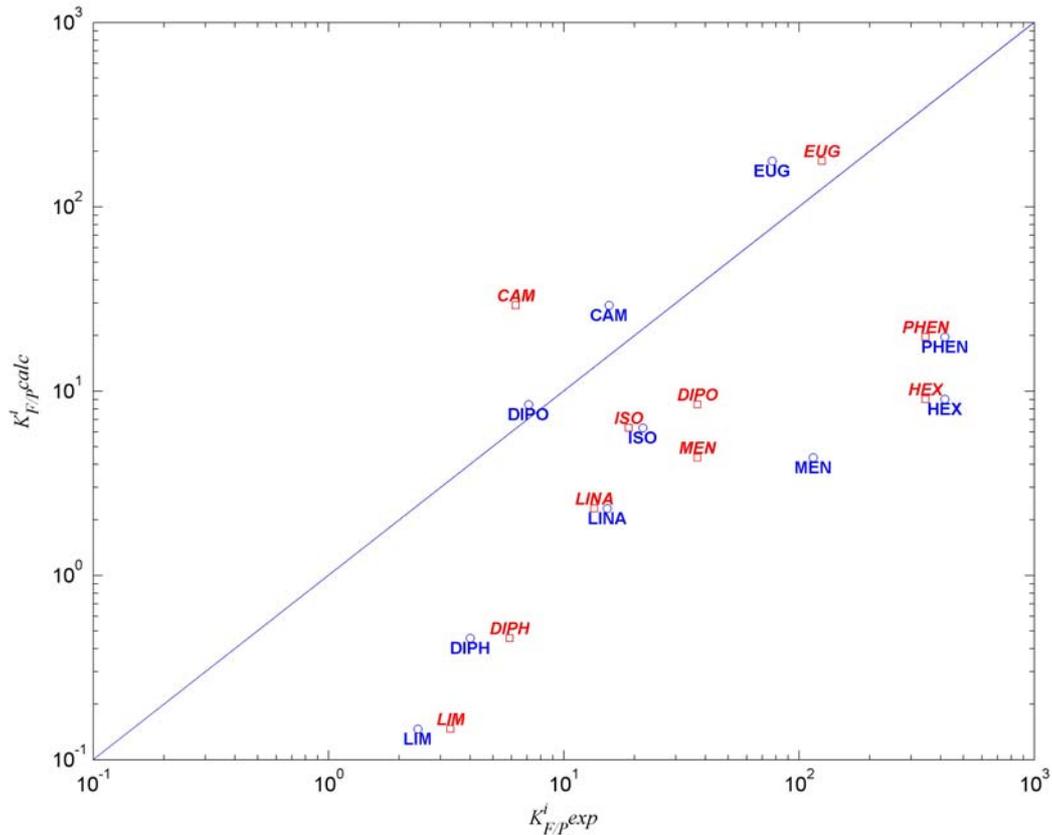
**Figure 57.** Comparaison de l'approche prédictive des coefficients de partage entre l'éthanol et le PEbd décrite selon l'équation (86) et l'approche de Baner et Piringer (1991) pour une série d'alcanes ● et d'alcools ■.

Pour évaluer l'applicabilité de l'équation (86), nous avons comparé les valeurs expérimentales à 25°C d'une série de molécules d'arômes publiées par Baner et Piringer (1991) (Tableau 14) aux valeurs calculées selon cette équation.

**Tableau 14.** *Différentes caractéristiques des molécules étudiées par Baner et Piringer (1991).*

Nom	Code	Volume molaire $\underline{V}_i$ (cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	log $P$
Camphre	CAM	153,3	2,1
Cis-3-hexenol	HEX	119,0	1,6
Diphénylméthane	DIPH	168,1	4,2
Diphényloxyde	DIPO	159,0	4,2
Eugenol	EUG	154,0	2,2
Acétate d'isoamyle	ISO	150,4	2,1
d-Limonène	LIM	162,4	4,4
Acétate de linalyle	LIN	219,3	3,8
Menthol	MEN	173,6	3,2
2-Phényléthanol	PHEN	120,4	1,4

Les résultats sont présentés sur la Figure 58.

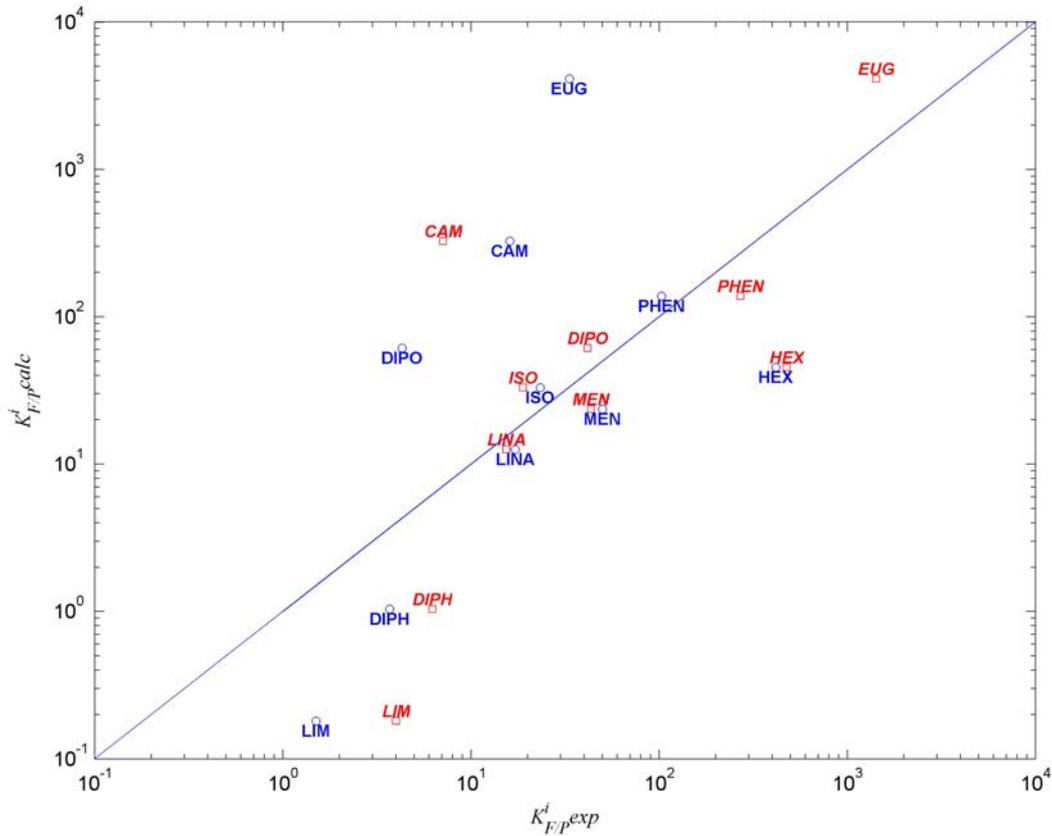


**Figure 58.** Corrélation entre  $\left\{ K_{\text{éthanol/PEbd}}^i \right\}_{\text{exp}}$  mesurés à 25°C par Baner et Piringier (1991) et

$\left\{ K_{\text{éthanol/PEbd}}^i \right\}_{\text{calc}}$  calculés selon l'équation (86) pour une série de molécules d'arômes (○ en bleu). Les valeurs prédites par Baner et Piringier sont également présentées (□ en rouge, code en italique).

On voit que l'équation (86) prédit sans identification préalable les valeurs de coefficients de partage entre l'éthanol et le PEbd à moins d'un ordre de grandeur pour la majorité des molécules. Le menthol, la cis-3-hexenol, le limonène et la 2-phényléthanol sont un peu plus loin de la courbe théorique. Le camphre, le diphényloxyde et l'Eugenol sont très proches, voire sur la courbe théorique. Nous avons également reporté les coefficients de partage entre l'éthanol et le PEbd prédites par Baner et Piringier (1991). Il est clair que le facteur empirique de correction qu'ils appliquent équivaut à prendre en compte la taille (volume molaire) du diffusant et du solvant. Baner et Piringier ont publié également des valeurs expérimentales de coefficients de partage entre le méthanol et le PEbd. Nous obtenons encore une fois une corrélation satisfaisante entre coefficients de partage mesurés à 25°C entre le méthanol et la

PEbd et coefficients de partage calculés en supposant toujours une dimérisation du méthanol par auto-association (Figure 59).



**Figure 59.** Corrélation entre  $\left\{ K_{\text{méthanol/PEbd}}^i \right\}_{\text{exp}}$  mesurés à 25°C par Baner et Piringier (1991) et  $\left\{ K_{\text{méthanol/PEbd}}^i \right\}_{\text{calc}}$  calculés selon l'équation (84) pour une série de molécules d'arômes ( $\circ$  en bleu). Les valeurs prédites par Baner et Piringier sont également présentées ( $\square$  en rouge, code en italique).

Il est intéressant de souligner qu'en négligeant le terme de contribution hydrogène du paramètre de solubilité, la corrélation reste satisfaisante même avec des molécules d'arômes qui sont globalement polaires (d'après leurs faibles valeurs de  $\log P$ ) et capables de générer des liaisons par interaction hydrogène.

## Bilans

Dans ce chapitre, nous avons pu montrer qu'après mise en forme par extrusion, une partie des molécules présentes dans un polymère semi cristallin (polyéthylène basse densité) n'est pas accessible au cours d'une cinétique de désorption et demeure piégée dans le polymère. La quantité de molécules piégées varie en fonction de sa nature, de sa géométrie (3% pour l'Octadécane et 10% pour l'Uvitex OB) et de la méthode d'imprégnation dans la matrice polymère. Le piégeage entraîne une déviation négative de l'isotherme de  $C_{i,F}|_{\text{éq}}$  vs  $C_{i,P}|_{\text{éq}}$ . Pour des fortes concentrations dans le liquide, des non-linéarités ont été identifiées. Parce qu'elles ne sont pas observées que pour des matériaux formulés avant mise en forme, elles sont associées soit à une adsorption des substances à l'interface côté solide, soit à des artefacts liés au protocole de lavage avant extraction.

Vu la nécessité de disposer de valeurs de coefficients de partage pour prédire la migration, nous avons envisagé une approche expérimentale et une théorique. Nous avons testé la possibilité d'appliquer la méthode de dilution pour déterminer expérimentalement des coefficients de partage entre un liquide et un polymère. Pour des faibles valeurs de facteurs de dilution ( $L \leq 3,5$ ), l'incertitude sur les valeurs de concentrations dans le liquide à l'équilibre mesurées devient plus importante, ce qui a conduit à une déviation significative par rapport à la linéarité dans le liquide. Dans ce cas, les conditions limites entre un emballage et un aliment définies dans le modèle de désorption (équation (11)) doivent être remplacées par :

$$-\underbrace{D}_{m^2 \cdot s^{-1}} \cdot \frac{\partial c_P^{(x,t)}}{\partial x} = \underbrace{h}_{m \cdot s^{-1}} \cdot \left( K_{F/P}|_I \cdot c_P^{(x=L,t)} - c_F^{(x \rightarrow \infty, t)} \right) \text{ avec } K_{F/P}|_I \geq K_{F/P}$$

Au contraire du coefficient de partage macroscopique,  $K_{F/P}|_I$  prend en compte toutes les interactions moléculaires et les effets microscopiques dus aux régions inaccessibles à la diffusion. Dans nos expériences, l'effet de l'accessibilité sur le coefficient de partage reste faible.

L'approche théorique utilisée pour calculer les coefficients de partage des diffusants entre l'éthanol et le polyéthylène basse densité est basée sur la théorie de Flory-Huggins et la méthode de contribution de groupe de Van Krevelen (1990). Dans le PEbd apolaire, la contribution liée aux interactions du type hydrogène semble négligeable, mêmes si les

molécules étudiées possèdent des fonctions polaires (OH pour les alcools par exemple), et même si le milieu en contact est un alcool (méthanol ou éthanol).

Appliquée à des molécules d'arômes, plus polaires, notre approche donne des résultats similaires au modèle de prédiction de coefficients de partage de Baner et Piringer (1991) sans recourir à des facteurs correctifs arbitraires. Cette approche tient compte de la taille des molécules diffusantes par rapport aux molécules du liquide simulant l'aliment (éthanol). Par contre, l'effet de la morphologie du polymère et l'inaccessibilité des molécules diffusantes dans les polymères semi cristallins ne sont pas pris en compte.

Notre modèle est toutefois très sensible à la présence de la contribution hydrogène du paramètre de solubilité. Le choix du volume molaire de la molécule étudiée joue également un rôle important. Il faut noter que cet effet considérable de la taille de la molécule sur la qualité de la prédiction est dû au fait le coefficient de partage varie d'une manière exponentielle avec  $r_{F,i}^{-1}$ . Son effet est comparable à la contribution enthalpique.



### 4.3 Etude de l'effet d'un traitement plasma sur les propriétés de transport et dimensionnement

Les parties précédentes ont présenté les différentes propriétés qui gouvernent les phénomènes de transport aux interfaces emballage-aliment : coefficient de transfert de masse  $h$  et coefficients de partage macroscopique  $K_{F/P}$  et local à l'interface  $K_{F/P}|_I$ . Les différentes hypothèses utilisées dans le modèle qui décrit la désorption des substances d'emballage dans l'aliment ont été également discutées.

Nous avons vu dans la partie 4.1 que le coefficient de transfert de masse  $h$  est probablement localisé à l'interface du côté du polymère, et non pas du côté du liquide comme il a été attendu. Pour mieux comprendre ces phénomènes aux interfaces, nous avons pensé modifier la composition chimique de la surface du polymère et examiner les effets de cette modification sur les propriétés gouvernant le transport à l'interface. Pour ce faire, nous avons appliqué un traitement de surface par plasma oxydant sur des films de polyéthylène basse densité. Ce type de traitement peut conduire à des nouvelles interactions entre le polymère modifié (surface rendue polaire), l'éthanol et les diffusants, ce qui peut influencer le coefficient de transfert de masse à l'interface (voir 1.3.5).

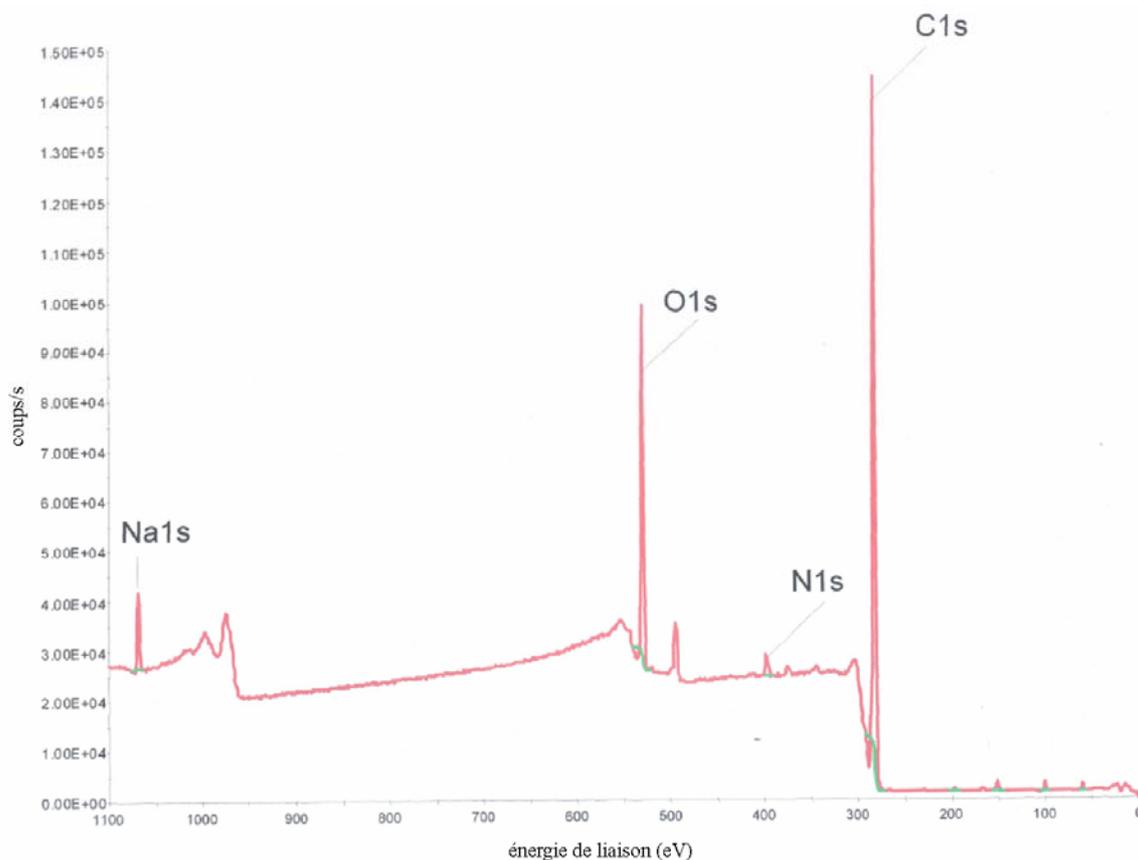
Le traitement par plasma oxydant a été effectué sur des films de différentes épaisseurs ( $lp = 30, 100$  et  $150 \mu\text{m}$ ). Puis nous avons caractérisé la surface des films de PEbd traités et non traités en vue d'identifier les modifications chimiques éventuelles par spectroscopie de photoélectrons X et par mesure des angles de contact. Enfin, nous avons suivi des cinétiques de désorption analogues à celles réalisées dans la partie 4.1 ; nous allons caractériser le flux de matière à l'interface emballage aliment pour les matériaux traités et non traités.

#### 4.3.1 Caractérisation des films traités par plasma oxydant

##### 4.3.1.1 Analyse de la composition chimique de surface par XPS

L'analyse de la composition chimique de surface par XPS a été effectuée sur des films de PEbd traités et non traités. La Figure 60 présente un spectre général XPS typique d'un film de PEbd traité. Les spectres sont analysés entre 0 et 1100 eV. Des pics de carbone ( $C_{1s}$  : 282-293 eV), d'oxygène ( $O_{1s}$  : 529-542 eV), d'azote ( $N_{1s}$  : 396-401 eV) et de sodium ( $Na_{1s}$  : 1069-1078 eV) ont été détectés aussi bien pour les films traités que non traités. La présence de

l'azote provient de l'azote résiduel dans l'enceinte d'analyse. Le pic de sodium peut être dû à une impureté en surface. Les intensités de ces deux pics restent toujours faibles : les rapports atomiques  $N_{1s}/C_{1s}$  et  $Na_{1s}/C_{1s}$  sont toujours inférieurs à 1%.



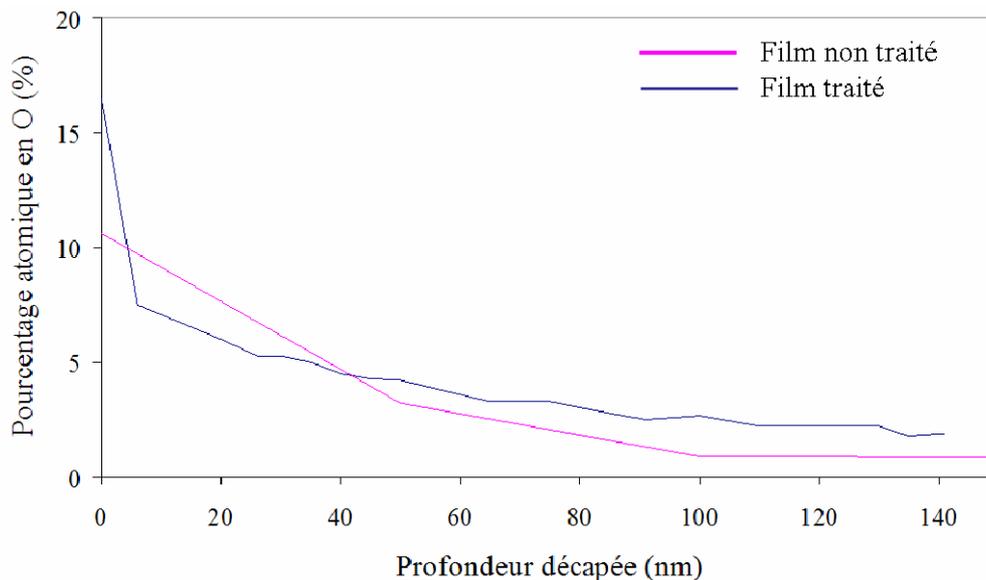
**Figure 60.** Spectre général XPS (typique) du PEbd traité. La partie gauche du spectre correspond aux électrons Auger.

En XPS, l'effet du traitement par plasma oxydant se manifeste par la variation relative des intensités des signaux  $C_{1s}$  et  $O_{1s}$ . Le rapport atomique  $O_{1s}/C_{1s}$  est plus élevé pour les films traités (0,2) que pour les films non traités (0,12) (Tableau 15). Dans le cas des films non traités, l'oxygène présent en surface peut provenir d'une oxydation de la surface du polymère lors de la mise en forme, ou de la présence des contaminants oxygénés en surface. La profondeur de la couche modifiée par le traitement plasma a été étudiée en effectuant par XPS des cinétiques de décapage de surface (profil en profondeur) en bombardant la surface de polymère par un faisceau d'ions.

**Tableau 15.** Rapport atomique d'oxygène en surface des films traités et non traités au début et à la fin de la cinétique de décapage.

Rapport atomique	Films non traités		Films traités	
	début	fin	début	fin
$O_{1s}/C_{1s}$	0,12	0,01	0,2	0,02

A la fin du décapage, le taux d'oxygène en surface devient très faible (<1%). Ceci nous permet d'avoir une idée de la profondeur modifiée par le traitement plasma. L'évolution du pourcentage atomique en oxygène en fonction de la profondeur décapée par le faisceau ionique est représentée sur la Figure 61.



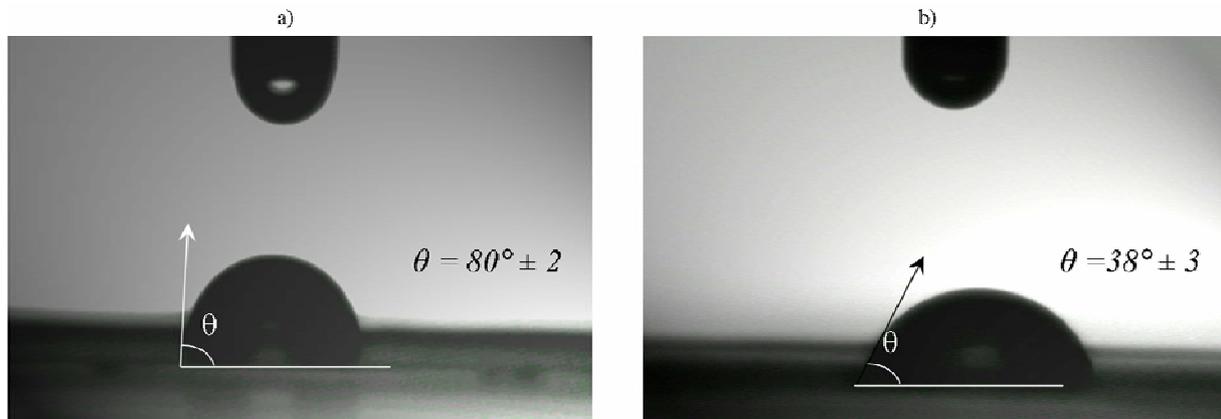
**Figure 61.** Evolution de la composition chimique de la surface des films traités et non traités en fonction du temps de décapage de la surface par un faisceau.

L'effet du traitement plasma est donc limité à une profondeur de 150 nm de la surface. La modification la plus importante est concentrée dans les premières 5-10 nm (extrême surface).

#### 4.3.1.2 Angles de contact

La Figure 62 montre l'effet du traitement plasma sur les angles de contact. Nous avons observé que les angles de contact pour les matériaux non traités ( $80^\circ \pm 2$ ) sont plus importants que les matériaux traités ( $38^\circ \pm 3$ ). Le PEbd (apolaire) ne présente pas d'interactions avec

l'eau. L'introduction des groupements oxygénés (polaires) sur la surface lors du traitement plasma explique la diminution de la valeur d'angle de contact.

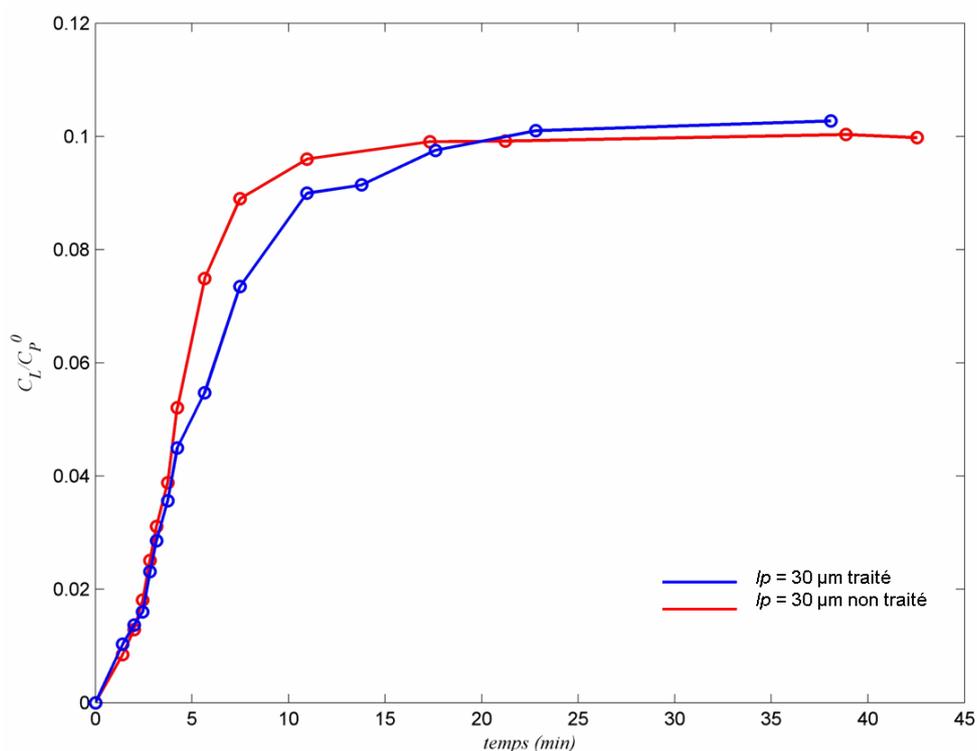


**Figure 62.** Angles de contact mesurés pour a) matériau non traité et b) matériau ayant subi un traitement plasma oxygène.

Avec le PEbd, on a habituellement des angles de contact de 90 à 100°. Les faibles valeurs d'angles de contact mesurés pour le PEbd non traité peuvent être dues à la rugosité de surface des films ou bien à la présence des contaminants oxygénés en surface déjà identifiée en XPS.

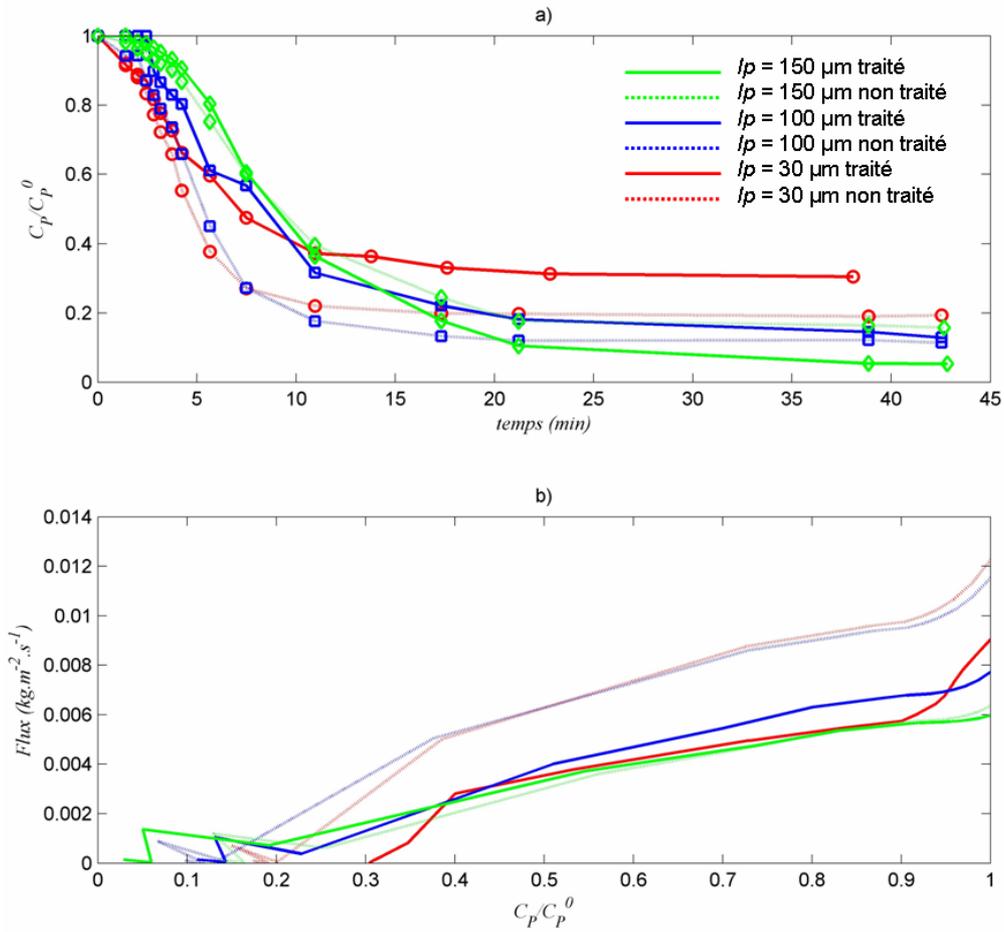
#### 4.3.2 Effet du traitement plasma sur les cinétiques de désorption

Afin d'étudier l'effet d'un traitement plasma oxydant sur le flux de matière à l'interface emballage-aliment, nous avons réalisé des cinétiques de désorption analogues à celles réalisées dans la partie 4.1 sur des matériaux traités et non traités pour une série de molécules d'alcane (C14, C16 et C18). Ces alcanes ont été introduits dans le PEbd avant l'extrusion. La Figure 63 présente des cinétiques de désorption typique pour l'octadécane dans l'éthanol à 40°C effectuées sur des matériaux fins ( $lp = 30 \mu\text{m}$ ) non traités ou ayant subi un traitement plasma oxydant. Ces deux cinétiques ont été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales et ont subi à peu près la même histoire de prélèvement. Nous avons choisi de présenter des concentrations normalisées par rapport à la concentration initiale dans le polymère pour qu'on puisse visualiser les deux cinétiques sur la même échelle. En effet, comme le traitement s'effectue sous vide ( $3,4 \cdot 10^{-2}$  mbar), les molécules de diffusant étudiées se sont évaporées, ce qui a entraîné une réduction de 70 à 80 % de la concentration initiale des molécules dans les échantillons traités. Nous avons trouvé que cette diminution est plus importante pour les plus petites molécules et les faibles épaisseurs.



**Figure 63.** Effet d'un traitement plasma oxydant effectué sur des films de PEbd de 30  $\mu\text{m}$  sur les cinétiques de désorption de l'octadécane dans l'éthanol à 40°C. Evolution de la concentration dans le liquide en fonction de la racine carré du temps.

La Figure 63 ne montre pas une différence significative entre les films traités et non traités. Nous avons trouvé la même chose pour les autres molécules et les autres épaisseurs. Pour mieux identifier l'effet du traitement sur les cinétiques de désorption, nous avons validé le bilan de matière selon l'équation (78) et avons calculé les concentrations résiduelles dans le polymère. La Figure 64a montre les cinétiques de désorption de l'octadécane pour 3 épaisseurs de films de polymère ( $l_p = 30, 100$  et  $150 \mu\text{m}$ ). Les états d'équilibre ne sont pas significativement différents. En effet, les films de 30  $\mu\text{m}$  semblent déviés, mais c'est probablement dû à une erreur de mesure surtout que les concentrations des molécules dans les films fins ont été fortement réduites après le traitement oxydant.



**Figure 64.** Effet du traitement plasma sur les phénomènes de transport d'une molécule d'octadecane pour 3 épaisseurs différentes (30, 100 et 150  $\mu\text{m}$ ) : a) cinétiques de désorption en fonction de la racine carré du temps b) flux de matière normalisé par  $C_p^0$  en fonction de la concentration résiduelle.

Afin d'analyser le début de la cinétique de désorption, nous avons calculé le flux de matière normalisé par rapport à la concentration résiduelle dans le polymère Figure 64b. Les résultats montrent une légère réduction du flux de matière à l'interface PEbd-éthanol pour les matériaux ayant subi un traitement plasma notamment pour ceux présentant des épaisseurs faibles (30 et 100  $\mu\text{m}$ ).

Les propriétés de transport identifiées à partir des cinétiques présentées sur la Figure 64 sont données dans le Tableau 16.

**Tableau 16.** Effet du traitement plasma sur les propriétés de transport ( $D$  et  $h$ ) de l'octadécane lors d'une cinétique de désorption dans un système PEbd-éthanol.

$l_p$ ( $\mu m$ )	Films non traités		Films traités	
	$D \times 10^{12}$ ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )	$h \times 10^8$ ( $m \cdot s^{-1}$ )	$D \times 10^{12}$ ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )	$h \times 10^8$ ( $m \cdot s^{-1}$ )
30	2,5	4,3	0,12	13,6
100	3,3	2,4	3,2	1,6
150	3,1	5,9	3,8	1,2

D'après les résultats de l'identification, nous remarquons que l'effet du traitement sur les propriétés de transport est très important dans le cas des films fins.

Le coefficient de diffusion est vingt fois plus faible pour les films fins traités que les films de même épaisseur non traités. Ceci est peut être dû non pas à la modification de la composition chimique de surface mais à une réticulation qui s'est déroulée au cours du traitement plasma. En effet, Kim et al. (2002) ont montré que, dans le cas du PEbd, le traitement par plasma oxydant (mélange Ar-O<sub>2</sub>) peut conduire à des réticulations dues à la présence de l'Argon (gaz plasmagène réticulant). Les espèces actives de ce gaz créent en surface du matériau des radicaux libres et des insaturations qui conduisent à des réticulations entre les chaînes du polymère. D'après cet auteur, le degré de réticulation augmente avec le pourcentage d'Argon. Dans notre cas, le pourcentage d'Argon est de 67% contre 33% d'O<sub>2</sub>, ce qui correspond chez Kim à un degré de réticulation qui varie entre 6,5 et 8,4 %.

L'effet du traitement plasma se manifeste également sur les coefficients de transfert de masse à l'interface. Sachant que les valeurs de Bi identifiées pour les 3 épaisseurs de films traités et non traités varient entre 0,5 et 35, on peut penser à la présence d'une contribution de deux résistances interne et externe aux transferts. Pour les films fins, les valeurs de  $h$  identifiées après traitement sont trois fois plus élevées par rapport aux films non traités. Par contre, pour les films épais, cette tendance est inversée. Le coefficient de transfert de masse à l'interface est cinq fois plus faible pour les films traités. Malheureusement, comme nous n'avons pas répété cette expérience, il est très difficile de conclure surtout qu'on peut imaginer l'effet de plusieurs phénomènes sur le transfert à l'interface.

Il faut noter qu'une analyse de sensibilité des données cinétiques est nécessaire pour mieux conclure sur les différences identifiées entre les propriétés de transport pour les films traités et non traités.

Par rapport à notre objectif initial et suite aux nombreuses contraintes expérimentales dues au traitement, nous avons la possibilité de procéder de deux manières :

- soit augmenter la concentration des diffusants dans les films du polymère avant le traitement plasma de manière à avoir une quantité raisonnable après traitement ;
- soit travailler sur des molécules de plus grandes tailles qui présentent des pressions de vapeur plus faibles. Mais dans ce cas, il ne faut pas oublier que, d'après la partie 4.1, les coefficients de transfert de masse à l'interface identifiés dépendent fortement de la masse moléculaire des molécules étudiées.

## **4.4 Méthodologie de calcul des propriétés de transport côté liquide par microscopie confocale**

Dans la partie 4.1, nous avons vu que la propriété de transport dans l'aliment  $h$ , contrairement à ce qui a été attendu, est fonction de la nature de la molécule et du mécanisme de diffusion dans le polymère. Ce paramètre semble donc plus complexe qu'on ne l'avait imaginé au départ. Pour réellement identifier ce paramètre dans le liquide, nous avons utilisé une méthode microscopique pour étudier localement l'interface polymère-liquide.

Du côté liquide, le coefficient de transfert de masse, qui est une propriété phénoménologique, ne peut être mesuré formellement que s'il existe un écoulement tangentiel à l'interface. Dans ces conditions, on peut identifier dans le liquide deux régions : une première région loin de la surface où l'entraînement par convection domine et une deuxième région où la diffusion domine et est un gradient de concentration du diffusant dans le liquide. En effet,  $h$  est défini par le rapport du coefficient de diffusion du diffusant dans le liquide sur l'épaisseur de la couche limite (équation (3)). L'épaisseur de la couche limite dépend fortement de la géométrie, de la nature et la vitesse d'écoulement du liquide et de l'adhésion ou non du liquide à la surface.

Dans cette partie nous proposons d'illustrer ces effets à l'échelle du dispositif de la cellule de perfusion du microscope confocal. Il s'agit notamment de caractériser le profil de concentration en régime instationnaire. Pour observer l'interface entre le polymère et le liquide, nous avons identifié un certain nombre de verrous expérimentaux liés à la méthode d'observation de l'interface. Ceci nous a amenés à tester successivement plusieurs montages. Ce chapitre est resté plus méthodologique et prospectif et nous avons choisi d'intégrer à chaque paragraphe des parties de matériels et méthodes correspondantes.

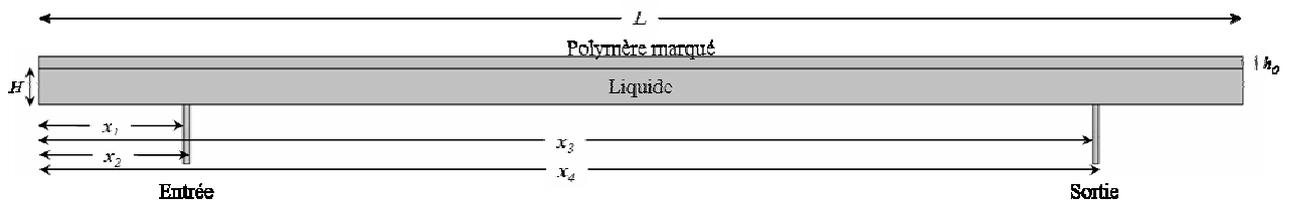
### **4.4.1 Interprétation des transferts dans la cellule de désorption**

Il s'agit d'interpréter les profils expérimentaux en les confrontant avec des profils simulés dans les mêmes conditions de géométrie et de vitesse d'écoulement. Les profils théoriques sont obtenus en appliquant la loi de Navier-Stokes en tenant compte des phénomènes de convection et diffusion dans le liquide ainsi que de l'affinité chimique des

sondes fluorescentes pour l'un des deux milieux. Les profils expérimentaux sont obtenus à l'aide d'une cellule de perfusion (Figure 30).

### Géométrie de la cellule simulée

La géométrie du système étudié est présentée dans la Figure 65. Il décrit les expériences réalisées avec le montage 2 qui va être présenté un peu plus loin.



**Figure 65.** Géométrie représentant le système simulant la désorption des sondes fluorescentes du polymère dans le liquide en contact.

Ce système est divisé en quatre parties : le polymère, le liquide, l'entrée et la sortie. Le Tableau 17 présente les dimensions de la cellule simulée et les différents paramètres nécessaires pour la simulation. Les chiffres de 1 à 4 correspondent respectivement au liquide, au polymère, à l'entrée et à la sortie de la cellule.

*Tableau 17. Dimensions caractéristiques de la cellule et paramètres de simulation.*

Paramètre	Expression	Description
$L$	$10^{-2}$	Dimension de la cellule
$H$	$5 \times 10^{-4}$	Dimension caractéristique du film du liquide
$h_0$	$1 \times 10^{-4}$	Dimension caractéristique du film du polymère
$a$	0,1	Dimension caractéristique du montage
$\tau$	$10^3$	Temps de séjour du liquide dans la cellule
$l_0$	$5 \times 10^{-5}$	Dimension caractéristique de l'entrée de la cellule
$x_1$	$0,12 \times L$	Dimension de la cellule
$x_2$	$x_1 + l_0$	Dimension de la cellule
$x_3$	$(1 - 0,12) \times L - l_0$	Dimension de la cellule
$x_4$	$x_3 + l_0$	Dimension de la cellule
$k_1$	1	Constante de Henry dans le liquide
$k_2$	0,1	Constante de Henry dans le polymère
$k_3$	1	Constante de Henry dans le liquide à l'entrée
$k_4$	1	Constante de Henry dans le liquide à la sortie
$D_{\text{polymère}}$	$1 \times 10^{-12}$	Coefficient de diffusion dans le polymère
$D_{\text{liquide}}$	$1 \times 10^{-9}$	Coefficient de diffusion dans le liquide

La vitesse moyenne du liquide dans la cellule est donnée par l'équation (88), ce qui nous a permis de réaliser une interprétation 2D.

$$\bar{v} = 12 \cdot \frac{H \cdot L}{(a \cdot \tau + 1) \cdot \left( \frac{x - x_1}{l_0} \right) \cdot \left( 1 - \frac{x - x_1}{x_2 - x_1} \right)} \quad (88)$$

Le phénomène que l'on cherche à étudier est localisé à l'interface du côté du liquide. Il s'agit d'identifier une région (proche de l'interface) où la diffusion domine (présence d'un gradient de concentration). Dans le cas d'un aliment réel, la dimension caractéristique de cette région est très faible même négligeable devant la dimension de l'aliment, par contre, dans le cas d'un liquide simulateur agité ou faiblement agité, cette représentation est réaliste et on devrait pouvoir l'identifier.

Du fait qu'on a travaillé dans un système ouvert (liquide en circulation), il a fallu contrôler le temps de séjour du liquide dans la cellule. Pour des temps de séjour courts (débit important), il était très difficile de visualiser les faibles variations de la quantité des molécules qui ont migré dans le liquide. D'où l'intérêt de travailler avec des temps de séjour relativement longs. Comme notre modèle tient compte de l'effet de partage entre les deux milieux, les concentrations dans chaque milieu (de 1 à 4) ont été calculées à partir de la loi de Henry selon l'équation :

$$\{c_j\}_{j=1,2,3,4} = \frac{p_j}{k_j} \quad (89)$$

où  $c_j$  et  $p_j$  sont respectivement la concentration et la pression partielle de la molécule étudiée dans le milieu  $j$ .

### Equations de transport appliquées

Les équations de transport appliquées dans chacune des parties constituant le système et à l'interface polymère-liquide sont les mêmes que celles décrites dans la partie 2.1 dans le cas des matériaux multicouches. L'affinité chimique des molécules pour chacun des milieux est également prise en compte.

### Formulation physique

Le modèle utilisé décrit les phénomènes de diffusion dans le solide. Le bilan de matière local dans le polymère repose sur la deuxième loi de Fick et il est donné par la relation suivante :

$$\frac{1}{k_i^P} \cdot \frac{\partial p_i^P}{\partial t} = \frac{D_i^P}{k_i^P} \cdot \frac{\partial^2 p_i^P}{\partial x^2} \quad (90)$$

où  $x$  et  $t$  représentent respectivement la position et le temps.

Le modèle tient également compte des phénomènes de convection et de diffusion dans le liquide selon l'équation :

$$\frac{1}{k_i^F} \cdot \frac{\partial p_i^F}{\partial t} = \frac{D_i^F}{k_i^F} \cdot \frac{\partial^2 p_i^F}{\partial x^2} - \frac{u}{k_i^F} \cdot \frac{\partial p_i^F}{\partial x} \quad (91)$$

où  $u$  est la vitesse d'écoulement du liquide.

Dans le cas d'un écoulement incompressible, le mouvement du liquide est décrit par la loi de Navier-Stokes donnée par la relation suivante :

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \nabla) \vec{u} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \nu \nabla^2 \vec{u} \quad (92)$$

où  $u$ ,  $\rho$ ,  $p$  et  $\nu$  représentent respectivement la vitesse ( $m \cdot s^{-1}$ ), la masse volumique ( $kg \cdot m^{-3}$ ), la pression ( $Pa$ ) et la viscosité cinématique du liquide ( $m^2 \cdot s^{-1}$ ).

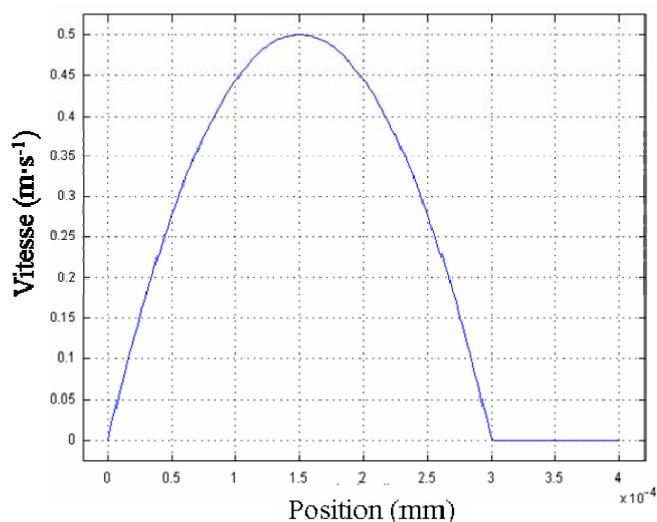
Les conditions limites :

A l'instant initial, la concentration est nulle dans le liquide ( $q_i^F = 0$ ) par contre elle a une valeur précise dans le polymère ( $q_i^P = 1000 \cdot k_i^P$ ).

Dans cette description, nous avons considéré que l'échange de matière entre le polymère et le liquide ne s'effectue qu'à travers l'interface polymère-liquide et que la vitesse est nulle à toutes les surfaces (absence de glissement).

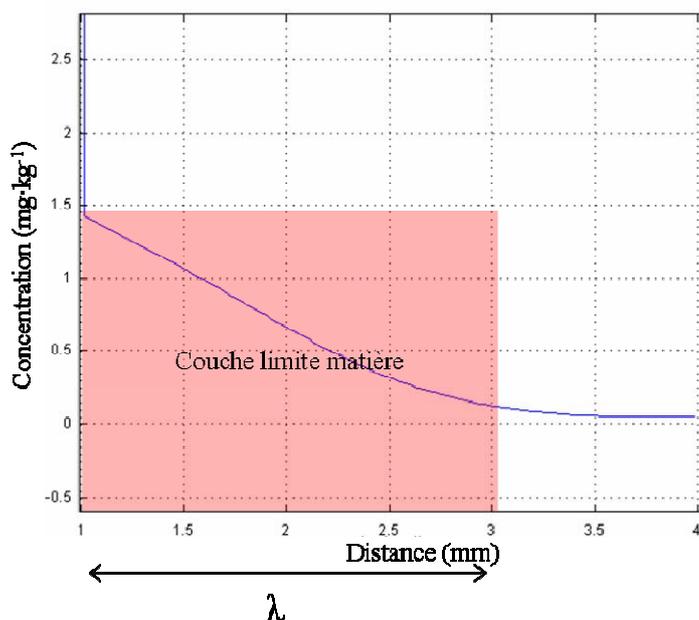
A l'entrée de la cellule, le débit est fixé et constant :  $\vec{u} = \vec{u}_0$ . La vitesse du liquide dans la cellule est fonction de la géométrie du système simulé et du débit imposé à l'entrée de la cellule (quelques dizaines de  $\mu m \cdot s^{-1}$ ). Un profil de vitesse en régime établi est représenté dans la Figure 66.

A la sortie de la cellule, la pression est maintenue constante :  $p = p_0 = 10^5 Pa$ .



**Figure 66.** Profil de vitesse du liquide pour un temps de séjour de 60 s dans la cellule.

L'application de ce modèle simplifié sur l'étude des phénomènes de transport aux interfaces polymère-liquide nous permet de décrire un profil de concentration dans le liquide (Figure 67).



**Figure 67.** Profil de concentration (intensité de fluorescence) côté liquide identifié par simulation des phénomènes de transport à l'interface PEbd-éthanol d'une molécule ayant un coefficient de diffusion de  $10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  dans le polymère et de  $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  dans le liquide après 10 minutes de contact pour un temps de séjour dans la cellule de 1 seconde et un coefficient de partage  $K_{F/P} = 0,1$ . Profil identifié au milieu de la cellule.

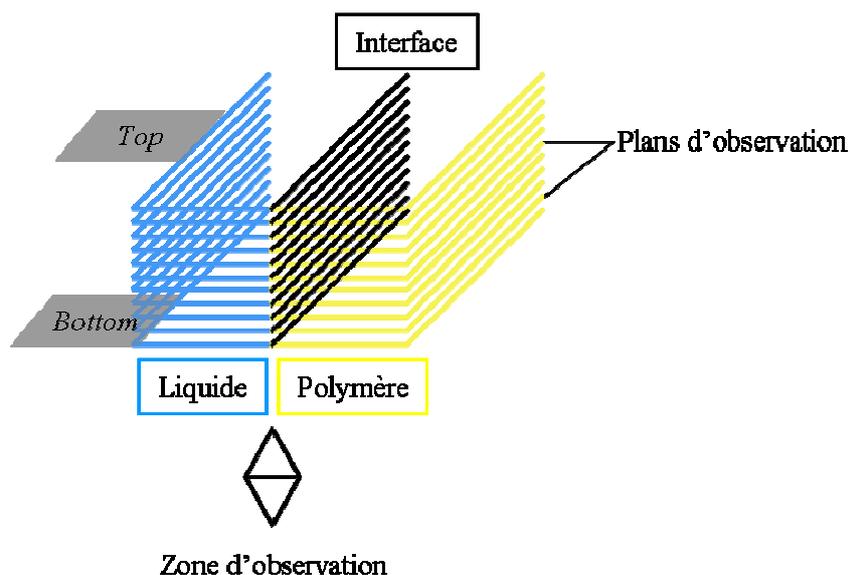
Il apparaît clairement sur la Figure 67 qu'il existe une région où il y a un gradient de concentration (diffusion dans le liquide) qui participe à la réduction de la vitesse de désorption. Cette zone correspond à la couche limite matière. Connaissant le coefficient de diffusion de la sonde  $D_F$  dans le liquide, l'identification de l'épaisseur de cette zone  $\lambda$  permet de déterminer le coefficient de transfert de masse à l'interface selon l'équation (3) présentée dans la partie 1.1 ( $h = D_F/\lambda$ ).

#### 4.4.2 Méthodes d'observation de l'interface polymère-liquide et verrous expérimentaux

Il s'agit ici de mettre en contact, dans une cellule de perfusion, un film de polymère marqué par des molécules fluorescentes (Uvitex OB, dans notre cas) avec un liquide (éthanol vierge) en écoulement en régime permanent. On essaiera d'identifier deux régions dans le liquide : la région où la convection naturelle (due à la variation de la température) ou forcée (écoulement contrôlé) domine et une deuxième région où la diffusion domine (couche limite). Dans cette partie, nous avons travaillé avec des films de polymère d'épaisseur variable en fonction du montage utilisé (entre 350 et 700  $\mu\text{m}$ ). Toutes les observations ont été effectuées à la température ambiante.

Deux montages ont été réalisés :

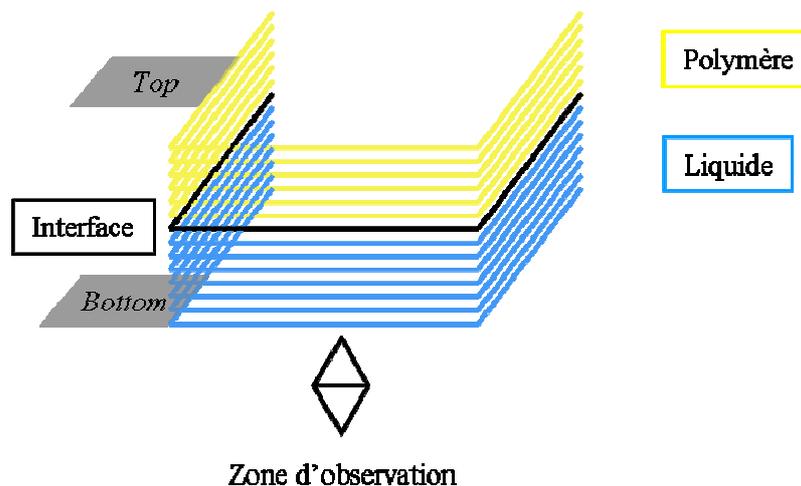
##### Montage 1 :



Ce montage consiste à mettre en contact dans un même plan horizontal un film de polymère et le liquide en circulation. Plusieurs problèmes expérimentaux ont été identifiés :

- Sur les premiers essais, le liquide passait au dessous du film du PEbd, interférant l'observation. Même avec le PEVA, plus souple que le PEbd, nous n'avons pas pu avoir d'étanchéité lorsque le film est pressé entre les deux lamelles.
- L'état de l'interface (surface du film de polymère qui entre en contact avec le liquide) : Du fait que les films de polymère sont coupés manuellement (par une lame), il est difficile d'assurer un bon état de surface de manière que le bord de film de polymère soit perpendiculaire à la lamelle de verre basse de la cellule de perfusion.
- La différence d'indice de réfraction entre le polymère et le liquide ( $n_{PEbd} = 1,51$  et  $n_{éthanol} = 1,36$ ) intervient et gêne l'observation de l'interface mais avec un effet moindre que dans le cas du montage suivant (voir montage 2).

Montage 2 :



Ce montage consiste à réaliser un contact entre un film de PEbd (marqué par l'Uvitex OB) collé sur la partie haute la cellule (voir figure) et à faire circuler un liquide en dessous du film. Nous avons rencontré ici aussi plusieurs problèmes du type méthodologiques.

- L'épaisseur du film du liquide n'est pas contrôlée du fait qu'on utilise de la colle « époxy » (épaisseur non maîtrisée) pour fixer notre film de polymère marqué. En plus, si l'épaisseur du film du liquide devient très faible, on aura la possibilité d'avoir des chemins préférentiels à côté des bords du film de polymère. Ceci entraîne une augmentation de l'intensité de fluorescence dans la zone d'observation provenant

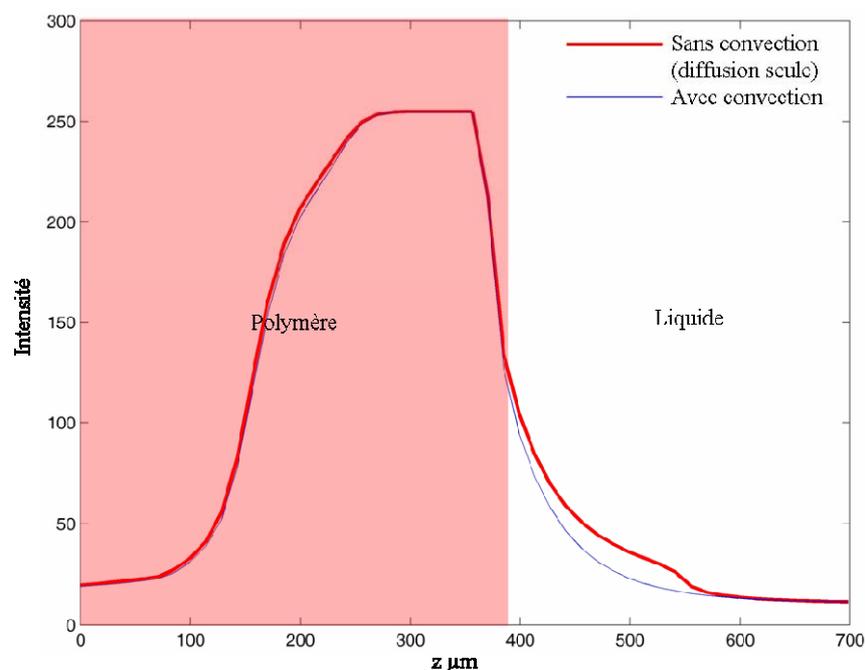
d'une augmentation de la quantité des molécules fluorescentes qui stagnent dans cette région.

- La différence d'indice optique entre le polymère et le liquide ( $n_{PEbd} = 1,51$  et  $n_{\text{éthanol}} = 1,36$ ) conduit ici aussi à une diffraction de la lumière au niveau de l'interface, ce qui masque le phénomène que l'on cherche à identifier.
- Le champ d'observation des objectifs (objectifs à immersion :  $\times 100$  et  $\times 63$ ) utilisés est limité à  $100 \mu\text{m}$ . Donc, pour ce montage, nous avons utilisé un objectif à sec ( $\times 40$ ) à faible résolution.

D'autres verrous ont été identifiés, parmi lesquels la capacité du microscope (sensibilité) à détecter la variation minimale dans l'intensité de fluorescence dans le liquide. En d'autres termes, est-il suffisamment sensible pour détecter une faible variation d'intensité de fluorescence dans le liquide en écoulement (milieu dilué à tout instant) ?

Pour s'affranchir de ce problème, nous avons tenté de procéder en deux temps : nous avons mis en contact un film de polymère marqué par l'Uvitex OB avec un liquide (éthanol) sans écoulement (avec le montage 2). Après diffusion de l'Uvitex OB, nous avons perturbé la diffusion par remise de l'écoulement avec un débit de  $0,1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ .

*Le débit du liquide a été contrôlé par une pompe péristaltique (Minipuls 3, Gilson). Cet essai a été suivi avec un objectif à sec ( $\times 40$ ). Nous avons effectué une série de coupes (50) dans des plans  $xy$  selon l'axe des  $z$  sur une épaisseur de  $700 \mu\text{m}$ . Le profil de concentration en Uvitex OB obtenu est représenté sur la Figure 68.*



**Figure 68.** Profils d'intensité (concentration) observés par microscopie confocale à balayage laser à l'interface PEbd-éthanol d'une molécule d'Uvitex OB avec un objectif à air ( $\times 40$ ) en absence d'écoulement (sans convection) et avec écoulement (convection) avec un temps de séjour du liquide dans la cellule d'une minute et un débit de  $0,1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Il apparaît clairement une saturation de l'intensité côté polymère (identifiée indépendamment de l'écoulement). Ceci est dû d'une part à une concentration élevée en Uvitex OB dans le polymère et d'autre part à un problème de diffraction de lumière à l'interface polymère-liquide à cause de la différence importante d'indice optique entre les deux milieux. Certains auteurs (Tallarek et al., 2003) préconisent qu'il n'est pas possible d'effectuer des études quantitatives en présence d'une différence d'indice de réfraction entre les milieux observés. Donc, comme le phénomène que l'on cherche à identifier est attendu dans une zone de quelques dizaines de  $\mu\text{m}$  près de l'interface côté liquide, il est possible qu'il soit masqué par cet artefact optique.

A ce stade, les problèmes expérimentaux rencontrés n'ont pas permis d'avoir des résultats convaincants, le problème majeur étant la différence d'indice optique entre les deux milieux. Il est peut être possible de minimiser cette différence en modifiant la composition du liquide, par exemple en ajoutant de l'éthylène glycol dans l'éthanol de manière à augmenter son indice de réfraction. Mais ceci pouvait entraîner une modification de la propriété du liquide (polarité, viscosité ...) et évidemment du coefficient de transfert de masse à l'interface.

Dans le cadre de ce travail, nous n'avons pas poursuivi cette voie.

## **Bilans**

Dans cette partie, nous avons testé une méthode microscopique d'observation de l'interface pouvant être utilisée pour quantifier le coefficient de transfert de masse. L'objectif de la méthode expérimentale est d'identifier la perte de linéarité du profil de concentration quand on s'éloigne de l'interface. Cette distance caractérise l'épaisseur de la couche limite matière. La simulation a été proposée pour le dimensionnement de l'expérience : définition de la dilution (rapport de volume de chacune des phases), vitesse d'écoulement, temps de séjour, position de l'observation et la concentration initiale dans le polymère.

Différents dispositifs expérimentaux ont été testés pour l'observation de l'interface entre le polymère et le liquide mais nous nous sommes heurtés à des artefacts expérimentaux. La différence d'indice optique entre les deux milieux était notre problème majeur qui conduisait à une diffraction de la lumière à l'interface et qui masquait le phénomène que l'on cherche à identifier. Nous avons la possibilité de résoudre ce problème en modifiant la composition du liquide par ajout de l'éthylène glycol mais ceci pouvait modifier également la viscosité du liquide et par suite influencer fortement le coefficient de transfert de masse.

# **CONCLUSIONS & PERSPECTIVES**



# CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

## Conclusions

Ces travaux s'inscrivent dans le développement et l'amélioration des approches prédictives pour l'évaluation de la contamination des aliments par les substances des emballages. La représentation discutée ici s'appuie sur les modèles proposés par Gandek et al. (1989a), Vergnaud (1991) et Vitrac et Hayert (2005). Ces modèles ont été proposés pour prédire la contamination de n'importe quel aliment (solide ou liquide, structuré ou non) par les substances en provenance des matériaux d'emballages monocouches ou même multicouches pour Vitrac et Hayert (2006). D'après ces auteurs, les limitations de ces approches sont i) l'absence de sorption significative des constituants de l'aliment et ii) la disponibilité des données de composition de l'emballage et du coefficient de diffusion,  $D$ , du coefficient de partage,  $K_{F/P}$ , et du coefficient de transfert de masse à l'interface,  $h$ . Il est important de noter que  $h$  est soit une propriété « vraie » dans le cadre de l'approximation de la couche limite matière ou stagnant ou une propriété effective qui permet de mimer la résistance au transfert généré par l'aliment lui-même.

Afin de s'assurer de la robustesse des approches prédictives citées ci-dessus, ces travaux visent à tester les principales hypothèses retenues dans le modèle et à contribuer au développement d'approches prédictives des propriétés utilisées dans ces modèles. Les principales hypothèses testées sont : l'identification d'une résistance au transfert de masse du côté aliment quand celle-ci est mesurable ou estimable, les équilibres de sorption/désorption des substances dans l'emballage et l'aliment sont réversibles et obéissent à la loi de Henry. Parce que de nombreux modèles de corrélation ont été déjà proposés pour  $D$ , notre contribution vise à tester un modèle de loi d'échelle pour des molécules ressemblant aux chaînes du polymère. Parce qu'il n'existe pas aujourd'hui de modèle non ajusté pour  $K_{F/P}$ , nous testons ici un modèle prédictif basé sur une application rigoureuse de la théorie de Flory-Huggins à la fois du côté polymère et à la fois du côté aliment. Les données d'entrées sont les paramètres de solubilité de Hildebrand (1964) largement tabulés dans la littérature sur les polymères. Parce que des valeurs de  $h$  ont été publiées seulement par Gandek et al. (1989b) et Vitrac et Hayert (2006), un important effort a été apporté pour l'estimation de  $h$  dans des conditions contrôlées. La faisabilité d'une observation directe en microscopie confocale de la

couche limite matière entre un emballage et un simulant liquide a été également testée. Finalement, la capacité d'une modification locale de la composition chimique de la surface à affecter la désorption des substances de l'emballage a été analysée.

Les différentes hypothèses et propriétés ont été analysées pour un même matériau plastique, le polyéthylène basse densité à 40°C, en contact avec de l'éthanol ou du méthanol. Ce choix a permis de minimiser la résistance interne au transfert et d'obtenir des cinétiques de désorption correspondant à des nombres de Biot variant entre 3 et 1000 et des coefficients de dilution  $L$  variant entre 1.5 et 15. Quatre grandes séries de formulation ont été testées en présence d'alcane linéaires, d'alcools linéaires, d'antioxydants phénoliques branchés et des marqueurs fluorescents. Les résultats obtenus pour chaque propriété à partir des différentes méthodologies testées sont résumés ci-après. Afin de tester les approches prédictives pour un polymère plus polaire, des mesures de coefficients de partage ont été réalisées entre le poly[éthylène-acétate de vinyle (28%)] et l'éthanol et le méthanol.

#### *Coefficient de diffusion $D$*

Les coefficients de diffusion ont été identifiés à partir de 36 cinétiques de désorption réalisées sur des pièces de plastiques immergées dans l'éthanol. Toutes les cinétiques ont été répétées deux fois. L'analyse de sensibilité a montré que les valeurs de  $D$  sont identifiées avec une précision de 10-15 %.

Les valeurs identifiées montrent que les coefficients de diffusion de différentes molécules diminuent si leur masse augmente. La tendance générale des résultats (où l'Irganox 1076 joue un rôle important) a permis d'établir des lois d'échelle  $D \propto M^{-\alpha}$  avec  $\alpha = 2$  pour les alcanes ayant des atomes de carbones entre 12 et 18 et  $\alpha \geq 2$  pour les autres molécules. Les valeurs de  $\alpha \geq 2$  sont associées à un mécanisme de diffusion moléculaire pour lequel la translation des diffusants est principalement contrôlée par les contraintes géométriques et le confinement au sein du matériau polymère. Les matériaux de différentes épaisseurs et ayant subi un calandrage différent montrent des valeurs de  $\alpha$  sensiblement différentes. L'augmentation de  $\alpha$  et donc de l'effet du confinement est associée à l'orientation préférentielle de la phase amorphe et également à la modification de la morphologie cristalline.

### *Coefficient de partage $K_{F/P}$*

Les coefficients de partage ont été identifiés à partir des mêmes cinétiques de désorption utilisées pour D ou à partir d'expériences indépendantes réalisées pour différentes valeurs de la concentration à l'équilibre dans le polymère ou dans le simulant liquide.

Les valeurs de  $K_{F/P}$  obtenues pour deux polymères (PEbd, PEVA) et deux simulants (éthanol, méthanol) montrent des effets dans l'ordre décroissant d'importance : de la masse moléculaire et de la polarité des diffusants, de la nature du liquide de désorption et de la nature du polymère. Les hypothèses de réversibilité et de linéarité des isothermes de sorption sont vérifiées de manière stricte pour les matériaux après mise en forme. Par contre pour les matériaux formulés avant mise en forme (cas des matériaux industriels), des déviations significatives ont été identifiées pour l'octadécane et l'Uvitex OB. Elles sont de deux natures : i) 3 à 10% des substances restent piégées dans le matériau après plusieurs désorption successives jusqu'à l'équilibre, ii) pour des fortes concentrations dans le liquide ou le matériau une perte de linéarité de l'isotherme est observée. Ce dernier phénomène serait attribué à une possible sorption des substances à l'interface emballage ou aliment ou à un artefact expérimental lié à la procédure de lavage utilisé.

Parce que les diffusants étudiés ont une taille plus importante que les molécules de simulant, une approche prédictive des coefficients de partage a été proposée pour prendre en compte les effets d'entropie conformationnelle à la fois du côté polymère (l'additif est très petit devant la taille des chaînes du polymère) et du côté liquide (l'additif est plus grand que les molécules de simulant). Sachant que la théorie de Flory-Huggins est une extension de la théorie régulière des solutions et parce que le terme entropique ne dépend pas de la connectivité des grosses molécules (voir p. 283 de Stolen et Grande, 2004), elle a été appliquée pour le calcul des coefficients d'activité dans les deux compartiments. Les contributions enthalpiques (paramètres d'interaction de Flory-Huggins) ont été décomposées seulement en deux contributions : une interaction à courte distance de type Van der Waals et une interaction à longue distance de type électrostatique. Chacune de ces contributions sont paramétrées à partir des paramètres de solubilités tabulés par Van Krevelen (1990). En l'absence de toute identification préalable, l'approche proposée permet de prédire les coefficients de partage entre le PEbd et l'éthanol, le PEbd et le méthanol, le PEVA et l'éthanol, le PEbd et le méthanol avec une erreur variant entre un facteur 1/4 et un facteur 7. L'erreur est minimale pour les alcanols et elle est maximale pour les alcanes. Les qualités des

prédictions sont très supérieures à celles proposées par Baner et al. (1991) pour lesquelles les erreurs avant ajustement sont comprises entre un facteur 1,7 et 180. La meilleure qualité de prédiction sans ajustement préalable a également été testée sur les mêmes données publiées par Baner et al. (1991). Il est important de souligner que la qualité de prédiction vient essentiellement de la prise en compte des effets entropique dont la contribution est comparable aux effets enthalpiques.

### *Coefficient de transfert de masse $h$*

Les coefficients de transfert de masse à l'interface ont été identifiés à partir des mêmes cinétiques de désorption utilisées pour  $D$ . L'analyse de sensibilité a montré que les valeurs de  $h$  sont identifiées avec une précision de 5-10 %.

Les valeurs de  $h$  obtenues pour 13 molécules différentes sont comprises entre  $2 \cdot 10^{-8}$  et  $2 \cdot 10^{-7} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Elles montrent une forte dépendance à la masse moléculaire que ne prédit pas l'hypothèse d'une couche limite matière du côté du liquide. En effet, le coefficient de diffusion côté liquide est sensé obéir à la loi de Stokes Einstein et donc à une loi d'échelle  $h \propto M^{-\alpha}$  avec  $\alpha$  compris entre 0,5 et 0,7. Nous n'avons pas d'explication formelle pour ce phénomène qui est observé de manière reproductible pour toutes les épaisseurs étudiées. Parce que les valeurs de  $\alpha$  sont proches de celles rencontrées dans le polymère lui-même, la résistance  $R_H$  serait localisée dans le polymère et non dans le liquide comme cela est formulé dans les modèles. Parce que les valeurs de  $h$  ne dépendent pas de l'épaisseur et donc du calandrage du film, la résistance au transfert serait localisée à l'extrême surface du matériau et pourrait être associée à une morphologie particulière de la phase cristalline à la surface du fait d'une cinétique de refroidissement plus rapide en présence de contraintes biaxiales. Les résultats actuels ne permettent pas toutefois d'analyser la pertinence d'une révision des conditions limites utilisées dans les modèles de prédiction.

Les premiers essais de caractérisation de la couche limite matière en microscopie confocale ont montré l'existence d'une couche limite matière pour laquelle un gradient de concentration existe dans le compartiment liquide même en présence d'écoulement. Dans le cadre de cette thèse, les travaux sont restés très prospectifs. Ils ont toutefois permis de mettre en évidence les principaux facteurs qui limitent la capacité d'observation directe de la couche limite :

- la forte dilution côté liquide en présence d'un écoulement

- pour des fortes sensibilités, la collecte de photons provenant de régions extérieures au plan focal
- la diffraction de la lumière au voisinage d'interfaces due à la différence importante d'indices optiques des deux compartiments
- l'atténuation du signal d'épifluorescence dans les milieux fortement concentrés.

*Capacité à modifier le flux de matière macroscopique à l'interface à partir d'une modification chimique de l'extrême surface à l'échelle moléculaire*

La composition chimique de la surface d'un film de polyéthylène basse densité a été modifiée de manière significative par traitement plasma oxydant. La caractérisation par spectroscopie photoélectronique X couplée à un décapage du matériau a montré une augmentation de l'oxygène atomique de 50 % sur une épaisseur ne dépassant pas 10 nm et correspond à un passage du rapport oxygène atomique sur carbone atomique de 12 à 20%. L'épaisseur totale de la région modifiée atteint 150 nm pour un rapport oxygène atomique sur carbone atomique de 2% dans la masse. La mesure de l'angle de contact a montré que la mouillabilité à l'eau est modifiée par le traitement plasma avec une réduction de l'angle de contact de 50%. Il est toutefois important de noter que l'angle de contact du matériau non traité est inférieur à 90° (82°), ce qui caractérise une surface qui n'est pas hydrophobe et dont les propriétés sont déjà différentes de celles attendues dans la masse.

L'étude des cinétiques de désorption des substances des matériaux traités et non traités pour les 3 épaisseurs étudiées (30 µm, 100 µm, 150 µm) ne montrent pas d'effet significatif du traitement de surface. La réduction des  $D$  apparents pourrait toutefois être associée à une réticulation du matériau dans la masse par l'Argon ionisé. Par ailleurs cette étude a souligné l'importance des pertes de diffusant lors du traitement plasma à 50°C à  $3.10^{-2}$  Pa.

## **Perspectives**

*Sur le plan cognitif*

D'après les résultats de  $D$ , il serait intéressant de tester les lois d'échelles par dynamique moléculaire. Les résultats, obtenus pour les alcanes linéaires  $D \propto M^{-2}$ , ont été testés par l'Institut Charles Sadron à Strasbourg dans le cadre d'un programme de recherche du CNRS-CEA-INRA-EDF-NEXANS-LABORELEC-ARKEMA-ANDRA « Composite

Polymer Ageing ». Il s'agit en particulier de comprendre pourquoi des chaînes aliphatiques non enchevêtrées avec les segments du polymère présentent des lois échelles similaires.

L'identification d'une faible quantité d'additifs piégée dans les zones denses du polymère est l'une des parties qui mérite d'être approfondies. Il serait intéressant de caractériser la distribution des additifs restants dans le polymère (semi-cristallin) après une série d'équilibres successifs par microscopie confocale en utilisant des marqueurs fluorescents.

L'ensemble des résultats obtenus sur  $K_{F/P}$  discutés permet de proposer des nouvelles orientations à la suite de ce travail :

- tester l'applicabilité de l'approche proposée pour la prédiction des coefficients de partage à d'autres polymères (vitreux) et à d'autres solvants (eau)
- confronter les résultats de cette approche aux résultats obtenus par dynamique moléculaire avec des méthodes d'insertion/délétion des particules et ceci uniquement sur des petites molécules.

L'identification d'une résistance au transfert à l'interface  $R_H$  a montré la présence d'un gradient de propriétés dans l'épaisseur des films de polymère. Ce constat permet de proposer des mesures indépendantes des coefficients de diffusion dans la masse du matériau et plus près de la surface en microscopie confocale.

Pour éliminer les artefacts optiques identifiés au cours des observations de la couche limite matière, il serait possible de :

- analyser et traiter les signaux
- mesurer la fluorescence par microscopie de fluorescence résolue dans le temps en remplaçant les lasers continus utilisés actuellement par des lasers pulsés ou des rayonnements synchrotrons.

Il serait également intéressant d'étudier l'effet de la texture (gels et émulsions) et de la viscosité de la phase continue en contact avec le polymère sur  $R_H$ .

#### *Sur le plan technologique*

Ces travaux n'ont pas permis d'identifier un effet significatif du traitement par plasma oxydant (polaire) sur les phénomènes de transfert aux interfaces emballage-aliment. D'autres

types de traitement peuvent être envisagés de manière à rendre la surface plus hydrophobe en appliquant des traitements fluorés (apolaire).

*Sur le plan d'utilisation des approches prédictives*

L'identification des propriétés gouvernant le transport à partir des cinétiques de désorption a montré que les modèles de prédiction actuels permettent de bien ajuster la totalité des données expérimentales dans ce travail. Ces résultats ne permettent pas de remettre en question les conditions limites utilisées dans les modèles de prédiction. Seul le sens physique des propriétés identifiées est affecté par la localisation et la définition des résistances au transfert dont  $R_K$  et  $R_H$ . En toute rigueur et en fonction des connaissances disponibles aujourd'hui, ces deux résistances doivent être considérées comme apparentes.



*Finir est souvent plus difficile que commencer ...*

*Jack Beauregard*



**REFERENCES**  
**BIBLIOGRAPHIQUES**



## Références bibliographiques

Baner, A. L. and Piringer, O. G. (1991). Prediction of solute partition coefficients between polyolefins and alcohols using the regular solution theory and group contribution methods. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 30, 1506-1515.

Baner, A. L. (2000). The estimation of partition coefficients, solubility coefficients, and permeability coefficients for organic molecules in polymers using group contribution methods. In "Food Packaging: Testing Methods and Applications", edited by Sara J. Risch, published by American Chemical Society, Oxford University Press, USA, 37-55.

Baner, A. L. (1993). Partition coefficients of aroma compounds between polyethylene and aqueous ethanol and their estimation using UNIFAC and GCFEOS. *Dissertation*, Michigan State University.

Baner, A. L., Brandsch, J., Franz, R. and Piringer, O. (1996). The application of predictive migration model for evaluating the compliance of plastic materials with European food regulations. *Food Additives and Contaminants*, 13(5), 587-601.

Barton, A. F. M. (1991). Handbook of solubility parameters and other cohesion parameters. Chapter 5, Second edition, CRC press, London – New York – Washington.

Begley, T., Castle, L., Feigenbaum, A., Franz, R., Hinrichs, K., Liclmy, T. et al. (2005). Evaluation of migration models that might be used in support of regulations for food-contact plastics. *Food Additives and Contaminants*, 22(1), 73-90.

Billon, N., Henaff, V., Pelous, E. and Haudin, J. M. (2002). Transcristallinity effects in High-Density Polyethylene. I. Experimental observations in differential scanning calorimetry analysis. *Journal of Applied Polymer Science*, 86, 725-733.

Bird, R. B., Stewart, W. E. and Lightfoot, E. N. (2002). Transport Phenomena, Second Edition. *John Wiley & Sons Inc.*, New York, 895p.

Blanks, R. F. and Prausnitz, J. M. (1964). Thermodynamics of polymer solubility in polar and nonpolar systems. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 3(1), 1-7.

Boulougouris, G. C., Economou, I. G. and Theodorou, D. N. (1999). On the calculation of the chemical potential using the particle deletion scheme. *Molecular Physics*, 96(6), 905-913.

Brandrup, J. and Immergut, E. H. (1989). Polymer Handbook, Third edition. Wiley Interscience publication, New York – Chichester – Brisbane – Toronto – Singapore.

Brandsch J., Mercea P., Rüter M., Tosa V. and Piringer O. (2002). Migration modelling as a tool for quality assurance of food packaging. *Food Additives and Contaminants*, 19, 29-41.

- Carrino, L., Moroni, G. and Polini, W. (2002). Cold plasma treatment of polypropylene surface: a study on wettability and adhesion. *Journal of Materials Processing Technology*, 121, 373-382.
- Casassa, E. F. and Berry, G. C. (1989). Polymers Solutions. *Comprehensive Polymer Science*. The synthesis, Characterization, Reactions and Applications of Polymers – Volume 2, 1<sup>st</sup> edition. Edited by Colin Booth & Colin Price, UK, 71-120.
- Castle, L., Mayo, A. and Gilbert, J. (1989). Migration of plasticizers from printing inks into foods. *Food Additives and Contaminants*, 6, 437-443.
- Chang, S.-S., Maurey, J. R. and Pummer, W. J. (1983). Solubilities of two n-alkanes in various solvents. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 28, 187-189.
- Chapiro, A. and Perce-Spritzer, L. (1975). Influence des solvants sur la copolymérisation de l'acrylamide avec l'acrylonitrile. *European Polymer Journal*, 11(1), 59-69.
- Chatwin, P. C. and katan, L. L. (1989). The role of mathematics and physics in migration predictions. *Packaging Technology and Science*, 2, 75-84.
- Choy, C. L., Leung, W. P. and MA, T. L. (1984). Sorption and diffusion of toluene in highly oriented polypropylene. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 22, 707-719.
- Colerangle, J. B. and Roy, D. (1997). Profound effects of the weak environmental estrogen-like chemical bisphenol A on the growth of the mammary gland of noble rats. *Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology*, 60, 153-160.
- Colin, X., Fayolle, B., Audouin, L. and Verdu, J. (2002). Phénomènes de transport des stabilisants dans les polyoléfinés. Partie I : Diffusion. *Matériaux et Techniques*, N° 11-12.
- Colin, X., Fayolle, B., Audouin, L. and Verdu, J. (2003). Phénomènes de transport des stabilisants dans les polyoléfinés. Partie II : Solubilité. *Matériaux et Techniques*, N° 1-2.
- Crank, J. (1975). Mathematics of diffusion, Second edition. *Oxford University Press Inc.*, New York.
- Cui, N.-Y. and Brown, N. M. D. (2002). Modification of the surface properties of a polypropylene (PP) film using an air dielectric barrier discharge plasma. *Applied Surface Science*, 189(1-2), 31-38.
- Cussler, E. L. (2002). Diffusion, mass transfer in fluid systems, Second Edition. *Cambridge University Press*, Cambridge.
- Delorme, N. (2004). Elaboration de surfaces à mouillabilité photo-contrôlable. *Thèse*. Université du Maine.
- Dole, P., Feigenbaum, A., De la Cruz, C., Pastorelli, S., Paseiro, P., Hankemeier, T., Voulzatis, Y., Aucejo, S., Saillard, P. and Papaspyrides, C. (2006). Typical diffusion behaviour in packaging polymers – application to functional barriers. *Food Additives and Contaminants*, 23(2), 202-211.

EC (2002), EU directive 2002/72/EC relating to plastics materials and articles intended to come into contact with foodstuffs. *Official Journal*, L220 of 15.08.2002, 18-55.

EC (2004), EU directive 2004/1935/EC on materials and articles intended to come into contact with foodstuffs. *Official Journal*, L338 of 13.11.2004, 4-17.

EC-DG SANCO-D3 (2002). Conclusions of the thematic network “Evaluation of migration models to be used under directive 90/128/EEC”: SMT-CT98-7513.

Egitto, F. D., Vukanovic, V. and Taylor, G. N. (1990). Plasma etching of organic polymers. In *Plasma deposition, treatment, and etching of polymers*. Edited by Riccardo d’Agostino. *Academic Press INC.*, San Diego, 321-422.

Español, P. and Revenga, M. (2003). Smoothed dissipative particle dynamics. *Physical Reviews E*, 67, 026705.

Español, P. (1997). Fluid particle dynamics: A synthesis of dissipative particle dynamics and smoothed particle dynamics. *Europhysics Letters*, 39(6), 605-610.

Flory, P. J. (1953). Principles of polymer chemistry. *Cornell University Press*, New York.

Földes, E. (1995). Mobility of additives in ethylene polymers. *Polymer Bulletin*, 34, 93-99.

Fontanille, M. et Gnanou, Y. (2002). Chimie et physico-chimie des polymères. *Dunod*, Paris.

Franz, R. (2005). Migration modelling from food contact plastics into foodstuffs as a new tool for consumer exposure estimation. *Food Additives and Contaminants*, 2(10), 920-937.

Gandek, T. P., Hatton, T. A., and Reid, R. C. (1989a). Batch extraction with reaction: Phenolic antioxidant migration from polyolefins to water. 1. Theory. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 28, 1030-1036.

Gandek, T. P., Hatton, T. A., and Reid, R. C. (1989b). Batch extraction with reaction: Phenolic antioxidant migration from polyolefins to water. 2. Experimental results and discussion. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 28, 1036-1045.

Groot, R. D. and Warren P. B. (1997). Dissipative particle dynamics: Bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation. *Journal of Chemical Physics*, 107(11), 4423-4435.

Grulke, E. A. (1989). Solubility parameter values. *Polymer Handbook, Third edition*. Wiley Interscience publication, New York – Chichester – Brisbane – Toronto – Singapore, VII-519.

Guruvenkent, S., Mohan Rao, G., Komath, M. and Raichur, A. M. (2004). Plasma surface modification of polystyrene and polyethylene. *Applied Surface Science*, 236, 278-284.

Han, J. H. (2004). Mass transfer modelling in closed systems for food packaging, particulate foods and controlled release technology. *Food Science and Biotechnology*, 13, 700-706.

- Han, J. H. (2005). New technologies in food packaging. In *Innovations in Food Packaging*. Edited by Elsevier.
- Harison, H. (1988). Migration of plasticizers from cling-film. *Food Additives and Contaminants*, 5, 493-499.
- Hayashi, H., Sakai, H. and Matsuzawa, S. (1994). Diffusion of methyl esters of higher fatty acid in polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 51, 2165-2173.
- Helmroth, I. E., Dekker, M. and Hankemeier (2002). Influence of solvent on the migration of Irganox 1076 from LDPE. *Food Additives and Contaminants*, 9(2), 176-183.
- Hildebrand, J. H. and Scott, R. L. (1964). The solubility of non-electrolytes. *Dover*, New York.
- Hirata, Y. and Ducruet, V. (2006). Effect of temperature on the solubility of aroma compounds in polyethylene film. *Polymer Testing*, 25, 690-696.
- Holländer, A. and Behnisch, J. (2001). Low pressure plasma treatments inside a closed package. *Surface and Coatings Technology*, 142-144, 1074-1077.
- Horas, J. A. and Rizzotto, M. G. (1999). Influence of cristallinity on gas transport in polymeric films. *Polymer Engineering and Science*, 39 (8), 1389-1393.
- Hoy, K. L. (1970). New values of the solubility parameters from vapor pressure data. *Journal of Paint Technology*, 42 (541), 76-80 115-118.
- Hwang, Y. - H., Matsui T., Hanada, T., Shimoda, M., Matsumoto, K. and Osajima, Y. (2000). Desorption behaviour of sorbed flavour compounds from packaging films with ethanol solution. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48, 4310-4313.
- IARC (2000). IARC monographs on the evolution of carcinogenic risks to humans to some industrial chemicals. Volume 77. Lyons: International Agency for Research on Cancer.
- Keffer, D. J., Edwards, B. J. and Adhangale, P. (2004). Determination of statistically reliable transport diffusivities from molecular dynamics simulation. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 120, 41-53.
- Kim, B. K., Kim, K. S., Park, C. E. and Ryu, C. M. (2002). Improvement of wettability and reduction of aging effect by plasma treatment of low-density polyethylene with argon and oxygen mixtures. *Journal of Adhesion and Science Technology*, 16(5), 509-521.
- Kofke, D. A. and Cummings P. T. (1997). Quantitative comparison and optimization of methods for evaluating the chemical potential by molecular simulation. *Molecular Physics*, 92(6), 973-996.
- Kojima, M., Magill, J. H., Lin, J. S. and Magonov, S. N. (1997). Structure and morphology of biaxially oriented films of polyethylenes. *Chemical Materials*, 9, 1145-1153.

- Kontaminas, M., Miltz, J. and Gilbert, S. G. (1982). Sorption/desorption of VCM in PVC selected food simulants systems. *Journal of Food Science*, 47(4), 1208-1210.
- Kontogeorgis, G. M. and Fredenslund, A. (1993). Simple activity coefficient model for the prediction of solvent activities in polymer solutions. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 32, 362-372.
- Koszinowski, J. (1986). Diffusion and solubility of n-alkanes in polyolefines. *Journal of Applied Polymer Science*, 31, 1805-1826.
- Koszinowski, J. (1986). Diffusion and solubility of hydroxy compounds in polyolefines. *Journal of Applied Polymer Science*, 31, 2711-2720.
- Koszinowski, J. and Piringer, O. (1987). Food/Package compatibility and migration. *Journal of Plastic Film and sheeting*, 3(4), 96-111.
- Krishna, R. and Wesselingh, J. A. (1997). The Maxwell-Stefan approach to mass transfer. *Chemical Engineering Science*, 52(6), 861-911.
- Kühn, G., Weidner, S., Decker, R., Ghode, A. and Friedrich, J. (1999). Selective surface functionalization of polyolefins by plasma treatment followed by chemical reduction. *Surface and Coatings Technology*, 116-119, 796-801.
- Lau, O. W. and Wong, S. K. (2000). Contamination in food from packaging material. *Journal of Chromatography A*, 882, 255-270.
- Lebossé, R., Ducruet, V. and Feigenbaum, A. (1996). Aqueous solubility determination of volatile organic compounds by capillary gas chromatography. *Journal of High Resolution Chromatography*, 19(7), 413-416.
- Limm, W., Begley, T. H., Lickly, T. and Hentges, S. G. (2006). Diffusion of limonene in polyethylene. *Food Additives and Contaminants*, 23(7), 738-746.
- Lodge, T. P. (1999). Reconciliation of the molecular weight dependence of diffusion and viscosity in entangled polymers. *Physical Reviews Letters*, 83(16), 3218-3221.
- Médard, N., Soutif, J.-C. and Poncin-Epaillard, F. (2002). CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, and CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O plasma chemistry for polyethylene surface modification. *Langmuir*, 18, 2246-2253.
- Médard, N., Soutif, J.-C. and Poncin-Epaillard, F. (2002). Characterization of CO<sub>2</sub> plasma-treated polyethylene surface bearing carboxylic groups. *Surface and Coatings Technology*, 160(2-3), 197-205.
- Métois, P. (1998). Les interactions polymère-solvant. Application au contrôle des emballages plastiques dans les industries agro-alimentaires. *Thèse*, Ecole Nationale Supérieure des Industries Agro-alimentaires.
- Michaels, A. S., Bixler, H. J. and Fein, H. L. (1964). Gas transport in thermally conditioned linear polyethylene. *Journal of Applied Physics*, 35, 3165-3178.

- Mikos, A. G. and Peppas, N. A. (1988). Flory interaction parameter  $\chi$  for hydrophilic copolymers with water. *Biomaterials*, 9, 419-423.
- Mirmehrabi, M., Rohani, S. and Perry, L. (2006). Thermodynamic modeling of activity coefficient and prediction solubility: Part 1. Predictive models. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 95(4), 790-797.
- Moisan, J. Y. (1980a). Diffusion des additifs du polyéthylène – I: Influence de la nature du diffusant. *European Polymer Journal*, 16, 979-987.
- Moisan, J. Y. (1980b). Diffusion des additifs du polyéthylène – II: Influence de l'orientation. *European Polymer Journal*, 16, 997-1002.
- Moisan, J. Y. (1981). Diffusion des additifs du polyéthylène – IV: Etude de matériaux modèles. *European Polymer Journal*, 17, 857-864.
- Monasse, B. (1990). Les theories de la cristallisation des polymers. *Annales de la Chimie Française*, 15, 173-220.
- Muller-Plathe, F. (1991). Calculation of the free energy for gas absorption in amorphous polypropylene. *Macromolecules*, 24, 6475-6479.
- Muller-Plathe, F. (1993). Permeation of polymers: A computational approach. *Thèse d'habilitation*, Zurich.
- Naylor, T. V. (1989). Permeation properties. *Comprehensive Polymer Science*. The synthesis, Characterization, Reactions and Applications of Polymers – Volume 2, 1<sup>st</sup> edition. Edited by Colin Booth & Colin Price, UK, 643-668.
- Nielsen, T. J., Jagerstad, I. M. and Oste, R. E. (1992). Study of factors affecting the absorption of aroma compounds into Low-Density Polyethylene. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 60, 377-381.
- Nihlstrand, A., Hjertberg, T. and Johansson, K. (1997). Plasma treatment of polyolefins: influence of material composition. 1. Bulk and surface characterization. *Polymer*, 38, 3581-3589.
- O'Brien, A., Goodson, A. and Cooper, J. (1999). Polymer additive migration to foods – a direct comparison of experimental data and values calculated from migration models for high density polyethylene (HDPE). *Food Additives and Contaminants*, 16, 367-380.
- Parsonage, N. G. (1996). Computation of the chemical potential in high density fluids by a Monte Carlo method. *Molecular Physics*, 89(4), 1133-1144.
- Pennarun, P.-Y. (2001). Migration à partir de bouteilles de PET recyclé. Elaboration et validation d'un modèle applicable aux barrières fonctionnelles. *Thèse*. Université de Reims Champagne-Ardenne.
- Peppas, N. A. and Brannon-Peppas, L. (1996). Controlled release of fragrances from polymers. I. Thermodynamics analysis. *Journal of controlled release*, 40, 245-250.

Perez, J. (2001). Matériaux non cristallins et science du désordre. *Collection des sciences appliquées de l'INSA de Lyon*. Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne.

Perrin, P. et Houdret, D. Polymères en solution. *Technique pour l'ingénieur*, A 3 050, 19p.

Peterlin, A. (1975). Dependence of diffusive transport on morphology of crystalline polymers. *Journal of Macromolecular Science and Physics*, B11, 1, 57-87.

Petersen, J. H. and Breindhal, T. (2000). Plasticizers in total diet samples, baby food and infant formulate. *Food Additives and Contaminants*, 17, 133-141.

Piringer, O. G. and Baner A. L. (2000). Plastic packaging materials for food. Barrier function, mass transport, quality assurance, and legislation. *Wiley-VCH Verlag GmbH*, Germany.

Poncin-Epaillard, F., Brosse, J. C. and Falher, T. (1997). Cold plasma treatment: Surface or bulk modification of polymer films? *Macromolecules*, 30, 4415-4420.

Reynier, A., Dole, P. and Feigenbaum, A. (2002). Integrated approach of migration predicted using numerical modelling associated to experimental determination of key parameters. *Food Additives and Contaminants*, 19, 42-55.

Reynier, A., Dole, P., Feigenbaum, A., and Humbel, S. (2001a). Diffusion coefficients of additives in polymers. I. Correlation with geometric parameters. *Journal of Applied Polymer Science*, 82(10), 2422-2433.

Reynier, A., Dole, P., Feigenbaum, A., and Humbel, S. (2001b). Diffusion coefficients of additives in polyolefins. II. Effect of swelling and temperature on the  $D = f(M)$  correlation. *Journal of Applied Polymer Science*, 82(10), 2424-2443.

Reynier, A. (2000). Modélisation et prédiction de la migration des additifs des emballages alimentaires. *Thèse*, Université de Reims – Champagne Ardenne.

Riquet, A. M., Wolff, N., Laoubi, S., Vergnaud, J. M. and Feigenbaum A. (1998). Food and packaging interactions : determination of the kinetic parameters of olive oil diffusion in polypropylene using concentration profiles. *Food additives and contaminants*, 15(6), 690-700.

Rogers, C.E. (1965). Solubility and diffusivity. *Physics and Chemistry of the organic solid state-Volume II*, Edited by David Fox, Mortimer Labes, Arnold Weissberger, Interscience publishers, New York, USA.

Sagiv, A. (2002). Theoretical formulation of the diffusion through a slab-theory validation. *Journal of Membrane Science*, 199, 125-134.

Sammon, C., Yarwood, J. and Everall, N. (2000). A FTIR-ATR study of liquid diffusion processes in PET films: Comparison of water with simple alcohols. *Polymer*, 41, 2521-2534.

Safe Food Packaging Portal – INRA UMR FARE on “<http://h29.univ-reims.fr/>”.

Scott, G. (1988). Migration and loss of antioxidants from polyethylene. *Food Additives and Contaminants*, 5(1), 421-432.

Sharman, M., Readn, W. A., Castle, L. and Gilbert, J. (1994). Level of di-(2-ethylhexyl)phthalate and total phthalate esters in milk, cream, butter and cheese. *Food Additives and Contaminants*, 11, 375-385.

Singh, R. P. and Heldman, D. R. (2001). Introduction to food engineering, Third edition. *Academic press*, New York.

Stolen, S. and Grande T. (2004). Chemical Thermodynamics of Materials: Macroscopic and Microscopic Aspects. John Wiley & sons, England.

Tao, G., Gong, A., Lu, J., Sue, H.-J. and Bergbreiter, D. E. (2001). Surface functionalized polypropylene: Synthesis, characterization, and adhesion properties. *Macromolecules*, 34, 7672-7679.

Tallarek, U., Rapp, E., Sann, H., Reichl, U. and Seidel-Morgenstern, A. (2003). Quantitative study of electrokinetic transport in porous media by Confocal Laser Scanning Microscopy. *Langmuir*, 19, 4527-4531.

Tehrany, E. A. and Desobry, S. (2004). Partition coefficients in food/packaging systems: a review. *Food Additives and Contaminants*, 21, 1186-1202.

Van Krevelen, D. W. (1990). Properties of polymers: their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions, Third edition. Elsevier, Amsterdam – Oxford – New York – Tokyo.

Vergnaud, J. M. (1991). Liquid transport processes in polymeric materials: Modeling and industrial applications (Polymer Science and Engineering series). Prentice Hall, *Englewood Cliffs*, New Jersey.

Vergnaud, J. M. (1995/6). General survey on the mass transfers taking place between a polymer and liquid. *Journal of Polymer Engineering*, 15(1-2), 57-77.

Vettorel, T. (2005). Etude de la cristallisation des polymères par simulation numérique. *Thèse*, Université Louis Pasteur – Strasbourg.

Vieth, S. W. (1991). Diffusion in and through polymers. *Hanser Verlag*, Munich.

Vitrac, O. and Hayert, M. (2005). Risk assessment of migration from packaging materials into foodstuffs. *AIChE Journal*, 51(4), 1080-1095.

Vitrac, O. and Hayert, M. (2006). Identification of diffusion transport properties from desorption/sorption kinetics: An analysis based on a new approximation of Fick equation during solid-liquid contact. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45, 7941-7956.

Vitrac, O. and Hayert, M. (2006). Design of safe packaging materials under uncertainty. Submitted to *New research in Chemical Engineering*. Nova Science, published by Frank Columbus (in press).

Vitrac, O. and Leblanc, J.-C. (2006). Exposure of consumers to plastic packaging materials: assessment of the contribution of styrene from yoghurt pots. *Food Additives and Contaminants*, 1-22.

Vitrac, O., Lézervant, J., Feigenbaum, A. (2006), Decision trees applied to the robust estimation of diffusion coefficients in polyolefins. *Journal of Applied Polymer Science*, 101(4), 2167-2186.

Vitrac, O. (2002). Efficient simulation of diffusion transport in composite materials – Application to the identification of distributed diffusion coefficient in food packaging. In "Proceedings of FoodSim'2002", edited by Barry O'Connor and Daniel Thiel, published by SCS Europe, Ghent, Belgium, 164-168.

Vittoria, V. (1995). Influence of the crystallinity on the transport properties of polyethylene. *Journal of Materials Science*, 30, 3954-3958.

Wang, L. H. and Porter, R. S. (1984). On the CO<sub>2</sub> permeation of uniaxially drawn polymers. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 22, 1645-1653.

Westlake, J. F. and Johnson, M. (1975). Diffusion of stabilizers in polymers. I. 2,4-dihydroxybenzophenone in polyolefins. *Journal of Applied Polymer Science*, 19, 319-334.

Widom, B. (1963). Some topics in the theory of fluids. *Journal of Chemical Physics*, 39(11), 2808-2812.



## RESUME

Les modèles prédictifs de la contamination des aliments par les substances des emballages ont été proposés pour démontrer la conformité des matériaux au contact des aliments en Europe et aux Etats-Unis, ainsi que pour caractériser l'exposition du consommateur à ces mêmes substances. Ces travaux proposent de tester la consistance des conditions limites entre l'emballage et l'aliment utilisées dans ces modèles ainsi que de mieux comprendre les mécanismes moléculaires qui contrôlent les propriétés de transport utilisées : coefficient de diffusion,  $D$ , et coefficient de partage,  $K_{F/P}$ . Des données de référence ont été obtenues essentiellement pour le

polyéthylène basse densité en contact avec un simulant liquide faiblement agité de polarité intermédiaire : éthanol ou méthanol. Quatre séries homologues de molécules ont été étudiées comprenant : i) des molécules ressemblant aux chaînes du polymère et de polarité variable (alcanes et alcools linéaires), ii) des antioxydants phénoliques branchés et iii) des marqueurs fluorescents. L'approximation de la couche limite ou de film stagnant a été testée à la fois à partir de cinétiques de désorption macroscopiques et à partir d'observations en microscopie confocale à balayage laser. A partir de la méthodologie décrite dans Vitrac et Hayert (2006), des valeurs du coefficient de transfert de masse,  $h$ , ont en particulier pu être identifiées indépendamment de  $D$ . L'analyse des lois d'échelle de  $D$  et  $h$  en fonction de la masse moléculaire,  $M$ , a toutefois montré des dépendances similaires des deux propriétés, avec  $M$  du type  $M^{-\alpha}$  avec  $\alpha \geq 2$ . La loi d'échelle associée à  $h$  suggère l'existence d'une résistance au transfert à l'extrême surface du côté du matériau indépendante de l'épaisseur du matériau. L'existence d'une couche limite matière du côté liquide a par ailleurs été confirmée en microscopie confocale. La réversibilité et linéarité des isothermes de sorption/désorption dans le matériau plastique et le simulant ont été vérifiées uniquement pour des matériaux formulés après mise en forme. Pour les matériaux formulés avant mise en forme (cas des matériaux commerciaux) des déviations significatives ont été identifiées : piégeage des diffusants et possible adsorption à fortes concentrations. La prise en compte rigoureuse de la contribution entropique dans l'approche Flory-Huggins a permis de proposer un premier modèle prédictif de  $K_{F/P}$  à partir des seuls coefficients de solubilité tabulés par Van Krevelen (1991). Cette approche a été testée

de manière satisfaisante pour deux polymères, deux simulants et une quarantaine de diffusants. Parce qu'elle ne requiert pas d'identification préalable, elle est plus performante et plus robuste que les méthodes alternatives de contribution de groupe (Baner *et al.*, 1991 ; Tehrany et Desobry, 2005). Finalement, la faisabilité d'une modification chimique de l'extrême surface à l'échelle moléculaire par traitement plasma a été analysée. Pour une augmentation de 50% de la teneur en oxygène atomique sur une épaisseur de 10 nm, une réduction de l'angle de contact eau-polyéthylène-air de 50% a été mesurée mais n'a pas été associée à une modification significative les cinétiques de désorption des alcanes dans l'éthanol.

## ABSTRACT

The use of predictive models of the contamination of food by substances originating from packaging materials is encouraged to demonstrate the compliance of food contact materials in Europe and in the United States, as well as to assess the exposure of the consumer to these substances. This work aims to test the consistency of the boundary conditions between the packaging material and food used in predictive models and to improve our understanding of molecular mechanisms, which control the involved mass transport properties: diffusion coefficient,  $D$ , partition coefficient,  $K_{F/P}$ . Reference data were obtained mainly for low density polyethylene in

contact with a slightly agitated liquid food simulant of intermediate polarity: ethanol or methanol. Four series homologous with molecules were studied including: i) molecules resembling chains of polymer and with variable polarity (linear alkanes and alcohols), ii) of hindered phenolic antioxidants and iii) of the fluorescent dyes. The boundary layer approximation, also known as stagnant film approximation, was tested from macroscopic desorption kinetics and starting observations in laser scanning confocal microscopy. On the basis of the methodology described in Vitrac and Hayert (2006), values of the mass transfer coefficient at the interface,  $h$ , were in particular identified independently of  $D$  values. The analysis of the scaling laws of  $D$  and  $h$  according to the molecular mass,  $M$ , however showed similar dependences of the two properties, with  $M$  in the form  $M^{-\alpha}$  with  $\alpha \geq 2$ . The scaling law associated to  $h$  suggests the existence of a mass transfer resistance located at the extreme surface on the polymer side and that is independent of its thickness. The existence of a boundary layer matter on the liquid side was in addition confirmed in confocal microscopy. The reversibility and linearity of the sorption/desorption isotherms in plastic material and in the simulant were verified only for materials formulated after processing. For materials formulated before processing (case of commercial materials), significant deviations were identified: trapping of diffusants and possible adsorption at high concentrations. Rigorously taking into account the entropic contribution in the Flory-Huggins approach made it possible to propose a first predictive model of  $K_{F/P}$  starting from the only solubility coefficients tabulated by Van Krevelen

(1991). This approach was satisfactorily tested for two polymers, two simulating and forty diffusing. Because it does not require any preliminary identification, it is more reliable and robust than alternative group contribution methods (Baner *et al.*, 1991 ; Tehrany and Desobry, 2005). Finally, the feasibility of a chemical modification of the extreme surface at molecular scale by plasma treatment was analyzed. For an increase of 50% of the atomic oxygen content on a thickness of 10 nm, a reduction of the contact angle water-polyethylene-air of 50% was measured but was not associated to a significant modification of desorption kinetics of alkanes in ethanol.