



HAL
open science

Contribution à l'étude et la modélisation de l'influence des phénomènes de transferts de masse sur le comportement mécanique de flacons en polypropylène

Oussama Zaki

► **To cite this version:**

Oussama Zaki. Contribution à l'étude et la modélisation de l'influence des phénomènes de transferts de masse sur le comportement mécanique de flacons en polypropylène. Autre. Université Paris-Est, 2008. Français. NNT : 2008PEST0272 . tel-00351664v2

HAL Id: tel-00351664

<https://theses.hal.science/tel-00351664v2>

Submitted on 1 Apr 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Paris-Est

THÈSE

pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Paris-Est

Spécialité : Génie des procédés

Présentée et soutenue publiquement par

Oussama ZAKI

Le 11 juillet 2008

Contribution à l'étude et à la modélisation de l'influence des
phénomènes de transferts de masse sur le comportement
mécanique de flacons en polypropylène

Jury : M. Gilbert BUREAU (Rapporteur)
M. Karl DEBRAY (Rapporteur)
M. Saïd AMOKRANE (Examineur)
Mme Yamin LEPRINCE-WANG (Directrice de thèse)
M. Laurent SAFA (Examineur)
M. Boussad ABBÈS (Examineur)
Mme Sylvie MARULL (Membre invité)

Mme Sophie BRACHON (Membre invité)

Prof. Université de Reims
Prof. Université de Reims
Prof. Université Paris XII
Prof. Université Paris-Est
MCF Université de Reims
MCF Université de Reims
Responsable tests-analyses
spécifiques Yves Rocher
Responsable compatibilité
Yves Rocher

A la mémoire de mon père

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Modélisation Numérique du Groupe de Recherche en Sciences Pour l'Ingénieur (LMN/GRESPI) de l'Université de Reims Champagne-Ardenne et au Laboratoire de Physique des Matériaux Divisés et des Interfaces (LPMDI) de l'Université de Paris-Est Marne la Vallée.

Tout d'abord, mes sincères remerciements sont adressés à ma directrice de thèse Madame Yamin LEPRINCE. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour avoir encadré cette thèse.

Je tiens à exprimer mes respects les plus distingués ainsi que ma gratitude à mes encadrants de thèse, Messieurs Laurent SAFA et Boussad ABBES. Laurent pour ses conseils avisés sur la partie expérimentale et Boussad pour son aide sur les modélisations et la partie mécanique. J'apprécie aussi tous leurs efforts pour m'aider à préparer l'avenir. Ces trois années passées à travailler ensemble me laisseront un formidable souvenir professionnel, mais aussi humain. Merci encore du fond du cœur Boussad et Laurent.

Je voudrais également remercier ici le Professeur Gilbert BUREAU, Directeur de l'Ecole Supérieure d'Ingénieurs en Emballage et Conditionnement (ESIEC), qui m'a fort bien accueilli au sein de son établissement pour la réalisation des essais. Je le remercie également d'avoir accepté de juger mon travail.

J'aimerais aussi remercier le Professeur Karl DEBRAY, Directeur Adjoint du GRESPI, qui a gentiment accepté de juger mon travail en tant que rapporteur.

Mes remerciements vont également au Professeur Saïd AMOKRANE, Directeur du Laboratoire de Physique des Liquides et des Milieux Complexes, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de ma thèse.

Mes remerciements se tournent vers Madame Sylvie MARULL et Madame Sophie BRACHON, responsables moyennes analytiques et compatibilités de la société Yves Rocher, qui ont la gentillesse de participer à ce jury

Un grand merci à l'équipe de l'INRA Reims, spécialement à Monsieur Patrice DOLE pour son aide durant les essais de DSC et les échanges très constructifs que nous avons eus.

Merci également à Madame Fazilay ABBES pour avoir contribué à la correction de cette thèse et pour ses remarques pertinentes.

Un grand merci au Professeur Philippe PILVIN de l'Université de Bretagne sud qui nous a gracieusement permis d'utiliser le logiciel SiDoLo dans de bonnes conditions.

J'aimerais remercier tous ceux, qui m'ont témoigné leur amitié et m'ont accompagné pendant cette aventure. Je pense plus spécialement à Fatima Zohra, Monsef, Abdellah, Alae et Magda... Merci pour votre soutien et vos encouragements. Je vous témoigne ici toute ma reconnaissance et tout mon amour.

Enfin, je dédie ce travail à ma mère, mes sœurs et mes frères en témoignage de ma profonde affection et mon éternelle reconnaissance pour leur soutien inconditionnel pendant toutes mes études et leur présence, malgré la distance qui nous séparait durant ces années.

Résumé

Plusieurs types d'interactions existent entre un emballage (contenant) et le produit emballé (contenu). L'inertie d'un emballage est rarement totale, ce qui peut engendrer par exemple une altération des propriétés du produit emballé. Ce contact contenant/contenu peut également influencer les propriétés thermomécaniques de l'emballage.

L'objectif général du travail de cette thèse consiste à développer une méthodologie expérimentale rigoureuse et pertinente pour caractériser les phénomènes observés et ainsi modéliser le système matériau/produit. Cette démarche a pour but la mise au point d'un outil d'aide à la conception des emballages en polymère, permettant la prédiction et la simulation de résistance mécanique de ces emballages, afin notamment d'améliorer leurs performances.

Dans le cadre de ce travail, nous avons caractérisé la sorption de l'acétate d'amyle dans des flacons en polypropylène par les techniques de gravimétrie et de spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier avec différentes concentrations aux températures de contact de 23°C et de 40°C. Nous avons pu constater, à l'aide de ces deux techniques, que la quantité d'ester dans le polymère augmente en fonction de la température de vieillissement et de la concentration en ester. L'étude thermique par la technique de DSC a montré que la température de fusion augmentait et que le taux de cristallisation du polypropylène diminuait en fonction de la concentration d'acétate d'amyle, ce dernier jouant le rôle de plastifiant. Nous avons également identifié, à l'aide du logiciel SiDoLo, un modèle analytique de type sigmoïdal pour modéliser la sorption de l'acétate d'amyle dans le polypropylène

Pour corréler l'évolution du module d'élasticité et de la RCV des flacons avec le vieillissement du polymère, nous avons réalisé des essais de traction simple sur des éprouvettes prélevées sur les flacons, ainsi que des essais de compression verticale sur des flacons. Pour identifier les paramètres de la loi de comportement des polymères solides, nous avons utilisé la méthode d'identification inverse sur les essais de compression verticale, en couplant le logiciel d'optimisation SiDoLo et le logiciel de calcul des structures par la méthode des éléments finis ABAQUS®. Cette approche nous notamment permis de proposer une évolution de ces paramètres en fonction de la concentration d'acétate d'amyle.

Abstract

Several types of interactions exist between a packaging (container) and the packed product (contained). The inertia of a packaging is never total, which can generate for example a deterioration of the properties of the packed product. This container/contained contact can also influence the thermomechanical properties of the packaging.

The aim of this work consists in developing a rigorous and relevant experimental methodology to characterize the phenomena observed and thus to model the system material/product in order to obtain a tool for simulating the mechanical resistance of polymer packaging, which will be used for the improvement of their mechanical performances.

Within the this work, we have characterized the sorption of the amyl acetate in polypropylene bottles by the techniques of gravimetry and Fourier transformed infra-red spectrometry with various concentrations at the temperatures of contact of 23°C and 40°C. We have noticed, using these two techniques, that the quantity of ester sorbed in the polymer increases according to the temperature of ageing and the concentration of the ester. The thermal study by the DSC technique, showed that the melting point increases and that the rate of crystallization of polypropylene stripped according to the concentration of amyl acetate, the amyl acetate playing a role of a plasticizer. We have also identified, using the software SiDoLo, an analytical model of sigmoïdal type to model the sorption of the amyl acetate in the polypropylene to correlate the evolution of the modulus of elasticity and the top load of the bottles with the ageing of the polymer. We carried out simple tensile tests on cutted out samples from the bottles and top load tests on the bottles.

We have used the inverse identification method on top load tests, by coupling SiDoLo optimization software and the nonlinear finite element program ABAQUS®, to identify the parameters of the law of solid polymers. We have also proposed an evolution of these parameters according to the amyl acetate concentration.

Table des matières

Remerciements	3
Résumé	5
Abstract	6
Table des matières	7
Abréviations de quelques polymères.....	10
Introduction générale.....	11
Chapitre I : Les interactions contenant/contenu : Etude bibliographique	15
Introduction	16
I. Les matériaux thermoplastiques dans l’emballage.....	19
I.1. Les thermoplastiques	20
I.2. Les additifs.....	21
II. Les interactions contenant/contenu dans l’emballage	24
II.1. La migration	25
II.2. La perméabilité	28
II.3. La sorption	29
II.4. Conséquences des transferts de masse.....	35
III. Modélisation de la diffusion.....	38
III.1. Equations générales de la diffusion.....	38
Chapitre II : Les lois de comportement des polymères solides.....	46
Introduction	47
I. Généralités sur la structure et les propriétés des polymères.....	48
I.1. Structures moléculaire des polymères solides	48
I.2. Relation entre les propriétés physiques et mécaniques des polymères solides.....	50
II. Déformation des polymères solides	51
II.1. Déformation de la phase amorphe	52
II.2. Déformation de la phase cristalline	53
II.3. Fragmentation des lamelles cristallines	53
III. Les lois de comportement mécanique des polymères solides	55

III.1. Méthodologie pour la conception de lois de comportement	55
III.2. Etude du comportement mécanique des solides amorphes et semi-cristallins.....	56
III.3. Lois de comportement « globales ».....	68
Chapitre III : Etude et modélisation des transferts de masse entre l’emballage thermoplastique et son produit.....	73
Introduction	74
I. Matériaux et techniques expérimentales	74
I.1. Le matériau étudié.....	74
I.2. Le produit simulateur.....	77
I.3. Les techniques expérimentales	77
II. Résultats expérimentaux de la sorption de l’acétate d’amyle dans le polypropylène..	85
II.1. Résultats de la sorption obtenus par la méthode gravimétrique	85
II.2. Résultats de la sorption obtenus par la technique de Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier.....	89
II.3. Comparaison des résultats de sorption obtenus par gravimétrie et par FTIR.....	94
II.4. Calcul de coefficient de diffusion de l’acétate d’amyle dans le polypropylène.....	97
II.5. Calcul de coefficient de partage	99
II.6. Caractérisation thermique du polypropylène par la calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	100
II.7. Caractérisation morphologique du polypropylène	104
III. Modélisation numérique du transfert de masse entre l’emballage thermoplastique et son produit.....	105
III.1. Prédiction de la sorption.....	106
III.2. Description du modèle de sorption utilisé.....	109
III.3. Identification des paramètres du modèle de sorption.....	110
Chapitre IV : Caractérisation et modélisation du comportement mécanique des flacons en polypropylène.....	117
Introduction	118
I. L’essai de traction	119
I.1. Préparation des éprouvettes	119
I.2. Mise en place de l’essai de traction	120
I.3. Résultats de l’essai de traction	122
II. L’essai de compression verticale sur les flacons.....	128

II.1. Préparation des flacons	129
II.2. Mise en place de l'essai de compression	131
II.3. Résultats de l'essai de compression.....	131
III. Présentation du problème à résoudre	134
III.1. Formulation continue du problème mécanique	134
III.2. Résolution numérique	137
III.3. Implémentation de la loi de comportement.....	139
III.4. Validation de l'implémentation de la loi de comportement.....	145
IV. Identification inverse de la loi de comportement du polymère.....	146
IV.2. Couplage des logiciels ABAQUS et SiDoLo pour l'identification inverse.....	148
IV.2. Etude numérique de sensibilité des paramètres de la loi de comportement.....	149
IV.3. Résultats de l'identification inverse des paramètres de la loi de comportement du polymère solide	155
Conclusion générale	162
Bibliographie.....	166
Annexes.....	185

Abréviations de quelques polymères

PP	Polypropylène
PE	Polyéthylène
PA	Polyamide
PVC	Polychlorure de vinyle
PE	Polyéthylène
PEbd	Polyéthylène à basse densité
PEhd	Polyéthylène à haute densité
PSE	Polystyrène expansible
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
PEEK	Polyéthyletherketone
PC	Polycarbonate
PTFE	Polytétrafluoroéthylène

Introduction générale

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

Un des rôles essentiels de l'emballage est d'assurer une bonne protection du produit qu'il contient. Cependant, si l'emballage évite les pollutions, les contaminations extérieures que pourraient subir les produits emballés ; s'il permet de contribuer au maintien de la qualité et de la sécurité, il faut également que le matériau utilisé soit plus ou moins inerte, c'est-à-dire ne risque pas de perturber le produit venant au contact dans les mêmes termes de sécurité comme de qualité sensorielle.

Au cours des dernières années, les emballages en matière thermoplastique ont pris un essor considérable. Ces matériaux thermoplastiques présentent l'avantage d'être peu coûteux (matière première), plus légers, résistants aux chocs et faciles à mettre en œuvre (températures de mise en œuvre inférieures à 300°C). Ils sont recyclables ou incinérables, ce qui permet d'éviter leur amoncellement dans les décharges publiques.

Mais lorsqu'un produit est mis au contact d'un matériau thermoplastique, des transferts de molécules se produisent :

- du matériau vers le produit : c'est le phénomène de **migration** [1].
- du produit vers le matériau : c'est le phénomène de **sorption** [2].

Le transfert de masse dans le couple emballage/produit a fait l'objet de nombreuses études, malheureusement très dispersées et sans essai de systématisation. Actuellement, les données bibliographiques sur ces deux phénomènes montrent des conséquences assez considérables sur le système matériau-produit parmi lesquelles :

- un changement de la cristallinité et un jaunissement du polymère,
- une perte de résistance mécanique de l'emballage observée par une augmentation du « Stress Cracking » : microfissuration, fracture, fatigue sous contrainte statique ou dynamique,
- un « Squeeze » ou un gonflement de l'emballage « Collapse ».

Les détériorations de l'emballage et/ou de son contenu au cours du vieillissement engendrent une perte de qualité, des retours de produit, donc une baisse de l'image de marque

de l'entreprise. Ils les obligent, d'une part à faire de la surqualité sur leurs emballages, et d'autre part à des surcoûts de fabrication et/ou de transport.

Notons également que des sollicitations mécaniques peuvent apparaître lors du stockage, du transport ou de la manipulation des emballages. Celles-ci peuvent provoquer des déformations irréversibles. Le vieillissement peut aussi affecter l'aspect (brillance, couleur, dégradation profonde de la surface), et les caractéristiques mécaniques (résistance à la compression verticale, tenue au choc etc....).

Actuellement, la démarche adoptée par les industriels pour résoudre cette problématique repose sur deux approches :

- la première étant préventive totalement empirique qui donne des résultats aléatoires,
- la seconde étant corrective qui consiste à faire des tests grandeur nature et à modifier le cas échéant l'emballage (en changeant de polymère, en modifiant sa forme, ou en augmentant les épaisseurs quitte à faire de la sur qualité...), ou voire à modifier le produit emballé.

Le couplage des études thermomécaniques et physico-chimiques dans le système matériau/produit est donc devenu indispensable pour comprendre les phénomènes mis en jeu afin d'envisager un effet constructif et durable dans le développement industriel afin de protéger l'emballage de toutes contraintes et de garder l'intégrité et la qualité du produit emballé.

L'objectif général du travail de cette thèse consiste à développer une méthodologie expérimentale rigoureuse et pertinente pour caractériser les phénomènes observés et ainsi modéliser le système matériau/produit en vue de l'obtention d'un outil de simulation de la résistance mécanique des emballages en polymères, qui servira à l'amélioration de leurs performances mécaniques.

Dans le premier chapitre de ce mémoire, nous exposons les principaux problèmes que posent les transferts de masse entre contenant et contenu sur l'emballage et le produit emballé et la manière dont ils ont été abordés dans la littérature.

Le deuxième chapitre est consacré à l'exposé des lois de comportement les plus aptes à reproduire le comportement global des polymères solides. Nous présenterons les différents types de polymères et les principales théories (physiques ou phénoménologiques) proposées dans la littérature pour représenter le comportement complexe des polymères solides, ainsi que les lois de comportement auxquelles elles ont conduit.

Dans le troisième chapitre, nous présentons les matériaux de l'étude et nous justifions le protocole expérimental adopté pour étudier et suivre la sorption d'une molécule organique (acétate d'amyle) dans un matériau thermoplastique (polypropylène). Nous exposerons l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus pour la sorption à l'aide des techniques de gravimétrie et de spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier avec différentes concentrations et aux températures de vieillissement de 23°C et de 40°C. Les résultats de l'étude thermique par DSC seront également présentés. Nous détaillerons ensuite la procédure d'identification, à l'aide du logiciel SiDoLo, d'un modèle analytique de type sigmoïdal pour modéliser la sorption de l'acétate d'amyle dans le polypropylène

Dans le quatrième chapitre, nous présenterons les essais de traction simple réalisés sur des éprouvettes découpées à l'emporte-pièce et les essais de compression verticale réalisés sur des flacons. Une corrélation de l'évolution du module d'élasticité et de la RCV des flacons avec le vieillissement du polymère est proposée également. Les détails de l'implémentation de la loi de comportement des polymères solides dans le logiciel ABAQUS® via la routine UMAT (User MATerial) sont présentés. Nous avons également utilisé la méthode d'identification inverse sur les essais de compression verticale, en couplant le logiciel d'optimisation SiDoLo et le logiciel de calcul des structures par la méthode des éléments finis ABAQUS®, pour identifier les paramètres de la loi de comportement des polymères solides. Nous proposons enfin une évolution de ces paramètres en fonction de la concentration d'acétate d'amyle.

Chapitre I :
Les interactions contenant/contenu : Etude
bibliographique

Introduction

L'emballage thermoplastique contribue à la qualité de vie et au bien-être dans un sens très large. Il protège, évite le gaspillage et la perte de produits. Il conserve et transporte en préservant le contenu. Il assure l'hygiène et facilite le quotidien. L'emballage thermoplastique, grâce à sa diversité de solutions et d'applications, est un acteur de la modernité. La diversité des matériaux, des technologies de transformation, des décors et des qualités techniques, fait qu'il est présent dans tous les secteurs de l'industrie et de la distribution. Il joue un rôle actif et positif dans la chaîne du produit jusqu'à l'utilisateur final et en particulier le consommateur.

L'emballage thermoplastique est apprécié pour ses multiples apports quotidiens à la société en termes de sécurité, de confort et de modernité, il faut lui faire confiance dans son rôle citoyen. Léger et sans cesse allégé, exempt de métaux lourds, recyclable et recyclé, il apporte son énergie récupérée lorsqu'il est incinéré.

L'emballage thermoplastique anticipe, innove, il se recycle désormais à l'échelle industrielle. Il travaille déjà pour diversifier ses matières premières et développe de nouveaux emballages à base de matériaux issus de ressources renouvelables.

L'emballage thermoplastique s'inscrit dans les préoccupations de notre société contemporaine soucieuse d'économiser les ressources, de valoriser les produits, d'encourager le comportement citoyen tout en permettant de fournir au plus grand nombre de multiples produits en toute sécurité et d'accéder à un niveau de vie satisfaisant.

L'industrie de l'emballage en France se répartit entre : les matières thermoplastiques, le métal, le papier-carton, l'emballage souple, le verre et le bois. Le thermoplastique est le deuxième matériau utilisé par l'industrie française de l'emballage en chiffres d'affaires avec **5,375 milliards d'euros** et le troisième matériau d'emballage en tonnage avec **2 047 KT** (CSEMP¹ 2007).

¹ CSEMP : Chambre Syndicale des Emballages en Matières Plastique.

En Europe, l'industrie française de l'emballage thermoplastique occupe le deuxième rang derrière l'industrie allemande. Aujourd'hui, ce secteur représente plus de 40% des volumes de la plasturgie.

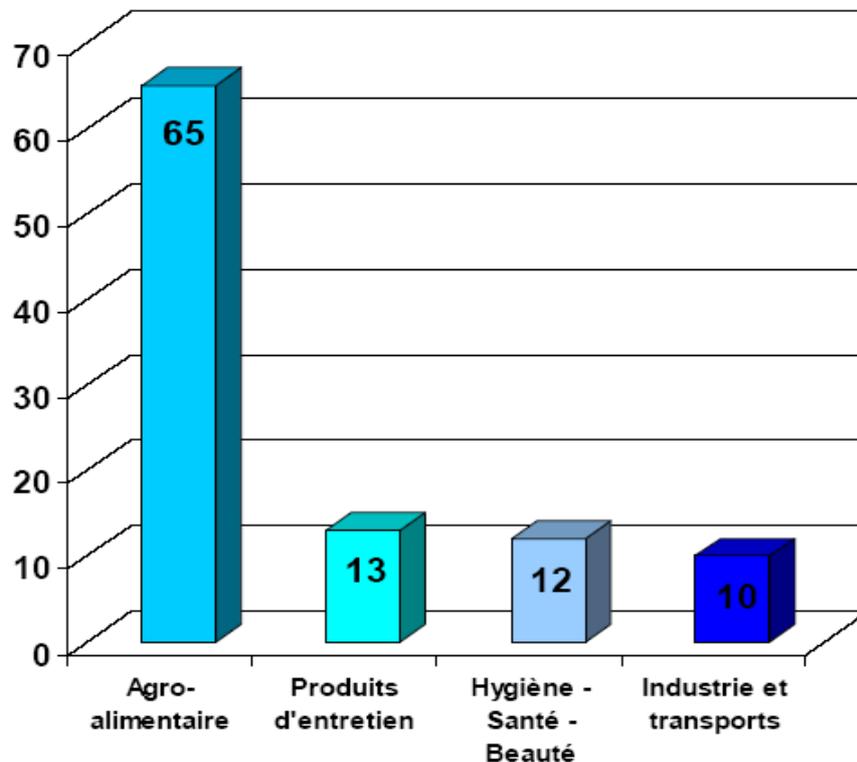


Figure 1: Les secteurs clients de l'industrie d'emballage thermoplastique (CSEMP 2007).

Les statistiques actuelles montrent que les principaux utilisateurs de ces emballages sont l'agroalimentaire, très largement en tête (avec deux tiers du marché : 65%) devant les produits d'entretien, l'hygiène-santé-beauté et les produits industriels/transports représentant respectivement environ 13%, 12% et 10% du marché.

Dans l'industrie alimentaire, l'utilisation d'emballages à base de polyéthylène est prépondérante, soit 35% comme le montre la Figure 2.

Dans les années 1970, les pouvoirs publics européens ont été confrontés à un problème de santé publique lié à l'emploi des matériaux thermoplastiques dans le domaine de l'alimentaire. La législation n'étant pas adaptée, les pays européens modifièrent alors tour à tour leur propre législation.

La diversité des législations européennes obligeait les industries de l'emballage à demander de nombreuses autorisations et à adapter leurs matériaux à chaque pays, au nom de la sécurité du consommateur et de la protection de l'environnement.

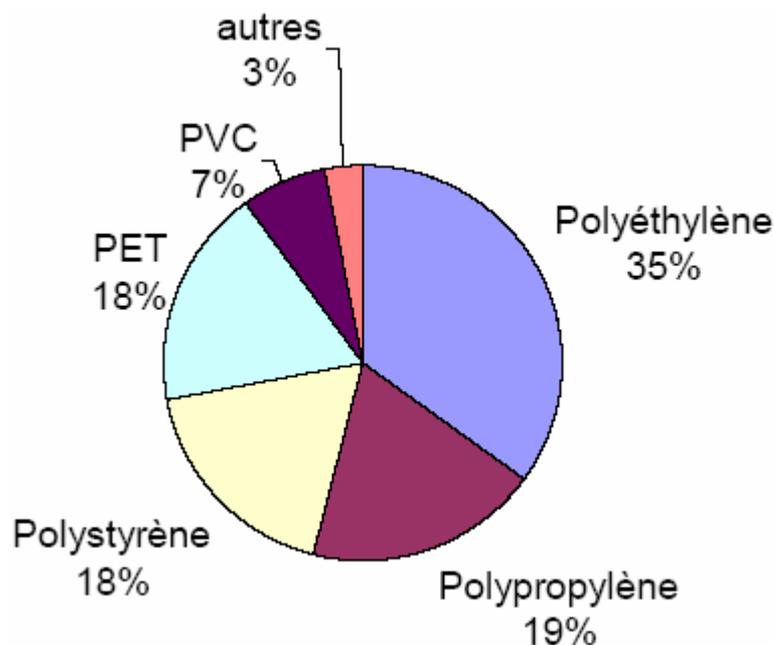


Figure 2 : Principaux polymères sur le marché de l'emballage alimentaire (SPMP¹ 2007)

Afin de supprimer les conditions de concurrence déloyales et de permettre le libre échange des denrées alimentaires au sein de la CEE (Traité de Rome), une harmonisation de toutes ces réglementations a été entreprise.

Au niveau européen, la Communauté Européenne, par le biais du CSAH (Comité Scientifique de l'Alimentation Humaine), utilise un schéma analogue et consulte des comités scientifiques d'experts indépendants. Le rôle du CSAH en matière d'emballages, est d'évaluer les risques d'une nouvelle substance chimique entrant dans la composition d'un emballage du point de vue de l'exposition du consommateur (migration, exposition, etc....) et de sa toxicité. Ces substances sont classées dans des listes, dans un document « synoptique » en fonction de leur restriction d'emploi. Les propositions de ces comités d'experts sont communiquées aux instances économiques (fédérations industrielles) et adoptées par les instances politiques

¹ SPMP : Syndicat des Producteurs des Matières Plastiques.

(Parlement européen et états membres) puis intégrées dans des directives. Les directives sont ensuite imposées à tous les états membres.

De plus, le Conseil de l'Europe est en charge de proposer des résolutions, qui ne sont que des recommandations, que les états membres sont libres d'intégrer ou non dans leur propre législation. Ces résolutions peuvent être reprises par la commission sous forme de directives.

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 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, matériaux, substances, conditions de contact), à la fois la Direction Générale pour la 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 entre l'emballage et son produit en situant l'effet de ce phénomène durant les étapes d'acheminement du couple emballage/produit jusqu'à son arrivée chez le consommateur.

I. Les matériaux thermoplastiques dans l'emballage

Les matériaux thermoplastiques constitués majoritairement d'un polymère, contiennent toujours des additifs et des adjuvants technologiques nécessaires à la mise en œuvre comme à l'utilisation.

Il est toutefois indispensable de connaître avec précision la composition de l'emballage et de son contenu pour déterminer et maîtriser les interactions possibles entre eux. L'une des principales difficultés dans l'étude de ce système réside dans le manque d'information concernant la formulation et les compositions du matériau, les producteurs de résine ne livrant que difficilement leurs secrets de fabrication.

I.1. Les thermoplastiques

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 thèse, nous ne présentons que les polyoléfines.

Le polymère est dit amorphe si le désordre est complet. Les chaînes sont enchevêtrées sous forme de pelotes statistiques. En dépit de cette absence d'ordre à l'échelle moléculaire, et si l'on occulte les éventuels effets d'orientation consécutifs à la mise en forme, les polymères amorphes à l'état solide sont macroscopiquement isotropes et homogènes.

Lorsque le désordre n'est que partiel, une partie des macromolécules s'arrange sous forme de phases cristallines dispersées dans une matrice amorphe et le polymère est dit semi-cristallin. Le comportement mécanique observé macroscopiquement du polymère dépend alors des propriétés propres à chacune des phases et du couplage mécanique entre elles.

Plusieurs formes cristallines existent selon la taille des zones ordonnées [3] (Figure 3) :

- 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.

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 1 donne les températures de fusion et de transition vitreuse de quelques polyoléfines.

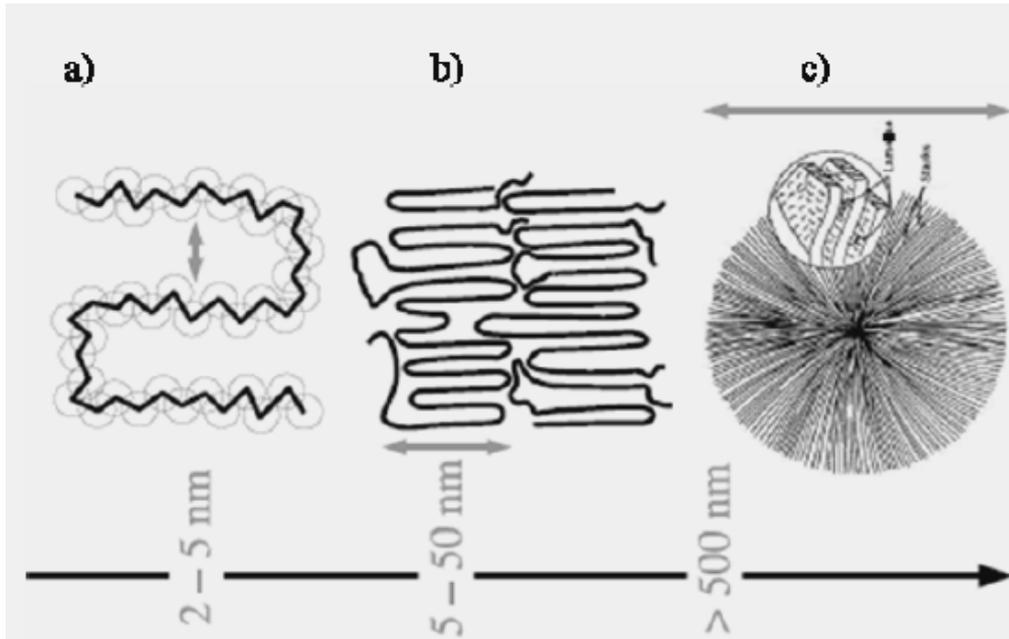


Figure 3 : Illustration des différentes structures composant un cristal de polymères, a) modèle de faisceaux, b) modèle de lamelles et c) structure sphérolitique [4].

	PP	PEbd	PEhd
T_f (°C)	165	120	130
T_g (°C)	-10	-110	-110

Tableau 1 : Températures caractéristiques de quelques polyoléfines.

I.2. Les additifs

Les additifs sont des matières qui, ajoutées à un polymère, modifient ses propriétés ou ses caractéristiques [5]. Il existe une grande variété d'additifs pour une multitude de fonctions : développer ou étendre les propriétés des thermoplastiques, améliorer leur transformation, modifier leur aspect ou augmenter leur résistance à l'environnement extérieur. Cette action sur les caractéristiques et les propriétés des emballages thermoplastiques s'opère de plusieurs manières : ils peuvent apporter une protection contre les rayons ultraviolets et l'oxygène pour étendre la durée de vie du produit ; ils peuvent aussi faciliter le processus de fabrication du polymère et améliorer l'apparence de l'emballage et par extension l'attractivité du produit. Deux principales classes d'additifs sont à prendre en compte : les stabilisants et les adjuvants technologiques.

I.2.1. Les stabilisants

Ces additifs permettent de conserver les propriétés physico-chimiques des polymères au cours du temps en réagissant à la place du polymère. Ils s'opposent au vieillissement, c'est-à-dire inhibent ou retardent le processus responsable des altérations de la structure pendant la mise en œuvre ou l'utilisation des matériaux. On distingue deux principaux types de stabilisants [6] :

- **Les antioxydants** : ces additifs permettent de protéger les polymères contre l'oxydation. L'oxydation est catalysée par la présence de résidu de catalyseur, de défauts dans les chaînes de polymères et aussi par la lumière et la température. Ils génèrent sur les chaînes de polymère des radicaux libres, puis par réaction avec l'oxygène des radicaux peroxyde et enfin des groupements hydroperoxyde. Les antioxydants primaires, en réagissant avec les radicaux peroxyde pour donner des hydroperoxydes, inhibent l'arrachement de l'hydrogène au polymère. Les antioxydants secondaires désactivent les hydroperoxydes en les transformant en alcools. Les deux types d'antioxydants sont généralement utilisés simultanément dans les polymères, car ils sont complémentaires.
- **Les antilumières** : ces additifs absorbent la lumière à la place du polymère (directement ou par transfert de l'énergie absorbée par le polymère) en empêchant la création de radicaux libres sur les chaînes macromoléculaires. Généralement, ces substances transforment l'énergie lumineuse en chaleur.

Le Tableau 2 regroupe les principaux additifs ajoutés aux polymères thermoplastiques.

I.2.2. Les adjuvants technologiques

Les adjuvants technologiques permettent de modifier les propriétés physiques et/ou chimiques des polymères. Il en existe une grande diversité, que l'on peut classer par leur mode d'action [6]:

- **Les modificateurs de propriétés mécaniques**, qui rendent le polymère plus résistant aux sollicitations mécaniques (charges, renforts, antichoc, plastifiants... etc.).
- **Les additifs de mise en œuvre** (plastifiants, stabilisants, agents de nucléation, agents de réticulation... etc.).

- **Les modificateurs des propriétés de la surface du polymère** (antistatique, lubrifiants... etc.).

Le Tableau 3 regroupe les principaux additifs ajoutés aux polymères thermoplastiques.

Types d'additifs	Fonctions	Nature	Polymères les incorporant
Charges	Apporter une tenue thermique, chimique et réduire les coûts.	Talc, calcaire, farine de bois, cellulose.	PP, polyesters, PA
Plastifiants	Donner de la souplesse.	Phosphates, phtalates, adipates, stéarates, glycols.	PVC souple
Stabilisants	Contre le vieillissement.	Sels de plomb, baryum, calcium, étain, stéarates, huile de soja.	Vinylques
Antioxydants	Contre l'oxydation.	Amines aromatiques, dérivés phénoliques.	PE, PP, styréniques
Colorants	Donner un aspect coloré.	Pigments minéraux, (oxyde de Cd, Cr, Fe, Ti) et organiques (C), phtalocyanines, diazoïque.	Tous

Tableau 2 : Quelques additifs incorporés dans le polymère [7].

Types d'adjuvants	Fonctions	Nature	Polymères les incorporant
Réticulants	Modifier la structure.	Anhydrides phtaliques, polyamides aliphatiques, sels de zirconium, dérivés d'étain.	Polyesters, silicones, PEhd
Gonflants	Augmenter la structure cellulaire.	Azodiocarbonamides, CO ₂ , pentane, fluorocarbures.	PSE
Solvants	Faciliter l'enduction.	Toluène, xylène, phtalate de diméthyle, cyclohexane, éthanol.	PVC, cellulosiques
Anti-UV	Retarder la dégradation photochimique.	Benzophénone, complexe organométallique.	Tous
Antistatique	Diminuer l'énergie électrostatique.	Alkylphénol, alkylsulfonate, dérivés aminés.	Styréniques, vinylques, oléfiniques
Fongicides	Augmenter la résistance aux micro-organismes.	Dérivés organiques d'étain, dérivés halogénés du phénol.	Vinylques, polyesters
Lubrifiants internes	Faciliter le moulage.	Oléamine, acide palmitique, stéarate de butyle.	PE, PP, vinylques, styréniques

Tableau 3 : Les différents types d'adjuvants ajoutés en faible proportion dans le polymère [7].

II. Les interactions contenant/contenu dans l'emballage

Plusieurs types d'interactions existent entre un emballage (contenant) et le produit emballé (contenu). L'inertie d'un emballage est rarement totale ce qui peut engendrer par exemple une altération des propriétés organoleptiques de l'aliment ou éventuellement un problème toxicologique. Ce contact contenant/contenu peut également influencer les propriétés mécaniques de l'emballage.

Les principaux types d'interaction contenant/contenu sont les suivants (Figure 4) :

- La Migration de substances présentes dans le matériau d'emballage vers le produit [8].
- La perméation de gaz : O₂ vers l'aliment, CO₂ vers l'extérieur de l'emballage [9]-[10].
- La sorption (absorption) des constituants du produit par l'emballage (ex : arômes) [2],[11].

Les phénomènes de migration des composés de l'emballage vers le produit ont donné lieu à de nombreux travaux, essentiellement pour des raisons de qualité, d'hygiène et de sécurité alimentaire. Par contre, le transfert inverse ; c'est-à-dire la migration de composés du produit emballé vers le matériau d'emballage n'a été abordée que récemment.

Dans le cadre de cette étude bibliographique, le phénomène de sorption sera détaillé de manière plus importante que les autres phénomènes de transferts de masse entre le couple emballage/produit, car ce phénomène de migration vers l'emballage provoque des problèmes industriels importants, tels que la perte d'arôme par sorption ou perméation et qui influe sur la qualité des produits, ainsi que sur les propriétés physico-chimiques de l'emballage.

Par ailleurs, la sorption de certains composants des produits emballés peut également soulever un problème environnemental lié à la valorisation de l'emballage en cas de réutilisation, de recyclage ou d'incinération.

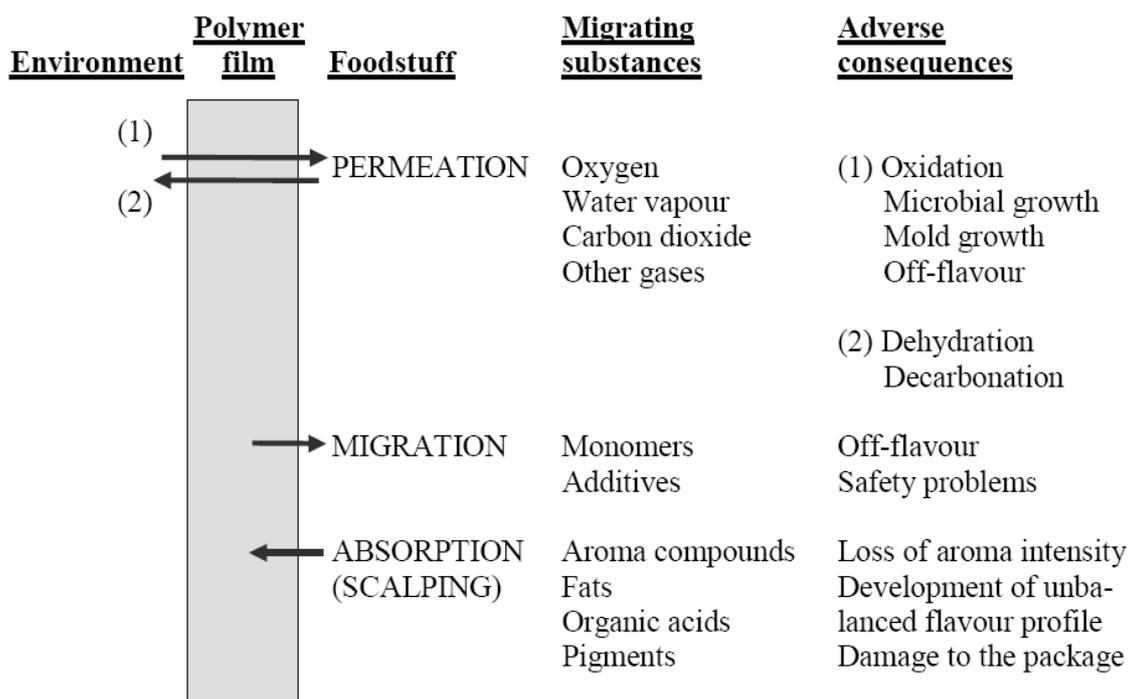


Figure 4 : Les interactions possibles entre l’emballage, le produit et l’environnement [12].

II.1. La migration

La fabrication des matériaux thermoplastiques requiert l’emploi de nombreux additifs. Le choix des additifs est lié directement à leur paramètre de solubilité vis-à-vis du polymère choisi. Ces additifs ont tendance à diffuser hors de l’emballage et à se retrouver dans le produit. Ce problème d’origine technique a de toute évidence des conséquences sanitaires. La législation européenne actuelle relative aux matériaux thermoplastiques repose sur le concept de la « liste positive ». Cet inventaire énumère les substances (monomères et additifs) autorisées pour la fabrication des matériaux destinés à l’emballage alimentaire. Elle fixe aussi, pour certains produits, la teneur maximale dans le matériau d’emballage ou la concentration limite acceptable dans l’aliment emballé. D’une manière générale, la législation néglige le fait que, pendant leur fabrication et leur utilisation, les matières thermoplastiques peuvent réagir et/ou se dégrader en donnant naissance aux néoformés. En particulier, les additifs qui sont de par leur fonction (par exemple : antioxydant, stabilisant lumière) prédestinés à réagir et à se transformer. Les fortes contraintes mécaniques et les hautes températures auxquelles sont soumis les matériaux thermoplastiques pendant la mise en œuvre ainsi que certaines conditions d’utilisation (par exemple : chauffage dans un four à micro-ondes) peuvent très bien induire une modification chimique des additifs.

La migration est le transfert des produits constituant l'emballage thermoplastique vers le produit conditionné [13]. Sachant que même les conditionneurs utilisateurs de l'emballage ne possèdent souvent que des informations fragmentaires sur les adjuvants utilisés lors de différentes étapes de la chaîne de fabrication, la liste ci-dessous qui regroupe les principaux produits migrant ne saurait être exhaustive :

- Les constituants des polymères synthétiques :
 - les monomères résiduels tels que le styrène, l'acide téréphtalique... ;
 - les prépolymères comme les téréphtalates de mono ou dihydroxyéthyle ;
 - les oligomères qui proviennent d'une polymérisation incomplète, tel que le polystyrène de bas poids moléculaire.
- Les produits de dégradation des polymères synthétiques : les polymères peuvent se dégrader au cours du temps ou lors de leur mise en œuvre. Par exemple, la photo-oxydation des polyoléfines, comme l'hydrolyse des polyesters, fragmente les chaînes carbonées en de plus petites molécules plus facilement transférées, mais rarement caractérisées.
- Les adjuvants des polymères synthétiques ou naturels :
 - les agents nécessaires à la polymérisation, comme les tensioactifs, les catalyseurs... ;
 - des agents nécessaires à la mise en œuvre ou à l'utilisation, comme les antistatiques, les colorants... ;
 - les modificateurs de propriétés mécaniques, comme les plastifiants... ;
 - les agents de stabilisation tels que les antioxydants et anti-UV....

La réglementation envisage deux notions de migrations :

- La migration globale, qui n'évalue que la masse globale de migrants perdus par l'emballage, sans distinguer la nature et la spécificité de ces migrants.
- Les migrants spécifiques qui, au contraire, s'efforcent de qualifier et d'identifier chacun de ces éléments. La réglementation européenne a fixé une limite de migration spécifique (*LMS*) concernant les migrants de façon individuelle et basée sur des

critères toxicologiques. Elle est fixée à partir de la Dose Journalière Tolérable (*DJT* en mg/kg de masse corporelle), en admettant qu'un individu moyen de 60 kg ingère quotidiennement 1 kg d'aliment emballé en contact avec un matériau de 6 dm² de surface, soit :

$$LMS = \frac{DJT \times 60}{6} = DJT \times 10 \text{ mg / dm}^2 \text{ de matériau} \quad (1)$$

Une substance qui aurait une *LMS* supérieure à la limite de migration globale (60 mg/kg) ne se voit pas attribuer de limite de migration spécifique (la condition de migration globale < 60 mg/kg étant alors plus sévère).

Devant l'importance de ce phénomène de migration, et afin de trouver des solutions spécifiques à ce sujet, de nombreuses études ont traité cette problématique de transfert des additifs de l'emballage thermoplastique vers l'aliment [14], [15].

La mesure de la migration spécifique, en particulier avec un aliment donné, est une approche qui a été remise en question par plusieurs auteurs à cause des difficultés des procédures d'analyses. Pour y pallier, plusieurs liquides simulateurs d'aliments ont été utilisés pour étudier le phénomène [16]-[23].

Face à des obligations concernant la protection de l'environnement, la protection du consommateur et à la diversité des situations (aliments, matériaux, substances, conditions de contact), plusieurs équipes de recherche ont axé leur travaux sur la prédiction et la simulation de la migration des constituants d'emballage, en développant des outils numériques capables de prédire la migration des additifs contenus dans l'emballage thermoplastique vers le produit [24], [25] pour évaluer les risques sanitaires et prédire le temps de conservation du produit.

Brandsch et al. [26] ont également développé un logiciel (Migratest Lite) basé sur un modèle de diffusion pour l'analyse des résultats expérimentaux issus d'essais de migration. Ce modèle permet notamment de déterminer le coefficient de partage entre le polymère et l'aliment ou le simulant de l'aliment.

O'Brien et Cooper [27] ont développé un modèle mathématique pour prédire la migration des additifs du polypropylène dans l'huile d'olive. Ils ont comparé leurs résultats

expérimentaux, obtenus en mesurant la quantité de migrants sur une gamme de thermoplastiques, aux prédictions obtenues en utilisant le modèle mathématique.

Roduit et al. [28] ont développé un modèle pour simuler la migration pour des emballages constitués de polymères multicouches et dans des conditions non-isothermes en utilisant la méthode des éléments finis comme méthode numérique d'approximation pour résoudre les équations de diffusion. Dans cette étude, ils ont utilisé trois types de polymères : le polypropylène, le polyéthylène et le polyéthylène à basse densité avec le benzophénone comme produit simulateur. Ils ont montré que la migration dans des polymères ayant une structure en multicouches peut être estimée en tenant compte des coefficients de diffusion du migrant dans les couches et de son coefficient de partage entre les différentes couches.

Han et al. [29] ont utilisé la méthode des éléments finis pour étudier la migration dans des structures multicouches. Expérimentalement, cette étude examine l'efficacité d'une couche vierge de PEhd comme barrière fonctionnelle qui réduit la migration de contaminants (3,5-di-t-butyl-4-hydroxytoluène (BHT) contenus dans une couche intermédiaire contaminée. Les résultats indiquent qu'une barrière fonctionnelle plus épaisse permet une meilleure protection de l'aliment contre la contamination des substances contenues dans la couche contaminée. Le modèle développé permet également d'étudier la migration dans des structures multicouches composées de différents matériaux (par exemple PP/PE/PP).

II.2. La perméabilité

La demande croissante en matériaux barrières a engendré le besoin de mieux connaître leur comportement face à l'oxygène, à la vapeur d'eau, aux vapeurs organiques et aux composés aromatiques. Ce dernier point ne peut pas être négligé si l'on veut obtenir un matériau qui soit suffisamment imperméable pour protéger le produit fini des odeurs extérieures, préserver ses propriétés organoleptiques et lui assurer une bonne durée de vie. La flaveur ou l'arôme d'un aliment ou d'une boisson est souvent un équilibre délicat entre les composés organiques volatils qui sont susceptibles de passer du produit vers l'extérieur (il y a alors une perte aromatique) ou de l'extérieur vers le produit (il y'a alors une contamination du produit).

Généralement, on parle de perméation lorsqu'un gaz ou une vapeur organique entre en contact avec un polymère [30]. Plus spécifiquement, la perméabilité est un flux de vapeur à

travers une matrice. Ce flux part d'une zone où la vapeur a une certaine concentration vers une autre zone où le niveau de concentration est plus faible.

La perméabilité consiste à mesurer au cours du temps la quantité d'une espèce qui traverse de part en part un film de polymère soumis à une différence d'activité de l'espèce considérée [31], [32]. Les propriétés de perméabilité d'un polymère dépendent de nombreux paramètres et en particulier des cinétiques de diffusion et de solubilité des perméants :

$$P = D \times S \quad (2)$$

Où P est le coefficient de perméabilité ou perméabilité, D est le coefficient de diffusion, et S est le coefficient de solubilité.

Tous les paramètres influant sur D et S joueront également des rôles importants sur la perméabilité. Généralement, ces coefficients évoluent dans le même sens. La perméabilité sera donc plus importante pour des molécules linéaires ou allongées que pour celles de géométrie sphérique, pour des polymères à l'état caoutchoutique que pour des polymères vitreux, et pour des polymères amorphes que pour des polymères semi-cristallins et/ou orientés. Elle sera également plus importante pour des polymères plastifiés par le perméant. Par contre, une augmentation de la taille du perméant entraîne des effets opposés : une augmentation de la solubilité et une diminution du coefficient de diffusion. Cependant, d'une façon générale, la perméabilité dépend beaucoup plus des variations du coefficient de diffusion.

Dans la littérature, nous avons également recensé des travaux concernant les études de la perméabilité des gaz présents dans l'atmosphère à travers les emballages thermoplastiques. La plupart de ces travaux donnent une importance à l'effet des conditions de stockage des produits et à l'épaisseur de l'emballage [33], [35]. D'ailleurs, Techavises et Hikida [36] ont même développé un modèle mathématique basé sur la loi de Fick permettant la simulation de la perméabilité aux gaz (O_2 , CO_2 , N_2) et à la vapeur d'eau d'un film en polyéthylène basse densité.

II.3. La sorption

Le terme de sorption, par opposition à celui de désorption, est généralement utilisé pour décrire tout processus intégrant la pénétration puis la dispersion du diffusant dans la

matrice. Ce processus inclut donc les phénomènes d'adsorption, d'absorption, de diffusion et de dispersion du diffusant dans un volume libre. Le transport des diffusants dépend donc de leur propre aptitude à se mouvoir et de la mobilité des chaînes du polymère considéré.

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

Etant donné la complexité des produits emballés, qu'ils appartiennent aux domaines alimentaires, cosmétiques ou parachimiques, le nombre de polluants potentiels est énorme. De plus, les études traitant de la sorption vers la matrice polymérique sont moins nombreuses que les travaux sur la migration. Cependant, plusieurs équipes se sont intéressées à la caractérisation expérimentale de la sorption et à sa modélisation. Dans ce qui suit, nous dresserons un bilan des deux approches (expérimentation et modélisation), et qui sont à la base des méthodologies que nous avons développées au cours de cette thèse.

II.3.1. Caractérisation expérimentale de la sorption

Le principe consiste à mettre en contact un polymère avec un diffusant dans des conditions particulières et de suivre l'évolution du polymère et/ou du diffusant au cours du temps.

II.3.1.1. Les différents simulants étudiés

On est souvent tenté de simuler des situations réelles de sorption de produits (aliment solide ou liquide, parfum, crème...) dans les polymères. Cependant, ces produits sont constitués d'un nombre important de diffusants et représentent donc un milieu trop complexe du point de vue analytique. Ainsi, seuls les diffusants significatifs sont placés, ensemble ou individuellement, en solution avec un solvant approprié pour être étudiés.

Par ailleurs, si le diffusant est solide à la température de l'expérience, on a un mauvais contact avec le polymère. Il est alors nécessaire de le mettre en solution en ajustant sa concentration pour atteindre les niveaux de sorption souhaités.

Aminabhavi et al. [37] ont étudié la sorption des esters aliphatiques dans un copolymère de tétrafluoroéthylène/propylène à des températures variant de 25 à 70°C. Hernández-Muñoz et al. [18] ont pu faire une sélection de liquides simulateurs d'aliments (lait écrémé, mayonnaise, margarine et huile) en s'appuyant sur des valeurs significatives des coefficients de partage à l'équilibre de l'arôme entre des copolymères d'éthylène pour emballages et le liquide simulant. Labossé et al. [38] se sont également intéressés à la sorption des arômes de jus de fruit, en utilisant une solution aqueuse tamponnée pour le contact avec un copolymère éthylène-polypropylène semi-cristallin. Safa et Abbès [39] ont utilisé quatre esters comme arômes dans quatre solutions différentes à 45°C (aqueuse, huileuse, émulsions de l'eau dans l'huile et de l'huile dans l'eau) pour étudier leur sorption dans des films d'emballages en polypropylène. Fukamachi et al. [40] ont déterminé l'effet de l'éthanol en solution sur la sorption des composés d'arômes (éthyle hexanoate, octanal et octanol) dans des films de polyéthylène basse densité et d'éthylène-vinyle alcool copolymère. Par ailleurs, Hedenqvist et al. [41] ont étudié la sorption de méthanol, 1-propanol et 1-hexanol dans un polyesteramide semi-cristallin. Kumar et Siddaramaiah, [42] se sont intéressés à la Sorption-désorption-résorption-redésorption des solvants aromatiques (benzène, toluène, chlorobenzène et nitrobenzène) dans des polymères polyuréthane/polystyrène à des températures de 20, 40 et 60°C.

II.3.1.2. Les techniques expérimentales utilisées

Plusieurs techniques expérimentales sont utilisées pour étudier les phénomènes de transport dans les polymères : la résonance magnétique nucléaire (RMN), l'interférométrie laser, la gravimétrie et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

Moylan et al. [43] ont utilisé une microbalance à cristal de quartz pour étudier la solubilité de la vapeur d'eau dans quatre différents polyimides à 100% d'humidité relative et à 22°C. Lutzow et al. [44] ont étudié la sorption du toluène et du n-heptane dans un polyéthylène semi-cristallin en utilisant une technique gravimétrique en fonction de la température, de la concentration des composés et du degré de cristallinité du polymère.

L'interférométrie laser a été utilisée par Saenger et Tong [45], [46] et During et al. [47] pour étudier la diffusion du méthanol et du n-méthyl-2-pyrrolidone dans le polyméthacrylate de méthyle (PMMA).

Plusieurs systèmes polymère/solvant ont été étudiés par la technique de résonance magnétique nucléaire tels que le toluène dans le polystyrène, l'eau dans le nylon, l'eau dans des polyesters chargés en verre, les colles à base de polyvinyle acétate dans du bois, le 1,4-dioxane dans un élastomère polybutadiène et plusieurs solvants organiques dans le PMMA [48]-[53].

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a également été largement étudiée. Riquet et al. [54] l'ont utilisée pour étudier la sorption de l'huile d'olive dans le polypropylène et déterminer les profils de concentration dans l'épaisseur des films. Safa et al. [39], [56] l'ont largement exploitée dans leurs travaux pour étudier les cinétiques de sorption d'esters dans des films ou des flacons de polypropylène. Cotugno et al. [57] ont également adapté cette approche pour l'étude des systèmes eau/époxy. Ichikawa et al. [58] ont utilisé cette technique de spectroscopie pour étudier la sorption de l'eau dans différents films de polymère.

II.3.2. Facteurs influençant la sorption ou la diffusion

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

II.3.2.1. Influence de la forme et de la structure du diffusant

La forme de la molécule diffusante influence fortement sa diffusion dans le polymère. Ainsi, pour un même volume moléculaire, les molécules linéaires diffusent plus vite que celles qui présentent des ramifications, elles-mêmes diffusent plus rapidement que celle de forme sphérique [59].

Safa [60] a montré qu'une chaîne linéaire de 10 à 14 carbones favorise la sorption dans un film de polypropylène. Alors que la présence d'une double liaison, d'une ramification

ou d'un cycle apparaît défavorable à la sorption. Au niveau des fonctions, le taux de sorption décroît de manière générale : des esters aux cétones et enfin aux aldéhydes [56].

Aminabhavi et al. [61] ont également montré que dans le cas des alcanes l'ajout d'une chaîne carbonée linéaire a une influence importante sur le coefficient de diffusion.

Al-Malaika et al. [62] ont essayé de corrélérer les valeurs du coefficient de diffusion (D) en fonction de la masse molaire (M) du diffusant par la relation suivante :

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

Où K et α sont les coefficients de corrélations.

II.3.2.2. Influence de la concentration du diffusant

A notre connaissance, il existe peu de travaux reliant la diffusion aux concentrations relatives des sorbants dans un liquide. Mohny et al. [63] ont signalé que les faibles concentrations de sorbants n'affectent le polymère qu'à un degré très limité, et la quantité de composés absorbés est directement proportionnelle à la concentration des sorbants. A des concentrations plus élevées, les quantités absorbées peuvent même modifier la matrice polymérique [64], [65].

Dhoot et al. [66] ont montré que l'augmentation de la sorption des n-butane et n-pentane dans polyéthylène téréphtalate biaxialement orienté augmente en fonction de la concentration de ces alcanes.

II.3.2.3. Influence de la température

Les phénomènes de diffusion d'une molécule dans un polymère suivent un processus d'activation de type Arrhénius [67]-[69], la vitesse de diffusion est fonction de la température selon la relation :

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

Où T est la température en Kelvin, E_a est l'énergie d'activation en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ et R est la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

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

II.3.2.4. Influence de la microstructure du polymère

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

Plusieurs auteurs [70], [71] ont remarqué que les polymères ayant plus de zones amorphes absorbent plus les composés volatils que les polymères avec des taux de cristallinité élevés. Escobal et al. [72], par exemple, ont mesuré des quantités plus importantes d'acétate d'amyle et d'éthanol dans le polyéthylène à basse densité que dans le polyéthylène à haute densité ou le polypropylène. Ils ont également remarqué que le polypropylène absorbait plus que le polypropylène orienté. En effet, l'orientation des chaînes obtenue par étirage mécanique, provoque une orientation privilégiée à la fois des chaînes individuelles dans les phases amorphes et des domaines cristallins. Moisan a constaté que la cinétique de sorption dans un polymère cristallin dépend fortement de l'orientation des chaînes de polymères par rapport au sens de la diffusion [73].

II.4. Conséquences des transferts de masse

II.4.1. Conséquences sur les produits emballés

Les monomères du matériau de base ou les additifs incorporés au polymère peuvent se transférer à l'aliment, avec des conséquences sur les plans organoleptique et/ou toxicologique. Ce phénomène de migration est étroitement lié à la composition du produit emballé (nature, volatilité, concentration des molécules). D'autre part, la sorption de certaines molécules de l'aliment par les matériaux polymères peut causer une perte d'arôme et un déséquilibre aromatique [74]. Plusieurs études [75]-[79] ont montré que des quantités considérables de composés aromatiques peuvent être absorbées par les emballages en plastique

Ces interactions peuvent aussi influencer la qualité sensorielle et la durée de vie du produit et même conduire à une perte totale de l'odeur ou à un changement du caractère de l'arôme.

II.4.2. Conséquences sur les matériaux polymères

Les phénomènes de transport (pénétration de solvant ou migration d'adjuvants) peuvent provoquer le vieillissement physique des polymères qui se traduit par une altération lente et irréversible de ses propriétés [80]. Cette altération peut concerner la structure chimique de ses molécules, la composition du matériau ou son état physique [81]. Le vieillissement physique se traduit de plusieurs manières différentes que nous allons aborder :

II.4.2.1. La plastification

La plastification apparaît lorsque les molécules de solvant s'introduisent dans le réseau macromoléculaire. Ceci produit des désordres qui affaiblissent, voire même détruisent, les liaisons secondaires entre chaînes, responsables de la cohésion du matériau. Ainsi, en détruisant les liaisons secondaires du polymère, l'eau diminue la cohésion mécanique et augmente la mobilité moléculaire.

Théoriquement, une plastification pure est réversible. En réalité, elle induit des réarrangements internes et peut aussi faciliter la relaxation des contraintes internes. Ces phénomènes se retrouvent souvent lorsque le matériau possède des chaînes de faible masse moléculaire ou lorsqu'il a un taux de cristallinité bas.

La Figure 5 schématise la pénétration d'un solvant dans un polymère [82].

La plastification est caractérisée par une modification des propriétés mécaniques du matériau, qui se traduit par une baisse de la température de transition vitreuse (T_g), transition entre le domaine caoutchoutique et le domaine viscoplastique.

II.4.2.2. Le gonflement

La pénétration de solvant au sein du matériau polymère peut induire un gonflement susceptible de provoquer des modifications de structure interne lorsqu'il existe des hétérogénéités qui induisent des contraintes entre zones plus ou moins gonflées. Ces zones peuvent être amorphes (relativement accessibles), ou cristallines (relativement impénétrables). Ce gonflement peut aussi intervenir lorsque la cinétique de diffusion du solvant crée des gradients de concentration.

II.4.2.3. L'endommagement

L'endommagement sous contraintes peut produire des craquelures ou des fissures dans le matériau. Le craquelage (crazing) concerne les zones constituées de vide et de fibrilles très orientées dans le polymère (Figure 6.a). La fissuration (cracking) est issue de la craquelure qui peut conduire à la formation d'une microfissure puis d'une fissure (Figure 6.b).

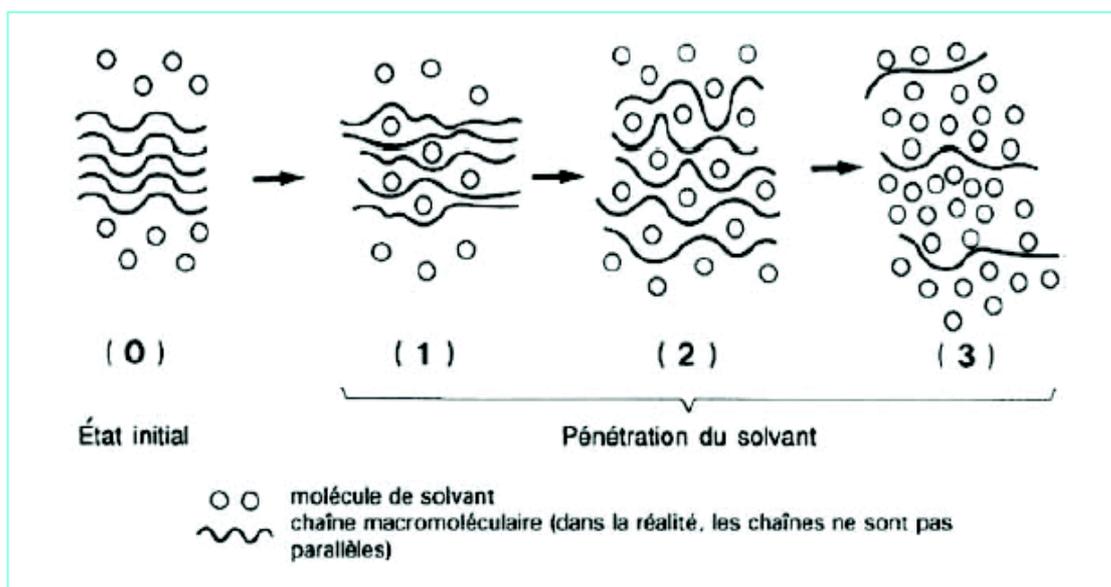


Figure 5 : Schéma de la pénétration d'un solvant dans un polymère [82].



Figure 6 : Les types d'endommagement [83].

II.4.2.4. La migration d'adjuvants

La migration d'adjuvants se caractérise par la perte des propriétés qu'il devait fournir au polymère. La Figure 7 présente les types de migrations possibles au sein des matériaux [80].

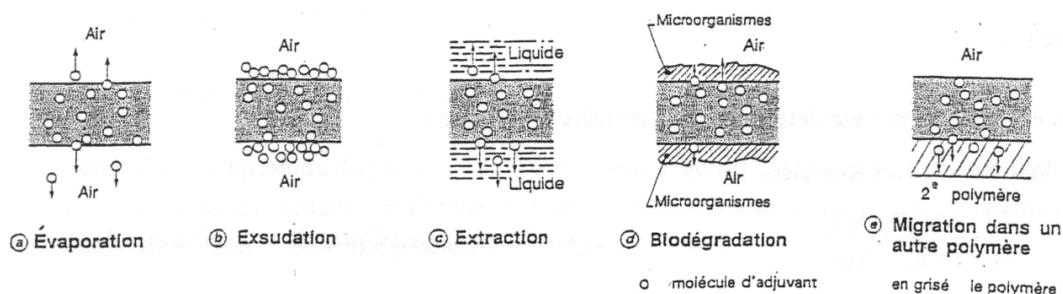


Figure 7 : Migrations d'adjuvants [80].

II.4.3. Conséquences sur les emballages thermoplastiques

Les emballages subissent les mêmes conséquences que les matériaux dont ils sont constitués. En effet, des études ont montré que suite à un contact avec un produit liquide, les propriétés mécaniques des emballages avaient évolué au cours du temps, en fonction notamment de la durée du contact [84], [85].

Parmi les propriétés affectées, on peut citer la chute du module d'Young, l'augmentation de la déformation à la rupture ou encore la diminution de la résistance à la

compression verticale. Le contact plus ou moins prolongé peut provoquer également la fissuration sous contrainte.

Outre une coloration du matériau d'emballage lorsque le contenu est pigmenté, nous pouvons observer un jaunissement ou une opacification des tubes ou des flacons au cours du vieillissement. Toute détérioration du contenant rejaille sur l'image du contenu, même si les caractéristiques de ce dernier sont inchangées. Les modifications d'aspect des matériaux d'emballage affectent donc la perception qu'a le consommateur de la qualité du produit.

III. Modélisation de la diffusion

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

Les principales équations sur lesquelles sont basés l'ensemble des modèles sont celles qui régissent la diffusion.

III.1. Equations générales de la diffusion

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

III.1.1. Lois de Fick

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

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (5)$$

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

Dans certains cas, le coefficient de diffusion peut être considéré comme constant. Toutefois, dans le cas des polymères, ce coefficient peut dépendre fortement de la concentration et de la température.

L'équation (5) est appelée 1^{ère} loi de Fick. Le signe négatif dans l'expression indique que la diffusion survient dans la direction opposée à celle du gradient de concentration.

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

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (6)$$

Où t indique le temps.

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

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (7)$$

III.1.2. Le coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion est le paramètre principal pour modéliser les expériences de sorption. Lorsqu'un composé est présent dans le polymère à une concentration importante, il peut induire une plastification de ce dernier. Cela peut notamment avoir pour conséquence d'augmenter :

- son propre coefficient de diffusion. C'est le cas d'une « auto plastification » ayant lieu lors de la sorption d'un solvant ;
- le coefficient de diffusion des autres composés existant dans le matériau. C'est le cas des expériences de migration, où les coefficients de diffusion des migrants dans le polymère dépendent de la concentration du simulateur sorbé.

Cette dépendance du coefficient de diffusion en fonction de la concentration s'exprime de façon générale par une relation linéaire (Équation 8) [86] ou par une relation exponentielle (Équation 9) [87] ou (Équation 10) [24].

$$D(C) = D_0 + A \times C \quad (8)$$

$$D(C) = D_0 \times \exp(A \times C) \quad (9)$$

$$D(C) = D_0 \times \exp\left(A + \frac{C}{1+C}\right) \quad (10)$$

Où C est la concentration en composé responsable de la plastification, D_0 est le coefficient de diffusion dans le matériau vierge, A est une constante.

III.1.3. Diffusion dans une plaque mince

Un problème de diffusion est donné par la géométrie du milieu et un ensemble de conditions aux limites. En 1979, Crank [88] a présenté un bon nombre de solutions mathématiques à ces équations pour des géométries et des conditions aux limites différentes. La géométrie la plus utile dans la suite de cette étude est celle d'une plaque mince et pour laquelle nous allons donner plus de détails.

Pour l'étude de la diffusion d'une molécule dans un polymère, on se base sur les hypothèses simplificatrices suivantes :

- la diffusion se fait conformément aux lois de Fick,
- le coefficient de diffusion est indépendant de la concentration,
- la diffusion dans la plaque est supposée unidirectionnelle,
- la plaque est considérée comme symétrique,
- le changement de dimensions de la plaque durant la sorption est considéré comme négligeable.

III.1.3.1. Diffusion par un seul côté de la plaque

- Conditions initiales : $t = 0 : 0 < x < L \quad C = f(x) = 0$
- Conditions aux limites : $t \geq 0 : \begin{cases} x = 0 & C = C_1 \\ x = L & C = C_2 = 0 \end{cases}$

L'équation de diffusion à une seule dimension (Équation 7), lorsque D est constant, a une solution analytique sous la forme de séries trigonométriques, obtenue par la méthode de séparation des variables :

$$C(x,t) = C_1 - \frac{C_1 x}{L} - \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_1}{n} \times \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D}{L^2} t\right) \times \sin\left(\frac{n\pi}{L} x\right) \quad (11)$$

Où $f(x)$ est une fonction de distribution initiale, x est la position considérée mesurée à partir du milieu de l'échantillon de polymère, $C(x, t)$ est la concentration de diffusant à la position x après un temps t de diffusion, C_1 et C_2 sont les concentrations de diffusant de chaque coté de la plaque et L est l'épaisseur de la plaque.

III.1.3.2. Diffusion par les deux côtés de la plaque

- Conditions initiales : $t = 0 : 0 < x < L \quad C = f(x) = 0$
- Conditions aux limites : $t \geq 0 : \begin{cases} x = 0 & C = C_1 = C_{\infty} \\ x = L & C = C_2 = C_{\infty} \end{cases}$

Dans ce cas, l'évolution spatiale et temporelle de la concentration de soluté est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{C(t, x)}{C_\infty} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)} \times \exp\left(-\frac{D(2n+1)^2 \pi^2}{L^2} t\right) \times \sin\left(\frac{(2n+1)\pi}{L} x\right) \quad (12)$$

La quantité de liquide absorbée M_t par le polymère pendant un temps t est obtenue par l'intégration de la concentration $C(t, x)$ sur toute l'épaisseur L de l'échantillon :

$$M_t = \int_0^L C(t, x) dx \quad (13)$$

Ce qui donne à partir de l'équation (12) :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \times \exp\left[-\frac{D(2n+1)^2 \pi^2}{L^2} t\right] \quad (14)$$

Où M_∞ est la masse absorbée par l'échantillon à l'équilibre thermodynamique.

Ce type de cinétique, présente une partie linéaire pour les temps courts de diffusion ($M_t/M_\infty \leq 0,55$ (Figure 8), l'équation (14) se simplifie en :

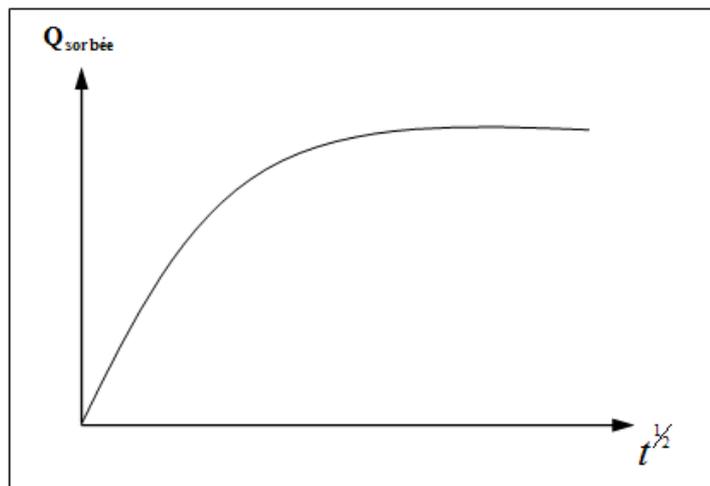


Figure 8 : Représentation d'une cinétique de sorption de type fickien.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{L} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (15)$$

Cette dernière équation est très utilisée pour déterminer le coefficient de diffusion d'un solvant pénétrant dans un polymère jusqu'à l'établissement d'un équilibre thermodynamique entre le polymère et le solvant. En effet, en traçant $M_t/M_\infty = f(t^{1/2})$, la pente α (partie linéaire de la cinétique pour les temps courts sur la courbe $M_t/M_\infty = f(t^{1/2})$) donne directement accès au coefficient de diffusion par la relation suivante :

$$D = \pi \left(\frac{\alpha L}{4} \right)^2 \quad (16)$$

Les équations (12), (14), (15) et (16) sont à la base des modèles de cinétique de sorption et sont largement utilisées dans la littérature [42], [58], [89]-[91].

III.1.3.3. Diffusion par les deux cotés de la plaque avec limitation à l'interface

Dans le cas d'une limitation de la sorption à la surface :

- la condition aux limites à l'interface s'écrit:

$$-D \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) = H(C_0 - C_s) \quad (17)$$

où C_s désigne la concentration réelle dans la plaque et C_0 est la concentration exigée pour maintenir l'équilibre avec l'atmosphère extérieure de la plaque d'épaisseur $2L$.

- Conditions initiales : $t = 0 : -L < x < L \quad C = C_i$

La deuxième loi de Fick donne alors l'évolution de la concentration dans la plaque :

$$\frac{C_{x,t} - C_i}{C_0 - C_i} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2R \cos(\beta_n x/L)}{(\beta_n^2 + R^2 + R) \cos \beta_n} \exp\left(\frac{-\beta_n^2 Dt}{L^2}\right) \quad (18)$$

Où β_n sont les racines positives de l'équation $\beta \tan(\beta) = R$ avec $R = \frac{LH}{D}$,

L est l'épaisseur du polymère en cm,

H est le coefficient de limitation à l'interface en cm/s,

D est le coefficient de diffusion en cm^2/s .

L'intégration de l'équation précédente selon l'épaisseur, donne la quantité de masse sorbée par l'échantillon :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2R^2}{\beta_n^2(\beta_n^2 + R^2 + R)} \exp\left(-\frac{\beta_n^2 Dt}{L^2}\right) \quad (19)$$

Cette cinétique est de type sigmoïde. Elle présente un point d'inflexion aux alentours de 50% de la quantité sorbée (Figure 9).

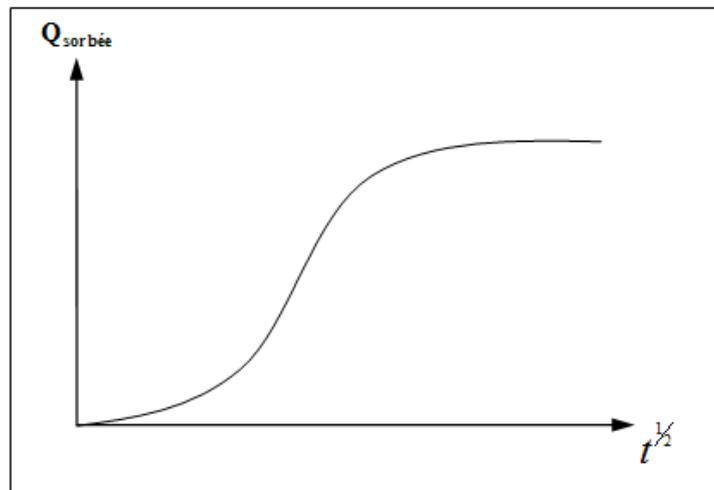


Figure 9 : Représentation d'une cinétique de sorption de type sigmoïde.

III.1.3.4 Sorption en deux étapes

La modélisation de ce cas est basée sur une dépendance de la concentration en surface du polymère en fonction du temps. Cette dépendance est exprimée par [92] :

$$C_s = C_i + (C_e - C_i)(1 - e^{-\beta t}) \quad (20)$$

- Où C_s est la concentration en surface au temps t ,
 C_i est la concentration en surface atteinte instantanément,
 C_e est la concentration d'équilibre en surface,
 β représente la vitesse d'évolution de C_s ,

Une sorption en deux étapes apparaît alors quand β est très petit devant le rapport du coefficient de diffusion sur le carré de l'épaisseur de l'échantillon.

Ce type de cinétique présente de points d'inflexion en fonction du temps de sorption (Figure 10). La première partie de la courbe correspond à une cinétique de sorption rapide jusqu'à l'établissement d'un état quasi équilibré, suivie d'une lente augmentation de la quantité sorbée pour atteindre l'équilibre final.

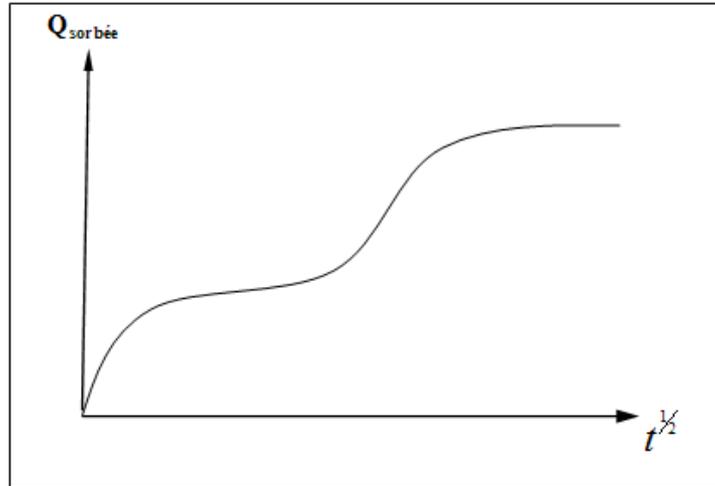


Figure 10 : Représentation d'une cinétique de sorption à deux étapes.

Chapitre II :
Les lois de comportement des polymères
solides

Introduction

Pour améliorer les performances mécaniques des emballages thermoplastiques, il faut bien connaître la morphologie et bien comprendre le comportement mécanique des polymères solides : c'est-à-dire de bien comprendre les relations structure-propriétés mécaniques. Cette compréhension nécessite l'utilisation d'analyses à plusieurs échelles :

- l'échelle microscopique, à laquelle le matériau est hétérogène, en étudiant la déformation des macromolécules à différents états (amorphe, cristallin),
- l'échelle macroscopique correspondant aux essais sur éprouvettes en laboratoire.

Il en résulte des lois de comportement sophistiquées pour lesquelles une démarche qualité doit être appliquée avant leur utilisation à des fins industrielles.

Malheureusement, la corrélation entre les essais de laboratoire, visant à déterminer ces propriétés, et les performances réelles des structures reste peu satisfaisante. En effet, les tests normalisés sont à la fois trop complexes pour extraire sans ambiguïté des données intrinsèques aux matériaux et trop simples pour représenter correctement les structures et les sollicitations réelles. De plus les techniques actuelles, établies autour des matériaux métalliques, prennent parfois mal en compte la spécificité des polymères, d'où un apparent manque de fiabilité ou de précision.

La technique des éléments finis permettant de reproduire à la fois les pièces et les sollicitations réelles, il est tentant de remplacer ces tests "vraie matière" ou "vraie grandeur", par des simulations numériques. On peut ainsi espérer gagner du temps, de la précision, de la fiabilité et de la souplesse. L'objectif général sera de caractériser, une fois pour toute, le matériau et de modéliser toutes pièces et sollicitations potentielles pour juger, a priori, de la pertinence du développement.

Le but de ce chapitre est d'établir un bilan des lois de comportement les plus aptes à reproduire le comportement global des polymères solides. Force est de constater que les lois de comportement sont presque aussi nombreuses que les rhéologues et (ou) les numériciens qui ont travaillé sur le problème. La raison en est qu'il est très difficile de trouver une loi de comportement qui permette, avec les moyens actuels, à la fois d'expliquer les nombreuses observations expérimentales et d'effectuer des simulations numériques dans des géométries plus complexes. Nous présentons ici les principales théories (physiques ou

phénoménologiques) proposées pour représenter le comportement complexe des polymères solides ainsi que les lois de comportement auxquelles elles ont conduit.

I. Généralités sur la structure et les propriétés des polymères

I.1. Structures moléculaire des polymères solides

Un polymère est un matériau composé de longues chaînes moléculaires appelées macromolécules. Dans ces macromolécules, un motif, le monomère est répété un grand nombre de fois. A l'échelle macromoléculaire, les polymères ont essentiellement deux structures différentes. L'état amorphe qui est caractérisé par une structure de type pelote statistique (Figure 11), dans laquelle on ne distingue aucun ordre à grande échelle. L'état cristallin qui lui est caractérisé par un ordre à grande distance (Figure 12).

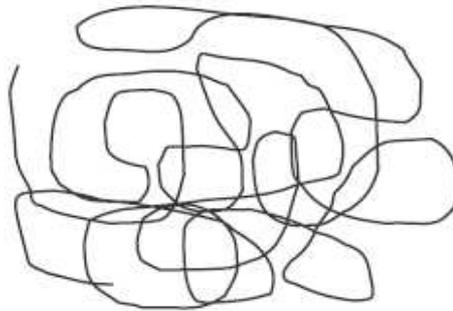


Figure 11 : Schématisation de la structure type d'une pelote statistique [93].

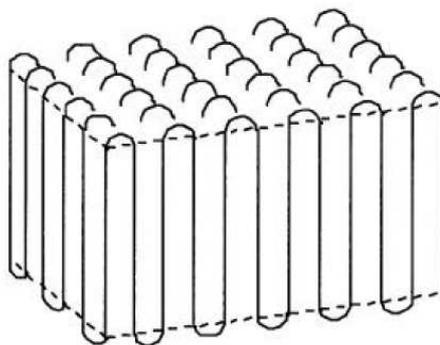


Figure 12 : Schématisation du repliement des chaînes dans un monocristal [94].

I.1.1. Structure amorphe

Les zones dites « amorphes » correspondent à une structure comparable à celle des liquides caractérisée par l'absence d'ordre à grande distance. Il n'y a pas de distance constante entre les macromolécules et aucune régularité dans l'arrangement et l'orientation de celles-ci dans des zones submicroniques. Les macromolécules peuvent former des points d'enchevêtrement physiques qui sont inévitables à partir d'une certaine longueur des chaînes moléculaires, très souvent atteinte dans les polymères commerciaux. La longueur des segments entre les enchevêtrements est en général suffisamment grande pour que les segments se comportent comme des chaînes individuelles. Les segments de chaînes sont capables de créer une certaine mobilité moléculaire si des espaces libres sont régulièrement distribués dans tout le volume du matériau. Ces espaces constituent le volume libre du matériau qui détermine la mobilité des macromolécules et l'aptitude du polymère à changer de conformation.

I.1.2. Structure semi-cristalline

Sous l'influence de certaines actions physiques, des zones ordonnées, suivant un réseau périodique, pourront apparaître au sein du polymère. Dans ces zones dites cristallines les chaînes resteront parallèles les unes aux autres, et entre elles s'établira un réseau d'interactions transversales qui maintiendra la solidité de la structure. Du fait de l'existence des enchevêtrements entre les chaînes qui se conservent dans le solide pendant la formation des zones cristallines, la régularité du parallélisme des chaînes se trouve limitée à des portions restreintes des longueurs de celles-ci. Les domaines cristallins, dans l'impossibilité où ils se trouvent alors de croître jusqu'à occuper la totalité de la masse du polymère, restent de dimension limitée.

La morphologie semi-cristalline se présente localement comme un ensemble de lamelles cristallines, séparées entre elles par une phase amorphe (Figure 13). Les deux phases sont liées entre elles par des segments de chaînes macromoléculaires appelés molécules de lien, car ces dernières peuvent participer à la formation de plusieurs lamelles cristallines en même temps [95]-[96].

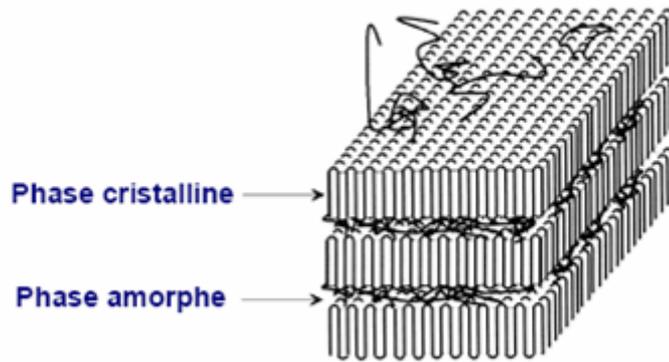


Figure 13: Structure d'un polymère semi-cristallin.

I.2. Relation entre les propriétés physiques et mécaniques des polymères solides

Les propriétés physiques et mécaniques des polymères présentent un certain nombre de particularités qui découlent de leur structure macromoléculaire et de l'organisation supramoléculaire. A partir d'une variété très restreinte d'atomes, l'assemblage de l'unité monomère de quelques dizaines de milliers à quelques millions de fois peut donner naissance à une variété quasi-infinie de matériaux. La microstructure finale résultant de l'assemblage dépend de paramètres tels que [97] :

- la nature du monomère, et en particulier la nature et l'encombrement stérique des groupes latéraux,
- le poids moléculaire et la polydispersité résultant de la polymérisation,
- la linéarité de la macromolécule,
- la présence ou non de réticulation.

L'aptitude des macromolécules à former une structure régulière ne dépend pas seulement de l'encombrement stérique des groupes latéraux, mais également de leurs interactions électromagnétiques, de la cinétique de formation du solide (vitesse de polymérisation et/ou réticulation, vitesse de solidification du fondu...). L'ordre ainsi obtenu couvre une large plage qui va des polymères amorphes (absence d'ordre à l'échelle moléculaire) à des structures possédant un degré de cristallinité tel que la mise en œuvre devient difficile. La très grande majorité des polymères à l'état solide possède un degré de cristallinité compris entre 0% (amorphes) et 80% [3].

Dans les polymères semi-cristallins à la température ambiante, la phase amorphe est souvent en dessus de la température de transition vitreuse T_g , et que pour exister, la phase cristalline doit être en dessous de sa température de fusion T_f . Les mécanismes de déformations affectant ces deux phases sont différents et peuvent interagir.

En dehors de la température et de la vitesse de déformation qui sont des paramètres extérieurs à la structure influençant directement la cinétique de déformation, cette dernière dépend de l'organisation supramoléculaire. Si les phases amorphes et cristallines ont chacune des mécanismes de déformation qui leurs sont propres, la nature et la cinétique de ces mécanismes dépendent du degré d'interaction macromoléculaire. L'interaction est largement dépendante de la nature des liaisons dans la phase considérée (liaisons physiques, ou chimiques en cas de réticulation) et du degré d'interpénétration des macromolécules, en particulier par le biais du nombre d'enchevêtrements, et dépend des masses des macromolécules qui suit une distribution statistique [3].

Dans le cas des polymères amorphes non-réticulés où les propriétés mécaniques résultent directement des interactions supramoléculaires, l'obtention de propriétés mécaniques significatives est bien entendu subordonnée à l'utilisation de macromolécules d'un poids moléculaire supérieur à la masse critique entre enchevêtrements [98].

Pour les polymères semi-cristallins, partant d'une macromolécule donnée, le degré de cristallinité et la taille des régions cristallines résultent des conditions de mise en œuvre. La vitesse de refroidissement et le gradient de température dans le moule jouent un grand rôle dans la construction de la structure finale du solide. Ainsi les mécanismes de déformation du matériau dépendent dans une large mesure des conditions de la mise en œuvre [95].

II. Déformation des polymères solides

Le développement des polymères structuraux est lié à leurs propriétés mécaniques, qui dépendent elles-mêmes de la microstructure. C'est ainsi que les polymères semi-cristallins ont pour la plupart une ténacité élevée qui répond aux exigences de produits devant résister à des conditions d'utilisation sévères (impact, fluage, fatigue).

Les mécanismes de déformation des polymères en tant que réponse aux contraintes élevées auxquelles ils sont soumis, peuvent être à grande ou à petite échelle [99]. Les mécanismes à grande échelle ou macroscopiques engendrent une déformation initialement

homogène de la zone impliquée dans les déformations. Ils sont en général très dissipatifs et conduisent à une modification de la géométrie, aisément observable, de la structure déformée.

Dans cette partie, nous nous intéressons au comportement mécanique des polymères solides en nous appuyant sur la compréhension des micromécanismes de déformations.

II.1. Déformation de la phase amorphe

La phase amorphe du matériau est caractérisée par une partie libre contenant des enchevêtrements et par une partie liée aux lamelles cristallines. Le rôle mécanique de cette phase est la transmission des contraintes d'une cristallite à une autre par l'intermédiaire de molécules de lien. Ces connexions interlamellaires sont des points de réticulation physiques qui confèrent à la phase amorphe une certaine résistance mécanique [100]. En outre, le glissement des chaînes au niveau des enchevêtrements est une source de déformation irréversible.

Il existe deux modes de déformation de la phase amorphe impliquant les molécules et les empilements de lamelles : le glissement interlamellaire et la séparation interlamellaire. Le glissement interlamellaire correspond au cisaillement parallèle de deux lamelles cristallines l'une par rapport à l'autre sous l'effet d'une contrainte de cisaillement [95], [101] (Figure 14b). La séparation interlamellaire se traduit par une variation de la distance entre deux lamelles lorsqu'une contrainte est appliquée perpendiculairement à ces lamelles [95], [102] (Figure 14c). Cette déformation a pour conséquence une diminution de la densité de phase amorphe et une création de microcavités [103], [104]. Ces deux mécanismes provoquent uniquement la déformation de la phase amorphe.

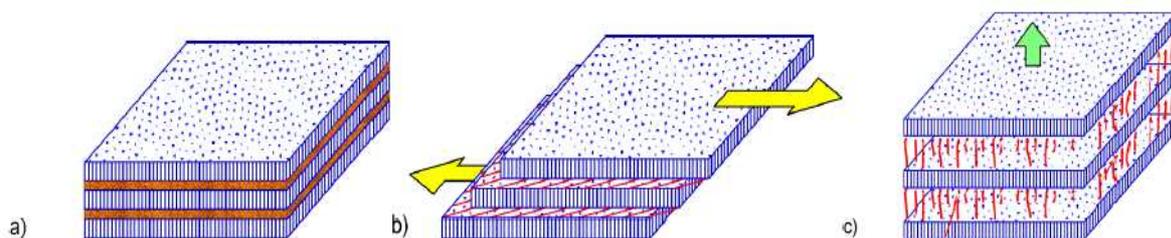


Figure 14: Mécanismes de déformation de la phase amorphe dans les polymères semi-cristallins a) Etat non déformé, b) Glissement interlamellaire et c) Séparation interlamellaire [95].

II.2. Déformation de la phase cristalline

Dans un cristal métallique, le glissement consiste en un déplacement de blocs cristallins le long d'un plan atomique dense bien défini. Ce dernier est appelé plan de glissement, tandis que la direction de ce processus est qualifiée de direction de glissement. En réalité, le glissement ne se produit pas en bloc mais progressivement, de proche en proche, grâce aux mouvements de dislocations.

Les cristallites des polymères se déforment également par un mécanisme de glissement (Figure 15). Cependant, contrairement aux métaux, seuls sont actifs les systèmes de glissement dont le plan contient l'axe des chaînes. Cette restriction est due à la présence des liaisons covalentes le long des chaînes. Ainsi, dans un cristal de polymère, le plan de glissement doit contenir la direction des macromolécules [105]. Les cissions critiques résolues des systèmes de glissement dans les cristaux de polymères dépendent des liaisons de van der Waals entre les chaînes macromoléculaires [106].

II.3. Fragmentation des lamelles cristallines

Lors d'un effort de traction, les lamelles cristallines et les zones amorphes sont soumises à des déformations en traction, en cisaillement, en flexion ou en compression selon leur orientation au sein du sphérolite [107], [108]. Les mécanismes de déformation de la phase amorphe et de la phase cristalline interagissent pendant la destruction de la morphologie semi-cristalline [109].

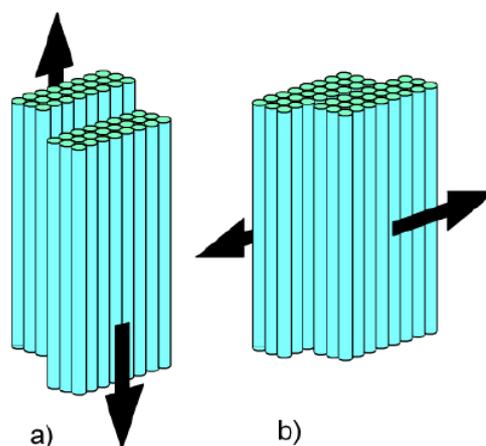


Figure 15 : Processus de glissements a) parallèle et b) perpendiculaire aux chaînes des lamelles cristallines [110], [111].

Parmi ces modes locaux de déformation, l'action d'un cisaillement sur la structure "sandwich" lamelles/couches amorphes conduit à une destruction de l'ordre cristallin par fragmentation de la phase cristalline (Figure 16). Selon Friedrich [112], ce mécanisme de cisaillement est précédé par la séparation et le glissement interlamellaire (Figure 16b) donnant lieu à la formation de microvides entre les lamelles. Lorsque les chaînes amorphes sont totalement étirées, le cisaillement intervient au niveau des cristallites, privilégiant les systèmes de glissement parallèles aux chaînes. On obtient ainsi une orientation des chaînes cristallines vers la direction de traction.

Sous l'effet combiné de la séparation interlamellaire et du glissement intracristallin, la déformation conduit à une fragmentation de la structure (Figure 16c), suivie d'un dépliement de certains segments de chaînes appartenant aux lamelles. Il en résulte une structure microfibrillaire contenant des cavités orientées parallèlement à l'axe de sollicitation (Figure 16d).

Plusieurs auteurs ont étudié ces déformations structurales et morphologiques des polymères semi-cristallins à l'aide des techniques d'analyses spectroscopiques avancées (FTIR, Rayon X, SEM,...) [113]-[116].

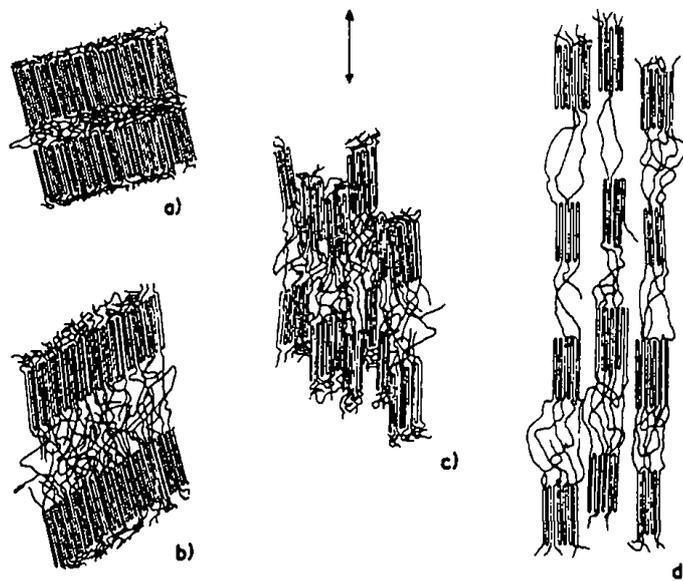


Figure 16 : Représentation schématique des mécanismes de fragmentation des lamelles cristallines. a) état non déformé, b) extension des molécules de liaison, c) fragmentation des lamelles, d) alignement selon la direction d'étirage [112].

III. Les lois de comportement mécanique des polymères solides

Source d'innovation dans des conditions d'environnement difficile, l'utilisation des polymères à usage structural se généralise dans l'industrie. Cependant, les polymères solides ont un comportement mécanique compliqué à appréhender, dépendant fortement du temps et de la température, et sensible en particulier aux vieillissements physique et chimique qui fragilisent le matériau et diminuent la durée de vie des structures.

Le développement de lois de comportement, capables de décrire l'évolution de la réponse des polymères (déformation irréversible, état d'écrouissage...) sous les sollicitations imposées aux structures, et leur implémentation dans un code de calcul par la méthode des éléments finis sont un moyen privilégié pour améliorer le dimensionnement des structures sous charges de service.

III.1. Méthodologie pour la conception de lois de comportement

La conception d'une loi de comportement peut être considérée comme le résultat de quatre actions différentes de modélisation [117] :

- *Le modèle physique* met en relation l'évolution des variables macroscopiques avec celles de la déformation microstructurale. Pour cela, il faut utiliser des moyens expérimentaux fournissant des données fiables à différentes échelles, de façon à bien étayer les hypothèses du modèle. Dans le cas des polymères semi-cristallins, la tâche s'avère délicate (mais réalisable) : on combine un essai de chargement simple sur éprouvette (généralement en traction uniaxiale) avec un moyen d'investigation sophistiqué pour examiner la déformation de la microstructure. Cette démarche a été utilisée par Dahoun [110] pour étudier et modéliser le comportement plastique et les textures de déformation de plusieurs polymères semi-cristallins. Cependant, la difficulté principale consiste à rendre ces modèles micromécaniques utilisables pour le calcul des structures par la méthode des éléments finis.
- *Le modèle mécanique* formalise le modèle physique dans un cadre thermodynamique cohérent. La thermodynamique des processus irréversibles des systèmes ouverts est un cadre qui convient aux polymères dans les structures si l'on veut décrire correctement leur interaction avec des fluides (eau, gaz, fluides pétroliers). Dans le cas des

polymères, le formalisme des déformations est nécessaire pour la plupart des applications.

- *Le modèle numérique* permet d'intégrer correctement le modèle mécanique développé, pour lequel il n'y a pas en général de solution analytique.
- *Le code informatique* sera l'outil tangible représentant la loi de comportement.

Pour les polymères, la loi de comportement formulée est toujours non linéaire. Elle relie les contraintes, les déformations, la température à l'évolution de variables internes. De ce fait, les paramètres mécaniques sont de deux sortes : ceux que l'on peut déterminer directement par dépouillement d'essais standardisés et ceux réglant l'évolution des variables internes qui doivent être déterminés par calage numérique de la loi sur une courbe expérimentale.

III.2. Etude du comportement mécanique des solides amorphes et semi-cristallins

III.2.1. Caractéristiques générales

Dans un grand nombre de polymères, l'arrangement spatial des macromolécules ne présente aucun ordre à grande distance, ou tout au plus une microcristallinité extrêmement imparfaite. Ces polymères sont considérés en première approximation comme ayant une structure amorphe. Seules les distances entre atomes proches voisins présentent une certaine régularité (ordre à courte distance). Afin d'augmenter l'entropie de conformation, les chaînes tendent à former des pelotes irrégulières. Les différentes macromolécules sont intimement enchevêtrées les unes dans les autres. Les matériaux qui ont cette structure présentent différents types de comportement en fonction de la température :

- à basse température, le polymère est vitreux, rigide, parfois fragile, avec un module d'Young de l'ordre de 1000 MPa;
- au dessus de la température de transition vitreuse T_g , le comportement mécanique devient viscoélastique puis caoutchoutique avec un module de l'ordre de 1 MPa, le matériau pouvant subir des allongements hyperélastiques considérables;
- à des températures encore plus élevées, l'agitation thermique est telle que la diffusion des chaînes devient très aisée. Le comportement est alors celui d'un fluide visqueux ou viscoélastique.

Les polymères dont les chaînes macromoléculaires sont les plus régulières adoptent une structure semi-cristalline. Afin de minimiser l'énergie de conformation, les chaînes se replient sur elles mêmes pour former des segments réguliers qui s'empilent selon un réseau cristallin de plus forte densité que le polymère amorphe. Cette structure se forme au cours du refroidissement depuis l'état liquide.

En raison de la viscosité du polymère fondu et des nombreux défauts des macromolécules, la cristallisation ne peut être ni totale ni parfaite. La structure présente en fin de refroidissement une juxtaposition de cristallites et de zones amorphes résiduelles. Le comportement mécanique de cette classe de matériau présente donc deux températures caractéristiques : la température de transition vitreuse de la phase amorphe T_g et la température de fusion T_f de la phase cristallisée. On a donc :

- en dessous de T_g un polymère rigide de module d'Young voisin de celui des polymères amorphes vitreux ;
- entre T_g et T_f un matériau plus souple (module de l'ordre de 700 MPa) à cause de la phase amorphe caoutchoutique, mais avec une bonne résistance grâce à la présence des cristallites ;
- au dessus de T_f , un fluide visqueux ou viscoélastique.

Les courbes de la Figure 17, obtenues en traction avec la méthode vidéométrique, montrent le comportement aux grandes déformations pour divers polymères amorphes et semi-cristallins (PEEK, PA6, PC, PVC, PP, PE, PTFE) à la température ambiante.

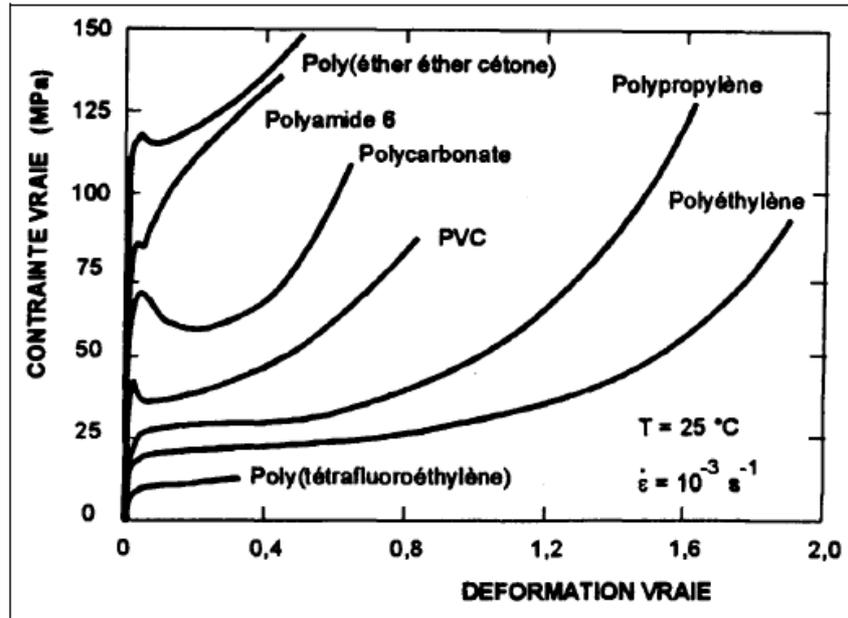


Figure 17 : Courbes contrainte vraie – déformation vraie de divers polymères obtenues à 25°C [118].

Les courbes ① et ② de la Figure 18, qui illustrent respectivement le comportement fréquent à température ambiante et sous sollicitation uniaxiale lente d'un polymère amorphe et celui d'un polymère semi-cristallin, font apparaître trois étapes principales :

- Etape I : Le début de la courbe présente une pente élevée quasi-linéaire à l'origine. Cette partie est appelée réponse viscoélastique [119]. Dans le cas de certains polymères amorphes (courbe ①), un crochet de traction se produit fréquemment à la fin du stade viscoélastique. Cet *adoucissement* est généralement absent chez les polymères semi-cristallins (courbe ②), pour lesquels la limite élastique présente une transition arrondie progressive.
- Etape II : La déformation devient irréversible. La striction se développe. Cette étape est associée en partie au déroulement des macromolécules sous l'effet de la déformation appliquée [120]. La striction se stabilise et le diamètre minimal de l'éprouvette ne diminue quasiment plus. Les épaules de striction se propagent alors vers les extrémités de l'éprouvette. Cette propagation se traduit par une faible variation de la force alors que l'allongement relatif peut atteindre 1000 %.
- Etape III : Ce stade, qualifié de durcissement structural est vraisemblablement lié à l'orientation des chaînes selon la direction principale de déformation. Lorsque la

striction s'est entièrement propagée, la déformation redevient homogène jusqu'à la rupture de l'éprouvette.

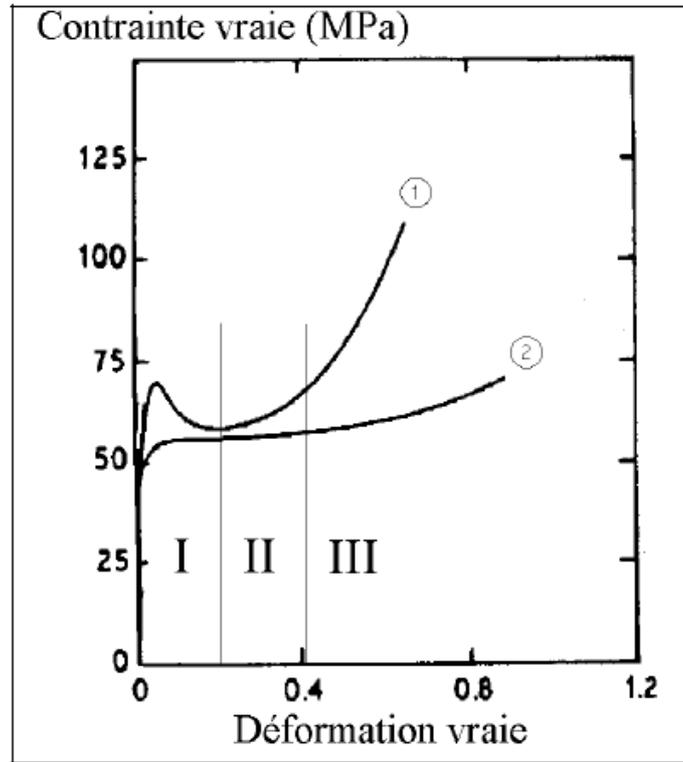


Figure 18 : Evolutions typiques de la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie pour un polymère amorphe ① et pour un polymère semi-cristallin ②.

III.2.2. La viscoélasticité

Les matériaux polymères présentent, sur une large gamme de températures, un comportement communément désigné par viscoélastique. On entend par là que leur comportement est intermédiaire entre celui d'un solide élastique qui, soumis à une contrainte, adopte instantanément une configuration déformée stable et un fluide qui, soumis à la même contrainte, s'écoule indéfiniment.

Le comportement viscoélastique se traduit par une réponse réversible mais fonction du temps ou de la fréquence de sollicitation ou encore de la vitesse de sollicitation. Il peut être subdivisé en un régime linéaire aux faibles contraintes, souvent assimilé en première approximation à de l'élasticité [121], suivi d'un second régime non-linéaire. Ce comportement viscoélastique, essentiellement assuré par la phase amorphe dans les polymères semi-cristallins, semble posséder une contribution élastique instantanée liée à la distorsion des liaisons de Van-der-Waals et une composante retardée due à la relaxation de certaines

conformations à haute énergie sous l'effet de réarrangements diffusionnels à courte distance [122]. Le cadre le plus large des études est restreint au domaine de la viscoélasticité linéaire, même si en pratique, cette condition de linéarité n'est satisfaite que dans le cas de très faibles déformations (typiquement $< 1\%$). Au delà, même pour des déformations encore faibles, on note une non-linéarité significative, ainsi qu'un phénomène d'hystérésis si la contrainte est relâchée [123].

III.2.3. La limite élastique

Certains polymères ne présentent pas de limite élastique évidente. C'est le cas des polymères fragiles (Figure 19a) pour lesquels l'échantillon rompt au stade viscoélastique, ou des élastomères (Figure 19b), où le comportement est hyperélastique. Lorsqu'une limite élastique se produit, en général pour une déformation de l'ordre de quelques pour cent [118], elle se manifeste :

- soit sous forme d'un maximum local de la courbe représentant l'évolution de la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie (Figure 19b);
- soit sous forme d'un brusque changement de sa pente (Figure 19c).

Le premier cas est appelé « crochet » (caractéristique de certains polymères amorphes), le second est dit « genou » (polymères semi-cristallins en général ainsi que quelques polymères amorphes). L'amplitude du crochet est extrêmement sensible à l'histoire thermomécanique du matériau. Il est en outre très sensible à la vitesse de sollicitation, pouvant ainsi disparaître dans le cas d'essais très lents. Cet adoucissement au seuil d'écoulement plastique ne peut être dû à un effet d'orientation et les causes de son apparition doivent être recherchées au niveau des modifications structurales plus fines. Ce maximum de contrainte est souvent choisi, par convention, comme seuil de plasticité. Dans le cas d'un genou, on choisit la limite élastique au point où la courbe s'écarte de la droite élastique initiale d'un pourcentage spécifié.

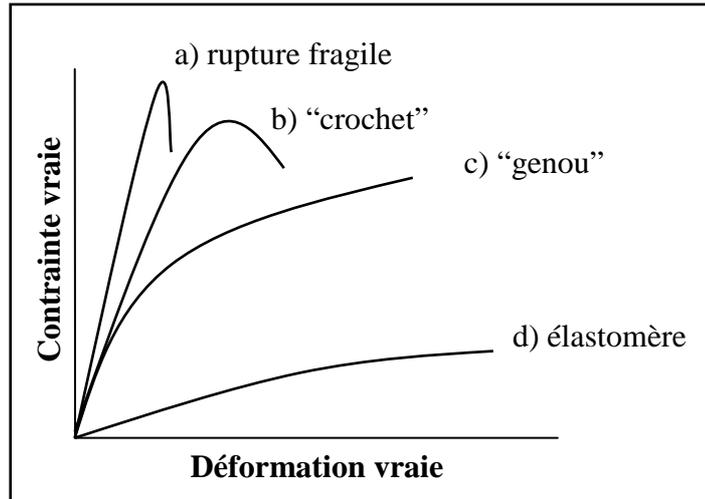


Figure 19 : Comportement typique des polymères à faible déformation [118].

En ce qui concerne les polymères semi-cristallins, de nombreux travaux expérimentaux ont conduit à une compréhension correcte, sur le plan qualitatif, des phénomènes complexes se produisant lors de leur déformation. Peterlin a proposé un modèle très général permettant de relier l'aspect macroscopique de la déformation (striction) aux différents mécanismes microstructuraux susceptibles d'intervenir sous l'influence d'une sollicitation uniaxiale. Ce modèle distingue trois régions de l'éprouvette :

- Dans la région où la striction ne s'est pas encore propagée, il y a d'abord glissement et séparation des lamelles, puis glissement et basculement des chaînes à l'intérieur des lamelles cristallines. Ces mécanismes préservent l'intégrité des lamelles et des sphérolites;
- Dans la striction, il y a transformation de la morphologie lamellaire en une morphologie microfibrillaire, par fragmentation des cristaux avec dépliement des chaînes;
- Après le passage de la striction, la déformation se poursuit par alignement des blocs cristallins résultant de la fragmentation selon l'axe de traction, et étirement de plus en plus important des molécules de liaison dans la phase amorphe.

Ces dernières années, une étape importante a été franchie grâce au développement de nouveaux modèles fondés sur les mécanismes élémentaires décrits précédemment, mais permettant une approche quantitative des processus de déformation. Ces modèles permettent

de prédire la courbe contrainte – déformation, d’une part, et l’évolution des orientations cristallines, d’autre part. En effet, une approche correcte du problème devrait prendre en considération l’anisotropie structurale des matériaux, en particulier celle liée à la texture cristalline induite par la déformation. Pour cela Dahoun et al. [124] ont utilisé un modèle auto-cohérent, développé à l’origine par Molinari et al. [125]. Ce modèle décrit au niveau microscopique l’évolution de la texture cristalline jusqu’aux grandes déformations. Il donne, au niveau macroscopique, la courbe contrainte – déformation caractérisant le comportement mécanique. Le polymère est considéré comme un agrégat polycristallin formé de cristallites réparties au hasard (on néglige l’existence d’une morphologie sphérolitique). Le modèle est dit à « un site », ce qui signifie que les interactions entre une cristallite particulière et toutes les autres cristallites de l’échantillon sont assimilées à celles entre la cristallite considérée et un « milieu homogène équivalent ». Ce dernier a les propriétés du matériau macroscopique. Plusieurs autres hypothèses sont également posées :

- la phase cristalline est supposée avoir un comportement viscoplastique ;
- les lamelles cristallines sont supposées se déformer par glissement, parallèlement ou perpendiculairement aux chaînes ;
- le rôle de la phase amorphe est négligé dans une première approche.

Ce modèle a permis de retrouver un certain nombre de caractéristiques expérimentales. Toutefois, la non-prise en compte de la contribution de la phase amorphe à la déformation fait que le calcul sous-estime (surtout en cisaillement) largement le durcissement plastique. Le modèle auto-cohérent représentera d’autant moins la réalité que le taux de cristallinité est faible. Il a donc été nécessaire de développer un modèle prenant en compte spécifiquement la réponse de la phase amorphe, en combinaison avec la phase cristalline.

Le comportement mécanique global peut être représenté sous la forme d’une combinaison du comportement plastique de la phase cristalline et du comportement caoutchoutique de la phase amorphe selon un modèle de Voigt. Dans cette approximation, les deux phases en présence ont la même déformation, qui est supposée égale à la déformation globale du matériau.

Grâce à ces nouveaux modèles, la prédiction des comportements macroscopiques à partir des processus microscopiques commence à devenir possible dans les cas relativement simples de chargements monotones et unidirectionnels. Toutefois, des recherches plus

élaborées seront encore nécessaires pour modéliser des expériences complexes mettant en jeu des changements de régime plastique ou de microstructure en cours de déformation.

III.2.4. Les critères de plasticité

La limite d'élasticité est la contrainte au dessus de laquelle apparaissent les premières déformations plastiques irréversibles. En deçà de cette limite, toutes les déformations générées pendant le chargement de l'éprouvette peuvent être recouvrées. La généralisation tridimensionnelle pour le cas d'un chargement complexe de cette définition du domaine élastique obtenu lors d'un essai uniaxial (traction ou compression) est appelée critère de plasticité. Mais, si il est malgré tout facile d'identifier un seuil d'écoulement en sollicitation uniaxiale, il devient nécessaire de définir un « critère » dès lors que l'on désire traiter tous les cas de figure possibles. Le problème peut être formulé de la façon suivante : un tenseur de contrainte $\underline{\underline{\sigma}}$ quelconque étant donné, il faut être capable de savoir si l'état de contrainte correspond au domaine élastique, ou au domaine plastique.

Pour résoudre le problème, on utilise généralement une fonction mathématique f appelée « critère de plasticité » ou surface plastique et possédant les caractéristiques suivantes :

- si $f(\underline{\underline{\sigma}}) < 0$, la déformation est élastique ;
- si $f(\underline{\underline{\sigma}}) = 0$, le matériau se déforme plastiquement, on est sur le critère de plasticité ;
- si $f(\underline{\underline{\sigma}}) > 0$, étant impossible pour un comportement indépendant du temps.

Pour donner une forme à la fonction f , il faut prendre en compte des résultats expérimentaux. Le problème a tout d'abord été traité par von Mises et Tresca dans le cadre d'hypothèses simplificatrices :

- **Le milieu est supposé isotrope**

Un milieu isotrope est un milieu dont les caractéristiques sont les mêmes dans n'importe quel référentiel orthonormé. Dans ce cas le critère ne fait intervenir que les invariants des tenseurs des contraintes. On peut donc écrire le critère de plasticité sous la forme générique suivante :

$$f(\sigma_I, \sigma_{II}, \sigma_{III}, \sigma_0) = 0 \quad (21)$$

σ_0 étant la contrainte d'écoulement du matériau (seuil de plasticité en traction simple) et σ_I , σ_{II} et σ_{III} les contraintes principales. Cette hypothèse nous permet également d'utiliser les invariants du tenseur des contraintes définis par :

$$\begin{aligned} I_1 &= tr(\underline{\underline{\sigma}}) = \sigma_I + \sigma_{II} + \sigma_{III} \\ I_2 &= \frac{1}{2} tr(\underline{\underline{\sigma}} : \underline{\underline{\sigma}}) = \frac{1}{2} tr(\underline{\underline{\sigma}}^2) = \frac{1}{2} (\sigma_I^2 + \sigma_{II}^2 + \sigma_{III}^2) \\ I_3 &= \frac{1}{3} tr(\underline{\underline{\sigma}} : \underline{\underline{\sigma}} : \underline{\underline{\sigma}}) = \frac{1}{3} tr(\underline{\underline{\sigma}}^3) = \frac{1}{3} (\sigma_I^3 + \sigma_{II}^3 + \sigma_{III}^3) \end{aligned} \quad (22)$$

- **Le milieu est supposé être insensible à la pression hydrostatique**

Dans le cas où le milieu n'est pas sensible à la pression hydrostatique p , le critère de plasticité peut alors être écrit en fonction du seul tenseur déviateur des contraintes $\underline{\underline{s}}$:

$$\underline{\underline{s}} = \underline{\underline{\sigma}} - p \underline{\underline{I}} \quad (23)$$

$\underline{\underline{I}}$ étant le tenseur identité et p la pression hydrostatique définie par :

$$p = -\frac{1}{3} tr(\underline{\underline{\sigma}}) = -\frac{1}{3} (\sigma_I + \sigma_{II} + \sigma_{III}) \quad (24)$$

Le critère se simplifie alors sous la forme :

$$f(s_I, s_{II}, s_{III}, \sigma_0) = 0 \quad (25)$$

III.2.4.1. Le critère de Tresca

Historiquement, Tresca a proposé en 1864 le premier critère de plasticité sur la base de son observation selon laquelle les déformations plastiques apparaissent en général suite à un glissement du réseau cristallin dû à une sollicitation par cisaillement.

D'après ce critère, le matériau passe d'un état de déformation élastique à un état plastique quand la contrainte de cisaillement maximale atteint une valeur critique, indépendamment de l'état de contraintes.

Dans un cas général, le critère peut être écrit de la manière suivante :

$$f = \max \{ |\sigma_I - \sigma_{II}|, |\sigma_{II} - \sigma_{III}|, |\sigma_{III} - \sigma_I| \} - \sigma_0 = 0 \quad (26)$$

Dans l'espace des contraintes principales, le critère de Tresca est représenté par un prisme droit à base hexagonale dont l'axe est la trissectrice du repère $(\sigma_I, \sigma_{II}, \sigma_{III})$ (Figure 20).

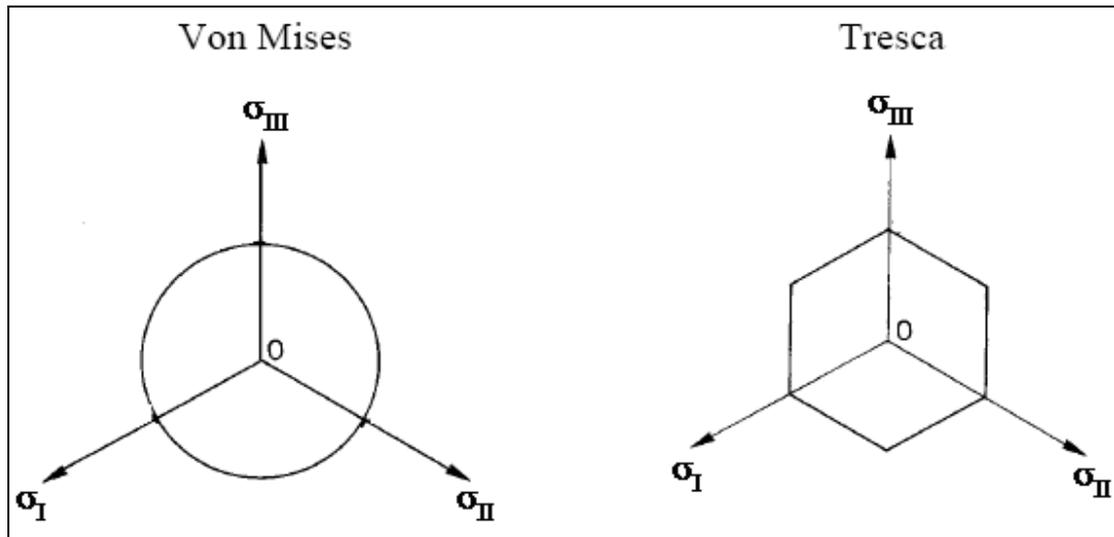


Figure 20 : Représentation des critères de Tresca et von Mises dans l'espace des contraintes [126].

III.2.4.2. Le critère de von Mises

Le critère de von Mises est basé sur l'observation selon laquelle une pression hydrostatique ne peut pas provoquer la déformation plastique d'un matériau. Dans le critère de von Mises, on considère que le seuil de plasticité est lié à l'énergie élastique de cisaillement. En effet, les déformations plastiques des matériaux sont les résultats de glissements, de cisaillements intracrystallins gouvernés par les contraintes tangentielles. L'énergie de déformation est donnée par :

$$W_e = \int_0^\varepsilon \underline{\underline{\sigma}} : d\underline{\underline{\varepsilon}} \quad (27)$$

On décompose chacune des quantités en leur partie sphérique et déviatorique :

$$W_e = \int_0^\varepsilon \left[\underline{s} + \frac{1}{3} \text{Tr}(\underline{\sigma}) \underline{I} \right] : \left[\underline{d\varepsilon}_D + \frac{1}{3} \text{Tr}(\underline{\varepsilon}) \underline{I} \right] \quad (28)$$

En introduisant la loi de l'élasticité linéaire $\underline{s} = 2\mu \underline{d\varepsilon}_D$ (avec μ le coefficient de Lamé), l'énergie de déformation de cisaillement ou distorsion W_D vaut :

$$W_D = \frac{1}{4\mu} \underline{s} : \underline{s} \quad (29)$$

Le critère de von Mises exprime le fait que lorsque l'énergie de distorsion W_D atteint une valeur caractéristique du matériau, des déformations plastiques existent. On l'écrit alors sous la forme suivante :

$$f(W_D, \sigma_0) = 0 \quad (30)$$

Soit donc :

$$\underline{s} : \underline{s} = \frac{2}{3} \sigma_0^2 \quad (31)$$

Si l'on introduit la contrainte équivalente au sens de von Mises sous la forme :

$$\sigma_{\acute{e}q} = \sqrt{\frac{3}{2} \underline{s} : \underline{s}} \quad (32)$$

Le critère s'écrit alors sous la forme :

$$f = \sigma_{\acute{e}q} - \sigma_0 = 0 \quad (33)$$

Dans l'espace des contraintes principales à trois dimensions, le critère de von Mises s'écrit :

$$(\sigma_I - \sigma_{II})^2 + (\sigma_{II} - \sigma_{III})^2 + (\sigma_{III} - \sigma_I)^2 - 2\sigma_0^2 = 0 \quad (34)$$

C'est l'équation d'un cylindre à base circulaire axé sur la trissectrice du repère $(\sigma_I, \sigma_{II}, \sigma_{III})$

et de rayon $R = \sqrt{\frac{2}{3}} \sigma_0$ (Figure 20).

Ce critère peut également s'écrire, en utilisant le déviateur des contraintes dans le repère des contraintes ou en utilisant son deuxième invariant J_2 , comme suit :

$$s_1^2 + s_2^2 + s_3^2 - \frac{2}{3}\sigma_0^2 = J_2 - \frac{2}{3}\sigma_0^2 = 0 \quad (35)$$

Les deux critères précédents peuvent être représentés sur un même diagramme sous la forme d'une « section » ayant pour normale la direction [111] dans l'espace des contraintes principales (Figure 21a), ou encore sous la forme d'une « section » suivant le plan (σ_I, σ_{II}) de ce même espace (Figure 21b). On constate aisément sur ces diagrammes que la « surface de charge » correspondant au critère de von Mises est une ellipse de révolution circonscrite à l'hexagone régulier que décrit le critère de Tresca.

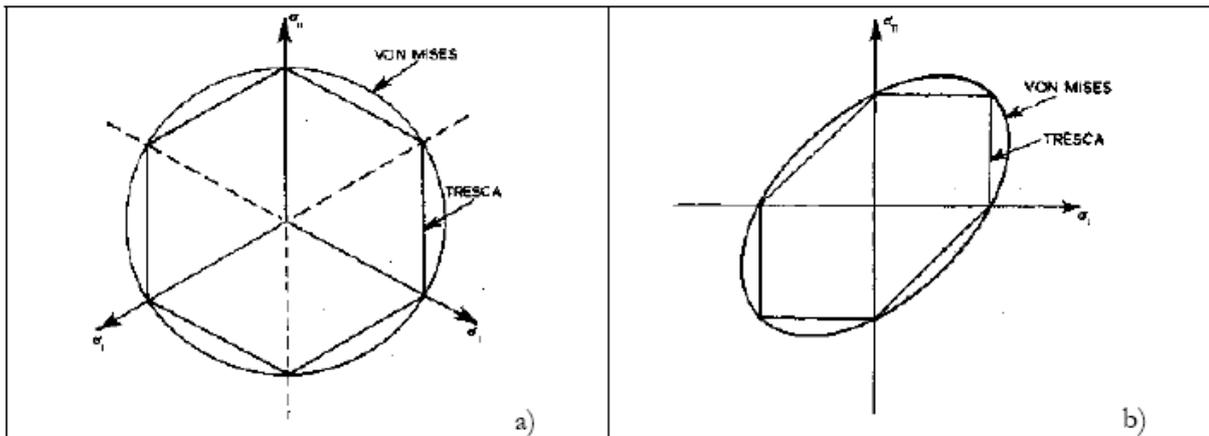


Figure 21 : Représentation des critères de Tresca et de von Mises sous la forme (a) d'une section de normale [111] et (b) d'une section dans le plan (σ_I, σ_{II}) .

Les deux critères sont très proches et les deux permettent de bien décrire le comportement des matériaux. En pratique, leurs résultats sont relativement proches et l'écart n'excède pas 15%, mais dans les applications, c'est cependant le critère de von Mises qui reste le plus utilisé en raison de sa plus grande facilité d'emploi dans les calculs numériques [127]. Le critère de Tresca est plus délicat d'utilisation en raison des discontinuités de la normale à la surface de charge.

III.2.4.3. Critère de von Mises modifié en pression

En réalité, il est bien connu que les polymères sont sensibles à la pression et à la contrainte hydrostatique. Cet effet est observé lorsqu'un polymère est sollicité sous des pressions variables. Le niveau de contrainte augmente avec la pression imposée. Cet effet a aussi été mis en évidence par la différence de niveau de contrainte atteint selon le type de sollicitation [128], [129].

D'après Sternstein [130], il apparaît qu'un critère de type von Mises modifié en pression s'adapte bien à la plupart des polymères solides, sous la forme :

$$f = \frac{1}{3} \sqrt{(\sigma_I - \sigma_{II})^2 + (\sigma_{II} - \sigma_{III})^2 + (\sigma_{III} - \sigma_I)^2} - \left(\tau_0 + \alpha \frac{\sigma_I + \sigma_{II} + \sigma_{III}}{3} \right) = 0 \quad (36)$$

où τ_0 est la contrainte octaédrale critique à la limite élastique (observée en cisaillement pur), α est un paramètre ajustable. La surface de plasticité est l'ellipse de von Mises translatée selon la première diagonale de l'espace des contraintes principales (σ_I, σ_{II}) .

III.2.5. Le durcissement structural

Durant sa phase de déformation plastique en grandes déformations, le polymère peut, de plus, être le siège d'un durcissement structural qui est caractérisé par un domaine de consolidation dans la courbe contrainte-déformation (zone III de la Figure 18). Ce durcissement est associé à l'orientation moléculaire et à la texturation du cristal (quand il existe) voire à la cristallisation induite par la déformation.

Cette théorie est basée sur le concept selon lequel la résistance à l'écoulement dans le polymère serait composée de deux sources physiques distinctes : une résistance isotrope à la rotation des segments de chaîne, et une résistance anisotrope relative à l'alignement des chaînes elles-mêmes. Si la partie isotrope peut être reproduite à l'aide d'un scalaire, la réponse anisotrope nécessite l'emploi d'un tenseur de façon à représenter l'état tridimensionnel de la déformation par des segments de chaînes orientés dans les trois directions principales, il s'agit du modèle à trois chaînes. Arruda et Boyce [131] ont plus récemment critiqué ce modèle qui conduit à une surestimation du durcissement observé expérimentalement. Ils ont alors suggéré d'adopter un modèle où le polymère est représenté par huit segments de chaînes partant d'un nœud situé au centre d'un cube orienté selon les trois directions principales et dirigées vers les huit coins du cube.

III.3. Lois de comportement « globales »

Aux petites déformations, le comportement viscoélastique cède la place rapidement à un régime pré-plastique qui est très sensible à l'histoire thermomécanique du matériau. Les phénomènes transitoires liés au déclenchement de la plasticité semblent contrôlés à la fois par

les mécanismes élémentaires de mobilité macromoléculaire et par des processus micromécaniques liés à l'activation de domaines cisailés.

Aux grandes déformations, les lois de comportement sont plus directement déterminées par l'orientation progressive du réseau de macromolécules, qui est fonction de la distribution des jonctions chimiques ou physiques (enchevêtrements) et de la morphologie cristalline. Il en résulte des propriétés spécifiques, telles que la recouvrance totale ou partielle de la déformation plastique lorsque le matériau est maintenu déchargé assez longtemps à une température assez élevée.

Chacune de ces parties peut être représentée par une ou plusieurs lois de comportement. Toutefois, ces lois sont généralement exprimées dans le cas simple d'une sollicitation uniaxiale, leurs généralisations à un cas tridimensionnel nécessitant l'emploi de grandeurs équivalentes ou d'invariants de tenseurs, susceptibles de cacher certains effets liés par exemple à une anisotropie.

Par ailleurs, de façon à limiter le nombre de paramètres à identifier ou encore pour des raisons de compatibilité avec un code de calcul éléments finis, on est parfois amené à négliger l'une des composantes de la déformation.

Ainsi que nous l'avons constaté dans les paragraphes précédents, la rhéologie des polymères solides ductiles correspond à un comportement complexe élasto-visco-plastique. Dans la littérature, de nombreuses lois ont été proposées pour représenter un tel comportement. Elles reposent dans leur majorité sur un principe de séparation des variables. Elles sont constituées d'un terme F qui caractérise la sensibilité de la contrainte vis-à-vis de la déformation ε , d'un terme G caractérisant la sensibilité vis-à-vis de la vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}$ et éventuellement d'un facteur d'échelle K .

- Les lois « multiplicatives » du type :

$$\sigma(\varepsilon, \dot{\varepsilon}) = K \times F(\varepsilon) \times G(\dot{\varepsilon}) \quad (37)$$

- Les lois « additives » du type :

$$\sigma(\varepsilon, \dot{\varepsilon}) = F(\varepsilon) + G(\dot{\varepsilon}) \quad (38)$$

- Les lois « différentielles ».

Le principal problème posé par la description analytique des courbes contrainte-déformation se résume au choix d'une expression de la loi de comportement parmi toutes

celles proposées dans la littérature. Pour cela, il existe deux approches : une approche micromécanique et une approche macromécanique.

L'approche micromécanique a pour but de déduire, à l'aide d'une transition d'échelle, le comportement mécanique d'un matériau homogène équivalent au matériau micro-homogène, à partir de la description de la microstructure et du comportement local. Ainsi, des approches moléculaires sont généralement appliquées dans le cas des polymères amorphes. En effet, ces matériaux sont considérés comme isotropes et peuvent être analysés au moyen d'une cellule élémentaire représentative du comportement global du matériau. L'activation de la plasticité est liée au franchissement de barrières enthalpiques [132], tandis que le durcissement est de nature entropique [120]. Dans les polymères semi-cristallins, les approches microscopiques cherchent à associer le comportement caoutchoutique de la phase amorphe au comportement plastique des lamelles cristallines qui se déforment par glissement [133], [134]. Mais, ces modèles micromécaniques sont complexes et ne donnent de bons résultats que dans une plage limitée de température et de vitesse de déformation.

Les modèles macroscopiques sont plus simples, corrélerent mieux les résultats expérimentaux mais sont généralement empiriques et unidirectionnels.

L'un des modèles les plus intéressants est celui proposé par G'Sell et Jonas (1979) dont la pertinence a été démontrée à plusieurs reprises [135]-[137]. Cette relation décompose la contrainte en une limite élastique et un terme structural caractérisant le durcissement. Autrement dit, elle consiste à séparer l'influence de la déformation et de la vitesse de déformation sous la forme multiplicative suivante :

$$F(\varepsilon) = V(\varepsilon) \times C(\varepsilon) \times H(\varepsilon) \quad (39)$$

$V(\varepsilon)$ correspond à la forme du stade transitoire à la limite élastique, $C(\varepsilon)$ représente un éventuel crochet et $H(\varepsilon)$ est la fonction d'écrouissage (durcissement structural) aux fortes déformations. En ce qui concerne le terme de dépendance en vitesse de déformation $G(\dot{\varepsilon})$, les auteurs ont conservé une forme de type Norton Hoff (ou loi puissance).

Pour les polymères semi-cristallins à matrice caoutchoutique, la fonction $V(\varepsilon)$ peut s'exprimer selon l'équation suivante (voir Figure 22a) :

$$V(\varepsilon) = [1 - \exp(-w.\varepsilon)] \quad (40)$$

Le produit du terme $C(\varepsilon)$ et du terme précédent permet de prendre en considération un éventuel crochet de traction à condition d'introduire deux paramètres supplémentaires (voir Figure 22b).

$$C(\varepsilon) = [1 + a \cdot \exp(-b \cdot \varepsilon)] \quad (41)$$

La fonction $H(\varepsilon)$ représente le durcissement structural aux grandes déformations des polymères soumis à un essai de traction uniaxiale sous la forme (voir Figure 22c) :

$$H(\varepsilon) = \exp(h \cdot \varepsilon^n) \quad (42)$$

où n est un coefficient généralement proche de 2 pour de nombreux polymères en traction.

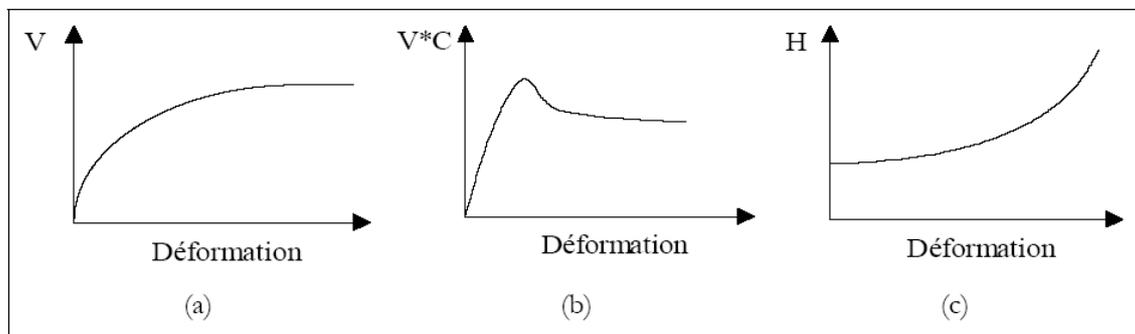


Figure 22 : Evolution caractéristique des différents termes entrant dans la composition de la loi de G'Sell.

La forme finale de cette loi de comportement s'exprime donc finalement sous la forme :

$$\sigma = K [1 - \exp(-w \cdot \varepsilon)] [1 + a \cdot \exp(-b \cdot \varepsilon)] \cdot \exp(h \cdot \varepsilon^n) \cdot \dot{\varepsilon}^m \quad (43)$$

Le jeu de coefficients à déterminer est alors composé de :

- K : la consistance du matériau,
- w : le coefficient viscoélastique,
- a et b : les paramètres représentatifs d'un éventuel crochet de traction,
- h et n : les coefficients caractéristiques du durcissement structural,
- m : le coefficient de sensibilité à la vitesse de déformation.

Toutes les zones de la courbe contrainte vraie – déformation vraie peuvent être décrites à l'aide de cette loi. Mais, un problème important réside dans l'absence d'unicité de solution : le terme crochet peut en effet interférer avec les coefficients caractéristiques du durcissement structural et rendre l'identification de ces paramètres difficile.

Chapitre III :
Etude et modélisation des transferts de
masse entre l’emballage thermoplastique et
son produit

Introduction

Ce chapitre est consacré à la caractérisation expérimentale et à la modélisation du transfert de masse par sorption de solutions d'acétate d'amyle dans des flacons en polypropylène. Ce couple emballage/produit est utilisé dans plusieurs industries telles que : la pharmacie, l'agroalimentaire, la cosmétique...etc. Plusieurs techniques expérimentales sont utilisées soit pour quantifier la sorption ou pour étudier les propriétés physico-chimiques et thermomécaniques des emballages. Une modélisation analytique des résultats expérimentaux est également exposée. Des corrélations entre l'évolution des caractéristiques physico-chimiques et thermomécaniques des emballages et les cinétiques de sorption sont proposées.

I. Matériaux et techniques expérimentales

I.1. Le matériau étudié

Depuis sa commercialisation au milieu du vingtième siècle, une grande variété d'homopolymères, de copolymères et de mélanges à base de polypropylène a été produite pour correspondre à ses différentes applications. A l'instar de tout polymère, les propriétés d'emploi d'un polypropylène dépendent fortement de la nature chimique de sa formulation et des conditions de sa mise en forme.

Le polypropylène (PP) est un thermoplastique semi-cristallin formé de chaînes linéaires constituées de motifs propylène dans le cas d'un homopolymère (voir Figure 23). Trois types d'arrangement des groupements méthyles CH_3 sont possibles de part et d'autre de la chaîne carbonée principale :

- si les groupes sont toujours du même côté du plan de la chaîne, le polymère est dit *isotactique* ;
- si les groupes sont répartis alternativement de part et d'autre de la chaîne, le polymère est dit *syndiotactique* ;
- enfin, si les groupes sont répartis de façon aléatoire le long de la chaîne, le polymère est dit *atactique*.

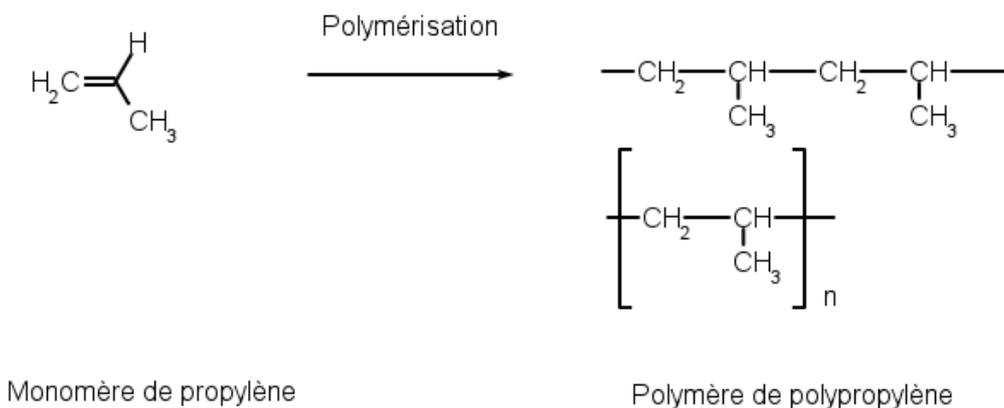


Figure 23 : Structure moléculaire du polypropylène.

Le polypropylène est obtenu par catalyse stéréospécifique du propène. Ce type de catalyse autorise la synthèse de polypropylène isotactique qui, seul, présente les propriétés requises à un usage structural. Lors de la synthèse, l'encombrement stérique du groupe méthyle favorise l'enchaînement tête-queue, ce qui donne une grande régularité chimique à la chaîne de polypropylène. Ainsi le polypropylène isotactique peut adopter quatre conformations hélicoïdales stables d'égale énergie : dites de type 3/1 ou encore 2×3/1 (trois motifs monomères de deux atomes de carbone par pas d'hélice) (voir Figure 24). La position du groupe méthyle par rapport à l'axe de la macromolécule permet de distinguer des hélices isoclines ou anticlines suivant le sens "montant" ou "descendant" des hélices.

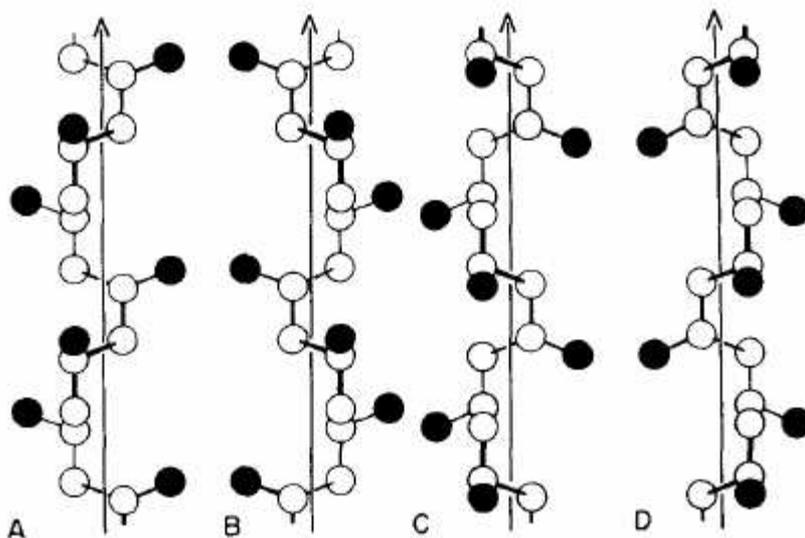


Figure 24. Les conformations régulières de la macromolécule de polypropylène isotactique [138] : A : Hélice droite isocline. B : Hélice gauche isocline. C : Hélice gauche anticline. D : Hélice droite anticline.

La régularité de la chaîne du polypropylène permet à ce matériau d'être semi-cristallin à l'état solide. Il présente toutefois un polymorphisme cristallin. Aujourd'hui, quatre structures cristallines sont identifiées : α monoclinique, β hexagonale, γ triclinique et smectique. Une cinquième phase cristalline δ existe dans le polypropylène à grande proportion de phase amorphe et serait liée à la phase non isotactique du polypropylène [139]. Ces différentes formes cristallines peuvent être discernées par diffraction des rayons X dont les diagrammes obtenus par Cheng et al. [139] sont présentés dans la Figure 25.

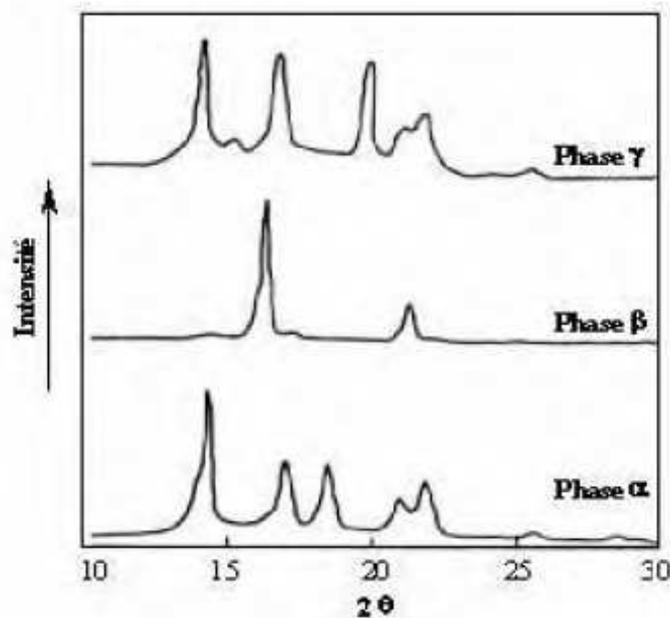


Figure 25. Diagrammes de diffraction des rayons X aux grands angles des différentes formes cristallines du polypropylène isotactique [139].

Dans cette thèse, nous avons utilisé des flacons extrudés-soufflés de 150 ml de contenance utilisés dans l'industrie cosmétique pour emballer des shampoings, des laits pour le corps...etc. Aucune information, ni sur le polymère d'origine, ni sur les conditions de transformation, nous a été fournie par le fabricant de ces emballages.

Une analyse du matériau par la technique de spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) a montré qu'il s'agissait d'un polypropylène copolymère (PPC) constitué de 83% de propylène et de 17% de monomère méthylénique [140].

I.2. Le produit simulateur

Dans ce travail, nous avons choisi d'utiliser l'acétate d'amyle comme liquide simulateur pour étudier la cinétique de sorption de cet ester dans les emballages décrits ci-dessus. L'acétate d'amyle est un ester de formule chimique $C_7H_{14}O_2$. C'est un liquide transparent, incolore à odeur fruitée, très limpide, volatil sans décomposition et très inflammable. Il est plus léger que l'eau et insoluble dans ce liquide, il est par contre miscible à l'alcool et aux solvants chlorés.

L'acétate d'amyle s'emploie sur toutes les fibres pour éliminer les taches de colles, de vernis à ongles, de vernis à bois et de certaines peintures (laque...etc).

Le Tableau 4 regroupe quelques valeurs des propriétés physiques de l'acétate d'amyle données par **MATERIAL SAFETY DATA SHEET** (Scholar Chemistry, N° 9503306, Décembre 2005).

Etat physique	Liquide
Masse molaire atomique	130,2 g.mol⁻¹
Densité	0,876 g/ml à 20°C
Densité de la vapeur (Air = 1)	4,5
Solubilité dans l'eau	2g/l à 20°C
Tension de vapeur (mm Hg)	4mm à 20°C
Point d'ébullition	149°C
Point de fusion	-100°C

Tableau 4 : Propriétés physiques de l'acétate d'amyle.

I.3. Les techniques expérimentales

Dans ce paragraphe, nous présentons tout d'abord la méthodologie adoptée pour étudier la cinétique de sorption de solutions d'acétate d'amyle à différentes concentrations dans le polypropylène copolymère. Nous détaillerons ensuite les techniques gravimétrique et de spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) utilisées pour caractériser ce phénomène. Le comportement thermique du polypropylène copolymère après le contact avec

le liquide simulateur est étudié par la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Ces outils sont complétés par la microscopie électronique à balayage (MEB) pour une étude morphologique du matériau avant et après contact avec les solutions d'ester.

I.3.1. Préparation des échantillons

I.3.1.1. Préparation des éprouvettes

Pour étudier la cinétique de sorption des solutions d'acétate d'amyle dans le polypropylène, nous avons réalisé des éprouvettes rectangulaires directement issues des flacons de polypropylène extrudés-soufflés. Les dimensions de ces éprouvettes sont : 9 cm de longueur, 1 cm de largeur et de 0,9 mm d'épaisseur.

I.3.1.2. Préparation des solutions

A partir de l'acétate d'amyle pur, nous avons préparé des solutions à différentes concentrations : 5000 ppm, 10000 ppm, 20000 ppm et 50000 ppm. Pour homogénéiser le milieu aqueux, nous avons ajouté 2,5 ml d'éthanol à 97,5 ml d'eau ultra pure [60], ce qui donne les solutions suivantes :

- Pour 5000 ppm, on prend 5 g d'acétate d'amyle / 1 litre de la solution (eau + éthanol),
- Pour 10000 ppm, on prend 10 g d'acétate d'amyle / 1 litre de la solution (eau + éthanol),
- Pour 20000 ppm, on prend 20 g d'acétate d'amyle / 1 litre de la solution (eau + éthanol),
- Pour 50000 ppm, on prend 50 g d'acétate d'amyle / 1 litre de la solution (eau + éthanol).

I.3.1.3. Mise en contact

La mise en contact des échantillons de polypropylène avec les solutions d'acétate d'amyle est effectuée à deux températures différentes : 23°C et 40°C. La première température (23°C) a été choisie comme température normale d'utilisation des produits cosmétiques, pharmaceutiques ou agroalimentaires.... La seconde température (40°C) est la

température choisie par plusieurs industriels pour effectuer des tests de compatibilité contenant-contenu.

Pour chaque concentration, des tubes à essai en verre de 20 ml de contenance, fermés par des bouchons en téflon, sont préparés.

Une éprouvette de polypropylène est pesée et immergée dans une solution d'acétate d'amyle (5000 ppm, 10000 ppm, 20000 ppm et 50000 ppm) de 15 ml de volume contenue dans un tube à essai. Pour chaque test, nous avons conservé un rapport masse de l'éprouvette/volume de la solution constant et égal à 40 g/l.

Pendant trois semaines, les tubes sont soit stockés à 23°C, soit mis à l'étuve à 40°C. Pour éviter toute perte de produits volatils pendant le stockage, nous avons utilisé des bouchons en téflon pour assurer l'étanchéité (Figure 26).

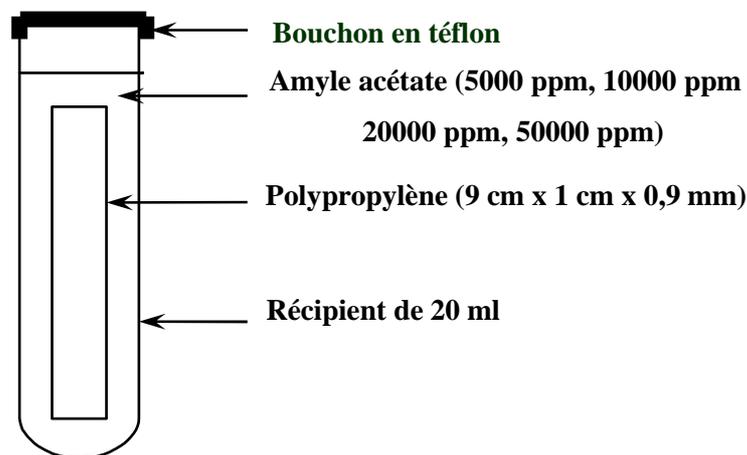


Figure 26. Schéma représentatif de la mise en contact d'une éprouvette en polypropylène avec une solution d'acétate d'amyle.

I.3.2. Technique de mesure de la sorption par gravimétrie

La méthode gravimétrique est l'une des méthodes les plus utilisées pour l'étude de la sorption d'un liquide dans un matériau solide, et qui consiste à suivre l'évolution de la masse d'un échantillon immergé dans ce milieu [141], [142]. On peut noter que la gravimétrie ne peut être mise en œuvre que dans la mesure où un seul composé est étudié à la fois, mais elle reste universelle vis-à-vis du produit à quantifier.

Le protocole consiste tout d'abord à préparer préalablement les échantillons, puis à les mettre en contact avec la solution choisie. Au cours du temps, l'échantillon est retiré, essuyé, séché et pesé afin de calculer la différence de masse avant et après contact.

Dans notre cas, les pesées sont effectuées sur une balance Mettler (AJ100) qui permet d'avoir une précision de mesure de 1 mg. Les mesures gravimétriques ne sont pas réalisées en continu.

I.3.3. Technique de mesure de la sorption par Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Une molécule illuminée par des radiations dans l'infrarouge peut absorber certaines d'entre elles à des longueurs d'onde qui correspondent aux fréquences de vibration des groupements chimiques la constituant. La mesure de l'intensité de lumière absorbée à chaque longueur d'onde λ conduit à un spectre caractéristique du produit étudié. Le spectre obtenu représente $I/I_0 = f(\tau)$ avec I = intensité absorbée, I_0 = intensité initiale et τ nombre d'onde = $1/\lambda$.

La composante principale du spectrophotomètre à transformée de Fourier est l'interférogramme de Michelson. Ce dernier contient un miroir fixe (M2), un miroir mobile (M1) et un séparateur de faisceau.

Le séparateur de faisceau réfléchit approximativement la moitié de la radiation incidente au miroir mobile M1 et transmet l'autre moitié vers le miroir fixe M2. Les deux faisceaux sont de nouveau réfléchis par ces miroirs vers le séparateur de faisceau, où ils sont réunis. Les deux faisceaux parcourent des distances différentes dépendant de la position du miroir mobile. Cette différence de trajet optique est appelée le « déphasage ». Les faisceaux interfèrent de façon constructive ou destructive dépendamment de la position du miroir mobile et de la fréquence de la radiation.

Le déphasage diffère en fonction de la position du miroir mobile produisant ainsi le même effet sur l'intensité du signal. Le faisceau modulé est ensuite dirigé du porte-échantillon au détecteur.

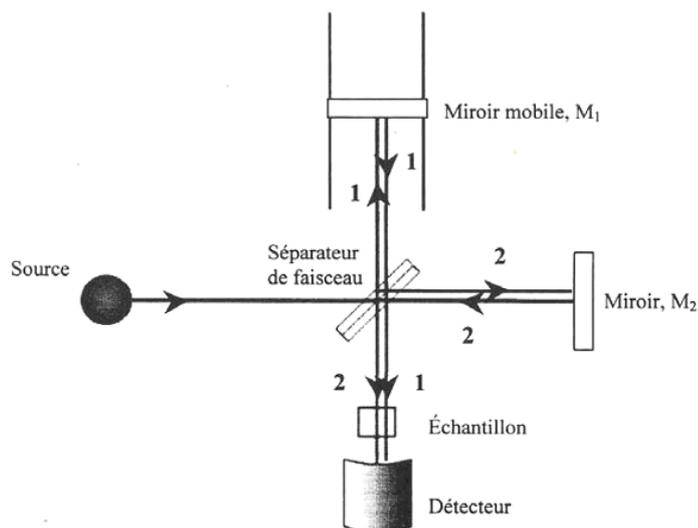


Figure 27. Schéma représentant la partie centrale d'un interféromètre de Michelson.

Au niveau du détecteur, le faisceau produit un signal électrique appelé interférogramme. Il s'agit de la signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau. Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier.

La quantification des composés présents dans le polymère peut être réalisée par l'analyse en transmission des lamelles obtenues à partir de l'emballage en polypropylène à l'aide d'un microtome. Dans ce cas, l'échantillon est directement mis dans le faisceau à l'aide d'un porte-échantillon adapté, et son absorbance à une longueur d'onde donnée est mesurée.

De nombreuses études ont été effectuées en utilisant cette technique spectroscopique pour suivre l'évolution de la cinétique de sorption des produits organiques dans un échantillon de polymère [143], [144].

L'utilisation de cette technique dans nos travaux de thèse a pour but de suivre la pénétration (sorption) de l'acétate d'amyle dans le polypropylène au cours du vieillissement. Une quantification relative a donc été adoptée en suivant le rapport de l'aire du pic

caractéristique du composé étudié à 1747 cm^{-1} , sur l'aire du pic caractéristique du polypropylène choisi comme référence à 841 cm^{-1} en fonction du temps.

Pour ce travail de thèse, nous avons utilisé un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de type Michelson BOMEM MB-100 équipé :

- d'un interféromètre Michelson MB-100,
- d'une source lumineuse infrarouge,
- d'un détecteur DTGS (deuterated triglycerine sulfate) hautement sensible,
- d'une sortie latérale de faisceau.

Ce spectromètre a une résolution variable de 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128 cm^{-1} à sélection par commutation, et une gamme spectrale de 350 cm^{-1} à 6500 cm^{-1} . Le spectromètre BOMEM MB-100 a une bonne précision en fréquence de $0,01\text{ cm}^{-1}$, une forte sensibilité (rapport signal/bruit = $25000/1$ à 2000 cm^{-1} en 60 seconde à 4 cm^{-1}) et une grande stabilité à 0,1%.

Ce spectromètre est relié à un ordinateur compatible PC, le traitement du spectre infrarouge est effectué grâce au logiciel **Spectra Calc** qui permet une exploitation complète des spectres : en particulier la soustraction et la correction de la ligne de base.

Dans nos analyses, les spectres infrarouges sont enregistrés avec une résolution de 4 cm^{-1} , le spectre de l'atmosphère étant automatiquement soustrait.

I.3.4. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

L'analyse thermique englobe toute une série de techniques de caractérisation des matériaux basée sur l'étude de la variation d'une propriété physique en fonction de la température. Concernant les polymères, l'analyse de la réponse thermique permet de mettre en évidence, et de fournir une interprétation microscopique de phénomènes comme la transition vitreuse, la fusion et la cristallisation.

La calorimétrie différentielle à balayage, ou DSC (*Differential Scanning Calorimetry*), permet d'effectuer des mesures d'enthalpie de fusion, par des variations d'énergie thermique fournie à l'échantillon à analyser par rapport à un témoin. Cette technique est particulièrement utile pour déterminer les températures de transition (transition vitreuse T_g , cristallisation T_c , ou fusion T_f), ou pour le calcul du taux de cristallinité X_c .

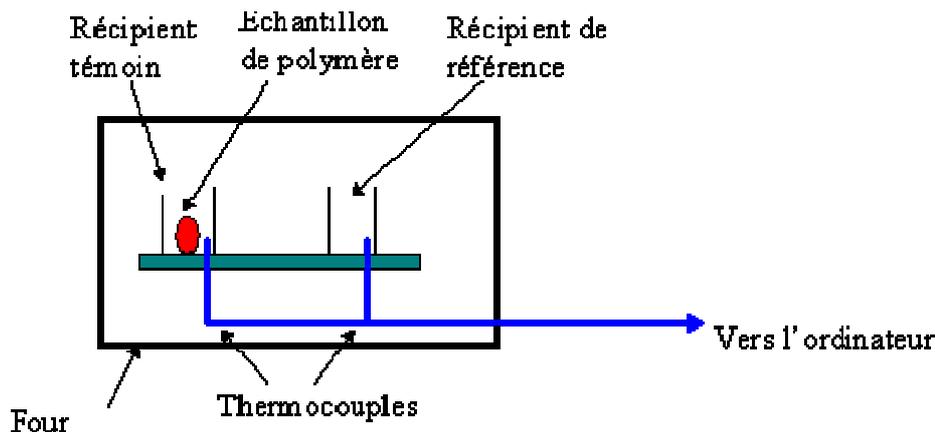


Figure 28. Schéma de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

La DSC est constituée de deux récipients (Figure 28). Dans l'un des deux, le récipient témoin, on met l'échantillon de polymère. L'autre, qu'on laisse vide, est le récipient de référence. Les deux récipients se trouvent dans un four qui chauffe habituellement à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Chaque récipient contient un thermocouple relié à un ordinateur. L'ordinateur fait la différence entre la température de l'échantillon et celle de référence, et les convertit en flux de chaleur.

L'échantillon de polymère représente de la matière supplémentaire dans le récipient témoin par rapport au récipient de référence. La présence de cette matière supplémentaire et son « inertie thermique » (plus il y a de matière, plus il faut de temps pour que tout soit chaud!) font que le récipient témoin ne sera pas à la même température que le récipient de référence.

Dans ce travail, les essais de DSC ont été réalisés avec un analyseur enthalpique différentiel de marque TA Instrument 2920 MDSC, avec le logiciel d'analyse Universal Analysis 2000. Les plages d'expérimentation en températures vont de -50 à 250°C , avec une vitesse de montée de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Dans cette étude thermique, nous avons effectué juste une montée en température pour éviter d'effacer l'histoire thermique de nos échantillons. Le choix de partir de -50°C a pour but de détecter la température de transition vitreuse du polypropylène.

Notons que les essais sont réalisés sur des échantillons prélevés sur des éprouvettes de polypropylène après les essais de vieillissement. La masse des échantillons analysés est

inférieure à 10 mg. Les échantillons sont placés dans une capsule d'aluminium et soumis à une circulation d'azote pour prévenir toute dégradation éventuelle du matériau par oxydation.

I.3.5. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Pour caractériser la microstructure de notre matériau d'emballage en contact avec le simulateur organique et pour étudier les éventuels effets de la sorption des molécules sur l'organisation des chaînes macromoléculaires, nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage (MEB). Cette technique utilise un faisceau d'électrons monoénergétique localisé, d'énergie de quelques centaines d'eV à quelques dizaines de keV, qui balaie point par point la surface de l'échantillon. Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident.

Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétro diffusés et des électrons secondaires sont émis par l'échantillon (Figure 29) et sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent le signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet.

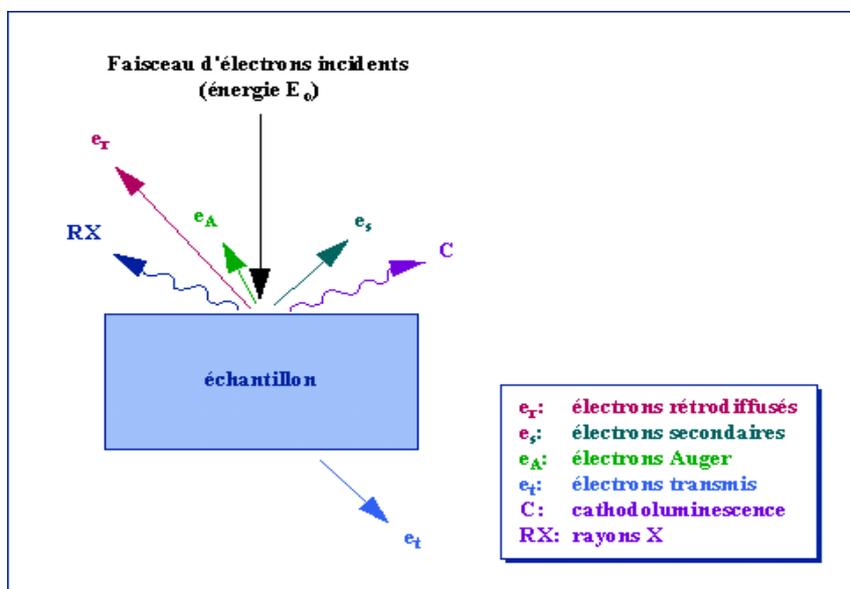


Figure 29. Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.

En pénétrant dans l'échantillon, le fin pinceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction (poire de diffusion) dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses physico-chimiques. Pour être détectés, les particules et les rayonnements doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, donc la résolution en profondeur, dépend de l'énergie des rayonnements.

Le microscope électronique à balayage utilisé dans le cadre de ce travail est un MEB environnemental à émission de champ (FEI QUANTA 200F).

II. Résultats expérimentaux de la sorption de l'acétate d'amyle dans le polypropylène

II.1. Résultats de la sorption obtenus par la méthode gravimétrique

L'équation (44) est utilisée pour calculer le pourcentage de variation massique d'un échantillon de polypropylène après un contact avec l'acétate d'amyle en fonction du temps de séjour de l'échantillon dans la solution et la température considérées [37].

$$\Delta m = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \quad (44)$$

où m_0 désigne la masse initiale de l'échantillon et m_t la masse de l'échantillon après un temps d'exposition t .

La masse est relevée lorsqu'elle est stable, ou après une durée fixe (de l'ordre de quelques minutes). Afin de s'assurer la reproductibilité de nos essais, nous avons répété trois fois les essais pour chaque durée de contact t .

Sur les figures Figure 30 et Figure 31, nous avons tracé l'évolution de la quantité Δm d'acétate d'amyle qui a diffusé dans le polypropylène en fonction du temps de contact, pour les concentrations de 5000 ppm, 10000 ppm, 20000 ppm et 50000 ppm et aux températures de stockage de 23°C et 40°C respectivement.

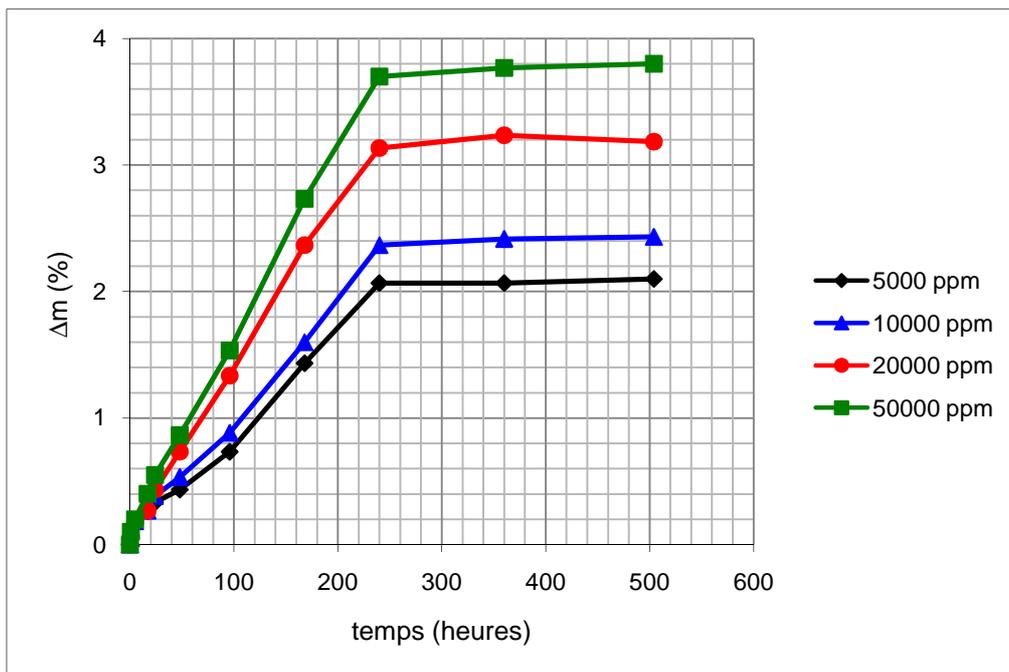


Figure 30 : Cinétique de sorption de l'acétate d'amyle à différentes concentrations dans le polypropylène à T = 23°C.

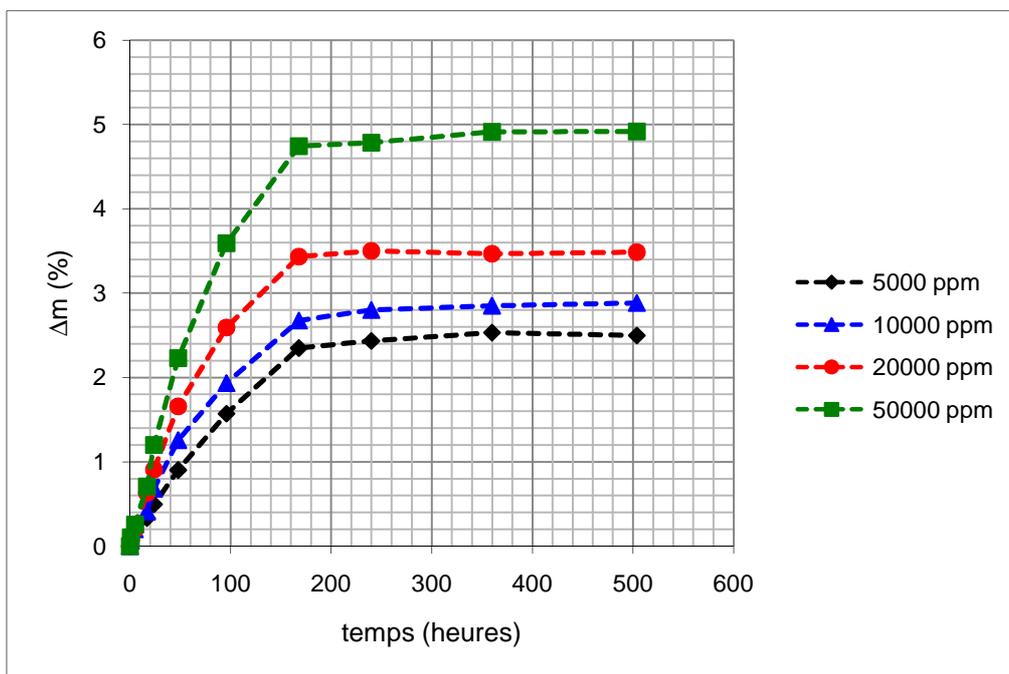


Figure 31 : Cinétique de sorption de l'acétate d'amyle à différentes concentrations dans le polypropylène à T = 40°C.

A partir de ces deux figures, nous remarquons que la masse d'ester dans le polypropylène augmente en fonction du temps de contact et de la concentration de la solution. Plus la concentration est grande, plus la quantité de l'ester dans le polymère est élevée. De plus, nous remarquons que la courbe de la sorption change sa forme en fonction de la température d'essai.

Pour les essais à la température de 23°C, la sorption atteint son plateau d'équilibre à partir de 10 jours de contact; alors qu'à la température de 40°C, elle atteint ce plateau à partir de 7 jours. Ces essais mettent également en évidence l'influence de la concentration de l'ester sur la cinétique de sorption.

L'effet de l'augmentation de la température sur la diffusion de l'ester dans le polypropylène est double : elle favorise d'une part la sorption qui est plus importante à 40°C qu'à 23°C, et ceci quelle que soit la concentration de l'ester ; elle accélère d'autre part la diffusion et l'établissement de l'équilibre. Ces effets sont principalement dus à la mobilité des macromolécules constituant le polymère qui favorise l'apparition de sites actifs.

Pour identifier le type de sorption, nous adoptons une représentation plus adéquate et qui consiste à tracer l'évolution du rapport entre la masse M_t de l'ester dans le polymère à l'instant t de vieillissement et celle à l'équilibre M_∞ , en fonction de la racine carrée du temps de contact (Figure 32 et Figure 33).

Ces figures montrent que la cinétique de sorption de l'acétate d'amyle dans le polypropylène est de type sigmoïdale pour les deux températures de vieillissement. Dans ce cas, nous parlons d'une limitation de la cinétique de sorption à l'interface du polymère. C'est-à-dire que lors du transfert des molécules vers le polymère, elles sont freinées à l'interface avant de diffuser à l'intérieur du polymère. L'absence de fortes interactions entre l'acétate d'amyle et le polypropylène peut suggérer une faible sorption au départ suivie d'une diffusion dans le matériau ensuite.

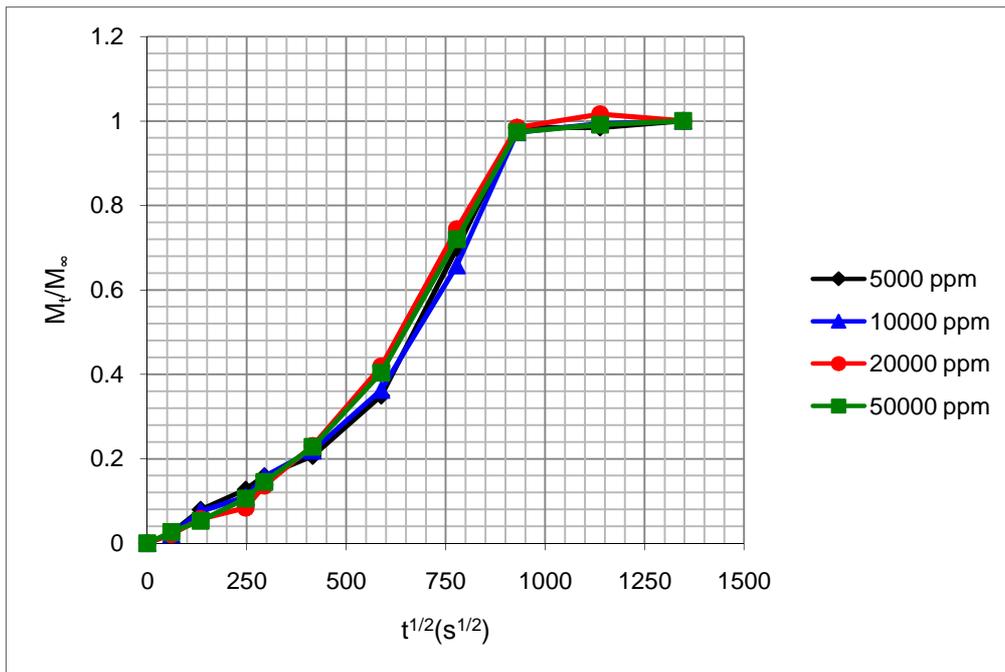


Figure 32 : Cinétique de sorption de l'acétate d'amyle dans le polypropylène en fonction de $t^{1/2}$ à différentes concentrations à $T = 23^{\circ}\text{C}$.

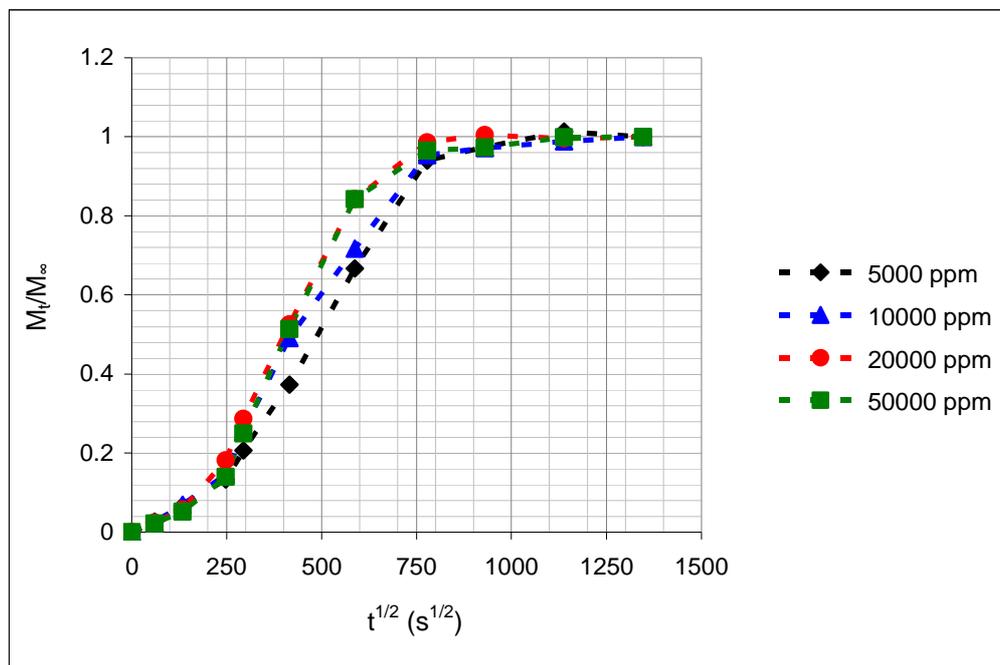


Figure 33 : Cinétique de sorption de l'acétate d'amyle dans le polypropylène en fonction de $t^{1/2}$ à différentes concentrations à $T = 40^{\circ}\text{C}$.

II.2. Résultats de la sorption obtenus par la technique de Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier

Avant de commencer cette étude spectroscopique, nous avons découpé les éprouvettes soumises au vieillissement en contact de l'acétate d'amyle sous forme de lamelle de 50 μm d'épaisseur à l'aide d'un microtome. Ces lamelles sont ensuite placées sur un support rectangulaire adapté pour l'analyse spectroscopique.

Les spectres ont été réalisés en mode absorbance. Le domaine du nombre d'onde balayé s'étend selon une gamme spectrale de 350 cm^{-1} à 6500 cm^{-1} , avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} .

Le spectre infrarouge caractéristique du polypropylène vierge est représenté sur la Figure 34. Ce spectre est pris comme référence pour toute notre étude. Ce spectre présente un pic caractéristique du polypropylène situé à 841 cm^{-1} .

Pour suivre la cinétique de sorption par la technique de spectrométrie à transformée de Fourier, nous avons réalisé les spectres infrarouges d'échantillons de polypropylène, prélevés périodiquement et jusqu'à l'équilibre, des tubes à essais stockés aux deux températures d'essais choisies.

Nous présentons sur les figures Figure 35 et Figure 36, les spectres infrarouges à l'équilibre (après 21 jours) du polypropylène vieilli au contact d'une solution d'acétate d'amyle à 5000 ppm et aux températures de 23°C et 40°C respectivement. Les deux spectres présentent un pic d'absorbance à 1747 cm^{-1} inexistant dans le polymère vierge et qui caractérise l'acétate d'amyle.

Pour alléger la lecture de cette partie, les spectres infrarouges du polypropylène en contact avec les solutions d'amyle acétate à 10000 ppm, 20000 ppm et 50000 ppm et aux températures de 23°C et 40°C sont renvoyés en Annexe 1.

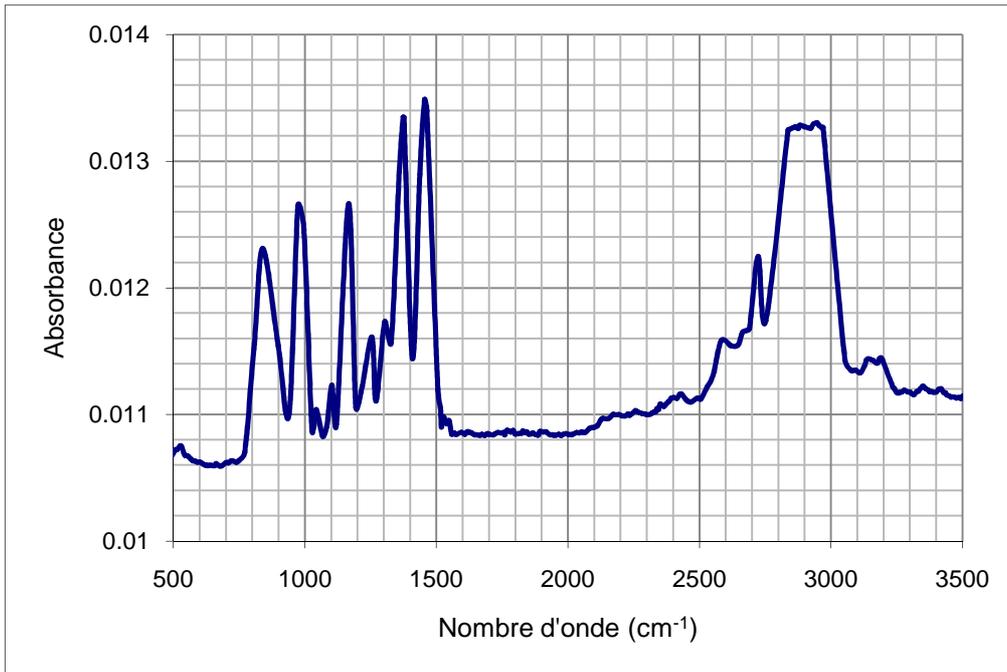


Figure 34 : Spectre infrarouge à transformée de Fourier du polypropylène vierge.

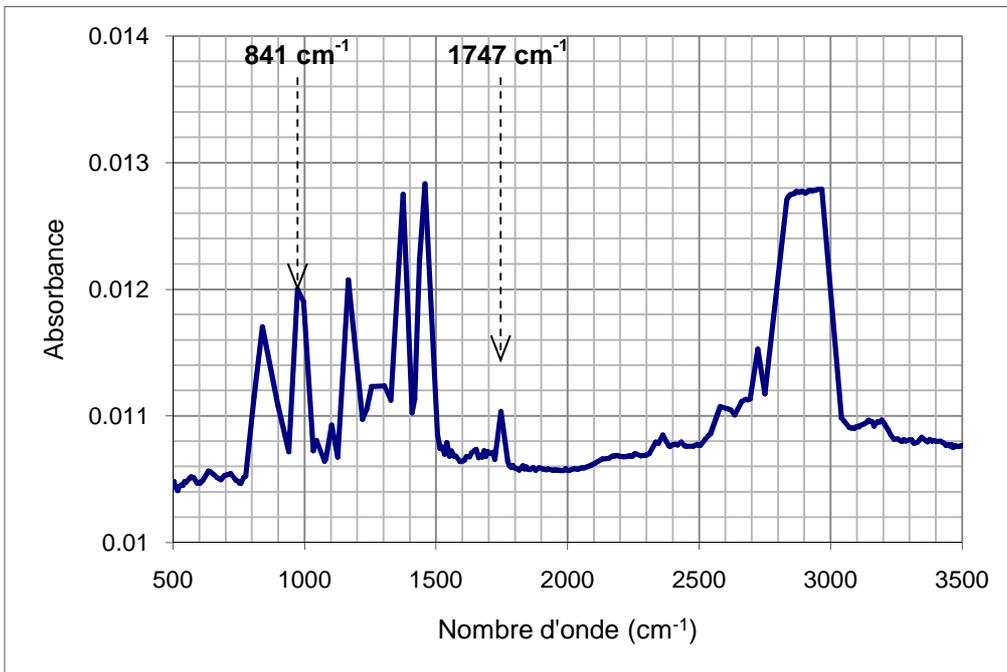


Figure 35. Spectre infrarouge à transformée de Fourier du polypropylène en contact avec une solution d'acétate d'amyle de 5000 ppm et à T = 23°C.

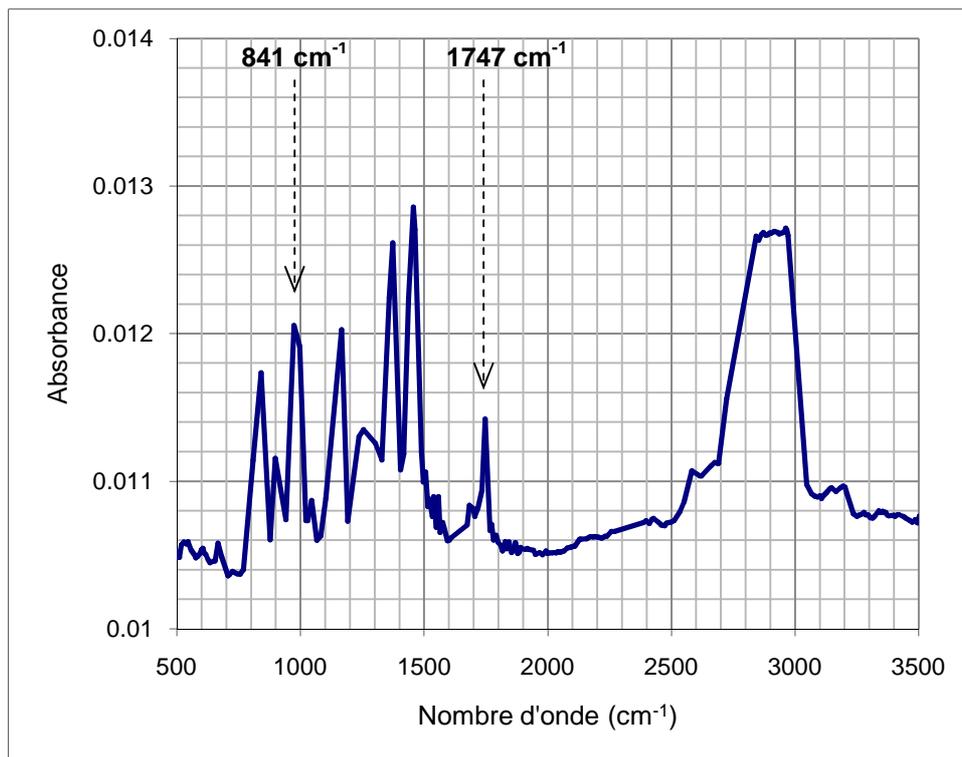


Figure 36. Spectre infrarouge à transformée de Fourier de polypropylène en contact avec une solution d'acétate d'amyle à 5000 ppm et à $T = 40^{\circ}\text{C}$.

La quantification du produit sorbé est possible directement par FTIR en comparant le rapport des aires des bandes d'absorption de l'acétate d'amyle (à 1747 cm^{-1}) sur les aires des bandes caractéristiques de polypropylène (à 841 cm^{-1}) et ceci en fonction de la concentration et du temps de vieillissement du matériau :

$$A_r = \frac{A_t}{A_{pp}} \quad (45)$$

où A_t est l'aire du pic d'absorbance de l'acétate d'amyle à l'instant t et A_{pp} est l'aire du pic d'absorbance caractéristique du polypropylène.

Sur les figures Figure 37 et Figure 38, nous présentons une comparaison de l'évolution du rapport des aires A_r pour toutes les concentrations (5000 ppm, 10000 ppm, 20000 ppm et 50000 ppm) en fonction du temps de vieillissement et pour les températures de 23°C et de 40°C .

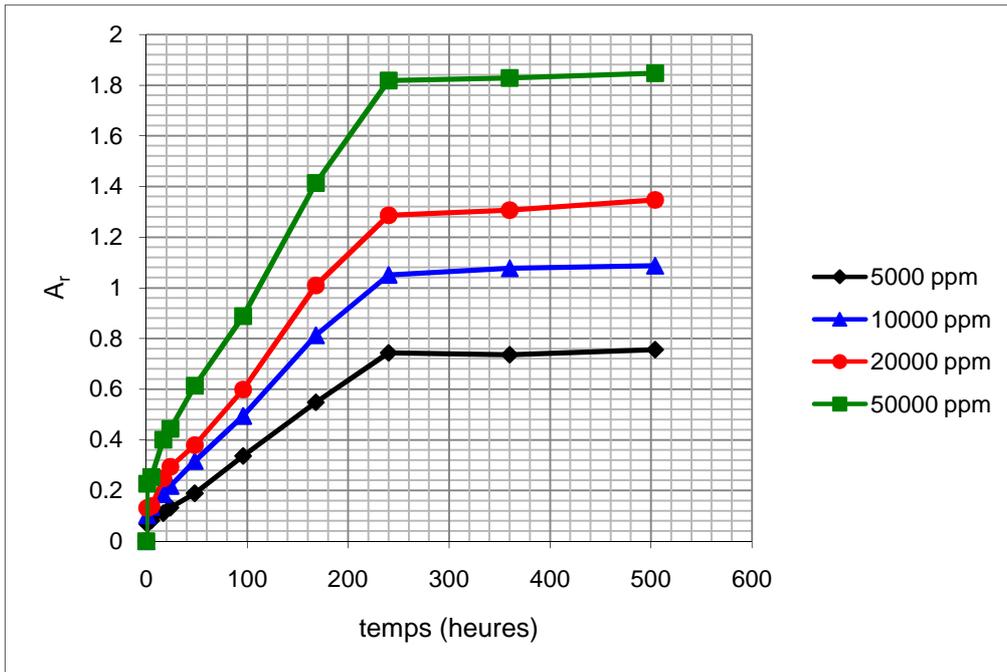


Figure 37 : Comparaison des aires d'absorbance lors de la sorption de l'acétate d'amyle dans le polypropylène pour les différentes concentrations à $T = 23^{\circ}\text{C}$.

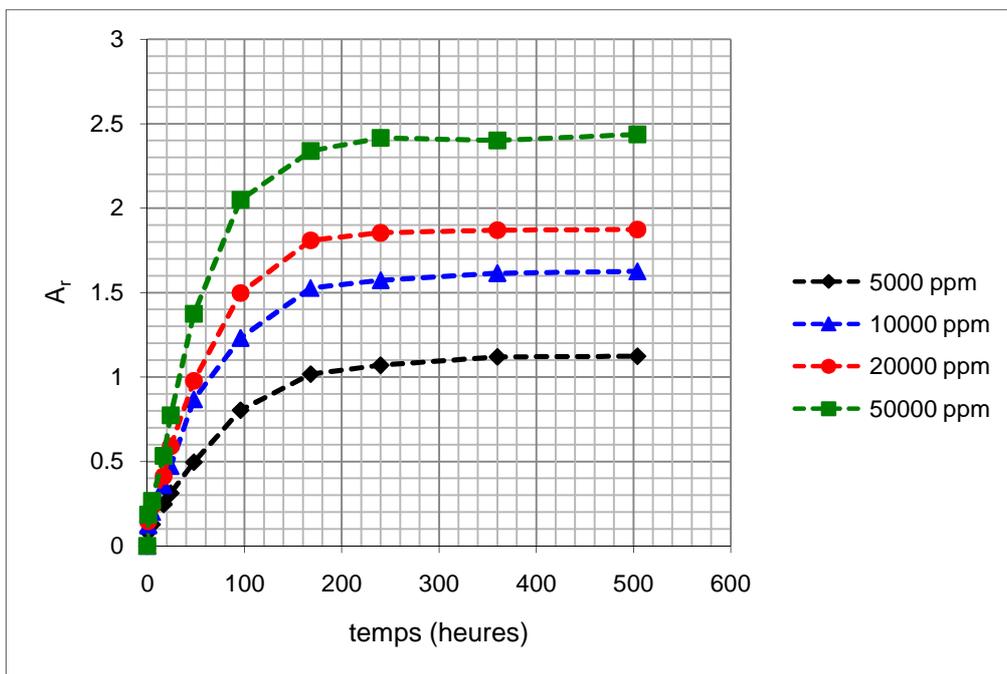


Figure 38 : Comparaison des aires d'absorbance lors de la sorption de l'acétate d'amyle dans le polypropylène pour les différentes concentrations à $T = 40^{\circ}\text{C}$.

Sur les Figure 39 et Figure 40, nous présentons les cinétiques de sorption en traçant le rapport d'aires à l'instant t (A_t) sur le rapport d'aires à l'équilibre (A_∞) en fonction de la racine carrée du temps pour les températures 23°C et 40°C.

Les résultats obtenus avec la technique FTIR sont qualitativement cohérents avec ceux obtenus par la méthode gravimétrique. L'allure des courbes confirme également que la cinétique de sorption est de type sigmoïde. Dans le paragraphe suivant, nous allons comparer quantitativement les deux techniques.

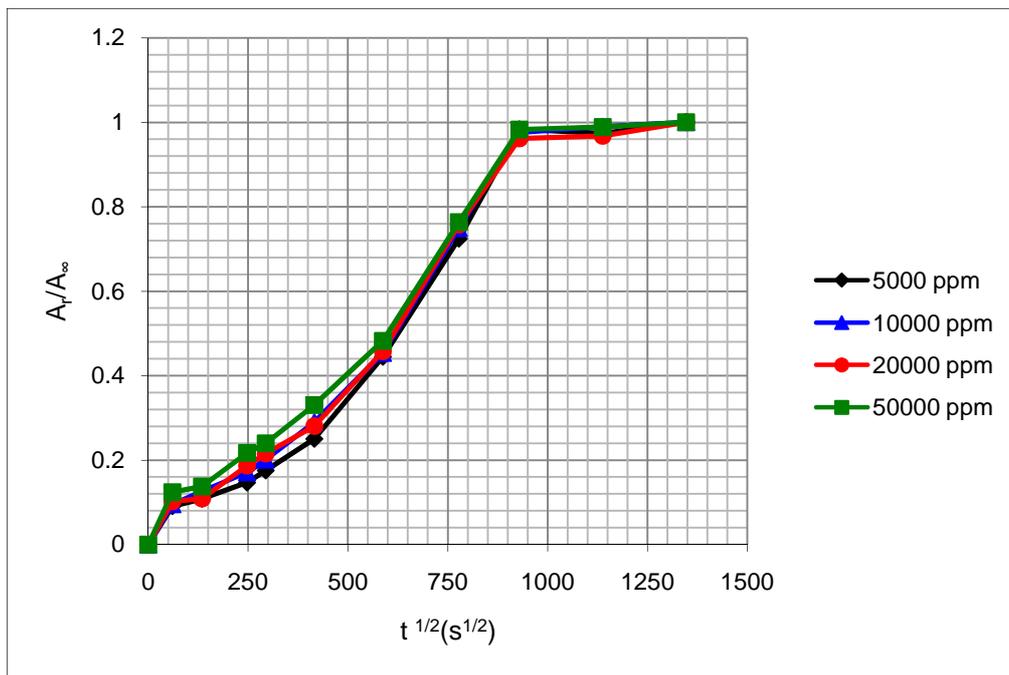


Figure 39 : Évolution des rapports des aires A_t/A_∞ lors de la sorption de l'acétate d'amyle dans le polypropylène à $T = 23^\circ\text{C}$.

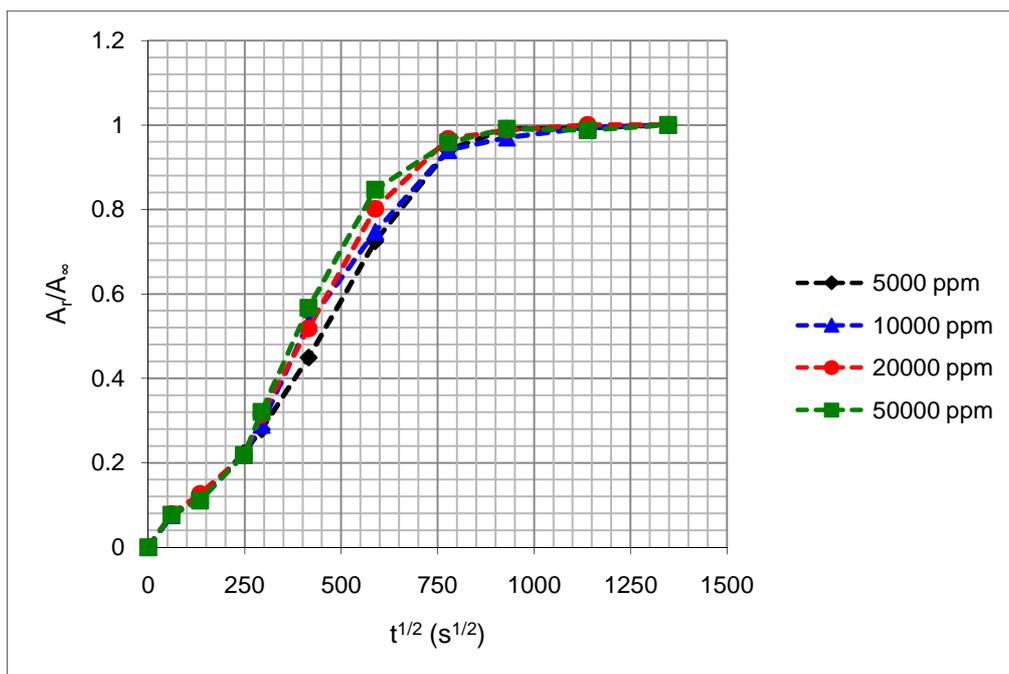


Figure 40 : Évolution des rapports des aires A_t/A_∞ lors de la sorption de l'acétate d'amyle dans le polypropylène à $T = 40^\circ\text{C}$.

II.3. Comparaison des résultats de sorption obtenus par gravimétrie et par FTIR

Cette partie est consacrée à la comparaison des résultats obtenus par la technique gravimétrique avec ceux obtenus par la technique de spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier. Ce type de comparaison a été présenté dans quelques travaux sur la sorption ou sur la désorption des produits liquides dans les polymères afin de valider les deux méthodes [145], [146]. Cette comparaison se fait directement en comparant le rapport des masses M_t/M_∞ avec le rapport des aires d'absorbance A_t/A_∞ en fonction de $t^{1/2}$.

Dans les figures suivantes (Figure 41 à Figure 44), nous avons superposé les courbes de sorption obtenues avec la gravimétrie et la FTIR pour les concentrations 5000 ppm et 50000 ppm aux températures de 23°C et de 40°C (Voir Annexe 2 pour les autres courbes relatives aux autres concentrations).

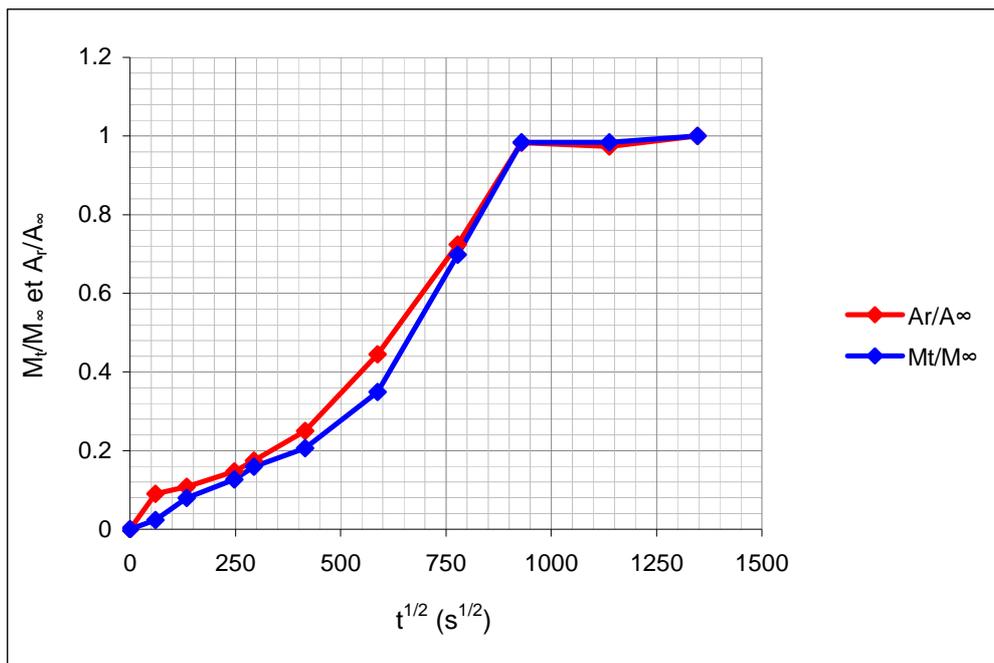


Figure 41. Comparaison des courbes de sorption obtenues par gravimétrie et par FTIR pour la solution d'acétate d'amyle à 5000 ppm dans le polypropylène à $T = 23^\circ\text{C}$.

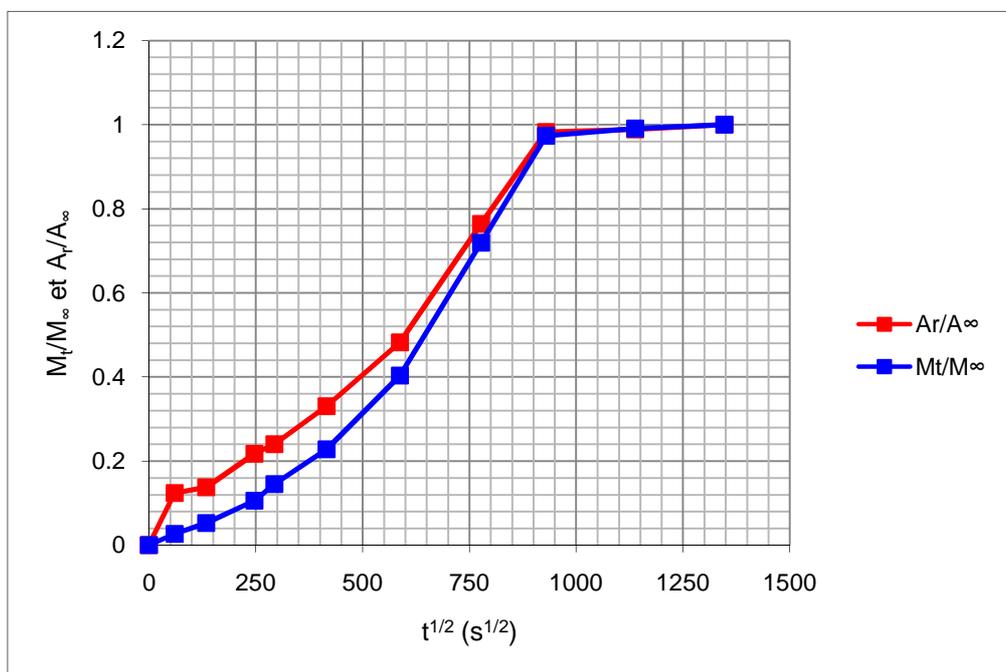


Figure 42 : Comparaison des courbes de sorption obtenues par gravimétrie et par FTIR pour la solution d'acétate d'amyle à 50000 ppm dans le polypropylène à $T = 23^\circ\text{C}$.

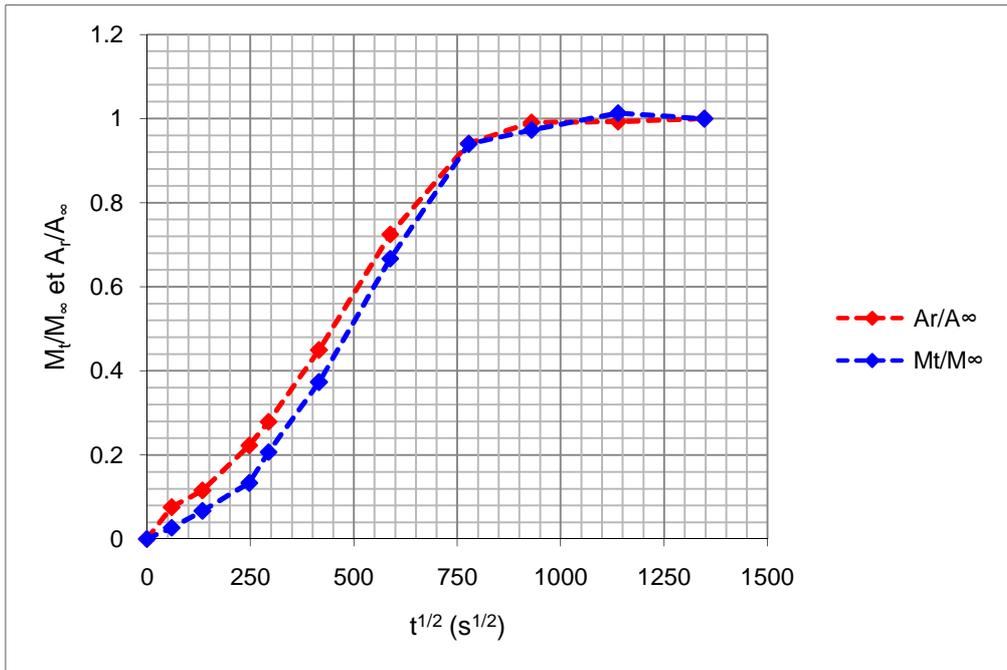


Figure 43 : Comparaison des courbes de sorption obtenues par gravimétrie et par FTIR pour la solution d'acétate d'amyle à 5000 ppm dans le polypropylène à $T = 40^\circ\text{C}$.

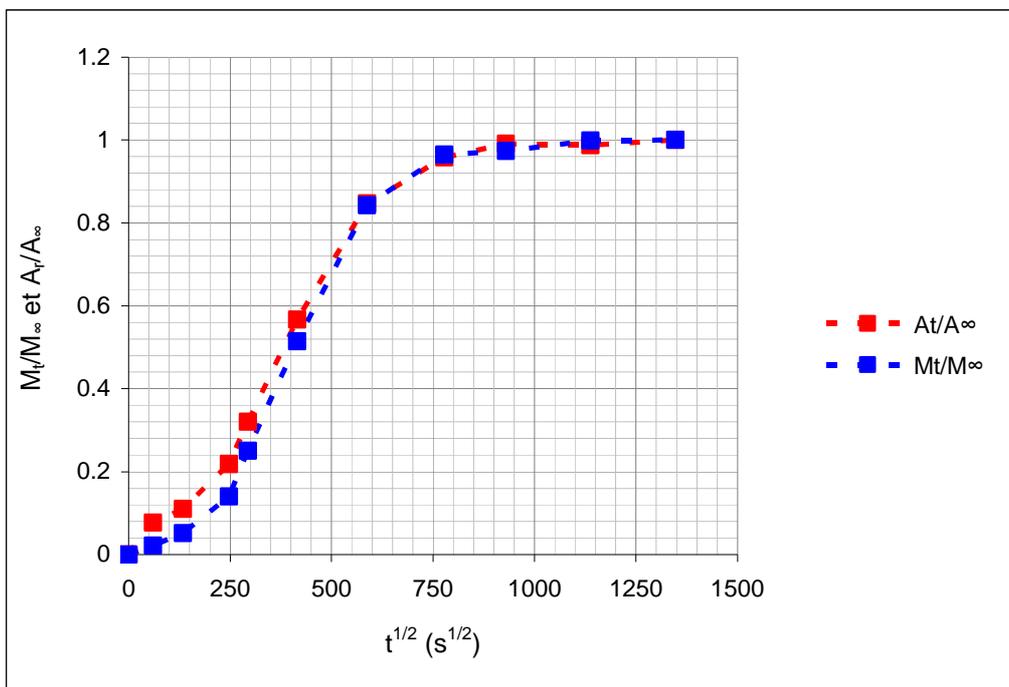


Figure 44 : Comparaison des courbes de sorption obtenues par gravimétrie et par FTIR pour la solution d'acétate d'amyle à 50000 ppm dans le polypropylène à $T = 40^\circ\text{C}$.

Les comparaisons des courbes de sorption présentées précédemment, montrent qu'il y a une très bonne concordance entre les résultats obtenus par les deux méthodes expérimentales.

II.4. Calcul de coefficient de diffusion de l'acétate d'amyle dans le polypropylène

Nous allons calculer dans cette partie, à partir des résultats expérimentaux, le coefficient de diffusion D de la molécule d'acétate d'amyle pénétrant dans le polypropylène.

Le coefficient de diffusion D est calculé à l'aide des données obtenues par la méthode gravimétrique et la spectrométrie FTIR en supposant une diffusion de type Fickien pour les temps courts de diffusion $M_t/M_{\infty} \leq 0,55$ pour la gravimétrie et $A_r/A_{\infty} \leq 0,55$ pour la FTIR.

En traçant $M_t/M_{\infty} = f(t^{1/2})$ et $A_r/A_{\infty} = f(t^{1/2})$, la pente α de cette courbe donne accès au coefficient de diffusion selon l'équation (16) du chapitre I.

Dans le Tableau 5, nous présentons les valeurs du coefficient de diffusion D calculées expérimentalement à partir des données gravimétriques et spectroscopiques. Dans la Figure 45, nous avons tracé l'évolution de ce coefficient en fonction de la concentration de l'ester dans la solution de contact.

Concentration (ppm)	T = 23 °C		T = 40 °C	
	D (gravimétrie) (cm ² /s) x 10 ⁻¹⁰	D (FTIR) (cm ² /s) x 10 ⁻¹⁰	D (gravimétrie) (cm ² /s) x 10 ⁻¹⁰	D (FTIR) (cm ² /s) x 10 ⁻¹⁰
5000	5,17 ± 0,60	7,91 ± 1,10	12,10 ± 0,80	16,10 ± 3,07
10000	5,17 ± 0,66	8,81 ± 1,50	14,97 ± 1,03	18,10 ± 2,13
20000	5,83 ± 0,93	8,60 ± 0,40	13,93 ± 0,52	18,10 ± 2,13
50000	5,17 ± 0,60	10,30 ± 1,20	14,97 ± 1,03	18,30 ± 2,33

Tableau 5. Valeurs des coefficients de diffusion pour la gravimétrie et la spectrométrie FTIR

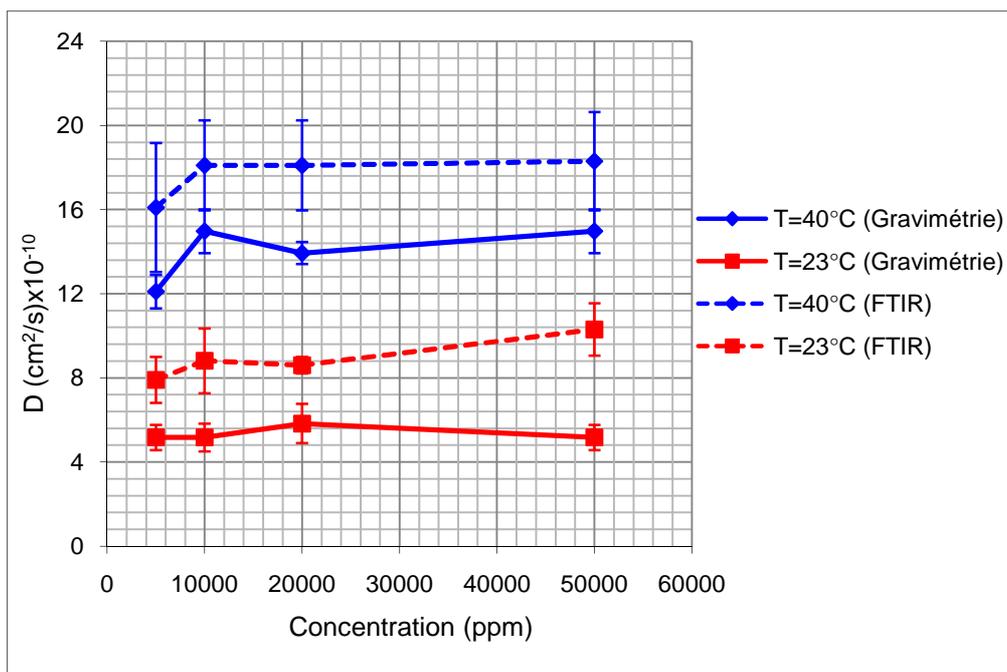


Figure 45 : Comparaison des coefficients de diffusion D de l'acétate d'amyle dans le polypropylène obtenus à partir des méthodes gravimétrique et FTIR aux températures de 23°C et 40°C.

La Figure 45 montre une comparaison entre les coefficients de diffusion obtenus à partir de la masse par la technique gravimétrique et à partir de l'aire d'absorbance par la technique de spectrométrie à transformée de Fourier aux températures de contact de 23°C et 40°C. Nous constatons sur cette figure que les coefficients de diffusion calculés à partir des résultats de la FTIR sont légèrement supérieurs à ceux calculés par la technique gravimétrique. Nous notons cependant que ces écarts ne sont pas très importants vue l'étendue des barres d'erreurs. De la même manière, nous pouvons dire que le coefficient de diffusion est quasi-constant sur la plage de concentration d'acétate d'amyle étudiée. Nous pouvons expliquer cette stabilité du coefficient de diffusion en fonction de la concentration par une saturation des sites actifs au sein de la matrice polymérique quand la phase stationnaire ou la phase d'équilibre est atteinte. On peut considérer donc par la suite que le coefficient de diffusion ne dépend pas de la concentration de l'acétate d'amyle dans la solution de contact. Nous remarquons également que le coefficient de diffusion augmente fortement avec la température de contact car sa valeur passe du simple au double. Ceci est cohérent avec les résultats issus de la bibliographie que nous avons développée dans le

chapitre I. En effet, le phénomène de diffusion d'une molécule dans un polymère suit un processus d'activation de type Arrhénius.

II.5. Calcul de coefficient de partage

On appelle coefficient de partage, généralement noté K_p , le rapport de la concentration d'un soluté entre deux phases.

Nous avons défini le coefficient de partage à l'équilibre par le rapport de la concentration d'acétate d'amyle dans le polypropylène sur la concentration d'acétate d'amyle resté en solution.

$$K_p = \frac{\frac{\text{Masse de l'acétate d'amyle absorbée en mg}}{\text{Masse initiale de l'éprouvette en mg}}}{\frac{\text{Masse d'acétate d'amyle restant dans la solution en mg}}{\text{Masse initiale de la solution en mg}}} \quad (46)$$

Partant de solutions aqueuses d'acétate d'amyle de concentrations initiales variant de 5000 à 50000 ppm, la technique gravimétrique permet d'accéder directement au coefficient de partage tel qu'il est défini par l'équation ci-dessus.

Les résultats obtenus pour K_p sont donnés en Annexe 3 et son évolution en fonction de la concentration pour les deux températures étudiées est représentée sur la Figure 46.

On observe une variation importante du coefficient de partage surtout à faible concentration : plus la solution aqueuse est diluée plus le partage est en faveur du polypropylène. Cet effet est d'autant plus marqué quand la température augmente.

Lorsque la concentration en solution croît, le coefficient de partage devient faible, ce qui semble indiquer une saturation du polymère. Cette diminution de K_p lorsque la concentration croît a déjà été rapportée dans d'autres études pour des solutions simulatrices d'esters en contact avec le polypropylène [60].

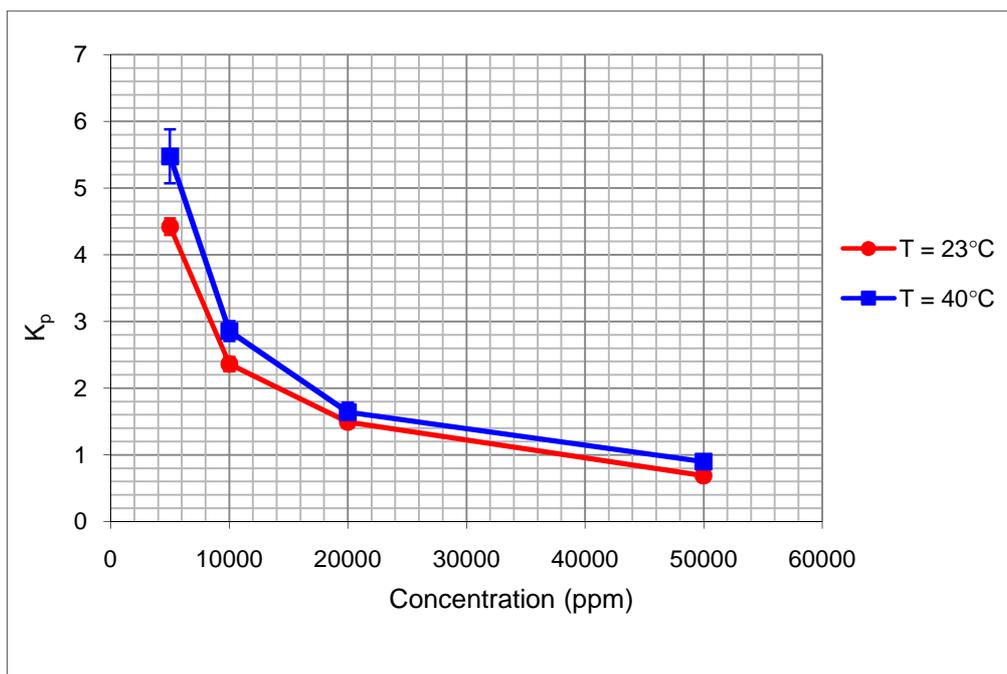


Figure 46 : Evolution du coefficient de partage en fonction de la concentration de l'acétate d'amyloxy aux températures 23°C et 40°C.

II.6. Caractérisation thermique du polypropylène par la calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Afin de déterminer les températures de fusion et de cristallisation ainsi que le taux de cristallinité du polypropylène avant et après mise en contact avec l'acétate d'amyloxy, une caractérisation thermique du polymère a été réalisée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

Les plages d'expérimentation en température vont de - 50 à 250°C, avec une vitesse de montée en température de 10°C/min. Les échantillons de polypropylène vierge et vieillis (21 jours) ayant une masse de 10 mg environ, contenus dans des creusets en aluminium, sont analysés.

Un thermogramme typique est présenté dans la Figure 47 pour le polypropylène vierge utilisé dans cette étude. A partir de ce thermogramme, nous pouvons déterminer les températures de fusion T_f (pic endothermique) et de cristallisation T_c (pic exothermique), ainsi que les enthalpies de fusion (ΔH_f) et de cristallisation (ΔH_c) du matériau.

La connaissance de l'enthalpie de fusion ΔH_f permet d'obtenir le taux de cristallinité X_c (en %) du matériau à l'aide de l'équation suivante [147], [148] :

$$X_c (\%) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_0} \times 100 \quad (47)$$

Où ΔH_0 est l'enthalpie de fusion du polymère homologue 100% cristallin ($\Delta H_0 = 209 \text{ J/g}$) [149].

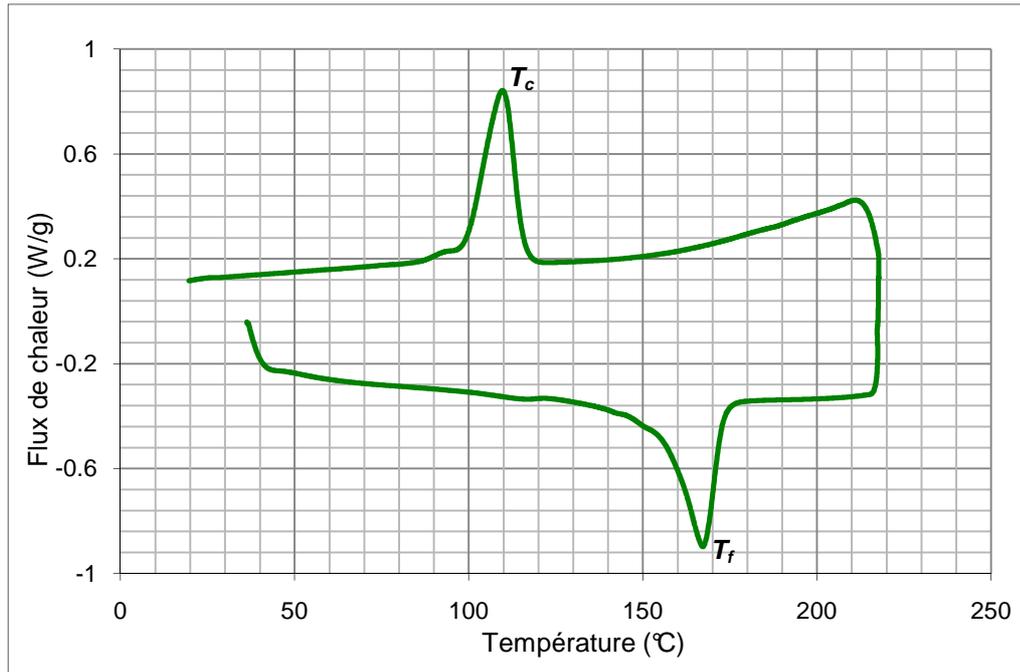


Figure 47 : Thermogramme DSC du polypropylène vierge.

Le thermogramme DSC montre que le pic de fusion est étroit et ne présente pas de double pic. Les cristallites fusionnent à la même température de fusion T_f . Les lamelles cristallines ont donc une taille très proche les unes des autres.

Une légère augmentation du point de fusion a été observée sur les échantillons de polypropylène vieilli, en contact avec des solutions aqueuses d'acétate d'amyle à des températures de 23°C et 40°C (Figure 48). Cette augmentation peut être expliquée d'une part, par l'augmentation de la concentration de l'ester dans le polymère, et d'autre part, par l'effet de plastification qui induit une migration des additifs à partir de polymère vers la solution.

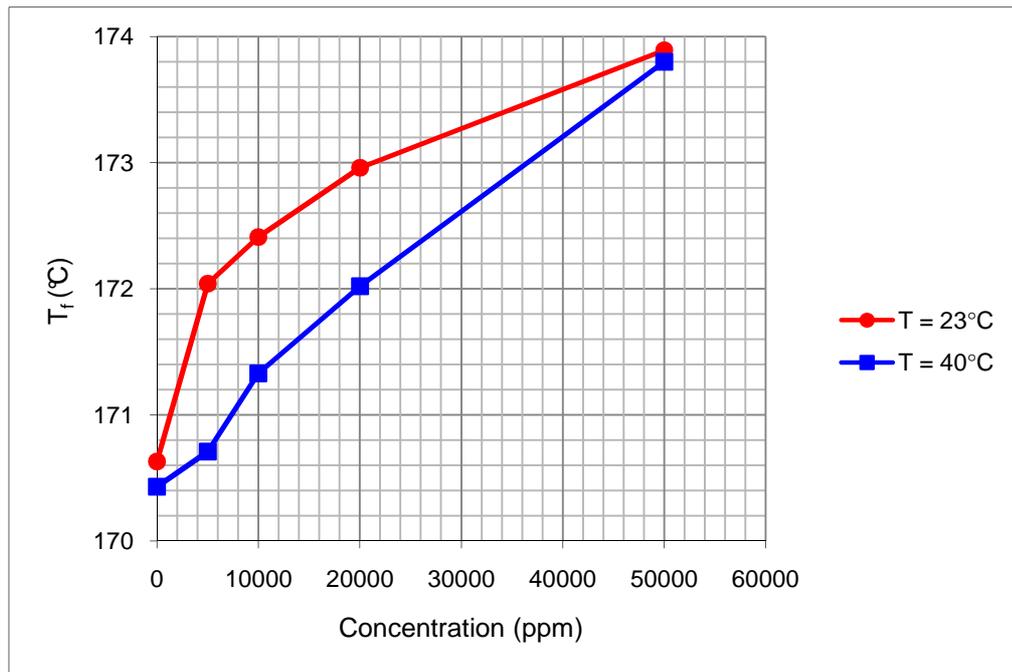


Figure 48 : Evolution de la température de fusion du polypropylène en fonction de la concentration de l'acétate d'amyle aux températures de 23°C et de 40°C.

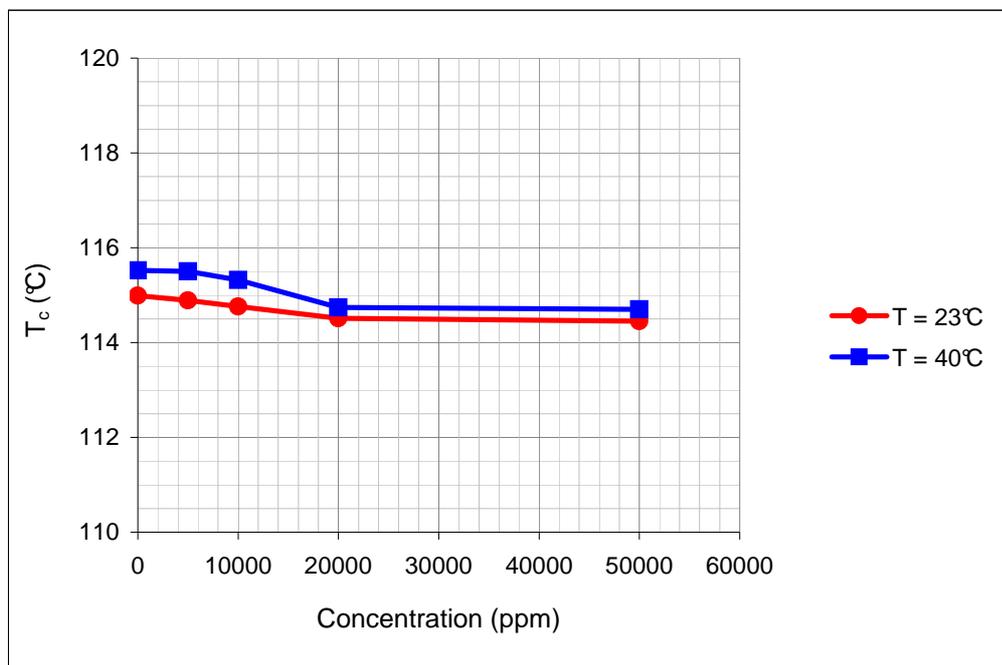


Figure 49 : Evolution de la température de cristallisation du polypropylène en fonction de la concentration de l'acétate d'amyle aux températures de 23°C et de 40°C.

Nous observons sur la Figure 49 une baisse non significative de la température de cristallisation du polymère vieilli, en fonction de la concentration de l'acétate d'amyle.

Sur la Figure 50, nous constatons que le taux de cristallinité diminue en fonction de la concentration de l'acétate d'amyle dans la solution. Une fois que l'acétate d'amyle est sorbée dans le polymère, il joue un rôle de plastifiant qui va réduire les interactions intermoléculaires [150] en diminuant les barrières physiques du polymère [151].

La diminution du taux de cristallisation du polymère vieilli à 40°C est plus importante qu'à 23°C. Cet effet de la température de vieillissement est dû à la quantité d'acétate d'amyle sorbée dans le polypropylène qui est plus importante quand la température augmente.

Notons par ailleurs que la température d'ébullition de l'acétate d'amyle est de 149°C. En chauffant le polymère, les molécules d'ester s'évaporent avant que le point de fusion du polymère ne soit atteint vers la température de 170°C.

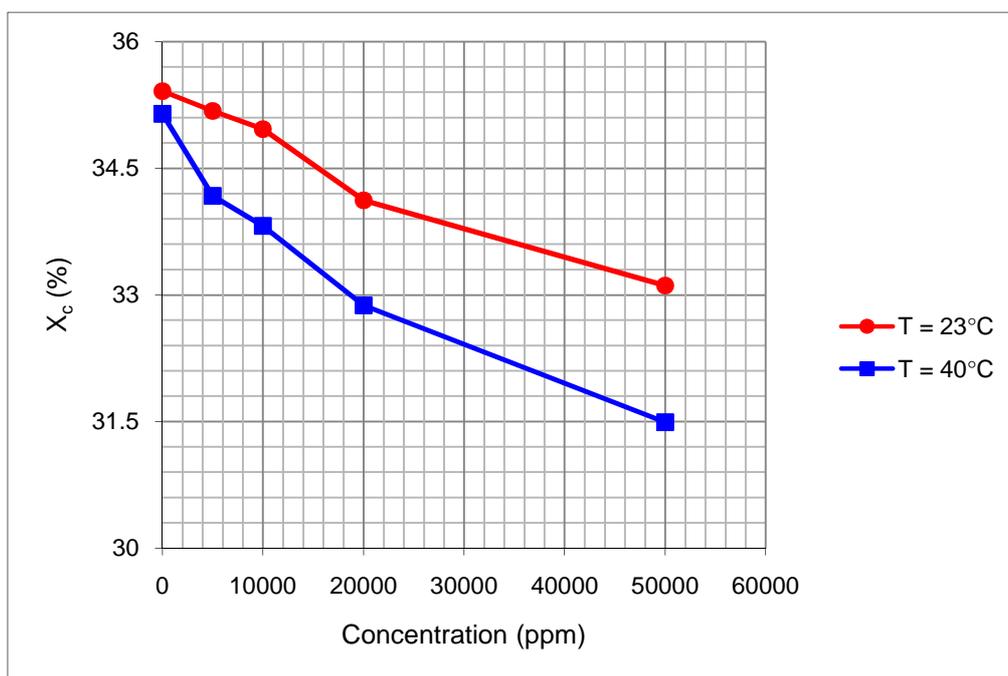


Figure 50 : Evolution du taux de cristallinité du polypropylène en fonction de la concentration de l'acétate d'amyle aux températures de 23°C et de 40°C.

II.7. Caractérisation morphologique du polypropylène

Pour étudier l'effet du contact de l'acétate d'amyle avec le polypropylène durant le vieillissement aux températures de 23°C et de 40°C, nous avons analysé la morphologie du polypropylène en utilisant un microscope électronique à balayage (MEB) environnemental.

Les figures Figure 51 et Figure 52 présentent des images MEB observées sur la surface de polypropylène avec différents traitements avec un agrandissement de 5000. Ces images ne sont pas concluantes et ne donnent pas d'informations suffisamment claires sur l'influence de la sorption de l'acétate d'amyle dans le polypropylène.

Nous remarquons également que la surface du polypropylène est initialement très rugueuse et contient beaucoup de défauts, ce qui rend les observations au MEB difficilement exploitables. Cependant, nous pouvons remarquer la présence de micro-craquelures très visibles pour le vieillissement avec 50000 ppm d'acétate d'amyle à 40°C (voir Figure 52) dues probablement au « stress cracking ».

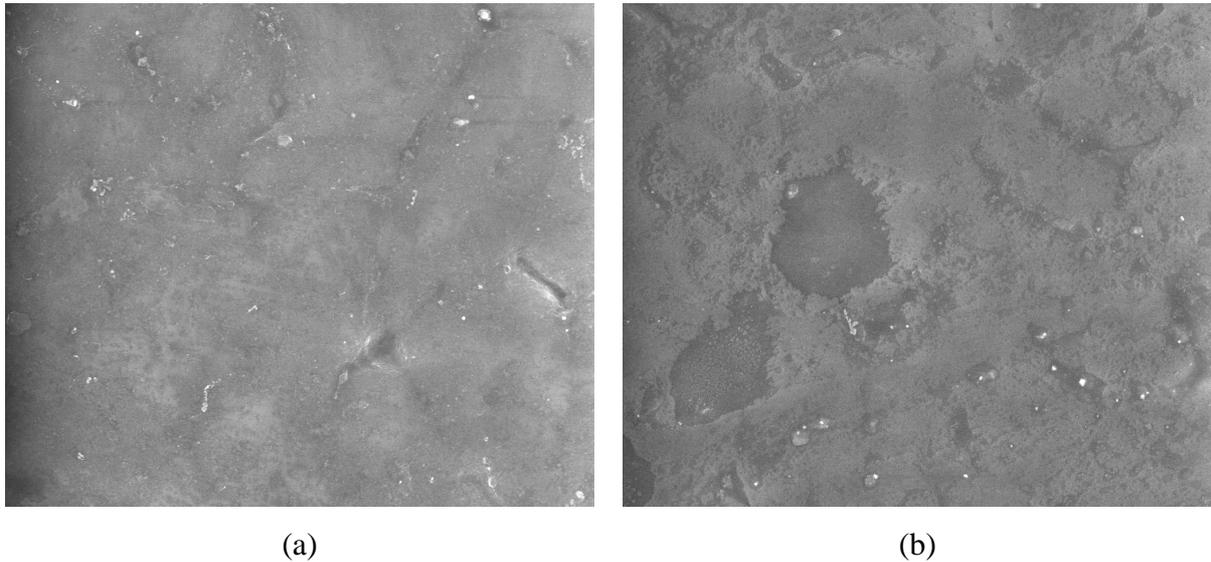


Figure 51 : Morphologie de la surface du polypropylène :

(a) vierge et (b) après contact avec 50000 ppm d'acétate d'amyle à $T = 23^{\circ}\text{C}$.

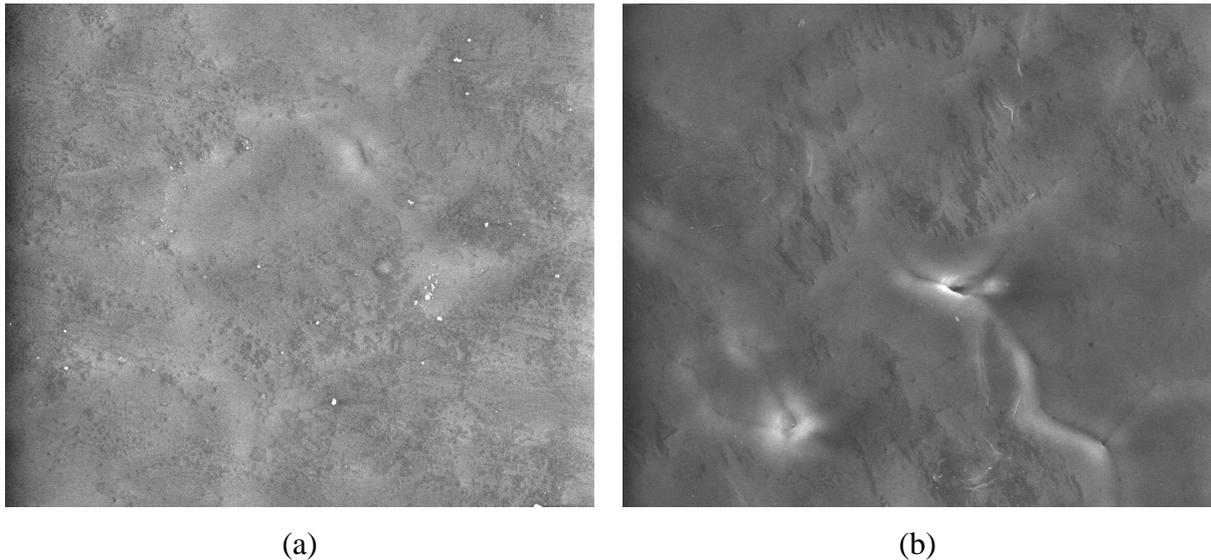


Figure 52 : Morphologie de la surface du polypropylène :

(a) vierge et (b) après contact avec 50000 ppm d'acétate d'amyle à $T = 40^{\circ}\text{C}$.

Nous avons aussi utilisé la technique de la microscopie à force atomique (AFM) pour tenter d'étudier la morphologie de la surface et la rugosité du polypropylène sans et avec le contact de ce dernier avec l'acétate d'amyle à différentes concentrations pour les températures de vieillissement de 23°C et de 40°C . Les résultats obtenus ne donnent aucune information supplémentaire sur l'influence de la sorption de l'acétate d'amyle sur la surface du polypropylène. Visiblement, cette technique est trop locale pour étudier ce type d'échantillons présentant une forte rugosité globale. Quelques images AFM sont présentées dans l'Annexe 4.

III. Modélisation numérique du transfert de masse entre l'emballage thermoplastique et son produit

La modélisation numérique du transfert de masse entre les emballages thermoplastiques et les produits emballés a fait l'objet de plusieurs travaux. Les auteurs ont donné beaucoup d'importance à la modélisation du transfert de masse entre l'emballage thermoplastique et le produit emballé pour préserver la qualité du système emballage/produit et pour construire des modèles numériques qui peuvent prédire ces phénomènes [152].

Cependant, les études sur la modélisation de la sorption restent, jusqu'à maintenant et sauf erreur de notre part, très dispersées et parfois limitées [153]-[155].

Dans cette partie, nous allons proposer un modèle de sorption de l'acétate d'amyle dans le polypropylène qui permettra de comprendre ce phénomène et d'extrapoler les résultats inaccessibles ou très délicates à obtenir expérimentalement. L'identification des modèles est réalisée à l'aide du logiciel d'identification SiDoLo.

III.1. Prédiction de la sorption

III .1.1. Description du logiciel d'identification SiDoLo

III .1.1.1. Introduction

Le logiciel SiDoLo est une boîte à outils pour l'identification des modèles de comportement de systèmes physiques. C'est un outil de simulation, qui permet, pour certaines classes de systèmes, de programmer très simplement les équations de son modèle et d'obtenir les réponses de celui-ci à des sollicitations diverses. C'est surtout un outil d'identification, qui permet, lorsque l'on souhaite confronter un modèle à des résultats expérimentaux, d'avoir une estimation de tous les paramètres du modèle "suffisamment" sensibilisés par l'analyse expérimentale.

Les données communes à tous les problèmes d'identification sont une série d'observations expérimentales et un modèle de comportement. A partir de ces deux informations, la résolution du problème d'identification consiste à minimiser une fonctionnelle qui mesure, pour un jeu de paramètres donnés, l'écart entre les prévisions du modèle et la réalité physique représentée par les observations expérimentales. L'évaluation des paramètres du modèle à identifier se ramène ainsi à la résolution d'un problème d'optimisation non linéaire.

Le logiciel SiDoLo utilise pour cette résolution des algorithmes classiques de minimisation. L'utilisation de ce programme dépend du type de formulation utilisé pour expliciter les relations de comportement du modèle. Les deux types de formulations implantés dans SiDoLo sont :

- le **modèle explicite** pour lequel l'évaluation des variables observables se fait à l'aide de relations explicites,
- le **modèle différentiel** pour lequel l'évaluation des variables observables nécessite la résolution d'un système d'équations différentielles du premier ordre.

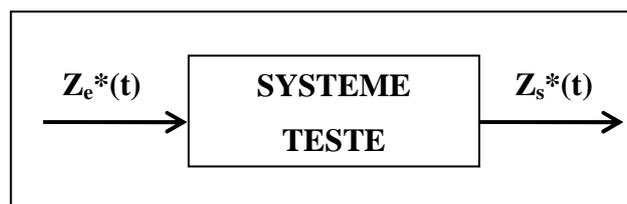
Pour les modèles nécessitant la résolution d'autres types d'équations, il est possible d'utiliser le module d'identification du logiciel. On introduit alors le concept de modèle extérieur pour lequel la simulation fait appel à un programme qui n'utilise pas les modules de simulation de SiDoLo. La simulation est effectuée par un logiciel extérieur, de façon indépendante.

Le logiciel SiDoLo a été créé au Laboratoire de Mécanique et Technologie de l'Ecole Normale Supérieure de l'Enseignement Technique (actuellement ENS Cachan), en 1980, dans le cadre d'une thèse de doctorat de troisième cycle de M. Philippe PILVIN. Son développement s'est poursuivi de 1989 à 1996 au Centre des Matériaux de l'École des Mines de Paris, puis au Laboratoire de Mécanique des Sols, Structures et Matériaux de l'École Centrale de Paris de 1997 à 2001. Il est actuellement développé au Laboratoire Génie Mécanique et Matériaux de l'Université de Bretagne-Sud.

III .1.1.2. Fonctionnement du logiciel

L'élaboration d'un modèle mathématique pour décrire à des fins prévisionnelles, le comportement d'un système physique est un problème fréquent en recherche scientifique. Dès que les systèmes étudiés sont complexes, la démarche généralement adoptée pour développer ou valider une modélisation comporte les aspects suivants :

- Une analyse expérimentale qui permet, en sollicitant le système de multiples façons, la collecte d'une série d'observations expérimentales de type :



(Z_e^* : variables d'entrée, Z_s^* : variables de sortie)

- L'élaboration d'un modèle analytique composé d'un ensemble d'équations reliant entre elles les différentes variables du système. Ces relations peuvent prendre des formes diverses (explicites, différentielles) et sont généralement paramétrées par un certain nombre de coefficients intrinsèques du système étudié (caractéristiques physiques, conditions initiales ou aux limites).

La validation du modèle ainsi conçu, nécessite la détermination de ces coefficients (identification des paramètres du modèle) en recherchant le jeu de valeurs qui accordent au mieux les résultats expérimentaux et les prévisions du modèle.

L'analyse expérimentale, indispensable à l'identification des paramètres (comparaison modèle-expérience), ne permet, malheureusement, que de caractériser (par des mesures) certaines variables du système étudié. Le processus d'identification n'opère donc que sur les variables observables (mesurables) et l'on convient de distinguer celles-ci des autres variables des modèles. Les notations utilisées par la suite sont les suivantes :

Z : variables observables (mesurables)

Y : variables à intégrer

Z*(t) : observations (mesures) à l'instant t des variables **Z**

A : paramètres du modèle.

Les données communes à ces problèmes d'identification sont donc des suites d'observations expérimentales et un modèle de comportement. A partir de ces deux informations, la résolution du problème d'identification consiste à minimiser une fonctionnelle qui mesure, pour un jeu de paramètres donnés, l'écart entre les prévisions du modèle et la réalité physique représentée par les suites d'observations expérimentales. Cette fonctionnelle $\mathcal{L}(\mathbf{A})$ peut s'écrire formellement :

$$\mathcal{L}(\mathbf{A}) = \sum_{n=1}^N \mathcal{L}_n(\mathbf{A}) \quad (48)$$

Avec :

$$\mathcal{L}_n(\mathbf{A}) = \frac{1}{(t_1 - t_0)} \int_{t_0}^{t_1} {}^T (\mathbf{Z}_s(\mathbf{A}) - \mathbf{Z}_s^*) \mathcal{D}_n (\mathbf{Z}_s(\mathbf{A}) - \mathbf{Z}_s^*) dt \quad (49)$$

Où N est le nombre d'essais de la base expérimentale, $[t_0, t_1]$ est l'intervalle de temps de l'essai repéré par l'indice n, $\mathbf{Z}_s(\mathbf{A}) - \mathbf{Z}_s^*$ est l'écart entre les variables observées et simulées et \mathcal{D}_n représente la matrice de pondération pour l'essai n.

L'évaluation de l'écart entre la simulation du modèle et la base expérimentale ne prend en compte que les variables observables non contrôlées dans le protocole expérimental

\mathbf{Z}_s^* . En pratique, le calcul de cette intégrale est approché par une somme finie où l'écart entre le modèle et l'observation n'est évalué qu'aux M_n instants d'observation t_i :

$$\mathcal{L}_n(\mathbf{A}) = \frac{1}{M_n} \sum_{i=1}^{M_n} {}^T (\mathbf{Z}_s(\mathbf{A}, t_i) - \mathbf{Z}_s^*(t_i)) \mathcal{D}_n (\mathbf{Z}_s(\mathbf{A}, t_i) - \mathbf{Z}_s^*(t_i)) \quad (50)$$

La matrice de pondération est diagonale et ses coefficients sont choisis en tenant compte du caractère incertain de la mesure des variables observées. Le coefficient associé à chaque variable est égal au carré de l'inverse de l'erreur de mesure (ou de son estimation). Ce choix permet aussi de donner plus de poids aux variables mesurées avec une bonne précision.

L'évaluation des paramètres du modèle à identifier se ramène ainsi à la résolution d'un problème d'optimisation non linéaire. Il est possible d'introduire des contraintes d'optimisation en résolvant un problème pénalisé. La minimisation porte dans ce cas sur la fonctionnelle $\mathcal{L}^P(\mathbf{A})$ définie par :

$$\mathcal{L}^P(\mathbf{A}) = \sum_{n=1}^N \mathcal{L}_n(\mathbf{A}) + \sum_{m=1}^M \left\{ \alpha_m \text{Max} [0, g_m(\mathbf{A})] \right\}^2 \quad (51)$$

où les contraintes sont définies par les M inégalités ($g_m(\mathbf{A}) \leq 0$). Les coefficients de pénalité α_m permettent de faire évoluer au cours du processus d'optimisation l'importance de ces contraintes.

III.2. Description du modèle de sorption utilisé

Le développement d'un modèle consiste à résoudre des équations régissant la diffusion en intégrant des équations différentielles et des fonctions qui relient les quantités de composés qui ont migré aux différents paramètres pris en compte. Les dépendances possibles des différents paramètres vis-à-vis des variables (espace et temps) compliquent rapidement ces calculs, qui doivent par conséquent, s'appuyer sur diverses hypothèses simplificatrices.

Le modèle développé ici permet de prédire la sorption d'un liquide dans un polymère. Il s'applique dans le cas d'une plaque de polymère d'épaisseur donnée et de dimensions finies telles que l'on puisse négliger tout effet de bord (l'ensemble des phénomènes de diffusion ayant lieu dans le sens de l'épaisseur du matériau), en prenant en compte des résultats

expérimentaux. Cette éprouvette est considérée comme totalement immergée dans le liquide : le contact se fait donc sur les deux faces, de part et d'autre de l'épaisseur.

Les résultats expérimentaux de la sorption obtenus par la technique gravimétrique et la FTIR ont montré que la cinétique de sorption est de forme sigmoïdale.

Le cas de la sorption d'une molécule dans un polymère avec une limitation cinétique lors de son transfert à la surface peut être traduit mathématiquement grâce à l'équation suivante [156] :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2R^2}{\beta_n^2(\beta_n^2 + R^2 + R)} \exp\left(-\frac{\beta_n^2 Dt}{L^2}\right) \quad (52)$$

Où β_n sont les racines positives de l'équation $\beta \tan(\beta) = R$ avec $R = \frac{LH}{D}$, L étant l'épaisseur de l'échantillon de polymère en cm, H le coefficient de limitation à l'interface en cm/s et D le coefficient de diffusion en cm^2/s .

Le coefficient de diffusion D et le coefficient de limitation cinétique H sont les deux paramètres inconnus que nous allons tenter d'identifier à l'aide du logiciel SiDoLo.

III.3. Identification des paramètres du modèle de sorption

Pour identifier les paramètres D et H du modèle défini par l'équation (52) pour les différentes concentrations d'acétate d'amyle aux températures de contact de 23°C et de 40°C, nous avons utilisé les résultats expérimentaux de sorption obtenus par gravimétrie et par FTIR comme base expérimentale. Nous avons utilisé le modèle explicite du logiciel SiDoLo pour définir le modèle de sorption de l'équation (52).

L'initialisation des paramètres a consisté à prendre la valeur du coefficient de diffusion expérimental calculé par la loi de Fick en le considérant non dépendant de la concentration, et une valeur quelconque pour le paramètre H. Le logiciel s'est chargé ensuite de minimiser l'écart entre les résultats expérimentaux et le modèle mathématique pour nous fournir le jeu de paramètre optimal (D, H).

Sur les figures Figure 53 à Figure 60, nous avons tracé les courbes de sorption obtenues par le modèle pour les paramètres optimaux D et H avec les résultats expérimentaux

de sorption, et ceci pour toutes les concentrations étudiées et aux températures de 23°C et de 40°C.

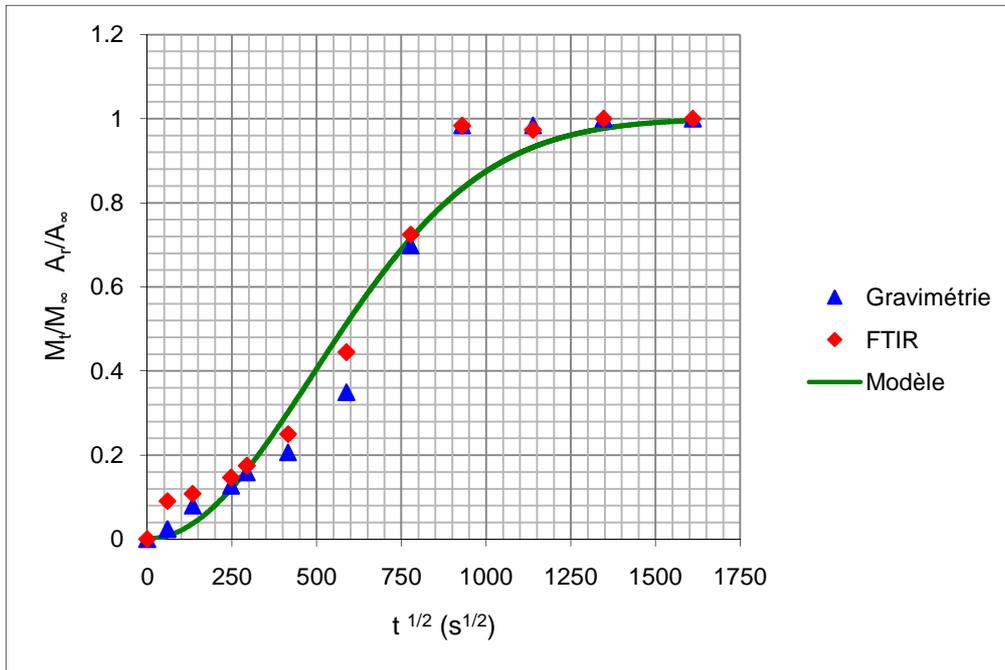


Figure 53 : Comparaison des courbes de sorption expérimentales et modélisée pour la solution d'acétate d'amyle de 5000 ppm à T = 23°C.

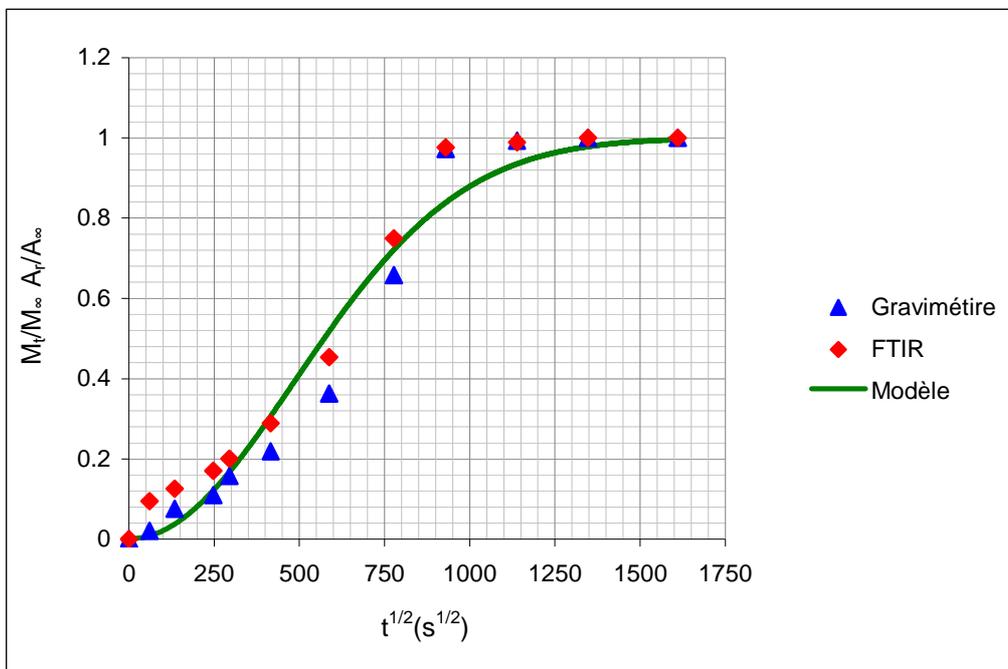


Figure 54 : Comparaison des courbes de sorption expérimentales et modélisée pour la solution d'acétate d'amyle de 10000 ppm à T = 23°C.

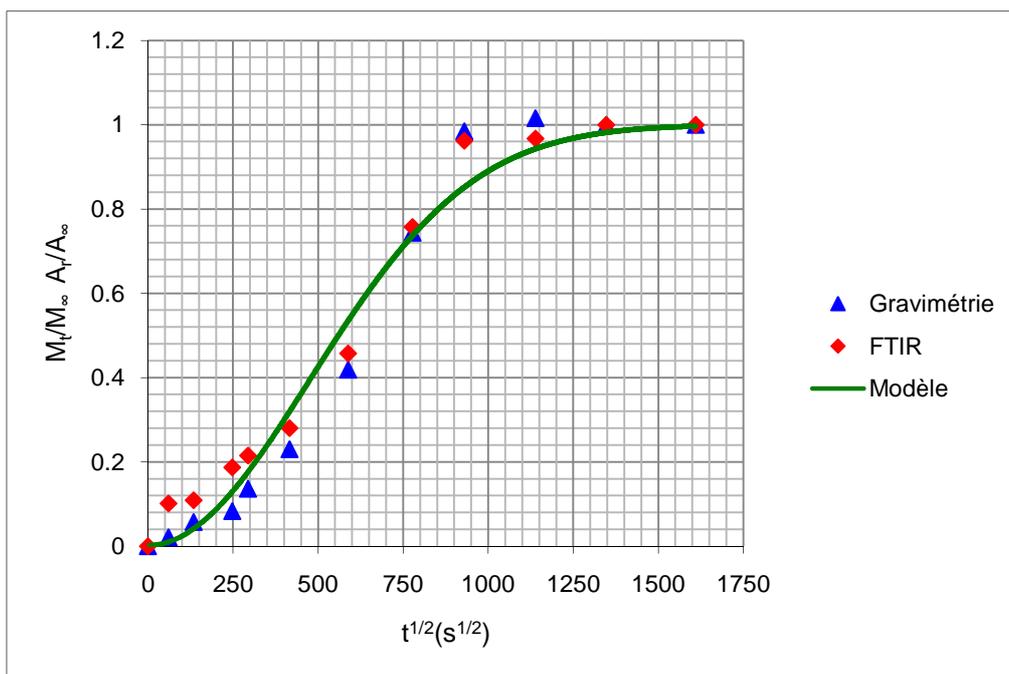


Figure 55 : Comparaison des courbes de sorption expérimentales et modélisée pour la solution d'acétate d'amylose de 20000 ppm à $T = 23^\circ\text{C}$.

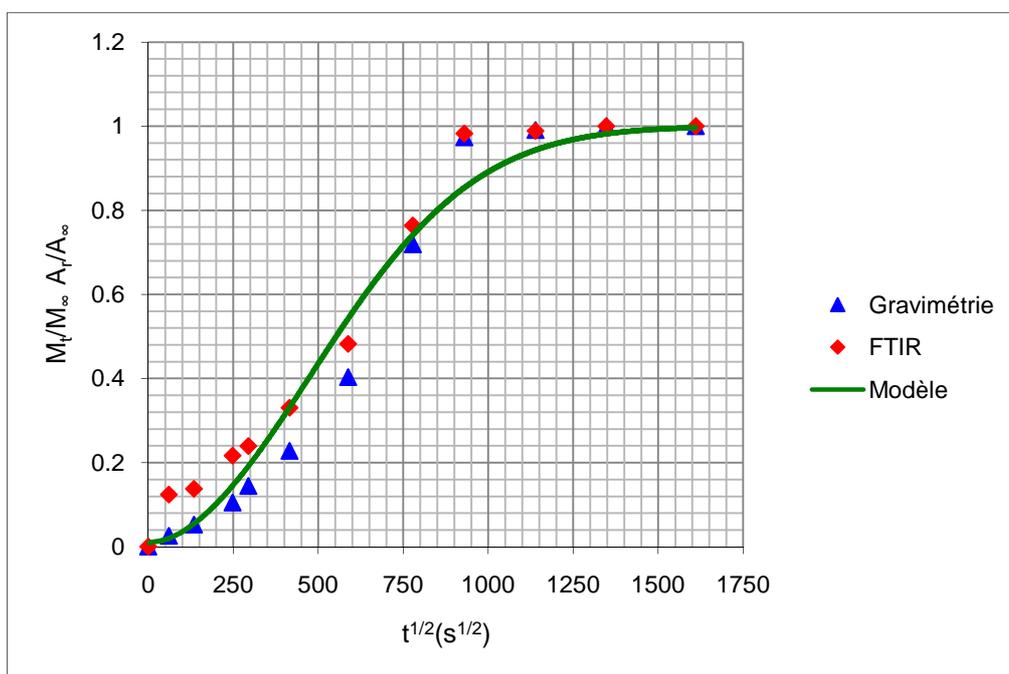


Figure 56 : Comparaison des courbes de sorption expérimentales et modélisée pour la solution d'acétate d'amylose de 50000 ppm à $T = 23^\circ\text{C}$.

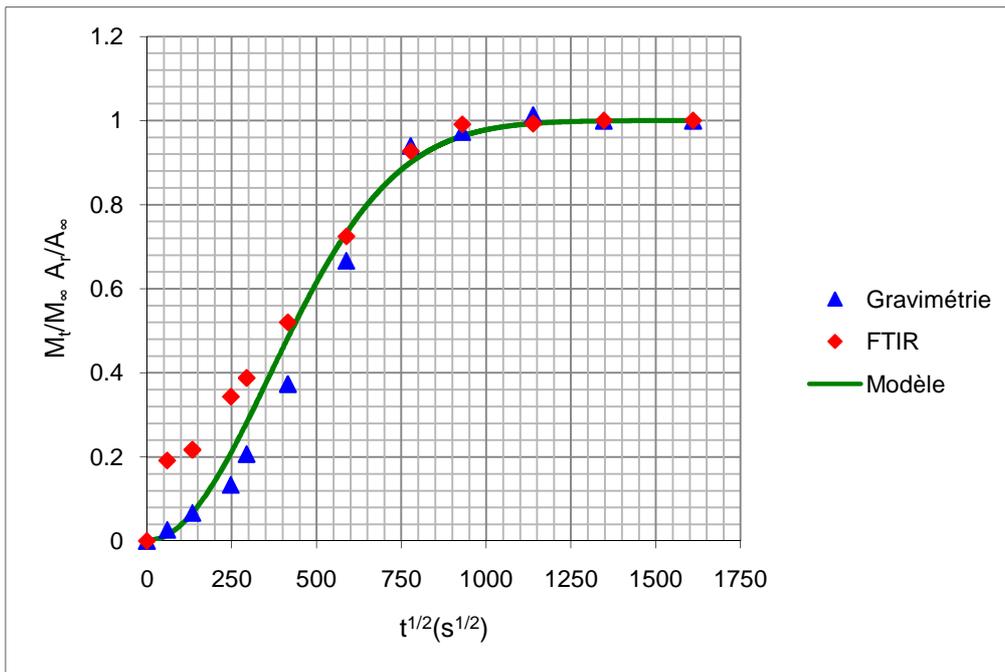


Figure 57 : Comparaison des courbes de sorption expérimentales et modélisée pour la solution d'acétate d'amyle de 5000 ppm à T = 40°C.

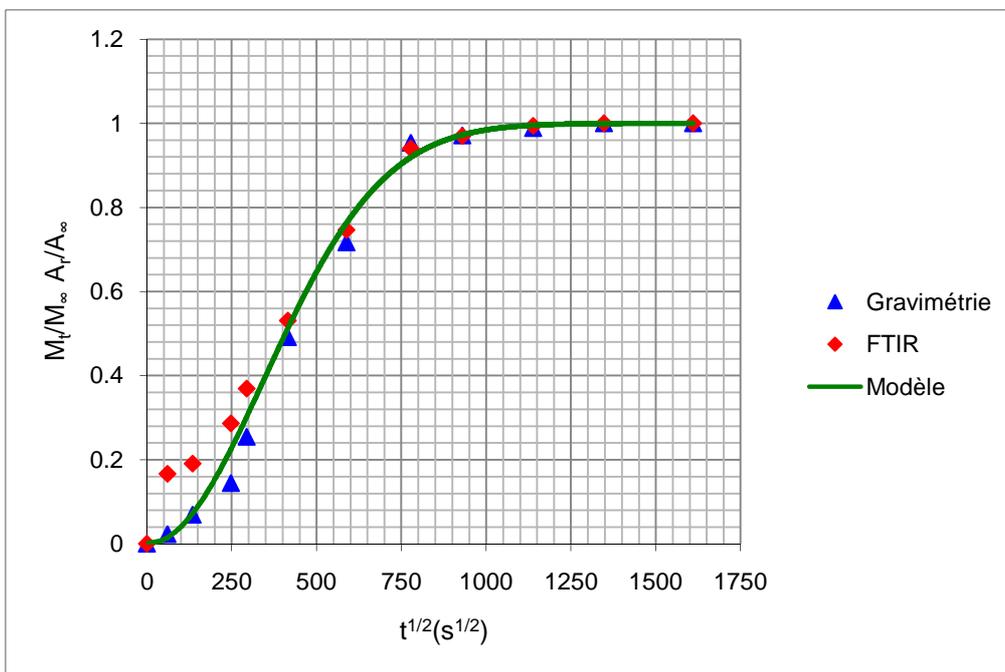


Figure 58 : Comparaison des courbes de sorption expérimentales et modélisée pour la solution d'acétate d'amyle de 10000 ppm à T = 40°C.

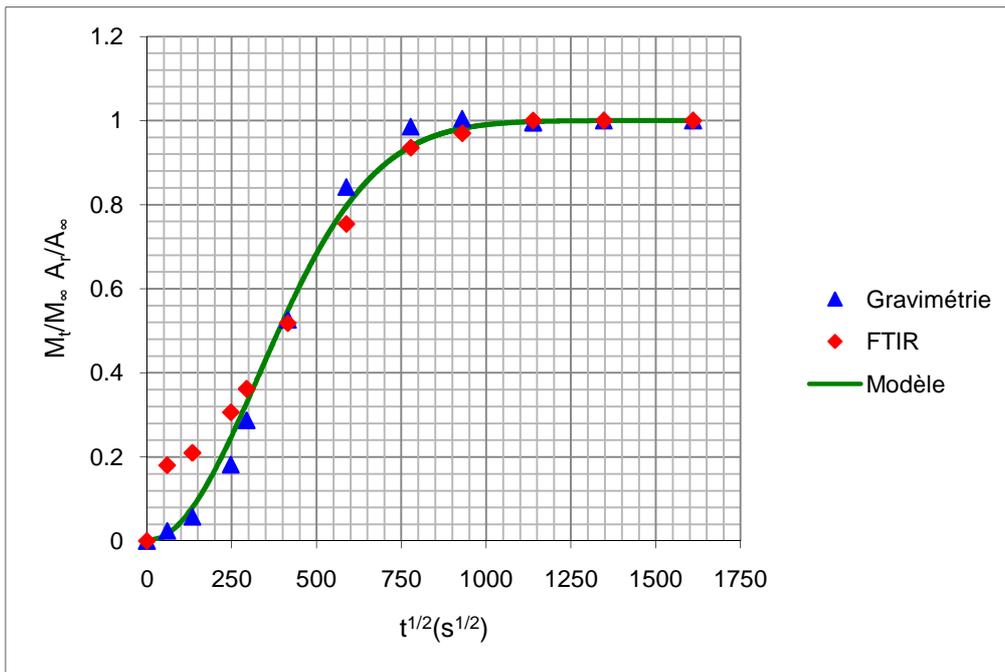


Figure 59 : Comparaison des courbes de sorption expérimentales et modélisée pour la solution d'acétate d'amyle de 20000 ppm à $T = 40^\circ\text{C}$.

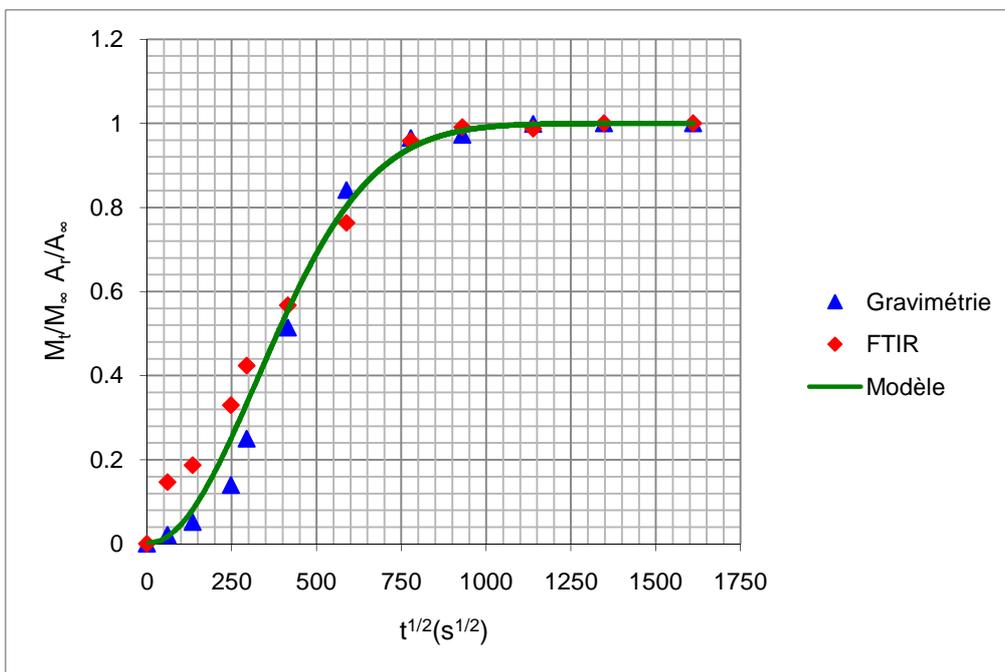


Figure 60 : Comparaison des courbes de sorption expérimentales et modélisée pour la solution d'acétate d'amyle de 50000 ppm $T = 40^\circ\text{C}$.

Les figures précédentes montrent que l'équation sigmoïdale est valable pour ce type de sorption et que les résultats obtenus par la modélisation sont représentatifs des résultats expérimentaux obtenus par gravimétrie et par FTIR. A l'aide de ce type de modèle, on pourra évaluer le transfert de masse entre l'emballage et son produit pour des temps de contact très longs (durée de conservation et de stockage des produits), ce qui permet aux industriels d'éviter les essais à l'échelle réelle.

Dans le Tableau 6, nous avons donné les valeurs des paramètres H et D identifiés à l'aide du logiciel SiDoLo en fonction de la concentration de l'acétate d'amyle et de la température de contact.

Concentration (ppm)	T = 23 °C		T = 40°C	
	H (modèle) (cm/s) x 10 ⁻⁷	D (modèle) (cm ² /s) x 10 ⁻⁷	H (modèle) (cm/s) x 10 ⁻⁷	D (modèle) (cm ² /s) x 10 ⁻⁷
5000	1,94	1,5	3,49	6,73
10000	1,98	1,5	3,81	6,73
20000	2,08	1,5	4,22	6,73
50000	2,13	1,5	4,33	6,73

Tableau 6. Valeurs des paramètres H et D identifiés à l'aide de SiDoLo.

Les figures Figure 61 et Figure 62 nous avons tracé l'évolution des coefficients D et H en fonction de la concentration d'acétate d'amyle aux températures de 23°C et 40°C. Elles montrent que le coefficient de limitation à l'interface H augmente en fonction de la concentration du milieu. Ceci confirme que pour une concentration forte, les molécules de l'ester se bloquent à la surface et ne peuvent pas toutes entrer en même temps. Ces figures montrent aussi que les valeurs obtenues pour D restent constantes et ne dépendent pas de la concentration. Par contre, ces valeurs augmentent en fonction de la température du vieillissement.

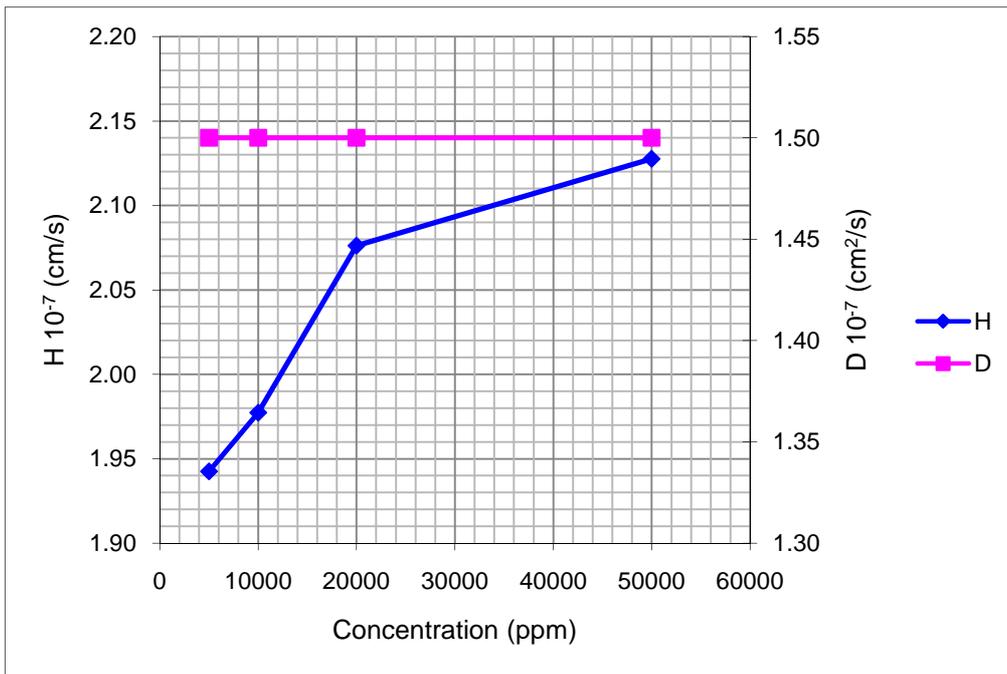


Figure 61 : Évolution de H et D identifiés par SiDoLo en fonction de la concentration de l'acétate d'amyle à T = 23°C.

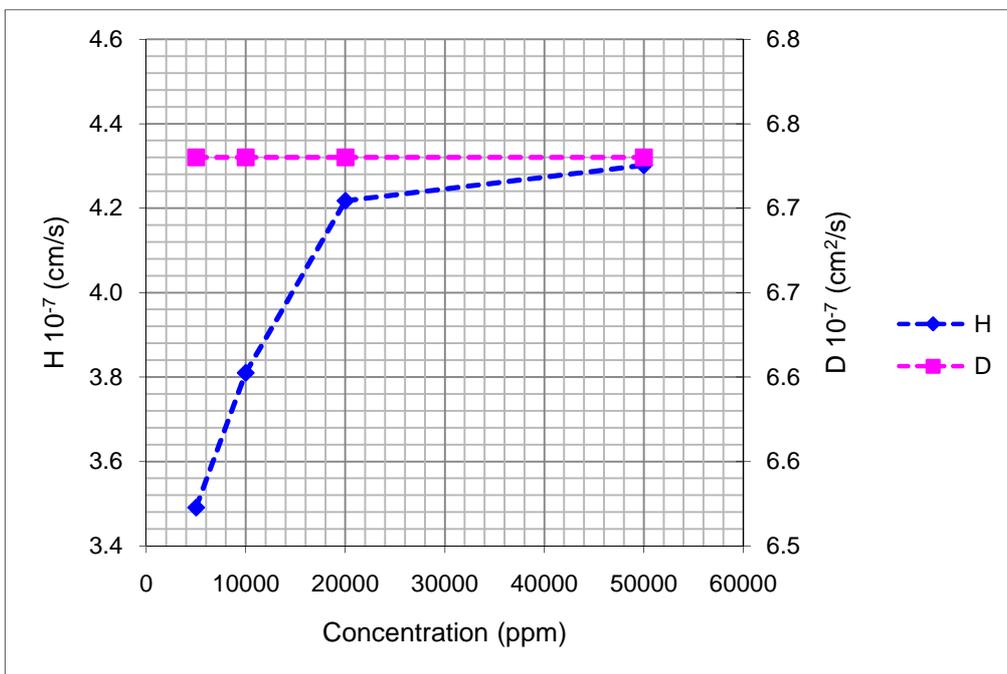


Figure 62 : Évolution de H et D identifiés par SiDoLo en fonction de la concentration de l'acétate d'amyle à T = 40°C.

Chapitre IV :
Caractérisation et modélisation du
comportement mécanique des flacons en
polypropylène

Introduction

La réalisation d'essais expérimentaux constitue une étape très importante dans la procédure d'identification des paramètres de la loi de comportement. C'est une tâche parfois difficile (nécessité de réaliser des essais homogènes) et coûteuse (investissements en matière première et en équipements d'expérimentation...). Malgré cela, l'expérimentateur doit chercher à réaliser des essais permettant de caractériser les propriétés (physiques, mécaniques...) des matériaux tout en essayant de reproduire les sollicitations auxquelles pourraient être soumis le matériau lors de sa mise en service. La réalisation d'essais expérimentaux dont les trajets de chargement sont similaires à ceux que subit le matériau pendant sa sollicitation ultérieure est donc nécessaire. Ceci permet d'exploiter les différents essais tels que la traction simple, la traction plane et le cisaillement simple dans l'identification des paramètres matériels ainsi que pour la validation des modèles choisis pour la description du comportement des matériaux.

L'identification des paramètres matériels intervenant dans les lois de comportement des polymères solides est une étape déterminante. Elle permet une meilleure représentation possible des expériences par les modèles identifiés. En effet, une rigoureuse identification paramétrique avec le choix d'un modèle adéquat permet de simuler correctement la déformation et la résistance mécanique de nos emballages.

Classiquement, l'identification des coefficients intervenant dans les modèles est effectuée par un lissage direct des points expérimentaux. Cette méthode est justifiée pour le cas des essais homogènes, où le passage des grandeurs mesurées aux grandeurs locales intervenant dans les lois de comportement est direct. Dans le cas où les sollicitations sont complexes, conduisant à des essais hétérogènes, le passage des mesures effectuées par l'appareillage expérimental comme les forces ou couples appliquées aux grandeurs locales intervenant dans les lois de comportement n'est souvent pas possible. La théorie des problèmes inverses peut conduire à la résolution de ce type de problème d'identification paramétrique à partir des essais hétérogènes sans tenir compte de l'hypothèse d'homogénéité. Cette théorie fournit des algorithmes permettant la détermination des paramètres des lois de comportement en couplant en général une méthode d'optimisation avec une méthode de

simulation numérique, telle que la méthode des éléments finis par exemple, afin de faire coïncider la réponse calculée par le modèle avec la réponse observée expérimentalement [157], [158].

Dans la première partie de ce chapitre, nous allons retenir dans un premier temps un type de sollicitation correspondant à un essai mécanique conventionnel : l'essai de traction. Il est sensé représenter le mode de déformation « simple » qu'est la traction uniaxiale. Les résultats issus de cet essai vont nous permettre de corréler l'évolution de certaines propriétés mécaniques avec le vieillissement du polymère.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous allons passer à l'échelle réelle que présentent les flacons utilisés au cours de cette thèse. En utilisant la méthode inverse et la méthode des éléments finis pour modéliser les essais de compression verticale des flacons, nous allons identifier la loi de comportement du polymère solide et son évolution en fonction du vieillissement physique des flacons.

I. L'essai de traction

L'essai de traction uniaxiale est un essai « simple » à mettre en œuvre. Il consiste à soumettre une éprouvette du matériau à étudier à une traction et à mesurer l'allongement Δl correspondant à une force F appliquée. En raison de son dépouillement simple, il permet d'établir des lois de comportement fiables. En outre, il présente une reproductibilité remarquable [159], [160].

I.1. Préparation des éprouvettes

Les essais de traction uniaxiale sont réalisés sur des éprouvettes découpées directement à partir des flacons à l'aide d'un emporte-pièce de dimensions normalisées (éprouvette du type 1 de la norme ISO/R 527). La photo de l'emporte-pièce ainsi que les dimensions de l'éprouvette sont représentées dans la Figure 63. Même si les éprouvettes ainsi obtenues ne sont pas normalisées, l'objectif recherché est la compréhension de l'effet de la concentration de l'acétate d'amyle diffusant dans le polymère, en fonction de la température de vieillissement.

Après la découpe, les éprouvettes provenant de flacons de polypropylène vierge sont mises au vieillissement physique pendant trois semaines au contact de solutions d'acétate

d'amyle de concentrations 5000 ppm, 20000 ppm et 50000 ppm. Une série d'éprouvette est conditionnée à 23°C et une autre à 40°C.

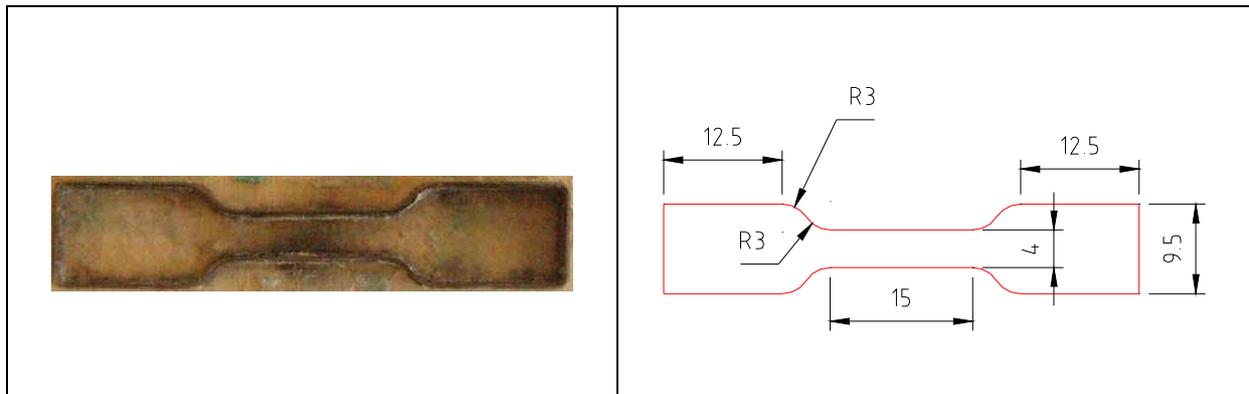


Figure 63 : Géométrie de l'emporte-pièce et dimensions de l'éprouvette.

I.2. Mise en place de l'essai de traction

Suite à l'étape de vieillissement, l'éprouvette est essuyée et séchée. Elle est ensuite fixée à ses deux extrémités par des mors. L'un de ces mors, mobile, est relié pour la mesure des efforts, à un système dynamométrique par une rotule, de telle sorte que l'axe des efforts appliqués soit confondu avec celui de l'éprouvette. Il est solidaire de la traverse qui constitue le système d'entraînement à vitesse de déplacement contrôlable. L'autre mors, fixe, est lié au bâti de la machine de traction de type INSTRON 4240 pilotée par un ordinateur (voir Figure 64). Pour chaque concentration, nous avons réalisé 5 essais à la vitesse de traverse de 10 mm/min pour nous assurer de la reproductibilité des mesures.

Parmi les problèmes liés aux essais classiques, nous avons rencontré le phénomène de striction qui se produit dans de nombreux polymères [161]. A la limite élastique, lorsque la contrainte nominale $\sigma_n = F/S_0$ passe par son maximum, la striction apparaît au niveau d'un défaut géométrique (de tels défauts existent toujours dans les éprouvettes). La striction correspond à une déformation hétérogène : la déformation et la vitesse de déformation étant plus grandes dans la striction lorsqu'elle se forme.

Notons aussi que les éprouvettes obtenues à partir des flacons à l'aide de l'emporte-pièce ne sont rigoureusement pas planes, mais légèrement incurvées (voir Figure 65). Ceci rend les essais de traction sur cette forme d'éprouvette délicats à analyser à cause notamment

de l'apparition éventuelle du phénomène de flexion au cours de l'essai de traction, si les mors sont fortement serrés.



Figure 64 : Machine de test INSTRON 4240 avec le montage en traction.

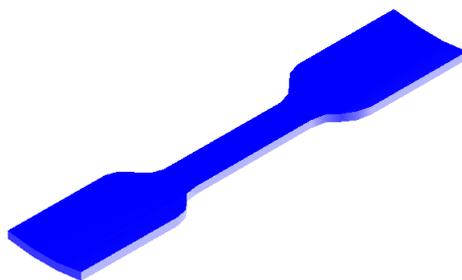


Figure 65 : Forme de l'éprouvette obtenue avec l'emporte-pièce.

I.3. Résultats de l'essai de traction

Les courbes moyennes brutes (charge – déplacement) d'une campagne d'essais de traction à 10 mm/min et à température ambiante sur des éprouvettes en polypropylène vierge et vieilli à 23°C et à 40°C dans des solutions d'acétate d'amyle de concentration 5000 ppm, 20000 ppm et 50000 ppm sont représentées sur les Figure 66 et Figure 67.

L'allure générale des courbes des Figure 66 et Figure 67 sont identiques : après une partie quasi-linéaire jusqu'à un allongement de 3 à 5 mm ; on atteint un maximum de charge correspondant à l'apparition de la striction, qui se propage ensuite à force constante le long de la partie calibrée de l'éprouvette. Cette dernière atteint alors un allongement de 65 à 70 mm ; une fois que la striction a parcouru toute l'éprouvette, la force commence à augmenter, ce qui correspond au durcissement structural qui se terminera par la rupture de l'éprouvette.

Nous remarquons cependant des différences entre les pentes respectives des parties quasi-linéaires et des niveaux de charge entre les éprouvettes vierges et vieilles. Ces différences sont plus marquées pour les conditions de contact à 40°C. Ceci confirme bien que la sorption de l'acétate d'amyle dans le polypropylène ainsi que la température de contact influent sur le comportement mécanique du polymère.

Afin de quantifier l'influence de ces paramètres, nous avons déterminé à partir des courbes expérimentales le module élastique ou module d'Young et la charge maximale. Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux Tableau 7 et Tableau 8 respectivement.

Concentration (ppm)	Module d'Young (MPa)	
	T = 23°C	T = 40°C
0	843,5 ± 14,9	843,5 ± 14,9
5000	784,8 ± 17,2	730,4 ± 3,2
20000	698,3 ± 13,2	662,8 ± 6,9
50000	638,3 ± 8,8	548,1 ± 7,4

Tableau 7 : Valeurs expérimentales du module d'Young du polypropylène à différentes concentrations d'acétate d'amyle et aux températures de vieillissement de 23°C et 40°C.

Concentration (ppm)	Charge maximale (N)	
	T = 23°C	T = 40°C
0	150,8 ± 5,4	150,8 ± 5,4
5000	145,2 ± 3,3	139,6 ± 3,9
20000	135,2 ± 1,5	131,1 ± 3,3
50000	134,4 ± 4,0	128,9 ± 4,2

Tableau 8 : Valeurs expérimentales de la charge maximale à différentes concentrations d'acétate d'amyle et aux températures de vieillissement de 23°C et 40°C.

Ces deux résultats montrent une diminution du module d'Young et de la charge maximale en fonction de la concentration qui est aggravée par l'effet de la température de contact. Cette diminution est directement liée à l'effet de la pénétration des molécules d'acétate d'amyle dans le polypropylène, qui vont provoquer une diminution des interactions intermoléculaires dans le polymère comme le ferait un plastifiant. D'autre part, comme nous l'avons indiqué dans le chapitre III, le vieillissement a provoqué une baisse de la cristallinité du polypropylène, ce qui joue en défaveur de la rigidité du matériau. Comme la température augmente d'une part les mouvements des parties amorphes du polymère, et d'autre part la diffusion de l'acétate d'amyle, la diminution des propriétés du matériau est plus importante.

Nous remarquons également que la diminution de ces propriétés est moins importante entre les concentrations de 20000 ppm et 50000 ppm, ce qui correspondrait à un seuil inférieur qui serait différent pour chaque température. En effet, ce seuil serait dû à la saturation du polymère en molécules d'amyle acétate car il n'y aurait plus de site « actif » où pourraient se loger ces molécules. Ces différentes observations nous ont amenées à proposer une modélisation de l'influence de la concentration de l'acétate d'amyle sur le module d'Young et la charge maximale.

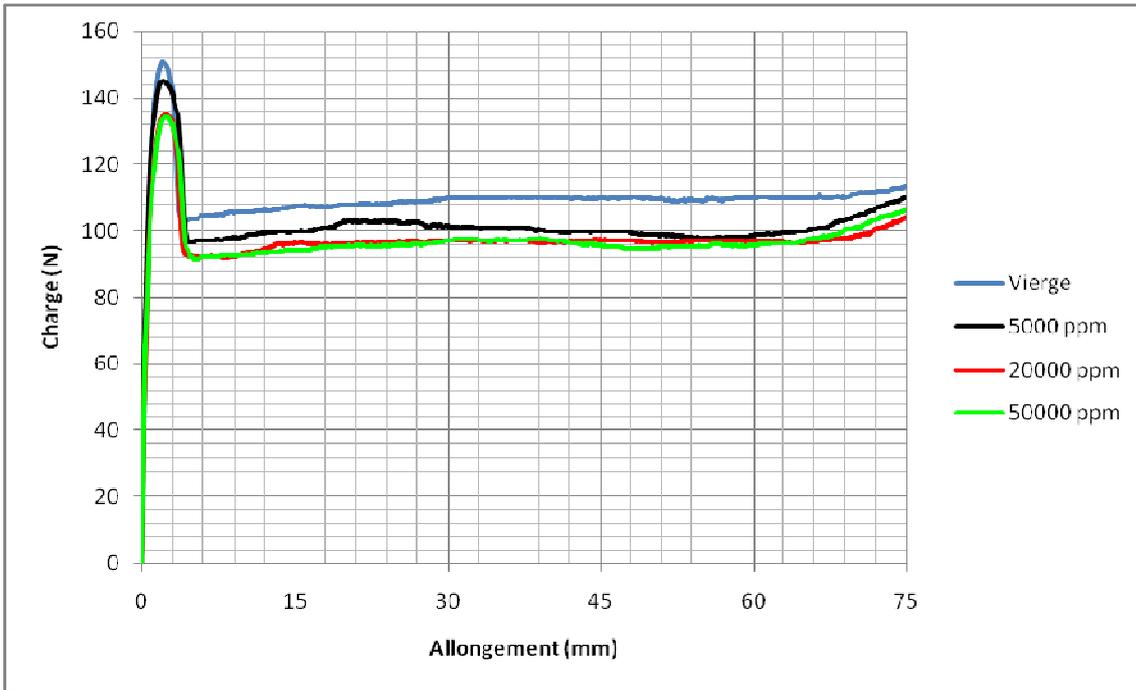


Figure 66 : Courbes de traction (charge – allongement) du polypropylène vierge et vieilli à la température de 23°C dans différentes solutions d’acétate d’amyle.

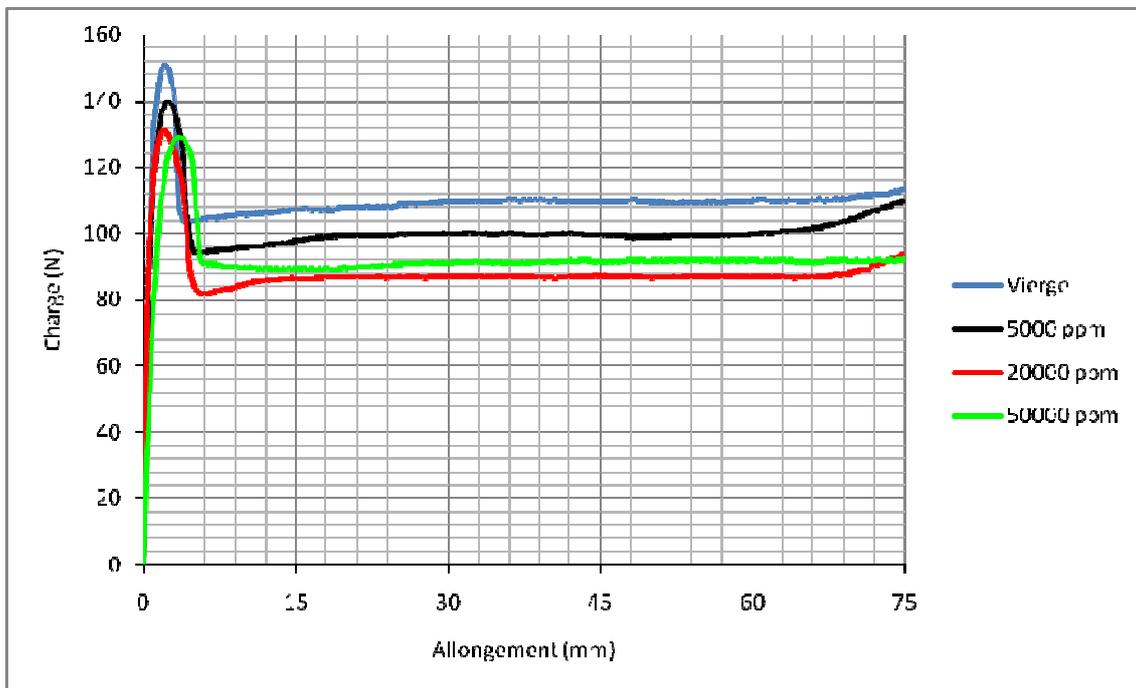


Figure 67 : Courbes de traction (charge – allongement) du polypropylène vierge et vieilli à la température de 40°C dans différentes solutions d’acétate d’amyle.

Nous proposons pour décrire cette influence des modèles semblables pour l'évolution du module élastique (E) et de la charge maximale (F_{max}) et qui s'écrivent :

- Modèle pour E :

$$E = E_0 \cdot \exp\left(-\frac{a_E \cdot C}{b_E + C}\right) \quad (53)$$

Où : E_0 représente le module élastique du polymère vierge, C représente la concentration d'acétate d'amyle. a_E et b_E sont les paramètres du modèle à identifier.

- Modèle pour F_{max} :

$$F_{max} = F_0 \cdot \exp\left(-\frac{a_F \cdot C}{b_F + C}\right) \quad (54)$$

Où : F_0 représente la charge maximale du polymère vierge, C représente la concentration d'acétate d'amyle. a_F et b_F sont les paramètres du modèle à identifier.

L'identification des paramètres de nos deux modèles a été effectuée à l'aide du logiciel d'identification SiDoLo. Les tableaux Tableau 9 et Tableau 10 regroupent les paramètres ainsi identifiés pour les deux modèles et les figures Figure 68 et Figure 69 représentent la comparaison des résultats expérimentaux avec les résultats obtenus par les modèles proposés pour le module d'Young et la charge maximale respectivement.

Paramètres du modèle	T = 23°C	T = 40°C
E_0 (MPa)	843,5	843,5
a_E	0,41	0,51
b_E (ppm)	23286	15042

Tableau 9 : Paramètres identifiés pour le modèle du module d'Young E .

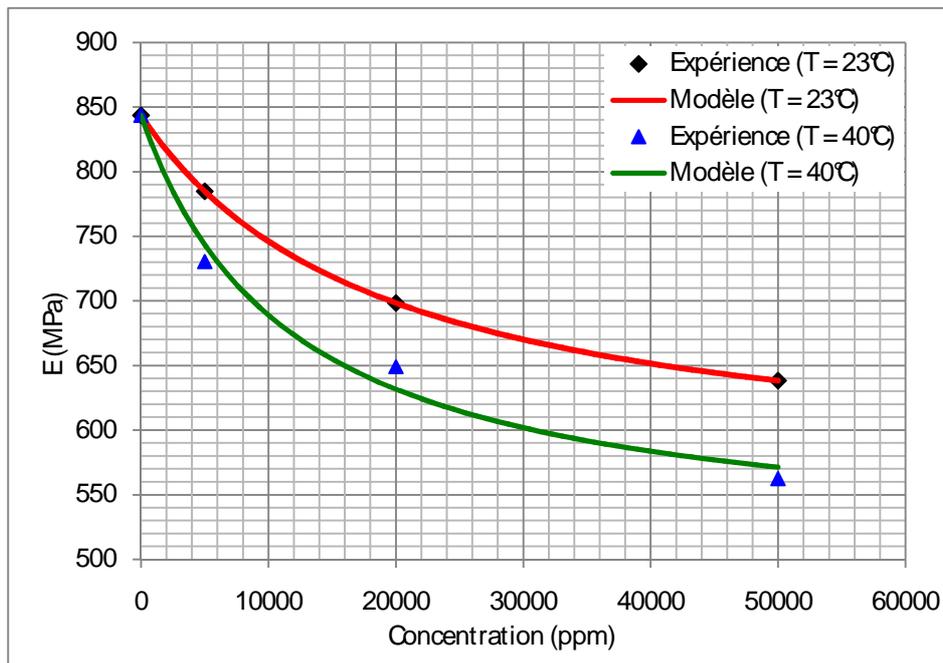


Figure 68 : Comparaison des résultats expérimentaux avec les résultats du modèle pour le module d'Young.

Paramètres du modèle	T = 23°C	T = 40°C
F_0 (N)	150,8	150,8
a_F	0,15	0,18
b_F (ppm)	11131	6395

Tableau 10: Paramètres identifiés pour le modèle de la charge maximale F_{max} .

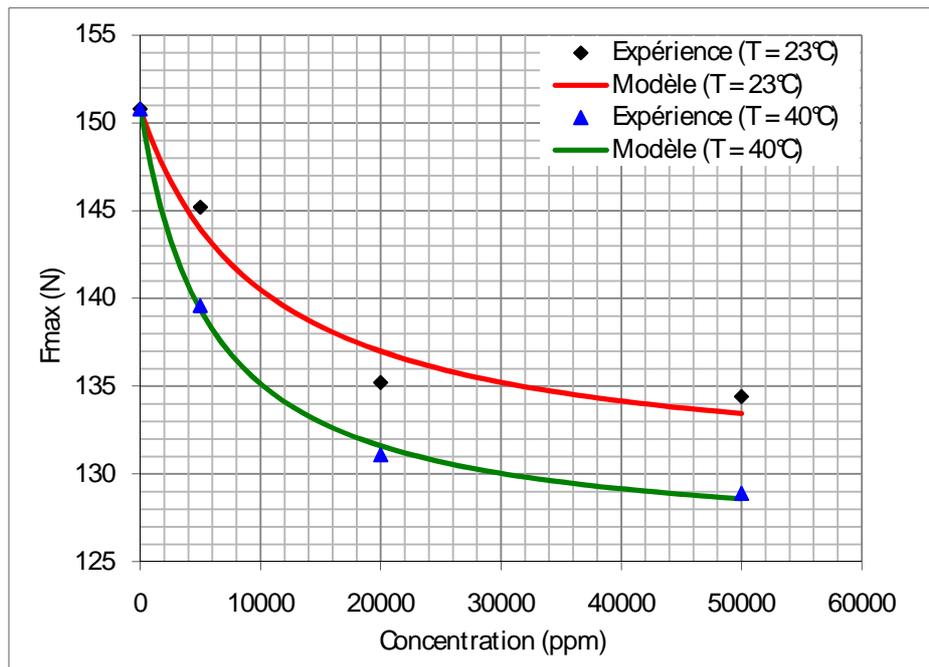


Figure 69 : Comparaison des résultats expérimentaux avec les résultats du modèle pour la charge maximale.

Nous pouvons constater à travers ces résultats une bonne corrélation entre les résultats expérimentaux et les modèles proposés et ce quelle que soit la température de vieillissement. De plus, ces modèles tiennent bien compte des effets de seuils liés à l'augmentation de la concentration de la molécule diffusante. En effet, à l'aide de ces modèles, nous pouvons extrapoler les propriétés mécaniques pour les concentrations beaucoup plus élevées en faisant tendre vers l'infini la concentration C dans les modèles pour obtenir :

- Modèle pour E :

$$\text{Quand } C \rightarrow \infty : E \rightarrow E_{\infty} = E_0 \cdot \exp(-a_E) \quad (55)$$

- Modèle pour F_{max} :

$$\text{Quand } C \rightarrow \infty : F_{max} \rightarrow F_{\infty} = F_0 \cdot \exp(-a_F) \quad (56)$$

Ces relations nous donnent alors les résultats regroupés dans le Tableau 11. Ces valeurs représentent les limites inférieures, c'est-à-dire le cas le plus défavorable pour le matériau.

Propriétés mécaniques	T = 23°C	T = 40°C
E_{∞} (MPa)	559,8	506,5
F_{∞} (N)	129,8	126,0

Tableau 11 : Propriétés mécaniques extrapolées (E_{∞} , F_{∞}).

II. L'essai de compression verticale sur les flacons

L'essai de compression verticale est très utilisé pour caractériser la résistance à la compression verticale des emballages, qu'ils soient en verre, en carton ou en polymère. En effet, lors du stockage, les produits sont mis en palettes constituées de couches superposées. Les couches inférieures subissent alors la charge appliquée par les couches se trouvant au dessus d'elles. Si les emballages ne résistent pas et se déforment, même si le produit n'est pas altéré, les produits ne sont plus commercialisables.

II.1. Préparation des flacons

Les essais de compression verticale sont réalisés directement sur les flacons en polypropylène copolymère obtenus par le procédé d'extrusion-soufflage. La photo du flacon ainsi que ses dimensions sont représentées dans la Figure 70.

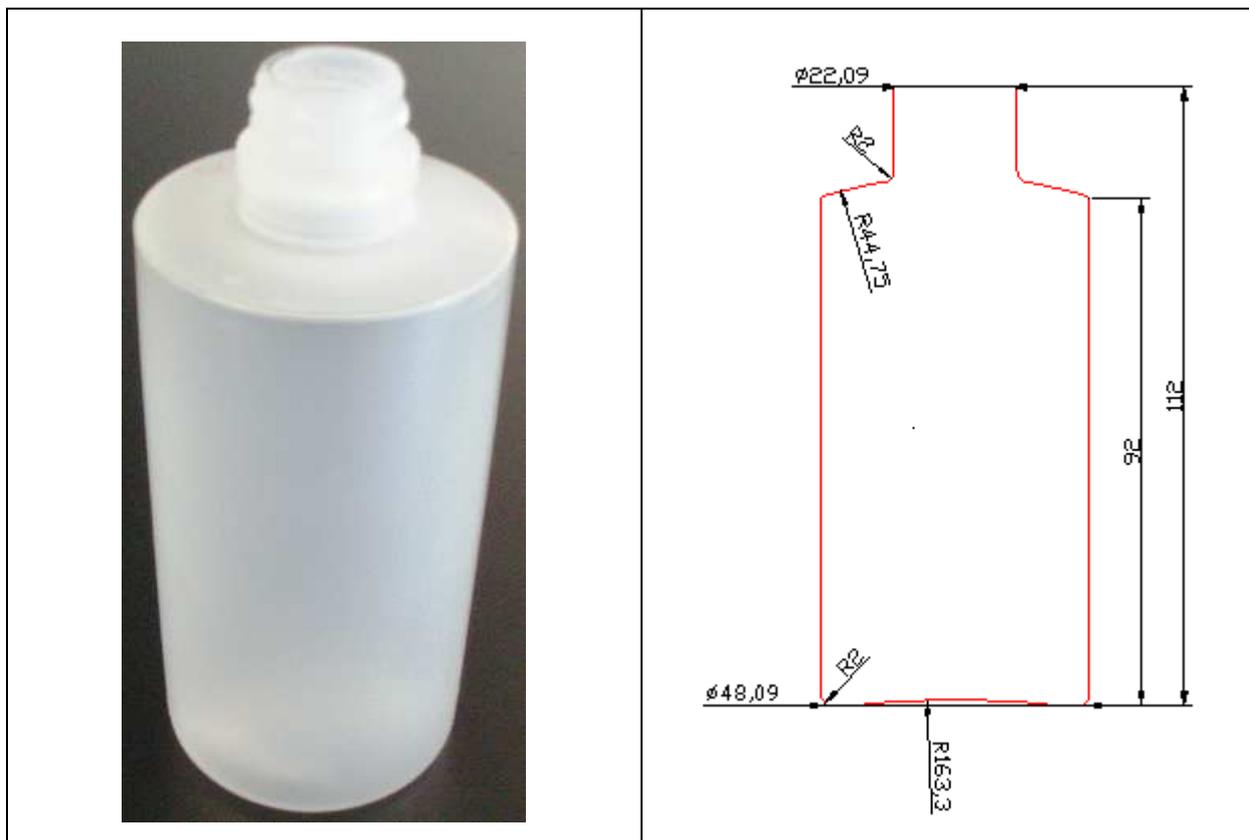


Figure 70 : Photo et dimensions en millimètres du flacon en polypropylène copolymère.

Avant leur préparation, les flacons ont subi un contrôle dimensionnel pour déterminer la répartition de l'épaisseur de la matière. Nous avons utilisé un mesureur d'épaisseur à effet Hall (Electo Physik) utilisé sur des matériaux non ferromagnétiques. Son principe consiste à appliquer une sonde magnétique sur l'une des faces de la pièce à mesurer, tandis qu'une petite bille d'acier est placée sur la face opposée. La sonde à effet Hall mesure et enregistre la distance entre l'extrémité de la sonde et la bille (voir Figure 71). La Figure 72 représente la répartition des épaisseurs de matière le long de 12 zones selon la hauteur du flacon. Nous remarquons que la répartition des épaisseurs n'est pas très homogène, sauf peut-être dans les zones centrales du corps du flacon (zones 4 à 8). Cette non homogénéité de l'épaisseur dans le

flacon est le résultat direct de la mise en forme de ces flacons durant les opérations d'extrusion-soufflage.

Après le contrôle dimensionnel, deux séries de flacons sont mises au vieillissement physique pendant trois semaines au contact de solutions d'acétate d'amyle de concentrations 5000 ppm, 20000 ppm et 50000 ppm et stockées respectivement à 23°C et à 40°C.



Figure 71 : Schéma de principe du mesureur d'épaisseur à effet Hall.

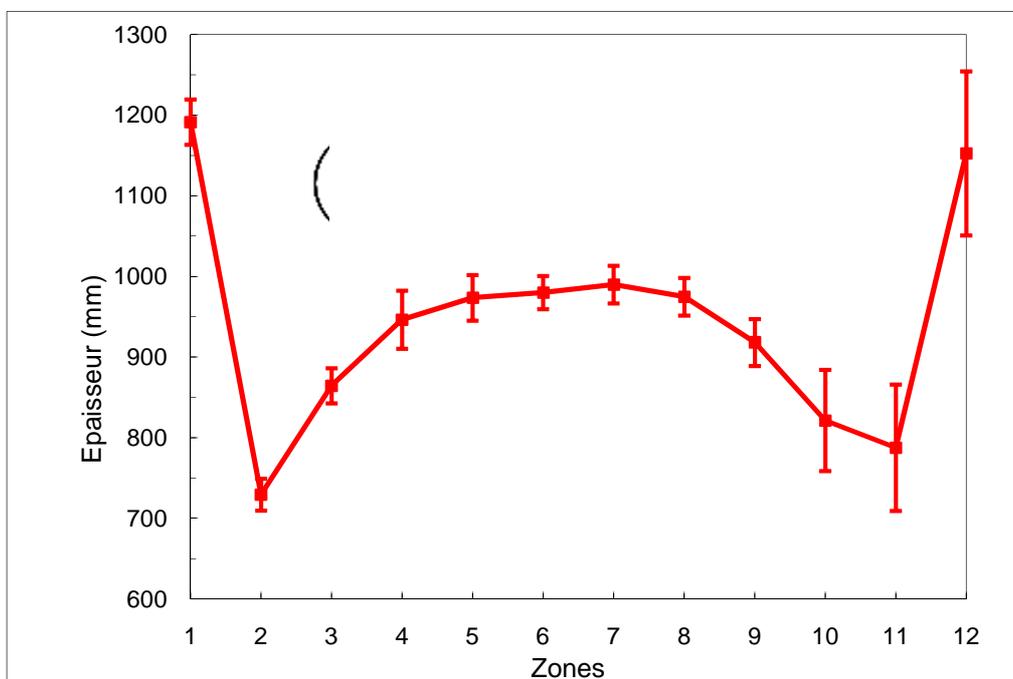


Figure 72 : Répartition des épaisseurs de matière le long du flacon.

II.2. Mise en place de l'essai de compression

A la fin du vieillissement, le flacon est vidé de son contenu et séché. Il est ensuite mis entre les deux plateaux de compression de la machine de type INSTRON 4240. L'un de ces plateaux, mobile, est relié pour la mesure des efforts, à un système dynamométrique par une rotule, de telle sorte que l'axe des efforts appliqués soit confondu avec celui du flacon. Il est solidaire de la traverse qui constitue le système d'entraînement à vitesse de déplacement contrôlable. L'autre plateau, fixe, est lié au bâti de la machine de test (voir Figure 73). Pour chaque concentration, nous avons réalisé 3 essais à la vitesse de traverse de 10 mm/min pour s'assurer de la reproductibilité des mesures.



Figure 73 : Machine de test INSTRON 4240 avec le montage en compression.

II.3. Résultats de l'essai de compression

Sur les figures Figure 74 et Figure 75, nous avons représenté les courbes brutes (charge – déplacement) d'une campagne d'essais de compression verticale à 10 mm/min et à

température ambiante sur les flacons en polypropylène vierge et vieilli à 23°C et à 40°C dans des solutions d'acétate d'amyle de concentration 5000 ppm, 20000 ppm et 50000 ppm.

Nous observons sur les figures Figure 74 et Figure 75 que lors de l'application de la compression verticale sur les flacons, la charge augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale. Cette dernière, appelée résistance à la compression verticale (RCV), provoque le flambement (ou flambage) des flacons, ce qui conduit à la diminution de la force mesurée. Des résultats similaires ont été obtenus par Van Dijk et al. [162] dans le cas de bouteilles en PET et en PVC. Les valeurs moyennes ainsi que les écarts-types de la RCV des flacons sont donnés dans le Tableau 12. Pour la température de vieillissement de 23°C, cette RCV chute de 25% à 39% ; alors qu'elle chute de 35% à 38% pour la température de vieillissement de 40°C, ce qui est très préjudiciable à l'utilisation de l'emballage dans ces conditions. Il est à noter également, que pour la température de vieillissement de 40°C, la chute de RCV est très importante quelle que soit la concentration de la solution d'acétate d'amyle. Ces résultats étaient prévisibles vu que nous avons montré dans le paragraphe précédent que les propriétés mécaniques du polypropylène étaient fortement influencées par la sorption de l'acétate d'amyle dans ce matériau.

Concentration (ppm)	RCV (N)	
	T = 23°C	T = 40°C
0	526,6 ± 11,6	526,6 ± 11,6
5000	396,9 ± 26,2	341,8 ± 5,6
20000	328,9 ± 6,2	342,3 ± 2,7
50000	322,1 ± 8,8	328,4 ± 6,8

Tableau 12 : Valeurs expérimentales de la RCV des flacons à différentes concentrations d'acétate d'amyle et aux températures de 23°C et 40°C.

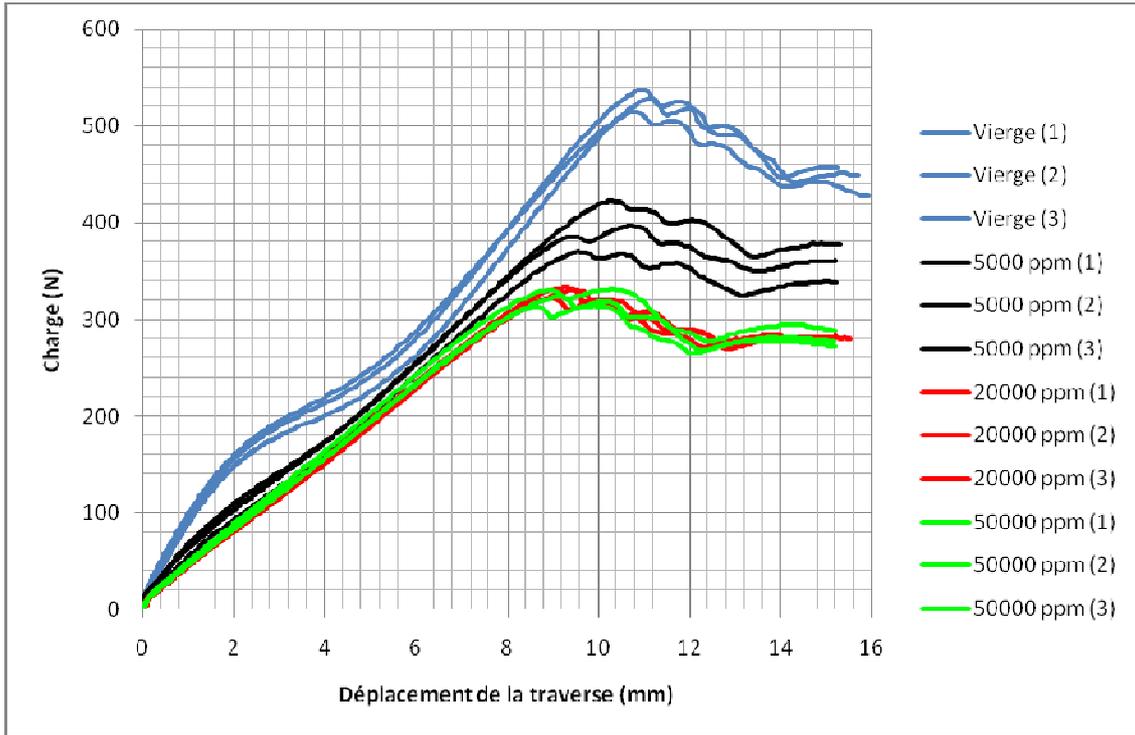


Figure 74 : Courbes de compression verticale (charge – déplacement) des flacons vierge et vieillis à la température de 23°C dans différentes solutions d’acétate d’amyle.

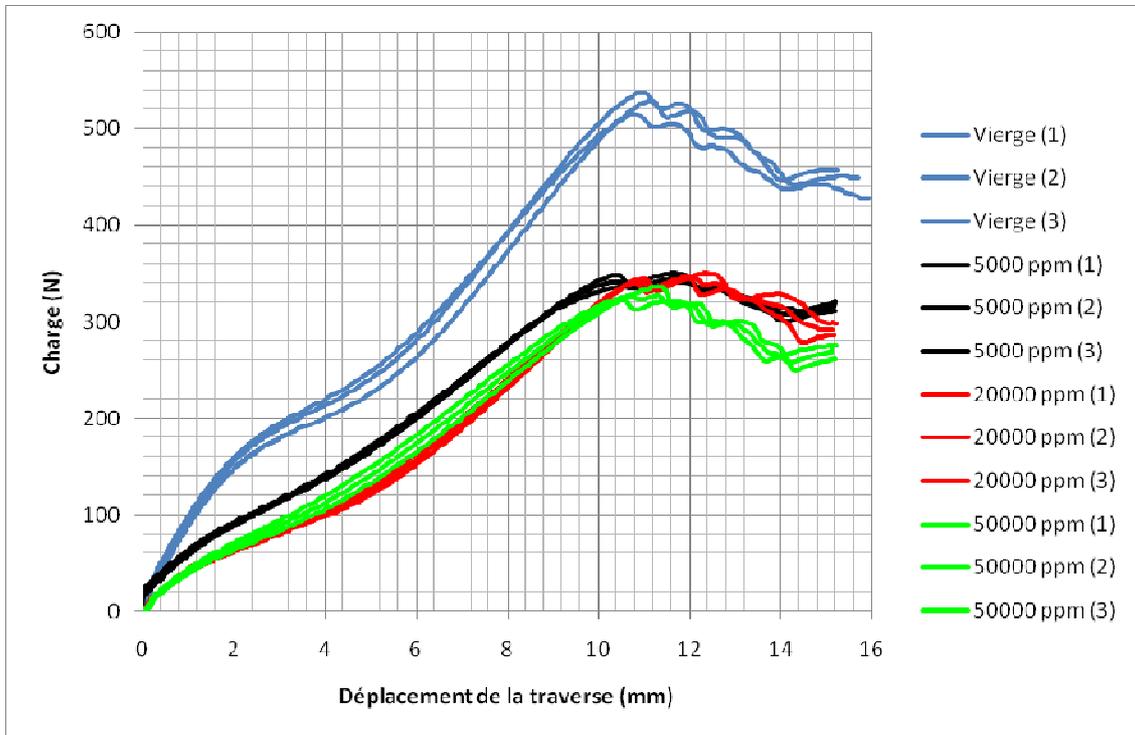


Figure 75 : Courbes de compression verticale (charge – déplacement) des flacons vierge et vieillis à la température de 40°C dans différentes solutions d’acétate d’amyle.

III. Présentation du problème à résoudre

Au-delà d'un état de contrainte uniaxial uniforme, l'étude de la réponse mécanique d'une structure nécessite la résolution d'un problème de mécanique des milieux continus assorti d'une loi de comportement du matériau.

Nous présentons successivement le problème continu à résoudre, la formulation de la loi de comportement et son intégration dans le code de calcul par éléments finis ABAQUS®.

III.1. Formulation continue du problème mécanique

Les équations dont nous disposons pour résoudre le problème mécanique se divisent en plusieurs catégories, parmi lesquelles on trouve, outre la loi de comportement du matériau, un ensemble d'équations qui permettent de définir l'équilibre mécanique et les conditions aux limites.

III.1.1. Les équations d'équilibre

Les équations du problème de mécanique des solides à résoudre sont constituées des équations d'équilibre et de leurs conditions aux limites (Figure 76).

Considérons un domaine Ω , dans un état initial que nous prendrons comme référence, et auquel on impose des sollicitations diverses (forces surfaciques, forces de masse, déplacements imposés à la frontière ...) pendant un intervalle de temps. Les données du problème à résoudre sont alors :

- la configuration initiale Ω^0 ;
- les forces surfaciques $\underline{T}^d(\underline{x}, t)$ imposées au cours du temps sur une partie $\partial\Omega_r$ de la frontière $\partial\Omega$, \underline{x} correspondant au vecteur position ;
- les déplacements $\underline{u}^d(\underline{x}, t)$ imposés au cours du temps sur la frontière $\partial\Omega_u$;
- les forces volumiques au cours du temps $\underline{f}(\underline{x}, t)$;

où t est le temps.

Résoudre le problème revient à déterminer l'histoire, en termes de mouvement, déformations et contraintes, des éléments de matière constituant le domaine Ω . Pour cela, il est nécessaire de calculer en tout point de Ω et à tout instant :

- le champ de déplacement au cours du temps : $\underline{u}(x,t)$
- le tenseur des contraintes de Cauchy : $\underline{\underline{\sigma}}(x,t)$

On déduit de $\underline{u}(x,t)$ le domaine Ω^t occupé par le domaine à l'instant t ainsi que les déformations. Afin de déterminer ces inconnues, il est nécessaire d'avoir recours entre autre à la relation fondamentale de la statique :

$$\text{div} \underline{\underline{\sigma}} + \underline{f} = 0 \quad (57)$$

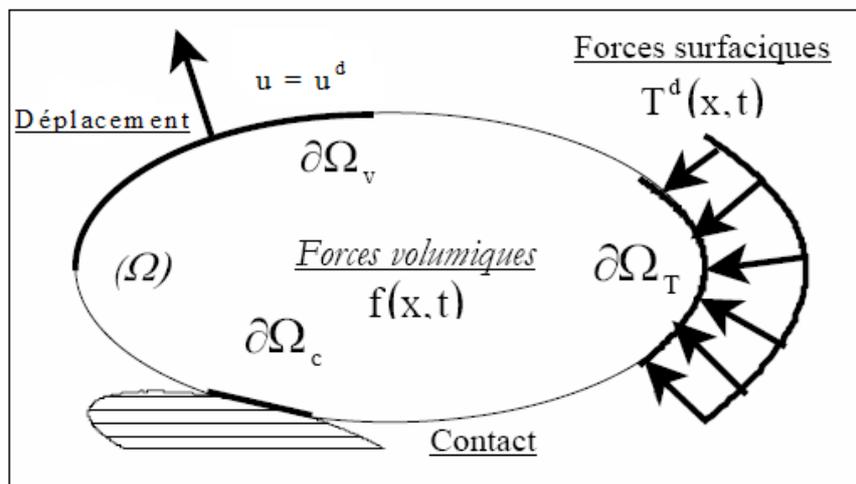


Figure 76 : Conditions aux limites pour le problème de mécanique.

Les conditions aux limites sont quant à elles (si $\underline{n}(x,t)$ désigne la normale extérieure à Ω) :

- Vecteur déplacement imposé : $\underline{u}(x,t) = \underline{u}^d(x,t)$ pour $x \in \partial\Omega_u$ (58)

- Vecteur contrainte imposé : $\underline{\underline{\sigma}}(x,t) \cdot \underline{n}(x,t) = \underline{T}^d(x,t)$ pour $x \in \partial\Omega_T$ (59)

Enfin, avec la loi de comportement qui permet d'écrire $\underline{\underline{\sigma}}$ sur Ω , l'ensemble des équations écrites ci-dessus constitue ce que l'on appelle le problème en déplacement et contrainte ou formulation différentielle.

III.1.2. Formulation intégrale du problème de mécanique : méthode des éléments finis

La méthode des éléments finis (M.E.F.) est un outil de résolution des problèmes aux dérivées partielles avec des conditions aux limites imposées.

Cependant la M.E.F. n'est pas basée sur la forme différentielle de l'équation aux dérivées partielles mais sur une formulation intégrale de type variationnel. Dans ce dernier cas, sans entrer dans le détail de l'aspect mathématique du calcul des variations, il est important de noter qu'il y a équivalence entre résoudre un problème différentiel et rendre stationnaire une fonctionnelle (formulation intégrale).

Pour écrire cette formulation, il faut considérer que pour tout champ de déplacement virtuel \underline{u}^* cinématiquement admissible (vérifiant les conditions aux limites homogènes), le travail virtuel des forces intérieures est égal au travail virtuel des forces extérieures lorsque le système est en équilibre :

$$\forall \underline{u}^* \in U, \quad \iiint_V \underline{\underline{\sigma}} : \underline{\underline{\varepsilon}}^* dV = \iint_S \underline{T}^d \cdot \underline{u}^* dS + \iiint_V \underline{f} \cdot \underline{u}^* dV \quad (60)$$

Où U est l'espace des champs de déplacement cinématiquement admissibles et $\underline{\underline{\varepsilon}}^*$ est le tenseur de déformations virtuelles.

L'obtention d'une solution exacte étant aussi difficile en formulation intégrale qu'en formulation différentielle, une solution approchée est recherchée sous la forme de fonctions d'approximation, généralement polynomiales, propres à des « morceaux » du domaine complet. Ces sous-domaines, à la taille relativement réduite et aux formes topologiquement simples, sont des « éléments finis ». Les coefficients des fonctions évoquées sont déterminés en utilisant les valeurs de ces fonctions en des points particuliers des éléments appelés « nœuds ».

La méthode consiste à remplacer la résolution d'un problème continu à une infinité d'inconnues par celle d'un problème « discrétisé » à un nombre fini d'inconnues.

III.1.3. La loi de comportement

Nous choisissons en première approche d'assimiler le polymère à un corps élastoplastique avec un écrouissage isotrope et associé au critère de plasticité de von Mises. La loi d'écrouissage que nous utilisons est directement issue de la loi de comportement des polymères solides (Equation 41) et s'écrit :

$$\sigma = K [1 - \exp(-w \cdot \varepsilon)] \cdot \exp(h \cdot \varepsilon^n) \quad (61)$$

Dans cette équation, nous avons éliminé le terme correspondant au crochet de traction qui est absent dans le cas du polypropylène [163]. Nous avons également supprimé le terme de sensibilité à la vitesse de déformation car nous nous intéressons seulement au comportement statique.

III.2. Résolution numérique

Le développement suivant concerne la résolution d'un problème non linéaire de calcul de structure constitué avec des non linéarités géométriques et comportementales.

III.2.1. Discrétisation temporelle

Le caractère non linéaire du problème nécessite une approche incrémentale, c'est-à-dire une résolution pas à pas. La configuration au temps t est connue et l'état $t + \Delta t$ est inconnu et recherché.

La description lagrangienne, qui suit l'évolution temporelle de chacun des points matériels de la structure est employée pour la formulation mathématique.

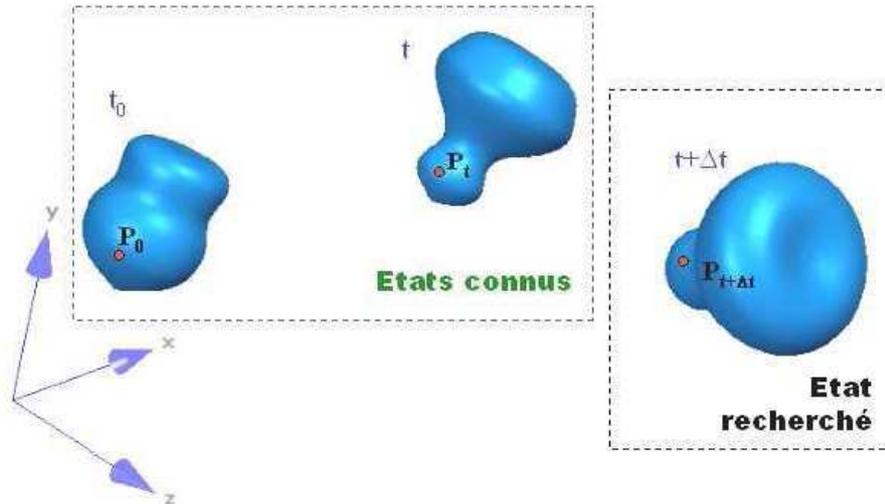


Figure 77 : Cadre général du problème mécanique non linéaire : description lagrangienne des points matériels P du système étudié [164].

La résolution de l'équilibre mécanique à $t + \Delta t$ doit alors utiliser une configuration antérieure afin d'effectuer l'intégration sur un volume connu. Il diffère selon les formalismes. Ainsi, la formulation de type lagrangienne totale utilise l'instant initial t_0 . Pour sa part, la formulation lagrangienne réactualisée considère le temps t comme état de référence. De ces différents états de référence envisageables découlent des expressions différentes des équations d'équilibre, dans la mesure où les tenseurs employés pour caractériser les états mécaniques et cinématiques diffèrent également.

Indépendamment des expressions conjuguées de contrainte et déformation retenues, leur valeur à $t + \Delta t$ est obtenue par interpolation implicite ou explicite à partir d'états connus. Les valeurs recherchées à $t + \Delta t$ sont obtenues par des développements limités. De nombreux schémas existent dans la littérature. L'ordre de l'approximation modifie les conditions de convergence.

III.2.2. Discrétisation spatiale par éléments finis

L'équilibre énergétique (Equation 60) évalué de manière itérative entre t et $t + \Delta t$ doit de plus être vérifié quel que soit le point matériel P de la structure. L'utilisation de la méthode d'approximation par Eléments Finis est alors employée pour évaluer la solution aux seuls N nœuds du maillage. Lors d'une analyse quasi-statique, l'application du Principe des Travaux

Virtuels consiste à vérifier l'équilibre entre les efforts intérieurs ${}^{t+\Delta t}[\mathbf{F}]$ et extérieurs ${}^{t+\Delta t}[\mathbf{R}]$ relatifs aux termes respectivement gauche et droit de l'équation (60) :

$${}^{t+\Delta t}[\mathbf{F}] = {}^{t+\Delta t}[\mathbf{R}] \quad (62)$$

Connaissant la loi de comportement reliant les états de contrainte et déformation et la loi géométrique exprimant le taux de déformation en fonction du champ de vitesse nodal, l'expression précédente permet la résolution d'un système où les N déplacements nodaux $\{\mathbf{U}_N\}$ sont les inconnues à déterminer. Celui-ci s'écrit :

$${}^{t+\Delta t}[\mathbf{K}_N]\{\mathbf{U}_N^{t+\Delta t}\} = \{\mathbf{F}_N^{t+\Delta t}\} \quad (63)$$

- $[\mathbf{K}_N]$ correspond à la matrice de rigidité globale de la structure, de dimension $N \times N$.
- $\{\mathbf{F}_N\}$ est le vecteur des N forces nodales.

Dans le cas général non linéaire, le recours à un schéma itératif est utilisé pour la résolution numérique du système matriciel (Equation 63). Ainsi, le schéma de Newton nécessite l'évaluation de la matrice jacobienne, ou matrice des modules tangents [165]

Finalement, le codage de la loi de comportement dépend du choix des formulations et du schéma numérique.

III.3. Implémentation de la loi de comportement

Intégré dans la démarche incrémentale définie dans le paragraphe précédent, le modèle de comportement des polymères solides permet de résoudre les équations d'équilibre à la fin du pas de calcul en tous les nœuds de la structure. L'implémentation de la loi de comportement du matériau nécessite la connaissance des entrées et sorties livrées par le logiciel employé.

III.3.1. Choix du logiciel éléments finis

De nombreux logiciels où le formalisme mécanique est intégré sont disponibles sur le marché (ABAQUS, ANSYS, FORGE...etc.). La plupart disposent de modules de dessins de

maillage et mettent à disposition des lois de comportement déjà implémentées. Résoudre un problème mécanique nécessite alors la réalisation d'une succession d'étapes préalables à la simulation elle-même :

- représenter la structure, en intégrant les simplifications (conditions de symétrie)
- utiliser une loi de comportement
- mailler le système
- contraindre la structure (conditions aux limites / initiales / de contact / de liaison)
- imposer le chargement.

Les logiciels commerciaux comportent rarement des lois de comportement adaptées au cas des polymères. Il s'agit le plus souvent d'extrapolations de lois de comportement utilisées pour les métaux.

Dans cette thèse, le logiciel ABAQUS[®] standard version 6.7 est utilisé. C'est un logiciel très général de calcul en mécanique, adapté en particulier aux calculs non linéaires. Dans ce logiciel, un sous-programme UMAT (*User MATerial*) codé en langage Fortran peut se substituer aux lois de comportement pré-intégrées. Appelé en tout point de Gauss de la structure, le sous-programme codé doit actualiser l'état de contrainte (défini au sens de Cauchy) ainsi que l'expression de la matrice des modules tangents. Pour ce faire, plusieurs grandeurs mécaniques sont mises à la disposition du programmeur. On retrouve entre autres :

- le pas de temps,
- les valeurs et incréments de déformation totale,
- les contraintes de Cauchy,
- la taille des matrices (termes non nuls),
- la possibilité de définir et conserver des variables internes ...

Pour la simulation des tests de compression verticale, le domaine représentant le flacon cylindrique en polypropylène est discrétisé à l'aide d'éléments isoparamétriques (de type triangulaire ou quadrangulaire) pour interpoler le vecteur position, c'est-à-dire que l'on utilise les mêmes fonctions d'interpolation N pour les coordonnées d'espace et pour le vecteur position. Cela se traduit en termes mathématiques par les équations suivantes :

$$\underline{x}_h = \sum_{k=1}^{Nbnoeuds} N_k \underline{X}_k \quad (64)$$

où $Nbnoeuds$ est le nombre de nœuds de l'élément. \underline{X}_k est le vecteur des coordonnées du nœud k . L'indice h est destiné à différencier la formulation discrète (éléments finis) de la formulation continue.

Sachant que les emballages en matière plastique (flacons, bouteilles, pots, barquettes...) ont des épaisseurs beaucoup plus petites que les autres dimensions (longueur, largeur, diamètre), la discrétisation en éléments finis que nous avons utilisé est basée sur les éléments de type coque. Dans la version 6.7 d'ABAQUS[®] utilisée ici, nous avons choisi les éléments de coques à 3 nœuds (S3) ou les éléments de coques à 4 nœuds avec intégration réduite (S4R). Le détail de la formulation de ces deux éléments est donné dans le manuel théorique du logiciel ABAQUS[®] est ne fera pas donc l'objet d'une présentation dans ce mémoire.

III.3.2. Etat de contrainte et matrice tangente

Les états de déformation et de contrainte gérés par le logiciel ABAQUS[®] sont stockés sous forme vectorielle. Dans le cas des contraintes planes (les éléments S3 et S4R sont formulés en contraintes planes), les composantes de ceux-ci sont données comme suit :

$$\sigma \mapsto \{\sigma\} = \begin{Bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{12} \end{Bmatrix} \quad \varepsilon \mapsto \{\varepsilon\} = \begin{Bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ 2 \cdot \varepsilon_{12} \end{Bmatrix} \quad (65)$$

Consécutivement, dans toute la théorie relative à l'implémentation, le formalisme vectoriel sera utilisé et l'ordre des composantes sera respecté.

Le critère de von Mises en contraintes planes s'écrit :

$$f = \sigma_{eq} - \bar{\sigma}(\bar{\varepsilon}^p) = 0 \quad (66)$$

Où σ_{eq} est la contrainte équivalente définie par :

$$\sigma_{eq} = \sqrt{\frac{3}{2} \{s\}^T \cdot \{s\}} \quad (67)$$

Où $\{s\}$ et $\{s\}^T$ sont respectivement le vecteur et le vecteur transposé correspondant au tenseur déviateur des contraintes $[s]$ défini par :

$$[s] = [\sigma] + p[I] \quad (68)$$

p est la pression hydrostatique et $[I]$ est le tenseur identité d'ordre 2.

$\bar{\sigma}(\bar{\varepsilon}^p)$ est la contrainte seuil issue de la courbe de traction et qui dépend de la déformation plastique cumulée $\bar{\varepsilon}^p$.

En introduisant également le tenseur déviateur des déformations :

$$[e] = [\varepsilon] + \frac{1}{3} \text{trace}([\varepsilon])[I] \quad (69)$$

La loi de normalité permet d'exprimer la vitesse de déformation plastique en fonction du multiplicateur plastique λ :

$$\{\dot{e}^p\} = \begin{Bmatrix} \dot{e}_1^p \\ \dot{e}_2^p \\ 2\dot{e}_{12}^p \end{Bmatrix} = \dot{\lambda} \{n\} \quad (70)$$

$$\text{Où } \{n\} = \frac{3}{2} \frac{\{s\}}{\sigma_{\text{eq}}} \quad (71)$$

La vitesse de déformation $\{\dot{e}\}$ se décompose en une partie élastique $\{\dot{e}^e\}$ reliée aux contraintes par le module de cisaillement $G = \frac{E}{2(1+\nu)}$, et une partie plastique $\{\dot{e}^p\}$ telle que :

$$\{\dot{e}\} = \{\dot{e}^e\} + \{\dot{e}^p\} \quad (72)$$

$$\{\dot{s}\} = 2G\{\dot{e}^e\} \quad (73)$$

Ainsi, on peut exprimer le vecteur déviateur des contraintes inconnu en fonction de $\Delta\lambda$ en utilisant un schéma implicite :

$$\{\Delta e^p\} = \Delta\lambda \{n\} \quad (74)$$

En combinant ces trois dernières équations avec la définition de $\{n\}$, on obtient alors :

$$\left(1 + \frac{3G}{\sigma_{\text{eq}}} \Delta\lambda\right) \{s\} = 2G \left(\{e^e\}_t + \{\Delta e\} \right) \quad (75)$$

En injectant cette équation dans le critère de von Mises, nous obtenons une équation nonlinéaire en $\Delta\lambda$ qui est résolue par l'algorithme itératif de Newton :

$$3G(\bar{e} - \Delta\lambda) - \bar{\sigma} = 0 \quad (76)$$

$$\text{Avec } \bar{e} = \sqrt{\frac{2}{3} \left(\{e^e\}_t + \{\Delta e\} \right) : \left(\{e^e\}_t + \{\Delta e\} \right)}$$

Enfin, la matrice 6*6 des modules tangents $\left(\frac{\partial \{\Delta\sigma\}}{\partial \{\Delta\varepsilon\}} \right)$ est obtenue en prenant les variations de

l'équation (75) (voir [166]):

$$\left(\frac{\partial \{\Delta\sigma\}}{\partial \{\Delta\varepsilon\}} \right) = \left(\frac{2\sigma_{\text{eq}}}{\bar{e}} [\mathcal{I}] + \left(\frac{E}{3(1-2\nu)} - \frac{2\sigma_{\text{eq}}}{3\bar{e}} \right) [I][I] - \frac{\left(1 - \Delta\lambda \frac{H}{\sigma_{\text{eq}}}\right)}{\sigma_{\text{eq}} \bar{e} \left(1 + \frac{H}{3G}\right)} [s][s] \right) \quad (77)$$

Où $[\mathcal{I}]$ est le tenseur identité d'ordre 4 et $H = \frac{\partial \bar{\sigma}(\bar{\varepsilon}^p)}{\partial \bar{\varepsilon}^p}$ est le module tangent.

En résumé, l'algorithme de la loi de comportement implémentée est schématisé dans ses grandes lignes sur la Figure 78. Il reprend l'ensemble des données utilisées (en entrée) mais aussi demandées par le solveur du logiciel ABAQUS[®]. Les termes en gras reprennent les noms tels qu'ils sont définis par l'environnement ABAQUS[®].

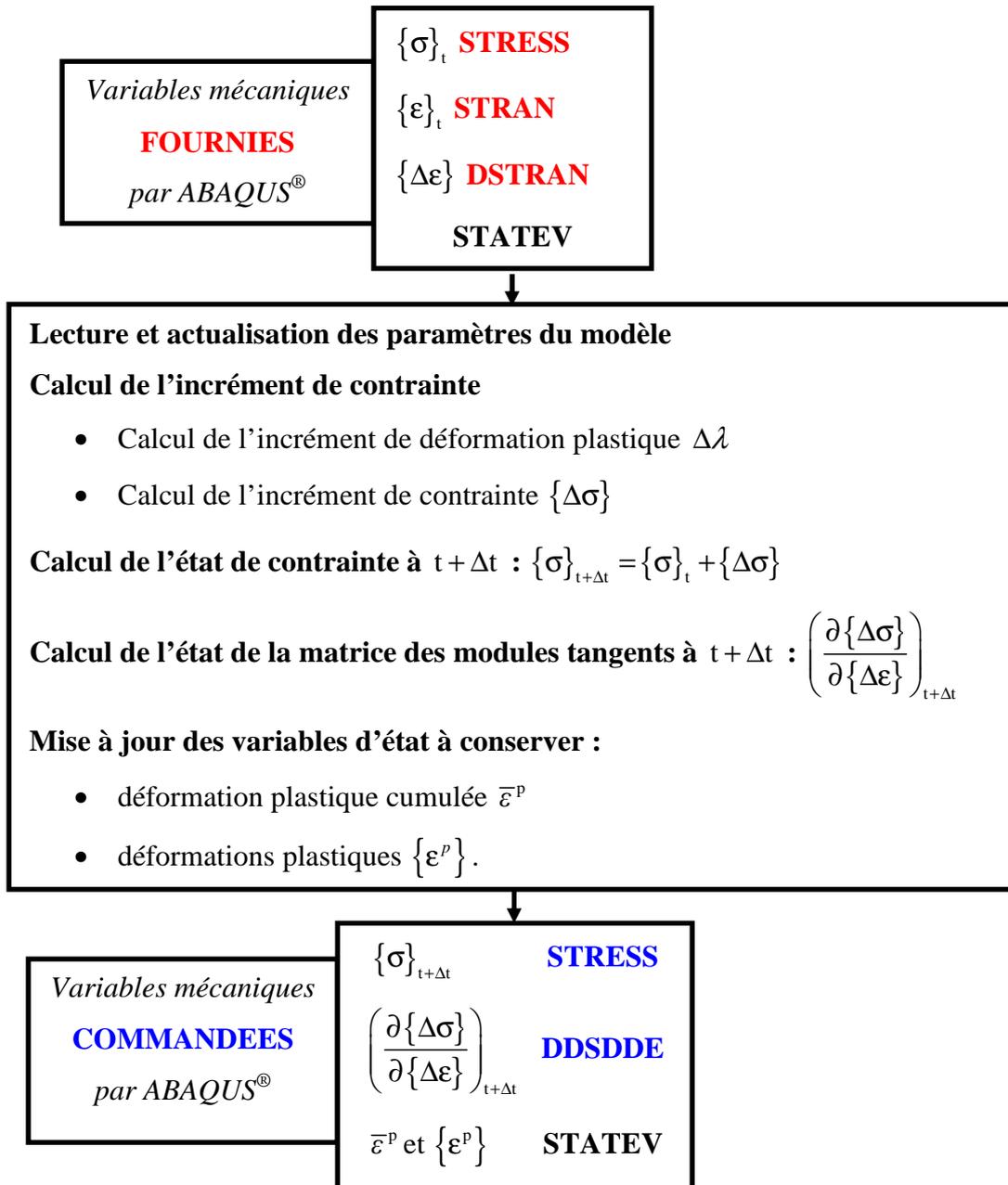


Figure 78 : Schématisation de la loi de comportement codée sous ABAQUS®.

III.4. Validation de l'implémentation de la loi de comportement

Une fois la loi programmée telle que indiquée dans le paragraphe précédent, il a fallu valider son implémentation dans le code de calcul par éléments finis ABAQUS®. En effet, le type d'élément, la finesse du maillage et la précision du calcul ne doivent pas modifier la réponse d'une structure se déformant de manière homogène.

Pour vérifier cela, nous avons choisi de simuler le test de traction uniaxiale avec plusieurs types de discrétisation (Figure 79) :

- 1 élément coque 3D à 4 nœuds avec intégration réduite (S4R)
- 25 éléments coques 3D à 4 nœuds avec intégration réduite (S4R)
- 25 éléments coques 3D à 3 nœuds (S3)

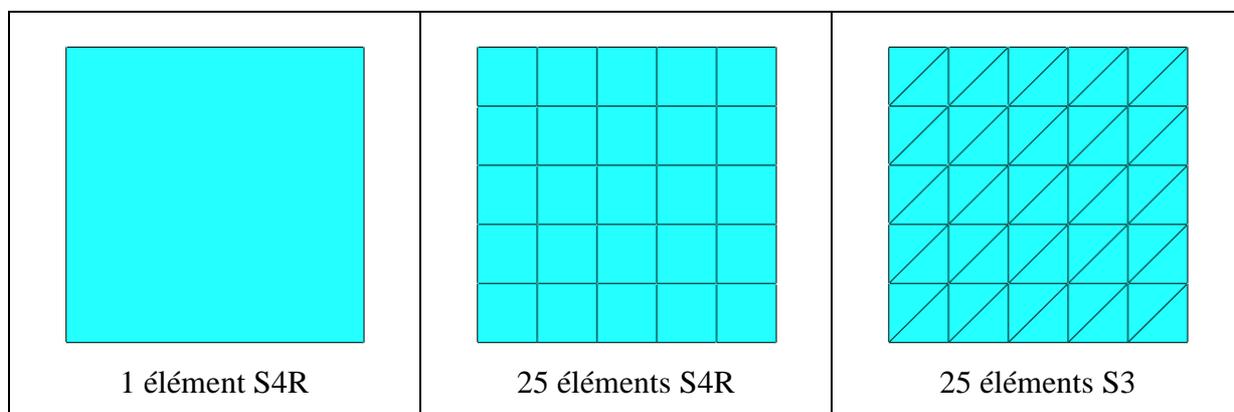


Figure 79 : Maillages utilisés pour valider l'implémentation de la loi de comportement.

Sur la Figure 80, nous comparons les courbes contrainte vraie – déformation vraie pour les différentes discrétisations testées avec la courbe théorique correspondant à la loi de comportement en traction. Quels que soient le type de discrétisation et le nombre d'éléments du maillage, les résultats sont conformes à la courbe théorique. Ces résultats confirment la bonne implémentation de la loi de comportement des polymères solides dans le code de calcul par éléments finis ABAQUS®.

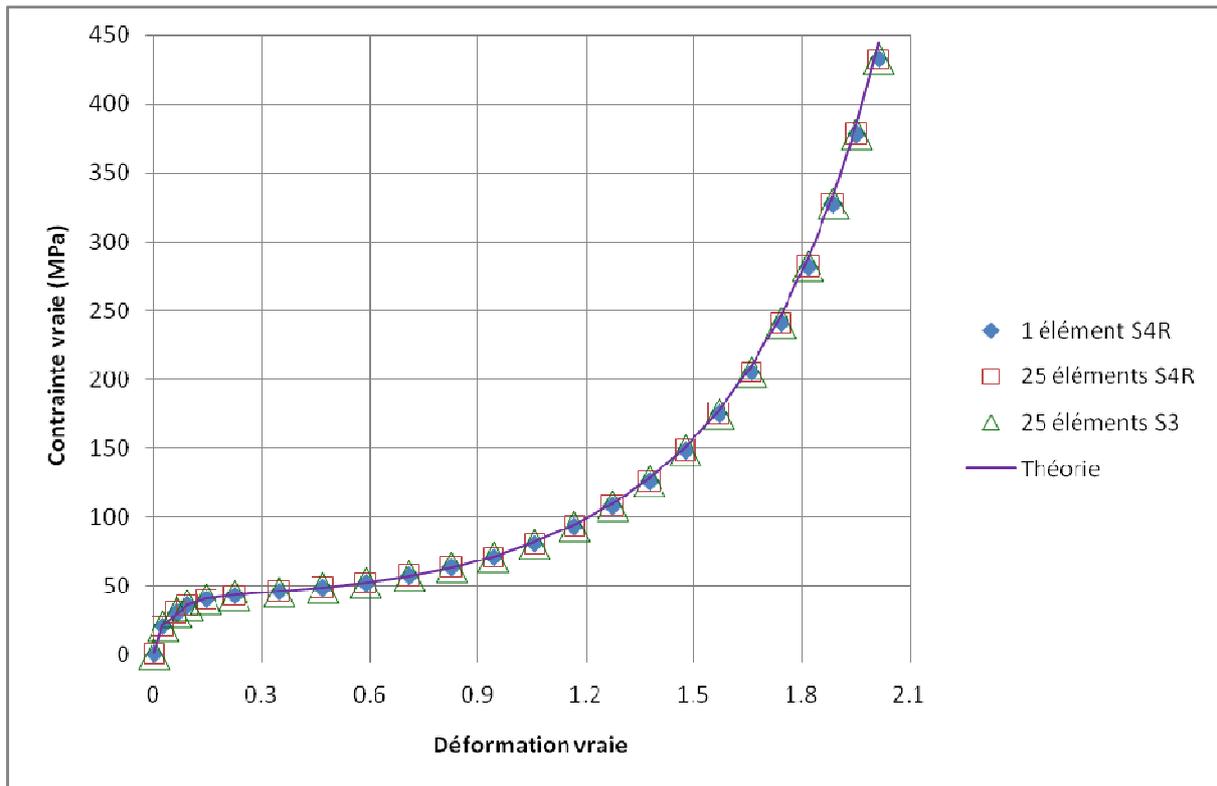


Figure 80 : Comparaison des courbes Contrainte vraie – Déformation vraie pour les différentes discrétisations testées.

IV. Identification inverse de la loi de comportement du polymère

L'approche classique (prédominante jusqu'à présent) de l'identification des paramètres rhéologiques nécessite, pour traduire les résultats expérimentaux (forces, couples, allongements ...) en données intrinsèques, l'utilisation de modèles analytiques. L'estimation des paramètres nécessite alors une analyse graphique des courbes, ou dans le meilleur des cas, l'utilisation d'une méthode de régression numérique.

Pour des sollicitations complexes, il est souvent impossible de relier grandeurs technologiques et mécaniques (force et tenseur des contraintes) sans ambiguïté ; à moins d'avoir recours au développement de techniques (ou d'un ensemble de techniques) expérimentales rendant possibles des mesures plus fines et plus locales (déformation, température ...) dans une gamme de sollicitations large.

L'objectif que nous nous sommes fixés a donc été de développer une procédure capable de déterminer les coefficients rhéologiques directement à partir de grandeurs technologiques mesurées expérimentalement.

Les récents progrès réalisés dans le domaine des codes de calcul numérique autorisent en effet une modélisation très fine des déformations des matériaux (**modèle direct**). Avec l'utilisation combinée des méthodes d'optimisation et de modélisation, il devient possible de confier l'identification des paramètres rhéologiques à une procédure automatisée. On fait alors appel à **une méthode d'analyse inverse** associée au problème direct.

La modélisation consiste à représenter un système physique par un ensemble d'équations mathématiques, une loi de comportement par exemple, contenant des paramètres décrivant entièrement ce système. Ces paramètres peuvent ne pas être tous accessibles par une mesure directe. On peut définir, par ailleurs, des variables observables et mesurables (la force par exemple) et dont les valeurs dépendent des valeurs des paramètres du modèle.

La résolution du problème direct revient à calculer les valeurs des variables observables en fonction des valeurs des paramètres du modèle. Celle du modèle inverse consiste, quant à elle, à identifier les valeurs des paramètres du modèle à partir des valeurs mesurées des variables observables.

Dans le cas de la modélisation du comportement d'un matériau par exemple, les variables observables peuvent être les efforts et les déplacements. Les paramètres du modèle (la loi de comportement) sont, dans notre cas, les paramètres tels que la consistance, la sensibilité à la déformation, ou encore le durcissement structural ...

L'approche générale de la méthode inverse appliquée à l'identification de paramètres physiques est en fait très proche d'un domaine à l'autre. Son principe en comparaison avec la méthode directe peut être résumé sur l'illustration de la Figure 81 [168].

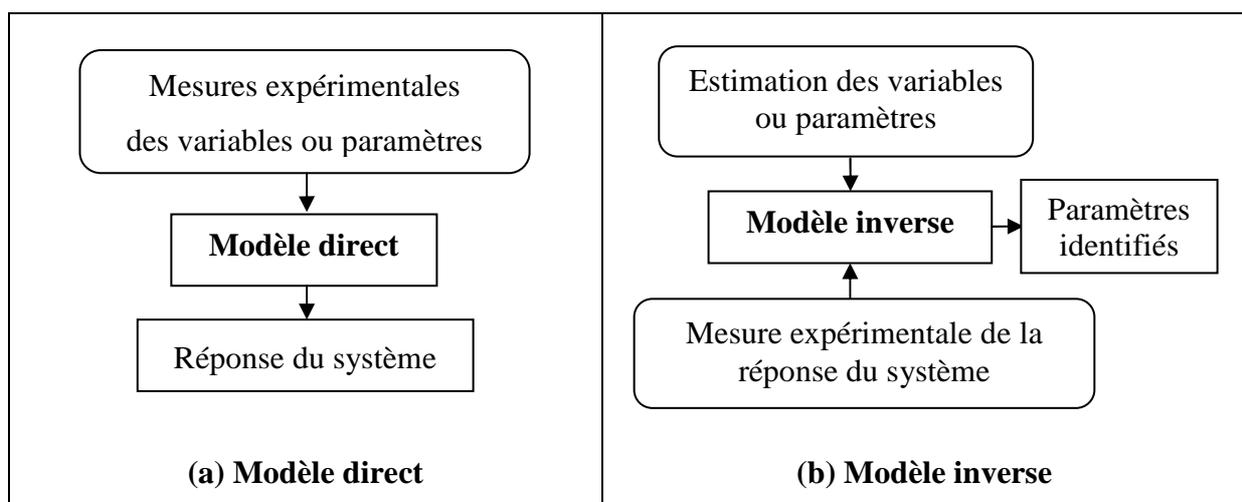


Figure 81 : Comparaison des modèles direct et inverse.

Gavrus et al. [157] ont appliqué le principe de la méthode inverse pour identifier le comportement rhéologique de matériaux thermo-visco-plastiques sollicités en traction et en torsion dans des conditions sévères de déformation. Ces conditions sont comparables à celles atteintes pour des applications industrielles et de localisation de la déformation. L'algorithme développé par ces auteurs consiste à coupler la méthode des éléments finis qui permet de simuler l'essai de torsion, de traction ou de torsion-traction avec un module d'optimisation. La différence entre la mesure expérimentale et la réponse thermo-visco-plastique du modèle est définie par une fonction objectif formulée au sens des moindres carrés.

Lam et al. [169] ont utilisé une méthode d'identification inverse à partir d'essais de torsion et de compression axisymétrique, pour déterminer les paramètres de lois de comportement viscoplastiques. Les auteurs ont défini une fonction objectif représentant la différence entre les grandeurs mesurées et calculées.

Cailletaud et Pilvin [170] ont généralisé cette technique d'identification aux cas des modèles de comportement non linéaire par une combinaison de codes de calcul par éléments finis non linéaires en grandes transformations avec un l'outil d'optimisation SiDoLo que nous allons également utiliser. Les auteurs ont choisi de minimiser la fonction objectif représentant la différence entre les valeurs expérimentales et celles calculées au moyen de deux méthodes d'optimisation. La méthode de la plus grande pente est utilisée lors des premières itérations pour améliorer l'approximation des paramètres. Ensuite, la méthode de Levenberg-Marquart permet d'atteindre l'optimum recherché. Ces deux méthodes sont des méthodes du gradient d'ordre 1 nécessitant le calcul du vecteur gradient, réalisé par différences finies. Les deux auteurs ont ainsi identifié plusieurs lois de comportement de matériaux élasto-viscoplastiques, des modèles poly-cristallins, et des modèles probabilistes de fissuration...

IV.2. Couplage des logiciels ABAQUS et SiDoLo pour l'identification inverse

Comme nous l'avons vu ci-dessus, la méthode d'identification inverse nécessite de coupler un algorithme d'optimisation (SiDoLo) avec un programme (ABAQUS avec UMAT) permettant de simuler la réponse mécanique du système étudié.

Afin de réaliser ce couplage, nous avons utilisé le **modèle extérieur** de SiDoLo, qui fait appel, pour simuler une expérience, à un programme extérieur qui fonctionne de façon indépendante par rapport à SiDoLo. La communication entre ce programme extérieur et le

module d'optimisation de SiDoLo s'effectue uniquement par fichiers à l'aide d'un programme interface. En général, le rôle de cette interface est triple : (i) lire les paramètres à identifier, les interpréter et préparer les fichiers de données du programme extérieur dépendant de ces coefficients ; (ii) lancer l'exécution du programme extérieur ; (iii) lire les résultats de ce calcul, extraire de ceux-ci les variables observables et les écrire dans un format compréhensible par SiDoLo. Nous avons traduit cet ensemble de tâches en Fortran dans le programme interface dont un modèle est fourni avec le logiciel SiDoLo. Sur la

Figure 82, nous avons schématisé la procédure d'identification inverse telle que nous l'avons développée à l'aide du fichier interface.

IV.2. Etude numérique de sensibilité des paramètres de la loi de comportement

Il s'agit ici de savoir quel est, parmi les différents paramètres rhéologiques, celui qui peut influencer la résistance à la compression verticale des flacons étudiés. Le principe de cette étude consiste à simuler de multiples essais de RCV à l'aide du logiciel ABAQUS® en ne faisant varier qu'un seul paramètre de la loi de comportement à la fois. Il est ainsi possible de quantifier la sensibilité d'une variable observable telle que la RCV vis-à-vis de tel ou tel paramètre rhéologique.

Nous avons choisi un jeu de coefficients de référence issu de la thèse de Yannick Tillier [167] qui a identifié des coefficients associés à la loi des polymères solides par dépouillement analytique d'essais de vidéo-traction menés sur des éprouvettes en polypropylène (type « sablier »). Même si la problématique et les matériaux étudiés dans la thèse citée n'ont pas de relation directe avec notre travail, il s'agit d'un point de départ, sachant que nous n'avons aucune idée de la valeur des paramètres initiaux que nous devons prendre pour notre algorithme d'identification inverse. Cette étude de sensibilité nous renseignera sur l'influence des différents paramètres et nous permettra donc de mieux appréhender le processus d'identification. Cependant, le module d'Young qui sera utilisé est celui calculé expérimentalement à partir des essais de traction, tel que décrit dans la section I.3 de ce chapitre.

Dans le Tableau 13, nous avons regroupé le jeu de paramètres initial utilisé pour l'étude de sensibilité. Pour des raisons de symétrie, nous avons choisi de ne considérer que le quart du flacon dont le maillage est représenté sur la Figure 83.

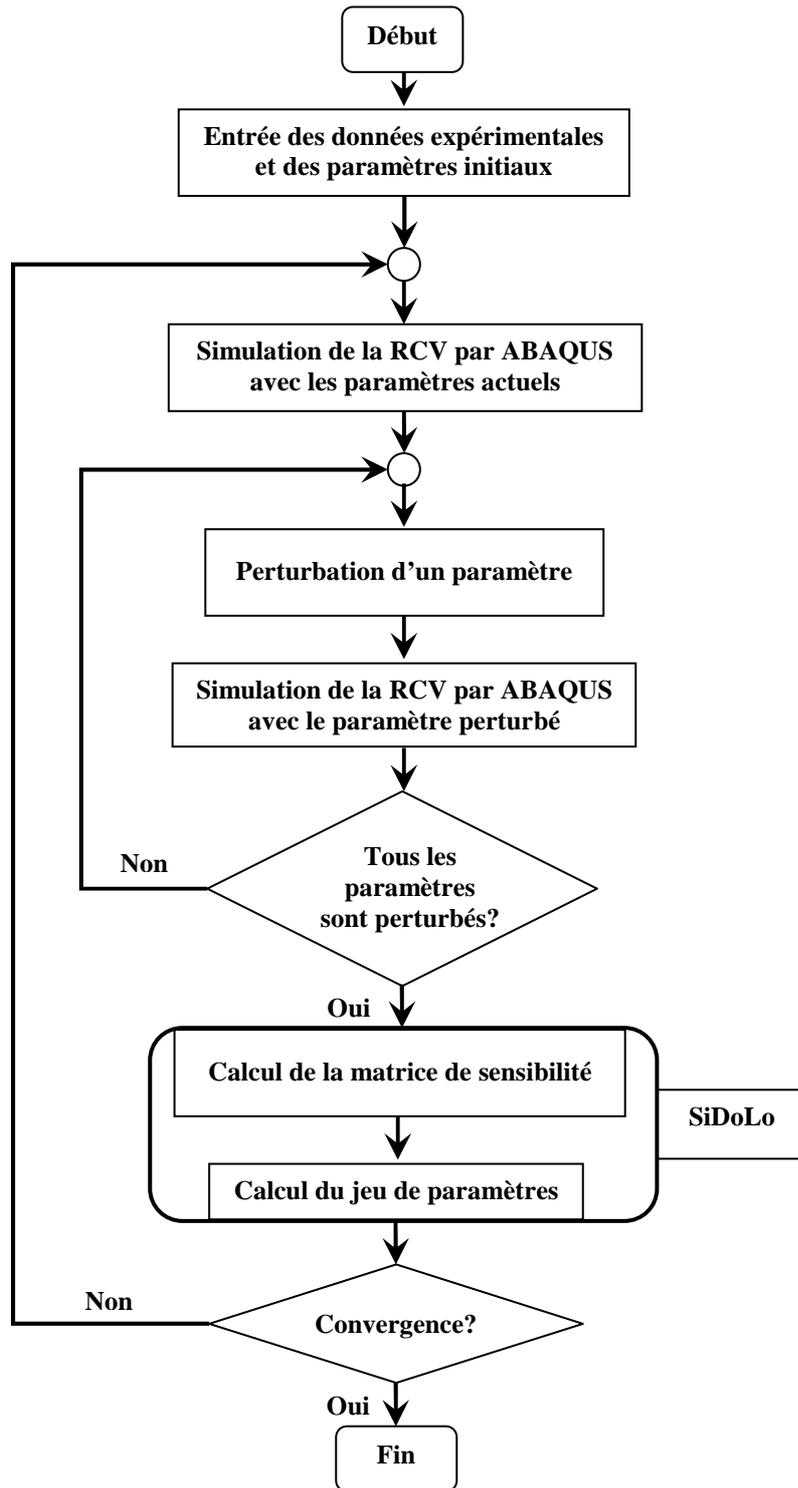


Figure 82 : Organigramme de la procédure d'identification inverse couplant les logiciels ABAQUS® et SiDoLo.

Paramètres	E (MPa)	K (MPa)	W	h	n
Valeurs initiales	843,5	44,1	65,5	0,75	1,75

Tableau 13 : Valeurs initiales du jeu de paramètres utilisé pour l'étude de sensibilité.

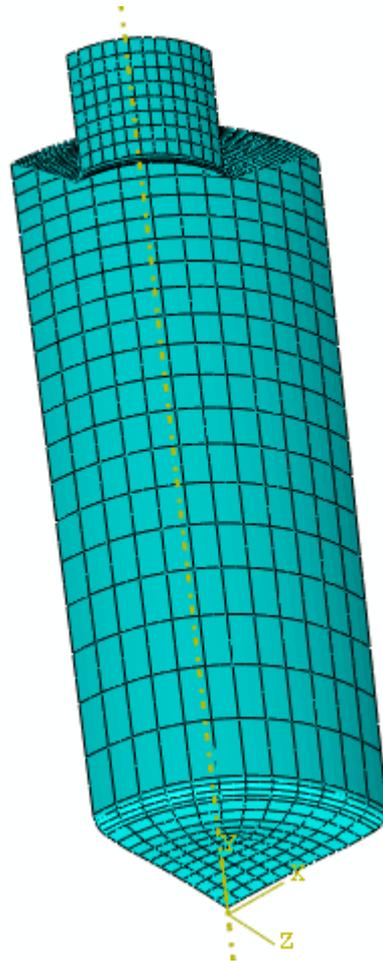


Figure 83 : Maillage du quart du flacon constitué de 732 éléments S4R.

Les courbes suivantes (Figure 84 à Figure 88) permettent de visualiser l'influence qu'ont les différents coefficients rhéologiques sur l'évolution de la RCV du flacon. Les simulations ont été réalisées en modifiant les paramètres de référence à $\pm 20\%$ pour E et K , et à $\pm 50\%$ pour w , h et n . On peut ainsi constater que le module d'élasticité E et le coefficient de consistance K jouent un rôle prédominant dans l'évolution de la RCV du flacon. L'influence du paramètre de durcissement structural n semble moindre, alors que les paramètres w et h n'ont quasiment aucune influence sur cette variable observable, même si les variations utilisées pour ces derniers paramètres sont de $\pm 50\%$.

L'erreur relative que la variation d'un paramètre rhéologique ΔP est susceptible d'entraîner sur l'évolution de la RCV du flacon ΔF a été calculée et présentée dans le Tableau 14.

	E		K		w		h		n	
ΔP (%)	+20	-20	+20	-20	+50	-50	+50	-50	+50	-50
ΔF (%)	+6,6	-8,0	+11,8	-13,3	+0,8	-1,4	+1,0	-0,4	-0,9	+5,9

Tableau 14 : Sensibilité de la RCV du flacon aux variations des paramètres rhéologiques.

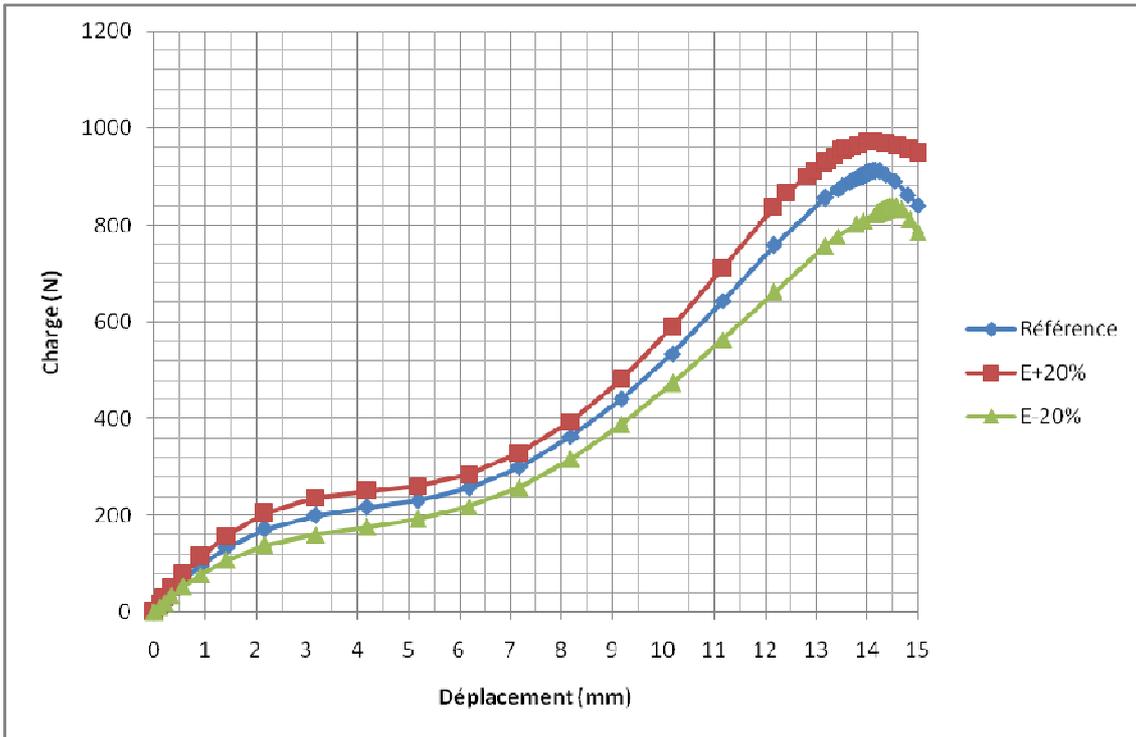


Figure 84 : Sensibilité de la RCV vis-à-vis du module d'élasticité E .

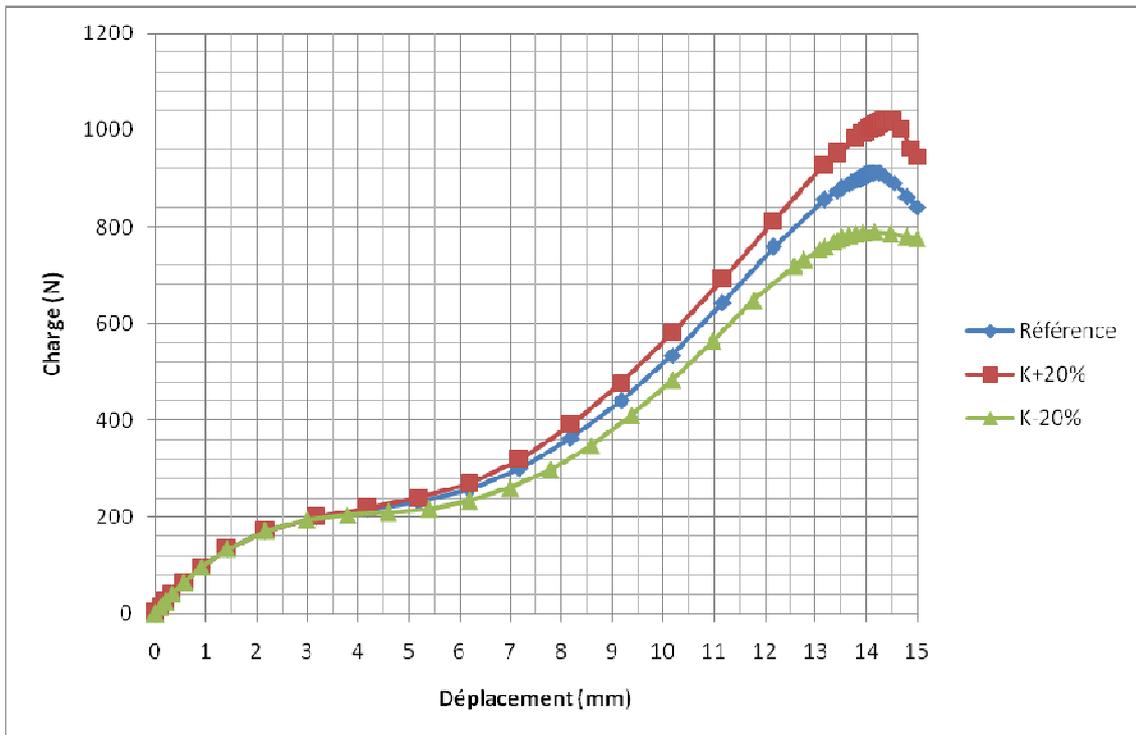


Figure 85 : Sensibilité de la RCV vis-à-vis la consistance K .

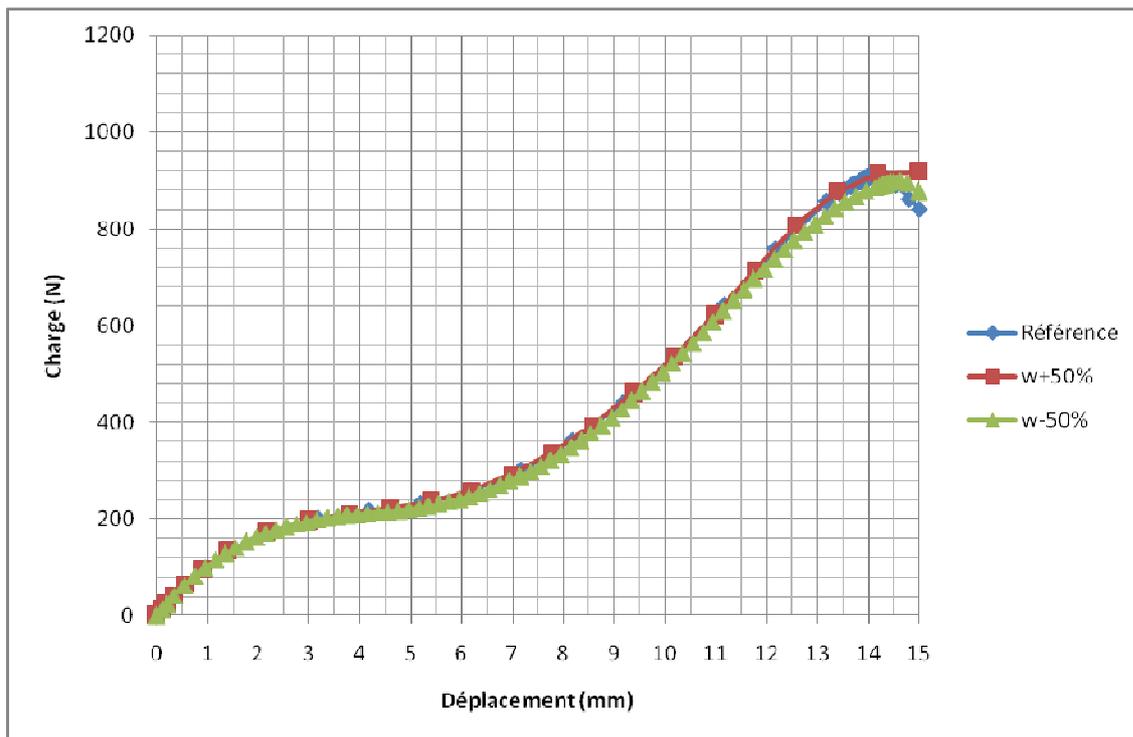


Figure 86 : Sensibilité de la RCV vis-à-vis du coefficient viscoélastique w .

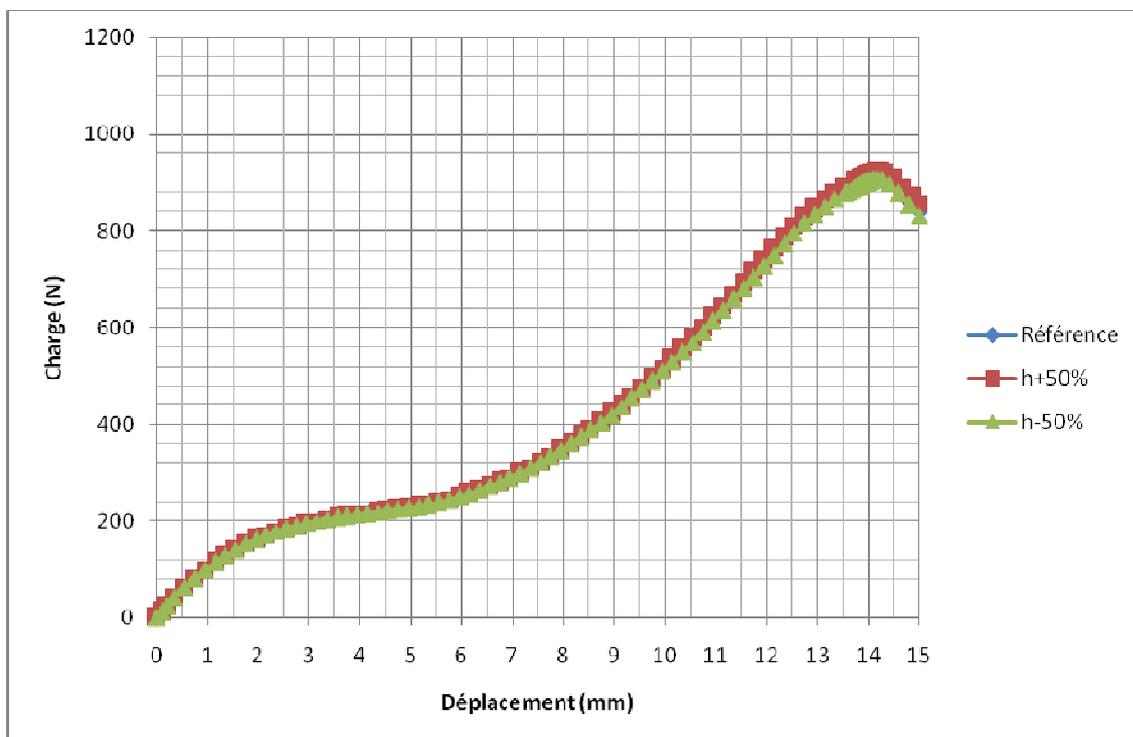


Figure 87 : Sensibilité de la RCV vis-à-vis du coefficient de durcissement structural h .

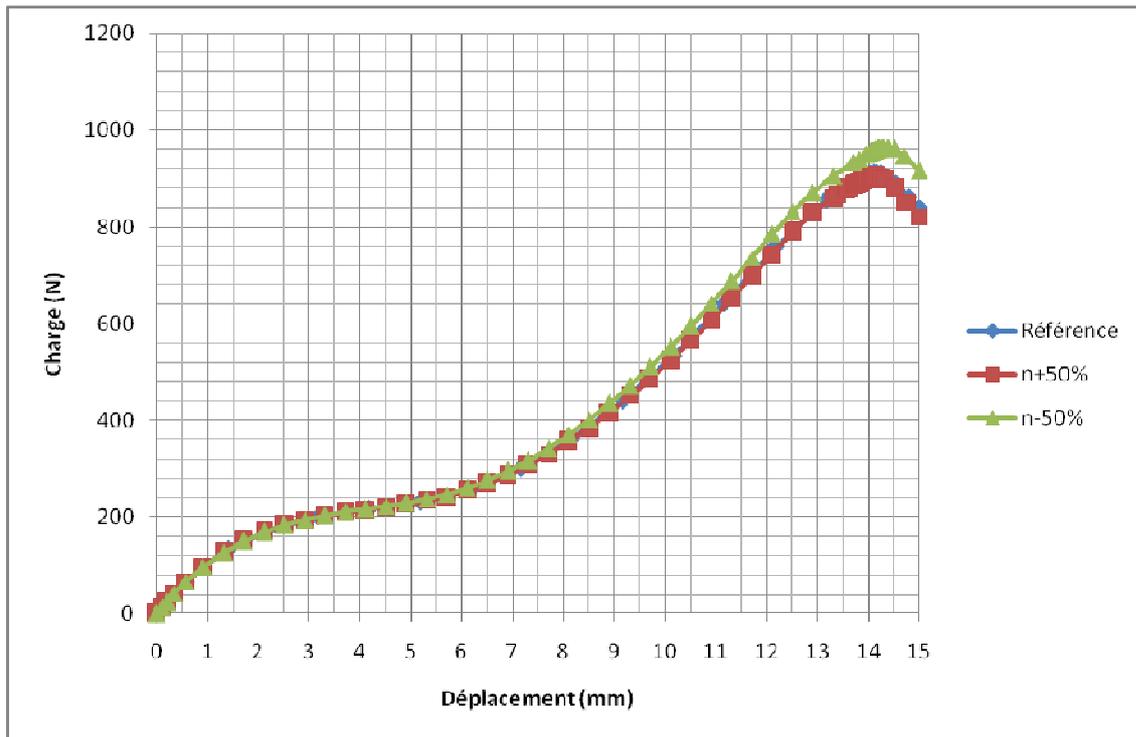


Figure 88 : Sensibilité de la RCV vis-à-vis du coefficient de durcissement structural n .

IV.3. Résultats de l'identification inverse des paramètres de la loi de comportement du polymère solide

Après avoir étudié la sensibilité des paramètres de la loi de comportement, nous avons procédé à l'identification inverse de ces paramètres sur les tests de compression verticale dans le cas du flacon vierge. Le Tableau 15 regroupe le jeu de paramètres identifié dans ce cas.

Paramètres	E (MPa)	K (MPa)	W	h	n
Valeurs identifiées	843,50	52,07	16,20	0,84	0,68

Tableau 15 : Valeurs identifiées du jeu de paramètres sur les tests de compression verticale dans le cas du flacon vierge.

Comme on peut le constater sur la Figure 89, le jeu de paramètres obtenu après l'identification inverse sur les tests de compression verticale dans le cas du flacon vierge, rend très bien compte du comportement en compression verticale de ce dernier.

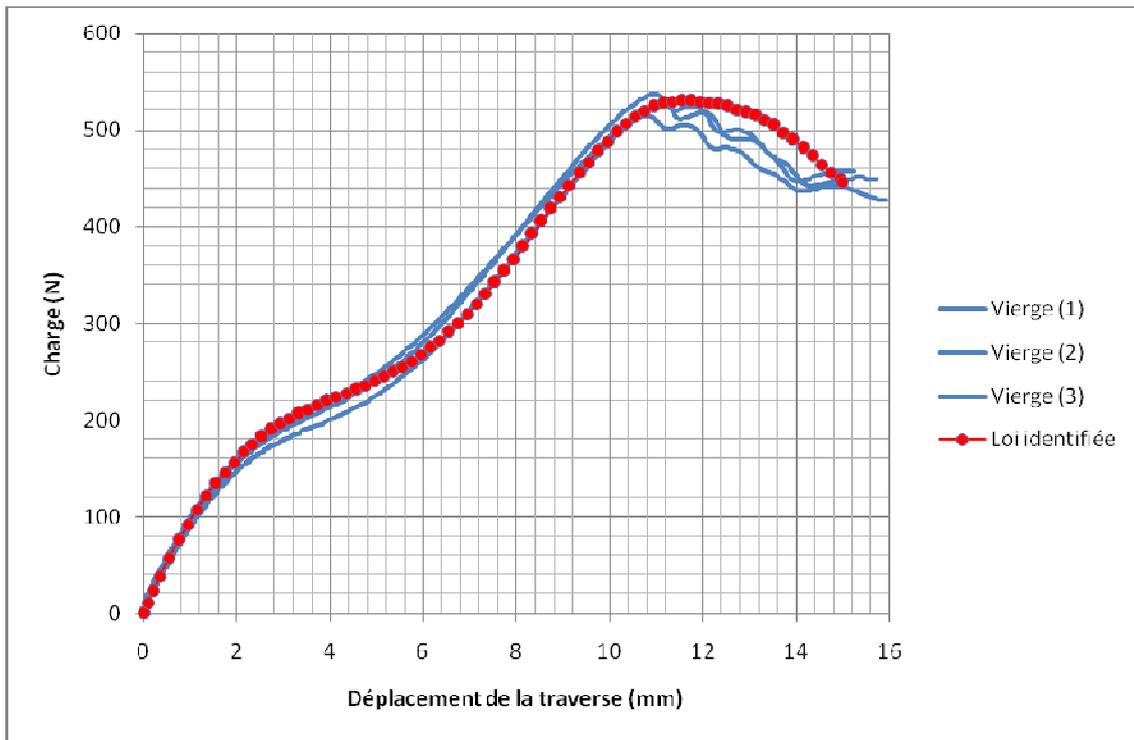


Figure 89 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques du test de compression verticale sur flacon vierge.

Nous avons également représenté sur la Figure 90 les isovaleurs de la contrainte de Von Mises dans le flacon en fin de déformation. Nous remarquons que le flambement du flacon a lieu au niveau du goulot comme nous l'avons observé expérimentalement.

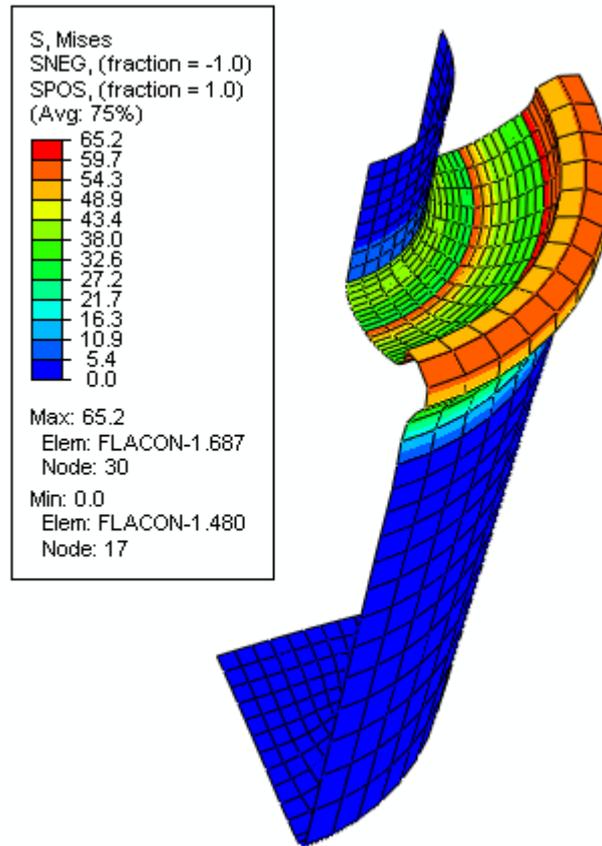


Figure 90 : Isovaleurs de la contrainte de Von Mises sur le flacon déformé.

Nous allons nous intéresser maintenant à l'identification de la loi de comportement à partir des résultats des essais de compression verticale effectués sur les flacons vieillis à $T=23^{\circ}\text{C}$. Grâce à l'étude de sensibilité des paramètres, nous savons que le module d'Young E , la consistance K et, dans des proportions moindres, l'exposant de durcissement structural n sont les paramètres qui influencent la RCV.

Or, nous avons déjà établi expérimentalement l'évolution du module d'Young pour le polypropylène vieilli dans le paragraphe I.3 de ce chapitre (voir Equation (53)). Nous avons alors simulé les essais de compression verticale en utilisant l'équation (53) pour le module d'Young et en gardant les autres paramètres (K , w , h et n) constants et tels qu'ils ont été identifiés pour le flacon vierge. Les résultats de cette simulation sont représentés sur la Figure 91. Nous remarquons que ces résultats, en ne considérant que l'évolution du module d'Young, sont très éloignés des résultats expérimentaux pour les flacons vieillis à $T=23^{\circ}\text{C}$. Ceci veut

dire que l'évolution du module d'Young seul ne peut pas bien rendre compte de l'évolution de la RCV des flacons vieillis.

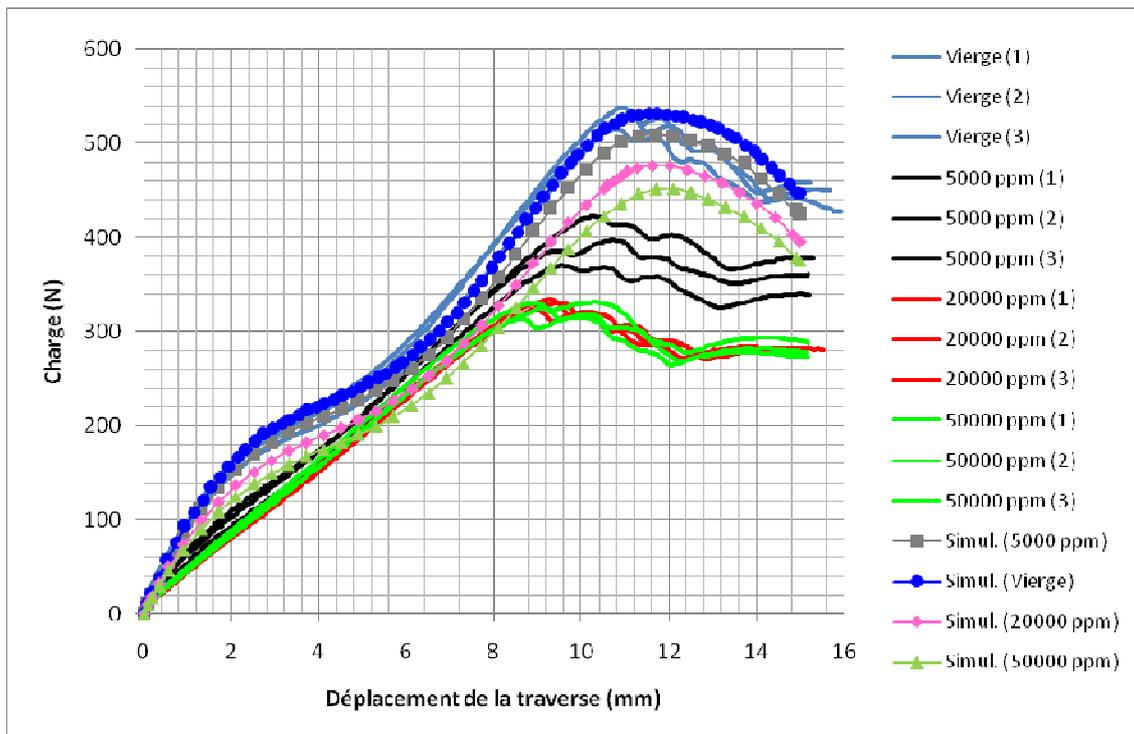


Figure 91 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques du test de compression verticale pour les flacons vierges et vieillis à $T = 23^{\circ}\text{C}$ avec E évolutif.

Pour améliorer la prédiction du modèle de comportement, nous proposons de faire évoluer les paramètres K et n en fonction de la concentration d'acétate d'amylo dans la solution de contact. Comme nous l'avons fait pour le module d'élasticité au paragraphe I.3 de ce chapitre, nous proposons la même forme pour l'évolution de K et n tels que :

- Modèle pour K :

$$K = K_0 \cdot \exp\left(-\frac{a_K \cdot C}{b_K + C}\right) \quad (78)$$

Où : K_0 représente la consistance du polymère vierge, C représente la concentration d'acétate d'amylo. a_K et b_K sont les paramètres du modèle à identifier.

- Modèle pour n :

$$n = n_0 \cdot \exp\left(-\frac{a_n \cdot C}{b_n + C}\right) \quad (79)$$

Où : n_0 représente l'exposant de durcissement structural du polymère vierge, C représente la concentration d'acétate d'amyle. a_n et b_n sont les paramètres du modèle à identifier.

Les tableaux Tableau 16 et Tableau 17 regroupent les paramètres obtenus par identification inverse pour les deux modèles ci-dessus.

Paramètres du modèle	Valeurs
K_0 (MPa)	52,07
a_K	0,38
b_K (ppm)	2182

Tableau 16 : Paramètres identifiés pour le modèle de la consistance K .

Paramètres du modèle	Valeurs
n_0	0,68
a_n	-0,53
b_n (ppm)	74,3

Tableau 17 : Paramètres identifiés pour le modèle de l'exposant de durcissement structural n .

La Figure 92 représente la comparaison des résultats expérimentaux avec les résultats obtenus après identification inverse des paramètres d'évolution de K et de n sur les essais de compression verticale sur l'ensemble des flacons.

Nous remarquons que nous avons largement amélioré la prédiction de la RCV des flacons vieillis à $T = 23^\circ\text{C}$. En effet, dans le Tableau 18 nous avons calculé l'écart relatif entre les résultats expérimentaux et numériques de la RCV des flacons, obtenus par les simulations effectuées avec l'évolution de E seulement (ECART₁), et avec l'évolution des paramètres E , K et n (ECART₂). Pour les flacons vieillis, cet écart passe de 44% au maximum pour les

simulations effectuées avec l'évolution de E seulement à moins de 10% au maximum pour les simulations effectuées avec l'évolution des paramètres E , K et n .

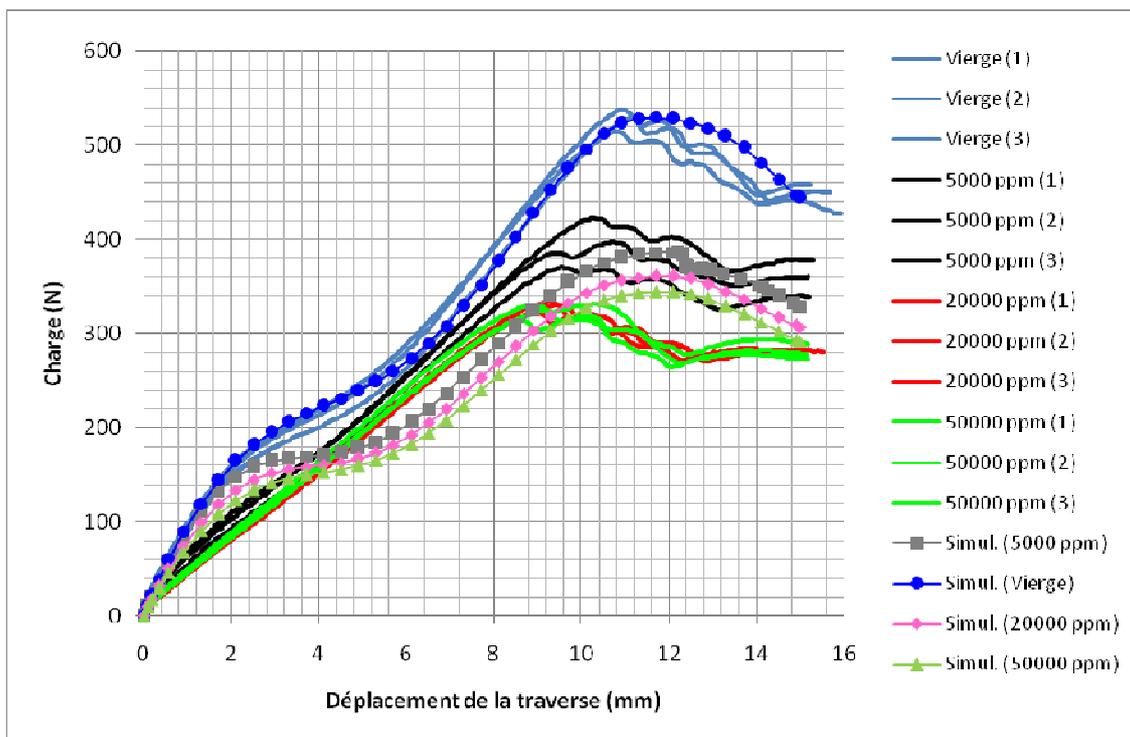


Figure 92 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques du test de compression verticale pour les flacons vierges et vieillissés à $T = 23^{\circ}\text{C}$ avec E , K et n évolutifs.

	RCV_{exp}	RCV_1	ECART_1	RCV_2	ECART_2
Vierge	526,6	530,2	0,7%	529,3	0,5%
5000 ppm	396,9	508,9	28,2%	386,1	2,7%
20000 ppm	328,9	476,3	44,8%	360,7	9,7%
50000 ppm	322,1	451,5	40,2%	343,9	6,8%

Tableau 18 : Ecart relatif entre les résultats expérimentaux et numériques de la RCV des flacons.

Nous notons cependant que les allures des courbes numériques pour les flacons vieillis sont différentes des courbes expérimentales notamment par l'existence d'une inflexion sur les courbes numériques qui est très atténuée expérimentalement. Le « stress cracking » dû à l'apparition de micro-craquelures, que nous avons déjà évoqué lors des observations au MEB, peut être à l'origine de ce phénomène. La loi de comportement, telle que nous l'avons développée ici, ne prend pas en compte le phénomène d'endommagement et ne nous permet donc pas d'appréhender cette zone des courbes expérimentales.

Conclusion générale

A travers cette thèse, nous avons souhaité développer une méthodologie expérimentale rigoureuse et pertinente pour caractériser les phénomènes observés au cours de la sorption de l'acétate d'amyle dans des flacons en polypropylène et ainsi modéliser le système matériau/produit en vue de l'obtention d'un outil d'aide à la conception des emballages en polymères, qui servira à la prédiction et à l'amélioration de leurs performances mécaniques.

Une recherche bibliographique a permis de faire un bilan sur les emballages thermoplastiques, les interactions contenant/contenu et les principaux facteurs qui influencent ces interactions. Ces transferts de masse entre l'emballage et le produit ont un grand impact sur les performances mécaniques de l'emballage. Nous avons également fait le bilan des lois de comportement les plus aptes à reproduire le comportement global des polymères solides. Nous avons présenté les différents types de polymères et les principales théories (physiques ou phénoménologiques) proposées dans la littérature pour représenter le comportement complexe des polymères solides, ainsi que les lois de comportement auxquelles elles ont conduit.

Dans le chapitre III, les résultats de sorption obtenus par les techniques de gravimétrie et de FTIR montrent que la quantité d'acétate d'amyle sorbée dans le polypropylène augmente en fonction de la concentration de la solution et de la température du milieu de contact. Ces deux méthodes nous ont permis de calculer le coefficient de diffusion de l'acétate d'amyle dans le polypropylène. Nous avons montré que ce coefficient pouvait être considéré comme constant, même aux fortes concentrations du milieu diffusant. Nous pouvons expliquer cette stabilité du coefficient de diffusion en fonction de la concentration par une saturation des sites actifs au sein de la matrice polymérique quand la phase d'équilibre est atteinte. Nous avons également calculé le coefficient de partage entre le polymère et la solution de contact, pour lequel nous avons observé une variation importante : plus la solution aqueuse est diluée plus le partage est en faveur du polypropylène. Lorsque la concentration en solution croît, le coefficient de partage devient faible, ce qui indique une saturation du polymère.

L'étude thermique par DSC a montré une légère augmentation du point de fusion du polymère en fonction de la concentration de l'ester dans la solution de contact. Cette augmentation peut être expliquée d'une part, par l'effet plastifiant de l'acétate d'amyle, et

d'autre part par une migration des additifs du polymère vers la solution. Ceci a été confirmé par la diminution du taux de cristallinité calculé dans le polypropylène.

Pour le système acétate d'amyle/polypropylène étudié, la sorption est de type sigmoïdal, ce qui indique une limitation cinétique à la surface du polymère. Afin de modéliser ce type de transfert, nous avons donc introduit le coefficient de limitation cinétique à l'interface H en plus du coefficient de diffusion D . Ces deux paramètres ont été identifiés sur les essais de sorption à l'aide du logiciel d'optimisation SiDoLo. Les résultats obtenus ont montré que le coefficient de diffusion était constant, alors que le coefficient de limitation cinétique augmentait avec la concentration en acétate d'amyle et avec la température de contact.

Le chapitre IV a été consacré à la caractérisation expérimentale et à la modélisation numérique du comportement mécanique des flacons. Après avoir réalisé des essais de traction simple sur des éprouvettes vierges et vieilles prélevées sur des flacons, nous avons étudié l'évolution des propriétés mécaniques (Module d'Young et charge maximale) du polypropylène. Nous avons ainsi proposé un modèle d'évolution de ces propriétés en fonction de la concentration d'amyle acétate, dont nous avons identifié les coefficients. Les résultats obtenus ont mis en évidence que l'influence de la concentration sur le module d'Young et sur la charge maximale est bien représentée par notre modèle. Nous avons ensuite effectué des essais de compression sur les différents flacons, afin d'évaluer l'évolution de leur résistance à la compression verticale (RCV) en fonction du vieillissement.

S'agissant de la modélisation numérique du comportement, nous avons dans un premier temps implémenté la loi de comportement des polymères solides dans le code de calcul de structures par éléments finis ABAQUS®, au moyen d'un programme utilisateur UMAT (User MATerial). Puis, nous avons développé une procédure d'identification inverse des paramètres de la loi de comportement, en couplant le logiciel d'optimisation SiDoLo au code de calcul ABAQUS®. Avant de procéder à l'identification des paramètres de notre loi de comportement, nous avons mené une étude de sensibilité de cette loi aux différents paramètres qui la constituent. Cette étape a mis en évidence l'influence prépondérante du module d'Young E et de la consistance K , et dans une moindre mesure celle de l'exposant de durcissement structural n , sur la courbe de comportement du flacon en compression verticale. Au moyen de la méthode d'identification inverse, nous avons ensuite déterminé les paramètres de la loi de comportement du matériau vierge. Les résultats numériques obtenus

sont en très bon accord avec les mesures expérimentales. En faisant évoluer le module d'Young selon le modèle établi à partir des essais de traction uniaxiale et en maintenant les valeurs des autres paramètres constantes et égales à celles identifiées pour le matériau vierge, nous avons simulé le test de compression verticale sur les flacons vieillis. Les prédictions des RCV ainsi obtenues surestiment d'environ 30 à 40% les valeurs mesurées. Ces résultats nous ont conduits à proposer un modèle d'évolution pour la consistance K et pour l'exposant de durcissement structural n , maintenus jusque là constants. L'identification inverse de ces paramètres (E , K et n) sur l'ensemble des essais de compression verticale a permis d'améliorer la prédiction de la RCV pour l'ensemble des flacons, avec un écart aux valeurs expérimentales inférieur à 10%.

Le travail ainsi réalisé nous a permis de développer une approche synergique expérimentale-numérique pour la caractérisation et la modélisation du comportement mécanique des emballages polymères soumis au phénomène de transfert de masse. Cette méthodologie pourra être élargie à l'étude du comportement de différents couples emballages/produits. Elle pourra notamment servir comme outil d'aide à la conception et au dimensionnement des emballages.

Bibliographie

- [1] SAFA, H. L., BOURELLE, F. Sorption-Desorption Of Aromas On Multi-use PET Bottles. A Test Procedure. *Packaging Technology and Science*, 1999, Vol.12, 37-44
- [2] AURAS, R., HARTE, B., SELKE, S. Sorption of ethyl acetate and d-limonene in poly(lactide) polymers. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2006, Vol. 86, 648–656
- [3] MONASSE, B. Les théories de la cristallisation des polymères. *Annales de la Chimie Française*. 1990, Vol. 15, 173-220
- [4] VETTOREL, T. Etude de la cristallisation des polymères par simulation numérique. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur – Strasbourg, 2005
- [5] LAU, O., WONG, S. Contamination in food from packaging material. *Journal of Chromatography A*, 2000, Vol. 882, 255-270
- [6] CARETTE, L., DEFOSSE, R. *Techniques de l'ingénieur*, 1996, Vol. A32
- [7] Souccar T., 1997, “ Emballage alimentaire et Santé”, *L'aliment santé*, Axis industrie, 38-39
- [8] NIR, M. M., RAM, A. Sorption and Migration of Organic Liquids in Poly(Ethylene Terephthalate). *Polymer Engineering and Science*, 1996, Vol. 36, N°. 6, 862-868
- [9] HERNÁNDEZ-MUÑOZ, P., CATALÁ, R., GAVARA, R. Effect of Sorbed Oil on Food Aroma Loss through Packaging Materials. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1999, Vol. 47, 4370-4374
- [10] TAWFIK, M. S., DEVLIEGHEREA, F., HUYGHEBAERT, A. Influence of D-limonene absorption on the physical properties of refillable PET. *Food chemistry*, 1998, Vol. 61, N°. 1/2, 157-162
- [11] HERNÁNDEZ-MUÑOZ, P., CATALÁ, R., GAVARA, R. Food aroma partition between packaging materials and fatty food simulants. *Food Additives and Contaminants*, 2001, Vol. 18, N°. 7, 673-682

- [12] NIELSEN, T. J., JÄGERSTAD I, M. Flavour scalping by food packaging. *Food Science and Technology*, 1994, Vol. 5, 353-356
- [13] LICKLY, L. D., LEHR, K. M., WELSH, G. C. Migration of styrene from polystyrene Foam Food-contact Articles. *Food and Chemical Toxicology*, 1995, Vol. 33, N°. 6, 475-481
- [14] GARDE, J., CATALÁ, R., GAVARA, R., HERNÁNDEZ, R. J. Characterizing the migration of antioxidants from polypropylene into fatty food simulants. *Food Additives and Contaminants*, 2001, Vol. 18, N°. 8, 750-762
- [15] ROSCA, I. D., VERGNAUD, J. M. Problems of food protection by polymer packages. *Journal of Chemical Health and Safety*, 2007, Vol. 14, N°. 2, 14-20
- [16] SCHWOPE, A. D., TILL, D. E., EHNTHOLT, D. J., SIDMAN, K. R., WHELAN, R. H., SCHWARTZ, P. S., REID, R. C. Migration of BHT and ingranox 1010 from low-density polyethylene (LDPE) to foods and food-simulating liquids. *Food and chemical Toxicology*, 1987a, Vol. 5, 317-326
- [17] SIMONEAU, C., HANNAER, P. Stability testing of selected plastics additives for food contact in EU aqueous, fatty and alternative simulants. *Food Additives and Contaminants*, 1999, Vol. 16, 197-206
- [18] HERNÁNDEZ-MUÑOZ, P., CATALÁ, R., GAVARA, R. Simple method for the selection of the appropriate food simulant for the evaluation of a specific food/packaging interaction. *Food Additives and Contaminants*, 2002, Vol. 19, Supplement, 192-200
- [19] DOPICO-GARCIA, M. S., LOPEZ-VILAÑO, J. M., GONZALEZ-RODRIGUEZ, M. V. Determination of antioxidant migration levels from low-density polyethylene films into food simulants. *Journal of Chromatography A*, 2003, Vol. 1018, 53-62
- [20] QUINTO-FERNÁNDEZY, J., PEREZ-LAMELAZ, C., SIMAL-GANDARAZ, J. Analytical methods for food-contact materials additives in olive oil simulant at sub-mg kg⁻¹ level. *Food Additives and Contaminants*, 2003, Vol. 20, N°. 7, 678-683

- [21] BEGLEY, T. H., BILES, J. E., CUNNINGHAM, C., PRINGER, O. Migration of a UV stabilizer from polyethylene terephthalate (PET) into food simulants. *Food Additives and Contaminants*, 2004, Vol. 21, N° .10, 1007-1014
- [22] STOFFERS, N. H., STORMER, A., BRADLEY, E. L., BRANDSCH, R., COOPER, I., LINSSENK, J. P. H., FRANZ, R. Feasibility study for the development of certified reference materials for specific migration testing. Part 1: Initial migrant concentration and specific migration. *Food Additives and Contaminants*, 2004, Vol. 21, N° . 12, 1203-1216
- [23] BRADLEY, E. L., BOUGHTFLOWER, V., SMITH, T. L., SPECK, D. R., CASTLE, L. Survey of the migration of melamine and formaldehyde from melamine food contact articles available on the UK market. *Food Additives and Contaminants*, Vol. 22, N° . 6, 597-606
- [24] REYNIER, A., DOLE, P., FEIGENBAUM, A. Integrated approach of migration prediction using numerical modelling associated to experimental determination of key parameters. *Food Additives and Contaminants*, 2002, Vol. 19, Supplement, 42-55
- [25] KANAVOURAS, A., COURTELIERIS, F. A. Shelf-life predictions for packaged olive oil based on simulations. *Food chemistry*, 2006, Vol. 96, 48-55
- [26] BRANDSH, J., MERCEA, P., RUTER, M., TOSA, V., PIRINGER, O. Migration modelling as a tool for quality assurance of food packaging. *Food Additives and Contaminants*, 2002, Vol. 19, Supplement, 29-41
- [27] O'BRIEN, A., COOPER, I. Polymer additive migration to foods-a direct comparison of experimental data and values calculated from migration models for polypropylene. *Food Additives and Contaminants*, 2001, Vol. 18, N° . 4, , 343-355
- [28] RODUIT, B., BORGEAT, C. H., CAVIN, S., FRANGNIÈRE, C., DUDLER, V. Application of Finite Element Analysis (FEA) for the simulation of release of additives from multilayer polymeric packaging structures. *Food Additives and Contaminants*, 2005, Vol. 22, N° . 10, 945-955
- [29] HAN, J. K., SELKE, S. E., DOWNES, T. W., HARTE, B. R. Application of a Computer Model to Evaluate the Ability of Plastics to Act as Functional Barriers. *Packaging Technology and Science*, , 2003, Vol. 16, 107-118

- [30] WANG, Y., ALLAN, J. E., CHEN, X. D Ethylene and Oxygen Permeability Through Polyethylene Packaging Films. *Packaging Technology and Science*, 1998, Vol. 11, 169-178
- [31] SOARES, N. F. F., HOTCHKISS, J. H. Comparative Effects of De-aeration and Package Permeability on Ascorbic Acid Loss in Refrigerated Orange Juice. *Packaging Technology and Science*, 1999, Vol. 12, 111-118
- [32] ULLSTEN, N. H., HEDENQVIST M. S. A new test method based on head space analysis to determine permeability to oxygen and carbon dioxide of flexible packaging. *Polymer Testing*, 2003, Vol. 22, 291–295
- [33] JASENKA, G., KATA, G., ZELIMIR, K., NADA, C. Gas permeability and DSC characteristics of polymers used in food packaging. *Polymer Testing*, 2001, Vol. 20, 49-57
- [34] KATA, G., NADA, C. Permeability characterisation of solvent treated polymer materials. *Polymer Testing*, 2001, Vol. 20, 599-606
- [35] DEL NOBILE, M. A., LICCIARDELLO, F., SCROCCO, C., MURATORE, G., ZAPPA, M. Design of plastic packages for minimally processed fruits. *Journal of Food Engineering*, 2007, Vol. 79, 217–224
- [36] TECHAVISES, N., HIKIDA, Y. Development of a mathematical model for simulating gas and water vapor exchanges in modified atmosphere packaging with macroscopic perforations. *Journal of Food Engineering*, 2008, Vol. 85, 94–104
- [37] AMINABHAVI, T. M., PHAYDE, H. T. S., ORTEGOZ, J. D., VERGNAUD, J. M. Sorption/diffusion of aliphatic esters into tetrafluoroethylene/propylene copolymeric membranes in the temperature interval from 25 to 70°C. *European Polymer Journal*, 1996, 32, 1117-1126
- [38] LEBOSSE, R., DUCRUET, V., FEIGENBAUM, A. Interactions between Reactive Aroma Compounds from Model Citrus Juice with Polypropylene Packaging Film. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1997, Vol. 45, 2836-2842

- [39] SAFA, L., ABBÈS, B. Experimental and Numerical Study of Sorption/diffusion of Esters into Polypropylene Packaging Film. *Packaging Technology and Sciences*, 2002, Vol. 15, 55-64
- [40] FUKAMACHI, M., MATSUI, T., HWANG, Y. H., SHIMODA, M., OSAJIMA, Y. Sorption Behavior of Flavor Compounds into Packaging Films from Ethanol Solution. *Journal of agricultural and food chemistry*, 1996, Vol. 44, 2810-2813
- [41] HEDENQVIST, M. S., KROOK, M., GEDDE, U. W. Two-stage sorption in rubbery semicrystalline polymers: transport of primary alcohols in polyeseteramide. *Polymer*, 2002, Vol.43, 3061-3068
- [42] KUMAR, H., SIDDARAMAIAH. Migration of Substituted Aromatic Solvents into Polyurethane/Polystyrene Semi-Interpenetrating Polymer Network. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, Vol. 104, 378–390
- [43] MOYLAN, C. R., BEST, M. E., REE, M. Solubility of water in polyimides. Quartz crystal microbalance measurements. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 1991, Vol. 29, N°. 1, 87-92
- [44] LUTZOW, N., TIHMINLIOGLU, A., DANNER, R. P., DUDA, J. L., DE HAAN, A., WARNIER, G., ZIELINSKI, J. M. Diffusion of toluene and n-heptane in polyethylenes of different crystallinity. *Polymer*, 1999, Vol. 40, N°.7, 2797-2803
- [45] SAENGER, K. L., TONG, H. M. Laser interferometry: A measurement technique for diffusion studies in thin polymer films. *Polymer Engineering and Science*, 2004, Vol. 31, N°. 6, 432-435
- [46] SAENGER, K. L., TONG, H. M. Bending-beam study of water sorption by thin poly(methyl methacrylate) films. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, Vol. 38, N°. 5, 937-950
- [47] DURNING, C. J., HASSAN, M. M., TONG, H. M., LEE, K. W. A Study of Case II Transport by Laser Interferometry. *Macromolecules*, 1995, Vol. 28, 4234-4248

- [48] ROTHWELL, W. P., HOLECEK, D. R. KERSHAW, A. NMR imaging: Study of fluid absorption by polymer composites. *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, 1984, Vol. 22, N°5, 241-247
- [49] BLACKBAND, S., MANSFIELD, P. Diffusion in liquid-solid systems by NMR imaging. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1986, Vol. 19, L49-L52
- [50] WEISENBERGER, L. A., KOENIG, J. L. NMR Imaging of Solvent Diffusion in Polymers. *Applied Spectroscopy*, 1989, Vol. 43, 1117-1126
- [51] HOH, K. P., PERRY, B., ROTTER, G., ISHIDA, H., KOENIG, J. L. Analysis of Composite Processing Using Magnetic Resonance Imaging. *Journal of Adhesion*, 1989, Vol. 27, N° 4, 245-249
- [52] WEISENBERGER, L. A., KOENIG, J. L. NMR Imaging of Diffusion Processes in Polymers: Measurement of the Spatial Dependence of Solvent Mobility in Partially Swollen PMMA Rods. *Macromolecules*, 1990, Vol. 23, 2445-2453
- [53] WEISENBERGER, L. A., KOENIG, J. L. NMR imaging of Case II diffusion in glassy polymers. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters*, 2003, Vol. 27, N° 2 55-57
- [54] RIQUET, AM., WOLFF, N., LAOUBI, S., VERGNAUD, JM., FEIGENBAUM, A. Food and packaging interactions: determination of the kinetic parameters of olive oil diffusion in polypropylene using concentration profiles. *Food Additives and Contaminants*, 1998, Vol. 15, N° 6, 690-700
- [55] SAFA, L., ABBÈS, B., ZAKI, O. Effect of Amyl Acetate Sorption on Mechanical and Thermal Properties of Polypropylene Packaging. *Packaging Technology and Science*, 2007, Vol. 20, 403-411
- [56] SAFA, L., ZAKI, O., LEPRINCE-WANG, Y., FEIGENBAUM, A. Evaluation of Model Compounds – Polypropylene Film Interactions by Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FTIR) Method. *Packaging Technology and Science*, 2008, Vol. 21, 149–157

- [57] COTUGNO, S., LAROBINA, D., MENSITIERI, G., MUSTO, P., RAGOSTA, G. A novel spectroscopic approach to investigate transport processes in polymers: the case of water–epoxy system. *Polymer*, 2001, Vol. 42, N° 15, 6431-6438
- [58] ICHIKAWA, K., MORI, T., KITANO, H., FUKUDA, M., MOCHIZUKI, A., TANAKA, M. Fourier Transform Infrared Study on the Sorption of Water to Various Kinds of Polymer Thin Films. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2001, Vol. 39, 2175–2182
- [59] SIDDARAMAIAH., MALLU, P. Sorption and Diffusion of Aldehydes and Ketones Through Castor Oil-Based Interpenetrating Polymer Networks of PU–PS. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, Vol. 67, 2047–2055
- [60] SAFA, H. à l'étude de la pénétration des composants de produits emballés dans des thermoplastiques, influence de la structure chimique des produits sorbés et des milieux en contact. Thèse de Doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, 04 Juillet 1997.
- [61] AMINABHAVI, T. M., PHAYDE, H. T. S. Molecular transport characteristics of Santoprene thermoplastic rubber in the presence of aliphatic alkanes over the temperature interval of 25 to 70°C. *European Polymer Journal*, 1995, Vol. 36, N° 5, 1023-1033
- [62] AL-MALAIKA, S., GOONETILEKA, M. D., SCOTT. G. Migration of 4-substituted 2-hydroxy benzophenones in low density polyethylene: part I – Diffusion characteristics. *Polymer Degradation and stability*, 1991, 32, 231-247.
- [63] MOHNEY, S. M., HERNÁNDEZ, R. J., GIACIN, J. R., HARTE, B. R., MILTZ, J. Permeability and solubility of d-limonene vapor in cereal package liners. *Journal of Food Science*, 1988, Vol. 53, 253-257
- [64] SADLER, G. D., BRADDOCK, R. J. Oxygen permeability of low density polyethylene as a function of limonene absorption: An approach to modeling flavor scalping. *Journal of Food Science*, 1990, Vol. 55, 587-588
- [65] CHARARA, Z. N., WILLIAMS, J. W., SCHMIDT, R. H., MARSHALL, M. R. Orange flavor absorption into various polymeric packaging materials. *Journal of Food Science*, 1992, Vol. 57, 963-966

- [66] DHOOT, S. N., FREEMAN, B. D., STEWART, M. E., HILL, A. J. Sorption and Transport of Linear Alkane Hydrocarbons in Biaxially Oriented Polyethylene Terephthalate. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2001, Vol. 39, 1160–1172
- [67] CHIANG, I. J., CHAU, C. C., LEE, S. The Mass Transport of Ethyl Acetate in Syndiotactic Polystyrene. *Polymer Engineering and Science*, 2002, Vol. 42, N°. 4, 724-732
- [68] KULKAMI, S. B., KARIDURAGANAVAR, M. Y., AMINABHAVI, T. M. Molecular Migration of Aromatic Liquids into a Commercial Fluoroelastomeric Membrane at 30, 40, and 50°C. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, Vol. 90, 3100-3106
- [69] PATZLAFF, M., WITTEBROCK, A., REICHERT, K. H. Sorption Studies of Propylene in Polypropylene. Diffusivity in Polymer Particles Formed by Different Polymerization Processes. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, Vol. 100, 2642–2648
- [70] JOHANSSON, F. packages for food - materials, concepts and interactions, a literature review. SIK - The Swedish Institute for Food and Biotechnology, Göteborg, 1993, 118p
- [71] WESSELINGH, J. A., KRISHNA, R., *Mass transfer in multicomponent mixtures*, Delft, Netherlands: University Press, 2000, 329 p.
- [72] ESCOBAL, A., IRIONDO, C., KATIMED, I. Organic solvents adsorbed in polymeric films used in food packaging: Determination by head-space gas chromatography. *Polymer Testing*, 1999, Vol. 18, 249-255
- [73] HERNÁNDEZ-MUÑOZ, P., CATALÁ, R., HERNÁNDEZ, R. J., GAVARA, R. Food Aroma Mass Transport in Metallocene Ethylene-Based Copolymers for Packaging Applications. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1998, Vol. 46, 5238-5243
- [74] MOISAN, J. Y. des additifs du polyéthylène – II: Influence de l'orientation. *European Polymer Journal*, 1980b, Vol. 16, 997-1002
- [75] ARORA, D. K. HANSEN, A. P., ARMAGOST, M. S. Sorption of flavor compounds by low-density polyethylene film. *Journal of Food Science*, 1991, Vol. 56, 1421-1423

- [76] PAIK, J. S. Comparison of sorption in orange flavor components by packaging films using the headspace technique. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1992, Vol. 22, 1822-1825
- [77] FAYOUX, S. C., SEUVRE, A. M., VOILLEY, A. J., Aroma Transfers in and through Plastic Packagings: Orange Juice and *d*-Limonene. A Review. Part I: Orange Juice Aroma Sorption. *Packaging Technology and Science*, 1997, Vol. 10, 69–82
- [78] SIMKO, P., SKLÁRSOVÁ, B., SIMON, P., BELAJOVÁ, E. Decreased benzo(a)pyrene concentration in rapeseed oil packed in polyethylene terephthalate. *European journal of lipid science and technology*, 2005, Vol. 107, 187–192
- [79] BERLINET, C., DUCRUET, V., BRILLOUET, J. M., REYNES, M., BRAT, P. Evolution of aroma compounds from orange juice stored in polyethylene terephthalate (PET). *Food Additives and Contaminants*, 2005, Vol. 22, N°2, 185-195
- [80] VERDU, J. Traité des matières plastiques : Vieillissement chimique, *Techniques de l'ingénieur*, 1990a, A3150
- [81] KAUSHC, H. H. The effect of Degradation and Stabilization on the Mechanical Properties of Polymers Using Polypropylene Blends as the Main Example. *Macromolecular Symposia*, 2005, Vol. 225, 165-178
- [82] VERDU, J. Traité des matières plastiques : Vieillissement physique, *Techniques de l'ingénieur*, 1990b, A3151
- [83] VERDU, J. Traité des matières plastiques : Action de l'eau. *Techniques de l'ingénieur*. 1985, A3165
- [84] VOM BRUCK, C. G., FIGGE, K., RUDOLPH, F. B. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1981, Vol. 58, N° 8, 811
- [85] JABARIN, S. A., KOLLEN, W. J. Polyolefin Properties for Rigid Food Packaging. *Polymer Engineering and Science*, 1988, Vol. 28, N°18, 1156-1161
- [86] DOLE, P., VOULZATIS, Y., VITRAC, O., REYNIER. A., HANKEMEIER, T., AUCEIO, S., FEIGENBAUM, A. Modelling of migration from multi-layers and functional

barriers: Estimation of parameters. *Food Additives and Contaminants*, 2006, Vol. 23, N°.10, 1038-1052

[87] MESSADI, D., DJILANI, S. E. Simulation mathématique du transfert du DOP à partir d'échantillons de PVC plastifié plongés dans de l'huile d'olive: Comparaison des profils calculés et expérimentaux. *European Polymer Journal*, 1998, Vol. 34, N°. 5/6, 815-818

[88] CRANK, J. *The mathematics of diffusion*. Oxford : Clarendon Press, 2nd Edition, 1975

[89] BARR, C. D., GIACIN, J. R., HERNANDEZ, R. J. A Determination of Solubility Coefficient Values Determined by Gravimetric and Isostatic Permeability Techniques. *Packaging Technology and Sciences*, 2000, Vol. 13, 157-167

[90] GORVAL, E. G., SVEJDA, P. Sorption and Desorption of n-Alkanes in Polypropylene Polymerized in the Gas Phase. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2001, Vol. 40, 814-825

[91] ANILKUMAR, S., THOMAS, S. Molecular Transport Characteristics of Poly (Ethylene-co-vinyl Acetate) Membranes in the Presence of Normal Alkanes. *Packaging Technology and Sciences*, 2008, Vol. 21, 103–114

[92] REYNIER, A. Modélisation et prédiction de la migration des additifs des emballages alimentaires. Thèse de doctorat, Université de Reims Champagne Ardenne, 2000

[93] <http://www.pcxchimie-lycee.blaiseascal.fr/poly3.pdf>

[94] http://www.mat.ensmp.fr/Pages/jb/COURS_MATERIAUX/Cours_8_Micro_Polymere.pdf

[95] HAUDIN, J.M. Structure et morphologie des polymères semi-cristallins. In : G'SELL, C, *Introduction à la mécanique des polymères*. Institut National polytechnique de Lorraine, Nancy, France, 1995, 97-115

[96] NITTA, K. H, TAKAYANAGI, M. Role of Tie molecules in the Yielding Deformation of Isotactic Polypropylene. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 1999, Vol. 37, 357-368

- [97] GRENIER-LOUSTALOT, M. F. Architecture et élaboration des polymères. In : HAUDIN, J. M., G'SELL, C. *Introduction à la mécanique des polymères*, Institut National polytechnique de Lorraine, Nancy, France, 1995, 57-76
- [98] VERDU, J. Structures et propriétés des polymères à l'état amorphe. In : HAUDIN, J. M., G'SELL, C. *introduction à la mécanique des polymères*. Institut National polytechnique de Lorraine, Nancy, France, 1995, 77-96
- [99] ARGON, A. S., COHEN, R. E. Toughenability of polymers. *Polymer*, 2003, Vol. 44, 6013-6032
- [100] NITTA, K. TAKAYANAGI, M. Tensile Yield of Isotactic Polypropylene in Terms of a Lamellar-Cluster Model. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2000, Vol. 38, 1037–1044
- [101] ABOULFARAJ, M., G'SELL, C., ULRICH, B., DAHOUN, B. In situ observation of the plastic deformation of polypropylene spherulites under uniaxial tension and simple shear in the scanning electron microscope. *Polymer*, 1995, Vol. 36, N° 4, 731-742
- [102] PETERMANN, J., SCHULTZ J. M. Lamellar separation during the deformation of high-density polyethylene. *Journal of Materials Science*, 1978, Vol. 13, 50-54
- [103] TIJSSEN, M. G. A., VAN DER GIESSEN, E., SLUYSA, L. J. Simulation of mode I crack growth in polymers by crazing. *International Journal of Solids and Structures*, 2000, Vol. 37, 7307-7327
- [104] CASTAGNET, S., GACOUGNOLLE, J. L., DANG, P. Correlation between macroscopical viscoelastic behaviour and micromechanisms in strained α polyvinylidene fluoride (PVDF). *Materials Science and Engineering*, 2000, A276, 152-159
- [105] PETERLIN, A. Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene. *Journal of Materials Science*, 1971, Vol. 6, 490-508
- [106] LIN, L., ARGON, A. S. Structure and plastic deformation of polyethylene. *Journal of Materials Science*, 1994, Vol. 29, 294-323

- [107] FOND, C., G'SELL, C. Localisation des déformations et mécanismes d'endommagements dans les polymères multiphasés. *Mécanique et Industries*, 2002, Vol. 3, N°. 5. 431-438
- [108] DIJKSTRA, P. T. S., VAN DIJK, D. J., HUÉTINK, J. A Microscopy Study of the Transition From Yielding to Crazing in Polypropylene. *Polymer Engineering and science*, 2002, Vol. 42, N°. 1, 152-160
- [109] LEZAK, E., BARTCZAK, Z. Plastic Deformation Behavior of β Phase Isotactic Polypropylene in Plane-Strain Compression at Elevated Temperatures. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2008, Vol. 46, 92-108
- [110] DAHOUN, A. Comportement plastique et textures de déformation des polymères semicristallins en traction uniaxiale et en cisaillement. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 1992, 404p
- [111] G'SELL, C., DAHOUN, A. *Evolution of microstructure in semi-crystalline polymers under large plastic deformation. Materials Science and Engineering*, 1994, A175, 183-199
- [112] FRIEDRICH, K. Crazes and Shear bands in semi-crystalline thermoplastics. In : *Polymer Science, Crazing in polymers, 52/53. Berlin-Heidelberg, Germany : Kausch H. H, Springer-Verlag*, 1983, 225-274
- [113] AN HUY, T., ADHIKARI, R., LÜPKE, T., HENNING, S., MICHLER, G. H. Molecular Deformation Mechanisms of Isotactic Polypropylene in α - and β -Crystal Forms by FTIR Spectroscopy. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2004, Vol. 42, 4478–4488
- [114] KAZMIERCZAK, T., GALESKI, A., ARGON, A. S. Plastic deformation of polyethylene crystals as a function of crystal thickness and compression rate. *Polymer*, 2005, Vol. 46, 8926–8936
- [115] SAMIOS, D., TOKUMOTO, S., DENARDIN, E. L. G. Large Plastic Deformation of Isotactic Poly(propylene) (iPP) Evaluated by WAXD Techniques. *Macromolecular Symposia*, 2005, Vol. 229, 179-187

- [116] LEZAK, E. Z., BARTCZAK, Z., GALESKI, A. Plastic deformation]n behavior of b phase isotactic polypropylene in plane-strain compression at room temperature. *Polymer*, 2006, Vol. 47, 8562-8574
- [117] MEIMON, Y. Enjeux du développement de lois de comportement de polymères semi-cristallins pour le calcul de structure. *Oil & Gas Science and Technology – Revue de l’Institut Français du Pétrole*, 2000, Vol. 55, N°. 6, 649-659
- [118] G’SELL, C. Lois de comportement mécanique des polymères solides. In : G’SELL, C., HAUDIN, J. M. *Introduction à la mécanique des polymères*. Institut National polytechnique de Lorraine, Nancy, France :, 1995, 141-168
- [119] G’SELL, C., EL BARI, H., PEREZ, J., CAVAILLE, J. Y., JOHARI, G. P. Effect of Plastic Deformation on the Microstructure and Properties of Amorphous Polycarbonate. *Materials Science and Engineering*, 1989, A. 110, 223-229
- [120] BOYCE, C., ARRUDA E. M. An Experimental and Analytical Investigation of the Large Strain Compressive and Tensile Response of Glassy Polymers. An Experimental and Analytical Investigation of the Large Strain Compressive and Tensile Response of Glassy Polymers. *Polymer Engineering and Science*, 1990, Vol. 30, N°. 20, 1288-1298
- [121] TERVOORT, T. A. Constitutive modelling of Polymer Glasses: Finite Non-linear Viscoelastic Behaviour of Polycarbonate. Ph.D. thesis, Eindhoven University of Technology, 1996
- [122] YANNAS, V., LUISE, R. R. The Strength and Stiffness of Polymers. Marcel Dekker, New-York: ZACHARIADES, A. E., PORTER, R. S., 1983, 255 p.
- [123] BROWN, N. Yield behavior of polymers. In : *Failure of Plastics*, Hanser, Munich : W. BROSTOW and CORNELIUSSEN, 1986, 98-118
- [124] DAHOUN, A., CANOVA, G. R., MOLINARI, A., PHILIPPE, M. J., G’SELL, C. *The Modelling of Large Strain Textures and Stress-Strain Relations of Polyethylene. Textures and Microstructures*, 1991, Vol 14-18, 347-354

- [125] MOLINARI, A., G'SELL, C. Instabilités plastiques dans les polymères. In : G'SELL, C., HAUDIN, J. M. *Introduction à la mécanique des polymères*. Institut National polytechnique de Lorraine, Nancy, France, 1995, 321-344
- [126] LEMAITRE, J., CHABOCHE, J. L. *Mécanique des matériaux solides*, Paris : Greco-Dunod, 1988.
- [127] MASUD, A. A multiplicative finite strain finite element framework for the modelling of semicrystalline polymers and polycarbonates. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 2000, Vol. 47, 1887-1908
- [128] BOWDEN, P. B., JUKES, J. A The Plastic Flow of Isotropic Polymers. *Journal of Materials Science*, 1972, Vol. 7, N°1, 52-63
- [129] G'SELL, C., DUSAUSOY, B., ABOULFARAJ, M., HIVER, J. M. Validity of the Accumulated True Strain in the Constitutive Equations of Glassy Polymers. In : Deformation, Yield and Fracture of Polymers. The Institut of Materials, London, UK, 1994
- [130] STERNSTEIN, S. S. Yielding in Glassy Polymers. In : *Polymeric Materials*. ASM, Metals Park, Ohio, 1975, 369-410
- [131] ARRUDA, E. M., BOYCE, M. C. Three-dimensional Constitutive Model for the Large Stretch Behavior of Rubber Elastic Materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 1993, Vol. 41, 389-412
- [132] ESCAIG, B., LEFEBVRE, J. M. Thermodynamic and kinetic analysis of non-elastic deformation in polymeric glasses. *Revue de Physique Appliquée*, 1978, Vol. 13, 285-292
- [133] G'SELL, C., DAHOUN, A. Evolution of microstructure in semi-crystalline polymers under large plastic deformation. *Materials Science and Engineering*, 1994, A175, 183-199
- [134] RITCHIE, S. J. K. A model for the large-strain deformation of polyethylene. *Journal of Materials Science*, 2000, Vol. 35, 5829-5837
- [135] G'SELL, C., HIVER, J. M., DAHOUN, A., SOUABI, A. Video-controlled tensile testing of polymers and metals beyond the necking point. *Journal of Materials Science*, 1992, Vol. 27, 5031-5039

- [136] G'SELL, C., DAHOUN, A., HIVER, J. M., POINSOT, C. Creep and yield behaviour of semi crystalline polyethylene in uniaxial tension. In : *IUTAM symposium on micromechanics of plasticity and damage in multiphase materials, Sevres, France, 29 August – 1 September, 1995*
- [137] G'SELL, C., DAHOUN, A., FAVIER, V., HIVER, J. M., PHILIPPE, M. J., CANOVA, G. R. Microstructure transformation and stress-strain behavior of isotactic polypropylene under large plastic deformation. *Polymer Engineering and Science*, 1997, Vol. 37, 1702-1711
- [138] WUNDERLICH, B. Crystal structure. *Macromolecular Physics, Academic press New York and London, 1973, Vol.1*
- [139] CHENG, S. Z. D., JANIMAK J. J., RODRIGUEZ J. Crystalline structures of polypropylene homo- and copolymers. In: *Polypropylene : Structure and morphology, 1ère edition, Chapman & Hall, 1995*
- [140] HEINEN, W. Infrared determination of the crystallinity of polypropylene. *Journal of Polymer Science*, 1959, Vol. 38. N°. 134, 545 - 547
- [141] KUMARA, H., SIDDARAMAIAHB. A study of sorption/desorption and diffusion of substituted aromatic probe molecules into semi interpenetrating polymer network of polyurethane/polymethyl methacrylate. *Polymer*, 2005, Vol. 46, 7140–7155
- [142] IGWE, I. O., EWULONU, C. M., IGBOANUGO, I. Studies on the Diffusion Characteristics of Some Aromatic Solvents into Polypropylene Film. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, Vol. 102, 1985–1989
- [143] LASAGABASTER, A., ABAD M. J., BARRAL L., ARES A. FTIR study on the nature of water sorbed in polypropylene (PP)/ethylene alcohol vinyl (EVOH) films. *European Polymer Journal*, 2006, Vol. 42, 3121–3132
- [144] DOPPERS, L. M., SAMMON, C., BREEN, C., YARWOOD, J. FTIR–ATR studies of the sorption and diffusion of acetone/water mixtures in poly(vinyl alcohol). *Polymer*, 2006, Vol. 47, 2714–2722

- [145] SAMMONA, C., YARWOODA, J., EVERALLB, N. A FTIR–ATR study of liquid diffusion processes in PET films: comparison of water with simple alcohols. *Polymer*, 2000, Vol. 41, 2521–2534
- [146] CAVA, D., LAGARON, J. M., LOPEZ-RUBIO, A., CATALÁ, R., GAVARA, R. On the applicability of FT-IR spectroscopy to test aroma transport properties in polymer films. *Polymer Testing*, 2004, Vol. 23, 551–557
- [147] KONG, Y., HAY, J. N. The measurement of the crystallinity of polymers by DSC. *Polymer*, 2002, Vol.43, 3873-3878
- [148] DEVRIM, Y. G., RZAEV, Z. M. O., PIŞKIN, E. Functionalization of Isotactic Polypropylene with Citraconic Anhydride. *Polymer Bulletin*, 2007, Vol. 59, 447–456
- [149] BELOFSKY, H. *Plastics: Product Desigh and Process Engineering*. Cincinnati : Hanser Publisher, 1995
- [150] VERRIER, P. Plastifiants. *Technique de l'Ingenieurs*, 2005, A 3231, 11
- [151] RHIM, J. W., MOHANTY, A. K., SINGH, S. P., PERRY, K. W. N. Effect of the Processing Methods on the Performance of Polylactide Films : Thermocompression Versus Solvent Casting. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, Vol. 101, 3736–3742
- [152] WIDÉN, H., LEUFVÉN, A., NIELSEN, T. Migration of model contaminants from PET bottles: influence of temperature, food simulant and functional barrier. *Food Additives and Contaminants*, 2004, Vol. 21, N°. 10, 993–1006
- [153] LOPEZ-CARBALLO, G., CAVA, D., LAGARON, J. M., CATALA, R., GAVARA, R. Characterization of the Interaction between Two Food Aroma Components, α -Pinene and Ethyl Butyrate, and Ethylene-Vinyl Alcohol Copolymer (EVOH) Packaging Films as a Function of Environmental Humidity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, Vol. 53, 7212-7216
- [154] BARR, C. D., GIACIN, J. R., HERNANDEZ, R. J. A Determination of Solubility Coefficient Values Determined by Gravimetric and Isostatic Permeability Techniques. *Packaging Technology and Science*, 2000, Vol. 13, 157-167

- [155] DOPPERS, L. M., SAMMON, C., BREEN, C., YARWOOD, J. FTIR–ATR studies of the sorption and diffusion of acetone/water mixtures in poly(vinyl alcohol). *Polymer*, 2006, Vol. 47, 2714–2722
- [156] VERGNAUD, J. M. *Liquid transport in processes in polymeric materials: modelling and industrial applications*. New jersey, USA: Prentice Hall, Englewood cliffs, 1991
- [157] GAVRUS, A., MASSONI, E., CHENOT, J. L. An inverse analysis using a finite element model for identification of rheological parameters. *Journal of Materials Processing Technology*, 1996, Vol. 60, N°. 1, 447 – 454
- [158] MAHNKEN, R., STEIN. E Parameter identification for finite element deformation elasto-plasticity in principal directions. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 1997, Vol. 147, 17 – 39
- [159] RAAB, M., SCUDLA, J., KOLARIK, J. The effect of specific nucleation on tensile mechanical behaviour of isotactic polypropylene. *European Polymer Journal*, 2004, Vol. 40, 1317–1323
- [160] NA, B., LV, R. Effect of Cavitation on the Plastic Deformation and Failure of Isotactic Polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, Vol. 105, 3274–3279
- [161] G’SELL, C., Instabilités de déformation pendant l’étirage des polymères solides, *Revue de physique appliquée*, 1988, Vol. 23, N°. 6, 1085-1101
- [162] VAN DIJK, R., STERK, J. C., SGORBANI, D., VAN KEULEN, F. Lateral Deformation of Plastic Bottles: Experiments, Simulations and Prevention. *Packaging Technology and Science*, 1998, Vol. 11, 91-117
- [163] G’SELL, C., JONAS, J. J., Determination of the plastic behaviour of solid polymers at constant true strain rate. *Journal Matter Science*, 1979, Vol. 14, 583-591
- [164] RINALDI, R., Loi physique de comportement des polymères amorphes et intégration dans un code éléments finis, thèse de doctorat, L’Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2006, 187 p

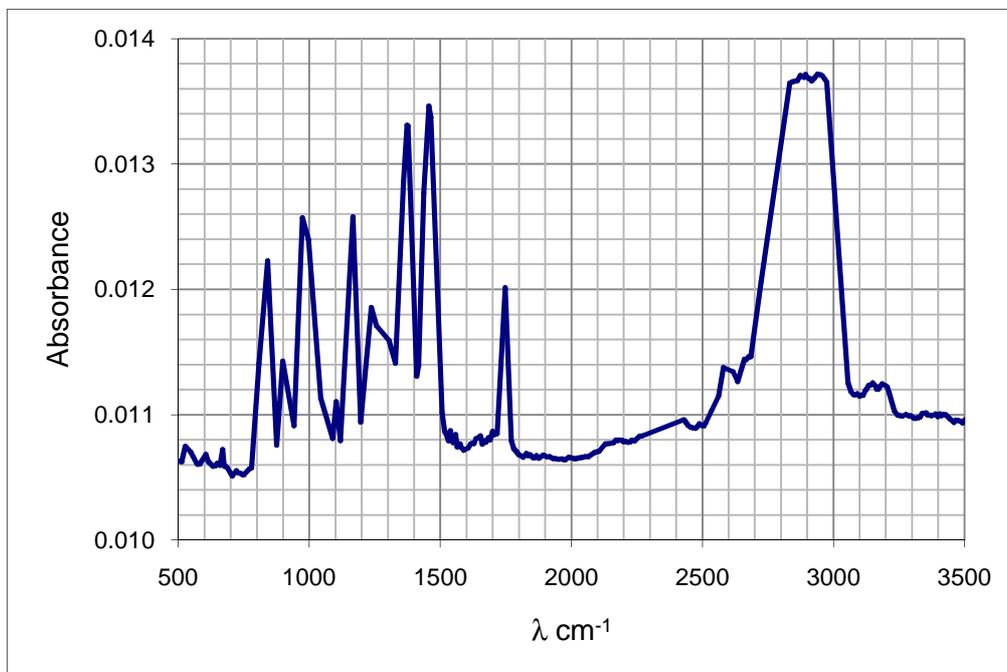
- [165] NOYE, J. Computational techniques for differential equations. In : MathCongrès, Amsterdam, North-Holland, 1984, 679
- [166] ABAQUS. Theory manual, Version 6.7, 2007
- [167] TILLIER, Y. Identification par analyse inverse du comportement mécanique des polymères solides ; applications aux sollicitations multiaxiales et rapides, thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure des mines de Paris, 09 mars 1998, 251
- [168] BEN NACEUR, L., CHEROUAT, A., BOROUCHAKI, H., BACHMANN, J. M. Modélisation mécanique et numérique de la mise en forme de structures souples avec remaillage adaptatif. *Mécanique et Industries*, 2005, Vol. 6, 321–329
- [169] LAM, Y. C., KHODDAM, S., THOMSON, P. F. Inverse computational method for constitutive parameters obtained from torsion, plane-strain and axisymmetric compression tests. *Journal of Materials Processing Technology*, 1998, Vol. 83, N°1, 6271
- [170] CAILLETAUD, G., PILVIN, P. Identification and Inverse Problem: a Modular Approach. In : *Winter Annual Meeting Symposium on Material Parameter Estimation for Modern Constitutive Equations*, New Orleans, Louisiana, November 1993. New Orleans, Louisiana, USA

Annexes

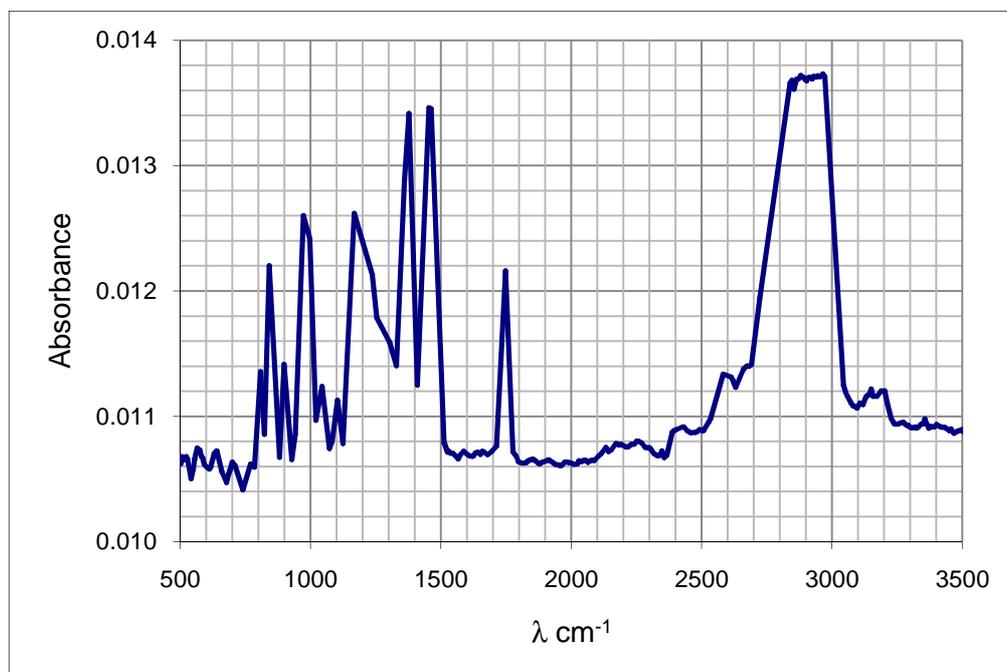
Annexe 1. Spectres infrarouges à transformée de Fourier du polypropylène en contact avec l'acétate d'amyle

- Contact avec 10000 ppm d'acétate d'amyle à l'équilibre

T = 23°C

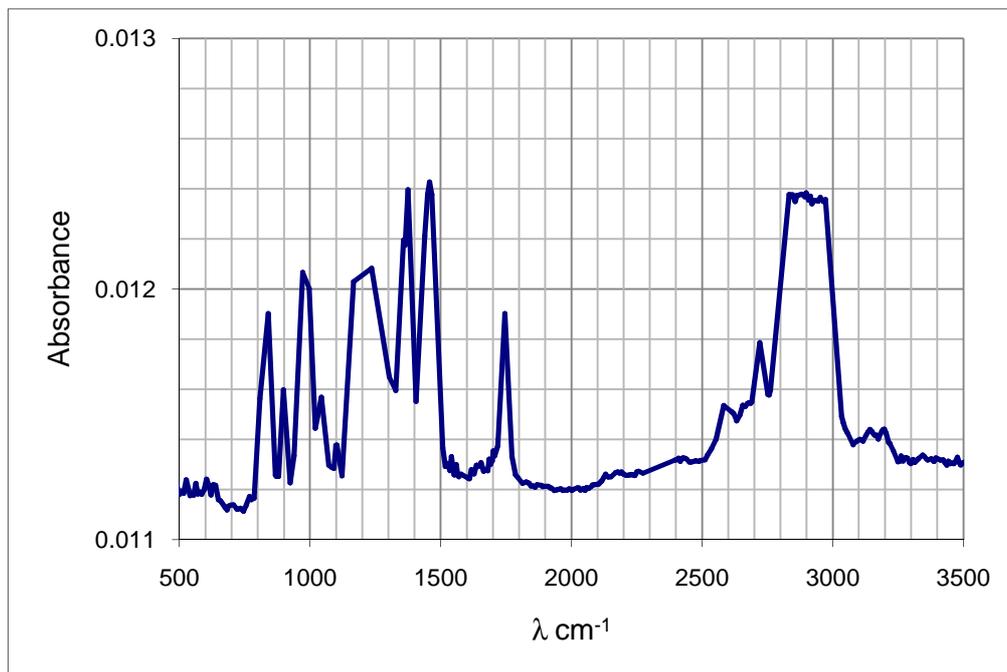


T = 40°C

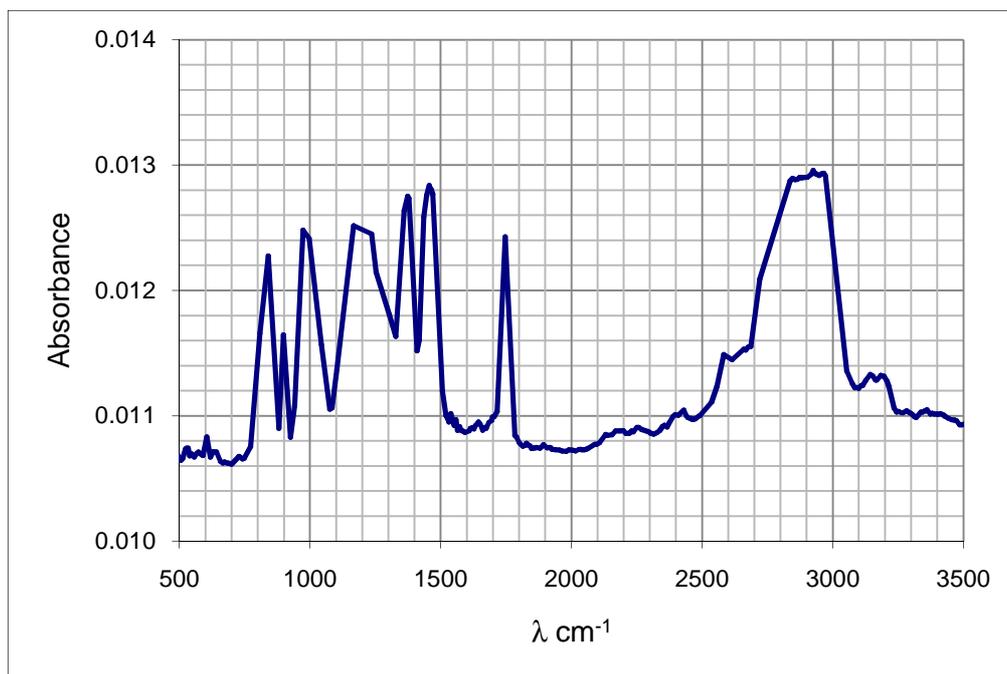


- Contact avec 20000ppm d'acétate d'amyle à l'équilibre

T = 23°C

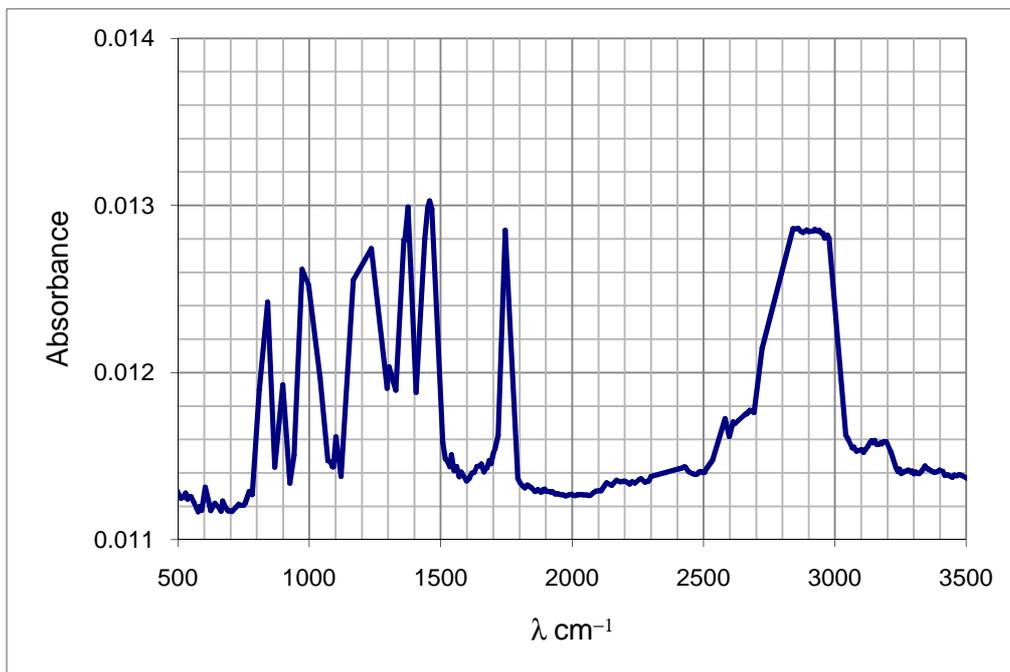


T = 40°C

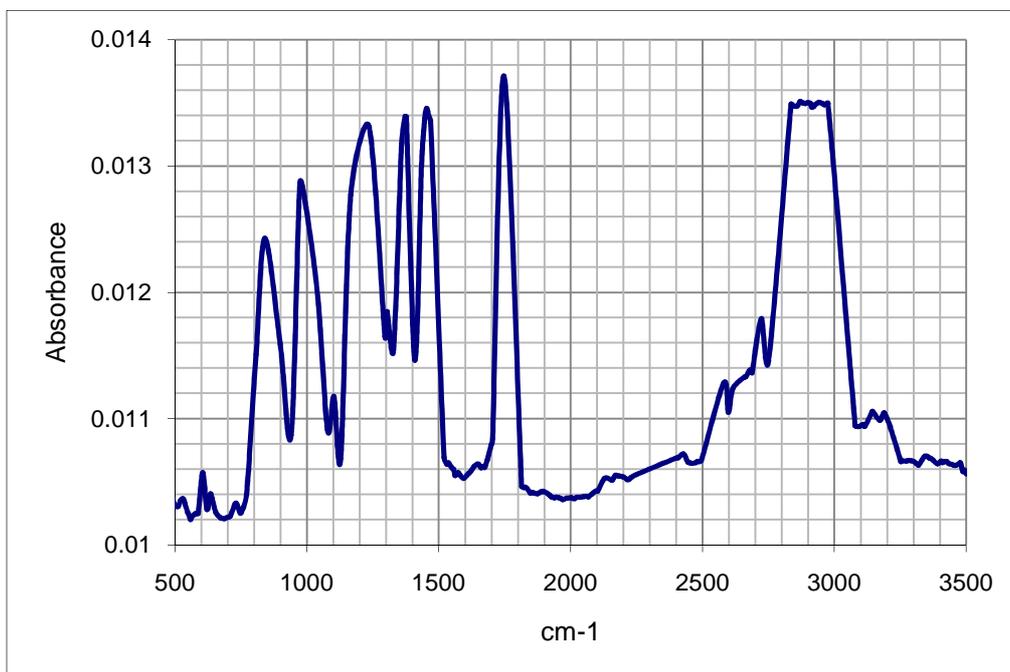


- Contact avec 50000ppm d'acétate d'amyle à l'équilibre

T = 23°C



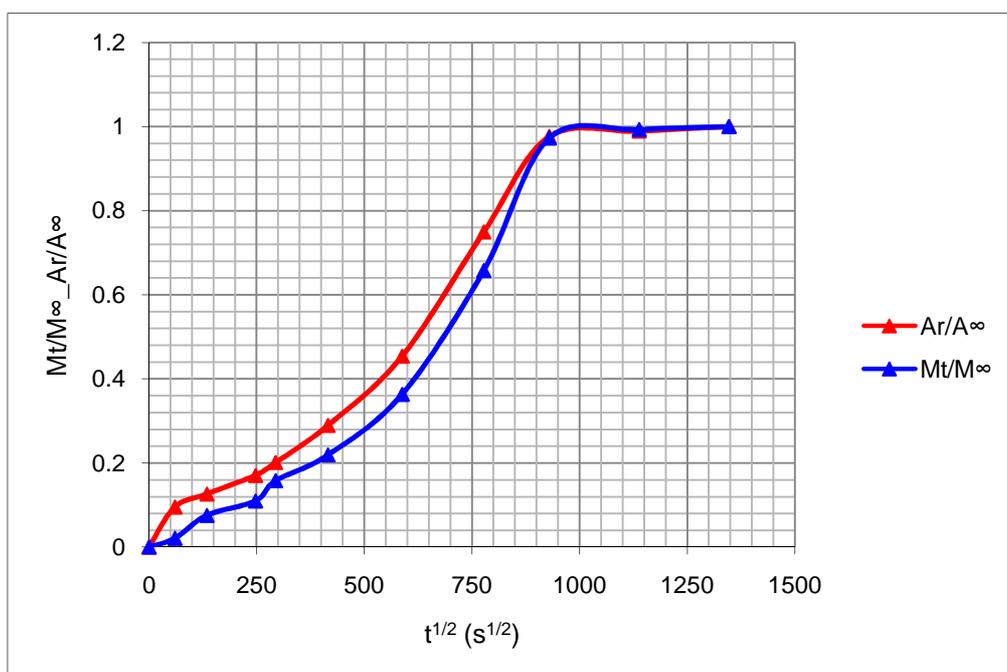
T = 40°C



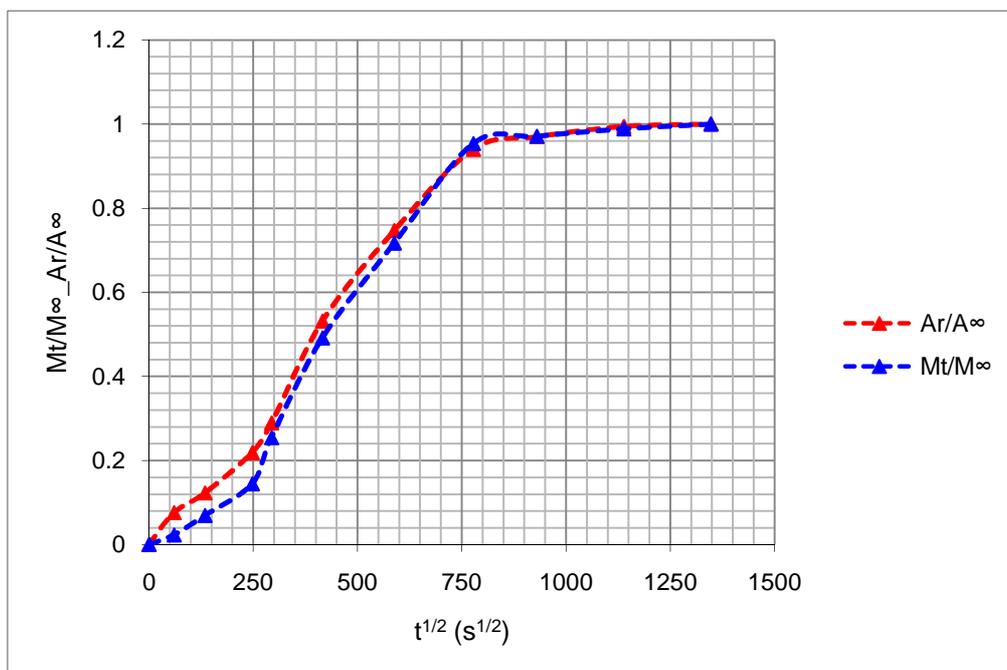
Annexe 2. Comparaison des courbes de sorption obtenus par la gravimétrie et la FTIR de l'acétate d'amyle dans le polypropylène

- Contact avec 10000ppm d'acétate d'amyle à l'équilibre

T = 23°C

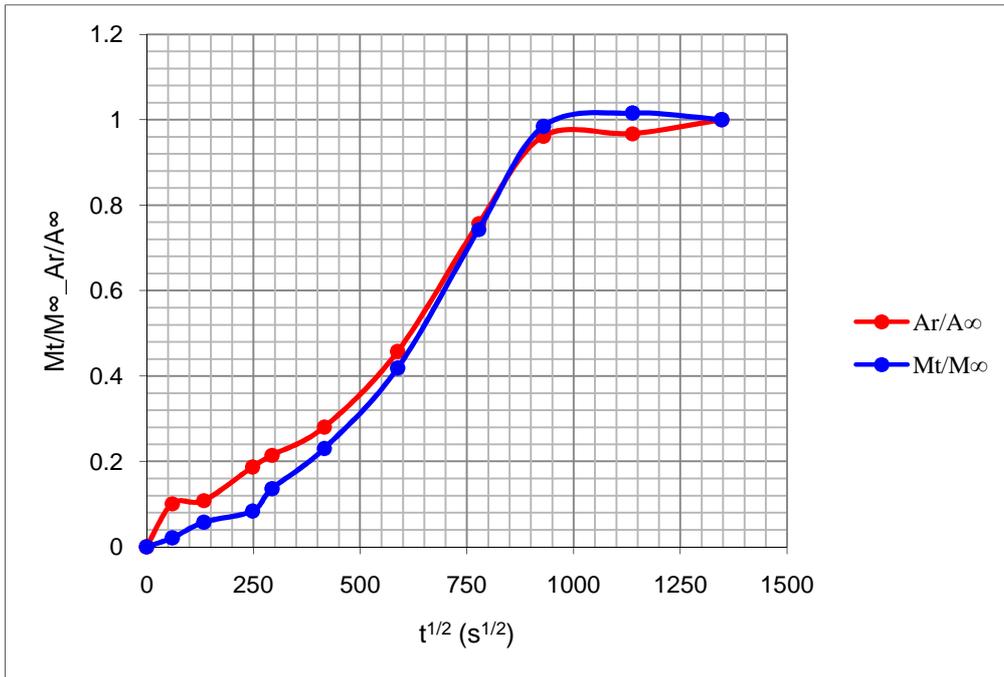


T = 40°C

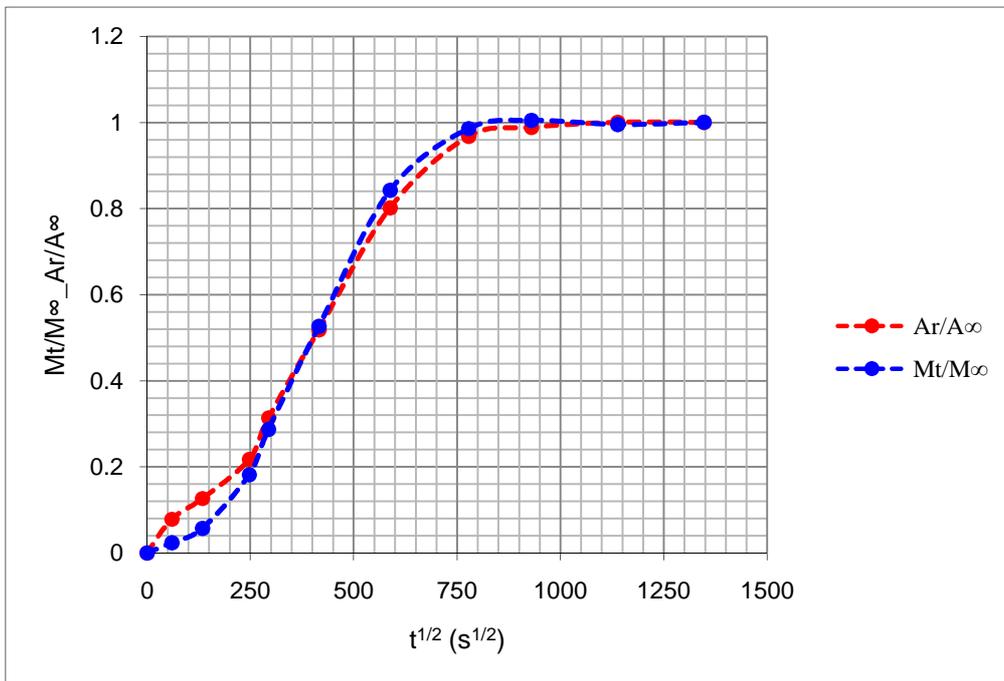


- Contact avec 20000ppm d'acétate d'amyle à l'équilibre

T = 23°C



T = 40°C



Annexe 3. Calcul du coefficient de partage K_p et bilans de matières aux températures 23°C et 40°C

T = 23°C

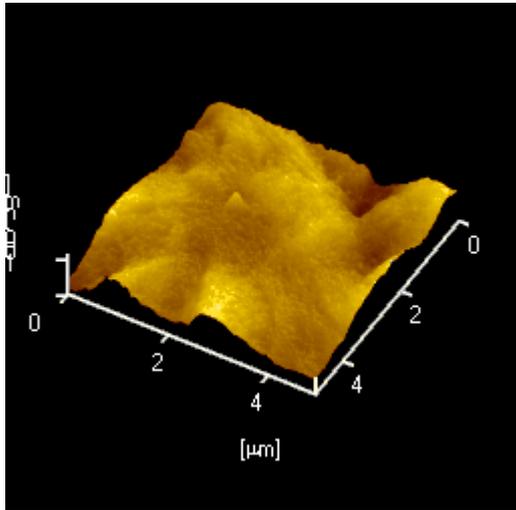
Concentration (ppm)	masse d'ester absorbé (mg)	Masse d'ester restant dans la solution (mg)	Masse initiale de l'éprouvette (mg)	Masse initiale de la solution (mg)	kp (moyen)
5000	12,6	62,4	600	13,14	4,42
10000	14,6	135,4	600	13,14	2,36
20000	19,1	280,9	600	13,14	1,49
50000	22,8	727,2	600	13,14	0,69

T = 40°C

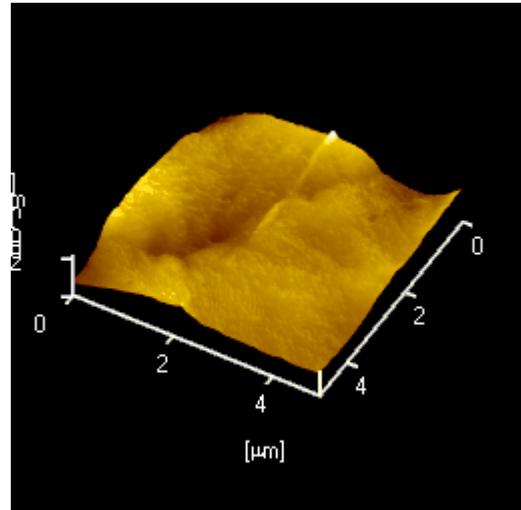
Concentration (ppm)	masse d'ester absorbé (mg)	Masse d'ester restant dans la solution (mg)	Masse initiale de l'éprouvette (mg)	Masse initiale de la solution (mg)	kp (moyen)
5000	15	60	600	13,14	5,47
10000	17,3	132,7	600	13,14	2,85
20000	20,9	279,1	600	13,14	1,64
50000	29,5	720,5	600	13,14	0,89

Annexe 4. Caractérisation morphologique de la surface du polypropylène avant et après le contact avec l'acétate d'amyle

T = 23°C

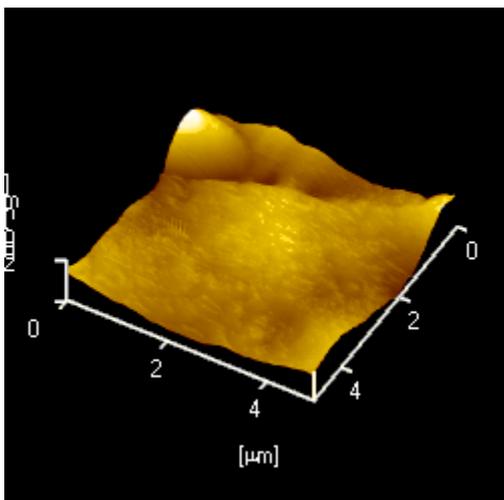


Polypropylène vierge

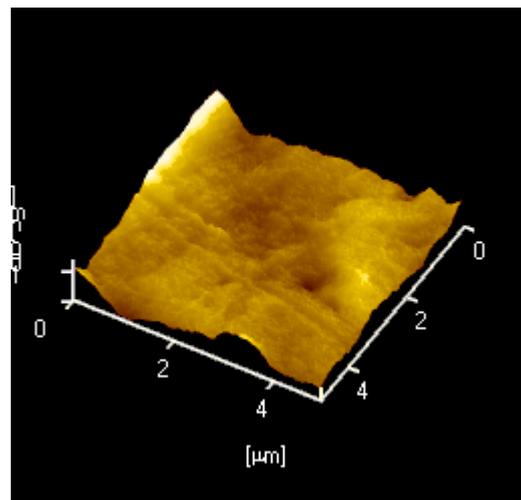


Polypropylène avec 50000 ppm d'acétate d'amyle

T = 40°C



Polypropylène vierge



Polypropylène avec 50000 ppm d'acétate d'amyle