HAL
open science

Migration à partir de bouteilles en PET recyclé. Elaboration et validation d'un modèle applicable aux barrières fonctionnelles

Pierre-Yves Pennarun

To cite this version:

Pierre-Yves Pennarun. Migration à partir de bouteilles en PET recyclé. Elaboration et validation d'un modèle applicable aux barrières fonctionnelles. Matériaux. Université de Reims - Champagne Ardenne, 2001. Français. NNT : . tel-00010957

HAL Id: tel-00010957

https://theses.hal.science/tel-00010957

Submitted on 12 Nov 2005

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 de Reims Champagne-Ardenne

U.F.R. Sciences Exactes et Naturelles

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE

Spécialité : Chimie

présentée par

Pierre-Yves PENNARUN

Migration à partir de bouteilles en PET recyclé. Elaboration et validation d'un modèle applicable aux barrières fonctionnelles.

Soutenue le 15 Octobre 2001, devant le jury composé de :

M. Jean-François GERARD, Professeur, INSA, LYON	Rapporteur
M. Philippe LEBAUDY, Professeur, INSA, ROUEN	Rapporteur
M. Patrice DOLE, Chargé de Recherche, INRA, REIMS	Examinateur
Mme Françoise BOURELLE, Professeur, ESIEC, REIMS	Examinateur
M. Frédéric DEMAREZ, Responsable Emballages Plastiques, ECO-EMBALLAGES, LEVALLOIS-PERRET	Examinateur
M. Jean-Charles CAUDRON, Ingénieur, ADEME, ANGERS	Examinateur
M. Alexandre FEIGENBAUM, Directeur de Recherche, INRA, Reims	Directeur de Thèse

Remerciements

Ce document est l'aboutissement d'un travail réalisé à l'Institut National de la Recherche Agronomique (INRA) de Reims, au sein du laboratoire de Sécurité et Qualité des Aliments Emballés (SQuAlE), dirigé par M. A. FEIGENBAUM. Je tiens à le remercier particulièrement de m'avoir confié ce travail et d'en avoir assuré le bon déroulement jusqu'à la fin en obtenant après de longues heures de travail une prolongation de 6 mois pour rattraper les retards du début (contrats, entre autres). Je tiens également à le remercier pour son aide, son soutien et ses efforts pour assurer de bonnes conditions de travail (matériels et locaux). Je le remercie enfin pour la liberté qu'il m'a laissé pour orienter mes recherches.

Je tiens à remercier vivement le professeur GERARD de l'INSA de LYON et le professeur LEBAUDY de l'INSA de ROUEN de l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et en acceptant de le juger en tant que rapporteurs.

Mes sincères remerciements vont également au professeur BOURELLE de l'ESIEC, à M. DEMAREZ de la société ECO-EMBLLAGES et à M. CAUDRON de l'ADEME, qui ont accepté d'examiner ce travail de thèse.

Je tiens également à remercier en particulier Patrice DOLE pour son soutien permanent, sa disponibilité, son aide, et ses précieux conseils et idées qui m'ont souvent permis d'avancer plus loin dans mes recherches. Je le remercie également d'avoir fortement contribué à la mise en place de nouveaux appareils performants dans le laboratoire, m'assurant, ainsi qu'à toute l'équipe, d'excellentes conditions de travail. Je le remercie aussi vivement pour son aide pour résoudre les nombreux problèmes juridico-administrativo-financiers liés à la prolongation de thèse.

Mes remerciements vont aussi à tous les partenaires industriels ou publics qui ont contribué au financement de cette thèse :

- l'Agence De l'Environnement et la Maîtrise de l'Energie (M. DARLOT, M. CAUDRON et Mme JALLOT).
- La société ECO-EMBALLAGES (M. PERRIER et M. DEMAREZ).
- La région Champagne-Ardenne (Mme BRISSON).

- L'Université Reims Champagne-Ardenne (son président : M. MEYER, M. GRIMBERT et son équipe, Mme DAÏNA).

Je remercie également tous les partenaires qui ont contribué directement ou indirectement à la réalisation de ce projet :

- SCHMALBACH-LUBECA PET CONTAINERS (M. VINCENT, M. BRISSON, M. ROUGEOT, M. D'HOUNDT).
- SIDEL (M. DARRAS).
- CIBA (M. PEYRACHE, Mlle SERDOUN).
- COBELPLAST MONTONATE (Mme MARTINI).

Mes remerciements vont aussi à toutes les personnes extérieures au laboratoire avec qui j'ai travaillé ou qui m'ont aidé d'une façon ou d'une autre pendant cette thèse : à l'ADRIAC (M. DEBEISSE, M. LEMAÏRE), à l' ESIEC (Laurence MORO, Olivier MARTIN), à l'INRA « fractionnement enzymatique » (Philippe DEBEIRE, Jean-Pierre TOUZEL, Samina, florent, béatrice et tous les autres), à l'INRA « Biochimie » (Bernard CATHALA, Nicolas PERRON et tout le reste de l'équipe), au service juridique de l'INRA de PARIS (Mme RENAULT).

Je tiens à remercier spécialement Delphine Le PIERRES-WATELET pour tous les efforts qu'elle a fait pour faire avancer mon dossier de prolongation et l'aide remarquable qu'elle m'a apporté tout au long de la thèse.

Je remercie également tout particulièrement Charlyse POUTEAU pour son aide (entre autres lorsque que j'étais « SDF »), son soutien, sa gentillesse et sa bonne humeur permanente. Merci petit scarabée.

Mes remerciements vont également à toutes les personnes que j'ai côtoyées durant cette thèse : Denise, Jeanine, Alain, Thérèse et Bill pour leurs conseils en chromatographie, Paul pour les commandes passées le lendemain et reçues la veille, et tous les autres pour leur aide et bonne humeur (C. Bliard, Bertrand, Maurice, Catherine, Nadège, Yvette, Carine, Caroline, Carlos, Yannis, Pepette, et aux autres que je n'ai pas cités en leur demandant de ne pas m'en vouloir).

Enfin, je remercie vivement mes parents qui m'ont permis de poursuivre mes études dans d'excellentes conditions. Je les remercie eux et ma sœur pour le soutien qu'ils m'ont apporté tout au long de la thèse et leur dédie ce mémoire.

Table des matières.

INTRODUCTION. **17**

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE. **23**

I. Les interactions contenant/contenu dans l'emballage alimentaire. **25**

I.1. Les interactions contenants-contenus. 25

I.2. Les migrants potentiels 25

I.2.1. Les réactifs et produits de polymérisation. 26

I.2.2. Les additifs. 26
I.2.2.1. Les stabilisants. 26
I.2.2.2. Les adjuvants technologiques. 27

I.2.3. Les migrants potentiels à caractère non prévisibles. 27

I.3. Les facteurs régissant les interactions contenant-contenu. 28

I.3.1. Le coefficient de diffusion. 28
I.3.1.1. Equations de Fick. 28
I.3.1.2. Les facteurs influant D. 29
I.3.1.3. Les modèles théoriques de la diffusion. 36

I.3.2. La solubilité dans le polymère. 39
I.3.2.1. Influence de la température sur S. 40
I.3.2.2. Influence de la taille des diffusants sur S. 40
I.3.2.3. Influence de la morphologie du polymère sur S. 41
I.3.2.4. Influence des interactions diffusant /polymère sur S. 42

I.3.3. Le coefficient de partage polymère/aliment. 43

I.3.4. Le transfert à l'interface. 44

I.3.5. L'accessibilité du migrant. 45

I.4. Mesure du coefficient de diffusion. 46

I.4.1. Sorption et désorption du diffusant. 46
I.4.1.1. Les expériences de sorption et désorption. 47
I.4.1.2. Cinétiques typiques de sorption/désorption. 49
I.4.1.3. Interprétation mathématique (cas N°I). 51

I.4.2. Perméation. 52
I.4.2.1. Procédures expérimentales d'étude de la perméation. 52
I.4.2.2. Cinétiques et exploitation mathématique. 54

I.4.3. Diffusion. 55
I.4.3.1. Les expériences de diffusion. 55
I.4.3.2. Profils, cinétiques et exploitation mathématique. 57

I.4.4. Les méthodes et techniques d'analyse. 59
I.4.4.1. Méthodes expérimentales de détermination des cinétiques de diffusants organiques. 60
I.4.4.2. Méthodes de détermination des profils de diffusion. 62

II. La réglementation sur la sécurité alimentaire liée aux emballages plastiques. 64

II.1. Les organismes réglementaires. 64

II.2. La réglementation fédérale sur les emballages plastiques. 65

II.2.1. Limites de migration. 65

II.2.2. Evaluation de la migration. 66
II.2.2.1. Les tests de migration. 66
II.2.2.2. Les tests de substitution. 69
II.2.2.3. Les tests alternatifs. 69
II.2.2.4. Méthode de contrôle rapide. 70

II.2.3. Les nouvelles méthodes en discussion au niveau réglementaire. 70
II.2.3.1. Prédiction de la migration. 71
II.2.3.2. Modélisation de la migration par analyse numérique. 78
II.2.3.3. Evaluation de l'exposition. 81

II.2.4. Réglementation sur les emballages recyclés. 83
II.2.4.1. Problématique. 83
II.2.4.2. Les approches de la réglementation de l'utilisation de polymères recyclés dans le domaine alimentaire. 85

III. Le poly(éthylène téréphtalate). 89

III.1. Synthèse du poly(éthylène téréphtalate). 89

III.1.1. Synthèse à partir de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol. 89

III.1.2. Synthèse à partir du diméthyltéréphtalate et de l'éthylène glycol. 89

III.2. Dégradation du PET. 90

III.2.1. Décomposition thermique. 90

III.2.2. Décomposition par hydrolyse et par oxydation. 91

III.2.3. Les résidus chimiques de la matrice PET. 92

III.3. Organisation physique du PET. 92

III.3.1. Morphologie. 93

III.3.2. Cinétiques de cristallisation. 94

III.4. Propriétés physiques du PET. 95

III.4.1. Propriétés thermiques. 95

III.4.2. Propriétés thermomécaniques. 97

III.4.3. Propriétés rhéologiques. 99

III.5. Mise en œuvre des bouteilles en PET. 100

III.5.1. Extrusion-plastification. 100

III.5.2. Injection de préforme. 101
III.5.2.1. Injection de préformes mono-couche. 101
III.5.2.2. Injection de tri-couche. 102

III.5.3. Soufflage. 103

III.6. Le recyclage..... 105

III.6.1. La réutilisation directe. 105

III.6.2. Le tri sélectif et lavages du PET.....106

III.6.3. Procédés de dépolymérisation.....106

III.6.4. Les procédés par évaporation et post-condensation. 108

III.6.5. Le procédé par attaque superficielle à la soude.....108

III.6.6. Les barrières fonctionnelles. 109

PARTIE EXPERIMENTALE.....115

I. Matériels et méthodes.....117

I.1. Matériel. 117

I.1.1. Le PET.....117

I.1.2. Les produits chimiques.....117
I.1.2.1. Les substances modèles.....117
I.1.2.2. Les solvants.....120
I.1.2.3. Les liquides simulateurs d'aliments. 121

I.1.3. Appareillages.....121

I.2. Méthodes. 122

I.2.1. Analyse thermique du PET.....122
I.2.1.1. Analyse calorimétrique différentielle. 122
I.2.1.2. Analyse thermique mécanique (ATM). 122

I.2.2. Dosage des substances modèles.....123
I.2.2.1. Extraction du trimère cyclique des paillettes de PET. 123
I.2.2.2. Dosage des substances modèles dans le PET. 123

I.2.3. Dosage des substances modèles dans les liquides simulateurs. 125
I.2.3.1. Dosage des substances modèles dans l'éthanol. 126
I.2.3.2. Dosage des substances modèles dans l'eau/AcOH 3%.....127
I.2.3.3. Limites de détection. 127

I.2.4. Elaboration d'un système modèle.....128
I.2.4.1. Influence du solvant sur les cinétiques d'imprégnation.....128
I.2.4.2. Influence de la température sur l'imprégnation.....129
I.2.4.3. Réactivité des substances modèles dans le dichlorométhane à 40°C.....130
I.2.4.4. Effets du séchage à 150°C et de l'injection à 280°C. 130
I.2.4.5. Réalisation des bouteilles modèles.....130

I.2.5. Mesures des paramètres de diffusion à partir de tests modèles.....132
I.2.5.1. Mesures des paramètres de diffusion dans le PET non gonflé.....132
I.2.5.2. Mesures des paramètres de diffusion dans le PET gonflé par l'éthanol. 134

I.2.6. Migration au travers d'un dépôt plasma. 134
I.2.6.1. Perméation au travers du système PEHD/dépôt plasma. 135
I.2.6.2. Réalisation du système PET/dépôt plasma.....137

II. Résultats expérimentaux. 139

II.1. Stratégie. 139

II.2. Modélisation des transferts de chaleur et de matière dans le PET. 141

II.2.1. Principe du modèle. 141
II.2.1.1. Modélisation dans la masse d'un matériau plan. 142
II.2.1.2. Modélisation dans la masse d'un cylindre creux (préforme). 144
II.2.1.3. Conditions aux limites. 146
II.2.1.4. Le pas variable et la stabilité des calculs. 147

II.2.2. Modélisation de la mise en œuvre des préformes. 150
II.2.2.1. Hypothèses sur la diffusion de la chaleur. 151
II.2.2.2. Hypothèses sur la diffusion de la matière. 152

II.2.3. Modélisation de la migration dans les bouteilles en PET. 152
II.2.3.1. Diffusion du liquide simulateur dans le matériau. 153
II.2.3.2. Diffusion et migration des substances modèles. 153

II.2.4. Modélisation de la migration au travers du dépôt plasma. 154
II.2.4.1. Modélisation de la perméation au travers de bouteilles PEHD/dépôt plasma. 154
II.2.4.2. Modélisation de la migration au travers du dépôt plasma. 156

II.3. Elaboration d'un système modèle. 157

II.3.1. Sélection des substances modèles. 157

II.3.2. Influence du solvant sur les imprégnations et sur les propriétés du PET. 159
II.3.2.1. Influence du solvant sur les cinétiques d'imprégnation. 159
II.3.2.2. Sorption-Désorption du dichlorométhane. 160
II.3.2.3. Influence du dichlorométhane sur les propriétés physiques du PET. 162

II.3.3. Influence de la température sur l'imprégnation. 163

II.3.4. Réactivité et évaporation des substances modèles. 164
II.3.4.1. Réactivité dans le dichlorométhane à 40°C. 164
II.3.4.2. Effets du séchage à 150°C et de l'injection à 280°C. 164
II.3.4.3. Effets du temps de séchage à 150°C. 165

II.3.5. Réalisation des bouteilles modèles. 166
II.3.5.1. Distribution des substances modèles dans les bouteilles. 167
II.3.5.2. Propriétés physiques des bouteilles modèles. 169

II.3.6. Conclusion partielle. 171

II.4. Diffusion à l'état fondu : Etude du process de co-injection. 173

II.4.1. Résultats des simulations. 173
II.4.1.1. Choix de la zone de simulation dans la préforme. 173
II.4.1.2. Diffusion de la température. 174
II.4.1.3. Diffusion de la matière pour H_T=0,0074. 175
II.4.1.4. Concentrations en surface pour Ht=0,0074. 179
II.4.1.5. Evolution des concentrations en fonction de H_T. 182

II.4.2. Détermination des profils réels de diffusion à l'état fondu. 183
II.4.2.1. Méthodes. 183
II.4.2.2. Résultats. 188

II.4.3. Conclusion partielle. 190

II.5. Etude de la migration depuis les bouteilles modèles. 193

II.5.1. Simulation/analyse qualitative du phénomène de migration au travers de barrières fonctionnelles en PET... 193

II.5.1.1. Modélisation des profils de diffusion d'un liquide simulateur dans le PET. 194
II.5.1.2. Modélisation des profils de diffusion d'une substance modèle dans le PET en contact avec un liquide simulateur. 195
II.5.1.3. Influence des paramètres cinétiques sur la migration. 196
II.5.1.4. Influence de l'épaisseur de la barrière fonctionnelle. 200
II.5.1.5. Conclusion partielle. 201

II.5.2. Mesures des coefficients de diffusion dans le PET non gonflé à partir de tests modèles. 201
II.5.2.1. Elaboration de films fins de référence. 201
II.5.2.2. Mesures des coefficients de diffusion dans le PET non gonflé. 206

II.5.3. Modélisation et migration à 40°C dans l'acide acétique aqueux à 3%. 210
II.5.3.1. Modélisation et migration à 40°C depuis les bouteilles tricouches. 210
II.5.3.2. Modélisation et migration à 40°C depuis les bouteilles monocouche. 212
II.5.3.3. Discussion. 214

II.5.4. Modélisation et migration à 40°C dans l'éthanol. 215
II.5.4.1. Mesure expérimentale des paramètres de diffusion dans le PET gonflé par l'éthanol. 216
II.5.4.2. Modélisation et migration à 40°C depuis les bouteilles tricouches. 218
II.5.4.3. Modélisation et migration à 40°C depuis les bouteilles monocouche. 222
II.5.4.4. Discussion. 225

II.5.5. Application à une migration réelle dans l'eau. 228
II.5.5.1. Surestimation de la diffusivité dans le PET non gonflé. 228
II.5.5.2. Surestimation de la diffusivité dans le PET gonflé par l'eau. 229
II.5.5.3. Comparaison de notre modèle avec celui en discussion au niveau européen. 231
II.5.5.4. Evaluation de la migration depuis des bouteilles tricouches. 233
II.5.5.5. Evaluation de la migration depuis des bouteilles monocouches. 238
II.5.5.6. Comparaison de la migration des bouteilles tricouches et monocouche. 240
II.5.5.7. Effet de la température du test. 241
II.5.5.8. Conclusion partielle. 242

II.6. Diffusion et migration au travers d'une barriere fonctionnelle obtenue par dépôt plasma. 246

II.6.1. Le procédé de mise en œuvre de dépôt plasma. 246

II.6.2. Perméation au travers du système PEHD/dépôt plasma. 247
II.6.2.1. Cinétiques. 247
II.6.2.2. Estimation de la diffusivité dans le dépôt plasma. 250

II.6.3. Migration de bouteilles PET recouvertes du dépôt plasma. 252
II.6.3.1. Modélisation de la migration. 252
II.6.3.2. Modélisation des migrations réelles dans les liquides simulateurs. 254
II.6.3.3. Surestimation de la migration dans l'eau. 257

II.6.4. Conclusion partielle. 258

CONCLUSION GENERALE. 261

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES. 269

ANNEXES. 281

Liste des figures.

Figure 1 : Evolution du coefficient de diffusion D_0 de diffusants en fonction de leur volume de van der Waals dans un caoutchouc et dans le PVC d'après Koros et Al.[78]. Diffusants : 1-hélium, 2-hydrogène, 3-eau, 9-méthane, 11-éthane, 12-méthanol, 14-éthanol, 15-propane, 17-n-propanol, 19-n-butane, 20-n-butanol, 21-n-pentane, 22-n-hexane.....34

Figure 2 : Solubilité de 2 séries de diffusants en fionction de leur volume molaire dans un polyéthylène à 25°C d'après Rogers[115]. 41

Figure 3 : Profils expérimentaux et théoriques de concentration d'huile d'olive dans l'épaisseur d'une plaque de polypropylène de 2 mm après un contact de : 7 (✶), 18 (□), 37 (✚), 64 (◇) jours à 40°C ($C_{x,t}$ = concentration à la profondeur x au temps t, C_∞ = Concentration pour un temps infini)[114]. 45

Figure 4 : Cas limites de la sorption.....50

Figure 5 : Représentation schématique de la perméation en phase liquide.....53

Figure 6 : Représentation schématique d'une cellule de perméation gazeuse.....53

Figure 7 : Courbe théorique de la perméation Fickienne. 55

Figure 8 : Représentation schématique d'un système tricouches et de l'évolution avec le temps de la concentration globale d'un diffusant dans les différentes épaisseurs L_1 et L_2 respectivement des polymères chargés et vierges.....56

Figure 9 : Profil de concentrations dans un polymère placé en contact avec une source de diffusant. Visualisation des coupes microtomiques (à gauche) pour analyse par spectrophotométrie (à droite). 62

Figure 10 : Segmentation d'un matériau pour la modélisation par analyse numérique. 79

Figure 11 : Courbe typique d'une migration à partir d'un matériau avec barrière fonctionnelle (A) et courbe extrapolée pour des migrations obtenues par les tests réglementaires (B). Les points 1 et 2 correspondent à des temps réglementaires de migration; le point 3 est un point extrapolé à la fin de la durée limite d'utilisation en se basant sur les tests de migration classiques réglementaires.....84

Figure 12 : Détermination du temps maximal d'utilisation d'un emballage contenant une barrière fonctionnelle pour un polluant potentiel donné à partir des études statistiques et toxicologiques, et de la modélisation. 87

Figure 13 : Synthèse du PET à partir de l'acide téréphthalique et de l'éthylène glycol.....89

Figure 14 : Synthèse du PET à partir du diméthyltéréphthalate et de l'éthylène glycol.....90

Figure 15 : Schéma réactionnel de la dégradation du PET par scission de chaîne.....91

Figure 16 : Dégradation du PET par hydrolyse.....91

Figure 17 : Conformation Gauche et Trans du PET.....93

Figure 18 : Taux de cristallinité de divers PET déterminés par DSC en fonction de l'inverse de l'inverse de la vitesse de refroidissement d'après Jabarin[71]. 95

Figure 19 : Analyse thermique du PET (DSC).....96

Figure 20 : Représentation schématique des propriétés mécaniques (module de cisaillement) du PET en fonction de la température. 98

Figure 21 : Evolution de la viscosité du PET à l'état fondu au cours du temps et en fonction des conditions de mise en œuvre[69]. 99

Figure 22 : Viscosité newtonienne du PET provenant de bouteilles en fonction du nombre de recyclages pour des paillettes sèchées (BD) et non séchées (BH). 100

Figure 23 : Représentation schématique des phases d'extrusion-plastification et d'injection du PET. 102

Figure 24 : Principe de l'injection de préformes tricouches avec du PET recyclé. 103

Figure 25 : Obtention d'une bouteille par soufflage d'une préforme. 104

Figure 26 : Différents types de solvolyse du PET[19]. 107

Figure 27 : Profils de concentrations dans un matériau multicouches avec barrière fonctionnelle idéale en fonction de l'épaisseur et du temps. 109

Figure 28 : Montage expérimental d'empilement de films pour déterminer les coefficients de diffusion des substances modèles dans le PET non gonflé. 133

Figure 29 : Montage expérimental de la perméation des substances modèles dans l'éthanol au travers de bouteilles en PEHD non revêtues et revêtues d'un dépôt plasma (1 s d'irradiation). 136

Figure 30 : Coordonnées polaires dans une préforme cylindrique et représentation d'une coupe dans un plan perpendiculaire à l'axe (OZ) 145

Figure 31 : Représentation schématique de la découpe en éléments finis d'un matériau avec une barrière fonctionnelle de faible épaisseur. 155

Figure 32 : Cinétiques d'imprégnation de paillettes de PET (1 cm x 1 cm x 280 µm) par du toluène (13,3% p/p) (●) et du 1,1,1-trichloroéthane (20,5% p/p) (▲) en solution dans l'heptane à 40°C, et de l'Uvitex OB (0,54% p/p) (□) en solution dans le dichlorométhane à température ambiante. 160

Figure 33 : Perte de masse de paillettes de PET en fonction de la température : paroi de bouteilles du commerce avant (▼) et après (●) séchage 3h/150°C; paillettes de PET imprégnées au dichlorométhane et séchées 24h/40°C (__); paillettes de PET imprégnées au dichlorométhane, séchées 24h/40°C puis séchées 3h/150°C (▲). 161

Figure 34 : Transitions non-réversibles dans des paillettes de PET vierges (1) et dans des paillettes de PET après recuit à 135 (2), 175 (3) et 215°C (4). Comparaison avec des paillettes gonflées pendant 5 heures dans le dichlorométhane et séchées 24h/40°C (5). 162

Figure 35 : Concentrations des substances modèles de la série A dans les paillettes de PET en fonction du temps de séchage à 150°C (1,1,1-trichloroéthane (○), DMSO (▲), hydrocinnamate d'éthyle (△), benzophénone (■), palmitate de méthyle (●) et phénycyclohexane (◇)). 166

Figure 36 : Concentrations des substances modèles de la série C en fonction de leur distance X (cm) à partir du fond de la bouteille : toluène (◆), 2,4-pentanedione (●), azobenzène (▲), benzoate de phényle (□), DBP (◇) et nonane (■). 168

Figure 37 : Comparaison des flux de chaleur des bouteilles modèles des séries A, B et C (○) et des bouteilles commerciales (□) : flux réversibles (à gauche), flux non-réversibles (à droite). 169

Figure 38 : Epaisseurs des couches des PET vierge extérieur(◇) et intérieur (barrière fonctionnelle(△)), et de PET recyclé(●) dans l'épaisseurs des bouteilles modèles par microscopie optique visible (fluorescence) pour l'Uvitex OB (série B). 170

Figure 39 : Epaisseurs des couches des PET vierge extérieur(◇) et intérieur (barrière fonctionnelle(△)), et de PET recyclé(●) dans l'épaisseurs des bouteilles modèles par microscopie optique visible pour l'azobenzène (série C).....170

Figure 40 : Visualisation dans une préforme tricouche de la zone concernée par les simulations par analyse numérique et par l'analyse expérimentale. Dans la préforme, le PET recyclé est représenté en noir et le PET vierge en gris.....173

Figure 41 : Concentrations aux surfaces d'une préforme obtenues par simulation pour H_T=0,0074, Ea=5KJ/mol et D_0=5.10^{-4} cm^2/s. Comparaison entre les concentrations au niveau des parois interne (■) et externe (▲) d'une préforme cyclindrique, et la concentration à la surface d'un plan (◆) dans les mêmes conditions.....176

Figure 42 : Simulation des profils de températures au travers d'une préforme tricouches en PET en fonction du temps et de l'épaisseur pour un coefficient de convection H_T=+∞. 177

Figure 43 : Simulation des profils de températures au travers d'une préforme tricouches en PET en fonction du temps et de l'épaisseur pour un coefficient de convection H_T=0,0074. 177

Figure 44 : Simulation de profils de concentrations pendant la diffusion de substances modèles au cours de l'injection et du refroidissement d'une préforme tricouches en fonction du temps et de l'épaisseur (calculée avec H_T= 0,0074, Ea=5 KJ.mol^{-1} et D_0=5.10^{-4} cm^2/s).....178

Figure 45 : Concentrations à la surface interne d'une préforme tricouches après 30 secondes dans le moule (injection de PET vierge pendant 4,3s puis recyclé pendant 1,5 s et enfin refroidissement) pour H_T=0,0074 en fonction de Ea et de log(D_0). La concentration initiale de diffusant dans la couche recyclée C_0 =100 est fixée arbitrairement. Les droites correspondant aux coefficient de diffusion D=10^{-8}, 10^{-7}, 10^{-6} et 10^{-5} cm^2/s sont représentées dans le plan (Ea,logD_0). Ces dernières valeurs correspondent à la diffusion de liquides dilués dans un liquide pur. 178

Figure 46 : Coefficients de diffusion de la dimétoxy acétophénone en fonction de 1/(T_{exp}-T_f) à l'état fondu obtenu à partir des résultats de N'gono-Ravache au laboratoire pour : PEHD (□), PEBD (△), PEBDL (+), Copolymère Etylène-Propylène (◇), PP (○), PA6 (◆), PAN (▲) et PET (●). 181

Figure 47 : Concentrations à la surface interne de la préforme après 30 s de mise en œuvre pour différents H_T en fonction de log(D_0) et avec Ea=10KJ/mol.....183

Figure 48 : Exemple de vérification de la régularité de l'épaisseur de découpe au microtome de préformes (série A). Chaque échantillon est pesé(■) et comparé à la masse théorique(◇). 184

Figure 49 : Méthode de découpes de tranches de préformes avant extraction au dichlorométhane. La partie recyclée est représentée en gris.....185

Figure 50 : Principe de découpe et de calcul des profils de concentrations des substances modèles dans l'épaisseur d'une préforme. Chaque couronne d'épaisseur Δr correspond à l'épaisseur de découpe au microtome. Dans ces couronnes chaque ton de gris représente une concentration moyenne identique. 186

Figure 51 : Concentrations expérimentales (○) de la benzophénone dans les tranches de préforme et courbe de lissage (△) en fonction de la distance de coupe depuis la paroi externe de la préforme....187

Figure 52 : Profils de concentrations des substances modèles de la série A dans l'épaisseur de la partie la plus chaude d'une préforme. (1,1,1-trichloroéthane (◆), DMSO (■), phénylcyclohexane (▲), hydrocinnamate d'éthyle (●), benzophénone (○) et palmitate de méthyle (◇)).....188

Figure 53 : Profils de concentrations des substances modèles de la série B dans l'épaisseur de la partie la plus chaude d'une préforme. (chlorobenzène (◆), phénol (■), chlorooctane (▲), BHT (●), benzophénone (◇)).....189

Figure 54 : Profils de concentrations des substances modèles de la série C dans l'épaisseur de la partie la plus chaude d'une préforme. (toluène (◆), 2,4-pentandione (■), nonane (▲), azobenzène (●), benzoate de phényle (○) et phtalate de dibutyle (◇)). 189

Figure 55 : Profils de diffusion d'un liquide simulateur d'aliment en contact avec une seule face (700 cm^2) d'une bouteille tricouche de PET de 1,5 l pour t=6 j, 17 j, 52 j, 92 j, 150 j, 236 j, 351 j et 575 j. Le coefficient de diffusion du liquide simulateur est de $9,4.10^{-12}$ cm^2/s et sa concentration à l'équilibre est C_∞=100 (unité arbitraire). 194

Figure 56 : Profils de diffusion d'un polluant contenu dans la partie recyclée d'une paroi de bouteille tricouche de 1,5 l en contact mono-face (700 cm^2) avec un liquide simulateur ($D_S=9,4.10^{-12}$ cm^2/s, concentration à l'équilibre $C_{S,\infty}$=100 - unité arbitraire). La concentration initiale de la substance modèle dans la partie recyclée est $C_{m,0}$=100 et ses coefficients de diffusion sont $D_{m,0}=10^{-14}$ et $D_{m,\infty}=3.10^{-12}cm^2/s$ respectivement dans le PET non-gonflé et gonflé par le liquide simulateur. L'épaisseur de la barrière fonctionnelle est 60 µm au moment du remplissage de la bouteille par le liquide simulateur (t=0). 195

Figure 57 : Influence du coefficient de diffusion D_S du liquide simulateur dans le PET sur la migration d'une substance modèle depuis un matériau tricouche et au travers d'une barrière fonctionnelle de 60 µm. Les coefficients de diffusion de la substance modèle sont $D_{m,0}=10^{-14}$ et $D_{m,\infty}=10^{-12}cm^2/s$, et sa concentration initiale dans la partie recyclée est 1000 ppm. 197

Figure 58 : Influence du coefficient de diffusion de la substance modèle dans le PET gonflé $D_{m,\infty}$ sur la migration depuis un matériau tricouche et au travers d'une barrière fonctionnelle de 60 µm. Le coefficient de diffusion du liquide simulateur est $D_S=10^{-11}cm^2/s$, celui de la substance modèle dans le PET non-gonflé est $D_{m,0}=10^{-15}$ cm^2/s et sa concentration initiale dans la partie recyclée est 1000 ppm. 198

Figure 59 : Influence du coefficient de diffusion de la substance modèle dans le PET non-gonflé $D_{m,0}$ sur la migration depuis un matériau tricouche et au travers d'une barrière fonctionnelle de 60 µm. Le coefficient de diffusion du liquide simulateur est $D_S=10^{-11}$ cm^2/s, celui de la substance modèle dans le PET gonflé est $D_{m,\infty}=10^{-12}$ cm^2/s et sa concentration initiale dans la partie recyclée est 1000 ppm. ... 199

Figure 60 : Influence de l'épaisseur de la barrière fonctionnelle en PET sur la migration de polluant (concentration initiale $C_{m,0}$=1000 ppm) depuis un matériau tricouche pour des coefficients de diffusion de liquide simulateur $D_S=10^{-11}$ cm^2/s, de substance modèle dans le PET gonflé $D_{m,\infty}=10^{-12}$ cm^2/s et non-gonflé $D_{m,0}=10^{-15}$ cm^2/s. 200

Figure 61 : Principe du thermoformage de feuilles de PET amorphe pour obtenir des films de 10 µm bi-orientés semi-cristallins. 202

Figure 62 : Thermogrammes des flux "réversibles" de films de PET thermoformés de 9 à 12 µm d'épaisseur. Comparaison avec celui de la moyenne de 6 bouteilles du commerce. 203

Figure 63 : Thermogrammes des flux "non-réversibles" de films de PET thermoformés de 9 à 12 µm d'épaisseur. Comparaison avec celui de la moyenne de 6 bouteilles du commerce. 204

Figure 64 : Comparaison des retraits globaux des films bi-orientés par thermoformages et de celui de PET de parois de bouteilles du commerce (moyenne). 205

Figure 65 : Exemple de diffusion (phénol) à l'équilibre à 60°C dans les films modèles de PET non gonflés obtenus à partir de l'expérience d'empilement de films. Détermination de l'erreur réalisée sur D_{100} et D_{33} à 40 et 60°C. 207

Figure 66 : Comparaison des valeurs expérimentales de la migration (signes pleins) dans l'acide acétique aqueux à 3 % et de simulations (signes vides) de la 2,4-pentanedione (● et ○) et du phénol (■ et □) en fonction du temps. 211

Figure 67 : Comparaison des valeurs expérimentales de la migration (signes pleins) dans l'acide acétique aqueux à 3% et de simulations (signes vides) du chlorobenzène (● et ○) et du toluène (■ et □) en fonction du temps.....211

Figure 68 : Migration (signes pleins) et simulations de migration (signes vides) dans l'eau/AcOH 3% depuis des bouteilles modèles monocouche : chlorobenzène (▲ et △), 2,4-pentanedione (◆ et ◇), phénol (■ et □), toluène (● et ○) et benzophénone (✕ et ∗).....213

Figure 69 : Cinétiques de sorption de l'éthanol dans le PET (parois de bouteilles bi-orientées) à 40°C (●) et 60°C (■). La cinétique à 40°C est donnée pour un plateau identique à celui obtenu à 60°C. L'erreur réalisée sur le calcul de D_{EtOH} (40°C) est inférieure à 30 % (pente+plateau).....216

Figure 70 : Exemple de sorption à l'équilibre (Chlorobenzène) à 40°C dans les films modèles de PET préalablement gonflés par l'éthanol. Détermination de l'erreur sur $D_{m,\infty}$.....217

Figure 71 : Coefficients de diffusion à 40°C des substances modèles en fonction de leur masse moléculaire dans les films de PET non gonflés (D(33%) : ◆, D(100%) : ■) et gonflés par l'éthanol (△) (dans toutes les simulations que nous avons réalisées, nous avons finalement utilisé les valeurs D(33%))..218

Figure 72 : Influence de $D_{m,0}$ et de BC sur la migration au bout de 1 an à 40°C dans l'éthanol (D_S=9,4.10^{-12} cm^2/s) depuis une bouteille tricouche avec une barrière fonctionnelle de 60 µm d'épaisseur. Les substances modèles dont les paramètres ont pu être déterminés sont localisées par zones (zone 1: DMSO, phénol, chlorobenzène, pentanedione et toluène. Zone 2: chlorooctane. Zone 3: trichloroéthane, azobenzène et nonane).....220

Figure 73 : Comparaison des cinétiques de migration expérimentales à 40°C dans l'éthanol (signes pleins) et de simulations (signes vides) dans les bouteilles modèles tricouches avec une barrière fonctionnelle de 60 µm : 2,4-pentanedione (◆ et ◇), toluène (■ et □) et DMSO (▲et △).....221

Figure 74 : Comparaison des cinétiques de migration expérimentales à 40°C dans l'éthanol (signes pleins) et de simulations (signes vides) dans les bouteilles modèles tricouches avec une barrière fonctionnelle de 60 µm : chlorobenzène (◆ et ◇), phénol (■ et □) et 1-chlorooctane (▲et △).....222

Figure 75 : Comparaison des cinétiques de migration expérimentales à 40°C dans l'éthanol (signes pleins) et de simulations (signes vides) depuis des bouteilles modèles monocouche : 1-chlorooctane (■ et □), DMSO (● et ○) et 2,4-pentanedione (▲ et △).....223

Figure 76 : Comparaison des cinétiques de migration expérimentales à 40°C dans l'éthanol (signes pleins) et de simulations (signes vides) depuis des bouteilles modèles monocouche : : chlorobenzène (■ et □), phénol (● et ○) et toluène (▲ et △).....224

Figure 77 : Cinétiques de migration expérimentales à 40°C dans l'éthanol depuis des bouteilles modèles monocouche : azobenzène (◇), benzoate de phényle (✖), nonane (+), DBP (▲), benzophénone (■), palmitate de méthyle (△), hydrocinnamate d'éthyle (○), phénylcyclohexane (●) et 1,1,1-trichloroéthane (□) 224

Figure 78 : Coefficients de diffusion des substances modèles dans le PET gonflé par l'éthanol obtenus pour: les films de PET modèles (△), les bouteilles tricouches (●) et les bouteilles monocouches (■). 226

Figure 79 : Rapports des coefficients de diffusion dans le PET (bouteilles monocouche) gonflé par l'éthanol et dans les films modèles en fonction de la masse moléculaire.....227

Figure 80 : Surestimation des coefficients de diffusion des polluants potentiels dans le PET non gonflé en fonction de la masse moléculaire. 229

Figure 81 : Principe de l'évaluation des coefficients de diffusion (surestimés) dans le PET gonflé par le simulateur aqueux à partir de la surestimation des coefficients de diffusion dans le PET gonflé par l'éthanol : films modèles (△), bouteilles tricouches (●) et bouteilles monocouches (■). Les diffusivités maximales mesurées dans les bouteilles gonflées par l'eau sont également reportées (○).....231

Figure 82 : Comparaison de la cinétique expérimentale de migration (▲) du phénol (M=94 g/mol) avec les cinétiques surestimées d'un polluant de masse moléculaire M=94 g/mol dans le simulateur aqueux à 40°C. Les surestimations sont obtenues à partir du modèle en discussion au niveau européen (○) et de notre modèle (□) dans une bouteille de 1,5 l avec une barrière fonctionnelle de 60 µm. 232

Figure 83 : Détermination du temps limite d'utilisation d'une bouteille tricouche de 1,5 l quel que soit le polluant potentiel en fonction de la concentration initiale dans la partie recyclée. 234

Figure 84 : Surestimation à partir de simulations de la migration à un an (●) et 6 mois (■) à 40°C dans l'eau (µg/l) depuis une bouteille tricouches (épaisseur de barrière=60 µm) en fonction de la masse moléculaire du polluant potentiel (concentration initiale dans la partie recyclée=1 ppm). 236

Figure 85 : Concentrations initiales des polluants potentiels dans la partie recyclée de bouteilles tricouches (épaisseur de barrière=60 µm) obtenues à partir de simulations pour conduire à une migration dans l'eau de 1 µg/l après un an (●) et 6 mois (■) à 40°C. 236

Figure 86 : Surestimation à partir de simulations de la migration à un an depuis une bouteille tricouche de 1,5 l dans l'eau à 40°C en fonction de l'épaisseur de la barrière fonctionnelle. La masse moléculaire du polluant potentiel est inférieure à 130 g/mol et sa concentration initiale dans la partie recyclée est de 1 ppm. 237

Figure 87 : Détermination à partir de simulations de l'épaisseur minimale de la barrière fonctionnelle en fonction de la concentration initiale de polluant (M<130 g/mol) dans la partie recyclée d'une bouteille tricouche pour obtenir une migration (surestimée) de 1 µg/l dans l'acide acétique aqueux à 3% à 40°C après un an..... 238

Figure 88 : Surestimation de la migration dans l'eau depuis une bouteille monocouche de 1,5 l de polluants potentiels en fonction de leur masse moléculaire ($C_{m,0,PET(r)}$=1 ppm)..... 239

Figure 89 : Concentration maximale initiale tolérable de polluants dans le PET en fonction de leur masse moléculaire et conduisant au bout d'un an à une migration de 1 µg/l à 40°C dans une bouteille monocouche de 1,5 l..... 240

Figure 90 : Rapports des migrations à 40°C obtenues dans les bouteilles mono et tricouches en fonction du temps pour une concentration initiale identique de polluant dans la partie recyclée : M<130g/mol(●), M=150g/mol(■) et M= 170g/mol(▲)..... 241

Figure 91 : Principe de la mise en œuvre du dépôt ACTIS. Représentation schématique de sa composition. 246

Figure 92 : Avancement de la perméation au travers de bouteilles en PEHD avec et sans dépôt plasma pour le toluène (sans: ■, avec: ▲) et le chlorobenzène(sans: □, avec: △) en fonction du temps..... 248

Figure 93 : Avancement de la perméation du toluène et simulations dans les bouteilles en PEHD avec et sans dépôt plasma (1 s d'irradiation)..... 251

Figure 94 : Estimation à partir de simulations de la migration dans une bouteille de 0,5 l en PET revêtue du dépôt plasma ACTIS (1,5 µm d'épaisseur) à 40°C après un an et deux mois de contact en fonction des coeffcients de diffusion de substances modèles dans le PET et dans le dépôt plasma. La concentration initiale dans le PET de la substance modèle est $C_{m,0,PET}$ = 1 ppm. Les surestimations pour les substances incorporées dans les bouteilles modèles PET/ACTIS (Benzophénone "B", Toluène "T" et Pentanedione "P") y sont reportées en considérant les valeurs obtenues dans le PET non gonflé (indice "S"), dans le PET gonflé par l'eau (indice "Eau") et dans le PET gonflé par l'éthanol (indice "EtOH"). La zone en clair correspond à l'ensemble des coefficients de diffusion dans le dépôt plasma compris entre 10^{-15} et 10^{-16} cm^2/s estimés dans le paragraphe précédent..... 253

Figure 95 : Simulations et migrations du toluène(◆), de la 2,4-pentanedione(●) et de la benzophénone(▲) à 40°C dans l'éthanol depuis une bouteille de 0,5 l en PET avec une barrière fonctionnelle obtenue par dépôt plasma (1,5 µm). 254

Figure 96 : Simulations et migrations du toluène(◆), de la 2,4-pentanedione(●) et de la benzophénone(▲) à 40°C dans l'acide acétique aqueux à 3% depuis une bouteille de 0,5 l en PET avec une barrière fonctionnelle obtenue par dépôt plasma (1,5 µm). 255

Figure 97 : Estimation de la quantité maximale admissible de polluant dans le PET, après recyclage, pour une migration de 1 µg/l après un an de contact d'une bouteille de 0,5 l revêtue d'une barrière fonctionnelle de 1,5 µm par dépôt plasma avec de l'acide acétique aqueux à 3%. 258

Figure 98 : Montage de base d'une DSC. 283

Figure 99 : Séparation des températures mesurées en deux signaux. 285

Figure 100 : Exemple de thermogramme obtenu en MDSC sur un PET amorphe. 285

Figure 101 : Exemple de thermogramme obtenu en MDSC sur un PET amorphe après séparation des signaux en flux réversibles et non-réversibles. 286

Figure 102 : Coupe d'une préforme de la série de substances modèles C. Visualisation de la partie recyclée contenant de l'azobenzène. Le goulot et le fond de la préforme ne contiennent pas de matière recyclée. 290

Figure 103 : Coupe d'une paroi de bouteille de la série de substances modèles B. La partie recyclée (partie bleue clair) est visible par fluorescence de l'uvitex OB. 290

Figure 104 : Echantillons de parois de bouteille après contact avec un solvant : a) PET vierge, b) PET trempé 24 heures dans le dichlorométhane et c) PET trempé dans l'éthanol 9 mois....290

Liste des tableaux.

Tableau 1 : Influence de la géométrie de quelques alcanes sur leur coefficient de diffusion dans trois polymères caoutchoutiques. (D, $cm^2/s \times 10^9$). 32

Tableau 2: Les types d'aliments et leurs simulateurs pour les tests de migration (97/48/CEE). 67

Tableau 3 : Durées des tests de migration en fonction des conditions d'utilisation de matériaux entrant en contact avec des denrées alimentaires (97/48/CEE). 68

Tableau 4 : Durées et températures des tests de migration en fonction des conditions d'utilisation de matériaux entrant en contact avec des denrées alimentaires (97/48/CEE). 68

Tableau 5 : Exemples de conditions de tests de substitution avec l'isooctane et l'éthanol (97/48/CEE). 69

Tableau 6 : Valeurs du paramètre A_P de l'équation de Piringer[109],[4]. 75

Tableau 7 : Paramètres des théories d'Avrami et d'OZAWA[19]. 95

Tableau 8 : Propriétés mécaniques du PET. 98

Tableau 9 : Liste des différents PET utilisés dans la thèse. 117

Tableau 10 : Liste des substances modèles utilisées pour modéliser les phénomènes de diffusion dans le PET. Les propriétés sont V:Volatil, MV:Moyennement Volatil, NV:Non Volatil, P:Polaire, MP:Moyennement Polaire, NP:Non Polaire. 119

Tableau 11 : Substances modèles initialement incorporées dans les listes de substances modèles puis écartées pour leur réactivité/volatilité trop importantes. 120

Tableau 12 : Liste des solvants utilisés pour l'imprégnation, les lavages de surface des paillettes de PET, et pour l'étude de la migration à 40°C de bouteilles modèles. 120

Tableau 13 : Appareils utilisés durant la thèse. 121

Tableau 14 : Conditions de dosage des substances modèles par chromatographie en phase gazeuse..... 124

Tableau 15 : Conditions de températures lors du dosage par GC-FID des substances modèles dans les films de 10 µm d'épaisseur. 125

Tableau 16 : Conditions de dosage des substances modèles par chromatographie en phase gazeuse..... 126

Tableau 17 : Taux de récupération des substances modèles lors de l'extraction du simulmateur aqueux et limites de détection lors du dosage en chromatographie gazeuse. 127

Tableau 18 : Quantités de substances utilisées lors des tests d'imprégnation des paillettes de PET et lors de l'imprégnation des paillettes de PET pour la réalisation de bouteilles modèles. 131

Tableau 19 : Conditions de dilution des prélèvements des cellules de perméation. Les concentrations sont exprimées en mg/l et les volumes en ml. 136

Tableau 20 : Concentrations des substances modèles dans le PET après les différentes étapes du process de mise en œuvre : après imprégnation (CI), après séchage 3h/150°C, et après séchage 3h/150°C et 5 minutes à 280°C. 165

Tableau 21 : Mise en œuvre des bouteilles modèles : concentrations des substances modèles dans les paillettes de PET après imprégnation et dans les bouteilles après mise en œuvre. 167

Tableau 22 : Coefficients de diffusion à l'équilibre (indice 100) et au tiers de l'équilibre (indice 33) des substances modèles dans le PET non-gonflé à 40 et 60°C à partir de diffusion dans les tests multicouches. L'erreur est inférieure à ± 30%. Les valeurs que nous retiendrons pour la suite de l'étude sont grisées. 208

Tableau 23 : Coefficients de diffusion $D_{m,\infty,eau}$ après plastification par l'acide acétique aqueux à 3% calculés à partir de simulations dans les bouteilles tricouche et monocouche, et des coefficients de diffusion dans les films de PET non gonflés. 213

Tableau 24 : Diffusivités (cm^2/s) des substances modèles obtenus dans les films de PET gonflés par l'éthanol, et calculés à partir des migrations des bouteilles mono et tricouches à 40°C. Une valeur surestimée de la diffusivité est proposée pour les polluants modèles (*) n'ayant pas atteint de plateau de sorption dans les films modèles (le dernier point est considéré comme la valeur du plateau). 223

Tableau 25 : Pentes des cinétiques de perméation (en % / jours) dans les bouteilles en PEHD avec et sans dépôt plasma pour les différentes substances modèles. 249

Tableau 26 : Estimation des coefficients de diffusion (ordre de grandeur) de quelques substances modèles dans le PEHD, dans le revêtement ACTIS à partir des tests de perméation ($D_{ACTIS,PEHD}$), et des cinétiques de migration des bouteilles modèles dans l'éthanol et dans l'eau. 256

INTRODUCTION.

Au cours des dernières années, les emballages en matière plastique ont pris un essor considérable. Ces matériaux plastiques présentent l'avantage d'être peu coûteux (matière première), 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 permettra, après développement des filières de recyclage, d'éviter leur amoncellement dans les décharges publiques. Le poly(éthylène téréphtalate) ou PET, a progressivement remplacé le PVC pour le conditionnement des eaux minérales et des sodas, source importante d'acide chlorhydrique lors de son incinération (plus de 550 Kg par tonne de PVC, il est incriminé pour les pluies acides et la corrosion importante des incinérateurs). La production d'emballages en PET a ainsi doublé dans le monde de 1996 à 2001[51] passant de 3 289 000 à 7 123 000 tonnes par an (estimation pour 2001).

Cependant, les filières de recyclage actuelles du PET (fibre textile, par exemple – laine polaire) ne sont pas toujours suffisantes pour recycler en quantités suffisantes ces emballages, la production prenant de plus un essor important. Or la législation européenne prévoit pour 2001 d'obliger les pays membres de la CEE de recycler 25 à 45 % de leurs déchets, dont 15 % minimum par matériau. Pour augmenter le taux de recyclage des emballages en polymères, il est nécessaire d'ouvrir de nouveaux débouchés en tant qu'emballages pour contact alimentaire. Cependant, la réglementation concernant les emballages alimentaires est très stricte et n'autorise que le contact d'emballages vierges, dont les constituants (monomères et additifs) ont été étudiés du point de vue toxicologique. Or, les polymères ont la faculté de sorber, des espèces chimiques. Alors, entre la consommation et la collecte de l'emballage, la contamination par des substances indésirables (type et quantités inconnues) est possible (essence, pesticide, huile, peinture, dissolvant, produits ménagers…). Après recyclage, ces polluants sont susceptibles de migrer vers l'aliment et représenter un danger pour le consommateur.

Le concept de barrière fonctionnelle (couche de PET vierge insérée entre le matériau recyclé et l'aliment) a été proposé pour supprimer tout contact de l'aliment avec la matière recyclée, et donc limiter la migration de polluants potentiels. Mais cette migration n'est que décalée dans le temps, puisque les polluants peuvent diffuser au travers de la barrière fonctionnelle avant de migrer. La réglementation européenne ne donne aucune indication pour tester ce type d'emballage : les polluants sont de nature non prévisible, et ont une faible probabilité de faire partie des listes de substances autorisées au contact alimentaire. De plus,

les tests de migration sont prévus pour un contact direct, et ne sont donc pas adaptés à des matériaux multicouches. Il importait de décrire les phénomènes de migration depuis un tel emballage, et mettre en place une nouvelle approche qui consiste, non plus à réaliser des tests de migration, puisque le polluant n'est pas forcément présent (ou sa quantité est inconnue), mais à évaluer le comportement du matériau sur la base d'une approche prédictive.

Ce manuscrit débute par une étude bibliographique présentant :

- les interactions contenant/contenu dans l'emballage alimentaire en définissant les migrants potentiels et les facteurs susceptibles de jouer sur les cinétiques de migration.
- les méthodes permettant de mesurer le coefficient de diffusion d'une substance, paramètre principal de notre modèle.
- la réglementation concernant les emballages plastiques, les méthodes permettant d'évaluer la migration depuis un emballage incluant la nouvelle approche prédictive en discussion au niveau des pouvoirs publics.
- la réglementation sur le recyclage des emballages et les nouvelles approches pour développer le recyclage au contact alimentaire.
- le PET, polymère au cœur de cette étude. Nous verrons, entre autres, comment sont réalisées les bouteilles sur lesquelles nous avons travaillé et les principaux procédés de recyclage (de façon non exhaustive, les procédés étant nombreux).

Dans la partie expérimentale, nous aborderons les phénomènes de transport de la matière à différents stades de la mise en œuvre et de la migration lors de l'utilisation de bouteilles. Les études réalisées précédemment consistaient à polluer artificiellement de façon « réaliste » (faiblement) des paillettes de PET pour évaluer l'efficacité des procédés de lavages du PET puis celle de la barrière fonctionnelle sur des bouteilles réalisées en conditions réelles. Pour cela, le PET subit une imprégnation conduisant à des concentrations dans le PET faibles, car la pollution est localisée en surface (temps de contact courts). La migration n'est alors pas détectée (lavages particulièrement efficaces, facteur de dilution très important entre la bouteille et le liquide simulateur d'aliment). De plus, toutes ces études prennent en compte une sélection de substances modèles dont la plupart ne sont pas ou peu solubles dans l'eau. Généralement, les auteurs s'arrêtent à la constatation « rien n'est

détectable donc le procédé est utilisable sans risque ». Lorsque la migration est détectable, elle est parfois attribuée à une conséquence de la diffusion pendant la mise en œuvre à l'état fondu (hypothèse non vérifiée). Ces études ne sont donc que qualitatives. Elles ne renseignent que sur la validité d'un procédé donné, dans des conditions données. Aucune généralisation, aucune extrapolation n'est possible.

Nous avons voulu dans cette étude, non pas tester une nouvelle fois les procédés de recyclage comme cela a été fait auparavant, mais modéliser les phénomènes de diffusion pour permettre de prédire la migration (même si elle est négligeable). Pour cela, nous avons manipulé des substances modèles permettant (i) de valider les modèles prédictifs (en manipulant des matériaux pollués de façon irréaliste et conduisant à une information quantitative) et (ii) de fournir des valeurs de référence à l'approche prédictive.

Partie Bibliographique.

I. Les interactions contenant/contenu dans l'emballage alimentaire.

I.1. Les interactions contenants-contenus.

Plusieurs types d'interactions existent entre un emballage et l'aliment qu'il contient. L'inertie d'un emballage est rarement totale ce qui peut engendrer une altération des propriétés organoleptiques de l'aliment ou éventuellement un problème toxicologique.

Les principaux types d'interaction contenant/contenu sont les suivants :

- La sorption des constituants de l'aliment par l'emballage (ex : arômes)[87].
- La perméation de substances d'un côté à l'autre des parois de l'emballage (constituants d'encre, de colles, de fongicides, …)[22]. On accorde une importance particulière à la perméation de gaz (O_2 vers l'aliment, CO_2 vers l'extérieur de l'emballage).
- La migration de substances présentes dans le matériau d'emballage[41].

Dans cette étude bibliographique, la migration sera détaillée de façon plus importante que les autres interactions car c'est ce mécanisme qui constitue actuellement un frein au développement des emballages recyclés en contact alimentaire.

I.2. Les migrants potentiels.

Toute substance présente dans un matériau d'emballage peut migrer vers l'aliment. Cependant, seuls les migrants potentiels de masse molaire inférieure à 1000 g/mol sont susceptibles de poser un risque sanitaire. En effet, le Comité Scientifique de l'Alimentation Humaine (CSAH) a estimé que les molécules de masse supérieure sont peu assimilées par le tractus gastro-intestinal[52].

Une classification des migrants potentiels en trois catégories facilite l'évaluation du risque sanitaire :

- Les réactifs et produits de polymérisation.

- Les additifs des polymères.
- Les migrants qui n'appartiennent à aucune des catégories précédentes, et à caractère non prévisibles.

I.2.1. Les réactifs et produits de polymérisation.

Les monomères sont utilisés dans la synthèse de polymères. Des traces de monomères et d'oligomères peuvent subsister à la fin de la synthèse, et être retenus dans la matrice où ils sont généralement très solubles. Ils ont un potentiel de migration important, leur masse moléculaire étant souvent faible (exemple : le chlorure de vinyle M=62,5 g/mol et l'acrylonitrile M=53 g/mol).

Des catalyseurs ou des amorceurs sont également utilisés pour augmenter les rendements et les cinétiques de polymérisation. Ces substances (ou leur dérivés) à base de métaux et/ou de substances organiques sont susceptibles d'être présentes dans l'emballage.

De plus, lors de la polycondensation, des petites molécules peuvent être obtenues comme sous-produits de réaction. Par exemple, selon le type de la polycondensation du PET, de l'eau ou du méthanol peuvent être générés[141],[108],[3]. Ce second produit est bien entendu toxique, et donc à éliminer par différents procédés industriels.

I.2.2. Les additifs.

Les additifs sont ajoutés aux polymères pour en préserver ou en modifier les propriétés depuis la mise en œuvre jusqu'à la fin de l'utilisation de l'emballage[21],[115],[95]. Les additifs sont la source majoritaire des migrants potentiels. Deux classes principales d'additifs sont à prendre en compte :

I.2.2.1. Les stabilisants.

Ces additifs permettent de conserver les propriétés physico-chimiques des polymères au cours du temps en réagissant à la place du polymère. On distingue deux types principaux de stabilisants[21] :

- 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, la lumière et la température. Ils génèrent sur les chaînes de

polymère des radicaux libres, puis par réaction avec l'oxygène des radicaux peroxy et enfin des groupements hydroperoxyde. Les antioxydants primaires, en réagissant avec les radicaux peroxy pour donner des hydroperoxydes, inhibent l'arrachement d'hydrogène au polymère. Les antioxydants secondaires désactivent les hydroperoxydes en alcools. Les deux types d'antioxydants sont généralement utilisés simultanément dans les polymères, car complémentaires.

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

I.2.2.2. Les adjuvants technologiques.

Les adjuvants technologiques permettent de modifier les propriétés des polymères[21]. Il en existe une grande diversité que l'on peut classer par leur mode d'action :

- Les modificateurs de propriétés mécaniques (charges, renforts, antichocs, plastifiants…).
- Les colorants (colorants et pigments).
- Les additifs de mise en œuvre (plastifiants, stabilisants, agents de nucléation, agents de réticulation…).
- Les modificateurs de propriétés de surface (antistatiques, lubrifiants, agents de compatibilisation…).

I.2.3. Les migrants potentiels à caractère non prévisibles.

Ces substances présentes dans l'emballage ne sont pas introduites de façon délibérée. Ils peuvent provenir de plusieurs origines :

- De la dégradation du polymère, de ses additifs, sous l'action de la lumière, de l'oxydation, d'une mise en œuvre à haute température prolongée, d'une hydrolyse (les polymères polaires nécessitent un séchage avant mise en œuvre) ou de la réactivité entre eux[139],[75],[10]. Ils sont non prévisibles dans la mesure où ces réactions sont mal connues.

- De la perméation de substances venant de l'extérieur de l'emballage (projection involontaire de liquides sur l'emballage…)[21].
- D'une pollution accidentelle avant recyclage (produits domestiques, essence, diluants, solvants, pesticides…)[10],[54],[82],[58],[60].

La migration dépend d'un certain nombre de paramètres dont il faut tenir compte pour prédire et évaluer la migration depuis un emballage donné.

I.3. Les facteurs régissant les interactions contenant-contenu.

Tous les types d'interactions contenant/contenu sont modélisés mathématiquement à partir de différents paramètres cinétiques (coefficient de diffusion, coefficient de transfert aux interfaces) et thermodynamiques (solubilité dans les différentes phases, coefficient de partage entre phases).

I.3.1. Le coefficient de diffusion.

Par analogie avec les équations de Fourier décrivant les transferts de chaleur dans un matériau, Fick proposa d'appliquer leur principe au transport de matière dans un milieu solide, liquide ou gazeux[117],[101],[36],[131]. Il définit dans ces équations un coefficient de diffusion D intégrant de nombreux paramètres liés au polymère, au diffusant ou à l'environnement du système polymère/diffusant comme la concentration du diffusant, la température, la géométrie du diffusant, etc.

I.3.1.1. Equations de Fick.

Le traitement mathématique des cinétiques de diffusion est basé sur l'existence d'un gradient de concentration dans un milieu isotrope. Alors, la vitesse de transfert d'une substance diffusante au travers d'un plan perpendiculaire au flux de diffusion est proportionnelle au gradient de concentration normal à ce plan. Ceci se traduit par la première loi de Fick[131],[38] :

Équation 1 : $$J = -D\frac{\partial C}{\partial x}$$

où J est le flux (ou vitesse de transfert) par unité d'aire

C la concentration du diffusant

x l'épaisseur de la section traversée par le flux

D le coefficient de diffusion (ou diffusivité).

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 0, l'augmentation de la concentration au cours du temps est donnée par la seconde loi de Fick[107],[118] :

Équation 2 : $$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial C}{\partial x}\right)$$

t étant le temps.

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

Équation 3 : $$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Comme le montre l'Équation 2, le coefficient de diffusion D peut dépendre de x donc de l'endroit où la concentration est calculée. Localement, le coefficient de diffusion dépendra donc de l'environnement de la molécule diffusante dans le polymère.

I.3.1.2. Les facteurs influant D.

a) Influence de la concentration de diffusant.

Lorsque la concentration du diffusant augmente suffisamment pour modifier les interactions entre les chaînes de polymères (plastification), la vitesse de diffusion augmente. Le coefficient de diffusion est alors dépendant de cette concentration et l'Équation 2 devient[101],[115] :

Équation 4 : $$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial\left(D(C)\cdot\partial C\right)}{\partial x^2}$$

Pour des systèmes où la concentration est faible (donc les interactions diffusant-polymère faibles), D suit la relation empirique suivante[101],[119]:

Équation 5 : $$D(C) = \bar{D} = D_0 \exp(\gamma C)$$

où $\bar{D}$ est le coefficient de diffusion moyen sur une échelle de concentrations faibles

γ un paramètre de plastification

D_0 est le coefficient de diffusion pour une concentration tendant vers 0.

Les systèmes où les interactions sont plus fortes, obéissent à la relation empirique suivante est alors suivie[117],[101] :

Équation 6 : $$D(C) = D_0 \exp(AB)$$

où A est un paramètre thermodépendant et où B peut être relié à l'activité, à la fraction volumique ou à la concentration du perméant.

Cette dépendance de D(C) est clairement démontrée par Sadler *et al.*[120], qui ont étudié la diffusion du benzène dans un film de PET. Le benzène est en solution dans l'hexadécane, dont la solubilité dans le PET est très faible (suffisamment faible pour considérer qu'elle n'influence pas les propriétés du PET). Lorsque la fraction volumique du benzène dans la solution au contact dépasse la valeur critique de 30%, le coefficient de diffusion augmente très rapidement avec la concentration, conséquence de la plastification par le benzène.

b) Influence de la concentration de liquide en contact.

Le coefficient de diffusion D du diffusant peut dépendre de la concentration d'autres espèces dans le polymère, comme des constituants d'aliments (huile dans les vernis époxy de boîtes de conserve, par exemple). L'expression mathématique de cette influence est analogue aux équations précédentes[115] :

Équation 7 : $$D = D_0 \exp\left(B \cdot \frac{Cs_{,t}}{Cs_{,\infty}} \right)$$

où D_0 est le coefficient de diffusion dans le polymère exempt de liquide alimentaire

$C_{s,t}$ et $C_{s,\infty}$ sont respectivement les concentrations en liquide alimentaire au temps t et à l'équilibre, et B est le paramètre de plastification du solvant.

c) Influence de la température.

Les phénomènes de diffusion suivent un processus d'activation de type Arrhénius[95],[101] d'où la dépendance de D en fonction de la température selon l'équation suivante[61]:

Équation 8 : $$D_T = D_0 \exp\left(-E_D / RT\right)$$

où E_D est l'énergie d'activation du processus de diffusion dans la gamme de température considérée. Elle peut être déterminée par la représentation de lnD en fonction de 1/T, qui donne une droite de pente $-E_D/R$.

Cette énergie d'activation dépend des dimensions des molécules de diffusant et de l'état physique du polymère.

i) Influence de la température et du diffusant.

D'après Moisan[95], l'énergie d'activation E_D dépend de la longueur L de la molécule diffusant. En effet, la diffusion de petites molécules s'effectue avec une énergie d'activation d'autant plus importante que L est grande. Ceci s'explique par une augmentation de la longueur des segments de chaînes de polymère à déplacer par reptation. Cependant, à partir d'une valeur critique de L, la diffusion est directement liée aux déplacements de segments de la molécule de diffusant, et non plus à la totalité de cette molécule.

L'énergie d'activation est alors égale à la somme de deux énergies Ep et Ea, respectivement égales à l'énergie de déformation du polymère et de la molécule de diffusant. Cette dernière est nulle au dessus du point de fusion du diffusant car la molécule possède intrinsèquement cette énergie étant donné qu'elle occupe le plus grand nombre de conformations possibles. Deux énergies d'activation globales sont alors définies par rapport au point de fusion du diffusant:

$$E_D(T_b) = E_P + E_a \quad \text{sous la température de fusion}$$

$$E_D(T_h) = E_p \quad \text{au dessus de la température de fusion.}$$

Ce résultat est toutefois étonnant car le point de fusion ne concerne qu'un solide pur ou très concentré dans lequel les interactions entre molécules sont importantes. Dilué dans un polymère, ces interactions disparaissent et la notion de fusion devient obsolète. Toutefois une exception peut être faîte pour les démixtions où les diffusants forment des agrégats au dessus de leur solubilité.

ii) Influence de la température et du polymère.

L'énergie d'activation dépend de la facilité avec laquelle les segments de chaînes de polymère peuvent être mus. Ainsi, les transitions thermiques du polymère (fusion et transition vitreuse) interviennent de façon très importante sur l'évolution du coefficient de diffusion[101],[117]. Entre ces transitions, D est généralement régit par une loi d'Arrhénius et ses variations sont discontinues au niveau de la Tg et du point de fusion.

d) Influence de la géométrie du diffusant.

Les coefficients de diffusion diminuent généralement à l'inverse de la masse ou du volume moléculaire du diffusant. Ils dépendent également de sa géométrie.

Diffusant	Polyisobutylène (35°C)	Ethyl cellulose (50°C)	Caoutchouc (50°C)
Propane	4.81	_	_
n-Butane	3.29	11.8	720
n-Pentane	2.59	5.6	680
Isobutane	1.46	2.1	470
Isopentane	1.34	2.3	440
Néopentane	0.60	2.2	260

Tableau 1 : Influence de la géométrie de quelques alcanes sur leur coefficient de diffusion dans trois polymères caoutchoutiques. (D, $cm^2/s \times 10^9$).

Rogers[117] a ainsi montré, en regroupant des coefficients de diffusion d'alcanes dans le polyisobutylène, l'éthyl cellulose et le caoutchouc (cf.

Tableau 1), que l'ajout d'un groupement méthyle sur une chaîne carbonée linéaire a une influence plus importante sur le coefficient de diffusion s'il est en position latérale que s'il est rajouté en bout de chaîne.

Reynier[115] et Moisan[95], par exemple, ont montré également que dans les polyoléfines, pour une même masse moléculaire, les composés linéaires ont une diffusivité plus importante que ceux de géométrie sphérique. Plusieurs études[127],[14],[138] montrent de plus que dans les polymères vitreux, les molécules de forme linéaire diffusent jusqu'à 1000 fois plus vite que des molécules de forme sphérique, à volume moléculaire équivalent.

Ceci peut s'expliquer à l'aide des théories de la diffusion (cf §I.3.1.3.a) et I.3.1.3.b)), qui considèrent que la diffusion est possible dans un milieu solide grâce à un phénomène de reptation des chaînes de polymère[97],[101],[43],[106] ou par saut du diffusant d'un microvide[117],[101],[90] vers un autre. Il sera plus facile pour une molécule linéaire de se déplacer dans les microvides apparaissant dans le polymère, son diamètre (section) étant inférieur à celui des microvides. De plus, pour une distribution de volumes des microvides, le nombre de microvides accessibles sera également plus important pour les molécules linéaires.

e) Influence de la taille du diffusant.

Le coefficient de diffusion dépend également de la taille du diffusant. Une première comparaison peut-être réalisée en fonction de la masse moléculaire de ceux-ci[115],[101],[117]. En effet, pour un groupe de composés appartenant à une série homologue, les coefficients de diffusion suivent une relation $\log D = f(-\alpha M)$ avec α constante et M la masse moléculaire du diffusant. Reynier[115] montre de cette façon que le Log (D) est une fonction linéaire de la masse d'alcanes linéaires dans le polypropylène. Cependant, dès qu'un écart à la série homologue apparaît (ramification, géométrie sphérique, etc…), le coefficient de diffusion est inférieur à celui des alcanes linéaires.

Une seconde comparaison peut-être réalisée à partir du volume de van der Waals des espèces considérées. Koros *et al.*[79] ont montré que pour un caoutchouc et un polymère

vitreux (PVC), plus le volume de van der Waals des substances diffusantes augmente, plus le coefficient de diffusion D_0 diminue (Figure 1).

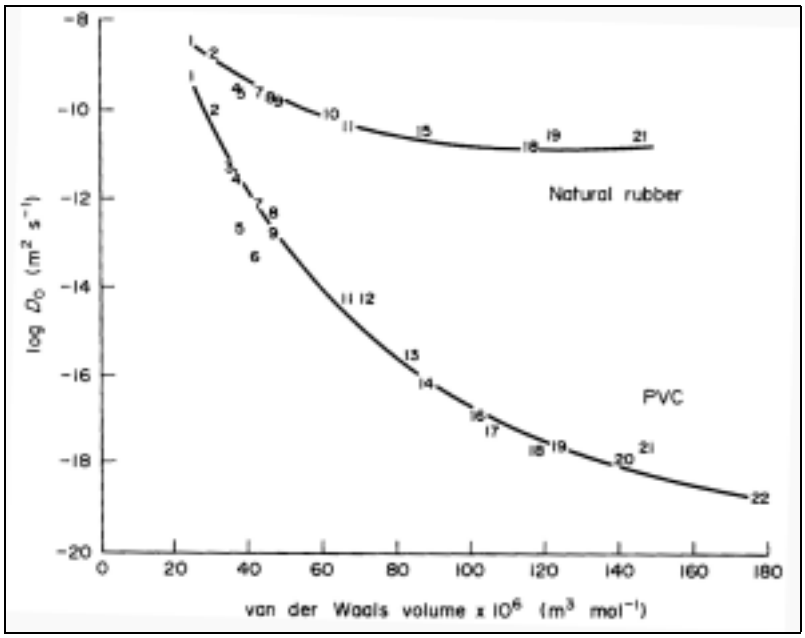


Figure 1 : Evolution du coefficient de diffusion D_0 de diffusants en fonction de leur volume de van der Waals dans un caoutchouc et dans le PVC d'après Koros et Al.[79]. Diffusants : 1-hélium, 2-hydrogène, 3-eau, 9-méthane, 11-éthane, 12-méthanol, 14-éthanol, 15-propane, 17-n-propanol, 19-n-butane, 20-n-butanol, 21-n-pentane, 22-n-hexane.

f) Influence de l'état du polymère.

Selon l'état dans lequel se trouvent les polymères, le coefficient de diffusion évolue de façon plus ou moins importante. En effet, pour les polymères à l'état vitreux, D décroît de façon très importante[14] avec l'augmentation du volume de van der Waals (jusqu'à 10 ordres de grandeur, comme le montre la Figure 1 pour le PVC entre l'hélium et l'hexane).

A l'inverse, l'effet du volume de van der Waals dans les polymères caoutchoutiques est beaucoup moins marqué (Figure 1, caoutchouc naturel), le mécanisme de diffusion étant totalement différent (la formation et le déplacement des microvides y sont plus aisés[117],[14]). Ceci explique également que pour une même espèce chimique, le coefficient de diffusion est généralement plus faible dans un polymère vitreux que dans un polymère caoutchoutique. Cette différence de diffusivité augmente d'autant plus que le volume de l'espèce diffusante augmente.

A l'état fondu, le polymère se comporte comme un liquide visqueux dans lequel la diffusion est plus rapide qu'à l'état caoutchoutique. Cependant, on peut s'attendre à une diffusion plus lente que dans un solvant liquide.

g) Influence de la morphologie du polymère.

Les polymères ont la faculté de se trouver à l'état amorphe (chaînes de polymère désordonnées) ou à l'état semi-cristallin. La diffusivité décroît avec l'augmentation du taux de cristallinité car la phase cristalline est totalement imperméable[16],[17],[117],[101] à la diffusion, mais également parce que la mobilité des chaînes amorphes (plus ou moins partiellement engagées dans des zones cristallines) chute. Alors, les phénomènes de reptation permettant la création et le déplacement des microvides s'en trouvent réduits, d'où une diffusivité plus faible dans la phase amorphe. Sammon[121],[122] le montre bien en mesurant le coefficient de diffusion de l'eau dans un PET en fonction du taux de cristallinité. Cette diffusivité est divisée par 16.5 lorsque le taux de cristallinité passe de 4 à 25%.

Le coefficient de diffusion décroît également dans les polymères amorphes avec l'augmentation du taux de réticulation[101],[117]. Comme la phase cristalline, les liaisons chimiques entre chaînes de polymère réduisent la mobilité des portions de chaînes entre nœuds chimiques, et inhibent la formation et le déplacement de microvides plus difficiles. Le coefficient de diffusion diminue alors et devient encore plus dépendant de la géométrie et de la taille des diffusants.

L'orientation des chaînes de polymère agit également sur la diffusivité[117],[119]. En effet, l'étirement des chaînes oriente la forme des microvides dans une direction préférentielle. Le matériau n'est plus isotrope et la diffusivité dans le sens de l'étirement est plus importante que celle dans la direction perpendiculaire. De plus, la diffusivité dans la direction perpendiculaire à l'orientation diminue par rapport au même matériau non orienté car l'étirement crée des tensions le long des chaînes, nécessitant une déformation (donc tension) supplémentaire pour permettre le passage des diffusants entre les chaînes.

Lorsqu'un polymère est à la fois semi-cristallin et orienté, les effets dus à la cristallinité et à l'orientation s'ajoutent[101],[16],[17]. Cependant, l'influence de la cristallinité est bien plus importante que celle de l'orientation. En effet, les cristaux créent des tensions

importantes dans les zones amorphes et génèrent des zones amorphes inaccessibles car entourées de zones cristallines. De plus, le chemin à parcourir par les diffusants pour passer d'un point à un autre augmente : les cristaux étant imperméables, il faut les contourner pour atteindre les microvides situés sur la face opposée des cristaux, d'où un coefficient de diffusion plus faible.

La masse moléculaire du polymère ou la présence de ramifications sur celui-ci peuvent également influencer sa propre morphologie[21],[115],[97]. Plus la masse moléculaire est faible, plus il y aura de fins de chaînes générant des défauts dans les cristallites, et plus le taux de cristallinité sera faible. De la même façon, plus il y a de ramifications, plus il y a de défauts dans les cristallites du polymère. Dans les deux cas, un taux de cristallinité plus faible permet une diffusivité plus importante.

Enfin, nombre d'auteurs ont mis en évidence l'évolution de la morphologie de polymères en présence de solvants, la plupart étant vitreux et amorphes au moment de la mise en contact avec le solvant liquide[84],[68] ou sous forme de vapeurs saturées[16]. La sorption du solvant (dichlorométhane dans le PET amorphe par exemple[16],[89],[49]) montre généralement un front de diffusion se déplaçant dans l'épaisseur du polymère dans une direction perpendiculaire à la surface en contact avec le solvant. Au cours de cette diffusion, le polymère est fortement plastifié par le solvant et cristallise dans les zones où le solvant est présent. Les propriétés de diffusion dans le polymère sont modifiées à la fois par la très forte plastification du solvant qui augmente la diffusivité (cf §I.3.1.2 b)), et par la cristallisation induite par le solvant (SINC), qui l'abaisse. Cependant, l'effet de la plastification sur les propriétés de diffusion est plus importante que celui de la SINC.

I.3.1.3. Les modèles théoriques de la diffusion.

Pour une large gamme de polymères et de diffusants, $\log(D_0)$ et E_D peuvent être reliés par les deux équations suivantes valides pour D_0 sur plus de 9 ordres de grandeur :

Équation 9 : $$\log(D_0) = \frac{E_D \times 10^{-3}}{R} - 8$$ pour les polymères caoutchoutiques

Équation 10 : $\log(D_0) = \frac{E_D \times 10^{-3}}{R} - 9$ pour les polymères vitreux

où D_0 est en $m^2.s^{-1}$ et E_D/R en K

Ceci tendrait à montrer que les mécanismes de diffusion sont identiques dans les polymères vitreux et caoutchoutiques, les différences provenant de l'amplitude et de la fréquence des mouvements moléculaires de la matrice. Ces mécanismes de diffusion sont largement décrits dans les théories moléculaires et des volumes libres pour expliquer les variations des coefficients de diffusion avec les différents paramètres détaillés précédemment.

a) Théories moléculaires de la diffusion.

Toutes ces théories décrivent la diffusion comme l'aptitude des diffusants et des molécules de polymères amorphes à se mouvoir respectivement par sauts, de volume libre en volume libre et par reptation. Les auteurs[43],[110] de ces théories admettent que l'énergie de diffusion E_D est l'énergie nécessaire à la déformation des chaînes de polymères entourant le diffusant, considéré tout d'abord comme une sphère indéformable (petites molécules du type gaz) puis comme un cylindre aux extrémités arrondies pour des molécules plus grandes. Après déformation des chaînes, le diffusant a la possibilité de se déplacer soit dans la direction de l'orientation des chaînes en restant logé dans un tube dont les chaînes de polymères seraient les parois, soit par saut dans une direction perpendiculaire à ce tube.

L'énergie nécessaire à la déformation du tube augmente avec la taille et la géométrie du diffusant, et décroît avec la température. L'énergie nécessaire à la déformation des chaînes pour diffuser dans un tube voisin est beaucoup plus importante que celle de la diffusion d'une molécule restant dans le même tube. Le coefficient de diffusion peut être calculé en fonction de la température à partir de cette énergie E_D, selon une relation d'Arrhenius :

Équation 11 : $D = \frac{1}{6}\overline{L}^2 A \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right)$

où $\overline{L}^2$ est le carré moyen du déplacement par saut du diffusant

E_D est l'énergie minimale pour déformer le polymère de la longueur du diamètre du diffusant sphérique et T est la température

A est une fonction de E_D et de T et dépend de la fréquence de vibration de chaîne, du nombre de degrés de liberté, et de la probabilité pour qu'une déformation puisse apparaître.

Les auteurs de ces théories utilisent donc sous forme de paramètres, des notions de structure, de volume, d'énergie, de probabilité, etc… au niveau moléculaire, rendant le modèle très complexe. Il se complique encore lorsqu'il est appliqué à des molécules non-sphériques et prend en compte la concentration locale du diffusant.

b) Théories des volumes libres.

Fujita[63] a proposé un modèle pour décrire la diffusion de vapeurs organiques et de liquide dans les polymères au dessus de la température de transition vitreuse en fonction de leur concentration, de leur taille et de la température. Cette théorie est basée sur l'hypothèse qu'une molécule ne peut diffuser d'un emplacement à un autre que si les volumes libres atteignent une valeur critique, supérieure au volume du diffusant. La probabilité de trouver un tel volume libre (ou microvide) est proportionnelle à $\exp(-B_d / \phi V_f)$, où B_d est un paramètre décrivant la quantité de volumes libres nécessaires à la diffusion, ϕ est la fraction volumique du perméant et V_f est la fraction de volumes libres du système. Un coefficient de diffusion thermodynamique D_T peut alors être relié à cette probabilité par la relation suivante :

Équation 12 : $$D_T = RT \frac{\sigma^2}{M^{1/2}} \exp(-B_d / V_f)$$

où σ est un paramètre lié à la taille du diffusant

M est la masse moléculaire du diffusant.

La fraction de volume libre V_f augmente avec la température de l'expérience et si la température de transition vitreuse diminue. Dans les deux cas, il y a augmentation de la mobilité moléculaire du polymère. De plus, V_f augmente avec la concentration de diffusant qui possède, si sa concentration est suffisamment élevée, plus de volumes libres que les segments de chaînes de polymère. Dès lors, le coefficient de diffusion thermodynamique D_T

augmente avec la concentration et la taille du perméant (paramètre σ), la température du système, et la diminution de la température de transition vitreuse du polymère.

Vrentas[134],[135] a proposé plus tard de reprendre la théorie de Fujita pour la compléter en considérant deux types de volumes libres : un premier dit « volume libre interstitiel » apparaissant avec les vibrations des chaînes de polymère et un second dit « volume libre du liquide » présent dans les phases amorphes du polymère. Il considère ensuite un coefficient de diffusion pour le diffusant et pour une molécule de polymère dépendant des volumes libres définis précédemment et en introduisant une multitude d'autres paramètres.

Enfin, une dernière approche basée sur ces volumes libres est proposée très récemment par Molyneux[96]. Elle ne considère plus des sauts activés d'un volume libre à un autre, mais des sauts liés à un facteur cinétique, incluant un site de transition situé entre les volumes initial et final, analogue à un intermédiaire réactionnel dans une réaction chimique. Il étudie dans un premier temps la diffusion de petites molécules considérées comme des sphères indéformables à partir de valeurs de la littérature. Cette approche demande encore à être développée pour des molécules de taille plus importante et de forme différente.

Les deux types d'approches théoriques de la diffusion dans les polymères que sont les théories moléculaires ou des volumes libres font appel à de très nombreux paramètres souvent longs et difficiles à obtenir. Des modèles plus simples provenant de la résolution directe des équations de Fick sont plus souvent utilisés. Ces modèles prennent en compte des coefficients de diffusion mesurés (ou surestimés à partir d'une gamme de coefficients de diffusion) et non calculés.

I.3.2. La solubilité dans le polymère.

La solubilité d'un diffusant dans un polymère variera selon les affinités physico-chimiques entre ce diffusant et ce polymère, la température ou la morphologie du polymère.

I.3.2.1. Influence de la température sur S.

La solubilité d'une espèce chimique dans un polymère dépend de la température[117]. Sur des échelles de températures relativement faibles, cette dépendance suit une relation du type Arrhenius :

Équation 13 : $$S = S_0 \exp\left(-\frac{E_S}{RT}\right)$$

où S est la solubilité à la température T (en Kelvin).

E_S est la chaleur de solubilisation. Elle est la somme des chaleurs de condensation ($\Delta H_{cond}<0$) et de dissolution ($\Delta H_{dis}>0$) du diffusant dans le polymère.

S_0 est la solubilité pour une énergie de dissolution nulle.

R est la constante des gaz parfaits.

Pour des diffusants dont la température de condensation est proche de celle de l'expérience (généralement des gaz), la chaleur de dissolution est négligeable par rapport à celle de condensation et la chaleur de solubilisation est négative. Dans ce cas (le moins fréquent), la solubilité diminue si la température augmente.

Pour des molécules organiques (arômes, migrants, contaminants), on peut s'attendre à l'effet inverse.

I.3.2.2. Influence de la taille des diffusants sur S.

La solubilité d'espèces chimiques dans les polymères augmente généralement avec la masse moléculaire ou le volume molaire[117]. La solubilité suit une relation du type :

Équation 14 : $$S = S_0 \exp\left(\varphi \overline{V}\right)$$

où S_0 est la solubilité intrinsèque pour un diffusant de volume molaire nul

φ est une constante

$\overline{V}$ est le volume molaire du diffusant.

Rogers[117] le montre pour deux séries homologues de diffusants dans le polyéthylène (série 1 : alcanes linéaires ; série 2 : substances aromatiques et halogénées). Il obtient deux droites de même pente, correspondant à chacune des séries 1 et 2. Il est donc probable que S_0 dépend principalement de la géométrie du diffusant et φ de la nature du polymère.

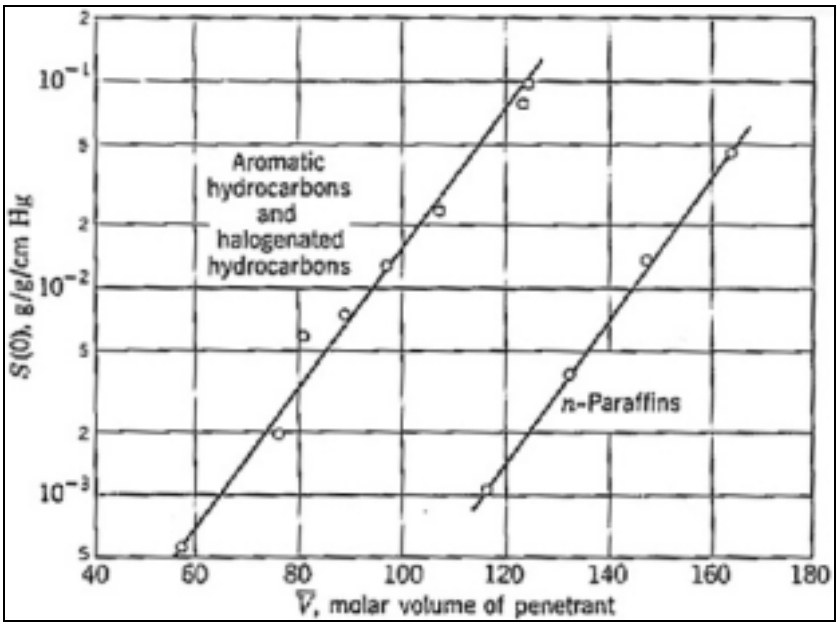


Figure 2 : Solubilité de 2 séries de diffusants en fionction de leur volume molaire dans un polyéthylène à 25°C d'après Rogers[117].

I.3.2.3. Influence de la morphologie du polymère sur S.

La phase cristalline est considérée, à l'inverse de la phase amorphe, comme imperméable à toute diffusion. La solubilité dans ce type de phase est donc considérée comme nulle[61],[16],[17]. Lorsque la concentration du diffusant situé à l'extérieur du polymère est suffisamment faible pour ne pas plastifier le polymère et/ou modifier sa morphologie, la solubilité globale est directement proportionnelle à la fraction volumique de la phase amorphe ϕa .

Bove[16],[17], en étudiant la sorption de dichlorométhane sur différents PET, montre que pour des activités faibles (vapeurs à pressions partielles faibles) la solubilité suit la relation :

Équation 15 : $S = S_a \Phi_a$

Pour des activités plus importantes, la solubilité augmente de façon linéaire avec l'activité, et correspond à des interactions fortes entre le dichlorométhane et le PET. Pour des activités encore plus importantes, la solubilité chute du fait d'une cristallisation induite par le solvant, donc à une réduction de la proportion de phase amorphe. Ces résultats sont corrélés au taux de cristallinité du PET mesuré par spectroscopie infrarouge en fonction de l'activité du dichlorométhane.

L'orientation des chaînes de polymère n'a que peu d'effet sur la solubilité. Cependant, lorsqu'un matériau est étiré, ses chaînes s'orientent jusqu'à un certain taux d'étirage tout en restant à l'état amorphe[1],[102]. Elles deviennent parallèles entre elles, donc avec une structure proche des cristallites. Pour un taux d'étirement encore plus important, elles cristallisent tout en restant orientées et sous contrainte[40],[16]. Ce n'est qu'à partir de ce moment que la solubilité chute de façon significative.

I.3.2.4. Influence des interactions diffusant /polymère sur S.

La solubilité dépend de la concentration du diffusant ou d'une autre espèce chimique situé à l'extérieur du polymère. En effet, dans certain cas, plus cette concentration augmente et plus le polymère est plastifié, et donc plus la solubilité augmente. Ce type d'interactions est surtout connu dans le domaine alimentaire pour des polymères dits « polaires » comme l'alcool polyvinylique, l'acétate de cellulose, l'amidon, etc., où l'humidité de l'air ou de l'aliment plastifient de façon très importante le polymère en créant de nouveaux microvides (gonflement du polymère).

Ce phénomène dépend donc de la force des interactions entre le polymère et le diffusant, i.e. de leur polarité, de la présence ou non de liaisons hydrogène ou encore de leur structures chimiques plus ou moins proches (ex : toluène et polystyrène).

A l'inverse, dans le cas d'une solubilisation sur sites spécifiques, l'augmentation de la concentration d'une molécule peut diminuer la solubilité d'une autre molécule.

Le coefficient de diffusion et la solubilité sont les deux principaux éléments qui jouent sur les phénomènes de diffusion dans les polymères. Cependant, dans certains cas, d'autres

paramètres comme le transfert à l'interface, le partage entre le polymère et l'aliment ou l'accessibilité du migrant interviennent sur les cinétiques de migration.

I.3.3. Le coefficient de partage polymère/aliment.

Lorsqu'un migrant potentiel a peu d'affinité avec le liquide alimentaire, la migration à l'équilibre peut être incomplète[48],[91]. Un équilibre s'instaure à une température donnée entre le liquide alimentaire et l'emballage. Le coefficient de partage polymère/aliment est alors défini par le rapport des concentrations du migrant dans les deux milieux selon l'équation suivante :

Équation 16 : $$K_{S/P} = \frac{C_{S,\infty}}{C_{P,\infty}}$$

où $C_{S,\infty}$ est la concentration du migrant à l'équilibre dans l'aliment

$C_{P,\infty}$ est la concentration du migrant à l'équilibre dans le polymère.

Différentes molécules n'ayant pas le même coefficient de partage migreront de façon différente vers un aliment donné : on parle de sélectivité de l'aliment. C'est ce que montre Hamdani[67] avec la migration de l'huile de soja époxydée (ESBO), plastifiant du PVC, vers trois liquides de différentes polarités : éthanol, huile de tournesol et isooctane (simulateur d'aliment). L'ESBO, contenant un groupement polaire, migre de façon plus importante dans l'éthanol que dans l'huile de tournesol ou l'isooctane.

Connaissant le coefficient de partage d'un migrant dans un système polymère/liquide alimentaire, la concentration de ce migrant dans l'aliment à l'équilibre est déterminée par la relation :

Équation 17 : $$C_{S,\infty} = \frac{C_0}{1/K_{S/P} + V_S/V_P}$$

où $C_{S,\infty}$ est la concentration en migrant dans le simulateur à l'équilibre

C_0 est la concentration initiale en migrant dans le polymère

V_S et V_P sont les volumes respectifs du simulateur et du polymère.

Remarque : K est rarement connu. Lorsque K est supérieur à 1, la migration atteint au moins 80 % de l'équilibre dans les conditions standard des tests réglementaires de migration[67].

I.3.4. Le transfert à l'interface.

Lorsqu'une substance chimique se trouve à l'interface polymère/aliment, plusieurs types de transfert peuvent apparaître (cf §I.1) :

- Une évaporation vers l'intérieur de l'emballage de migrant(s) potentiels volatils (cas des emballages contenant un espace de tête autour des aliments solides)
- Une sorption du liquide alimentaire ou de ses constituants par le polymère
- Une migration d'un migrant potentiel vers l'aliment

Cependant, ce transfert dans le polymère ou dans le liquide alimentaire peut ne pas être instantané. Généralement, ce transfert dépend de la viscosité (donc du coefficient de diffusion dans le liquide alimentaire) et de l'agitation du liquide alimentaire. Un coefficient de transfert H est défini pour représenter mathématiquement la cinétique de transfert à l'interface selon l'équation suivante[131],[52],[82] :

Équation 18 : $$J = H \cdot \left(C - C_{\infty}\right)$$

où J est le flux à l'interface

C la concentration en liquide alimentaire ou en diffusant à l'interface dans le polymère

C_{∞} est la concentration à l'équilibre en liquide alimentaire ou en diffusant dans le polymère.

De nombreux exemples de la littérature montrent les effets de cette cinétique de transfert. L'effet de H sur la plastification du polymère par le liquide alimentaire et par conséquent les cinétiques de sorption du liquide alimentaire, a été étudié récemment[115]. La Figure 3 montre ainsi les profils de concentration de l'huile d'olive dans l'épaisseur d'un

échantillon de polypropylène[116]. Sur cette figure, l'effet cinétique du transfert est nettement visible sur la concentration de l'huile en surface, qui n'atteint sa valeur limite (la solubilité de l'huile dans le polymère) qu'après un temps de contact supérieur à 64 jours.

Remarque 1 : lorsque H est infini, la concentration à l'interface est égale instantanément à la concentration à l'équilibre et tous les profils passent par le même point à la surface.

Remarque 2 : un coefficient de transfert à l'interface pour le migrant est également utilisable pour un transfert vers le liquide.

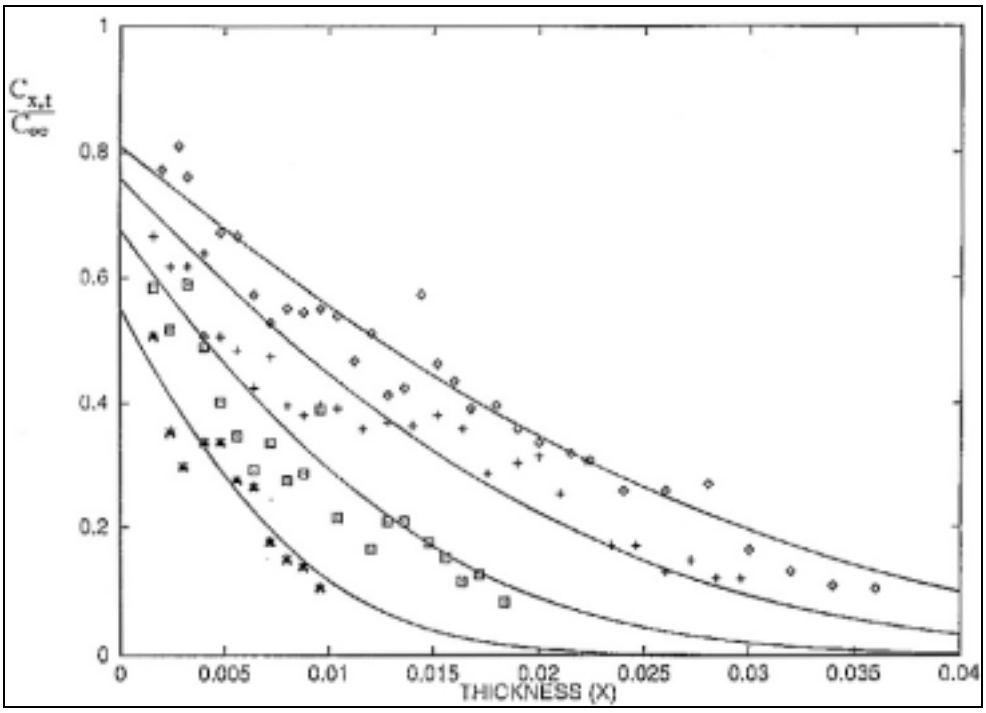


Figure 3 : Profils expérimentaux et théoriques de concentration d'huile d'olive dans l'épaisseur d'une plaque de polypropylène de 2 mm après un contact de : 7 (✶), 18 (□), 37 (✚), 64 (◇) jours à 40°C ($C_{x,t}$ = concentration à la profondeur x au temps t, C_{∞} = Concentration pour un temps infini)[116].

I.3.5. L'accessibilité du migrant.

La quantité de migrants potentiels dans le polymère $C_{P,0}$ est généralement déduite de la connaissance de la quantité introduite avant mise en œuvre, ou mieux, par extraction/dosage de l'emballage à l'aide d'un solvant à fort pouvoir d'extraction. Cependant, certaines molécules de migrants peuvent ne pas être accessibles pour migrer lorsque le polymère est en

contact avec un liquide alimentaire. La migration à l'équilibre sera donc inférieure à celle attendue.

Le phénomène d'accessibilité du migrant se pose généralement pour des migrants potentiels dispersés dans une structure multiphasée (cas des mélanges de polymère, des polymères réticulés ou cas des phases amorphes et cristalline d'un semicristallin).

Ceci a été montré dans une étude récente[35] sur la diffusion de l'éther diglycidique du bisphénol A (BADGE) dans un vernis organosol vinylique dans des boîtes de conserves. Ce vernis est composé de deux phases polymériques : une phase en PVC et une phase époxyphénolique. L'extraction de ce matériau sous reflux de méthanol conduit à une quantité de BADGE de 4 mg par dm^2 de matériau. L'extraction à 40°C avec le même solvant ne conduit qu'à 2 mg/dm^2. Les auteurs ont montré qu'à 40°C, seul le PVC est extrait, et qu'une partie du BADGE reste piégé dans la phase EP.

Dans les polymères semi-cristallins, les migrants potentiels sont généralement présents dans la phase amorphe, à l'exception des agents de nucléation, additifs qui permettent l'amorçage de la cristallisation et qui se trouvent au centre des cristallites. La phase amorphe étant la seule qui autorise la diffusion, seuls les migrants potentiels présents dans celle-ci sont susceptibles de migrer. Cependant, des zones de phase amorphe localisées dans les cristaux (imperfections) ou entre les zones critallines, peuvent piéger des migrants potentiels, qui ne pourront alors ni diffuser ni migrer.

I.4. Mesure du coefficient de diffusion.

Le coefficient de diffusion est le paramètre principal permettant la caractérisation des propriétés de diffusion d'un diffusant dans un matériau. Il est à la base de toute modélisation et prédiction de migration pour un système emballage/aliment. De nombreuses techniques permettant de le déterminer ont donc été développées, s'appuyant sur la résolution ou la simplification des équations de Fick.

I.4.1. Sorption et désorption du diffusant.

Le terme de sorption, par opposition à celui de désorption, est généralement utilisé pour décrire tout un 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 les volumes libres. Le transport des diffusants dépend donc de leur propre aptitude à se mouvoir et de la mobilité des chaînes de polymère.

Dans les deux cas, dans le milieu en contact avec le polymère une molécule diffusante admet un coefficient de diffusion plus grand que dans le polymère. Le facteur limitant du processus global de sorption ou de désorption est donc la diffusion dans le polymère.

I.4.1.1. Les expériences de sorption et désorption.

a) Sorption/désorption du diffusant en phase liquide.

i) Immersion dans un liquide pur.

L'échantillon est immergé dans un liquide pur, qui va petit à petit pénétrer le polymère, en générant un gradient de concentration entre sa surface et son centre (cf. huile d'olive et polypropylène, Figure 3). Ce type d'expérimentation est généralement utilisé pour déterminer le coefficient de diffusion de solvants utilisés pour l'extraction de diffusant ou de l'eau (humidité relative 100%).

Des erreurs importantes peuvent apparaître. En effet, pour mesurer la quantité de solvant ayant pénétré dans le polymère, ce dernier doit être sorti du liquide et essuyé. Cette opération nécessite un certain temps qui ne doit pas être significatif dans la cinétique de sorption. On choisit un matériau dont l'épaisseur doit être adaptée au temps total de la cinétique de sorption. De plus, si le solvant est très volatil, sa désorption rapide et continue peut perturber la mesure. Enfin, pour les matériaux minces (rapport surface en contact/épaisseur important), la quantité de solvant adsorbée en surface peut-être suffisante pour masquer celle qui a réellement pénétré le polymère. Il y a alors un manque de reproductibilité, chute de la quantité apparente de solvant lors de la mesure… .

ii) Immersion dans une solution de diffusant.

La mise en contact d'un échantillon de polymère et d'une solution de diffusant dans un solvant peut-être envisagée lorsque le contact direct avec le diffusant n'est pas possible. Plusieurs cas sont envisageables :

- Le diffusant est solide à la température de l'expérience, d'où un mauvais contact avec le polymère. Il est mis en solution dans un solvant et sa concentration peut-être ajustée pour atteindre des niveaux de sorption suffisamment faibles pour éviter la plastification par le diffusant tout en permettant une détection aisée par les techniques analytiques.
- Un mélange réel (aliment, parfum, produit cosmétique) est constitué d'un nombre important de diffusants et représente un milieu trop complexe du point de vue analytique. Seuls ceux qui sont significatifs sont placés, ensemble ou individuellement dans le liquide principal du mélange réel comme simulant. On peut citer pour exemple la sorption d'arômes présents dans un jus de fruit placés dans une solution aqueuse tamponnée en contact avec du polypropylène[87].
- Le diffusant plastifie le polymère à forte concentration et donne un coefficient de diffusion plus important que dans un cas réel, où il est fortement dilué. On peut citer pour exemple le benzène[120] dont le coefficient de diffusion dans le PET dépend fortement de sa concentration dans le liquide (rapport supérieur à 200 entre le benzène pur et le benzène à 30% dans un solvant inerte).
- Le coefficient de diffusion du diffusant doit être déterminé dans le polymère gonflé par le solvant pour surestimer la migration ou pour modéliser la migration en tenant compte de la sorption de l'aliment. Reynier[115] calcule de cette façon les coefficients de diffusion d'un azurant optique dans le polypropylène non gonflé et dans le polypropylène gonflé par du tripélargonate de glycéryle.

b) Sorption/Désorption du diffusant en phase gazeuse.

Cette technique permet de contrôler l'activité du diffusant au contact avec le polymère et d'éviter l'emploi d'un solvant qui pourrait altérer les propriétés de diffusion dans le polymère (plastification). Cependant, cette technique se limite aux substances de masse moléculaire relativement faible (substances volatiles). La quantité de matière sorbée par le polymère est alors suivie en fonction du temps.

De la même façon, pour la désorption, le polymère contenant une substance volatile est placé dans une enceinte fermée, sous vide ou sous balayage de gaz entraînant la substance en permanence. La quantité de diffusant désorbée est déterminée au cours du temps.

c) Sorption/Désorption du diffusant en phase solide.

Le polymère à étudier est placé en contact avec une phase solide, contenant le diffusant en large excès. La matrice solide est constituée d'oligomères ou du même polymère que le polymère à étudier, mais avec une masse molaire beaucoup plus faible. Ce système est alors constitué d'agrégats de diffusant dans une matrice saturée en diffusant (généralement obtenu après la fusion de l'ensemble). Le coefficient de diffusion y est beaucoup plus élevé que dans le polymère, ce qui permet d'obtenir une concentration constante par équilibre rapide, avec les agrégats jouant le rôle de réservoir.

Pour éviter des effets d'interface avec ce type d'expérience, les solides sont maintenus en contact grâce à une pression mécanique. De plus, la similitude des matériaux utilisés contribue également à éviter les effets de coefficients de partage aux interfaces. Enfin, la présence d'additifs (plastifiants, antistatiques, lubrifiants de surface…) dans le polymère est à exclure afin d'éviter la possibilité d'une exsudation en surface et par conséquent la création d'une couche interfaciale entre les deux systèmes polymère et matrice.

I.4.1.2. Cinétiques typiques de sorption/désorption.

Trois types de comportement des cinétiques de sorption ou de désorption sont observables selon les vitesses relatives de déplacement des chaînes de polymères et des molécules diffusantes. Ces trois types de cinétique se différencient par leur allure, mais suivent toutes la relation générale aux faibles taux de migration :

Équation 19 : $$\frac{M_t}{M_\infty} = kt^n$$

où M_t et M_∞ sont les quantités de diffusants sorbés (ou désorbés) au temps t et à l'équilibre respectivement, et k une constante de vitesse.

- Cas de sorption N°I : ce cas correspond à n=1/2. Le système diffusant/polymère obéit à un processus de diffusion Fickienne idéale. La reptation des chaînes de polymère est bien plus rapide que la diffusion du diffusant. La cinétique est donc indépendante du

gonflement du polymère et est constante (cf Figure 4), jusqu'à l'équilibre entre l'absorption et la désorption. Ce cas est souvent observé pour des polymères à l'état caoutchoutique[101],[62],[2].

- Cas de sorption N°II : ce second cas correspond à n=1. Cette fois-ci, la diffusion du diffusant est beaucoup plus rapide que la relaxation des chaînes. Cette cinétique dépend des cinétiques de gonflement du polymère. La diffusion est assimilable à un front de diffusant se déplaçant dans la matrice à vitesse constante[62],[2]. Ce cas particulier est principalement observé lors de la diffusion de molécules organiques à forte concentration (solvants) dans des polymères à l'état vitreux[101],[13],[105]. Dans ce cas, la cinétique de relaxation est limitante car il y a passage non instantané d'un état vitreux à un état caoutchoutique. Ces phénomènes de sorption sont souvent accompagnés d'un gonflement de la matrice [80],[136].

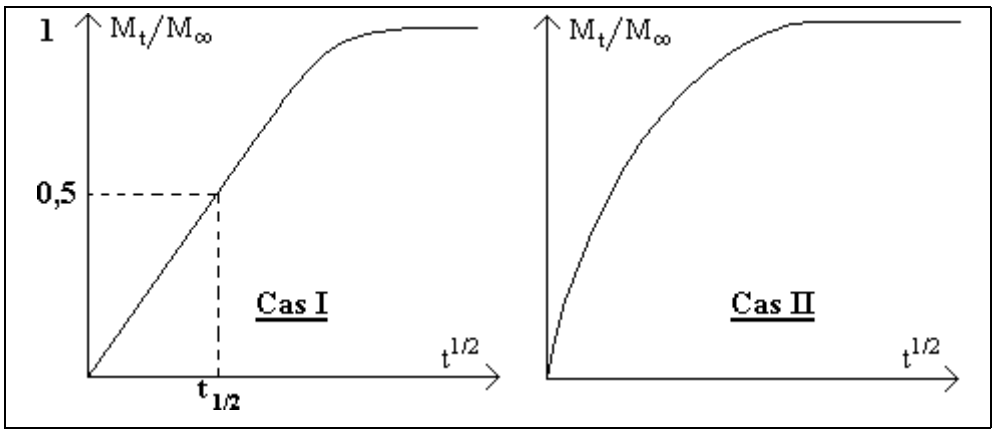


Figure 4 : Cas limites de la sorption.

- Sorption non-Fickienne (ou anormale) : ce troisième cas correspond à ½<n<1. C'est un cas intermédiaire, car les vitesses de diffusion du diffusant et de relaxation des chaînes sont du même ordre de grandeur. Le diffusant suit donc simultanément les deux types de sorption. Ce cas apparaît pour des polymères vitreux dont la température de sorption est proche de la Tg. Quelques auteurs[2],[62] ont étudié la sorption d'un mélange de diffusants suivant ce type de sorption dans une résine époxy vitreuse et proposent de considérer une constante de vitesse pour chacun des diffusants. Ils considèrent donc l'équation : $M_t/M_\infty = K_1 t^{1/2} + K_2 t$ où K_i est la constante de vitesse du diffusant.

I.4.1.3. Interprétation mathématique (cas N°I).

Lors d'une migration ou désorption, la cinétique observée suit, dans la majorité des cas, une relation Fickienne (cas de sorption N°I). Une résolution mathématique par la méthode de séparation des variables des équations de Fick (cf §II.2.3.1.b)) a été proposée par Crank[36],[37]. Les hypothèses suivantes ont été posées pour obtenir les équations permettant de calculer le coefficient de diffusion[66],[131] :

- la concentration en migrant est homogène dans l'emballage et suffisamment faible pour ne pas plastifier le polymère.
- le coefficient de transfert de masse à l'interface polymère-aliment est infini (l'aliment est donc sous agitation) pour les deux faces en contact avec l'aliment (sorption et migration double face). Pour une migration où une seule face est en contact avec l'aliment, le coefficient de transfert de masse de la face non exposée est nul.
- le transfert du migrant est contrôlé par une diffusion Fickienne, c'est à dire avec un coefficient de diffusion constant
- la diffusion est linéaire et les effets de bords sont négligeables
- le transfert de l'aliment dans l'emballage est nul
- la concentration de migrant est homogène à tout moment dans l'aliment
- le volume de l'aliment V_s est considéré infini par rapport à celui de l'emballage V_p (en pratique $V_s/V_p>20$).

Pour des temps de migration ou de sorption courts ($M_t/M_\infty<0.6$), le coefficient de diffusion est alors calculé à partir de la pente de la droite de la cinétique ou à partir du temps de demi-migration $t_{1/2}$ (pour lequel $M_t/M_\infty = 0,5$)[93] (cf Figure 4, cas N°I) :

- <u>pour un contact double face :</u>

Équation 20 : $$D = \frac{L_p^2 \pi}{64 \cdot t_{1/2}}$$

- <u>pour un contact à une seule face :</u>

Équation 21 : $$D = \frac{L_p^2 \pi}{16 \cdot t_{1/2}}$$

où L_P est l'épaisseur de l'échantillon en cm.

I.4.2. Perméation.

Cette technique 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. Les propriétés de perméation d'un polymère dépendent de nombreux paramètres et en particulier des cinétiques de diffusion (D) et de la solubilité (S) des perméants. Le coefficient de perméation (ou perméabilité P) permet alors de décrire la perméation selon l'Équation 22 :

Équation 22 : $P = D.S$

Tous les paramètres influant sur D et S (cf §I.3) joueront également sur la perméabilité. Généralement D et S 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 opposées, i.e. 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 (jusqu'à 10 ordres de grandeur dans un polymère vitreux) que de celles de la solubilité (jusqu'à 3 ordres de grandeur).

I.4.2.1. Procédures expérimentales d'étude de la perméation.

a) Perméation en phase liquide.

Cette technique consiste à placer un film ou une membrane en contact direct avec une source liquide ou une solution de perméants (cf Figure 5). Dans ce dernier cas, le solvant ne doit pas modifier les propriétés de perméation du polymère pour ne pas influencer la perméation au cours du temps (exception faite pour la mesure d'un coefficient de diffusion dans le polymère gonflé).

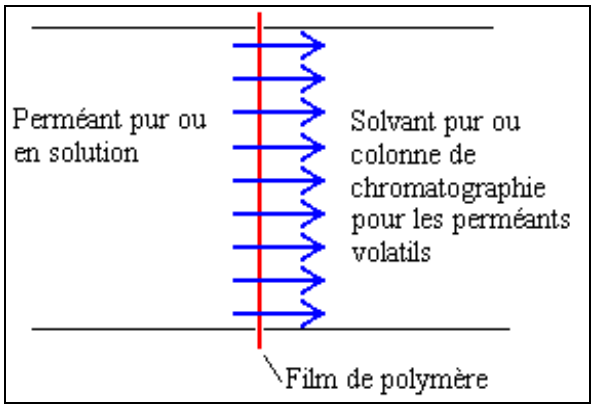


Figure 5 : Représentation schématique de la perméation en phase liquide.

Sadler[120] et al utilisent par exemple, cette technique pour déterminer les coefficients de diffusion de substances comme le benzène, le malathion (désherbant), etc., au travers de films de PET de 12,7 µm d'épaisseur. Pour cela, ils préparent une solution de perméants dans l'hexadécane (inerte vis à vis du PET) qu'ils injectent dans une poche en PET (fabriquée par thermoscellage de films). Cette poche hermétique est alors placée dans une bouteille en verre contenant de l'hexane pur et l'ensemble est agité. La concentration en perméant à l'extérieur de la poche est suivie au cours du temps.

b) Perméation en phase gazeuse.

Cette technique est utilisée, entre autres, dans le domaine de l'emballage afin d'évaluer les propriétés barrières des polymères à l'oxygène, l'azote, l'eau et au dioxyde de carbone. Pour cela, un film de polymère est placé dans une cellule qu'il partage en deux compartiments hermétiques[125] (cf Figure 6). D'un coté du film on place le gaz ou la substance volatile. Dans l'autre compartiment, le vide ou un courant d'azote est instauré.

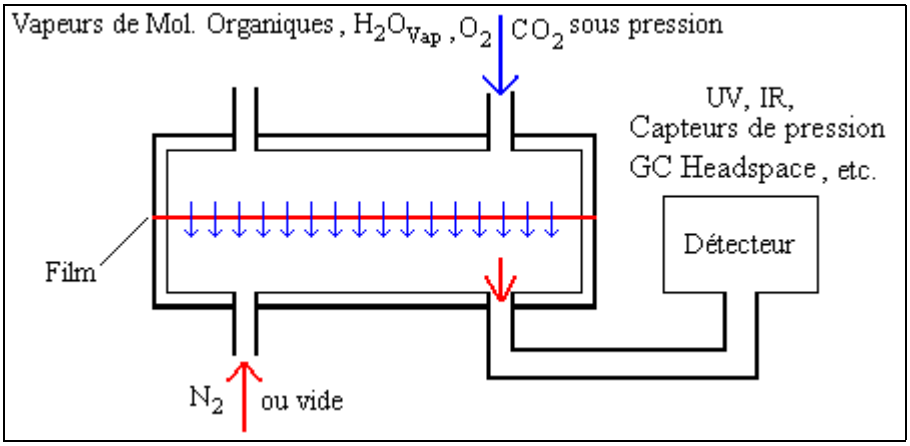


Figure 6 : Représentation schématique d'une cellule de perméation gazeuse.

Un détecteur placé en aval permet de suivre la cinétique de perméation. Les résultats obtenus sont traités mathématiquement pour obtenir le coefficient de diffusion et la solubilité du perméant dans le film.

I.4.2.2. Cinétiques et exploitation mathématique.

Si la diffusion est Fickienne, la quantité de perméant ayant traversé le film au temps t peut être décrite par l'Équation 23[120],[101] :

Équation 23 : $$\frac{Q}{L \cdot S} = D\frac{t}{L^2} - \frac{1}{6} - \frac{2}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-1)^n}{n^2} \cdot \exp\left[-Dn^2\pi^2\left(\frac{t}{L^2}\right)\right]$$

où Q est la quantité de perméant ayant diffusé par unité d'aire
L l'épaisseur du film
S la solubilité du perméant dans le film
D le coefficient de diffusion
t le temps (avec t=0 au moment du remplissage de la cellule source).

La courbe théorique de la perméation (cf Figure 7) montre, après un temps de latence correspondant au temps mis par le perméant à diffuser au travers du film, qu'un régime stationnaire de la perméation est atteint (ceci se traduit par une droite). L'Équation 23 peut alors se réduire à l'Équation 24:

Équation 24 : $$Q = \frac{DSt}{L} - \frac{SL}{6}$$

Il s'agit d'une équation de droite de pente DS/L et d'ordonnée à l'origine SL/6.

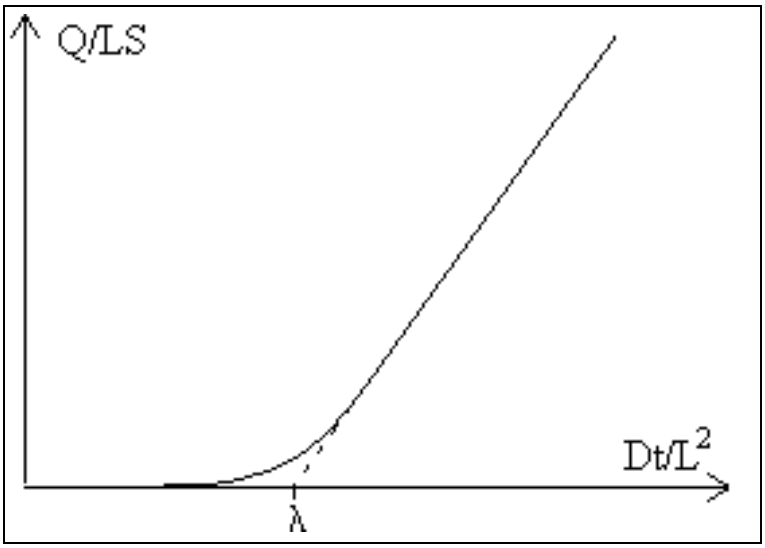


Figure 7 : Courbe théorique de la perméation Fickienne.

Pour Q=0, l'intersection λ de la droite et de l'axe des abscisses permet de calculer le temps de latence t_{lag} (temps correspondant au début du passage du perméant) :

Équation 25 : $$t_{lag} = \frac{L^2}{6D}$$

I.4.3. Diffusion.

Lors de la sorption, le profil de concentration du diffusant dans l'épaisseur du matériau évolue jusqu'à un équilibre. Le profil obtenu au temps t permet de remonter au coefficient de diffusion.

I.4.3.1. Les expériences de diffusion.

a) Détermination de profils de diffusion dans l'épaisseur d'un matériau.

Selon les techniques d'analyse applicables pour établir le profil de diffusion dans l'épaisseur du matériau, deux méthodes sont utilisables.

La première consiste à placer une source solide (cf. §I.4.1.1 c)), saturée en diffusant, au contact avec un échantillon épais de polymère. A la fin de l'expérience, le profil de cocnetration est obtenu en quantifiant le diffusant point par point dans l'épaisseur du

matériau, à l'aide d'une technique micro-spectrophotométrique : UV (résolution ≥ 1 µm) ou IR (résolution ≥ 10 µm).

La seconde utilise un montage expérimental identique au précédent. Cependant, le matériau étudié est soit prédécoupé (empilement de films de même épaisseur) ou découpé régulièrement (microtome) après un certain temps t de contact avec la source dans une direction perpendiculaire à celle de la diffusion. Cette méthode est utilisée lorsque le diffusant n'absorbe pas en UV ni en IR. Les films sont extraits un par un et le diffusant est dosé par chromatographie par exemple.

b) Diffusion dans un système tricouches ou multicouches.

Un film (ou une plaque) de polymère vierge est mis en contact avec deux autres films de même nature mais chargés de façon homogène avec l'espèce dont on veut déterminer le coefficient de diffusion (cf Figure 8). Reynier[115] utilise cette technique pour déterminer le coefficient de diffusion de substances ayant des diffusivités faibles. En effet, les dimensions des différentes couches étant connues, le plateau à l'équilibre est connu et il n'est pas nécessaire de mener l'expérimentation à son terme pour calculer D. Il utilise des films de polyoléfines de même épaisseur, cependant, on peut envisager l'utilisation de films d'épaisseurs différentes.

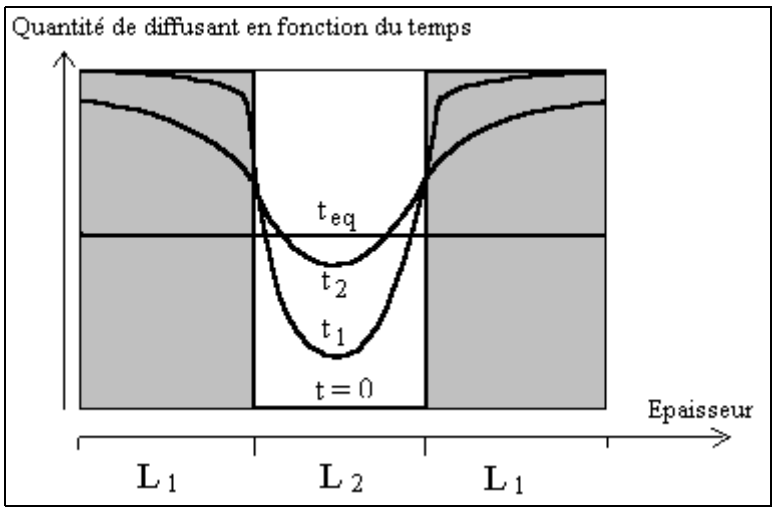


Figure 8 : Représentation schématique d'un système tricouches et de l'évolution avec le temps de la concentration globale d'un diffusant dans les différentes épaisseurs L_1 et L_2 respectivement des polymères chargés et vierges.

I.4.3.2. Profils, cinétiques et exploitation mathématique.

Selon le type d'expérience, les résultats obtenus conduisent à un profil de concentrations déterminé à un temps t, ou à une cinétique.

a) Exploitation des profils de diffusion.

Les calculs permettant de remonter au coefficient de diffusion sont basés sur deux hypothèses différentes sur l'épaisseur du matériau.

i) Matériau d'épaisseur finie.

La résolution des équations de Fick permet d'obtenir l'Équation 26 en considérant les hypothèses suivantes :

- La concentration en diffusant est constante et égale à la solubilité dans la source en contact avec le polymère grâce à la présence d'agrégats de diffusant (excès de diffusant) qui alimentent la matrice source (le coefficient de diffusion dans la source est plus important que dans le polymère).
- Le coefficient de diffusion dans le polymère est indépendant de la concentration du diffusant.
- Les deux faces de l'échantillon sont en contact avec une source de diffusant.

Équation 26 : $$C(x,t) = C_\infty - \frac{4}{\pi} C_\infty \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} e^{\frac{-(2n+1)^2 \pi^2 K}{4}} \cos\frac{(2n+1)\pi x}{L}$$

Où C_∞ est la solubilité à l'équilibre

x l'abscisse, l'origine étant le centre de l'échantillon

C(x,t) la concentration en diffusant à l'abscisse x et au temps t

L l'épaisseur du polymère ou de l'empilement

$K=4Dt/L^2$.

Cette équation permet d'obtenir à un temps t une abaque théorique des profils de concentrations dans l'épaisseur du matériau en fonction de K. En recherchant la valeur de K

donnant le profil théorique le plus proche du profil réel, on obtient, si t et L sont fixés, le coefficient de diffusion D.

N.B. : la concentration à l'équilibre C_∞ doit être connues afin de calculer le rapport $C(x,t)/ C_\infty$.

ii) ***Matériau d'épaisseur infinie.***

En posant les mêmes hypothèses que précédemment, mais en considérant les matériaux comme étant de dimensions infinies, le contact entre eux se fait par une seule face. La résolution des équations de Fick donne alors l'équation :

Équation 27 : $$C_x = S\left(1 - erf\left(\frac{x}{K}\right)\right)$$

Où C_x est la concentration à l'abscisse x (l'interface étant l'origine) au temps t

S la solubilité

$K = 2\sqrt{Dt}$ avec D le coefficient de diffusion.

L'épaisseur des films n'étant pas négligeable, il existe un gradient de concentration dans chaque film. Par intégration de la concentration sur l'épaisseur de l'empilement, ce gradient est pris en compte en considérant la quantité de matière Q_e ayant diffusé jusqu'à une profondeur e et la quantité totale Q_t ayant diffusé dans l'ensemble du matériau :

Équation 28 : $$\frac{Q_e}{Q_t} = 1 - \sqrt{\pi} \cdot \int_e^\infty \left(1 - erf(x/K)\right) \cdot dx$$

Cette équation permet d'obtenir une abaque de Q_e/Q_t en fonction de l'abscisse e, pour différentes valeurs de K. Le profil le plus proche du profil réel donnera K, donc D.

b) Cinétique et exploitation mathématique pour un système tricouches ou multicouches.

Une cinétique proche d'une sorption classique est obtenue. La surface de contact entre les films (ou les découpes) étant constante, et connaissant les épaisseurs L_1 et L_2 respectivement des films chargé en diffusant et vierge ainsi que leur concentration en diffusant, la concentration à l'équilibre C_∞ est déduite par la relation :

Équation 29 : $$C_\infty = C_0 \frac{2L_1}{2L_1 + L_2}$$

Connaissant d'avance la concentration à l'équilibre, il n'est pas nécessaire de mener à terme la cinétique.

Le matériau source étant physiquement identique, il faut tenir compte de la diffusion (avec le même coefficient de diffusion) dans ce matériau source. Grâce à un programme informatique basé sur une simple résolution par analyse numérique des équations de Fick (cf §II.2.3.2), des profils de diffusion théoriques puis les quantités globales ayant diffusé dans le polymère vierge sont établis pour différents rapports Dt/L^2. Le coefficient de diffusion est déduit de cette abaque.

I.4.4. Les méthodes et techniques d'analyse.

Les techniques analytiques utilisées pour accéder au coefficient de diffusion sont souvent identiques dans les expériences de sorption, perméation et diffusion, que l'on travaille dans le matériau ou dans le milieu extérieur. Généralement le milieu extérieur admet un coefficient de diffusion largement supérieur à celui observé dans le polymère. La concentration dans ce milieu est donc homogène et ne permet d'obtenir qu'une cinétique de migration. Par contre, dans le polymère, on pourra établir, selon la méthode d'analyse, des cinétiques ou des profils de diffusion (si le polymère est suffisamment épais et la diffusion assez rapide).

I.4.4.1. Méthodes expérimentales de détermination des cinétiques de diffusants organiques.

a) Dans le milieu en contact avec le polymère.

Cette méthode consiste à déterminer, au cours du temps, la quantité de diffusant dans le milieu en contact avec le polymère après migration (dans un liquide), désorption en phase gazeuse ou après perméation (dans un liquide ou un gaz). Les techniques analytiques les plus courantes permettant de quantifier le diffusant dans le milieu en contact sont les suivantes :

La chromatographie[78],[57],[75],[12] : cette technique permet de séparer, par élution, les substances d'un mélange autorisant l'étude simultanée de la diffusion de tous les constituants du mélange. Selon le type de chromatographie (en phase gazeuse=GC ou liquide=HPLC) et de soluté, différents détecteurs pourront être utilisés, parfois en série lorsqu'ils ne sont pas destructeurs des molécules analysées :

- Pour la GC : -Ionisation de flamme (FID), universel, destructeur
  -Capture d'électron (ECD), spécifique aux substances halogénées et quelques substances polaires, non destructeur
  - Spectroscopie de masse, universel, destructeur.
  - Catharomètre, utilisé pour les gaz (O_2, N_2, CO_2) et les substances très volatiles.

- Pour l'HPLC :- Spectroscopie UV, spécifique aux substances ayant une absorbance dans ce domaine de longueurs d'onde, non destructeur
  - Spectroscopie de masse, universel, destructeur
  - Fluorimétrie (excitation UV et réponse dans l'UV-Visible), non destructeur
  - Réfractométrie, utilisable lorsque les substances ont un indice de réfraction différent de celui de l'éluant, non destructeur
  - Ampérométrie, spécifique aux substances susceptibles de conduire le courant (substances polaires, halogénées, …)

La spectrophotométrie[92] : cette technique est utilisable dans un milieu liquide, gazeux, ou solide lorsque la substance étudiée possède une absorbance suffisante dans le domaine de longueur d'onde concernée (UV, visible, IR). Cependant, lorsque plusieurs substances dans le milieu étudié ont des bandes d'absorption trop proches, cette technique n'est pas envisageable pour une quantification individuelle.

La mesure de variation de pression[101] : cette technique est spécifique à la perméation en phase gazeuse. Elle consiste à mesurer au cours du temps la différence de pression entre la cellule, qui contient un gaz à une certaine pression, et la cellule sous vide au temps t=0.

La radiométrie[7] : cette technique est très spécifique et consiste au comptage de substances marquées au carbone ^{14}C par un compteur à scintillation liquide. C'est une technique très sensible mais onéreuse et n'est pas utilisée aussi fréquemment que les techniques précédentes. Elle présente toutefois un grand intérêt pour les dosages dans les milieux trop complexes comme les huiles.

b) Dans le polymère.

Les techniques de sorption ou de désorption permettent de déterminer le coefficient de diffusion d'une espèce chimique. Pour mesurer les taux de sorption au cours du temps, les techniques suivantes sont enviseageables :

La gravimétrie[105],[119] : au cours d'une sorption de liquide, l'échantillon de polymère est régulièrement retiré et essuyé pour être pesé. La prise de masse correspond à la masse de liquide sorbé par le polymère si le rapport épaisseur/surface de l'échantillon est suffisamment important et qu'aucune couche de liquide adsorbé à la surface vienne perturber les résultats. La même technique peut être appliquée pour une désorption d'un liquide volatil dans un flux constant de gaz pur. Dans les deux cas, elle ne peut pas être appliquée à un mélange de substances.

La spectrophotométrie[115] : cette technique permet, en plaçant le polymère dans le faisceau UV, visible ou IR de déterminer par transmission ou émission (fluorimétrie) la quantité totale d'une substance sorbée qui possède une bande sélective et intense dans

une région où le polymère est transparent. Cette technique implique de travailler à la fois sur des échantillons de faible épaisseur et un nombre restreint de substances pour éviter toute superposition des bandes d'absorbance.

L'extraction-dosage[103],[59] : une extraction complète avec un solvant fortement gonflant d'un échantillon de matériau prélevé au temps t, et un dosage classique avec les techniques décrites précédemment (cf § I.4.4.1a)) permettent de déterminer la concentration dans le polymère au temps t.

I.4.4.2. Méthodes de détermination des profils de diffusion.

a) Dans un échantillon monobloc.

La coupe au microtome d'un échantillon de polymère dans la direction perpendiculaire à la surface de contact avec la source de diffusant (Figure 9 ; tranche parallèle à la diffusion) peut-être analysée en micro-spectrophotométrie par transmission (UV et FT-IR) ou par réflexion sur la surface du polymère (micro ATR par FT-IR). Elle permet de doser localement (dans l'épaisseur d'un spot de lumière UV ou IR) la concentration du diffusant tout au long de l'épaisseur de l'échantillon.

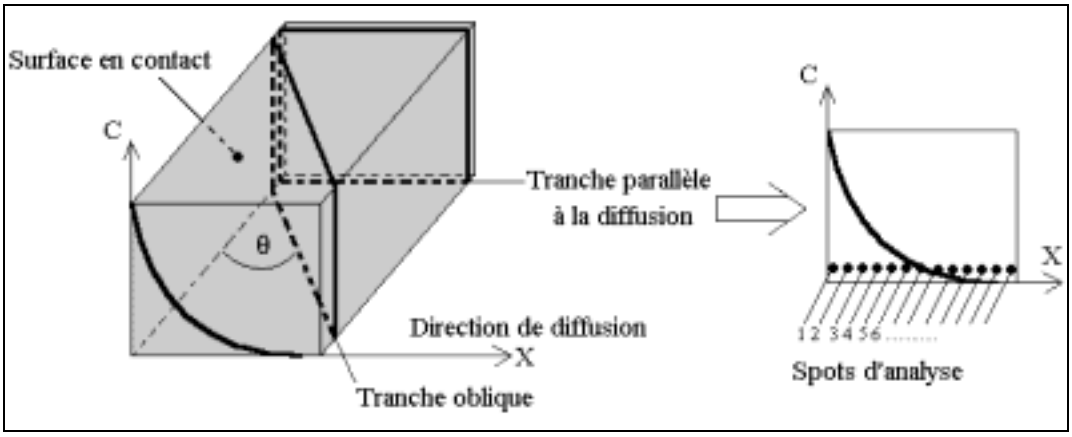


Figure 9 : Profil de concentrations dans un polymère placé en contact avec une source de diffusant. Visualisation des coupes microtomiques (à gauche) pour analyse par spectrophotométrie (à droite).

Murase[100] a également développé une nouvelle approche de cette technique pour quantifier un plastifiant en procédant à la découpe microtomique d'un échantillon de PVC dans une direction oblique par rapport à la surface de contact. La tranche ainsi découpée

admet un angle faible θ avec la surface permettant d'augmenter la longueur du profil à analyser lorsque la diffusion n'est pas assez importante dans l'épaisseur du matériau (cas des polymères vitreux, des résines hautement réticulées, ou polymères hautement cristallins). Il analyse ensuite cet additif avec la technique micro-ATR par spectroscopie IR.

b) Dans un empilement de films ou un échantillon découpé.

Cette méthode consiste à déterminer le profil d'une substance dans un échantillon de polymère par fragmentation du profil dans des plans parallèles à la surface de contact. Pour cela, le polymère peut-être soit découpé au microtome après la sorption d'une substance diffusante, soit prédécoupé (empilement de films). Chaque découpe ou film est ensuite extrait par un solvant à fort pouvoir d'extraction et l'extrait est dosé par les méthodes identiques à celles d'un polymère monobloc (cf § I.4.4.1.b), extraction-dosage)

II. La réglementation sur la sécurité alimentaire liée aux emballages plastiques.

Dans les années 1970, les pouvoirs publics Européens ont été confrontés à un problème de santé publique lié à l'emploi des matériaux plastiques dans le domaine de l'alimentaire. Des emballages en PVC contenaient des traces de chlorure de vinyle (monomère du PVC), substance hautement cancérigène, qui migrait dans les aliments. 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. 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.

II.1. Les organismes réglementaires.

En France, la DGCCRF (Direction Générale de la Consommation, de la Concurrence et de la Répression des Fraudes) reçoit de l'industrie les demandes d'agrément pour la mise sur le marché de nouveaux emballages ou de nouvelles molécules. Depuis 1999, elle fait évaluer les dossiers par l'AFSSA (Agence Française Sanitaire et de Sécurité Alimentaire) qui en donne un avis scientifique.

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

(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.

II.2. La réglementation fédérale sur les emballages plastiques.

L'Union Européenne avait tenté dans les années 1970 un premier rapprochement des législations avec la directive 76/893/CEE, modifiée ensuite à plusieurs reprises. Les principes généraux d'inertie des emballages ont ensuite été définis dans la directive cadre 89/109/CEE[25]. Cette directive concerne tous les matériaux susceptibles d'entrer en contact avec des aliments (céramiques, verres, bois, papier…), qu'ils soient réglementés spécifiquement ou non. Elle insiste sur la responsabilité de celui qui conditionne l'aliment dans l'emballage, et du distributeur. Lorsqu'il existe des directives spécifiques (plastiques, céramiques, cellulose régénérée), les pouvoirs publics prennent la responsabilité de décider ce qui est tolérable ou non pour le consommateur.

Etant données l'importance et la diversité des emballages et contenants plastiques dans le domaine alimentaire, une directive spécifique a été adoptée : 90/128/CEE[26]. Elle a été ensuite modifiée par les directives 92/39/CEE[27], 93/9/CEE[29], 95/3/CEE[31], 96/11/CEE[32], et 99/91/CEE[34], qui donnent, dans une liste dite « positive », les monomères et additifs autorisés au contact alimentaire, à l'exclusion des colorants, pigments et catalyseurs. Ces directives définissent également les limites de migration de toutes ces substances.

II.2.1. Limites de migration.

Quatre limites sont définies dans les textes réglementaires Européens :

- **Limite de migration globale :** elle concerne l'ensemble des migrants cédés par le matériau. Elle est fixée à 60 mg/Kg d 'aliment ou 10 mg/dm^2 de matériau en contact avec l'aliment pour des contenants de taille moyenne.

- **Limite de migration spécifique (LMS) :** cette limite de migration concerne les migrants de façon individuelle, et est 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 dm^2 de surface, soit :

Équation 30 : $$LMS = \frac{DJT \times 60}{6} = DJT \times 10 \text{ mg/dm}^2 \text{ de matériau.}$$

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 migration globale <60 mg/kg étant alors plus sévère).

- **Concentration maximale dans le matériau (QM) :** elle est fixée à partir du seuil de non préoccupation (environ 1 ppb, valeur encore en discussion) dans l'aliment pour des substances inconnues et à partir de leur LMS pour les autres. Ce seuil de non préoccupation est la concentration en dessous de laquelle la substance ne présente qu'un risque négligeable. Les propriétés de diffusion et les rapports de volumes matériau/aliment permettent de déterminer cette concentration maximale dans le matériau.

- **Concentration maximale par unité de surface (QMA) :** cette concentration est fixée pour des substances dont la migration est très faible (< 50 ppb dans l'aliment) ou lorsque la migration est inférieure au seuil de toxicité. Elle est exprimée en mg pour une surface de 6 dm^2 de matériau.

II.2.2. Evaluation de la migration.

II.2.2.1. Les tests de migration.

La directive 82/711/CEE, modifiée par les directives 85/572 puis 97/48/CEE précise les conditions dans lesquelles les tests de migration doivent être effectués. Pour cela, des liquides simulant les principales catégories d'aliments sont définis et les conditions de tests (temps de contact et températures) sont normalisées.

a) Les milieux simulateurs.

Les liquides simulateurs d'aliments, définis par la réglementation Européenne sont répertoriés dans le tableau suivant :

Type d'aliment	Simulateur d'aliment	Nom du simulateur
Aliments aqueux de pH>4.5	Eau distillée ou de qualité équivalente	A
Aliments acide de pH<4.5	Acide acétique à 3% (p/v) dans l'eau	B
Aliments alcoolisés	Ethanol à 10% (v/v) ou au titre réel si supérieur à 10%	C
Aliments gras	Huile d'olive si la méthode analytique le permet. Sinon elle peut être remplacée par un mélange de triglycérides synthétiques (HB307, Myglyol) ou de l'huile de tournesol ou de maïs	D
Aliments secs	Poly(phénylène oxide)	Néant

Tableau 2: Les types d'aliments et leurs simulateurs pour les tests de migration (97/48/CEE).

Des précisions supplémentaires sont apportées pour certains aliments :

- Les matériaux entrant en contact avec des aliments pouvant correspondre à plusieurs simulateurs doivent être testés avec tous les simulateurs correspondants.
- Les résultats des migrations obtenus avec le simulateur D pour certains aliments sont modifiés par un coefficient correctif (ou facteur de réduction) pour tenir compte de son pouvoir d'extraction plus important que celui de l'aliment réel (ex : le chocolat est simulé par l'huile d'olive et la migration est divisée par 5).

Remarque : les coefficients de réduction ont été attribués il y a longtemps et certains doivent être revus (fromages, lait, poissons à l'huile…).

b) Les conditions de contacts.

Selon les conditions d'utilisation d'un emballage, la température et la durée du test de migration à prendre en compte sont définies dans les Tableau 3 et Tableau 4 :

Temps de contact réel	Durée de l'essai
$t \leq 0,5$ h	0,5 h
$0,5$ h $< t \leq 1$ h	1 h
$1 < t \leq 2$ h	2 h
2 h $< t \leq 24$ h	24 h
$t > 24$ h	10 j

Tableau 3 : Durées des tests de migration en fonction des conditions d'utilisation de matériaux entrant en contact avec des denrées alimentaires (97/48/CEE).

Température réelle de contact	Température du test
$T \leq 5$°C	5°C
5°C $< T \leq$ 20°C	20°C
20°C $< T \leq$ 40°C	40°C
40°C $< T \leq$ 70°C	70°C
70°C $< T \leq$ 100°C	100°C
100°C $< T \leq$ 121°C	121°C
121°C $< T \leq$ 130°C	130°C
130°C $< T \leq$ 150°C	150°C
$T >$ 150°C	175°C

Tableau 4 : Durées et températures des tests de migration en fonction des conditions d'utilisation de matériaux entrant en contact avec des denrées alimentaires (97/48/CEE).

Les conditions les plus couramment utilisées sont celles d'un emballage utilisé à température ambiante pendant plusieurs jours, semaines ou mois. Par exemple, pour du soda conservé à l'ambiante, la migration est évaluée à 40°C sur une durée de 10 jours dans le simulateur B. Si la cinétique est linéaire (cas le plus fréquent : diffusion fickienne) en fonction de la racine carrée du temps (cf. cas N°1, Figure 4), la migration obtenue au bout des 10 jours peut être extrapolée à un an (multiplication par un rapport 6) ou directement comparée à une LMS.

II.2.2.2. Les tests de substitution.

Lorsque pour des raisons techniques, les tests de migration avec les simulateurs classiques ne sont pas réalisables, des tests de substitution peuvent être utilisés. La directive 97/48/CEE[33] modifie la directive 82/711/CEE[23] en définissant les solvants de substitution, les conditions de température et de temps de contact pour ces tests de substitution. Quelques correspondances entre le simulateur D et les solvants de substitution (isooctane et ethanol 95%) sont répertoriées dans le Tableau 5 :

Conditions des tests de migration avec le simulateur D	Conditions de substitution avec l'isooctane	Conditions de substitution avec l'éthanol
10 jours à 5°C	0,5 jour à 50°C	10 jours à 5°C
10 jours à 40°C	2 jours à 20°C	10 jours à 40°C
2 heures à 70°C	0,5 heure à 40°C	2 heures à 60°c
2 heures à 100°C	1,5 heures à 60°C	3,5 heures à 60°C
2 heures à 175°C	4 heures à 60°C	6 heures à 60°C

Tableau 5 : Exemples de conditions de tests de substitution avec l'isooctane et l'éthanol (97/48/CEE).

Ces correspondances peuvent paraître étranges si l'on considère les polarités opposées des deux solvants de substitution : les solubilités des migrants y seront très différentes selon leur propres polarités et l'effet de plastification du polymère sera plus ou moins importante pour les mêmes raisons. De plus, les conditions de contact sont très différentes comme par exemple pour un contact à 175°C avec le simulateur D (diffusion très rapide) où le test de substitution impose une température de 60°C seulement. Cette différence s'accentue encore si l'on considère un polymère vitreux du type PET qui est à l'état caoutchoutique à 175°C et vitreux dans le test de substitution.

II.2.2.3. Les tests alternatifs.

La directive 97/48/CEE[33] précise également que des tests alternatifs sont également utilisables. La vérification de la conformité des matériaux en contact avec des aliments gras avec ces tests alternatifs doit obligatoirement remplir deux conditions pour pouvoir être mise en œuvre à la place des tests de migration « classiques » : les valeurs de migration de ces tests

alternatifs doivent être supérieures ou égales à celles obtenues avec le simulateur D, et ne doivent pas dépasser les limites de migration fixées par la CEE (LMG et LMS). Si l'une ou l'autre de ces conditions n'est pas respectée alors les tests classiques de migration doivent être réalisés.

Ces tests peuvent être réalisés en milieu volatil tels que l'isooctane, l'éthanol à 95% ou d'autres solvants et mélanges de solvant volatils. Ils peuvent être également réalisés sous forme « d'essais d'extraction » avec des milieux ayant un fort pouvoir d'extraction.

II.2.2.4. Méthode de contrôle rapide.

Cette méthode permet, si les conditions sont favorables, d'évaluer de façon rapide et peu coûteuse, l'aptitude au contact alimentaire d'un matériau. Elle comporte deux étapes[92] :

- Après extraction du matériau par un solvant, l'extrait est étudié par RMN du proton ou par chromatographie couplée à un spectromètre de masse. Les spectres obtenus sont comparés à ceux de matériaux références (empreinte) dont les tests de migration ont été validés. Cette méthode permet, sans connaître la composition exacte du matériau, d'en vérifier la conformité.

- Les additifs peuvent être identifiés par classes fonctionnelles (pics caractéristiques en RMN, bandes caractéristiques en spectroscopie UV, …) ou spécifiquement lorsque cela est possible (comparaison avec des spectres de produits de référence ou avec des chromatogrammes de matériaux de référence). Lorsqu'ils sont quantifiés par classe fonctionnelle, leurs quantités sont surestimées : par exemple, l'absorbance UV d'une classe étant la somme des absorbances des additifs, un coefficient d'extinction molaire surestimé est utilisé. Si les extraits de matériaux présentent des concentrations en additifs supérieures aux LMS, les tests de migration doivent être réalisés dans les conditions normalisées.

II.2.3. Les nouvelles méthodes en discussion au niveau réglementaire.

Les tests de migration sont longs et coûteux à mettre en œuvre. Afin de simplifier et d'accélérer les procédures, de nouvelles approches ont été proposées mais sont encore en

discussion au niveau de la législation européenne. La plupart de ces approches consistent en une prévision de la migration par le calcul, à partir d'expériences de diffusion ou de valeurs de coefficients de diffusion déterminés de manière empirique, la migration au cours du temps.

II.2.3.1. Prédiction de la migration.

a) Approche semi-empirique.

Aux Etats-Unis, la FDA utilise un modèle semi-empirique[88] pour évaluer la migration d'additifs de polyoléfines dans un liquide simulateur d'aliment gras. Ce modèle s'appuie sur les théories moléculaires et des volumes libres de la diffusion présentées précédemment (cf §I.3.1.3). Il tient compte, entre autres, de paramètres comme la température de l'expérience, la masse moléculaire du diffusant et son énergie d'activation. Nombres de simplifications sont apportées aux théories de la diffusion, et certains paramètres, établis à partir d'expériences sur un nombre restreint de composés, sont extrapolés à l'ensemble des migrants potentiels.

Ce modèle est construit en considérant dans un premier temps une dépendance du coefficient de diffusion avec la masse molaire du migrant puis l'effet de la température sur ce coefficient de diffusion.

i) Construction du modèle.

Berens[14] a montré que le logarithme du coefficient de diffusion de diffusants dans des polymères vitreux (PVC, polystyrène, PMMA) varie de façon linéaire avec le diamètre moléculaire, et aussi, pour des substances de masses molaires inférieures à 150g/mol, avec le carré du diamètre moléculaire. De cette constatation, Limm et Hollifield[88] ont établi une relation qui suppose une dépendance linéaire du log(D) avec le diamètre moléculaire σ à la puissance 1,5 (moyenne entre puissance 1 et puissance 2) :

Équation 31 : $$\ln D(\sigma) = \alpha'\sigma^{1.5} + \ln D''$$

où α' est la pente de la droite et ln D'' l'origine, donc α' et D'' sont des constantes.

L'utilisation du diamètre du migrant n'étant pas évidente pour des molécules de masse molaire plus importante, et de géométrie non sphérique, il est remplacé par la masse molaire du diffusant en utilisant la relation :

Équation 32 : M=masse volumique x volume molaire=$\rho.N_A.\phi.\sigma^3$ soit $\sigma = \left(\frac{M}{\rho \cdot N_A \cdot \phi} \right)$

Où ρ est la masse volumique, N_A est le nombre d'Avogadro et ϕ est le facteur de forme du migrant.

En supposant que la masse volumique et le facteur de forme sont identiques pour tous les migrants, on obtient une relation linéaire (Équation 33):

Équation 33 : $\ln D_M = \alpha M^{0.5} + \ln D''$

La taille du migrant influançant l'énergie d'activation de la diffusion, Limm et Hollifield ont repris un résultat de Pace et Datyner[106], qui montre que l'énergie d'activation est sensiblement linéaire avec le diamètre du migrant. L'Équation 32 devient alors :

Équation 34: $E_D \approx K'\sigma$ puis $E_D = K''M^{1/3}$

Où K' et K'' sont des constantes.

La variation du coefficient de diffusion D_T avec la température suivant une relation du type Arrhenius (cf I.3.1.2.c), la combinaison des Équation 33 et Équation 8, en considérant $D_{T,M}=D_T x D_M$, conduit à :

Équation 35: $\ln D_{T,M} = \ln D_0 + \alpha \cdot M^{0.5} - \frac{KM^{1/3}}{T}$

où D_0, α et K sont des constantes.

ii) ***Résultats et commentaires.***

Les constantes de l'Équation 35 sont déterminées à partir de droites obtenues pour les coefficients de diffusion de deux additifs des polyoléfines, mesurés à plusieurs températures dans un polypropylène (PP) en contact avec de l'huile. Les coefficients de diffusion d'une dizaine d'additifs sont alors calculés à l'aide de l'Équation 35, et comparés avec des valeurs de la littérature dans le polypropylène, et les polyéthylènes haute et basse densité. Il s'avère que les 3/4 des 113 résultats sont surestimés, conséquence probable d'une surestimation du coefficient de diffusion des deux additifs de référence, en raison de la plastification du PP par l'huile, dont les auteurs ne tiennent pas compte. En effet, Reynier[115] et Riquet[116] montrent que l'huile ou le simulateur d'aliment gras en contact avec le polypropylène sont sorbés par ce dernier et modifient le coefficient de diffusion des additifs.

Seuls 8% des résultats présentent une erreur inférieure à une décade sur le coefficient de diffusion (dont plus de la moitié correspond au couple BHT/HDPE). Le modèle, nécessitant peu de paramètres, paraît donc permettre de prévoir avec une relativement bonne précision la migration des additifs des polyoléfines : une erreur d'une décade sur le coefficient de diffusion n'entraîne qu'un rapport 3.2 entre migration calculée et migration réelle, si l'on considère une diffusion de type fickien. Cependant, les auteurs ont du faire quelques hypothèses et simplifications très discutables : ils considèrent que tous les additifs ont la même masse volumique et le même facteur de forme. De plus, ils considèrent que $\ln D_M$ est linéaire avec le diamètre du migrant pour des masses inférieures à 150 g/mol, or les additifs des polyoléfines ont très souvent une masse supérieure à 250 g/mol : une extrapolation pour des masses supérieures paraît hasardeuse. De plus, pour des masses de migrants supérieures à 60 g/mol une déviation à la linéarité est observable. Enfin, ces résultats ont été obtenus sur des polymères caoutchoutiques et ne sont peut-être pas extrapolables aux polymères vitreux.

Ce modèle ne prend pas en compte non plus les propriétés morphologiques du polymère considéré (notamment le taux de cristallinité) ou le phénomène de plastification du polymère par le milieu en contact. Il est conçu pour évaluer une migration avec un facteur de sécurité confortable, mais pas pour décrire une migration.

b) Approche statistique de la migration.

Piringer[6],[110] a proposé, en s'appuyant sur la résolution mathématique des équations de Fick proposée par Crank[36],[37] , de surestimer la migration d'additifs des polyoléfines en surestimant le coefficient de diffusion, par des corrélations statistiques.

i) Equations et paramètres.

Les hypothèses suivantes ont été faites pour résoudre les équations de Fick :

- le migrant est distribué de façon homogène dans le polymère
- la concentration dans le liquide simulateur est homogène (liquide peu visqueux ou agité)
- il n'y a pas d'interaction entre le liquide simulateur et le polymère (pas de plastification), même à haute température .
- la quantité totale de migrant (dans le polymère + simulateur) est constante (pas d'évaporation ni de dégradation).

L'équation mathématique suivante est obtenue :

Équation 36 : $$\frac{m_{F,T}}{A} = C_{P,0} \cdot \rho_P \cdot d_P \left(\frac{\alpha}{1+\alpha} \right) \left[1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\alpha(1+\alpha)}{1+\alpha+\alpha^2 q_n^2} \exp\left\{ -D_P \cdot t \cdot \frac{q_n^2}{d_P^2} \right\} \right]$$

Avec $$\alpha = \frac{1}{K_{P,F}} \cdot \frac{V_F}{V_P} = \frac{C_{F,\infty} \cdot \rho_F}{C_{P,\infty} \cdot \rho_P} \cdot \frac{V_F}{V_P} \qquad tg(q_n) = -\alpha \cdot q_q$$

où $m_{F,t}$ est la quantité de migrant dans le liquide au temps t, A l'aire de l'interface polymère(P)/liquide(F), $C_{P,0}$ la concentration initiale de migrant dans le polymère (p/p), d_P l'épaisseur du polymère, D_P le coefficient de diffusion, $K_{P,F}$ le coefficient de partage. ρ_P, V_P, $C_{P,\infty}$ et ρ_F, V_F, $C_{F,\infty}$ représentent la densité, le volume et la concentration du migrant à l'équilibre (p/p) pour P et F respectivement.

Pour $K_{P/F} \leq 1$ et $V_F >> V_P$ alors $\alpha >> 1$ (partage en faveur du liquide simulateur), et pour des temps courts ($m_{F,t}/m_{F,\infty} \leq 0,5$), le polymère peut être considéré comme d'épaisseur infinie, pour obtenir :

Équation 37 : $$\frac{m_{F,t}}{A} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot C_{P,0} \cdot \rho_P \cdot (D_P \cdot t)^{0.5}$$

Un coefficient de diffusion D_P^* est relié à la masse moléculaire du migrant et à la température par l'Équation 38 (relation empirique). Ce coefficient de diffusion D_P^* n'est pas un coefficient de diffusion réel mais une limite supérieure de D_P obtenu de manière statistique (surestimation par une droite d'un ensemble de D en fonction de la masse moléculaire).

Équation 38 : $$D_P^* = 10^4 \exp\left(A_P - 0.01 M_r - \frac{10450}{T}\right) \text{ en cm}^2/\text{s}$$

où T est la température en Kelvin

M_r la masse moléculaire

A_P est un paramètre spécifique au polymère considéré. Il est estimé à partir de l'ensemble des coefficients de diffusion disponibles dans la littérature.

ii) Résultats et commentaires.

Les différents paramètres ont été établis essentiellement pour les polyoléfines (statistiques sur plusieurs centaines de valeurs ; pour le PET, le polycarbonate et le PVC, il existe très peu de valeurs disponibles). Les valeurs de A_P ont évolué au fil des années pour les polyoléfines, passant du simple au double : 6.45[109], 11[6],[5], 9[4], 11[110], 9[111] puis 11,5[112] pour le PEBD, par exemple. Les dernières valeurs présentées sont les suivantes[111],[4] :

Polymère	Valeur de A_P
Polyéthylène basse densité (PEBD)	9
Polyéthylène haute densité (PEHD) et Polypropylène (PP)	$22-\frac{5190}{T}$
PET, Polycarbonate (T≤120°C)	-3
PVC (T≤120°C)	-7

Tableau 6 : Valeurs du paramètre A_P de l'équation de Piringer[111],[4].

En faisant varier le coefficient A_P du PEHD et du PP avec la température, les auteurs estiment prendre en compte l'effet de plastification de ces polymères par l'huile à haute température (>100°C). Ceci peut paraître étrange, car pour le PEBD, les hypothèses à la base de l'Équation 36 et du calcul de A_P impliquent qu'il n'y a pas de plastification. Enfin, pour des masses de migrants supérieures à 800g/mol, il convient de surestimer D avec M=800g/mol, la plastification due à l'huile ayant une influence très forte sur les coefficients de diffusion de ces migrants (Reynier et Al.[115] montrent que le coefficient de diffusion d'un additif dont la masse moléculaire est de 775g/mol est multiplié par 600 dans un matériau gonflé par du tripélargonate de glycéryle).

La validation du modèle a été réalisée uniquement sur les polyoléfines[110], à partir de la comparaison de valeurs de migration calculées et de résultats expérimentaux dans les simulateurs d'aliments A, B, C et D regroupés dans deux bases de données[9]. L'une de ces bases de données est une compilation des essais de migration effectués pour le compte de l'industrie par les autorités allemandes et l'autre regroupe les données de migration des dossiers de demande d'autorisation à la Commission Européenne. Certaines migrations qui y sont reportées sont aberrantes car supérieures à 100% de migration. De plus, la plupart de ces migrations sont mesurées à un temps unique (10 jours) et se situent dans le domaine de migration supérieur à 60% ($m_{F,t}/m_{F,\infty}$=0,6) donc hors de celui de validité du modèle. De plus, beaucoup de ces résultats sont donnés pour des additifs dont la masse moléculaire est inférieure à 400 à 500 g/mol et pour des migrations dans des simulateurs aqueux, pour lesquels il y a une limitation due au coefficient de partage : la validation du modèle est donc à relativiser.

Le calcul est conçu pour surestimer la migration, et en effet, seulement 4 cas sur 1700 sont sous estimés soit 0,25% du total. Cependant, les résultats peuvent être également analysés comme suit :

- 91% des valeurs calculées sont au moins 10 fois supérieures aux valeurs réelles
- 59% des valeurs calculées excèdent d'au moins 100 fois les valeurs réelles (77 % pour les simulateurs A, B et C et 32% pour le simulateur D)
- 50% des valeurs calculées dans A, B, C sont 1000 fois supérieures et plus aux réelles.

Une surestimation aussi importante de la migration peut conduire au rejet de l'emballage (surtout pour les simulateurs A, B et C) dans ces conditions de prédiction.

Une autre incohérence réside dans le calcul des paramètres du PET. En effet, il paraît étonnant que le PET et le PVC, qui ont des propriétés proches (Tg entre 60 et 80°C, coefficients de diffusion de gaz) aient un écart aussi important dans leur valeur de A_P qui, de plus, sont données pour des températures inférieures à 120°C sans tenir compte d'un changement d'état au niveau de la température de transition vitreuse. Les coefficients de diffusion dans le PET calculés à 25°C par l'Équation 38 pour une masse M_r, sont 55 fois plus élevés que pour le PVC. Or les coefficients de diffusion réels de gaz à 25°C dans le PVC sont 0,5 (Ar, PET amorphe) à 10 fois (CH_4, PET cristallin à 40%) plus importants que ceux du PET[18]. Seuls 2 coefficients de diffusion sur 10 sont inférieurs dans le PET, contrairement à ce que donnent les valeurs de A_P. La valeur élevée de A_P pour le PET vient sans doute des résultats de la littérature, qui sont peu nombreux pour le PET et qui sont souvent obtenus par contact de liquides ou de vapeurs purs avec le PET d'où une autoplastification très importante et donc un coefficient de diffusion élevé.

Enfin, le coefficient attribué à la masse M_r dans l'Équation 38 est identique, quel que soit le polymère considéré. Ceci donne des droites d'équation ln D=f(0.01Mr) qui sont parallèles entre elles aussi bien pour les polymères caoutchoutiques que vitreux, ce qui va à l'encontre des connaissances acquises (cf. Figure 1). L'écart entre ces droites devrait augmenter de façon très importante avec la masse M_r. Ce coefficient conduit très probablement à une surestimation excessive de la migration d'autant plus importante que la masse moléculaire augmente.

c) Relation QM/SML.

Cette relation est basée sur l'approche statistique précédemment décrite, mais en considérant non plus la quantité de migrant dans le polymère mais celle qui est admissible dans le liquide simulateur ou l'aliment (LMS). L'Équation 37 permet de calculer la concentration maximale dans le polymère au temps t=0 de façon à ne pas dépasser la limite de migration spécifique au bout d'un temps t dans le liquide[6],[4],[53] (généralement t=10 jours) :

Équation 39 : $$QM = \frac{m_F}{A} \cdot LMS \cdot \frac{1}{\rho_P \cdot \sqrt{D_P^* \cdot t}} \qquad \text{en mg.Kg}^{-1}$$

Où m_F est la masse de liquide simulateur

LMS est la limite de migration spécifique du migrant (cf. Équation 30).

II.2.3.2. Modélisation de la migration par analyse numérique.

Ce type de modélisation a été repris de nombreuses fois pour décrire au mieux les phénomènes de diffusion de la matière[107],[131],[115] et de la chaleur[107],[85],[44] dans les polymères. Cette méthode, qui consiste à calculer des transferts de matière sur des intervalles d'espace et de temps très courts, a pris un essor important avec l'augmentation de la vitesse de calcul des micro-ordinateurs. Elle permet, de façon très simple, l'intégration mathématique des équations de Fick en remplaçant les équations différentielles par une équation aux différences (approximation algébrique) en tenant compte de paramètres représentant la sorption de liquide simulateur, les facteurs cinétiques des phénomènes d'évaporation à l'extérieur de l'emballage ou de migration, ou encore des gradients de températures dans le matériau.

Pour cela, le matériau et le temps sont découpés en un nombre précis d'éléments de dimensions finies. Chaque intervalle de temps est suffisamment faible pour que la variation de concentrations puisse être considérée comme linéaire dans chaque intervalle d'espace. Au temps t, les concentrations sont calculées pour chaque élément d'espace à partir des concentrations et des coefficients de diffusion du temps précédent. Par itérations successives, les profils de concentrations dans l'épaisseur du matériau sont déterminés en fonction du temps.

Le modèle a l'avantage de pouvoir être utilisé de façon très simple sur une, deux ou trois dimensions de l'espace et sur diverses géométries (plans, cylindre, tubes,…). Il est découpé en deux phases de calcul : calcul des profils de concentrations dans le matériau et calcul aux interfaces. Ce type de modélisation étant celle que nous avons retenue pour cette étude de la migration depuis le PET, elle sera détaillée plus amplement dans la partie « résultats » de la thèse.

i) Modélisation dans la masse du polymère.

Le matériau est découpé en N couches d'épaisseur Δx, dont les surfaces (S) sont parallèlles aux surfaces extérieures. Chaque couche est associée à un entier n tel que $0 \leq n \leq N$. De la même façon, le temps est découpé en un certain nombre d'éléments d'intervalle Δt. Vergnaud[131] montre que si l'on admet que le coefficient de diffusion dépend de la

température ou de la présence de liquide simulateur dans le matériau, alors l'équilibre de matière dans la couche n et pendant l'intervalle de temps Δt peut être calculé par la relation suivante :

Équation 40 : $$S \cdot \left[F_{t,n-0.5} - F_{t,n+0.5}\right] \cdot \Delta t = (S \cdot \Delta x) \cdot \left(C_{t+\Delta t,n} - C_{t,n}\right)$$

Où $F_{t,n-0.5}$ et $F_{t,n+0.5}$ sont respectivement les flux de matière entrant et sortant de la couche n et tels que $F_{t,n-0.5} = -D_{t,n-0.5}\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{t,n-0.5}$ et $F_{t,n+0.5} = -D_{t,n+0.5}\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{t,n+0.5}$ avec $D_{t,i}$ le coefficient de diffusion à l'abscisse i

S est la surface

$C_{t+\Delta t,n}$ est la concentration de la couche n au temps t+Δt.

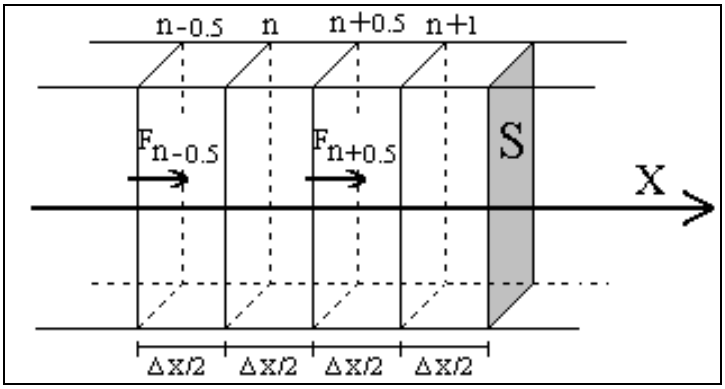


Figure 10 : Segmentation d'un matériau pour la modélisation par analyse numérique.

En considérant un développement de Taylor (ou en prenant la tangeante de la courbe de C(x) en n-0,5), on a $\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{t,n-0.5} \approx \frac{C_{t,n-1} - C_{t,n}}{\Delta x}$ et l'Équation 40 donne :

Équation 41 : $$C_{t+\Delta t,n} = C_{t,n} - \frac{\Delta t}{\Delta x^2}\left[D_{t,n-0.5}\left(C_{t,n-1} - C_{t,n}\right) - D_{t,n+0.5}\left(C_{t,n} - C_{t,n+1}\right)\right]$$

Lorsque le coefficient de diffusion varie suffisamment peu avec la concentration du simulateur, alors $D_{t,n\pm0.5} = \frac{1}{2}\left(D_{t,n-0.5\pm0.5} + D_{t,n+0.5\pm0.5}\right)$. Dans les autres cas, $D_{t,n\pm0.5}$ est fonction de $\exp\left(\frac{C_{t,n} + C_{t,n\pm1}}{2}\right)$.

Si D est constant, l'Équation 41 se simplifie pour donner l'Équation 42:

Équation 42 : $$C_{t+\Delta t,n} = \frac{\Delta t}{\Delta x^2} \cdot D \cdot \left[C_{t,n+1} + \left(\frac{\Delta x^2}{D \cdot \Delta t} - 2 \right) \cdot C_{t,n} + C_{t,n-1} \right]$$

ii) ***Conditions aux interfaces.***

Les équations 41 et 42 ne permettent pas de calculer les concentrations aux interfaces. Pour cela, il faut tenir compte de la concentration à l'extérieur du matériau et de la limitation cinétique à la surface du matériau (n=0 et n=N) lors d'une évaporation, d'une sorption ou d'une migration. En se basant sur les flux entrant et sortant à la surface du matériau, la concentration à la surface peut être calculée. Le flux à l'intérieur du matériau est défini comme dans le paragraphe précédent entre n=0 et n=1, par exemple, par $F_{t,0.5}$ et le flux à l'extérieur du matériau est défini par l'Équation 16, [i.e. $F_{t,-0.5}=H(C_{t,0}-C_{eq})$] avec C_{eq} la concentration d'équilibre avec le milieu extérieur. L'Équation 40 donne alors :

Équation 43 : $$C_{t+\Delta t,0} = \frac{D \cdot \Delta t}{2\Delta x^2} \cdot \left[C_{t,2} + (\frac{2\Delta x^2}{D \cdot \Delta t} - 1 - 2\frac{H \cdot \Delta x}{D})C_{t,0} + 2\frac{H \cdot \Delta x}{D} \cdot C_{t,eq} \right]$$

L'inconvénient de ce type de méthode est que le calcul est assez long (quelques secondes à quelques jours si l'on souhaite poursuivre les calculs jusqu'au plateau de la migration).

II.2.3.3. Evaluation de l'exposition.

a) Niveau d'exposition et dossiers toxicologiques.

Les dossiers toxicologiques à fournir pour les dossiers de demande d'autorisation dépendent de la migration réelle de la substance. Plus la migration est élevée, plus le nombre de tests toxicologiques à effectuer est important. Le CSAH a défini quatre catégories :

- Migration inférieure à 0,05 mg/kg aliment : la substance ne doit pas être mutagène.
- Migration comprise entre 0,05 et 5 mg/kg aliment : le dossier contient notamment l'étude de toxicité chronique.
- Migration comprise entre 5 et 60 mg/kg aliment : dossier toxicologique complet.
- Migration supérieure à 60 mg/kg : la substance n'est pas autorisée.

L'autorisation de l'utilisation d'une substance sur la base d'un dossier réduit sera assortie d'une restriction de migration correspondant à ce dossier. Par exemple, une substance dont la migration est inférieure à 0,05 mg/kg, et dont l'absence de pouvoir mutagène est démontrée, sera autorisée avec une restriction de migration de 0,05 mg/kg aliment. Ce qui signifie que tout industriel pourra utiliser cette substance, éventuellement pour d'autres applications que celles prévues dans la demande initiale d'autorisation, à condition que la migration ne dépasse pas 0,05 mg/kg aliment. Le terme « restriction de migration » (0,05 ou 5 mg/kg d'aliment) permet de différencier ce cas d'une limite de migration spécifique, définie sur la base d'une dose journalière admissible (DJA) et d'un dossier toxicologique complet.

La France a récemment rajouté une catégorie de substances ne migrant quasiment pas (< 0,001 mg/kg d'aliment), pour laquelle une procédure simplifiée peut être utilisée. Ce système se rapproche d'une démarche américaine, basée sur des études statistiques de banques de données toxicologiques montrant que pour des ingestions de substances voisines de 0,001 mg/kg aliment, le risque toxicologique est quasiment inexistant, quelle que soit la substance ingérée (le risque de cancer n'est plus que de 10^{-6}). Cette approche est aussi à l'étude au niveau européen.

b) Niveau d'exposition théorique du consommateur.

Idéalement c'est la quantité et la composition réellement ingérées par le consommateur qui devrait être utilisée pour définir le dossier toxicologique et les restrictions de migration. Mais cette valeur n'est connue que dans des cas exceptionnels, et on est obligé d'avoir recours là aussi à des facteurs conventionnels. Ces facteurs mettent une marge de sécurité en faveur du consommateur, et sont parfois jugés trop sévères. La migration est mesurée dans des simulateurs alimentaires et non dans des aliments réels. La migration dans ces simulateurs est généralement supérieure aux aliments réels.

Pour définir le dossier toxicologique et la restriction de migration, la Commission se base sur la valeur maximale de la migration, parmi les quatre simulateurs, en général l'huile d'olive, le plus agressif des quatre. Or cela suppose que le consommateur européen ingère quotidiennement 1 kg de matière grasse. Ce raisonnement met un nouveau facteur de sécurité du côté de la protection du consommateur. Il y a donc une telle accumulation de facteurs de sécurité (en toxicologie pour le calcul de la DJA, dans la conception des essais de migration, puis dans le calcul de la LMS à partir de la DJA) qu'elle ne se justifie pas pour la protection du consommateur.

La France a pris les devants en 1998, et a tempéré cette accumulation de facteurs de sécurité. Elle estime que le consommateur ingère chaque jour 1kg de nourriture constituée de 20% de matières grasses, et fait une moyenne pondérée des valeurs de migration M_X dans les quatre simulateurs officiels (x). C'est le niveau d'exposition théorique (NET) : (mg/personne/jour).

Équation 44 : NET=0,2 x MHuile + 0,8 (1/3 Meau + 1/3 MEthanol + 1/3 MAcide acétique)

Le NET décrit mieux la composition des aliments ingérés par un consommateur. Il est utilisé par les pouvoirs publics pour évaluer l'effet de nouvelles substances, par comparaison avec la LMS.

En 2000, la Commission a reçu une étude industrielle permettant de tenir compte de facteurs de consommation alimentaire, et le système européen devrait prochainement se rapprocher du système français.

II.2.4. Réglementation sur les emballages recyclés.

II.2.4.1. Problématique.

Devant l'importance croissante des déchets d'emballages dans les déchets ménagers, il a fallu les prendre en compte spécifiquement dans la gestion et le recyclage des déchets d'emballages. Les différents Etats membres ont tous pris des mesures qui pouvaient impliquer une vision protectionniste. La directive Européenne 94/62/CEE[30], a pour objectifs d'assurer une harmonisation entre les états membres et un niveau élevé de protection de l'environnement en y limitant les effets des déchets d'emballages ménagers, industriels et commerciaux. Elle établit une obligation de valorisation globale (organique et thermique) de l'ensemble des déchets d'emballages à hauteur de 50 à 65% du poids pour l'année 2001 et un taux de recyclage global compris entre 25 et 45%, avec un minimum de 15% en poids pour chaque matériau d'emballage. D'après ECO-EMBALLAGES, la France a recyclé 50% de ses emballages pour l'année 2000, atteignant l'objectif fixé par la CEE en ce qui concerne les emballages ménagers. Cette directive impose également des règles techniques auxquelles doivent répondre les emballages au niveau de leur composition (seuils limites en métaux lourds, substances toxiques, …), de leur fabrication et de leur valorisation après usage. Elle préconise également la réduction de la quantité d'emballage au niveau de la production, de la commercialisation, de la distribution et de la consommation (réduction à la source).

Des filières de valorisation (incinération pour le chauffage urbain,…) et de recyclage (fibres textiles, sacs de magasins, …) ont été développées dans le domaine non-alimentaire mais ne sont parfois pas suffisantes pour atteindre les objectifs de recyclage fixés par la CEE pour un polymère donné. Les filières qui peuvent réutiliser les matières recyclées ne sont pas forcément au voisinage des gisements de déchets (par exemple, les fibres textiles sont utilisées en Asie alors que les déchets se trouvent aux USA ou en Europe). Le recyclage en emballage alimentaire, gros consommateur de matière, peut palier à ce manque. Cependant, après consommation de l'aliment, l'emballage peut être utilisé par le consommateur pour contenir des substances chimiques, éventuellement toxiques (essence, produits ménagers,…). Si de nouveaux emballages sont fabriqués à partir de polymères souillés, ces substances chimiques seront susceptibles de migrer vers l'aliment. De nombreuses réglementations sanitaires ont exigé que l'emballage recyclé apporte les mêmes garanties de sécurité qu'un

emballage fabriqué à partir de polymère vierge. Cependant, dans la plupart des cas, elles sont insuffisantes, car elles ne disent pas précisément comment atteindre cet objectif.

De nombreuses techniques de recyclage sont actuellement en cours de développement. L'une de ces techniques est à l'origine de cette thèse. Elle consiste à séparer par une couche de matériau vierge (barrière fonctionnelle) l'aliment et le polymère recyclé. Cependant, elle n'empêche pas la migration dans l'aliment, mais la décale d'un laps de temps correspondant au temps mis par le polluant pour diffuser depuis la couche recyclée vers la surface de l'emballage en contact avec l'aliment puis pour migrer. Or il faut tenir compte à la fois de la diffusion pendant la mise en œuvre (polymère à l'état fondu à haute température), du temps de stockage de l'emballage vide (la diffusion continue au travers de la barrière vierge) et enfin du temps de contact avec l'aliment. Ce temps, appelé temps de latence (ou lag-time) est généralement calculé à partir de l'intersection K de la partie linéaire de la migration (en fonction du temps) et de l'axe des abscisses (cf Figure 11).

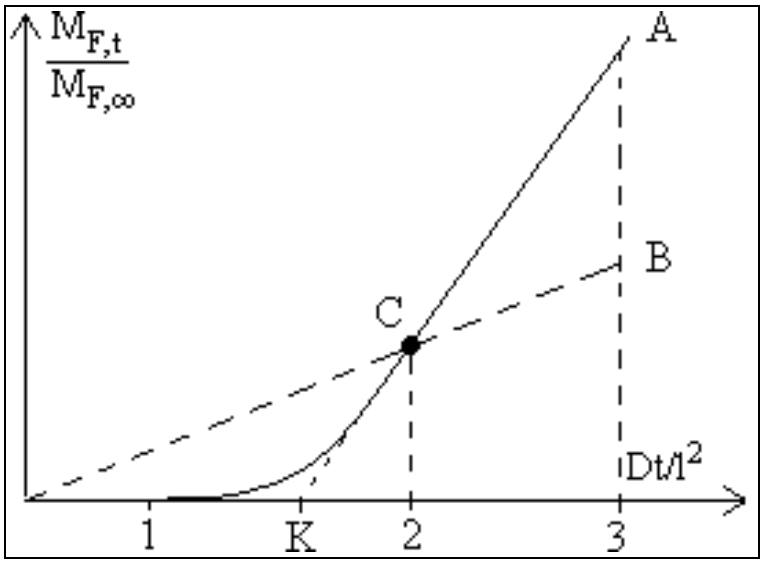


Figure 11 : Courbe typique d'une migration à partir d'un matériau avec barrière fonctionnelle (A) et courbe extrapolée pour des migrations obtenues par les tests réglementaires (B). Les points 1 et 2 correspondent à des temps réglementaires de migration; le point 3 est un point extrapolé à la fin de la durée limite d'utilisation en se basant sur les tests de migration classiques réglementaires.

Actuellement, les seuls tests réglementaires permettant d'évaluer la migration de ce type d'emballage sont ceux de la réglementation classique pour les emballages en contact direct avec l'aliment. Ces tests sont totalement inadaptés pour les emballages multicouches, comme le montre la Figure 11. En effet, si le temps de contact du test (maximum 10 jours, cf.

Tableau 3) est inférieur au temps de latence (exemple du point 1), la quantité de matière ayant migré est nulle et la migration sera considérée comme nulle. Mais si le temps de contact réel de l'emballage et de l'aliment est largement supérieur à celui du test de migration, la migration réelle peut atteindre un niveau critique pour la santé du consommateur (exemple du point A). Si le temps de contact du test est supérieur au temps de latence (exemple du point 2), mais que le temps réel de contact de l'emballage et de l'aliment est supérieur au temps du test, la migration est sous-estimée (point C au lieu de A). Même l'extrapolation d'une migration de type fickien donnera une valeur de migration sous estimée (point B au lieu de A). Le seul test de migration permettant de déterminer ou de surestimer la migration, serait donc un test dont le temps de contact est supérieur ou égal au temps réel de contact. Ceci n'est pas compatible avec un contrôle industriel, par exemple.

De nouvelles approches doivent être développées pour réglementer ces matériaux, pour concevoir des tests et permettre une prédiction de la migration adaptée aux matériaux recyclés avec barrière fonctionnelle.

II.2.4.2. Les approches de la réglementation de l'utilisation de polymères recyclés dans le domaine alimentaire.

La pollution des emballages plastiques peut survenir de façon systématique (polluants connus : produits de dégradation…) ou de façon accidentelle après consommation du contenu (pesticides, produits ménagers,…). Les lavages à l'eau n'étant pas suffisants pour dépolluer complètement les emballages[103],[42], il faut tenir compte de la présence de polluants dans les emballages recyclés. Cependant, la pollution pouvant être accidentelle (donc aléatoire), toute étude de migration est inadaptée, car il n'est pas possible d'identifier les polluants ni d'en connaître les quantités. Trois approches complémentaires sont développées à ce jour dans un projet Européen.

a) Approche statistique des polluants potentiels liés au recyclage.

Une approche statistique consiste à faire un inventaire des substances susceptibles de polluer réellement les emballages avant et pendant le recyclage. La quantité moyenne de chaque substance est déterminée dans les emballages de façon individuelle (recyclage avec système de consigne) ou dans les balles de stockage sur plusieurs sites de collecte et de

recyclage. Ces quantités moyennes permettent d'établir une concentration C_{0max} dans les polymères (concentration maximale réaliste que l'on pourra retrouver dans les polymères après recyclage). Aux Etats-Unis, une telle étude a été menée par Coca-Cola[11] sur plus de 500 sites de recyclage et a montré que les substances que l'on retrouvait principalement dans les paillettes de PET (les bouteilles sont broyées avant recyclage) sont des arômes alimentaires, des composants de parfum et produits cosmétiques en faibles quantités. Cependant, les conclusions de cette étude ne permettent pas de prendre en compte une pollution qui sortirait des statistiques, i.e. une pollution plus importante que prévue, ou par des substances qui n'ont pas été mises en évidence lors de l'étude. Or, il est très difficile de mettre en évidence la présence de molécules à la fois inconnues et à concentration faible, notamment lors de pollutions accidentelles. Si ces substances sont très toxiques, elles pourront, même à très faible concentration, mettre la santé du consommateur en danger.

b) Approche toxicologique.

En parallèle, des études de toxicologie probabiliste[10] ont été menées pour évaluer le risque toxicologique potentiel lié à la présence éventuelle d'une substance cancérigène dans l'emballage obtenu à partir de polymère recyclé. Elles se basent plutôt sur l'exposition moyenne quotidienne du consommateur que sur le niveau de migration dans l'aliment. Un « seuil de non préoccupation » est défini comme le niveau en dessous duquel le risque toxicologique est tolérable (1,5 µg/pers./jour pour un kg de nourriture et 2 kg de boisson). Il est établi à partir de limites toxicologiques, et est équivalent, d'après la FDA, à une probabilité de un pour un million de contracter un cancer (risque « acceptable »).

Une telle étude toxicologique vient d'être lancée au niveau Européen. On en attend la quantité maximale admissible de polluants accidentels ou systématiques dans le liquide simulateur pour assurer la sécurité alimentaire. Par modélisation de la migration on pourra, à partir de ces quantités maximales admissibles dans l'aliment, fixer une quantité maximale $C_{P,0MAX}$ initiale dans le polymère lui même. L'approche statistique pourra permettre ensuite de vérifier que le PET recyclé répond bien aux exigences toxicologiques.

c) Approche par modélisation.

Cette approche consiste à modéliser les phénomènes de migration à partir de tests menés dans des conditions exagérées de pollution (« worst case »). La migration est suivie au cours du temps pour des bouteilles totalement recyclées ou avec barrière fonctionnelle. Elle permet de déterminer les propriétés de diffusion du polymère considéré et de prédire par la suite la migration, pour toutes les substances susceptibles d'être présentes dans le polymère, quelle que soit leur masse.

Pour cela, des substances modèles (surrogates) sont choisies en fonction de critères physico-chimiques, tels que leur masse moléculaire, leur température d'ébullition (ou volatilité), leur solubilité dans le liquide simulateur, leur fonctionnalité chimique, leur géométrie,…. La FDA[56] puis ILSI[77] ont établi des listes de substances modèles (à partir de 35 substances couramment utilisées dans la littérature). Si l'on veut simplement vérifier l'absence de migration à un temps donné (avec une limite de détection dépendant du seuil toxicologique, des coefficients de diffusion possibles, etc...), on peut utiliser des quantités de substances normales. Mais, si l'on veut valider un modèle mathématique sur lequel on puisse s'appuyer, il faudra détecter dans les milieux liquides des quantités suffisantes de polluants, et donc en utiliser des concentrations importantes dans les polymères.

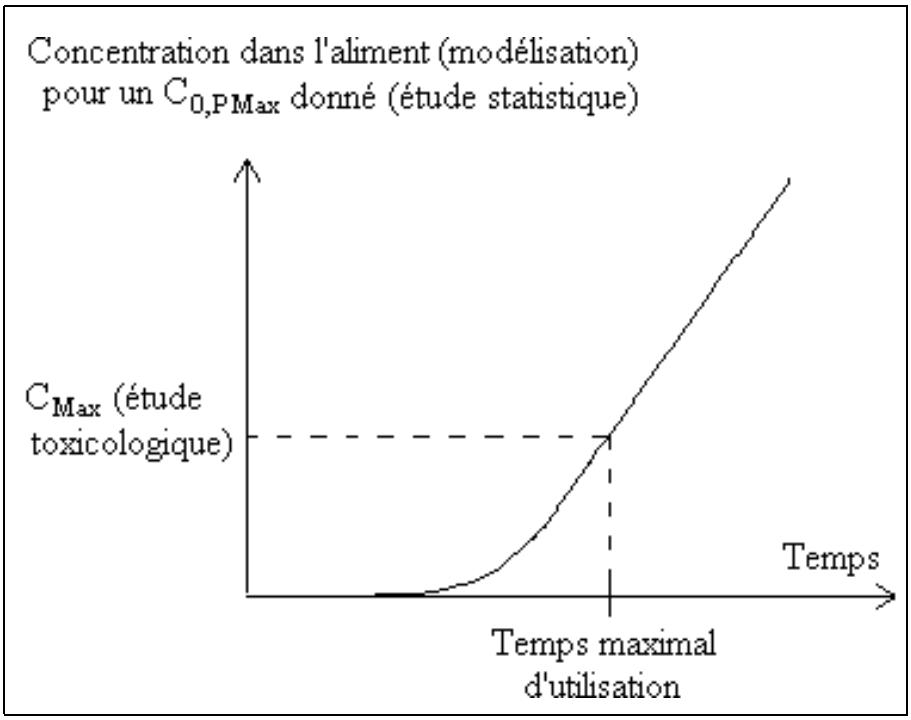


Figure 12 : Détermination du temps maximal d'utilisation d'un emballage contenant une barrière fonctionnelle pour un polluant potentiel donné à partir des études statistiques et toxicologiques, et de la modélisation.

A partir de ces trois approches complémentaires, la migration depuis un emballage recyclé pourra être prédite (cf. Figure 12). En effet, l'étude statistique permettra de connaître la gamme de masses moléculaires et les quantités de polluants potentiellement présents dans le polymère (avant et surtout après recyclage, lors du remplissage de l'emballage par l'aliment). La modélisation, à partir de ces quantités maximales initiales de polluants $C_{0,PMax}$ dans l'emballage, permettra alors de calculer pour un temps d'utilisation donné, la migration maximale que l'on pourra obtenir. Et enfin, l'étude toxicologique permettra de confirmer que cette migration n'excède pas un seuil tolérable, ou d'estimer le temps maximal d'utilisation d'un tel emballage.

III. Le poly(éthylène téréphtalate).

III.1. Synthèse du poly(éthylène téréphtalate).

Il existe plusieurs procédés de fabrication du poly(étylène téréphtalate) (PET), mais deux sont principalement utilisés dans l'industrie[141],[140]. Ils comportent deux étapes : la synthèse du monomère bis β-hydroxyéthyltéréphtalate (BHET) puis sa polycondensation.

III.1.1. Synthèse à partir de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol.

Le schéma réactionnel suivant résume cette synthèse[140],[141],[65],[108] :

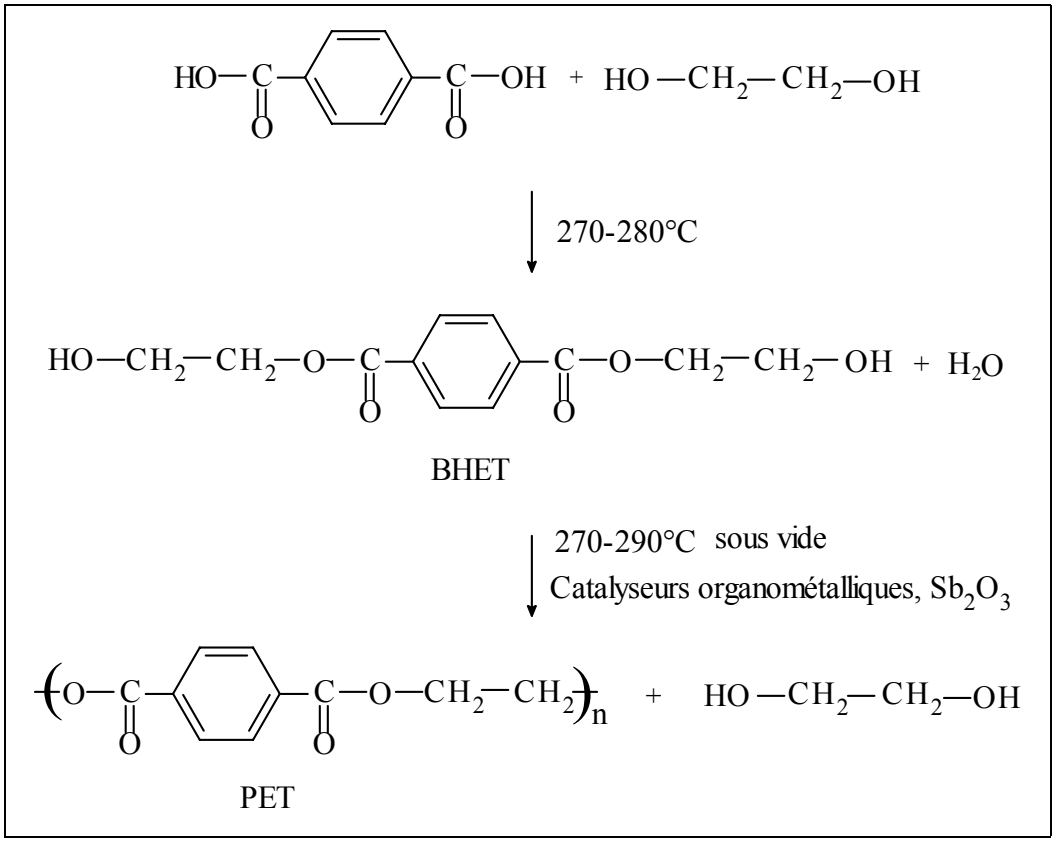


Figure 13 : Synthèse du PET à partir de l'acide téréphthalique et de l'éthylène glycol.

III.1.2. Synthèse à partir du diméthyltéréphtalate et de l'éthylène glycol.

Ce second procédé se décompose selon le schéma réactionnel suivant[140],[141],[108] :

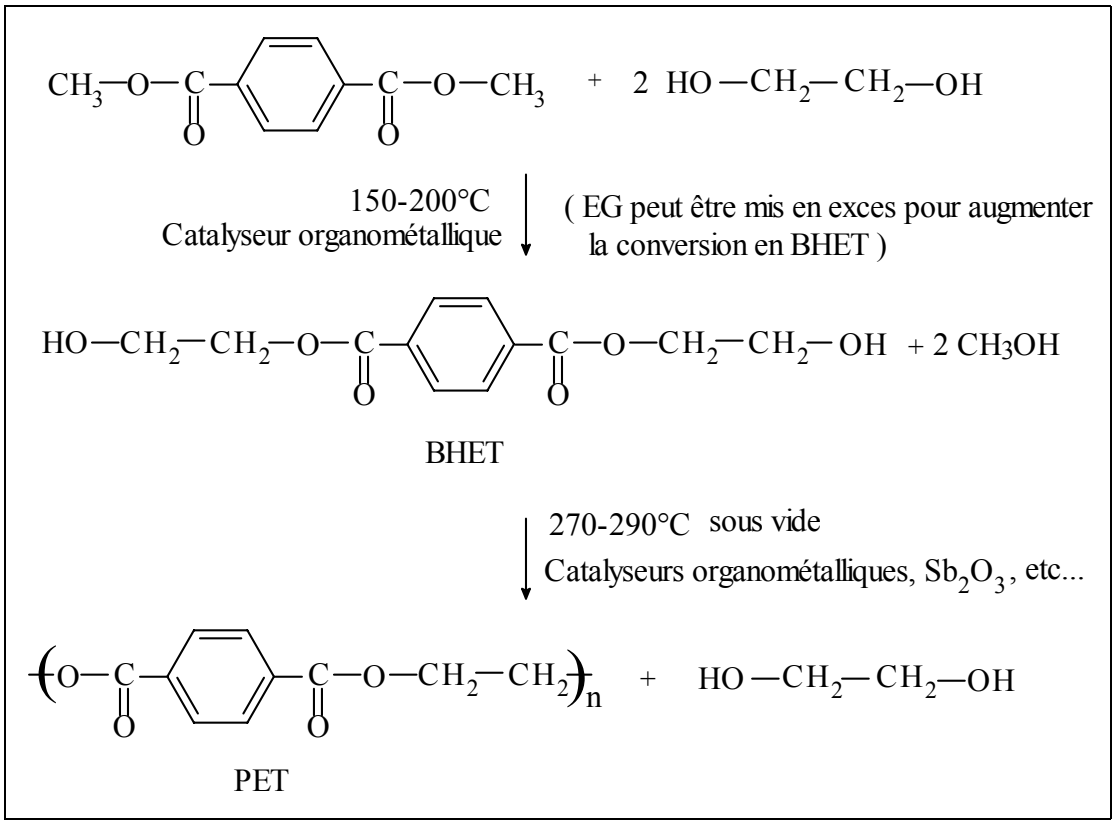


Figure 14 : Synthèse du PET à partir du diméthyltéréphthalate et de l'éthylène glycol.

La synthèse du PET consiste donc, dans les deux cas, en une polycondensation du BHET, réaction réversible. L'utilisation de catalyseurs permet d'augmenter la vitesse de la polycondensation mais peuvent entraîner par la suite des réactions de dégradation.

III.2. Dégradation du PET.

Le PET est relativement sensible aux fortes chaleurs (>250°C) qui provoquent des réactions de trans-estérification entre chaînes et des scissions de chaîne d'autant plus importantes que la quantité de catalyseur est importante. A ces réactions de dégradation viennent s'ajouter des décompositions par hydrolyse ou par oxydation dans l'air[141].

III.2.1. Décomposition thermique.

Le PET possède, par rapport à nombre de polymères, une bonne tenue thermique (< 150°C) permettant son utilisation à chaud (plats pour fours micro-ondes[74]). Cependant à des températures proches ou supérieures à la température de fusion, les dégradations par scission de chaîne augmentent rapidement[141] et suivent le schéma réactionnel suivant[108] :

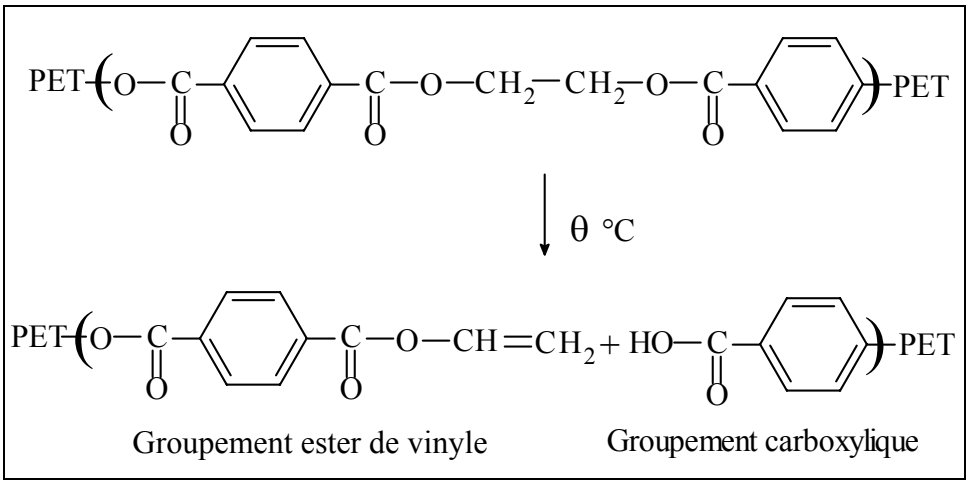


Figure 15 : Schéma réactionnel de la dégradation du PET par scission de chaîne.

Au cours de cette dégradation, il y a donc formation de fin de chaînes vinyliques qui peuvent réagir avec une fin de chaîne alcoolique pour former de l'acétaldéhyde et une fonction ester entre les deux chaînes de PET. Il y a également formation de fins de chaînes carboxyliques dont l'hydrogène, fortement labile, favorise les réactions d'hydrolyse.

III.2.2. Décomposition par hydrolyse et par oxydation.

La sorption d'eau par le PET est relativement faible et dépend fortement du taux de cristallinité et de l'humidité relative[141]. Elle est de l'ordre de 0,5% en général et peut atteindre un maximum de 1,05%[64]. Cependant, le PET est très sensible aux dégradations par hydrolyse, notamment à haute température. En effet, les réactions d'hydrolyse aboutissent à la formation de groupements carboxyles et hydroxyles[139],[141], qui à leur tour catalysent l'hydrolyse.

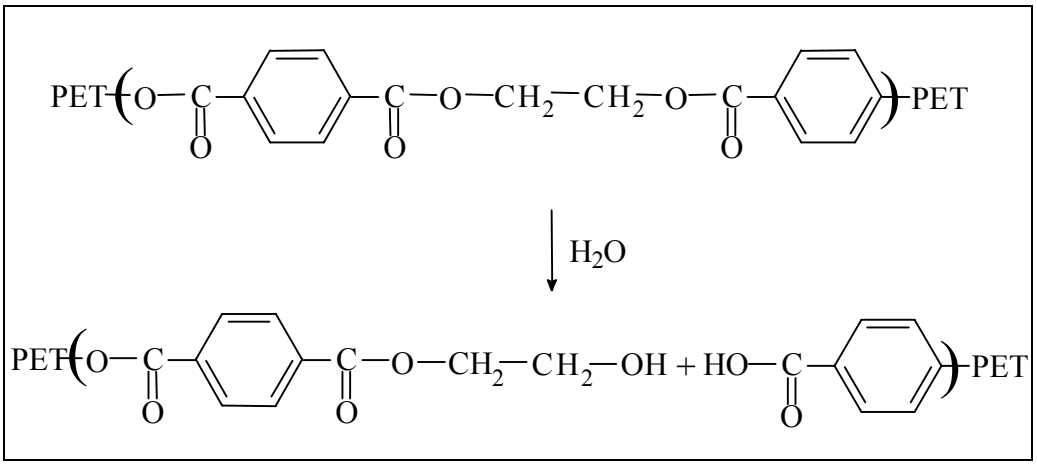


Figure 16 : Dégradation du PET par hydrolyse.

Les réactions de dégradation par oxydation commencent par la formation d'hydroperoxydes au niveau des groupements méthylènes et conduisent, après scission homolytique, à la formation de radicaux libres, de fins de chaînes ester-vinyliques et principalement carboxyliques[141],[70] qui favorisent l'hydrolyse.

Toutes ces réactions de synthèse et de dégradation sont donc susceptibles de créer dans le matériau des résidus chimiques de tailles diverses et qui pourront altérer les différentes propriétés du matériau.

III.2.3. Les résidus chimiques de la matrice PET.

La première source de résidus (donc migrants potentiels) est bien sûr le mélange réactif de la synthèse du matériau. En effet, des traces de catalyseurs, à base principalement de phosphore et de substances organométalliques, peuvent subsister dans la matrice. De même, des traces de monomères (EG, DMT, TPA, BHET) et d'oligomères sont décelables (le trimère cyclique étant celui que l'on trouve en quantité la plus importante[75]).

Dans certains cas, des adjuvants sont ajoutés à la matrice de PET afin de permettre, par exemple, la coloration[123], la stabilité, de modifier les propriétés de surface de films (charges minérales)[56], etc…

Les réactions de dégradation génèrent également des produits dont certains peuvent être indésirables[108] (CH_3CHO, H_2O, CO_2, CH_3OH, CH_3COOH, CH_3COCH_3, etc...) et pouvant altérer les propriétés physico-chimiques du matériau. Ces molécules de petites tailles pourront, par exemple, migrer depuis un emballage alimentaire vers son contenu. En grande quantité, elles pourront dépasser le seuil de toxicité ou modifier les propriétés organoleptiques de l'emballage.

Une contamination du PET peut aussi avoir lieu pendant ou après son utilisation, limitant les possibilités d'utilisation de PET recyclé, notamment dans le domaine alimentaire.

III.3. Organisation physique du PET.

La morphologie du PET a été largement étudiée afin d'expliquer son comportement thermique et ses propriétés mécaniques.

III.3.1. Morphologie.

Le PET, polymère thermoplastique stéréorégulier, a la faculté de cristalliser à partir de l'état fondu, de solutions ou sous l'action de certains solvants[84],[68] et de gaz sous hautes pressions[94]. Dès lors, quatre échelles doivent être distinguées pour caractériser son organisation moléculaire[97] :

- A l'échelle de quelques angströms (longueur très inférieure à la longueur d'une chaîne), la structure cristalline, par opposition à la phase amorphe, résulte de la conformation Trans des chaînes (cf Figure 17). Les chaînes alors figées, peuvent être représentées dans une maille élémentaire du réseau de Bravais : la maille triclinique[76] de dimensions a=4.50 Å, b=5.90 Å, c=10.76 Å et dont les angles sont α=100.3°, β=118.6°, γ=110.7°.

- Par repliement multiples de ces chaînes, des structures lamellaires, d'épaisseurs de 100 à 300 Å, se forment. Ces entités cristallines sont appelées cristallites.

- De l'échelle de quelques microns à quelques dizaines de microns, l'arrangement de ces cristallites forment des superstructures de géométries diverses (morphologies) selon les conditions de cristallisation (sphérolites, fibrilles, transcristallinité, etc…).

- A l'échelle macroscopique, ces différentes morphologies s'organisent entre elles dans le matériau.

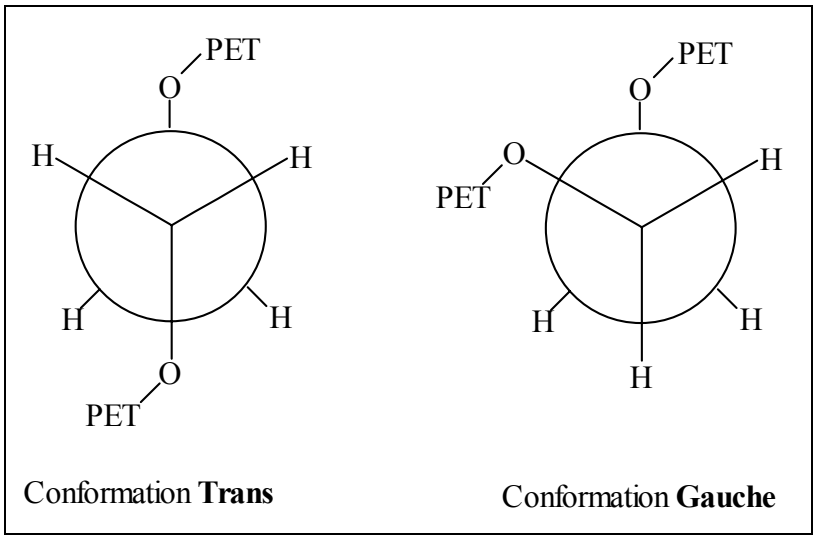


Figure 17 : Conformation Gauche et Trans du PET.

Ruvolo-Filho et al.[119] ont démontré l'existence d'une phase mésomorphe, intermédiaire entre les phases cristalline et amorphe, et obtenue de deux façons. La première consiste à étirer le matériau à une température légèrement supérieure à la température de transition vitreuse. Les chaînes de la phase amorphe s'orientent alors dans le sens de l'étirage tout en restant amorphes pour un taux d'étirage inférieur à 2.5 et en cristallisant partiellement pour un taux plus élevé[1],[102]. La seconde est obtenue indirectement : au cours de la cristallisation à partir de l'état fondu, des segments de chaînes cristallisant simultanément dans plusieurs cristallites, subissent des contraintes internes et s'orientent localement entre les cristallites.

III.3.2. Cinétiques de cristallisation.

L'organisation et la croissance des entités cristallines peut être décrite par plusieurs théories[72],[97] : théorie de germination et théories de croissance des polymères, et théorie de germination moléculaire à l'échelle microscopique. Toutes ces théories sont basées sur la création de germes cristallins devant atteindre un volume critique au delà duquel la croissance des cristaux est possible (germination). Cette croissance a lieu par dépôt et adsorption sur le cristal de segments de chaînes de polymère. Ces deux phénomènes de germination et de croissance sont thermodynamiquement dépendants.

Les théories globales de cinétique de cristallisation d'Avrami (en conditions isothermes) puis d'Ozawa (en conditions anisothermes) ont alors été développées pour décrire l'état macroscopique. Pour les cas limites de germination (germination initiale ou sporadique selon que les germes sont activés, respectivement, au début ou tout au long de la cristallisation), les équations simplifiées suivantes sont obtenues[97],[73],[71] :

Équation 45 : $\alpha(T,t) = 1 - \exp(-k(T)t^n)$ pour Avrami

Équation 46 : $\alpha'(T) = 1 - \exp(-K(T)\lambda^{-n})$ pour Ozawa

où $\alpha(T,t)$ et $\alpha'(T)$ sont les taux de transformation volumique, $k(T)$ et $K(T)$ sont les constantes de vitesse de cristallisation, t le temps, λ la vitesse de refroidissement et n l'exposant d'Avrami décrivant le mécanisme de cristallisation (type de germination et géométrie de croissance) selon le tableau suivant :

Mécanisme de cristallisation	Coefficient d'Avrami n	Restrictions dimensionnelles
Sphères sporadiques	4	3 dimensions
Sphères prédéterminées	3	3 dimensions
Disques sporadiques	3	2 dimensions
Disques prédéterminés	2	2 dimensions
Bâtonnets sporadiques	2	1 dimensions
Bâtonnets prédéterminés	1	1 dimensions

Tableau 7 : Paramètres des théories d'Avrami et d'OZAWA[19].

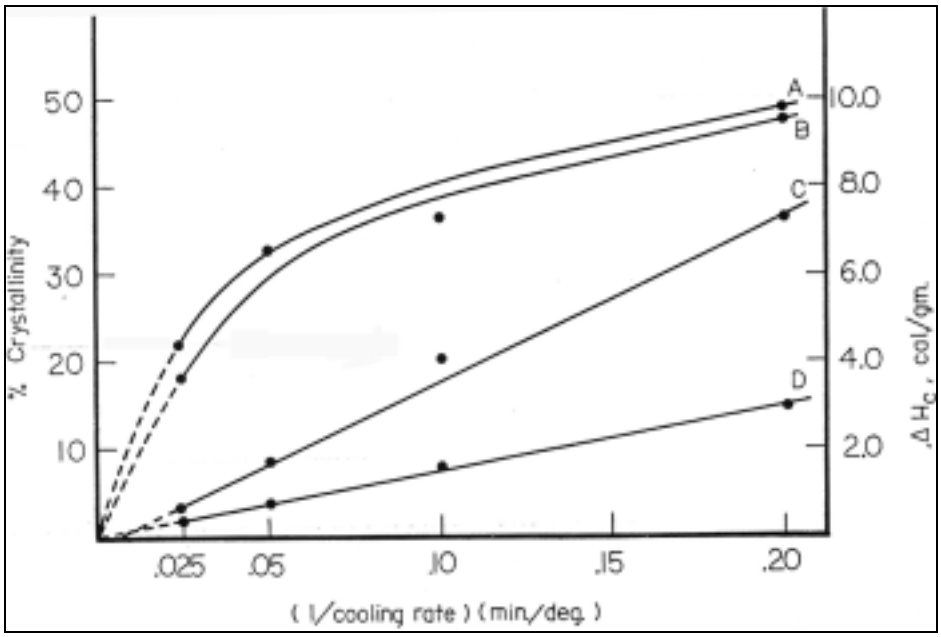


Figure 18 : Taux de cristallinité de divers PET déterminés par DSC en fonction de l'inverse de l'inverse de la vitesse de refroidissement d'après Jabarin[72].

La cinétique de cristallisation en conditions anisothermes extrêmes (vitesse de refroidissement élevée) est suffisamment lente pour que la croissance des cristallites ne puisse avoir lieu. Le PET peut donc être dans un état métastable totalement amorphe lorsqu'il est trempé ou semi-cristallin pour des refroidissements plus lents. Le taux de cristallinité est alors maîtrisable par la vitesse de refroidissement, comme le montre JABARIN[72] (cf. Figure 18).

III.4. Propriétés physiques du PET.

III.4.1. Propriétés thermiques.

L'analyse thermique du PET par DSC (Differential Scanning Calorimetry ou Analyse Thermique Différentielle) permet de montrer la présence de trois transitions principales. La première, réversible vers T_g=75°C, est la transition vitreuse et correspond a une variation de la

mobilité moléculaire des chaînes de la phase amorphe. L'intensité de la transition vitreuse varie donc avec le taux de cristallinité. En dessous de cette température de transition vitreuse (T_g), le polymère est figé par des interactions physiques fortes. Au dessus, la mobilité moléculaire augmente (phénomène endothermique) et il devient caoutchoutique : ses propriétés élastiques augmentent et il devient donc moins rigide. Sun et al.[126] montrent que l'orientation d'un polymère entraîne un déplacement de sa T_g vers les hautes températures. Wunderlich et al.[104] montre que ce phénomène est parfaitement visible pour le PET bi-orienté. La T_g d'un échantillon obtenu par cristallisation à partir du fondu est de 80°C, alors que pour un échantillon bi-étiré, elle peut monter à 100°C environ.

La seconde transition apparaît vers 145°C et correspond à une recristallisation du PET amorphe, spontanément et partiellement. Cette transition exothermique apparaît pour des matrices dont le taux de cristallinité initial est relativement faible, et disparaît progressivement lorsqu'il augmente.

Enfin, la troisième transition est endothermique et se situe vers 260-270°C. Elle correspond à la fusion des cristallites et des superstructures. La rigidité des chaînes, liée à la présence de cycles aromatiques, explique le haut point de fusion du PET par rapport aux polyesters aliphatiques.

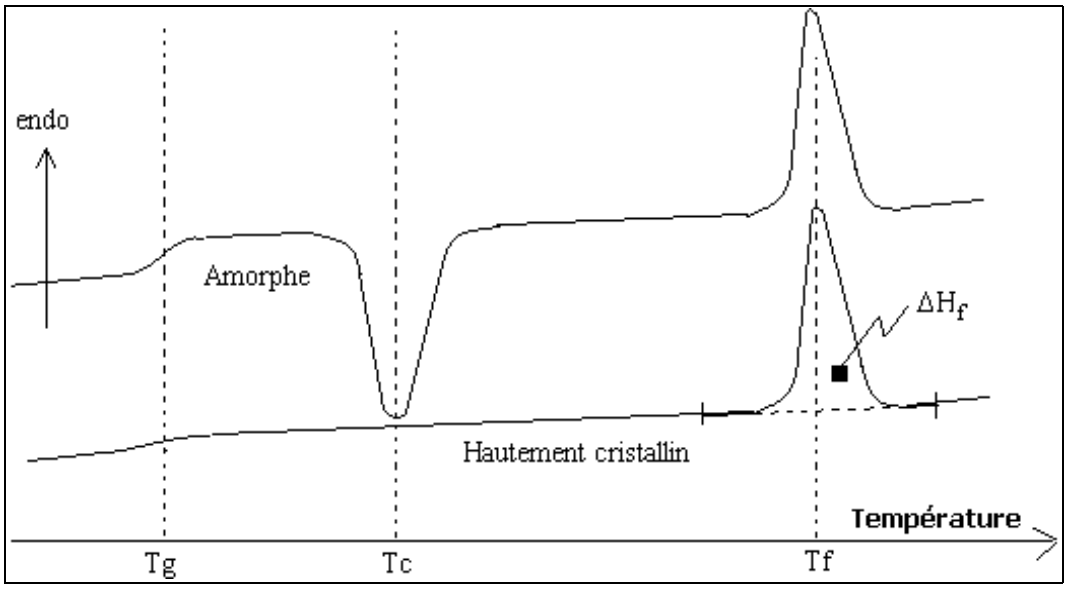


Figure 19 : Analyse thermique du PET (DSC).

Le taux de cristallinité peut être estimé à partir du rapport de la chaleur de fusion de l'échantillon ΔH_f (aire de l'endotherme de fusion) et de ΔH_f°, la chaleur de fusion d'un échantillon 100% cristallin. Cependant, comme le PET recristallise vers 145°C, il est nécessaire de corriger la chaleur de fusion ΔH_f par la chaleur de recristallisation ΔH_r. Nombre d'auteurs[102],[76],[104] ont adopté l'enthalpie de fusion référence donnée par Wunderlich : ΔH_f°=140J/g ou 26.9kJ/mole de motif de répétition. Le taux de cristallinité est alors défini par :

Équation 47 : $$X_c = \frac{\Delta H_f - \Delta H_r}{\Delta H_f^0}$$

Cependant, au cours de la fusion, vers 260°C, une recristallisation a lieu, qui n'est pas toujours perceptible sur le thermogramme. Elle a malgré tout un effet non négligeable sur la valeur de la chaleur de fusion expérimentale et, par conséquent, sur l'estimation du taux de cristallinité. La DSC modulée en température permet, d'après Wunderlich[104], de remédier à ce problème en séparant sur deux thermogrammes les transitions.

III.4.2. Propriétés thermomécaniques.

Le PET, principalement utilisé à température ambiante, se présente dans un état vitreux et apparaît donc comme un matériau rigide. A la température de transition vitreuse (T_g), ses propriétés mécaniques chutent de façon importante (jusqu'à 3 décades pour le module de cisaillement par exemple). Au dessus de la T_g, la mobilité plus importante des chaînes permet, par exemple, l'étirage et l'orientation du polymère par soufflage lorsqu'il est amorphe. Dans ces deux cas (au dessus et au dessous de la T_g), la cristallinité et l'orientation du PET augmentent ses propriétés mécaniques. Lorsque le PET est amorphe, son module mécanique augmente vers 145°C, conséquence de la recristallisation pendant le chauffage.

Au dessus de la température de fusion, la mobilité des chaînes devient suffisamment importante pour que le polymère ait l'apparence d'un liquide visqueux. La mise en œuvre de ce polymère se fait généralement dans cet état (extrusion, injection).

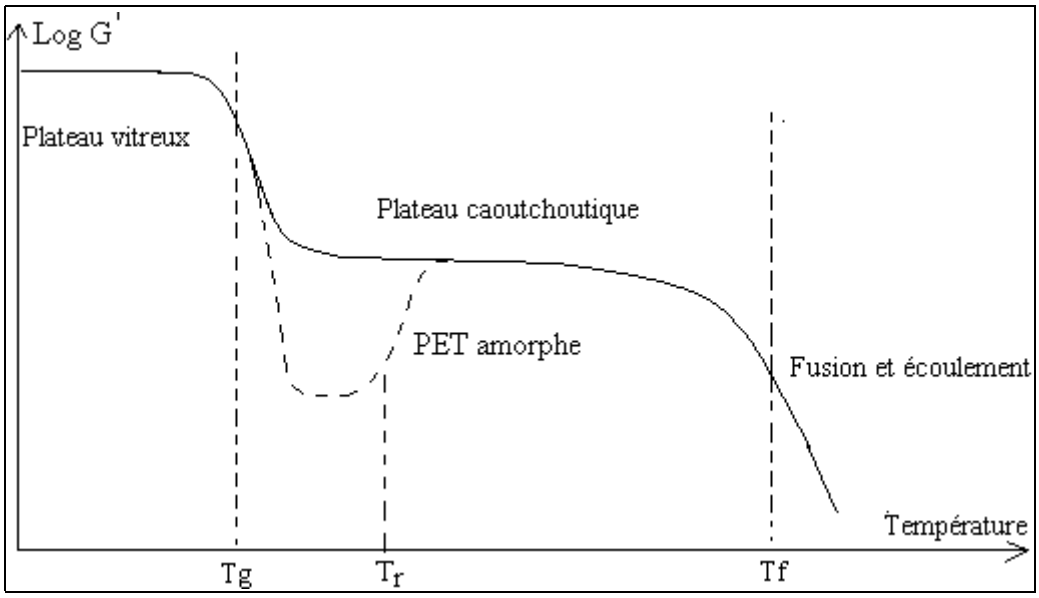


Figure 20 : Représentation schématique des propriétés mécaniques (module de cisaillement) du PET en fonction de la température.

Les principales propriétés mécaniques du PET sont résumées dans le tableau suivant :

Propriétés	Normes d'essais	Valeur
Traction :	NF T 51-034	
-contrainte au seuil d'écoulement...	……	80 MPa
-contrainte à la rupture……	……	42 MPa
-allongement à la limite élastique...	……	4 %
-allongement à la rupture……	……	70 %
-module d'Young……	……	2800 MPa
Flexion :	NF T 51-001	
-contrainte à la rupture……	……	110 MPa
-module d'Young……	……	3000 MPa
Choc Charpy :	NF T 51-035	
-sur éprouvettes lisses…….....	……	ne casse pas
-sur éprouvettes entaillées…….	……	3 kJ/m^2

Tableau 8 : Propriétés mécaniques du PET.

III.4.3. Propriétés rhéologiques.

La mise en œuvre du PET se fait généralement à l'état fondu, vers 270 à 290°C. A ces températures, la dégradation thermique du PET peut affecter de façon très importante et irréversible ses propriétés rhéologiques. Ce phénomène est fortement dépendant des conditions de mise en œuvre dans lesquelles la fusion a lieu[70](cf. Figure 21). Zimmermann et al. [139],[141] ont en effet démontré que la chute de la viscosité était directement liée à la quantité de groupements carboxyliques, eux même liés à la dégradation (cf §III.2). Ainsi, il est important, avant la mise en œuvre du polymère, de le sécher fortement (vers 150°C pendant plusieurs heures). Durant la mise en œuvre, des précautions peuvent être prises pour limiter cette dégradation comme la réduction des temps de séjour à l'état fondu et l'utilisation d'une atmosphère modifiée pour éviter toute oxydation.

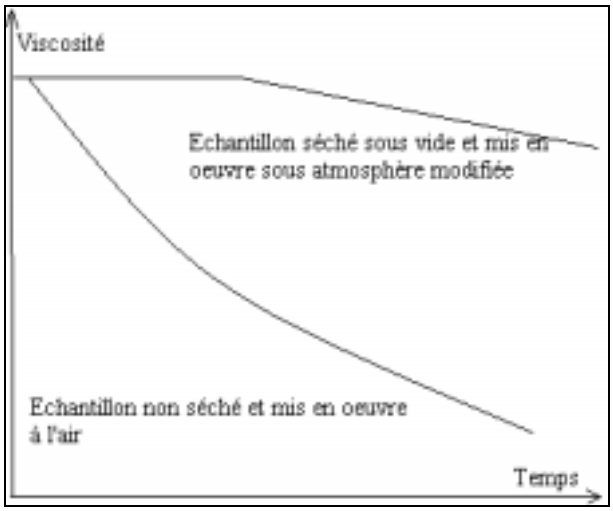


Figure 21 : Evolution de la viscosité du PET à l'état fondu au cours du temps et en fonction des conditions de mise en œuvre[70].

La viscosité du PET dépend également du nombre de cycles d'injection successifs. La Mantia[81] et Silva Spinace[124], par exemple, montrent que la proportion de fin de chaînes carboxyliques augmentent avec le nombre des cycles d'injection et que dans le même temps l'indice de viscosité (en g pour 10 minutes) augmente également, traduisant une baisse de la viscosité. Ce phénomène est d'autant plus important que le PET ré-extrudé n'est pas séché (Figure 21).

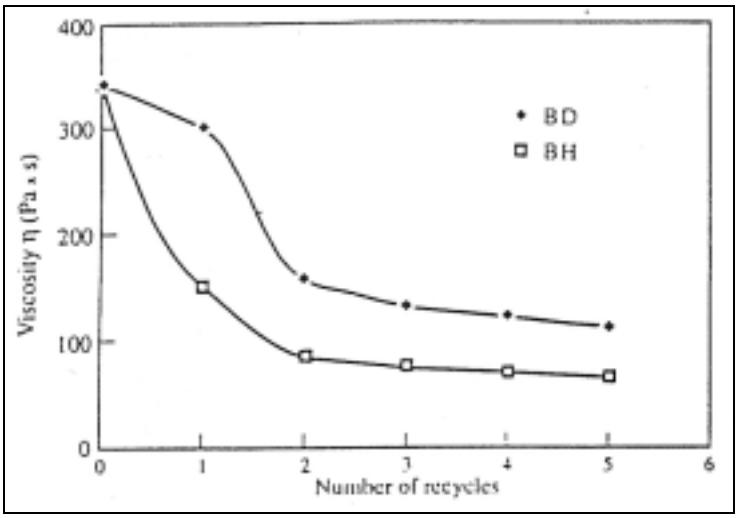


Figure 22 : Viscosité newtonienne du PET provenant de bouteilles en fonction du nombre de recyclages pour des paillettes sèchées (BD) et non séchées (BH).

Cette chute de la viscosité devient très importante (/2,5) dès le deuxième cycle de recyclage. Le recyclage du PET ne peut donc pas se faire à l'infini et nécessite des étapes de polycondensation intermédiaires (post-condensation) avant d'être réintroduit dans le circuit de l'emballage (cf. § III.6.4).

III.5. Mise en œuvre des bouteilles en PET.

Dans l'industrie, deux procédés de fabrication des corps creux en matériau polymère sont en compétition[40] : l'extrusion-soufflage et l'injection-soufflage. Les propriétés mécaniques du PET, notamment sa faible viscosité à l'état fondu, ont favorisé la deuxième technique qui est décomposable en trois étapes[40] :

- l'extrusion-plastification de la résine de base
- l'injection de la matière fondue
- le soufflage de la préforme et son refroidissement simultané.

III.5.1. Extrusion-plastification.

Le polymère est amené à la température de fusion dans une extrudeuse (cf. Figure 23) où la vis de plastification est généralement animée d'un mouvement de rotation (50 à 150 tours/min) permettant le malaxage et le transfert de matière fondue vers la buse d'injection. Un second mouvement de translation, selon son axe de rotation, permet alors de mettre sous

pression le polymère fondu. Ce mouvement permet une augmentation de la vitesse de remplissage des empreintes de préformes. Ensuite, durant le recul de la vis, l'alimentation en matière de l'extrudeuse et la plastification reprennent.

C'est principalement au cours de cette étape d'extrusion-plastification, où la température du polymère est supérieure à 280°C, que la dégradation thermique du PET intervient (cf. §III.4.3). De plus, un cisaillement mécanique important favorise les scissions de chaînes. Il est donc important que les dimensions de l'extrudeuse soient optimisées afin de limiter les temps de séjour du matériau (généralement la longueur de la vis est 15 à 20 fois plus importante que son diamètre).

III.5.2. Injection de préforme.

Le PET peut être injecté en une seule fois, ou pour des raisons de protection des aliments (de l'oxygène, par exemple), d'esthétique ou de sécurité alimentaire, il peut être injecté en plusieurs couches (barrière fonctionnelle) ou co-injecté avec un autre polymère.

III.5.2.1. Injection de préformes mono-couche.

Cette étape se décompose en deux phases distinctes. La première est le remplissage du moule grâce à la pression exercée par la vis de l'extrudeuse sur le polymère fondu lors de son mouvement axial. Souvent, pour augmenter les cadences de production, la matière fondue est injectée simultanément dans plusieurs empreintes de moules, placées en parallèle. Cette opération a lieu sous haute pression afin d'obtenir une vitesse d'injection élevée, une bonne compensation des forces de frottements tout au long du circuit d'injection et un bon remplissage des empreintes.

Au cours de la seconde phase, une pression inférieure est maintenue sur le polymère afin de compenser le retrait important dû au refroidissement de la préforme et de sa cristallisation éventuelle. Le retrait peut atteindre 2 à 3% pour le PET. Cependant, la préforme

en PET est refroidie rapidement pour inhiber la cristallisation et pour permettre une orientation plus homogène lors du soufflage ultérieur.

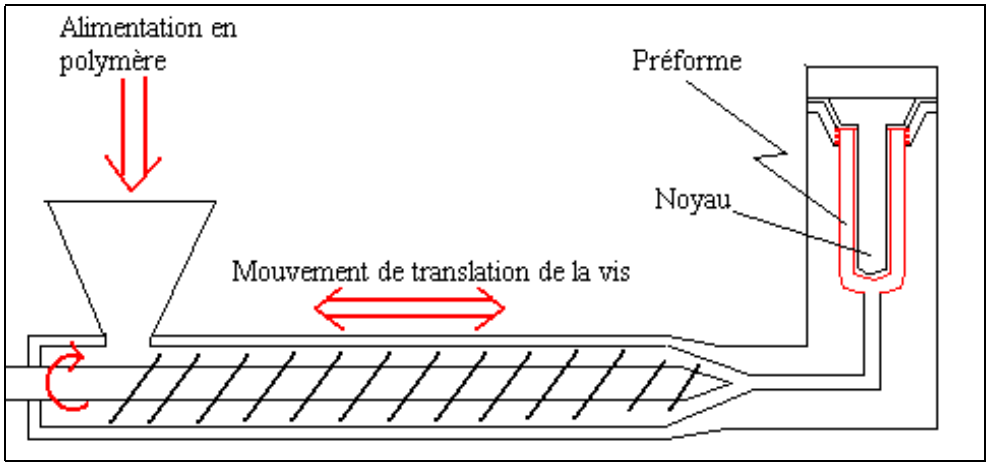


Figure 23 : Représentation schématique des phases d'extrusion-plastification et d'injection du PET.

A la fin de cette étape de remplissage, un brusque retour de la vis d'extrudeuse permet de séparer les carottes d'injection de la préforme qui est alors prête à être soufflée. La préforme se présente alors comme un tube épais dont le col est déjà définitivement achevé (diamètre, pas de vis, ouverture, etc…).

III.5.2.2. Injection de tri-couche.

La co-injection de matières de même nature ou non, permet d'obtenir des matériaux multicouches : PET - PET recyclé - PET, PET – PA – PET – PA – PET[128],… Lors de la réalisation de préformes tricouches avec une couche de PET recyclée, deux extrudeuses sont utilisées en parallèle pour injecter les deux matières en trois étapes[40] (cf Figure 24). Dans un premier temps, du PET vierge est injecté (b) dans le moule de préforme (a) de façon à ce que les zones en contact avec le moule commencent à refroidir instantanément (c). Un gradient de température (et donc de viscosité) apparaît alors dans l'épaisseur du matériau.

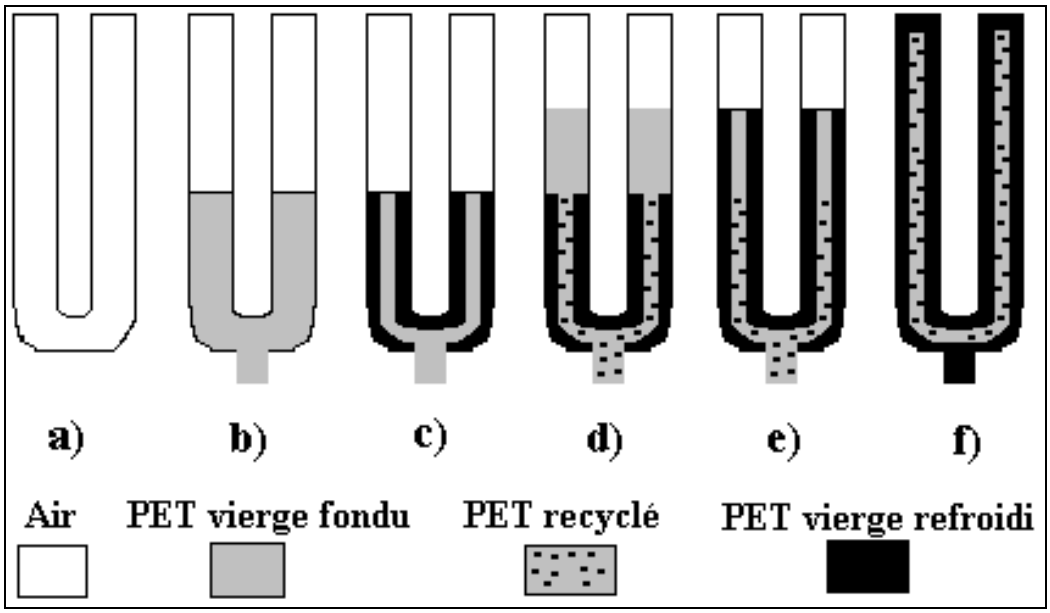


Figure 24 : Principe de l'injection de préformes tricouches avec du PET recyclé.

La zone centrale de la préforme, où la matière est toujours à l'état fondu, est ensuite déplacée vers le fonds du moule (d) par injection de matière recyclée. Les zones de PET vierge en contact avec le moule refroidissent (e). Enfin, de la matière vierge est injectée afin de remplir le fond de la préforme et d'éviter d'avoir un fond en matière recyclée (f).

Les préformes mono ou multicouches sont alors séparées du moule et du noyau. Elles peuvent être soufflées immédiatement, ou transportées et stockées jusqu'au dernier moment avant l'embouteillage de l'aliment.

III.5.3. Soufflage.

Cette étape permet de mettre en forme la bouteille. La préforme est chauffée par rayonnement infra-rouge, puis placée dans le moule de soufflage à une température supérieure à la T_g. Un noyau comportant un orifice à son extrémité permet l'injection d'air sous pression et l'étanchéité de la préforme. Le noyau permet d'étirer mécaniquement le fond de la préforme jusqu'au fond du moule. Ensuite, sous l'action de la pression, la préforme gonfle jusqu'aux parois du moule. Ce dernier est refroidi en permanence afin de ramener le polymère en dessous de la T_g, et de figer rapidement la matière. La vitesse de soufflage doit donc être élevée pour permettre un refroidissement rapide de la bouteille, et éviter une rétraction du matériau par relaxation de l'orientation ou par cristallisation.

Au cours de cette opération de soufflage, le matériau polymère est bi-orienté par étirement axial et radial (cf. Figure 25) . En effet, l'étirage provoque une orientation des segments de chaînes situées entre les points d'enchevêtrements de la matrice. Il y a ainsi création d'ordre dans le système, et donc abaissement de l'entropie et modification de l'énergie interne.

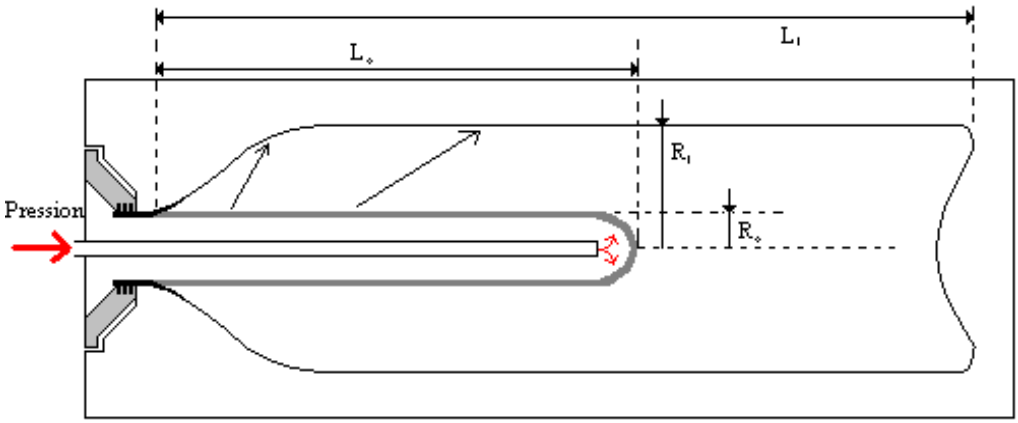


Figure 25 : Obtention d'une bouteille par soufflage d'une préforme.

L'énergie potentielle élastique augmente du fait de la présence de tensions de distorsion (σ_d), associées aux distorsions locales de la configuration moléculaire d'équilibre et de tensions entropiques (σ_e), liées à l'énergie de déformation du réseau caoutchoutique.

De plus, lors de ce genre d'étirage, des cristallites orientées dans la direction d'étirage se forment de façon homogène tant du point de vue de leur distribution dans le matériau que du point de vue morphologie. De ce fait, le matériau final ne présente pas d'hétérogénéité d'indice de réfraction et reste par conséquent transparent tout en étant cristallin.

Le soufflage du PET s'effectue ainsi vers 95 à 100°C, à une vitesse d'étirage de l'ordre de 600 à 800 mm/s. A cette température, la mobilité moléculaire est suffisante pour permettre le soufflage et la bi-orientation, mais pas la relaxation des chaînes du fait du refroidissement rapide sur les parois. La bouteille est alors caractérisée par un rapport d'étirage axial $r_a = L1/L_0$ (de l'ordre de 2 à 2.5), un rapport d'étirage radial $r_r = R1/R_0$ (de l'ordre de 4 à 5), et un rapport d'étirage global $r = r_a \cdot r_r$.

III.6. Le recyclage en milieu alimentaire.

Les procédés de recyclage se sont largement développés au cours de ces dernières années[39]. De nombreux brevets de procédés de recyclage chimiques ont été déposés mais ne sont que peu utilisés à ce jours (moins de 4% en poids des applications du PET recyclé) pour des raisons économiques (fabrication de mousses polyuréthannes pour l'isolation après dépolymérisation du PET par glycolyse, hydrolyse ou méthanolyse, cf.III.6.3). Les procédés de recyclage sont donc très majoritairement mécaniques et consistent à remettre en œuvre de la matière recyclée. Ils concernent principalement des applications dans des domaines non alimentaires : les fibres (76% des applications), les films et feuilles (7%), le cerclage (8%) et enfin, l'injection et le flaconnage (5%). Afin d'augmenter les quantités de matière recyclées, le recyclage en milieu alimentaire a été envisagé. Il est en cours de développement et concerne cette étude.

Les procédés de recyclage pour une utilisation en milieu alimentaire étant relativement nombreux et certains encore au stade du développement, nous nous attacherons ici à énumérer et présenter rapidement les plus connus. On peut cependant classer tous ces procédés en trois catégories. La première catégorie concerne une réutilisation directe de la bouteille après lavage, la seconde un broyage et lavage du PET (paillettes ou poudre) avant réintroduction dans la filière emballage (recyclage mécanique) et enfin la troisième consiste à dépolymériser le PET puis à le polycondenser à nouveau (recyclage chimique).

III.6.1. La réutilisation directe.

La réutilisation directe des bouteilles en PET a été réalisée dans certains pays de la CEE comme l'Allemagne et la Belgique. Afin d'organiser le tri au niveau du consommateur, un système de consigne a été instauré. Les bouteilles récupérées sont ensuite lavées à l'eau chaude (environ 70°C) mais ce n'est qu'un lavage de surface rapide. Un système de contrôle (sondes) permet de reconnaître certaines substances étrangères et les arômes, mais se limite aux substances volatiles. Ce système ne permet donc pas de s'affranchir des risques de pollutions accidentelles (ou délibérées), et a été abandonné en Allemagne. De plus, on peut s'interroger sur la stérilisation de l'emballage étant donné que la température de lavage ne dépasse pas 70°C. A ce jour et à notre connaissance, seule la Belgique continue à autoriser ce procédé pour le conditionnement de l'eau.

III.6.2. Le tri sélectif et lavages du PET.

La collecte des emballages a été partiellement instaurée dans la plupart des pays Européens. Généralement, les emballages sont triés par la population ou dans des usines de retraitement des déchets (tri automatique et manuel) en quatre catégories : papier-cartons, verre, métaux et plastiques. En France, le tri sélectif est mis en place par ECO-EMBALLAGES, qui prévoit[50] que les trois quarts de la population triera ses déchets avant la fin 2001, que 62% des emballages seront recyclés avant fin 2002 et 25% incinérés.

Pour le recyclage, les bouteilles de PET sont regroupées en balles de 100 à 800 Kg, puis transportées vers une usine de recyclage où elles sont broyées en paillettes. Les impuretés constituées de différents polymères, papiers, métaux et souillures (bagues sécurité de bouchons, étiquettes, colle, terre, …) présentes avec les bouteilles sont éliminées par des lavages successifs à l'eau, par aimantation (métaux ferreux) et par différence de flottaison (polyoléfines…). En effet, le PET ayant une densité supérieure à 1,3 (amorphe) à 1,4 (cristallin), il pourra être séparé dans l'eau de polymères tels que les polyoléfines (densités inférieures à 1). La partie se trouvant sous l'eau est constituée en très grande partie de PET dans laquelle on peut trouver du PVC (densité 1,3 environ) en faible quantité. Le PVC est indésirable pour des raisons techniques car il se décompose lors de la mise en œuvre à haute température, en donnant une couleur noire. Ce PVC peut être écarté de la filière de recyclage par des buses pneumatiques après détection par des systèmes électroniques (détection de la couleur, RX…). Si cette quantité est inférieure à 1%, le PET collecté est généralement considéré comme apte au recyclage.

Remarque : la plupart des procédés de lavage utilisent des tensio-actifs et/ou de la soude diluée à haute température (70 à 90°C) pour augmenter l'efficacité des lavages (solubilité des polluants dans les eaux de lavages plus importante) [103], [42], [132].

III.6.3. Procédés de dépolymérisation.

Ce type de recyclage est le procédé le plus sûr du point de vue de la décontamination. En effet, la structure macromoléculaire du PET est détruite par dépolymérisation[19] pour donner des oligomères (mono à octamères). Après séparation et purification des contaminants et des oligomères (par plusieurs procédés utilisants des principe différents comme la

distillation et la cristallisation), le PET est repolymérisé pour donner un matériau strictement équivalent au polymère initial. Les trois principaux procédés développés dans l'industrie sont résumés dans la Figure 26.

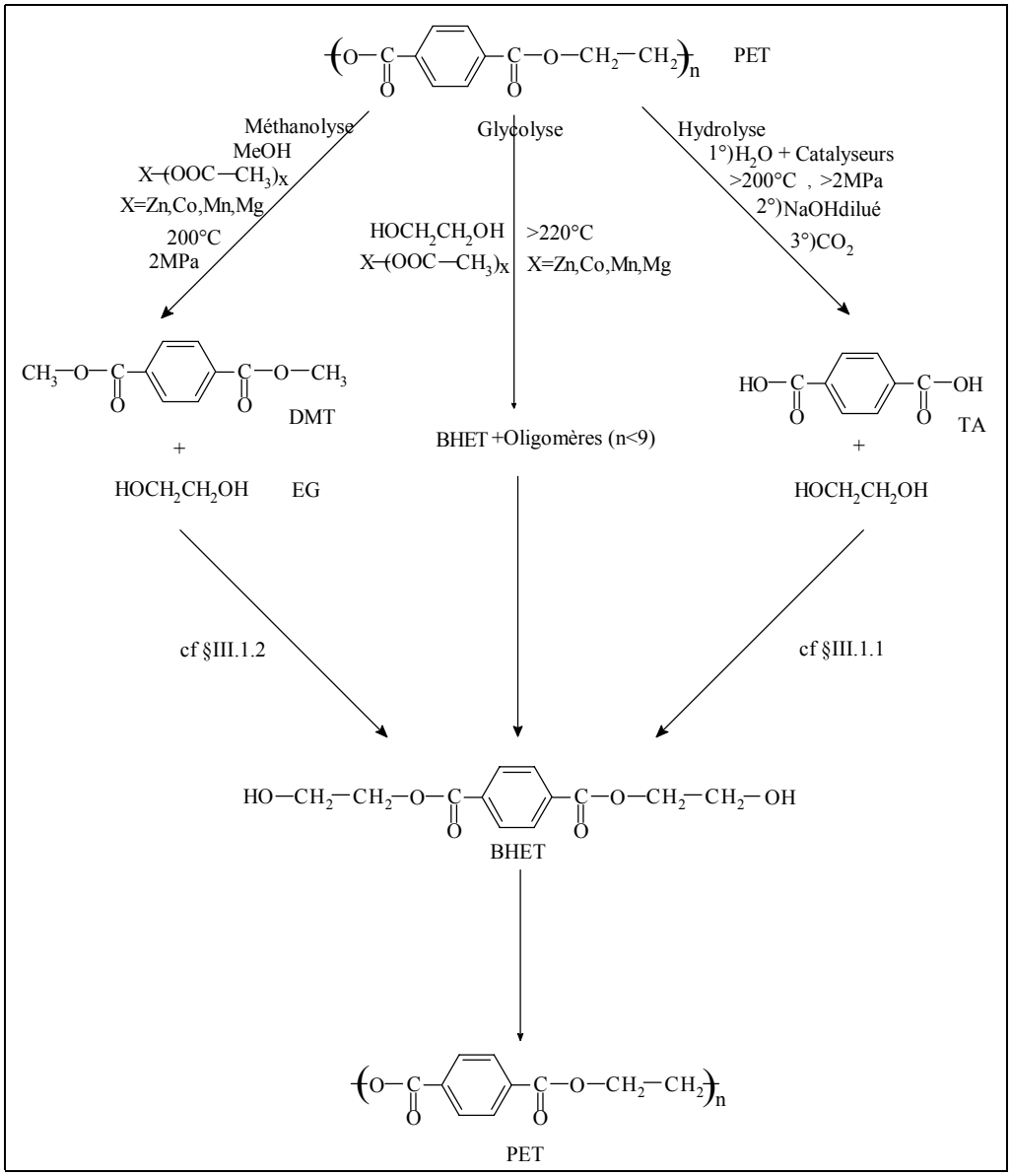


Figure 26 : Différents types de solvolyse du PET[19].

Pour des raisons économiques (matière vierge et autres procédés de recyclage beaucoup moins chers), ce type de recyclage n'est pas utilisé à l'heure actuelle au profit des procédés suivants.

III.6.4. Les procédés par évaporation et post-condensation.

Ce procédé consiste à nettoyer en profondeur le PET recyclé et à l'utiliser en contact direct avec l'aliment[46]. Il est développé, par SCHMALBACH-LUBECA PET CONTAINERS (SLPC) à Beaune en France (procédé Supercycle™) et par la société OHL Bau & Industrie Holding AG à Limburg en Allemagne (procédé Paul Stehning). Pour cela, le PET suit d'abord la filière classique du tri sélectif puis les paillettes de PET sont soumises à un deuxième tri (RX et buses pneumatiques) afin d'éliminer le PVC résiduel. Les paillettes sont ensuite séchées pour être extrudées[132].

Au cours du séchage et de l'extrusion, la quantité de substances volatiles est réduite et les impuretés solides sont séparées du PET fondu par filtration en sortie d'extrudeuse[132],[45]. Les joncs de PET obtenus sont découpés et les granulés obtenus sont chauffés pour les cristalliser (cristallisation de surface pour éviter une prise en masse). A ce stade, le PET peut être réintroduit dans la filière emballage, hors contact alimentaire (procédé Nucycle[46]). Le PET peut aussi subir une post-condensation permettant à la fois de continuer l'élimination des polluants potentiels et d'augmenter la viscosité du PET jusqu'à celle du PET vierge (procédés Supercycle[46] et OHL[45]). Cette matière est injectée comme du PET vierge pour contact direct avec l'aliment.

III.6.5. Le procédé par attaque superficielle à la soude.

Ce procédé de recyclage est utilisé en Europe (Suisse) par la société RecyPET AG sous licence de la firme américaine URRC (United Recovery Corporation)[51]. Ce procédé suit les différentes étapes du tri sélectif (broyage, élimination des impuretés grossières, des restes d'étiquettes, de la colle, des capsules…). Ensuite, le PET est séché (pour éviter sa dissolution à haute température lorsqu'il est humide) et humecté avec une lessive de soude dans un mélangeur rotatif en colimaçon chauffant. Ce mélange avec la soude caustique permet l'hydrolyse des fonctions esters de la partie superficielle du PET, en générant du téréphthalate de sodium et de l'éthylène glycol, et en libérant des fonctions acide et alcool sur le polymère. Après un traitement de quelques heures, une matière ferme, mélange de sel et de broyat de PET, est obtenue. Après un criblage mécanique pour séparer les sels et le broyat de PET, le mélange est lavé à l'eau pour éliminer les restes de sels. Le PET subit alors une nouvelle étape de triage par colorimétrie (séparation du PET coloré et du PVC) couplée à des buses pneumatiques.

Ce procédé de recyclage consiste donc en fait en un décapage des premières couches de l'épaisseur du PET. Si le PET a été mis en contact avec un polluant potentiel pendant un temps relativement court et un coefficient de diffusion faible (début de la sorption), la pollution n'est qu'une pollution de surface et le procédé URRC permet effectivement de supprimer une grande partie de la pollution. Cependant, si la pollution est plus proche de l'équilibre de sorption, alors ce lavage ne permet pas, à priori, d'éliminer le polluant en profondeur. Or ce type de recyclage est prévu pour produire de nouvelles bouteilles avec un contact direct de la matière recyclée et de l'aliment.

III.6.6. Les barrières fonctionnelles.

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe «II.2.4.1 Réglementation sur les emballages recyclés. », l'utilisation d'une barrière fonctionnelle dans la fabrication des bouteilles de PET permet de décaler dans le temps la migration et de l'atténuer (cf Figure 11). En effet, lors de la mise en contact du liquide alimentaire et de l'emballage, la concentration en polluants à leur interface est beaucoup plus faible (voire nulle) que dans la partie recyclée. Le gradient de concentration de polluants entre la couche vierge et recyclée entraîne alors leur diffusion au travers de la couche vierge (cf Figure 27). Après un temps de latence, les polluants arrivent à la surface A et la migration débute.

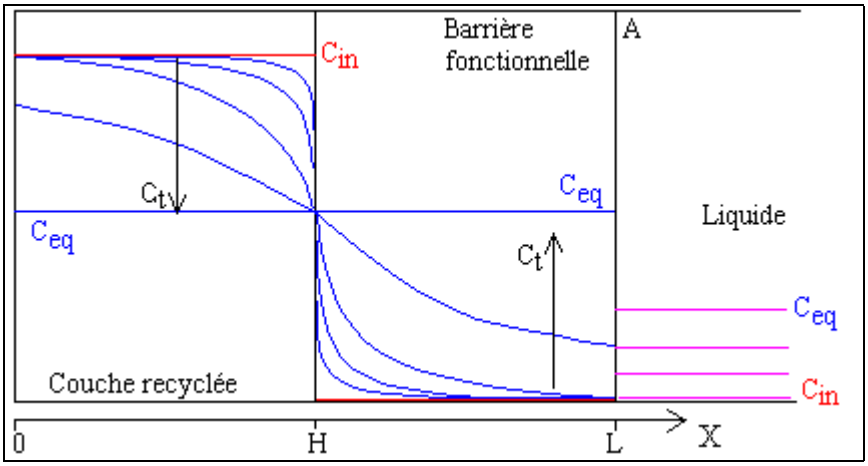


Figure 27 : Profils de concentrations dans un matériau multicouches avec barrière fonctionnelle idéale en fonction de l'épaisseur et du temps.

Cette vision idéale de la barrière fonctionnelle peut cependant être érronée. En effet, lors de la mise en œuvre de la préforme en PET, des températures élevées sont atteintes à l'état fondu (280°C). La viscosité y est faible et peut favoriser la diffusion très rapide des

polluants au travers de la barrière fonctionnelle. La diffusion continue ensuite pendant le refroidissement, pendant la période de stockage à température ambiante, puis pendant le soufflage. Elle se poursuit également jusqu'au remplissage de la bouteille par l'aliment. L'épaisseur réelle de la barrière fonctionnelle au moment du remplissage de la bouteille dépendra donc de l'histoire thermique du PET depuis la mise en contact des couches recyclées et vierges, jusqu'au remplissage de la bouteille.

Cette étude bibliographique nous a permis d'identifier les interactions entre un emballage et son contenu, susceptibles d'influencer la migration. De nombreuses substances volontairement incorporées dans les emballages (additifs, colorants, mais aussi constituants d'encres et de colles…) sont des migrants potentiels pouvant affecter la santé du consommateur. La réglementation européenne est très stricte sur l'utilisation de ces emballages en établissant une liste positive des monomères et d'additifs utilisables en contact alimentaire. A partir de données toxicologiques, elle impose des limites de migration ou de concentrations maximales admissibles dans les matériaux. Elle propose également de nombreux tests et méthodes conventionnels pour évaluer la migration de ces substances au contact direct avec l'aliment. Lorsque ces tests montrent que la migration est inférieure aux limites de migration fixées, le matériau est déclaré apte au contact alimentaire. Depuis peu, la réglementation reconnaît l'emploi de modèles mathématiques.

Cependant cette réglementation n'est pas du tout adaptée à l'utilisation d'emballages recyclés. En effet, tant les quantités que l'identité des substances pouvant contaminer un emballage recyclé sont totalement imprévisibles. Des substances non autorisées au contact alimentaire sont susceptibles d'être présentes dans ces emballages recyclés (essence, pesticides, produits ménagers, etc.). L'utilisation d'une barrière fonctionnelle peut permettre de palier à ce risque potentiel, mais les tests de migration officiels ne permettent pas toujours de vérifier que l'emballage est viable (test de 10 jours à 40 °C, par exemple, trop court pour mettre en évidence une migration depuis une bouteille tricouches pour l'eau ou un soda).

D'autres procédés peuvent permettre de réduire les quantités de polluants potentiels en vue de recycler 100 % de matière en contact direct avec l'aliment. Ces procédés permettent, en général, de réduire de façon importante les concentrations de polluants de faible masse moléculaire, qui sont également les polluants qui présentent les diffusivités les plus élevées et, par conséquent, les cinétiques de migration les plus rapides. Mais selon l'efficacité de ces procédés, il peut subsister des traces de polluants. Leur concentration dans l'emballage recyclé avant contact avec l'aliment (dépend de l'efficacité du procédé de recyclage) et leur diffusivité (inconnues puisque les polluants ne sont pas systématiques et connus) sont alors deux paramètres très importants qui vont régir la cinétique de migration.

La concentration initiale dans le polymère recyclé et la diffusivité devront donc être pris en compte dans les nouvelles méthodes d'évaluation de la migration qui sont

actuellement en discussion au niveau réglementaire pour tenter de prédire la migration depuis ces emballages recyclés. Tous ces modèles sont basés sur les équations de la diffusion proposées par Fick. Certains consistent à résoudre mathématiquement ces équations, et d'autres à résoudre les équations de Fick par analyse numérique (développement de Taylor), en segmentant l'espace et le temps en éléments finis. Tous ces modèles nécessitent de connaître ou d'évaluer le coefficient de diffusion défini dans les équations de Fick. Deux approches principales ont été développées donner des valeurs de diffusivités. La première est très théoriques, et les paramètres longs et peu évidents à déterminer (théories des volumes libres). La seconde est basée sur une relation totalement empirique permettant de calculer les diffusivités de polluants potentiels en fonction de leur masse moléculaire.

L'utilisation du PET dans le domaine alimentaire présente de nombreux avantages. Son utilisation ne requiert pas d'additifs particuliers, le rendant très sûr au niveau sécurité alimentaire. De plus, lorsqu'il est bi-orienté, il présente, à température ambiante où il est vritreux, à la fois de bonnes propriétés mécaniques (bouteilles incassables) et de bonnes propriétés barrières aux gaz (O_2 et CO_2), dont les diffusivités sont très faibles. En contrepartie, leur détermination demande des temps d'expérience longs. Les rares valeurs expérimentales de diffusivités de substances organiques disponibles dans la littérature ne concernent que substances de faible masse moléculaire. Souvent les conditions dans lesquelles ont été déterminées ces diffusivités ne sont pas applicables à la situation dans laquelle nous avons travaillé : diffusivités déterminées dans des PET dont le taux de critallinité est très élevé (films commerciaux), ou dans des matériaux altérés par les conditions de l'expérience (concentrations des substances étudiées très élevées, d'où une auto-plastification : cas rencontré pour des solvants purs, par exemple), accélérées par des températures élevées (le PET est à l'état caoutchoutique), etc… Il est donc très difficile d'alimenter quelque modèle que se soit avec de telles valeurs de diffusivités.

De nombreux paramètres jouent sur les interactions contenant/contenu et sont aisément intégrables aux modèles par analyse numérique. En effet, il est relativement facile d'y faire évoluer de façon indépendante ces paramètres, contrairement aux résolutions mathématiques des équations de la migration qui deviennent trop vite complexes. Nous avons donc choisi de travailler avec un modèle basé sur l'analyse numérique. Cette approche nous permettra également de simuler les phénomènes de diffusion en tenant compte de la plastification progressive du PET par les liquides simulateurs et de la diffusion de la

chaleur pendant la mise en œuvre des préformes tricouches, simulations que nous n'aurions pu réaliser par toutes les autres méthodes présentées dans cette étude bibliographique.

Parmi les nombreux facteurs régissant les interactions contenant/contenu, nous pourront en éliminer certains en considérant, comme nous le verrons dans la partie expérimentale, des cas limites : solubilité dans le polymère et dans le liquide simulateur infinies, coefficient de partage en faveur du liquide alimentaire (le rapport des volumes liquide/polymère étant très élevé), transfert à l'interface nul (pas d'évaporation en surface) ou infini (pas de limitation cinétique en surface, les diffusivités dans le PET étant très faibles, elles jouent le rôle de facteur limitant), l'intégralité des migrants potentiels est accessible,…

Il nous restera donc à déterminer le facteur clé de notre modèle numérique : le coefficient de diffusion. Pour cela, nous disposons d'un large éventail d'expériences que nous sélectionnerons au mieux pour déterminer les diffusivités dans le PET à hautes températures, ainsi que dans le PET non gonflé et gonflé par les différents liquides simulateurs. Nous adapterons ensuite le modèle aux différentes situations que nous pourrons rencontrer : barrières fonctionnelles en PET ou obtenues par dépôt plasma, et contact direct.

Partie expérimentale.

I. Matériels et méthodes.

I.1. Matériel.

I.1.1. Le PET.

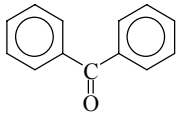
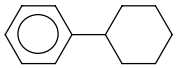
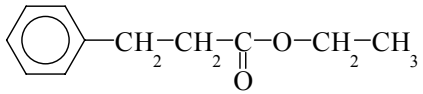
Différentes formes de PET ont été utilisées selon leur application. Les échantillons de PET sont exempts de tout additif (vérifié par extraction et GC-FID).

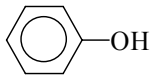
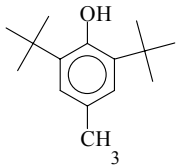
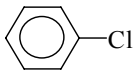
Type de PET	Origine/Fournisseur	Application industrielle	Utilisation(s) dans la thèse
Granulés	SCHMALBACH-LUBECA PET CONTAINERS	Mise en œuvre des préformes	- Tests d'imprégnation - Mise en œuvre à l'état fondu
Paillettes	REKO via SCHMALBACH-LUBECA PET CONTAINERS	PET lavé pour recyclage	- Tests d'imprégnation - Imprégnation pour mise en œuvre de bouteilles modèles
Bouteilles 1,5 l	Commerces alimentaires	Contenant pour boisson	- Matériau de référence (cristallinité, taux d'orientation, dimensions, …
Rouleau 200µm x 42cm x 500m, avec une feuille de PE intercalée entre les couches de PET	RPC COBELPLAST MONTONATE (référence MO.51/N)	Thermoformage de films alimentaires	- Mise en œuvre de films de 10µm d'épaisseur pour la détermination des coefficients de diffusion
Préformes tricouches avec substances modèles	INRA + SCHMALBACH-LUBECA PET CONTAINERS	Aucune	- Etude de la diffusion à l'état fondu
Bouteilles 1,5 l tricouches avec substances modèles	INRA + SCHMALBACH-LUBECA PET CONTAINERS	Aucune	- Etude de la diffusion et de la migration à 40°C
Bouteilles 1,5 l monocouches avec substances modèles	INRA + SCHMALBACH-LUBECA PET CONTAINERS	Aucune	- Etude de la diffusion et de la migration à 40°C

Tableau 9 : Liste des différents PET utilisés dans la thèse.

I.1.2. Les produits chimiques.

I.1.2.1. Les substances modèles.

Série A	Formule développée	N° CAS Pureté, Fournisseur	Propriétés	Solubilité dans l'eau (Temp°C)
1,1,1-Trichloroéthane	Cl_3C-CH_3	71-55-6 99% Aldrich	V, MP, M=133 g/mol, Eb=75°C	< 1000 ppm[98] (20°C)
DMSO (Diméthyl sulfoxyde)	$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{S}-CH_3$	67-68-5 99% Acros	NV, P, M=78g/mol, Eb=189°C	Soluble[20],[137]
Palmitate de méthyle	$CH_3-(CH_2)_{14}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-CH_3$	112-39-0 >96% ICN Biomedicals	NV, NP, M=270g/mol,	Insoluble[137]
Benzophénone		119-61-9 99% Acros	NV, MP, M=182g/mol, Eb=305°C	< 1000 ppm[20] (20°C)
Phénylcyclohexane		827-52-1 98% Acros	NV, NP, M=160g/mol, Eb=240°C	Insoluble [137]
Hydrocinnamate d'éthyle		2021-28-5 99% Aldrich	MV, NP, M=178g/mol, Eb=247°C	Insoluble[137]

Série B	Formule développée	N° CAS	Propriétés	Solubilité dans l'eau (Temp°C)
Phénol		108-95-2 99% Acros	NV, P, M=94g/mol, Eb=182°C	93 g/l[98] (25°C)
BHT (2,6-Di-tert-butyl p-crésol)		128-37-0 99% Acros	NV, MP, M=220g/mol, Eb=265°C	< 0.01 g/l[55] (20°C)
Chlorobenzène		108-90-7 99% Acros	V, P, M=113 g/mol, Eb=131°C	500 ppm[98] (20°C)

« Uvitex OB » (2,5-Bis(5-tert-butyl-1,3-benzoxazolyl) thiophene)		7128-64-5 CIBA	Colorant Fluorescent, M=431g/mol	---
1- Chlorooctane	$CH_3—(CH_2)_6—CH_2Cl$	11-85-3	MV, NP, M=149g/mol, Eb=183°C	---

Série C	Formule développée	N° CAS	Propriétés	Solubilité dans l'eau (Temp°C)
2,4-Pentanedione	$CH_3—C(=O)—CH_2—C(=O)—CH_3$	123-54-6 99% Aldrich	MV, P, M=100 g/mol, Eb=133°C	>10g/l[20]
Azobenzène		103-33-3 99% Acros	Colorant, M=182 g/mol	---
Nonane	$CH_3—(CH_2)_7—CH_3$	111-84-2 99% Acros	NV, NP, M=128 g/mol, Eb= 151°C	Insoluble[137]
Phtalate de DiButyle		84-74-2 99% Aldrich	NV, MP, M=278 g/mol, Eb=340°C	< 400 mg/l[98] (25°C)
Benzoate de phényle		93-99-2 99% Acros	NV, MP, M=198 g/mol, Eb=299°C	---
Toluène		108-88-3 99% Acros	V, NP, M=92 g/mol, Eb=110°C	515 ppm[98] (20°C)

Tableau 10 : Liste des substances modèles utilisées pour modéliser les phénomènes de diffusion dans le PET. Les propriétés sont V:Volatil, MV:Moyennement Volatil, NV:Non Volatil, P:Polaire, MP:Moyennement Polaire, NP:Non Polaire.

Nous avions également incorporé des substances modèles hautement solubles dans l'eau, qui se sont avérées inutilisables, car trop réactives dans les conditions de la mise en œuvre des préformes et bouteilles modèles (cf. §II.3.4). Elles ont donc été écartées et n'ont pas été introduites dans notre procédé d'imprégnation. Ces substances modèles sont répertoriées dans le Tableau 11.

Substance modèle	Série où elles ont été testées avant d'être écartées.
Triéthylamine	A
1-Dodécylamine	A
1,3-Butanediol	B

Tableau 11 : Substances modèles initialement incorporées dans les listes de substances modèles puis écartées pour leur réactivité/volatilité trop importantes.

I.1.2.2. Les solvants.

Les différents solvants utilisés pour les extractions, lavages de surface des paillettes de PET et les migrations sont répertoriés dans le tableau suivant :

Solvant, Qualité	Fournisseur	Applications
Dichlorométhane, Pur pour synthèse (PS)	SDS	Imprégnation des paillettes de PET
Dichlorométhane, HPLC	SDS	Extraction/dosage des paillettes de PET
Ethanol Absolu, Pur pour synthèse (PS)	SDS	Rinçage de surface des paillettes de PET imprégnées
Ethanol Absolu, Purex pour analyse (PA)	SDS	Migration à 40°C
Eau Ultrapure	Appareil Millipore Milli-Q RG	Migration à 40°C

Tableau 12 : Liste des solvants utilisés pour l'imprégnation, les lavages de surface des paillettes de PET, et pour l'étude de la migration à 40°C de bouteilles modèles.

Vu le nombre d'expériences requises, nous avons limité l'étude à deux simulateurs d'aliments.

I.1.2.3. Les liquides simulateurs d'aliments.

Le simulateur d'aliments aqueux acides est utilisé dans ce travail pour simuler les aliments de type soda. Il est constitué d'acide acétique (PROLABO, Normapur Pour Analyse ; 30 g/litre d'eau ultrapure). Etant donné le nombre important de bouteilles remplies avec ce simulateur (100 bouteilles de 1,5 l), il a été préparé dans 3 fûts métalliques (MANUTAN, avec vernis de qualité alimentaire) de 60 litres juste avant remplissage des bouteilles pour éviter toute migration depuis le vernis.

L'éthanol absolu est utilisé comme liquide simulateur modèle. Il est utilisé pur car la solubilité des substances organiques y est relativement importante contrairement aux liquides simulateurs aqueux. Il a également été choisi pur pour permettre une bonne détection et quantification de toutes les substances modèles : la présence d'eau (simulateur officiel = éthanol à 95 %) dont le point d'ébullition est proche de celui des substances volatiles que nous avons utilisées aurait pu affecter les résultats, voire rendre impossible leur obtention. De plus, il pourra servir de liquide simulateur d'aliments alcoolisés en surpassant tous les degrés alcooliques possibles.

I.1.3. Appareillages.

Les appareillages utilisés dans cette thèse sont répertoriés dans le tableau suivant :

Appareil	Fournisseur	Application
DMA 2980	TA Instruments	Analyse thermique mécanique
MDSC 2920	TA Instruments	Analyse calorimétrique
ATG 2950	TA Instruments	Analyse thermique massique
GC8000 series 2 / FID	Fisons	Quantification des substances modèles
Spectrophotomètre UV-Visible 2401 PC	Shimadzu	Cinétique d'extraction du trimère cyclique du PET
Microscope DMRB avec caméra SONY 3CCD DXC 950P et objectifs FLuotar	LEICA	Visualisation des colorants dans l'épaisseur des bouteilles modèles
Thermoformeuse SB53c	ILLIG	Préparation de films de 10µm
Microtome RM2165	LEICA	Découpe des préformes
Microbalance M2P	SARTORIUS	Pesée des découpes microtomiques des préformes

Tableau 13 : Appareils utilisés durant la thèse.

I.2. Méthodes.

I.2.1. Analyse thermique du PET.

Les propriétés thermiques du PET sont déterminées par analyse calorimétrique différentielle (DSC) et par analyse thermique mécanique (ATM). Elles nous ont permis de comparer les différents matériaux avec lesquels nous avons travaillé (cristallinité, transition vitreuse, orientation…).

I.2.1.1. Analyse calorimétrique différentielle.

Les échantillons de PET (films de 10µm, parois de bouteilles du commerce, parois de bouteilles modèles) sont pesés précisément (5 à 10 ± 0,1 mg) et placés dans une capsule d'aluminium hermétique. Ces échantillons sont analysés par calorimétrie différentielle modulée en température (MDSC 2920 de TA Instruments). Le débit de gaz inerte de balayage (N_2) est fixé à 50 ml/min. La vitesse de chauffe moyenne est de 5°C/min de 50 à 280°C, la période d'oscillation de la température est fixée à 60 s et son amplitude à 0,796°C (chauffage exclusif). Le principe de fonctionnement de cette technique est décrit en annexe I.

I.2.1.2. Analyse thermique mécanique (ATM).

Les mêmes types d'échantillons de PET que précédemment sont découpés de façon à ce que leur longueur et leur largeur soient supérieures à 15 et 4 mm respectivement. Ils sont maintenus entre un mors fixe et un mors mobile couplé à un capteur de déplacement sur un DMA 2980 de TA Instruments. L'échantillon est chauffé de 50 à 225°C à une vitesse de 1°C/min. Ce chauffage lent permet d'éviter les gradients de température dans l'épaisseur de l'échantillon et les différences entre les échantillons d'épaisseurs différentes. Une force minimale de 0,010 N est appliquée tout au long de l'analyse afin de maintenir l'échantillon sous tension. La longueur de l'échantillon (retrait) est alors mesurée en fonction de la température.

I.2.2. Dosage des substances modèles.

Les substances modèles sont quantifiées dans le PET (tests d'imprégnation, séchages, dans les bouteilles modèles avant et après les tests de migration,…) puis dans les liquides simulateurs lors des tests de migration.

I.2.2.1. Extraction du trimère cyclique des paillettes de PET.

La masse moléculaire la plus élevée de toutes les substances modèles est celle de l'Uvitex OB (431 g/mol). L'extraction au dichlorométhane (solvant à très fort pouvoir d'extraction) du trimère cyclique du PET (oligomère majoritaire du PET, M=572 g/mol) permet de surestimer toutes les cinétiques de sorption ou d'extraction au dichlorométhane que nous avons été amené à réaliser pour les substances modèles. Pour cela, des paillettes rectangulaires dont les longueurs des côtés sont supérieures ou égales à 1 cm (limitation des effets de bord), sont découpées dans la paroi d'une bouteille du commerce. Chaque paillette est pesée précisément avant d'être introduite individuellement dans des flacons contenant exactement 50 ml de dichlorométhane. Les flacons sont bouchés, puis placés dans une étuve à 40°C. La cinétique d'extraction du trimère cyclique est ensuite suivie par spectroscopie d'absorption U.V. (241 nm, λ_{max} du trimère cyclique).

I.2.2.2. Dosage des substances modèles dans le PET.

Les quantifications des substances modèles dans le PET ont toutes été réalisées en analysant, en chromatographie en phase gazeuse avec détecteur par ionisation de flamme (GC-FID), les extraits au dichlorométhane.

a) Dosage dans les paillettes et les bouteilles.

i) Extraction des paillettes au dichlorométhane.

Le PET contenant des substances modèles est extrait par 10 ml de dichlorométhane contenant 50 mg/l de tétradécane comme étalon interne. Cette méthode est utilisée pour extraire le PET après imprégnation des substances modèles, séchage à 150°C, passage à l'état fondu pendant 5 minutes, et après mise en œuvre pour les bouteilles mono et tricouches. Selon les concentrations en substances modèles, les quantités de matériaux extrait varient de

0.1 g (concentrations de l'ordre de 10000 ppm) à 0,5 g (concentrations inférieures à 2000 ppm) afin d'assurer un niveau de concentration suffisamment élevé pour le dosage.

Nous avons testé cette méthode, qui a été utilisée par Nielsen et Al.[103], et avons constaté que le taux d'extraction pour 0,1 g de paillettes contenant 10000 ppm de substances modèles était supérieur à 98%. Les résultats obtenus peuvent donc être considérés comme dérivant d'une extraction totale.

ii) ***Dosage des paillettes par GC-FID on-column.***

Les extraits (3µl) sont ensuite injectés directement en mode on-column étant donné que les traces d'oligomères ont été éliminées lors de l'imprégnation au dichlorométhane. Le détecteur est un FID alimenté par 250 ml/min d'air et 25 ml/min d'hydrogène. Les paramètres de dosage sont répertoriés dans le tableau suivant :

Substances	Colonnes	Gaz vecteur	Programmes de température
1,1,1-Trichloroéthane Phénylcyclohexane	DB5-MS (J&W Scientifics) 15m x 0,32mm x 1µm	He, 2ml/min	FID : 300°C, Injection à 40°C, isotherme 4 min, rampe 15°C/min, isotherme 6 min à 132°C, rampe 15°C/min, isotherme 3 min à 270°C
DMSO Palmitate de Méthyle Benzophénone Hydrocinnamate d'éthyle	DB-WAX (J&W Scientifics) 30m x 0,25mm x 0,25µm	He, 1,8ml/min	FID : 240°C, Injection à 40°C, isotherme 5 min, rampe 15°C/min, isotherme 3 min à 230°C
BHT Uvitex OB	DB5-MS (J&W Scientifics) 15m x 0,32mm x 1µm	He, 2ml/min	FID : 330°C, Injection à 40 °C, isotherme 5 min, rampe 15°C/min, isotherme 11 min à 320°C
Phénol Chlorobenzène 1-Chlorooctane	DB-WAX (J&W Scientifics) 30m x 0,25mm x 0,25µm	He, 1,8ml/min	FID : 240°C, Injection à 40°C, isotherme 5 min, rampe 15°C/min, isotherme 3 min à 210°C
Azobenzène Nonane	DB5-MS (J&W Scientifics) 15m x 0,32mm x 1µm	He, 2ml/min	FID : 300°C, Injection à 40°C, isotherme 8 min, rampe 15°C/min jusqu'à 170°C, rampe 2°C/min jusqu'à 180°C, rampe 15°C/min, isotherme 3 min à 240°C
2,4-Pentanedione Phtalate de Dibutyle Benzoate de phényle Toluène	DB-WAX (J&W Scientifics) 30m x 0,25mm x 0,25µm	He, 1,8ml/min	FID : 240°C, Injection à 40°C, isotherme 4 min, rampe 15°C/min, isotherme 4 min à 230°C

Tableau 14 : Conditions de dosage des substances modèles par chromatographie en phase gazeuse.

b) Dosage des substances modèles dans les films de 10 µm.

Les films de 10 µm d'épaisseur utilisés pour déterminer les coefficients de diffusion des substances modèles dans le PET gonflé ou non par l'éthanol sont pliés et insérés dans des inserts de piluliers de 100 µl. Ils sont ensuite extraits par 70 µl de dichlorométhane contenant 15 mg/l de tétradécane comme étalon interne.

Les extraits sont dosés par GC-FID sur une colonne DB5-MS (J&W Scientifics, 15m x 0,32mm x 1µm) par injection (4µl) avec la technique « Split/Splitless » pour éviter un vieillissement prématuré des colonnes chromatographiques. En effet, lors de l'extraction des bouteilles modèles et des paillettes imprégnées, nous avions remarqué une baisse progressive des performances des colonnes due à la présence d'oligomères dans les extraits. Le détecteur FID est alimenté par 250 ml/min d'air et 25 ml/min d'hydrogène. Les paramètres de dosage sont répertoriés dans le tableau suivant :

Série de substances modèles	Conditions injecteur	Conditions températures
Série A	Rapport de fuite 20/2 temps avant ouverture : 15s température : 230°C volume d'injection : 4µl	FID : 300°C. Temp. Initiale 40°C, isotherme 4 min, rampe 15°C/min jusqu'à 132°C, isotherme 6 min, rampe 15°C/min, isotherme 2 min à 260°C
Série B	Rapport de fuite 20/2 temps avant ouverture : 15s température : 250°C volume d'injection : 4µl	FID : 330°C. Temp. Initiale 40°C, isotherme 4 min, rampe 10°C/min jusqu'à 145°C, rampe 15°C/min jusqu'à 200°C, rampe maxi, isotherme 13 min à 320°C
Série C	Rapport de fuite 20/2 temps avant ouverture : 15s température : 230°C volume d'injection : 4µl	FID : 300°C. Temp. Initiale 40°C, isotherme 8 min, rampe 15°C/min jusqu'à 170°C, rampe 2°C/min jusqu'à 180°C, rampe 15°C/min jusqu'à 240°C

Tableau 15 : Conditions de températures lors du dosage par GC-FID des substances modèles dans les films de 10 µm d'épaisseur.

I.2.3. Dosage des substances modèles dans les liquides simulateurs.

Nous avons réalisé le dosage des substances modèles dans les bouteilles modèles. Pour cela, à chaque mesure, nous avons utilisé une bouteille différente ce qui nous a permis d'obtenir une cinétique de migration prenant en compte toutes les variations éventuelles des

propriétés des bouteilles (concentrations en substances modèles, épaisseur de barrière fonctionnelle, proportion de matière recyclée et vierge…), d'éviter de perdre des substances modèles volatiles pour des ouvertures à répétition et de travailler sur des volumes suffisamment importants pour une bonne précision des dosages.

I.2.3.1. Dosage des substances modèles dans l'éthanol.

Un prélèvement de 10 ml est réalisé par bouteille modèle à différents temps de migration. 100µl d'éthanol contenant 1527 mg/l de tétradécane (étalon interne) sont rajoutés. Ces échantillons sont alors injectés (6 µl) en chromatographie en phase gazeuse (GC-FID) grâce à la technique Split/Splitless qui permet d'éliminer une partie de l'éthanol. Le rapport des fuites d'hélium est de 20/2 et l'ouverture est réalisée après 20 s. Le débit d'air du détecteur est de 250 ml/min et celui de l'hydrogène est de 25 ml/min. Les conditions de la chromatographie sont réunies dans le tableau suivant :

Substances	Colonnes	Gaz vecteur	Programmes de température
1,1,1-Trichloroéthane	DB1-MS (J&W Scientifics) 15m x 0,53mm x 5µm	He, 2ml/min	Inj : 230°C, FID : 280°C, Temp. Initiale 70°C, isotherme 5 min, rampe 25°C/min, isotherme 7 min à 280°C
DMSO Palmitate de Méthyle Benzophénone Hydrocinnamate d'éthyle Phénylcyclohexane	DB-WAX (J&W Scientifics) 30m x 0,25mm x 0,25µm	He, 1,8ml/min	Inj : 220°C, FID : 240°C, Temp. Initiale 70°C, isotherme 5 min, rampe 15°C/min, isotherme 6 min à 230°C
Phénol Chlorobenzène 1-Chlorooctane BHT	DB-WAX (J&W Scientifics) 30m x 0,25mm x 0,25µm	He, 1,8ml/min	Inj : 220°C, FID : 240°C, Temp. initiale 70°C, isotherme 5 min, rampe 15°C/min, isotherme 6 min à 230°C
Nonane 2,4-Pentanedione Toluène	DB1-MS (J&W Scientifics) 15m x 0,53mm x 5µm	He, 2ml/min	Inj : 230°C, FID : 280°C, Temp. initiale 70°C, isotherme 6 min, rampe 25°C/min, isotherme 7 min à 280°C
Phtalate de Dibutyle Benzoate de phényle Azobenzène	DB-WAX (J&W Scientifics) 30m x 0,25mm x 0,25µm	He, 1,8ml/min	Inj : 230, FID : 240°C, Temp. Initiale 70°C, isotherme 5 min, rampe 25°C/min, isotherme 7 min à 230°C

Tableau 16 : Conditions de dosage des substances modèles par chromatographie en phase gazeuse.

Les limites de détection ont été déterminées dans l'éthanol. Elles sont répertoriées dans le Tableau 17.

I.2.3.2. Dosage des substances modèles dans l'eau/AcOH 3%.

Des prélèvements de 75 ml de liquide simulateur sont neutralisés (vérification par pHmétrie) par de la soude 10M (quelques gouttes, donc pas d'échauffement et pas de perte des substances volatiles). Sont alors rajoutés à cette solution 20 g de chlorure de sodium (augmentation de la force ionique et déplacement de l'équilibre de partage des substances modèles dissoutes vers la phase organique d'extraction) et 3 ml de dichlorométhane étalonné avec 50mg/l de tétradécane. L'ensemble est alors agité dans un flacon hermétique pendant 12 heures à température ambiante puis le dichlorométhane est récupéré après décantation.

Les méthodes de dosages des substances modèles dans le dichlorométhane, utilisées après extraction des paillettes de PET (cf. §I.2.2.2.a)ii)), sont alors utilisées en GC-FID pour mesurer les migrations. Les taux de récupération des substances modèles avec ce protocole et leurs limites de détection sont compilées dans le Tableau 17.

I.2.3.3. Limites de détection.

Substances modèles (série)	LDD en µg/l dans l'éthanol	Taux de récupération dans l'eau/AcOH 3%	LDD en µg/l dans l'eau/AcOH 3%
1,1,1-Trichloroéthane (A)	400	100 %	10
DMSO (A)	120	0 %	-
Palmitate de méthyle (A)	80	100 %	5
Benzophénone (A)	80	100 %	10
Phénylcyclohexane (A)	50	100 %	5
Hydrocinnamate d'éthyle (A)	80	100 %	5
Phénol (B)	20	33 %	10
BHT (B)	20	100 %	2
Chlorobenzène (B)	130	100 %	5
1- Chlorooctane (B)	100	100 %	5
2,4-Pentanedione (C)	90	66 %	10
Azobenzène (C)	60	100 %	15
Nonane (C)	50	100 %	3
Phtalate de DiButyle (C)	50	100 %	5
Benzoate de phényle (C)	50	100 %	5
Toluène (C)	50	100 %	5

Tableau 17 : Taux de récupération des substances modèles lors de l'extraction du simulmateur aqueux et limites de détection lors du dosage en chromatographie gazeuse.

Les taux de récupération des substances modèles dans l'eau/AcOH 3% et limites de détection (LDD) dans les deux liquides simulateurs sont compileés dans le Tableau 17.

I.2.4. Elaboration d'un système modèle.

Afin d'étudier la migration depuis un emballage recyclé en PET, nous avons mis en œuvre des bouteilles modèles contenant 1000 ppm ± 500 ppm de chaque substance modèle dans la partie recyclée (totalité de la bouteille pour les monocouches et 25% de l'épaisseur de la partie cylindrique pour les bouteilles tricouches). Cette concentration est suffisamment élevée pour autoriser une détection aisée de la migration et pour éviter une modification trop importante des propriétés physiques du PET.

Les conditions expérimentales ont été optimisées plusieurs fois afin d'obtenir la concentration de 1000 ppm de chaque substance modèle. En effet, le fait de modifier la concentration d'une substance modèle dans le milieu d'imprégnation a pour conséquence de modifier la concentration à l'équilibre des autres molécules en solution dans le PET. Cependant, lorsque les conditions d'imprégnation sont fixées, les concentrations obtenues dans le PET après imprégnation sont alors reproductibles.

I.2.4.1. Influence du solvant sur les cinétiques d'imprégnation.

Nous avons suivi les cinétiques d'imprégnation des substances modèles en solution dans un solvant. Pour apprécier l'influence du solvant, des échantillons de PET (découpés dans la partie cylindrique des parois de bouteilles du commerce) sont placés dans des solutions de substances modèles dans le dichlorométhane ou dans l'heptane (méthode d'imprégnation FDA). Le premier solvant ayant un effet important de plastification sur le PET, nous avons également étudié sa cinétique de sorption.

a) Sorption du dichlorométhane par les paillettes de PET.

La sorption du dichlorométhane par du PET biorienté est suivie par la prise de masse d'une plaque de PET de 0.7214 g (de dimensions approximatives de 4 x 4 x 0.03 cm^3) découpée dans une paroi de bouteille du commerce. Elle est immergée à température

ambiante (20°C) dans un bécher contenant du dichlorométhane. A intervalles réguliers, elle est sortie du bécher et séchée très rapidement en surface par du papier absorbant. Elle est pesée rapidement et replacée dans le bécher de façon à ce que le temps entre sa sortie et son retour dans le bécher soit toujours de 30 secondes. Le temps d'immersion réel est recalculé en tenant compte de cet intervalle de temps et la cinétique est établie en fonction de la racine du temps.

b) Imprégnation des substances modèles dans le dichlorométhane.

Les tests ont été réalisés à température ambiante sur les composés de la série B en solution dans du dichlorométhane. Les proportions des substances modèles sont les suivantes : 1,3-butanediol, chlorobenzène, BHT, Chlorooctane (1% en masse de chaque), phénol (1,1% p/p) et Uvitex OB (0,54% p/p). 1 g de paillettes de PET est placé dans des flacons contenant 50 ml de solution d'imprégnation. Les paillettes sont retirées des solutions après 5 jours de contact et lavées à l'éthanol avant d'être extraites pour dosage.

c) Imprégnation dans l'heptane.

Des échantillons de 2,5 g découpés dans la paroi de bouteilles du commerce sont immergés à 40°C dans 20 ml d'une solution de toluène (13,3% p/p) et de 1,1,1-trichloroéthane (20,5% p/p) dans l'heptane (66,2% p/p). Des échantillons sont prélevés à intervalles réguliers, lavés en surface à l'éthanol puis extraits au dichlorométhane pour doser les substances modèles incorporées.

I.2.4.2. Influence de la température sur l'imprégnation.

Les tests ont été réalisés sur les composés de la série B en solution dans du dichlorométhane. Les proportions des substances modèles sont les suivantes : 1,3-butanediol, chlorobenzène, BHT, Chlorooctane (1% en masse de chaque), phénol (1,1% p/p) et Uvitex OB (0,54% p/p). 1 g de paillettes de PET est placé dans des flacons contenant 50 ml de solution d'imprégnation. Les flacons sont placés au bain-marie à 11, 17 et 23°C. Les paillettes sont retirées des solutions après 5 jours de contact et lavées à l'éthanol avant d'être extraites pour dosage.

I.2.4.3. Réactivité des substances modèles dans le dichlorométhane à 40°C.

50 ml de solution de chaque série de substances modèles (500 mg/l de chaque) dans le dichlorométhane sont agitées à 40°C pendant 7 jours. Des prélèvements de 1 µl sont injectés en GC-FID pour suivre l'évolution des concentrations au cours du temps. Le tetradécane est utilisé comme étalon interne pour les séries A et B et le toluène (substance chimiquement inerte) pour la série C.

I.2.4.4. Effets du séchage à 150°C et de l'injection à 280°C.

26 g de paillettes de PET sont placés à température ambiante dans des flacons avec 92g de chaque solution d'imprégnation (proportions dans le Tableau 18). Les flacons sont agités régulièrement et après 5 jours de contact, les paillettes sont lavées deux fois avec 20 ml d'éthanol.

Ces paillettes sont alors placées à 150°C sous aspiration d'air pour évaluer l'effet du séchage. L'évolution des concentrations en substances modèles est suivie par prélèvements réguliers.

Dans un deuxième temps, l'effet du passage à l'état fondu à 280°C lors de l'injection est étudié. Pour cela, des paillettes de PET séchées pendant 3 heures à 150°C sont placées dans un tube de verre (8 cm de long x 6 mm de diamètre) sous vide pour éviter les surpressions dues aux substances volatiles. Le haut des tubes est scellé sous vide et le bas des tubes est refroidi par de l'azote liquide pour éviter l'évaporation des substances modèles. Les tubes sont chauffés à 280°C pendant 5 minutes, refroidis à température ambiante puis le PET est extrait au dichlorométhane pour doser les substances modèles.

I.2.4.5. Réalisation des bouteilles modèles.

Les conditions d'imprégnation des paillettes sont résumées dans le Tableau 18. Les paillettes sont immergées pendant 5 jours dans les solutions puis lavées deux fois avec 8 litres d'éthanol. Les paillettes sont ensuite séchées à 150°C pendant 3 heures sous aspiration pour éliminer l'eau et le dichlorométhane. Les paillettes ont ensuite été expédiées dans des fûts

hermétiques au centre de recherche de SCHMALBACH-LUBECA PET CONTAINERS où elles ont été séchées une seconde fois à 150°C pendant 3 heures pour éliminer l'eau, avant injection des préformes [mono (100% de recyclé) et tricouches (25% de recyclé)] sur une chaîne pilote. Les bouteilles modèles ont ensuite été soufflées puis remplies par les liquides simulateurs (moins d'une semaine après soufflage) ou conservées à –20°C pour éviter la diffusion et l'évaporation des substances modèles.

Nom des substances utilisées pour la série A	**Masse des substances modèles (g) pour :**		
	Simulation du process [3h à 150°C+5 min à 280°C]	Cinétique de séchage à 150°C	Réalisation des bouteilles
1,1,1-Trichloroéthane	5,03	5,30	1658
DMSO	1,80	4,01	1616
Palmitate de méthyle	0,51	2,62	888
Benzophénone	0,59	3,04	935
Phénylcyclohexane	2,05	2,1	679
Hydrocinnamate d'éthyle	0,50	1,02	485
Dichlorométhane	98,0	100,00	32300
PET	-	-	10000
Nom des substances utilisées pour la série B			
Phénol	0,74	0,84	289
BHT	0,99	1,36	463
Chlorobenzène	4,13	4,22	1778
Uvitex OB	0,70	0,6	206
1-Chlorooctane	1,81	4,66	1582
Dichlorométhane	98,0	100,00	34300
PET	-	-	10000
Nom des substances utilisées pour la série C			
2,4-Pentanedione	5,01	5,58	1805
Azobenzène	0,76	0,99	323
Nonane	2,02	4,09	1613
DBP	0,52	1,59	516
Benzoate de phényle	0,51	1,05	340
Toluène	4,04	5,06	1631
Dichlorométhane	98,0	100,00	32200
PET	-	-	10000

Tableau 18 : Quantités de substances utilisées lors des tests d'imprégnation des paillettes de PET et lors de l'imprégnation des paillettes de PET pour la réalisation de bouteilles modèles.

I.2.5. Mesures des paramètres de diffusion à partir de tests modèles.

Les paramètres de diffusion ont été mesurés dans des films modèles de faible épaisseur pour obtenir rapidement des résultats. Les diffusivités ont été mesurées dans les films non gonflés mais également dans les films gonflés par l'éthanol qui a montré un effet de plastification non négligeable.

I.2.5.1. Mesures des paramètres de diffusion dans le PET non gonflé.

Le système d'empilement de films décrit dans la partie bibliographique (§I.4.3.1.b)) a été repris en alternant une quarantaine de couches chargées et vierges de 27 mm de diamètre. Les couches chargées sont constituées de parois de bouteilles monocouches de 280 µm d'épaisseur (L_1) contenant les substances modèles incorporées pour l'étude de la migration. Les couches non chargées sont constituées de films de 10µm d'épaisseur (L_2) avec les mêmes propriétés physiques que le PET des parois de bouteilles. Le système est placé à l'étuve à 40°C et des prélèvements sont réalisés en fonction de la racine du temps. Les films de 10 µm d'épaisseur sont extraits par 70 µl de dichlorométhane contenant 15 mg/l de tétradécane, puis dosés par GC-FID (par injection en split/splitless).

Ce dispositif expérimental permet de réduire d'un facteur 4 par rapport à un essai de perméation, le temps total pour arriver à l'équilibre : l'épaisseur à considérer est divisée par 2, chaque épaisseur L_1 sera en contact avec 2 films vierges. Ceci est possible si l'épaisseur du polymère vierge L_2 est très inférieure à celle (L_1) du polymère chargé. En effet, cette dernière méthode présente l'inconvénient de toujours laisser en fin d'empilement une épaisseur complète de polymère chargé déséquilibrant la symétrie. Cependant, si $L_2 << L_1$ la variation de concentration globale dans la demi-épaisseur du polymère chargé sera très faible et la zone concernée par la diffusion ne sera pas très large dans L_1. De plus, les prélèvements déplacent régulièrement le déséquilibre de symétrie au tricouche suivant, qui était symétrique jusqu'au prélèvement.

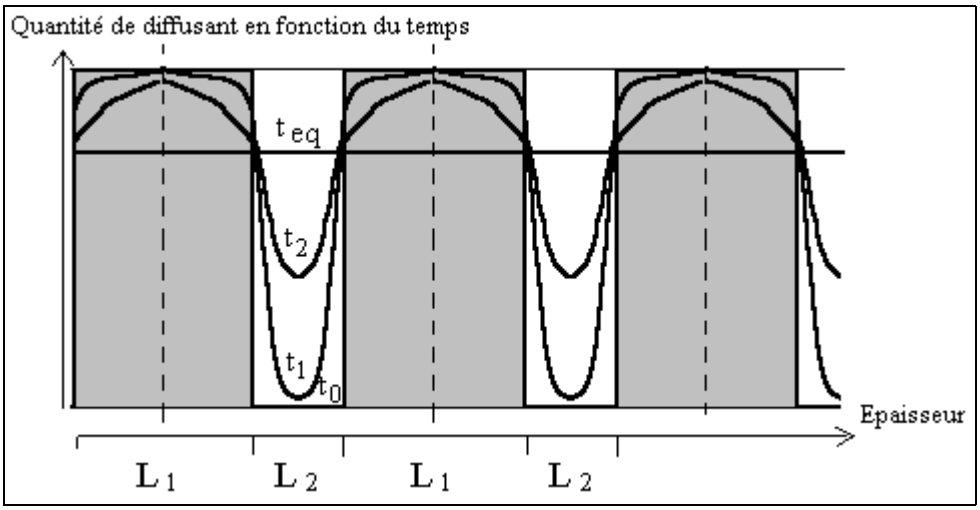


Figure 28 : Montage expérimental d'empilement de films pour déterminer les coefficients de diffusion des substances modèles dans le PET non gonflé.

Les matériaux étant identiques, la concentration à l'équilibre dans les différentes couches est donnée par l'équation suivante :

Équation 48 : $$C_\infty = C_0 \frac{L_1}{L_1 + L_2} = 0{,}9655 \cdot C_0$$

Ce montage expérimental est utilisé pour toutes les substances modèles, y compris les substances volatiles. En effet, les dimensions des échantillons de PET sont très supérieures à leur épaisseur (rapport des surfaces en contact/surface du bord=50) ce qui limite les effets de bords. De plus, l'empilement de films est maintenu dans un cylindre en cuivre de même diamètre pour limiter les effets éventuels d'évaporation.

Un traitement des résultats par un programme informatique basé sur l'analyse numérique, nous a permis de déterminer le coefficient de diffusion des substances modèles. Pour cela, nous avons utilisé le programme des bouteilles tricouches que nous avons modifié de façon à obtenir un matériau n'autorisant aucune migration dans le milieu extérieur, et avec une barrière fonctionnelle de 10/2=5 µm d'épaisseur pour une partie polluée de 280/2=140 µm d'épaisseur (nous utilisons la symétrie du système).

I.2.5.2. Mesures des paramètres de diffusion dans le PET gonflé par l'éthanol.

a) Diffusivité de l'éthanol à 40°C dans les parois de bouteilles PET.

L'effet de plastification du PET par l'éthanol n'étant pas négligeable, sa diffusivité doit être connue pour modéliser la migration dans l'éthanol. Pour cela, la sorption de ce liquide simulateur est déterminée en plaçant en contact direct des échantillons de parois de bouteilles du commerce dans de l'éthanol absolu. L'expérience est doublée pour augmenter la précision de la mesure.

Un premier échantillon provenant d'une première bouteille est constitué de 5 morceaux de PET de 280µm d'épaisseur et d'une masse totale de 8396,3 mg. Un deuxième échantillon est constitué de 2 pièces de PET d'une masse totale de 15359,0 mg provenant d'une seconde bouteille de même épaisseur. Les deux systèmes sont immergés dans l'éthanol absolu et placés à 40°C. Le PET est pesé régulièrement jusqu'à l'équilibre en fonction de la racine du temps après avoir été séché en surface à l'aide de papier absorbant. Le coefficient de diffusion est alors déduit par l'Équation 20.

b) Diffusivités des substances modèles à 40°C dans le PET gonflé à l'éthanol.

Des disques de 27,0 et 12,85 mm de diamètre sont découpés dans des films de 10µm d'épaisseur préalablement gonflés par l'éthanol (à 40°C dans l'éthanol pendant 15 jours pour atteindre l'équilibre). Ils sont placés dans trois solutions des séries de substances modèles dont les concentrations respectives sont de 1% (poids/volume) excepté l'Uvitex OB (0,4% pour raison de solubilité). Des prélèvements sont effectués régulièrement en fonction de la racine du temps. Les films sont extraits par 70µl de dichlorométhane contenant 15mg/l d'étalon interne (tétradécane) et dosés par GC-FID par injection par la technique Splitless. Les résultats sont exploités à partir de l'Équation 20.

I.2.6. Migration au travers d'un dépôt plasma.

Afin de connaître les propriétés de diffusion des substances modèles dans le matériau constitué par le dépôt plasma (carbone amorphe), nous avons réalisé des tests modèles sur des bouteilles de PEHD revêtues par une couche de carbone amorphe. Cette couche de carbone

amorphe est obtenue à partir de l'irradiation par un rayonnement micro-onde sous un vide poussé d'acéthylène.

Dans un deuxième temps, nous avons suivi la migration de substances modèles au travers d'une barrière fonctionnelle constituée d'un dépôt plasma de 1,5 µm (3 s d'irradiation micro-onde).

I.2.6.1. Perméation au travers du système PEHD/dépôt plasma.

a) Réalisation du système PE/dépôt plasma.

Le dépôt plasma est réalisé sur un support solide (généralement une bouteille). Ses propriétés barrières étant a priori relativement bonnes, nous avons choisi de travailler sur l'épaisseur la plus fine possible pour réduire le temps d'étude. Nous avons choisi un support dont le matériau (PEHD) présente de mauvaises propriétés barrières pour conduire à l'obtention la plus rapide possible des résultats. De plus, ce matériau présente les propriétés physico-chimiques les plus proches du dépôt plasma étant constitués chacun uniquement de carbone et d'hydrogène.

Pour cela, des bouteilles de PEHD de 250 ml ont été traitées sur machine pilote par la Société SIDEL au Havre. L'épaisseur du dépôt plasma est environ de 0,5 µm correspondant à un temps d'irradiation micro-ondes de 1 s.

b) Montage expérimental.

Des solutions des 3 séries de substances modèles (1 % (p/v)) dans l'éthanol (solvant inerte chimiquement et physiquement pour le PEHD et à priori pour le dépôt plasma) ont été préparées. 10 bouteilles non revêtues (témoin pour le PEHD) et 10 bouteilles revêtues par dépôt plasma sont remplies avec 250 ml de chacune des solutions sources. Elles sont fermées par du film thermoscellant constitué d'une épaisseur de PE et d'une feuille d'aluminium. Les bouteilles sont placées dans des cellules de perméation contenant 260 ml d'éthanol vierge. La différence de volume entre l'intérieur et l'extérieur de la bouteille vient du fait que nous avons voulu réaliser l'expérience à niveau de liquide équivalent (cf. Figure 29). Les cellules de perméation sont hermétiquement fermées et placées à 40°C.

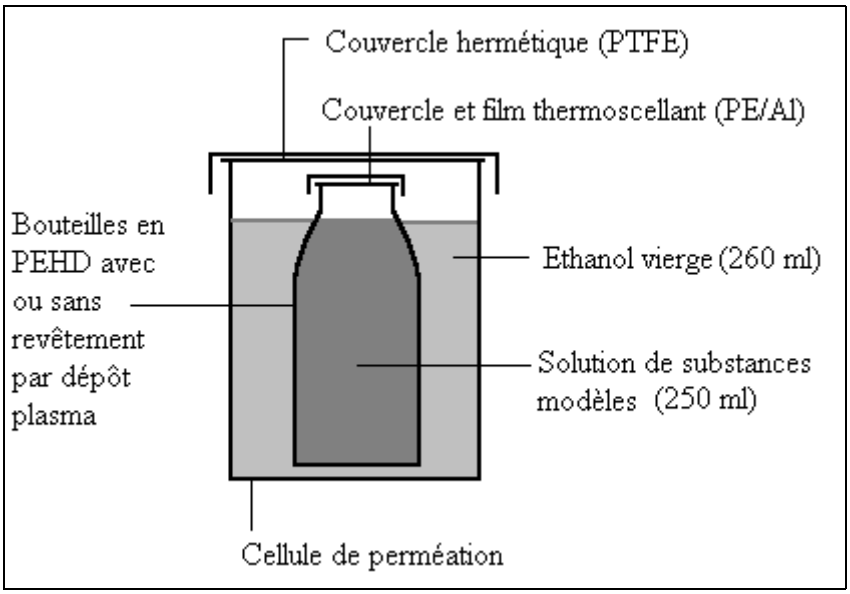


Figure 29 : Montage expérimental de la perméation des substances modèles dans l'éthanol au travers de bouteilles en PEHD non revêtues et revêtues d'un dépôt plasma (1 s d'irradiation).

c) Exploitation des résultats.

La perméation est suivie en dosant les substances modèles dans l'éthanol vierge au temps t=0 (extérieur de la bouteille). Pour cela, à chaque mesure, une cellule de perméation de chaque série de substances modèles et de chaque type de bouteille est sortie de l'étuve. Selon la concentration en substances modèles, des prélèvements d'éthanol sont dilués avec des solutions d'étalon interne (tétradécane) dont la concentration initiale a été calculée de façon que sa concentration après dilution soit très proche dans toutes les solutions (une légère correction vis à vis de la concentration de l'étalon interne est apportée). Les concentrations en étalon interne avant et après dilution, ainsi que les facteurs de dilution des substances modèles sont répertoriés dans le tableau suivant :

Facteur de dilution des substances modèles	Concentration de la solution mère de l'étalon	Volume prélevé dans la cellule de perméation	Volume de solution étalon	Concentration en étalon après dilution
0,99	10182	10	0,1	100,8
5	125,6	1	4	100,48
20	101,2	1	19	96,1

Tableau 19 : Conditions de dilution des prélèvements des cellules de perméation. Les concentrations sont exprimées en mg/l et les volumes en ml.

Les quantités de chaque substance modèles sont déterminées par GC-FID et ensuite rapportées à la concentration théorique à l'équilibre $C_{eq}= C_0*250/(250+260)$ où C_0 est la concentration initiale dans la solution source.

I.2.6.2. Réalisation du système PET/dépôt plasma.

L'étude de ce système ayant été lancée à la fin de la thèse et la machine pilote permettant de recouvrir la surface interne des bouteilles étant limitée à des volumes inférieurs ou égaux à 0,5 l, nous avons dû repréparer du PET imprégné de substances modèles pour refaire des bouteilles modèles. Nous avons pour cela, réalisé une sélection des substances modèles des séries A, B et C. Elles sont donc en nombre restreint et leurs quantités dans les bouteilles après mise en œuvre sont : toluène (1995 ppm), 2,4-pentanedione (1187 ppm) et benzophénone (2344 ppm). Ces substances modèles ont été choisie pour leur diffusivités élevées dans le PET (toluène, pentanedione), pour leur affinité supposée avec le dépôt plasma (toluène, benzophénone) et pour leur solubilité suffisamment élevée dans l'eau/AcOH 3%.

Les bouteilles de 0,5 l ont été mises en œuvre par la société SCHMALBACH-LUBECA PET CONTAINERS, et le dépôt plasma d'une épaisseur de 1,5 µm environ (3 s de radiation micro-ondes) a été réalisé par la société SIDEL.

II. Résultats expérimentaux.

II.1. Stratégie.

Dans les bouteilles contenant une barrière fonctionnelle en PET (bouteille tricouches, contenance 1,5 l), la diffusion des polluants potentiels contenus dans la partie recyclée ne débute pas lors de la mise en contact de l'emballage avec l'aliment mais dès la mise en contact des couches recyclées et vierges à l'état fondu lors de la mise en œuvre des préformes. Nous avons donc cherché à évaluer la diffusion au cours des différentes étapes de la mise en œuvre des bouteilles tricouches. Pour cela, nous avons développé une modélisation par analyse numérique de la mise en œuvre et prenant en compte simultanément la diffusion de la chaleur et de la matière, cette dernière étant conditionnée par la première. C'est en effet au cours de la mise en œuvre des préformes à l'état fondu (280°C) que l'on peut s'attendre à une diffusion de matière importante (notamment des polluants potentiels les plus volatils).

La migration à 40°C depuis des bouteilles tricouches est également simulée. Cette simulation tient compte à la fois de la sorption du liquide alimentaire (ou simulateur) et de la diffusion des substances polluantes qui dépend localement de la concentration de liquide alimentaire.

Enfin, cette méthode de simulation est également appliquée à la migration de ces polluants potentiels depuis des bouteilles monocouches entièrement recyclées (contenance 1,5 l). Cette situation apparaît pour des procédés de recyclage tel que SUPERCYCLE ou la réutilisation directe par exemple.

Afin de valider l'approche par analyse numérique, nous avons réalisé, en collaboration avec la société SCHMALBACH-LUBECA PET CONTAINERS, des préformes et des bouteilles modèles contenant une sélection de substances chimiques modèles remplaçant les polluants potentiels provenant du recyclage. Les préformes tricouches seront analysées dans leur épaisseur afin d'évaluer les phénomènes de diffusion de la matière au cours de leur mise en œuvre. Les bouteilles tricouches seront étudiées de façon à déterminer l'épaisseur de la barrière fonctionnelle. La migration qu'elles pourront engendrer sera évaluée (avec celles des bouteilles monocouches) par des tests de migration à 40°C dans l'acide acétique aqueux 3%

en poids selon la réglementation européenne. De plus, nous avons choisi d'utiliser l'éthanol absolu comme autre liquide de migration. Ce solvant a l'intérêt de ne pas poser de problème de solubilité des substances organiques (polluants potentiels) se trouvant dans la partie recyclée des bouteilles. Ce solvant présente également l'avantage de ne pas modifier de façon trop importante la morphologie du PET.

Nous avons donc développé une nouvelle méthode d'imprégnation (pollution artificielle) rapide pour réaliser ces préformes et bouteilles modèles. Pour cela, nous avons sélectionné une série de substances modèles pour couvrir au maximum les propriétés physico-chimiques des polluants potentiels du PET. Ces substances modèles ont été choisies à partir de critères tels que leur masse moléculaire, leur polarité, leur volatilité, leur fonctionnalité,… De plus, nous avons choisi de les incorporer en quantité suffisamment importante dans les bouteilles modèles pour :

- permettre leur détection et dosage dans les liquides de migration par des méthodes classiques (GC/FID).
- ne pas modifier de façon importante les propriétés physiques du PET dans les bouteilles modèles (morphologie, plastification, …) et donc pour ne pas trop favoriser la diffusion et migration par rapport à une situation réelle.

Pour cela, le comportement de chaque substance modèle a été suivi tout au long du procédé de mise en œuvre à l'échelle du laboratoire pour s'assurer qu'ils seraient bien tous présents à la fin du cycle de mise en œuvre dans les bouteilles modèles et dans les quantités que nous nous sommes fixées.

Enfin, les paramètres cinétiques issus du lissage des résultats expérimentaux ont été comparés à des valeurs obtenues par des tests modèles. Les coefficients de diffusion étant relativement faibles dans le PET, nous avons du réaliser, pour déterminer ces coefficients de diffusion, des films fins de 10 µm d'épaisseur et aux propriétés proches de celles des parois de bouteilles (c'est dans cette partie qu'est située le PET recyclé). La synthèse des résultats expérimentaux nous a ensuite conduit à proposer des valeurs références permettant de surestimer, dans différentes conditions, les cinétiques de migration.

Le développement d'un nouveau procédé barrière aux gaz par dépôt plasma (ACTIS) étant d'actualité à la fin de la thèse, l'ADEME et ECO-EMBALLAGES nous ont proposé de l'étudier en tant que barrière fonctionnelle dans des bouteilles en PET recyclé. Après sélection de quelques substances modèles, nous avons réalisé en collaboration avec SIDEL, de nouvelles bouteilles modèles (contenance 0,5 l) revêtue par le dépôt plasma ACTIS. L'approche expérimentale utilisée pour les barrières fonctionnelles en PET (cinétiques de migration et tests modèles de diffusion sur le matériau barrière) a été appliquée au revêtement ACTIS.

II.2. Modélisation des transferts de chaleur et de matière dans le PET.

Le modèle que nous avons développé permet de modéliser à tous les stades de la fabrication des préformes la diffusion de la chaleur et des substances modèles. Les profils de température et de concentration sont calculés l'un après l'autre, ceux des concentrations dépendant directement de ceux de la température.

Ce même modèle permet également de simuler, tout en tenant compte de la plastification progressive du matériau par le liquide simulateur sorbé, la migration au travers d'une barrière fonctionnelle, dans le cas d'une bouteille contenant des migrants potentiels dans sa partie recyclée. Ici, la diffusion de l'espèce considérée n'est plus contrôlée par le profil de température, mais par le profil de concentration du simulateur.

II.2.1. Principe du modèle.

Selon la géométrie et les dimensions du matériau, la modélisation sera réalisée à partir d'une géométrie plane ou cylindrique. Dans les deux cas, les équations de Fick et de Fourrier permettent, après résolution par analyse numérique, de calculer localement par itération dans un matériau la température ou la concentration d'une substance.

II.2.1.1. Modélisation dans la masse d'un matériau plan.

Les équations de Fick (seconde loi) et de Fourrier dans le plan sont données par les équations suivantes en fonction du temps et de l'espace.

Pour la diffusion de la chaleur :

Équation 49 : $$\rho C_P \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial t}\right) = \frac{\partial}{\partial x}\left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x}\right)$$ (équation de Fourrier)

où ρ est la masse volumique du matériau, C_P sa capacité calorifique à pression constante et λ sa conductivité thermique. T est la température en Kelvin. t et x sont respectivement les dimensions de temps et d'espace.

Pour la diffusion de la matière :

Équation 50 : $$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right) = \frac{\partial}{\partial x}\left(D \frac{\partial C}{\partial x}\right)$$ (seconde loi de Fick)

où C est la concentration et D le coefficient de diffusion de l'espèce chimique considérée.

Nous avons utilisé la méthode de résolution décrite par Pérou[107] (par exemple) et consistant à résoudre ces équations en remplaçant les équations différentielles par une équation aux différences (développement de Taylor ou discrétisation des variables), en fragmentant l'espace et le temps respectivement en éléments de dimensions Δx et Δt (cf. Figure 10 et §II.2.3.2). L'épaisseur L du plan est donc segmentée en N éléments d'épaisseur Δx et le temps total en J éléments d'intervalle Δt. La même démonstration pouvant être faite pour l'équation de Fourrier, l'explication sera développée uniquement sur la résolution de l'équation de Fick.

La concentration à l'abscisse $n\Delta x$ ($0 < n < N$, n entier) et au temps $j\Delta t$ ($0 \leq j \leq J$, j entier) est notée $C_{n,j}$. On obtient alors une matrice de concentrations en deux dimensions selon l'épaisseur du plan et selon le temps. Les concentrations à un temps t (ou $j\Delta t$) sont connues

dans l'ensemble de l'épaisseur du matériau. Les concentrations au temps t+Δt (ou (j+1)Δt) sont alors calculées en discrétisant dans l'Équation 50 le terme de gauche par rapport au temps et celui de droite par rapport à la dimension d'espace. On obtient dans un premier temps :

Équation 51 : $$\frac{C_{n,j+0.5} - C_{n,j-0.5}}{\Delta t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D_{n,j}\frac{C_{n+0.5,j} - C_{n-0.5,j}}{\Delta x}\right)$$

En considérant la loi de dérivation f (x) = g(x) . h(x), où f, g et h sont des fonctions continues sur l'intervalle d'espace considéré, la dérivée de f est égale à:

$$f'(x) = g'(x) \,.\, h(x) + g(x) \,.\, h'(x)$$

En discrétisant à nouveau le terme de droite par rapport à la dimension d'espace et en appliquant la règle de dérivation précédente, on obtient :

Équation 52 : $$\frac{C_{n,j+0.5} - C_{n,j-0.5}}{\Delta t} = \frac{D_{n,j}}{\Delta x}\cdot\frac{\partial}{\partial x}\left(C_{n+0.5,j} - C_{n-0.5,j}\right) + \frac{C_{n+0.5,j} - C_{n-0.5,j}}{\Delta x}\cdot\frac{\partial D_{n,j}}{\partial x}$$

Puis

Équation 53 : $$\frac{C_{n,j+0.5} - C_{n,j-0.5}}{\Delta t} = \frac{D_{n,j}}{\Delta x}\cdot\left(\frac{(C_{n+1,j} - C_{n,j}) - (C_n - C_{n-1,j})}{\Delta x}\right) + \\ + \frac{C_{n+0.5,j} - C_{n-0.5,j}}{\Delta x}\cdot\frac{(D_{n+0.5,j} - D_{n-0.5,j})}{\Delta x}$$

Les valeurs de C et D contenant des demi indices sont moyennées sur les valeurs les plus proches (par exemple : $C_{n,j+0.5} = (C_{n,j+1} + C_{n,j})/2$ et $C_{n,j} = (C_{n,j+1} + C_{n,j-1})/2$). La nouvelle concentration au point (nΔx, (j+1) Δt) est alors obtenue :

Équation 54 : $$C_{n,j+1} = C_{n,j} + \frac{D_{n,j}\cdot\Delta t}{\Delta x^2}\cdot\left((C_{n+1,j} - 2C_{n,j} + C_{n-1,j}) + \\ + (C_{n+1,j} - C_{n-1,j})\cdot\frac{(D_{n+1,j} - D_{n-1,j})}{4D_{n,j}}\right)$$

Pour la diffusion de la chaleur, la même équation est obtenue pour la température en remplaçant C par T et D par $\alpha = \dfrac{\lambda}{\rho \cdot C_P}$:

Équation 55 : $$T_{n,j+1} = T_{n,j} + \frac{\alpha_{n,j} \cdot \Delta t}{\Delta x^2} \cdot \left((T_{n+1,j} - 2T_{n,j} + T_{n-1,j}) + (T_{n+1,j} - T_{n-1,j}) \cdot \frac{(\alpha_{n+1,j} - \alpha_{n-1,j})}{4\alpha_{n,j}} \right)$$

Remarque : lorsque la variation des coefficients de diffusion dans une équation aux différences finies est trop importante, les coefficients de diffusion, dans l'Équation 53 sont fonction des concentrations voisines selon la relation : $D_{n+0.5,j} = f\left(\exp\left(\dfrac{C_{n,j} + C_{n+1,j}}{2}\right)\right)$. *Cette équation sera utilisée pour la diffusion et la migration de matière dans les bouteilles modèles (cf. §II.2.3.2).*

II.2.1.2. Modélisation dans la masse d'un cylindre creux (préforme).

Dans le cas de la modélisation de la diffusion de chaleur et de matière dans une préforme, la géométrie cylindrique doit être prise en compte pour éviter une erreur de calcul due à la courbure. Afin de simplifier la seconde loi de Fick (ou l'équation de Fourrier), nous avons utilisé les coordonnées polaires pour obtenir l'équation suivante :

Équation 56 : $$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial z}\right) + \frac{\partial}{\partial r}\left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial r}\right) + \frac{D}{r} \cdot \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi}\left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial \varphi}\right)$$

où z est la dimension selon l'axe du cylindre, r selon son rayon et φ l'angle autour de l'axe (cf. Figure 30).

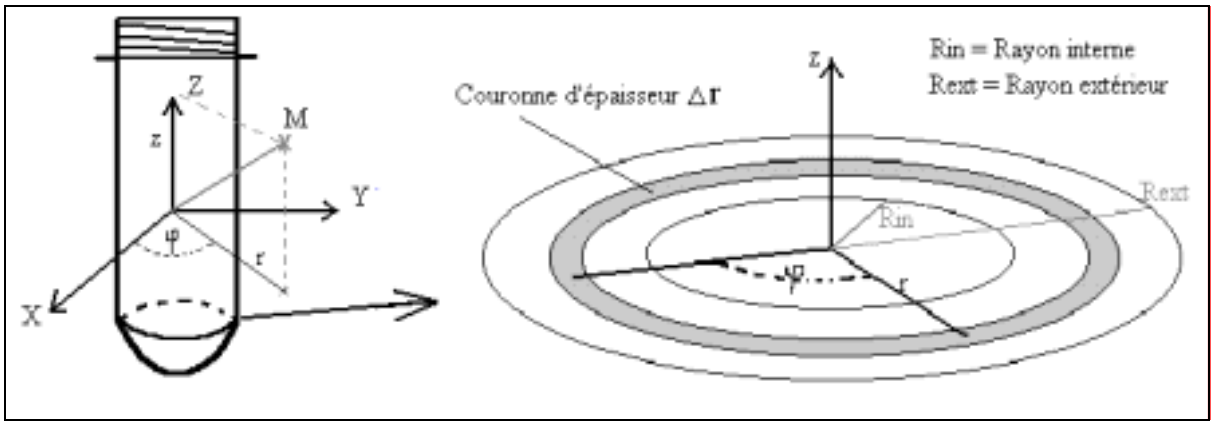


Figure 30 : Coordonnées polaires dans une préforme cylindrique et représentation d'une coupe dans un plan perpendiculaire à l'axe (OZ)

L'épaisseur des parois de la préforme étant bien inférieure à sa longueur, la préforme peut être considérée comme un cylindre creux de longueur infinie. Les profils de concentrations sont identiques dans les plans perpendiculaires à l'axe central (OZ). La diffusion selon cet axe n'a donc pas d'influence sur celle selon le rayon de la préforme. De plus, de par la géométrie de la préforme, la concentration est indépendante de φ pour z et r donnés (cf. Figure 30). Les calculs de concentrations auront donc lieu sur le rayon de la préforme.

L'Équation 56 se simplifie alors pour donner :

Équation 57 : $$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r}\left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{D}{r} \cdot \frac{\partial C}{\partial r}$$

En discrétisant les variables dans cette équation de la même façon que dans le paragraphe II.2.1.1, l'Équation 57 donne la nouvelle concentration au point (nΔx, (j+1) Δt) :

Équation 58 : $$C_{n,j+1} = C_{n,j} + \frac{\Delta t}{4\Delta r^2} \cdot \left[\left(D_{n+1,j} - D_{n-1,j} \right) \cdot \left(C_{n+1,j} - C_{n-1,j} \right) \right] +$$

$$+ \frac{\Delta t}{\Delta r^2} \cdot D_{n,j} \cdot \left(C_{n+1,j} - 2C_{n,j} + C_{n-1,j} \right) + \frac{\left(C_{n+1,j} - C_{n-1,j} \right) \cdot \Delta t}{2 \cdot \left(R_{\text{int}} + (n-1)\Delta r \right) \cdot \Delta r} \cdot D_{n,j}$$

II.2.1.3. Conditions aux limites.

Des phénomènes de migration, d'évaporation, de sorption de substances modèles ou de perte de chaleur peuvent apparaître à la surface du système (plan ou cylindre). Un paramètre de convection à la surface H et la concentration ou température à l'extérieur du matériau sont alors introduits pour les décrire. La première équation de Fick donne alors la différence de flux de matière $\Delta\phi_C$ aux interfaces au temps j:

Équation 59 : $$\Delta\Phi_C = D_{Y,j}\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{Y,j} - H_Z \cdot (C_{Y,j} - C_{ext,j})$$

où Y=1 ou N (éléments de surface d'abscisse x=Δx et x=NΔx), H_Z est le coefficient de transfert ou de convection de la matière (Z=sorption de solvant, évaporation de diffusant, migration de substance), C_{ext} est la concentration du diffusant dans le milieu à l'extérieur du matériau (air, liquide simulateur) et $C_{Y,j}$ sa concentration à la surface d'abscisse Y du matériau.

D'après les équations 1 et 2 de la partie bibliographie, la concentration à la surface au temps t+Δt est donnée par la relation :

Équation 60 : $$C_{Y,j+1} = C_{Y,j} + \Delta\phi_C \cdot \frac{\Delta t}{\Delta x}$$

Le développement de cette équation conduit à :

Équation 61 : $$C_{Y,j+1} = C_{Y,j}\left(1 - \frac{D_{Y,j} \cdot \Delta t}{\Delta x^2} - \frac{H_C \cdot \Delta t}{\Delta x}\right) + C_{W,j}\left(\frac{D_{Y,j} \cdot \Delta t}{\Delta x^2}\right) + C_{ext}\left(\frac{H_C \cdot \Delta t}{\Delta x}\right)$$

avec w=2 ou N-1 pour Y=1 et N respectivement.

Remarque 1 : la même équation est obtenue pour la diffusion dans un cylindre en remplaçant Δx par Δr.

Remarque 2 : la même équation est obtenue pour la diffusion de la chaleur en remplaçant H_C par H_T, C par T et D par α.

Remarque 3 : lorsqu'un coefficient de partage K existe entre le polymère et le milieu extérieur, la concentration C_{ext} doit être remplacée par $C_{ext}K$.

Remarque 4 : lorsque le coefficient de transfert à l'interface est infini, la quantité de matière située dans le segment en contact avec le milieu extérieur est immédiatement transférée dans le milieu extérieur (évaporation, migration), ou la concentration (ou température) dans ce segment est égale instantanément (à $t=0+\Delta t$) à la concentration (ou température) en équilibre avec le milieu extérieur.

II.2.1.4. Le pas variable et la stabilité des calculs.

Lorsque la différence entre deux coefficients de diffusion dans des segments voisins est importante, le pas de la dimension temporelle Δt doit être suffisamment faible pour que l'erreur réalisée au cours du développement de Taylor soit négligeable (les calculs seront dits « stables »). Si cette valeur est trop élevée, les erreurs s'accumulent à chaque itération et les calculs deviennent aberrants. Cependant, au cours des calculs la différence entre les paramètres voisins évolue et l'incrément de temps Δt peut être recalculé. Cette opération permet soit de diminuer le temps de calcul en diminuant le nombre d'itérations (faibles variations), soit de l'augmenter pour assurer la stabilité des calculs (fortes variations des profils). Pour cela, une valeur maximale de Δt peut être calculée à chaque itération.

Les types de simulation étant relativement nombreux dans ce travail (différentes géométries, différents matériaux, diffusion de température, de migrants, de liquides simulateur, etc.…), nous détaillons ici, à titre d'exemple ces calculs de stabilité pour le refroidissement et la diffusion simultanée de diffusant dans une géométrie cylindrique (cas le plus complexe).

a) Stabilité dans la masse.

L'Équation 58 peut se réécrire sous la forme suivante :

Équation 62 : $$C_{n,j+1} = C_{n,j} \cdot \left(1 - \frac{2D_{n,j} \cdot \Delta t}{\Delta r^2}\right) + C_{n+1,j} \cdot \Delta t \cdot$$

$$\cdot \left(\frac{\left(D_{n+1,j} - D_{n-1,j}\right)}{4\Delta r^2} + \frac{D_{n,j}}{\Delta r^2} + \frac{D_{n,j}}{2\Delta r \cdot \left(R_{\text{int}} + (n-1)\Delta r\right)}\right) +$$

$$+ C_{n-1,j} \cdot \Delta t \cdot \left(\frac{\left(D_{n-1,j} - D_{n+1,j}\right)}{4\Delta r^2} + \frac{D_{n,j}}{\Delta r^2} - \frac{D_{n,j}}{2\Delta r \cdot \left(R_{\text{int}} + (n-1)\Delta r\right)}\right)$$

La stabilité des calculs dans l'Équation 62 est assurée si les coefficients attribués aux concentrations $C_{n,j}$, $C_{n+1,j}$, $C_{n-1,j}$ sont positifs, soit :

Équation 63 : $$\Delta t < \frac{\Delta r^2}{2D_{\max}}$$

Équation 64 : $$\Delta t < \frac{D_{n-1,t} - D_{n+1,t} + 4D_{n,t}}{2D_{n,t} \cdot \Delta r} \cdot \left(R_{\text{int}} + (n-1)\Delta r\right)$$

Équation 65 : $$\Delta t > \frac{D_{n-1,t} - D_{n+1,t} - 4D_{n,t}}{2D_{n,t} \cdot \Delta r} \cdot \left(R_{\text{int}} + (n-1)\Delta r\right)$$

Les mêmes inéquations sont obtenues pour la diffusion de la chaleur. Toutes ces conditions ne sont pas à calculer à chaque itération et certaines peuvent être écartées logiquement. Dans les Équation 64 et Équation 65, on peut admettre que les coefficients de diffusion aux points n-1, n et n+1 sont relativement proches du fait des calculs infinitésimaux, soit $D_{n-1,j} - D_{n+1,j} <<< 4D_{n,j}$. Par conséquent, l'Équation 65, dont le terme de droite est négatif, n'a pas été prise en compte puisque $\Delta t>0$. Dans l'Équation 64, la différence

($D_{n-1,t} - D_{n+1,t}$) peut être considérée comme négligeable par rapport à 4 $D_{n,t}$, d'où la simplification :

Équation 66 : $$\Delta t < \frac{2}{\Delta r} \cdot \left(R_{\text{int}} + (n-1)\Delta r\right) < \frac{2R_{\text{int}}}{\Delta r}$$

b) Stabilité aux interfaces.

Là encore, les coefficients attribués à chaque température ou concentration (cf. Équation 61) doivent être positifs. Seuls les termes associés aux concentrations $C_{Y,t}$ avec Y=1 ou N sont susceptibles d'être négatifs. Après simplifications, ils donnent :

Équation 67 : $$\Delta t < \frac{\Delta r^2}{D_{Y,t} + \left(H_C \cdot \Delta r\right)}$$

c) Résumé des conditions de stabilité des calculs.

Les conditions à respecter pour le calcul de l'incrément de temps sont :

$$\Delta t < \frac{\Delta r^2}{2\alpha_{\max}}, \quad \Delta t < \frac{\Delta r^2}{2D_{\max}}, \quad \Delta t < \frac{2R_{\text{int}}}{\Delta r}$$

$$\Delta t < \frac{\Delta r^2}{\alpha_{Y,j} + \left(H_T \cdot \Delta r\right)} \quad \text{et} \quad \Delta t < \frac{\Delta r^2}{D_{Y,j} + \left(H_C \cdot \Delta r\right)} \text{ avec Y=1 et N}$$

De plus, nous avons rajouté une condition supplémentaire pour permettre de représenter graphiquement dans de bonnes conditions, les profils de température ou de concentrations : le nombre d'itérations doit être supérieur ou égal à 10000 pour le temps total de la simulation soit $\Delta t < \frac{Temps \quad de \quad simulation}{Nbre \quad d'itérations}$.

L'incrément de temps le plus faible de tous ceux calculés est ensuite multiplié par 0,9 pour donner l'incrément effectivement utilisé pour les calculs des profils au temps t+Δt (cet incrément doit être inférieur à celui calculé).

II.2.2. Modélisation de la mise en œuvre des préformes.

La modélisation de la mise en œuvre des préformes prend en compte simultanément les phénomènes de diffusion de la chaleur et de la matière (substances modèles). La diffusion de substances dans les polymères dépendant de la température, cette dernière est calculée au temps t en tout point de l'épaisseur, avant de calculer les concentrations dans l'épaisseur. Le coefficient de diffusion local de toute substance dans la matrice est lié à la température locale de la matrice par une relation d'Arrhénius :

Équation 68 : $$D = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

Où D_0 est le coefficient de diffusion pour une énergie d'activation nulle, R est la constante des gaz parfait et T la température en Kelvin.

La modélisation est réalisée dans un cylindre creux (cf. §II.2.1.2) dont les dimensions sont : rayon interne=Rint=0,8895 cm et rayon externe=Rext=1,3210 cm. La diffusion est modélisée dans la partie cylindrique la plus proche de la buse d'injection car la température y est la plus élevée tout au long de l'injection. L'épaisseur de la préforme est segmentée en 100 éléments de volume selon le rayon. Le temps t=0 correspond au début de l'injection (cf. §III.5.2.2). Du PET vierge est injecté au centre de l'épaisseur jusqu'à t=4,3 s puis du PET recyclé (25% de l'épaisseur) est injecté pendant 1,5s. Enfin, le tout est refroidi jusqu'à t=30 s.

Quelques simulations ont été réalisées pour une géométrie plane dans les mêmes conditions pour quelques valeurs d'énergies d'activation et de D_0 afin de comparer les diffusions.

II.2.2.1. Hypothèses sur la diffusion de la chaleur.

Les hypothèses sur la diffusion de la chaleur et le refroidissement sont les suivantes :

– Les températures du moule (noyau et parois) sont constantes et égales à 8°C
– La convection entre le PET et les parois du moule est gérée par un coefficient de convection H_T dont les valeurs sont : $+\infty$ (convection parfaite), 10^{-1}, 5.10^{-2}, 2.10^{-2}, $7{,}4.10^{-3}$ (correspond à T=110°C à la surface à la fin du cycle de mise en œuvre (30 s), température estimée par SCHMALBACH-LUBECA), 5.10^{-3}, 2.10^{-3} ou $7{,}12.10^{-4}$ (convection à l'air libre). Remarque : à la fin de la thèse, SIDEL a mesuré la température de surface sur des préformes dans les mêmes conditions d'injection : elle est de 45°C à l'extérieur de la préforme après 21 s de refroidissement. Nous travaillons donc dans des conditions exagérées lorsque nous prenons $H_T=7{,}4.10^{-4}$.
– La température de la partie vierge est égale à 280°C dans toute l'épaisseur à t=0 puis égale à 280°C dans la partie centrale de la préforme pendant les 4,3s d'injection.
– La température du PET recyclé est égale à 280°C pendant toute la durée de son injection (1,5 s).
– Le PET ne cristallise pas. Aucune libération d'énergie due à la cristallisation n'est donc à prendre en compte.
– La pression est constante et homogène dans toute la préforme.
– Le coefficient de diffusion de la chaleur $\alpha(T)$ suit un comportement linéaire sur deux intervalles de températures (d'après Morikawa[99]) :

$$\alpha(T) = -0{,}02.10^{-3} \times T + 11{,}46.10^{-3} \text{ pour } T > 503K$$
$$\alpha(T) = -4{,}565.10^{-6} \times T + 3{,}546.10^{-3} \text{ pour } T \leq 503K$$

avec T la température en Kelvin.

II.2.2.2. Hypothèses sur la diffusion de la matière.

Les hypothèses suivantes sont posées pour la diffusion de la matière dans l'épaisseur :

– Le coefficient de diffusion D suit la loi d'Arrhénius, telle que $D = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right)$, avec D_0 (en cm^2/s) étant le coefficient de diffusion obtenu lorsque le rapport E_A/T tend vers 0, E_A (en $J.mol^{-1}$) l'énergie d'activation de la diffusion, T la température (en Kelvin), et R la constante des gaz parfaits (8.315 $J.mol^{-1}.°K^{-1}$).

– La concentration en substances modèles est homogène dans le PET recyclé et égale à 100 (unités arbitraires) pendant les 1,5 secondes d'injection du PET recyclé.

– La diffusion de la matière commence dès le début de l'injection du PET recyclé (t=4,3 s).

– Le transfert de matière H_C depuis le matériau vers l'extérieur (parois du moule) est nul.

II.2.3. Modélisation de la migration dans les bouteilles en PET.

Le volume $V_{Simulateur}$ du contenu des bouteilles en PET est 1,5l et la température considérée est 40°C. Selon le simulateur, un effet de plastification peut apparaître au cours du temps. Un facteur de plastification BC est alors appliqué sur le coefficient de diffusion de la substance modèle considérée. Les profils de diffusion des substances modèles sont calculés après ceux du liquide simulateur.

Les migrations depuis les bouteilles monocouches et tricouches de 280 µm d'épaisseur sont modélisées. La surface susceptible de donner lieu à migration dans les bouteilles monocouches est S_{Mono}=829 cm^2 (partie cylindrique + fond + goulot). Cette surface dans les bouteilles tricouches est inférieure car ne concerne que la partie cylindrique : S_{Tri}=700 cm^2. En effet, le goulot pouvant venir au contact de la bouche, il n'y a généralement pas de matière recyclée dans cette partie. De plus, à la fin de l'injection de la préforme, du PET vierge est injecté pour que le fond de celle-ci ne contienne pas de PET recyclé et pour compenser le retrait thermique lors du refroidissement.

Etant donnés le diamètre (90 mm) et l'épaisseur (0,28 mm) des bouteilles, les différences entre les simulations dans un plan et dans un cylindre sont négligeables. Les bouteilles sont donc considérées comme des plans de surface S_{Mono} et S_{Tri} dont une face est en

contact avec le liquide simulateur et l'autre exposée à l'air libre. Pour réaliser le transfert de matière depuis la bouteille vers le liquide simulateur, nous sommes tenu de prendre en compte la densité du matériau, les concentrations étant exprimées en mg/Kg de PET. Cette densité est prise comme égale à 1,4 tout au long de cette étude et correspond à la densité généralement observée pour le taux de cristallinité observable dans les parois de bouteille (≈ 25%).

II.2.3.1. Diffusion du liquide simulateur dans le matériau.

Les hypothèses que nous avons posées pour modéliser la sorption et la diffusion du liquide simulateur dans le matériau sont :

– le liquide simulateur ne rentre que par une face du plan et ne s'évapore pas au niveau de la face en contact avec l'air. Cette hypothèse nous permet de simplifier le modèle. Elle est cependant confortée par le fait qu'il est nécessaire de chauffer à plus de 150°C pendant de longues heures le PET pour éliminer l'eau qu'il contient, donc à 40°C l'évaporation de l'éthanol ne peut qu'être très faible. De plus, en ne considérant aucune évaporation, la concentration en éthanol dans le PET tend vers un profil plat d'où une un effet de gonflement maximal dans toute l'épaisseur du matériau.
– le liquide atteint dans le matériau une concentration limite CS_∞ à l'équilibre de sorption
– aucun phénomène de plastification dû à la présence des substances modèles (concentrations trop faibles) n'affecte la diffusion du liquide simulateur.
– le transfert à l'interface du liquide simulateur est parfait ($H_S \rightarrow +\infty$).

II.2.3.2. Diffusion et migration des substances modèles.

Les hypothèses que nous avons posées pour modéliser la diffusion et la migration des substances modèles sont :

– le coefficient de diffusion dépend d'un coefficient de plastification par le liquide simulateur BC selon la relation : $D_{n+0,5,j} = D_{0mig} \exp\left(BC \cdot \frac{CS_{n,j+1} + CS_{n+1,j+1}}{2 \cdot CS_\infty} \right)$ où D_{0mig} est le coefficient de diffusion de la substance modèle pour un effet de plastification nul, $CS_{n,j+1}$ et $CS_{n+1,\ j+1}$ sont respectivement les concentrations du liquide simulateur qui

viennent d'être calculées dans les éléments de volume n et n+1. $D_{n+0,5,j}$ varie donc de D_{0mig} à $D_{0mig}\exp(BC)$. Lorsque aucun effet de plastification n'a lieu, $D_{n+0,5,j}$ est constant.

– la solubilité des substances modèles dans le liquide simulateur est considérée comme infinie et le coefficient de partage entre le polymère et le liquide simulateur est totalement en faveur du liquide ($K_{P/S}\rightarrow 0$). Il n'y a donc pas de limitation de la migration.

– le transfert à l'interface avec le liquide est parfait ($H_M=+\infty$). Pour cela, la quantité de matière contenue dans le volume élémentaire à l'interface est transférée intégralement dans le liquide simulateur. La nouvelle concentration dans le liquide simulateur est alors : $CMS_{j+1} = CMS_j + \frac{C_{N,j+1} \cdot V_{élémentaire}}{V_{simulateur}}$. La nouvelle concentration dans le volume élémentaire en contact avec le liquide simulateur est alors égale à 0 (le coefficient de partage est considéré comme infini).

– l'évaporation des substances modèles vers le milieu extérieur (air) est nulle ($H_C=0$).

– dans le cas des bouteilles tricouches, la barrière fonctionnelle a une épaisseur de 60µm (vérification expérimentale).

II.2.4. Modélisation de la migration au travers du dépôt plasma.

II.2.4.1. Modélisation de la perméation au travers de bouteilles PEHD/dépôt plasma.

Le programme de modélisation utilisé pour la migration depuis une bouteille monocouche est modifié pour modéliser cette perméation. Pour cela, nous considérons 50 segments (d'épaisseur Δx, cf. Figure 31) pour constituer la partie PEHD et 50 autres (d'épaisseur Δz) pour la partie dépôt plasma (0 pour les bouteilles non revêtue). Les épaisseurs des deux couches étant très différentes (rapport=333), nous ne pouvions travailler sur une épaisseur constante des segments (il nous aurait fallu travailler sur 10000 segments). Or, les équations de Fick sont basées sur la concentration du diffusant (cf. §I.3.1.1, partie bibliographique). Nous devrions donc travailler à l'interface des deux matériaux par transfert de quantité de matière et non à partir des concentrations (conservation de la matière). Pour simplifier les calculs, nous travaillons en concentrations et considérons, uniquement lors du

transfert de matière dans le liquide, que le dernier segment du dépôt plasma a un volume équivalent à celui des segments du PEHD (nous arrivons bien sûr aux mêmes résultats).

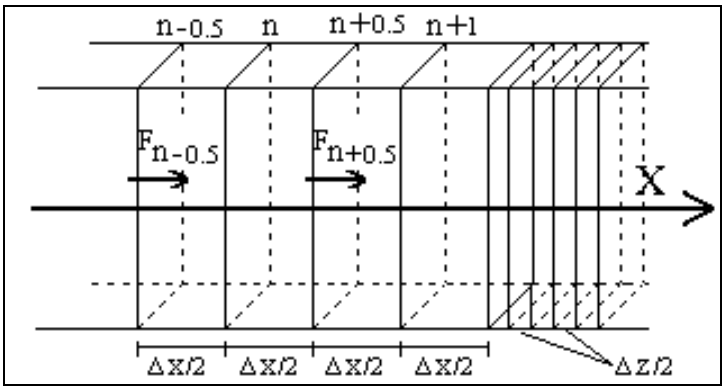


Figure 31 : Représentation schématique de la découpe en éléments finis d'un matériau avec une barrière fonctionnelle de faible épaisseur.

Les hypothèses que nous avons posées pour modéliser la diffusion et la perméation des substances modèles au travers du matériau sont :

– l'épaisseur de la bouteille de PEHD est constante et égale à 500 µm. Celle du dépôt plasma est de 0,5 µm. La bouteille est assimilée à un plan dont la surface est égale à 212 cm^2 (fond + partie cyclindrique).

– au temps t=0 la concentration en substance modèle est nulle dans le matériau. Elle est maximale et égale à 100 dans la solution source (250 ml) et nulle dans le liquide de mesure (260 ml).

– le coefficient de diffusion est constant. Nous ne tenons pas compte de la diffusion et de la plastification éventuelle du solvant des solutions de perméation (éthanol).

– la solubilité des substances modèles dans le liquide simulateur, dans le PEHD et dans le dépôt plasma est considérée comme équivalente et le coefficient de partage entre le PEHD, le dépôt plasma et le liquide simulateur est égal à 1.

– le transfert à l'interface avec le liquide est parfait ($H_M=+\infty$). Nous considérons que les quantités de matière contenues dans les liquides et dans les segments aux interfaces avec les liquides sont réparties équitablement (nous utilisons cette condition un peu différente de la précédente pour permettre de tenir compte de la baisse de

concentration dans le liquide source). La nouvelle concentration dans le liquide simulateur et à l'interface est alors :

$$C_{\text{int}erface} = C_{liquide} = \left[\left(C_{liquide} \cdot V_{liquide}\right) + \left(C_{N,j+1} \cdot V_{élémentaire}\right)\right] / \left(V_{liquide} + V_{élémentaire}\right).$$

II.2.4.2. Modélisation de la migration au travers du dépôt plasma.

Là encore, nous utilisons le programme de migration depuis des bouteilles monocouche, en coupant le matériau en 50 éléments finis pour la partie en PET et en 50 segments pour la partie dépôt plasma.

Les hypothèses que nous avons posées pour modéliser la diffusion et la migration des substances modèles au travers de la barrière fonctionnelle sont :

– l'épaisseur de la bouteille de PET est constante et égale à 280 µm. Celle du dépôt plasma est de 1,5 µm. La bouteille est assimilée à un plan dont la surface est égale à 368 cm^2 (fond + partie cyclindrique).
– le volume de liquide simulateur d'aliment est de 0,5 l.
– au temps t=0 la concentration en substance modèle est nulle dans le dépôt plasma. Elle est nulle dans le liquide simulateur.
– les coefficients de diffusion sont constants dans le PET et dans le dépôt plasma. Nous ne tenons pas compte de la diffusion et de la plastification éventuelle du solvant des solutions de perméation (éthanol).
– la solubilité des diffusants dans le PET et dans le dépôt plasma est considérée comme équivalente et le coefficient de partage entre le PET et le dépôt plasma est égal à 1.
– la solubilité des substances modèles dans le liquide simulateur est considérée comme infinie et le coefficient de partage entre le dépôt plasma et le liquide simulateur est totalement en faveur du liquide ($K_{Plasma/S} \rightarrow 0$). Il n'y a donc pas de limitation de la migration.
– le transfert à l'interface avec le liquide est parfait ($H_M = +\infty$). Pour cela, la quantité de matière contenue dans le volume élémentaire à l'interface est transférée intégralement dans le liquide simulateur. La nouvelle concentration dans le liquide simulateur est

alors : $CMS_{j+1} = CMS_j + \frac{C_{N,j+1} \cdot V_{élémentaire}}{V_{simulateur}}$. La nouvelle concentration dans le volume élémentaire en contact avec le liquide simulateur est alors égale à 0 (le coefficient de partage est considéré comme infini). Le volume élémentaire de l'interface (dépôt plasma/simulateur) est considéré comme égal à celui fixé dans le PET lors du transfert de matière vers le liquide simulateur (conservation de la matière + réduction du nombre d'éléments finis : cf. §II.2.4.1).

– l'évaporation des substances modèles vers le milieu extérieur (air) est nulle (H_C=0).

II.3. Elaboration d'un système modèle.

Afin de valider la modélisation par analyse numérique et de connaître la migration depuis l'emballage recyclé, des bouteilles contenant des substances modèles ont été réalisées sur machines pilotes. Leur concentration dans le PET recyclé doit être suffisamment élevée après mise en œuvre pour permettre de suivre avec précision la migration du point de vue analytique, mais aussi suffisamment faible pour ne pas modifier les propriétés de la matrice.

Pour cela, une liste de substances modèles a été établie en fonction de critères physico-chimiques, de solubilité dans le liquide simulateur… Une procédure rapide a également été développée pour arriver à une imprégnation homogène de l'ordre de 1000 ppm de chaque substance dans le PET recyclé après mise en œuvre des bouteilles modèles. Pour obtenir cette concentration de 1000 ppm, toutes les étapes intermédiaires entre l'imprégnation et la mise en œuvre ont dû être étudiées.

II.3.1. Sélection des substances modèles.

Les substances modèles ont été sélectionnées selon les critères suivant :

- Volatilité : généralement les substances de masse moléculaire plus faible diffusent plus rapidement dans les polymères. Elles ont également la faculté de s'évaporer beaucoup plus rapidement lors des différentes étapes de séchages et de mise en œuvre.

- Polarité et solubilité dans les simulateurs : les substances modèles proposées et utilisées auparavant n'étaient pas ou peu polaires (liste FDA et ILSI[69]) et donc ne sont pas suffisamment solubles dans les simulateurs d'aliments aqueux pour permettre une migration suffisamment importante pour être suivie analytiquement. Nous avons donc proposé d'inclure dans notre liste le DMSO, la 2,4-pentanedione et le phénol. La triéthylamine, la dodécylamine et le 1,3-butanediol avaient été initialement rajoutés à notre liste, mais ont ensuite été écartés du fait de leur réactivité trop importante avec le dichlorométhane (imprégnation et extraction) ou avec le PET.

- Réactivité : étant données les températures atteintes lors des différentes étapes du processus d'injection, certaines substances présentent des réactivités plus ou moins importantes. Les substances modèles peuvent alors subir des réarrangements, oxydations ou greffages sur les chaînes de polymère. Les esters, alcools et amines peuvent engendrer des réactions de trans-estérification ou d'échange ester-amide avec le PET. Les amines et le 1,3-butanediol ont ainsi été écartés de notre liste, car n'étaient plus présents dans les extraits de PET après mise en œuvre.

- Concentration homogène dans la masse : pour des raisons de reproductibilité et afin de limiter la perte des substances modèles lors des étapes de lavage ou de séchage, l'imprégnation doit avoir lieu dans la masse du PET de façon homogène (plateau homogène). Ceci est d'autant plus vrai que les paillettes de PET n'ont pas toutes la même épaisseur (le goulot et le fond sont plus épais, et demandent plus de temps pour être imprégnées de façon homogène). Nous pourrons ainsi prévoir, en fonction du temps de séchage des paillettes, les concentrations avant mise en œuvre.

- Les substances modèles ne doivent pas modifier les propriétés du PET :
  - la viscosité à l'état fondu doit être suffisamment élevée pour permettre l'injection des préformes. En effet, lorsque les réactions avec le PET ou la plastification devient trop importante, la viscosité chute rapidement.
  - la température de transition vitreuse, l'orientation et la cristallinité doivent être proches de celle du PET vierge pour ne pas conduire à une migration irréaliste. Si l'orientation et le taux de cristallinité sont trop faibles, ou la plastification trop importante, la diffusivité sera plus élevée et la cinétique de migration trop rapide (surestimation).

- Les substances modèles doivent être facilement dosables par un minimum de méthodes analytiques aussi simples que possible étant donné le nombre important d'expériences.

- Des colorants ont été ajoutés pour visualiser l'épaisseur de la barrière fonctionnelle et les profils de diffusion.

II.3.2. Influence du solvant sur les imprégnations et sur les propriétés du PET.

II.3.2.1. Influence du solvant sur les cinétiques d'imprégnation.

Selon le solvant utilisé lors de l'imprégnation des substances modèles, les propriétés du PET sont plus ou moins modifiées, conduisant à des cinétiques d'imprégnation très différentes. Deux conditions d'imprégnation ont été testées ici :

- Imprégnation à 40°C dans l'heptane qui est considéré comme inerte vis à vis du PET. Nous avons repris cette technique utilisée par Komolprasert et al.[8] pour suivre l'imprégnation du toluène et du 1,1,1-trichloroéthane (substances dont les cinétiques sont les plus rapides, car leurs masses moléculaires sont les plus faibles).

- Imprégnation à température ambiante dans le dichlorométhane, connu pour être un solvant à fort pouvoir gonflant pour le PET[84],[80]. La sorption de l'Uvitex OB a été suivie. C'est la substance modèle dont la masse moléculaire est la plus importante et, par conséquent, celle dont on peut attendre la cinétique de sorption la plus lente.

Les cinétiques de sorption de ces trois produits sont reportées sur la Figure 32. Les substances modèles incorporées dans l'heptane suivent une cinétique fickienne typique qui se poursuit après 26 jours de contact. Par contre, l'Uvitex OB dans le dichlorométhane présente un plateau de sorption après seulement 2,5 jours. L'utilisation du dichlorométhane nous a donc paru être plus adaptée pour incorporer, de façon rapide et homogène, une large gamme de masses moléculaires de substances modèles.

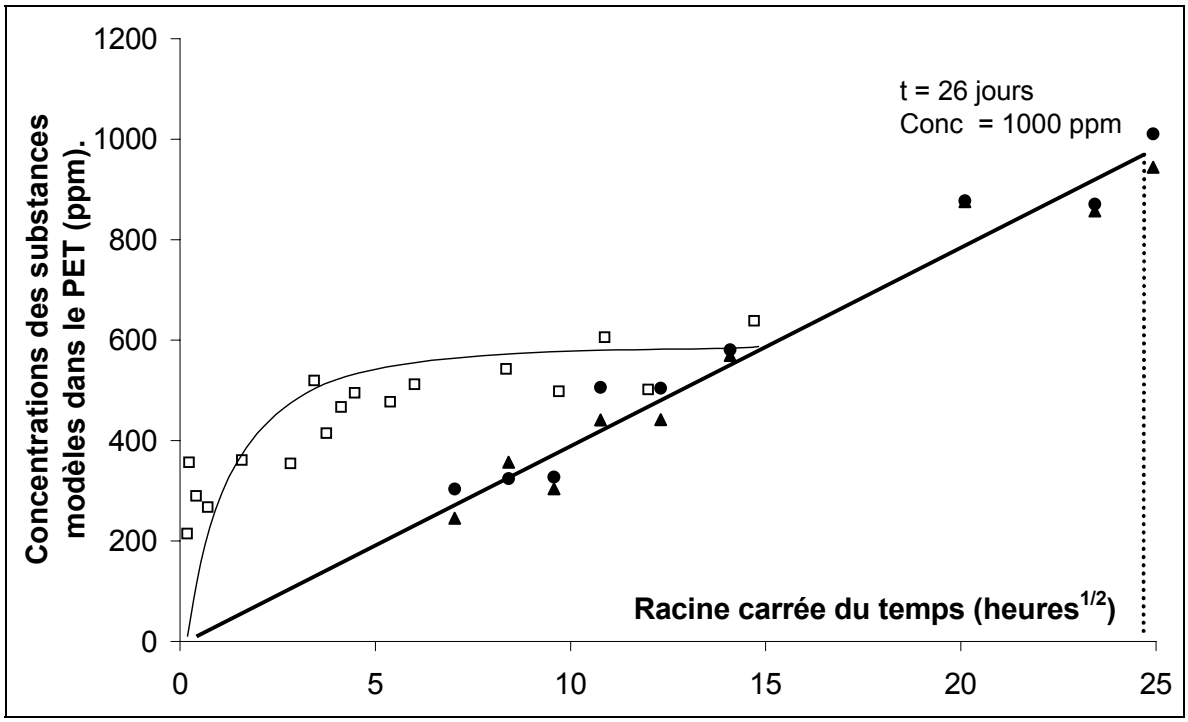


Figure 32 : Cinétiques d'imprégnation de paillettes de PET (1 cm x 1 cm x 280 µm) par du toluène (13,3% p/p) (●) et du 1,1,1-trichloroéthane (20,5% p/p) (▲) en solution dans l'heptane à 40°C, et de l'Uvitex OB (0,54% p/p) (□) en solution dans le dichlorométhane à température ambiante.

II.3.2.2. Sorption-Désorption du dichlorométhane.

La cinétique de sorption du dichlorométhane est suivie par prise de masse sur un échantillon de 280 µm d'épaisseur. Elle est fickienne et atteint un plateau après une heure d'immersion, avec sorption de 37% (p/p) de dichlorométhane. Ce fort pouvoir gonflant du dichlorométhane explique donc que les cinétiques de sorption soient beaucoup plus rapides dans ce solvant qu'avec l'heptane.

Cependant, la quantité très importante de dichlorométhane dans le PET après imprégnation ne permet pas de procéder directement à une mise en œuvre à l'état fondu. Il doit être éliminé lors des étapes de séchage de l'eau à 150°C (séchage avant mise en œuvre pour limiter l'hydrolyse pendant celle-ci : cf. §III.2.2). L'évaporation du dichlorométhane a donc été évaluée après différents traitements par thermogravimétrie (cf. Figure 33).

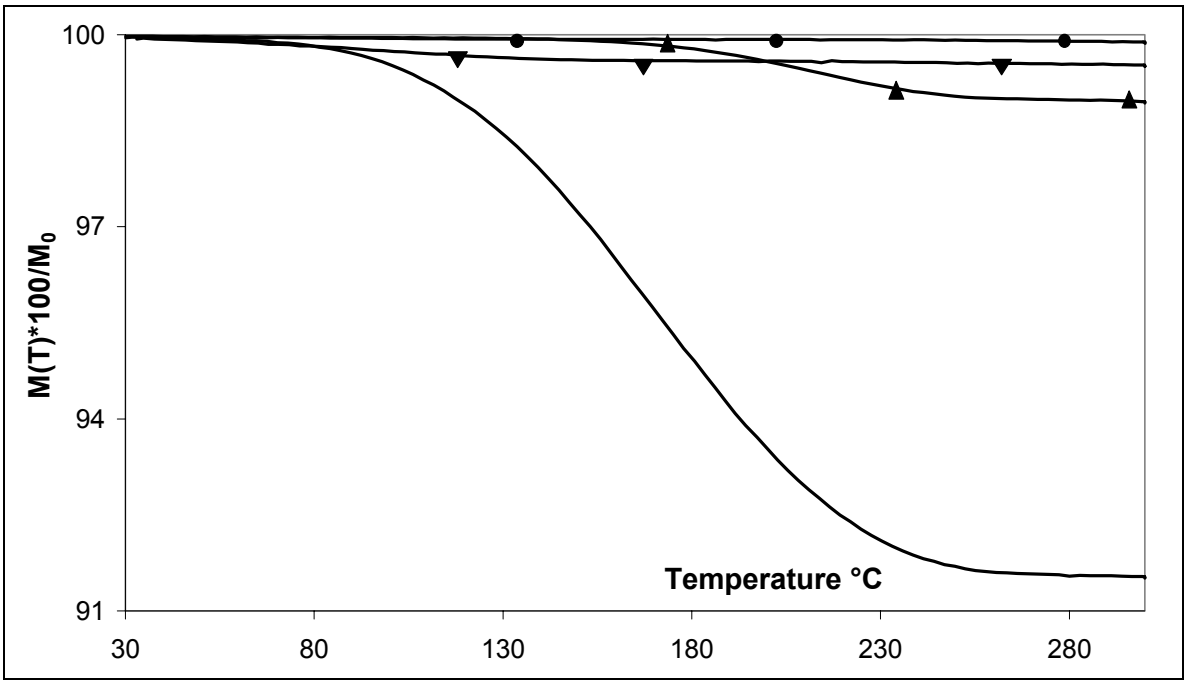


Figure 33 : Perte de masse de paillettes de PET en fonction de la température : paroi de bouteilles du commerce avant (▼) et après (●) séchage 3h/150°C; paillettes de PET imprégnées au dichlorométhane et séchées 24h/40°C (__); paillettes de PET imprégnées au dichlorométhane, séchées 24h/40°C puis séchées 3h/150°C (▲).

Des paillettes vierges sont prises comme référence. Elles contiennent initialement 0,5 % d'eau, ce qui est usuel (Zimmermann et Al.[139]), et ne contiennent plus que 0,1 % d'eau après 3 heures de séchage à 150°C. L'effet du séchage est également évalué sur des paillettes gonflées au dichlorométhane. Lorsque ces paillettes sont séchées 24 heures à 40°C, elles contiennent encore 8,5 % de substances volatiles (principalement du dichlorométhane, l'eau étant probablement proche de 0,5 % comme dans l'échantillon référence). Lorsque ce même PET gonflé est ensuite séché 3 heures à 150°C, il contient moins de 1 % de dichlorométhane, soit un ordre de grandeur proche de la somme des concentrations des substances modèles avant injection.

Remarque : le PET est séché une nouvelle fois 3h à 150°C juste avant la mise en œuvre pour être sur de réduire au maximum la quantité d'eau (la quantité de dichlorométhane résiduel est également réduite au cours de cette étape).

II.3.2.3. Influence du dichlorométhane sur les propriétés physiques du PET.

L'effet du gonflement et de la plastification du dichlorométhane sur le PET est visible à l'œil nu : lorsque les paillettes de PET sont plongées dans le solvant, elles se recroquevillent petit à petit sur elles-mêmes montrant une relaxation très importante des chaînes orientées du polymère. Cet effet a été suivi par MDSC pour des paillettes vierges, recuites à 135, 175 et 215°C, et pour des paillettes modifiées par le dichlorométhane. Les résultats sont reportés sur la Figure 34.

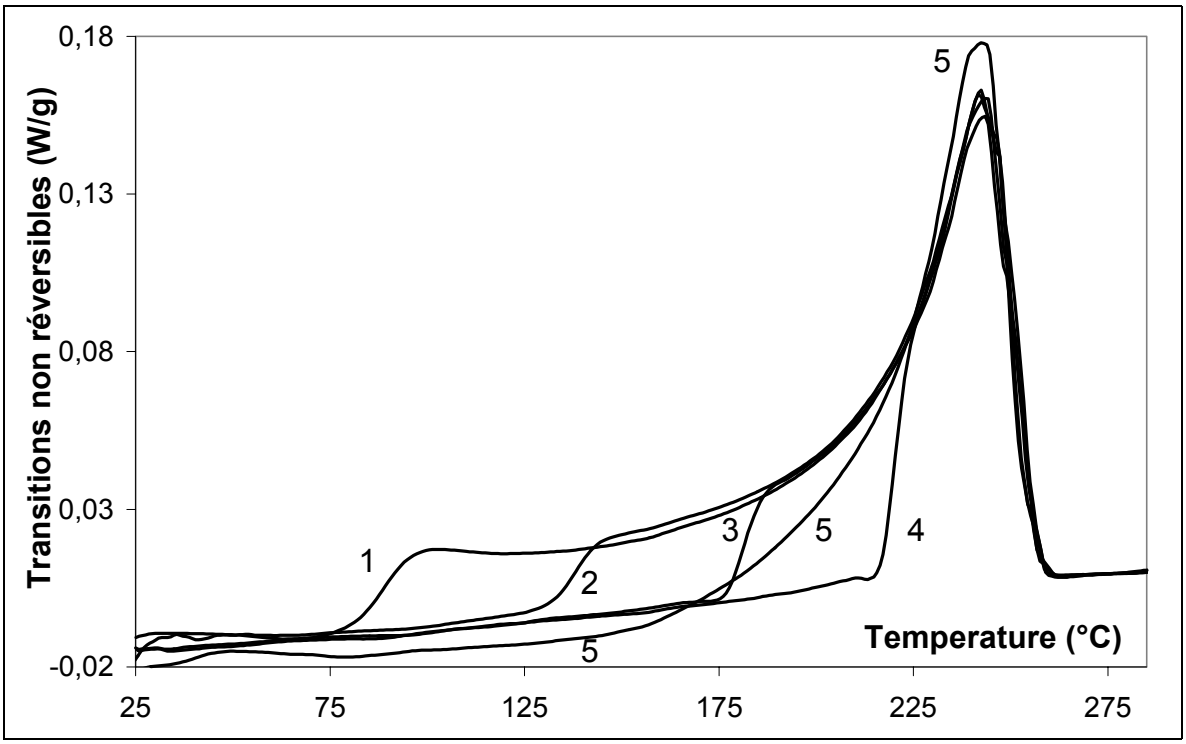


Figure 34 : Transitions non-réversibles dans des paillettes de PET vierges (1) et dans des paillettes de PET après recuit à 135 (2), 175 (3) et 215°C (4). Comparaison avec des paillettes gonflées pendant 5 heures dans le dichlorométhane et séchées 24h/40°C (5).

Dans la partie bi-orientée des parois de bouteilles, les chaînes de PET sont ordonnées (structures intermédiaires entre la phase amorphe et cristalline). Le fait de recuire des paillettes induit une relaxation de l'orientation des chaînes conduisant à une forme cristalline plus stable. Ce phénomène est visible sur la Figure 34 où la transition irréversible due à la relaxation des chaînes (marche très marquée) est décalée vers la température de recuit. Cette

transition n'apparaît plus pour un échantillon ayant été immergé dans le dichlorométhane puis séché 24 h à 40°C. Malgré la présence de 8 % de dichlorométhane environ (cf. §II.3.2.2), l'absence de cette marche laisse penser que la transition a eu lieu avant l'analyse thermique.

Lors de la mise en œuvre du PET à l'état fondu, toute l'histoire physique et thermique du polymère est perdue (orientation, cristallinité, relaxation de l'orientation,…). L'effet du gonflement et de la relaxation du dichlorométhane sur le PET lors de l'imprégnation n'est donc plus visible après mise en œuvre. Cependant, afin de vérifier qu'il n'influence pas la mise en œuvre elle-même, les indices de viscosité à l'état fondu (MFI) ont été déterminés pour des paillettes vierges, et pour des paillettes gonflées au dichlorométhane puis séchées à 150°C pendant 3 heures. Aucune différence n'a pu être relevée entre les deux séries de mesures.

Le fort gonflement induit dans le PET par le dichlorométhane disparaît après son évaporation lors du séchage à 150°C. L'emploi de dichlorométhane comme solvant d'imprégnation ne modifie pas les propriétés du PET à l'état fondu ni après mise en œuvre. Son utilisation pour l'imprégnation des substances modèles dans cette thèse a donc été retenue.

II.3.3. Influence de la température sur l'imprégnation.

L'avantage du dichlorométhane est de conduire à un protocole rapide à température ambiante, en permettant d'atteindre un plateau de cinétique (reproductibilité de l'imprégnation). L'effet de la température sur les cinétiques d'imprégnation de paillettes de PET a été suivie, pour les substances de la série B, à 11, 17 et 23°C pendant 5 jours. Aucune différence n'a pu être observée sur les cinétiques et sur les taux d'imprégnation entre les différentes températures.

L'utilisation du dichlorométhane comme solvant d'imprégnation est donc parfaitement envisageable à température ambiante car il permet d'imprégner les paillettes de PET dans un laps de temps très court (2,5 jours maximum pour l'Uvitex OB) tout en s'affranchissant des conditions de température. Afin de s'assurer d'atteindre un plateau pour toutes les substances modèles, les imprégnations ont ensuite été réalisées sur 5 jours.

II.3.4. Réactivité et évaporation des substances modèles.

Les substances modèles que nous avons choisies représentent une très large gamme de propriétés physico-chimiques. Cependant, certaines de ces substances peuvent être réactives entre elles ou avec le PET, notamment par les groupements polaires. Il ne nous a pas toujours été possible d'évaluer à chaque étape du processus de mise en œuvre cette réactivité du fait d'une évaporation, lors des étapes de séchage par exemple. Nous avons donc plutôt procédé à l'évaluation des taux de récupération des différentes substances après chaque étape : lors de l'imprégnation et de l'extraction des paillettes, au cours du séchage à 150°C et au cours de l'injection à l'état fondu à 280°C.

II.3.4.1. Réactivité dans le dichlorométhane à 40°C.

Pour vérifier leur stabilité lors de l'imprégnation (5 jours à 20°C) ou de l'extraction des paillettes pour quantification (1,5 jours à 40°C), les substances modèles ont été placées en solution dans le dichlorométhane à 40°C pendant 7 jours.

Toutes les substances modèles sont restées stables, à l'exception de la triéthylamine, qui réagit lentement avec le dichlorométhane (perte de 50% en 7 jours). Elle a donc été éliminée de la liste des substances modèles.

II.3.4.2. Effets du séchage à 150°C et de l'injection à 280°C.

Les paillettes ont été imprégnées selon les conditions présentées dans le Tableau 18. Les paillettes ont ensuite été séchées 3 heures à 150°C, puis chauffées dans un tube scellé à 280°C pendant 5 minutes, soit 2 à 3 fois plus longtemps que le temps de séjour de la matière fondue dans un cycle d'injection classique. Les résultats, présentés dans le Tableau 20, montrent que pour toutes les substances modèles les concentrations chutent lors de l'étape de séchage à 150°C, excepté pour l'Uvitex OB. Ces chutes de concentrations sont dues à une réactivité des substances modèles entre elles ou avec le PET, et/ou à une évaporation.

Après chauffage à 280°C, la concentration du DMSO devient trop faible pour être quantifiée dans de bonnes conditions. Cependant, en augmentant sa concentration initiale dans la solution d'imprégnation (cf. Tableau 18), nous avons atteint le niveau de concentration recherché dans les bouteilles monocouches modèles, i.e. 1363 ppm (cf. Tableau 21).

Substances modèles	Concentrations initiales (CI) en ppm	Séchage 150°C/3 heures		Séchage (150°C/3h) + 5 min à 280°C	
		Concentra-tions (ppm)	Taux de récupération par rapport à CI	Concentra-tions (ppm)	Taux de récupération par rapport à CI
1,1,1-Trichloroéthane	7648	2105	28	745	10
DMSO	4911	702	14	< 70	-
Palmitate de méthyle	564	212	38	164	29
Benzophénone	819	165	20	155	19
Phénylcyclohexane	4448	1403	32	1033	23
Hydrocinnamate d'éthyle	1064	527	50	436	41
Phénol	7361	1020	14	796	11
BHT	1543	892	58	597	39
Chlorobenzène	9337	596	6	368	4
Uvitex OB	1090	1176	108	1016	93
1-Chlorooctane	2952	555	19	323	11
2,4-Pentanedione	8079	556	7	678	8
Azobenzène	1378	440	32	536	39
Nonane	1631	171	10	148	9
DBP	462	205	44	278	60
Benzoate de phényle	1051	442	42	408	39
Toluène	5751	340	6	452	8

Tableau 20 : Concentrations des substances modèles dans le PET après les différentes étapes du process de mise en œuvre : après imprégnation (CI), après séchage 3h/150°C, et après séchage 3h/150°C et 5 minutes à 280°C.

D'autres substances modèles ont été éliminées pour des raisons d'évaporation ou de réactivité trop importante. La triéthylamine et la dodécylamine entraînent une coloration brune du PET et ne sont plus extractibles après le chauffage à 280°C. Les amines ont probablement réagi avec le PET (amidation), et la coloration du PET ne peut pas être supprimée par extraction au dichlorométhane. De la même façon, le 1,3-butanediol n'a pu être retrouvé dans le PET après chaque étape de simulation du process (estérification, trans-estérification). Ces derniers composés ont donc été éliminés et la liste du Tableau 10 a été retenue.

II.3.4.3. Effets du temps de séchage à 150°C.

Généralement, avant mise en œuvre, le PET est séché 6 à 8 heures à 150°C sous circulation d'air dans les procédés industriels. Les paillettes que nous avons imprégnées ont été séchées sous aspiration 3 heures à 150°C après imprégnation, expédiées pour la mise en œuvre en fût clos puis séchées à nouveau 3 heures à 150°C sous circulation d'air juste avant la mise en œuvre.

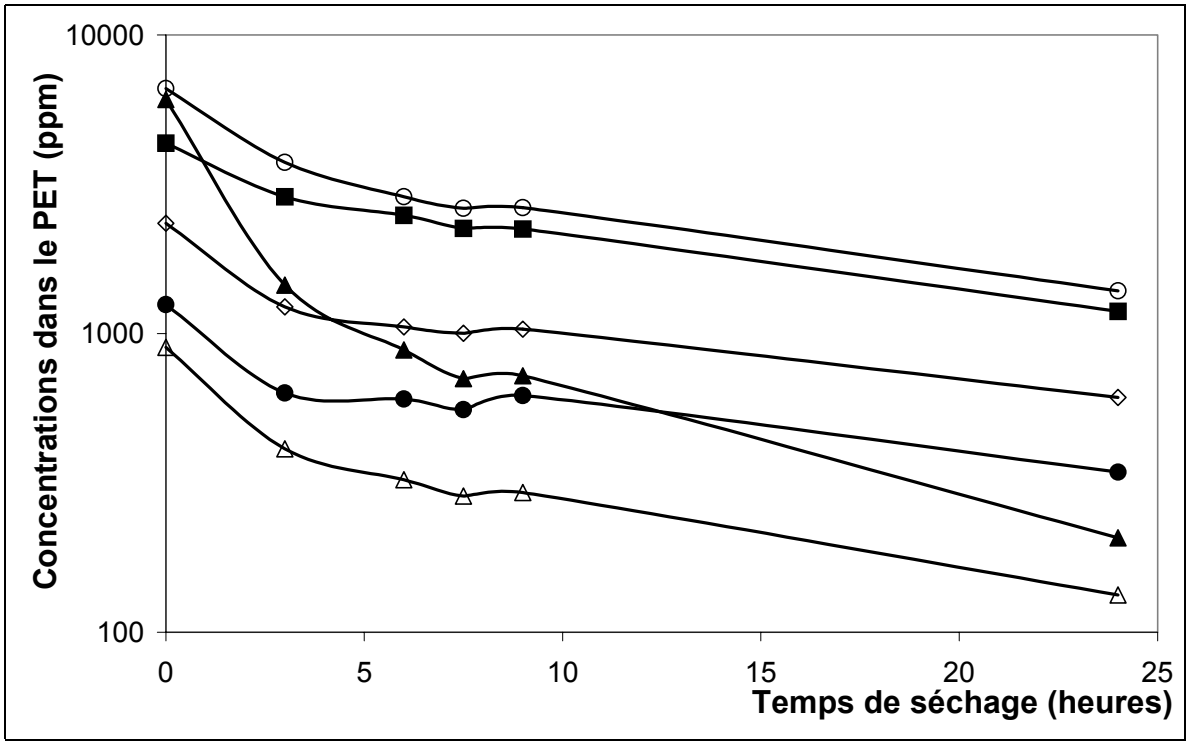


Figure 35 : Concentrations des substances modèles de la série A dans les paillettes de PET en fonction du temps de séchage à 150°C (1,1,1-trichloroéthane (○), DMSO (▲), hydrocinnamate d'éthyle (△), benzophénone (■), palmitate de méthyle (●) et phénycyclohexane (◇)).

L'effet du temps de séchage sur les concentrations de substances modèles a donc été évalué (cf. exemple de la série A avec la Figure 35). Exception faite pour l'Uvitex OB, les concentrations de toutes les substances modèles chutent de façon importante dans les trois premières heures (d'un facteur 3 [DMSO, chlorobenzène, phénol, chlorooctane] à 8 [2,4-pentanedione, toluène]). Ces résultats montrent que l'opération de séchage contribue largement à la diminution des concentrations des substances modèles les plus volatiles.

Compte tenu de tous ces résultats, les concentrations des substances modèles dans les solutions d'imprégnation ont été ré-ajustées de façon à obtenir 1000 ppm ± 50% dans la résine imprégnée des bouteilles modèles.

II.3.5. Réalisation des bouteilles modèles.

Deux types de préformes et de bouteilles modèles ont été réalisées : monocouches (100% de PET imprégnés, principalement pour déterminer les coefficients de diffusion et avoir une migration « référence ») et tricouches (25% de PET imprégné, pour évaluer la

migration au travers de barrières fonctionnelles). Les conditions d'imprégnation correspondantes sont résumées dans le Tableau 18.

II.3.5.1. Distribution des substances modèles dans les bouteilles.

Les concentrations des substances modèles obtenues dans les préformes et les bouteilles monocouche (cf. Tableau 21) sont bien celles que nous nous étions fixées (1000 ppm ± 50%), à l'exception du 1,1,1-trichloroéthane, de la benzophénone et du phénol qui dépassent 2500 ppm. Les pertes de ces substances sont moins importantes que prévu, notre test simulant l'injection à 280°C étant probablement plus sévère que la réalité (5 minutes à haute température au lieu de 2 minutes environ).

Substances modèles (série)	Concentrations dans les paillettes après imprégnation (ppm)	Concentrations dans les bouteilles monocouche (ppm)
1,1,1-Trichloroéthane (A)	6840	2 690
DMSO (A)	7579	1 363
Palmitate de méthyle (A)	3517	704
Benzophénone (A)	6911	2910
Phénylcyclohexane (A)	2972	1 285
Hydrocinnamate d'éthyle(A)	3470	587
Phénol (B)	8263	2616
BHT (B)	1908	872
Chlorobenzène (B)	7754	1324
Uvitex (B)	591	570
1-Chlorooctane (B)	4355	1552
2,4-Pentanedione (C)	6819	785
Azobenzène (C)	2455	921
Nonane (C)	2804	624
DBP (C)	1070	533
Benzoate de phényle (C)	1782	810
Toluène (C)	6931	704

Tableau 21 : Mise en œuvre des bouteilles modèles : concentrations des substances modèles dans les paillettes de PET après imprégnation et dans les bouteilles après mise en œuvre.

Dans les bouteilles tricouches, les concentrations ont été évaluées dans le goulot, dans le fond et à quatre endroits dans la paroi de la bouteille, repérés par leur distance X (en cm) du

fond (cf. exemple de la série C, Figure 36). Le goulot des bouteilles ne contient aucune substance modèle, comme prévu. En effet, étant donné que le goulot des bouteilles commerciales peut venir en contact direct avec la bouche du consommateur, les producteurs ont décidé qu'il ne doit pas contenir de matériau recyclé.

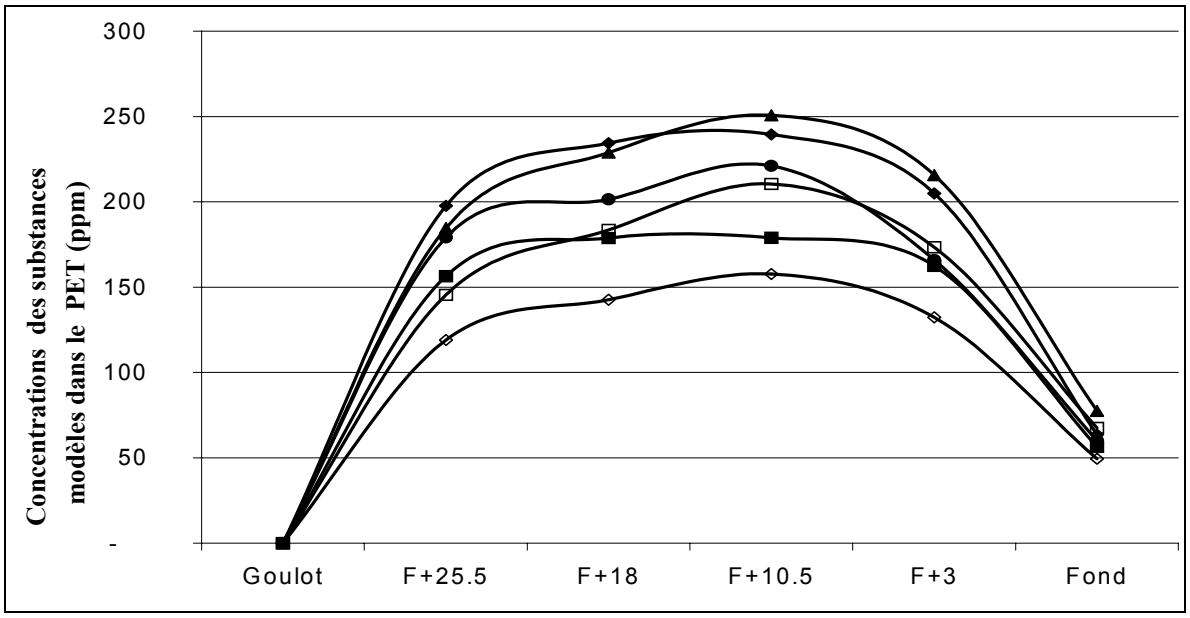


Figure 36 : Concentrations des substances modèles de la série C en fonction de leur distance X (cm) à partir du fond de la bouteille : toluène (◆), 2,4-pentanedione (●), azobenzène (▲), benzoate de phényle (□), DBP (◇) et nonane (■).

Dans le fond des bouteilles, les concentrations en substances modèles sont bien inférieures à celles que l'on trouve dans les parois : à la fin de l'injection, du PET vierge est injecté pour éviter la présence de matériau recyclé en contact direct avec l'aliment (la direction des flux de matières fait qu'il ne peut y avoir de barrière fonctionnelle dans cette zone) et pour compenser le retrait thermique du PET lors du refroidissement (cf. Figure 24).

Dans les parois des bouteilles, les concentrations ne sont pas homogènes, montrant que les épaisseurs des couches recyclées et vierges ne sont pas constantes. Cependant, la moyenne des concentrations des quatre points étudiés est égale à 25% de la concentration des substances modèles dans les bouteilles monocouche, correspondant au rapport PET recyclé/PET vierge dans la partie cylindrique des bouteilles tricouches.

II.3.5.2. Propriétés physiques des bouteilles modèles.

Des échantillons sont prélevés dans les parois des bouteilles pour comparer par MDSC les propriétés physiques des bouteilles modèles à celles des bouteilles commerciales. Les résultats sont présentés sur la Figure 37.

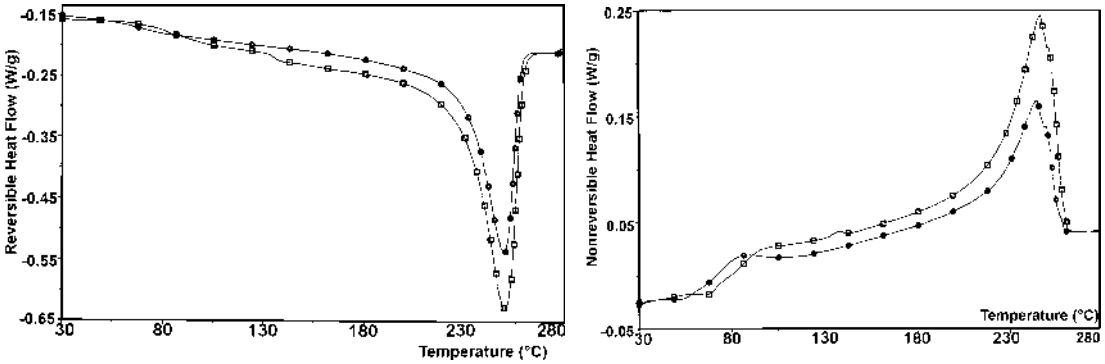


Figure 37 : Comparaison des flux de chaleur des bouteilles modèles des séries A, B et C (○) et des bouteilles commerciales (□) : flux réversibles (à gauche), flux non-réversibles (à droite).

La température de transition vitreuse des bouteilles modèles est légèrement inférieure à celle des bouteilles du commerce. De faibles différences apparaissent aussi dans les thermogrammes réversibles et non-réversibles. Les transitions liées à la relaxation de l'orientation des chaînes dans les bouteilles modèles sont inférieures montrant probablement un effet de plastification des substances modèles. Le taux de cristallinité est également inférieur puisque les transitions à la fusion sont un peu moins intenses. Cependant, un effet de plastification et un taux de cristallinité inférieur vont en faveur d'une diffusivité plus grande. Ces propriétés des bouteilles modèles conduiront donc à une migration légèrement surestimée, ce qui est acceptable dans l'esprit de notre étude et donnera une marge de sécurité supplémentaire pour la santé du consommateur.

Les parois des bouteilles tricouches des séries B et C ont été coupées transversalement par microtomie à différents emplacements par rapport au fond de la bouteille. Leurs sections ont été observées en fonction de leur en microscopie optique visible (pour l'azobenzène) et par fluorescence (pour l'Uvitex OB) (cf. Figure 38). L'épaisseur de la barrière fonctionnelle pour ces substances colorantes n'est pas constante tout au long des bouteilles ce qui est en accord avec le dosage des substances modèles (cf. §II.3.5.1). Aucun gradient de diffusion n'a pu être mis en évidence pour ces deux substances modèles, ce qui tend à démontrer qu'il n'y a pas de diffusion de ces substances pendant la mise en œuvre des préformes à l'état fondu ni

pendant le soufflage. De plus, ces résultats montrent qu'il n'y a pas non plus de mélange de PET recyclé et de PET vierge durant l'injection des préformes.

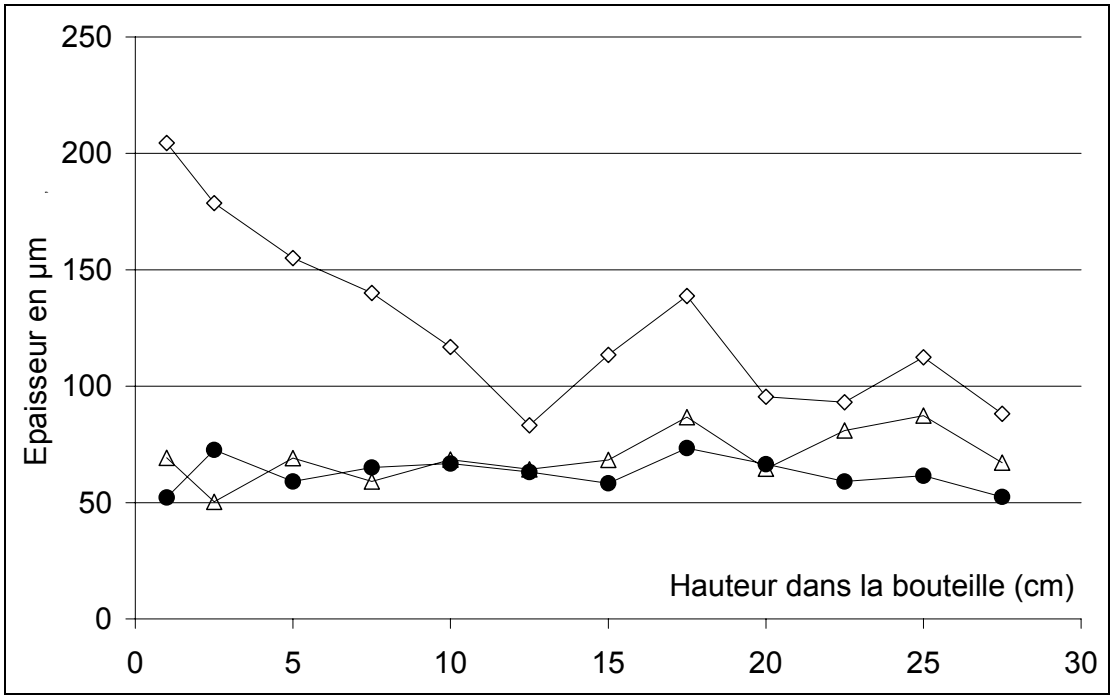


Figure 38 : Epaisseurs des couches des PET vierge extérieur(◇) et intérieur (barrière fonctionnelle(△)), et de PET recyclé(●) dans l'épaisseurs des bouteilles modèles par microscopie optique visible (fluorescence) pour l'Uvitex OB (série B).

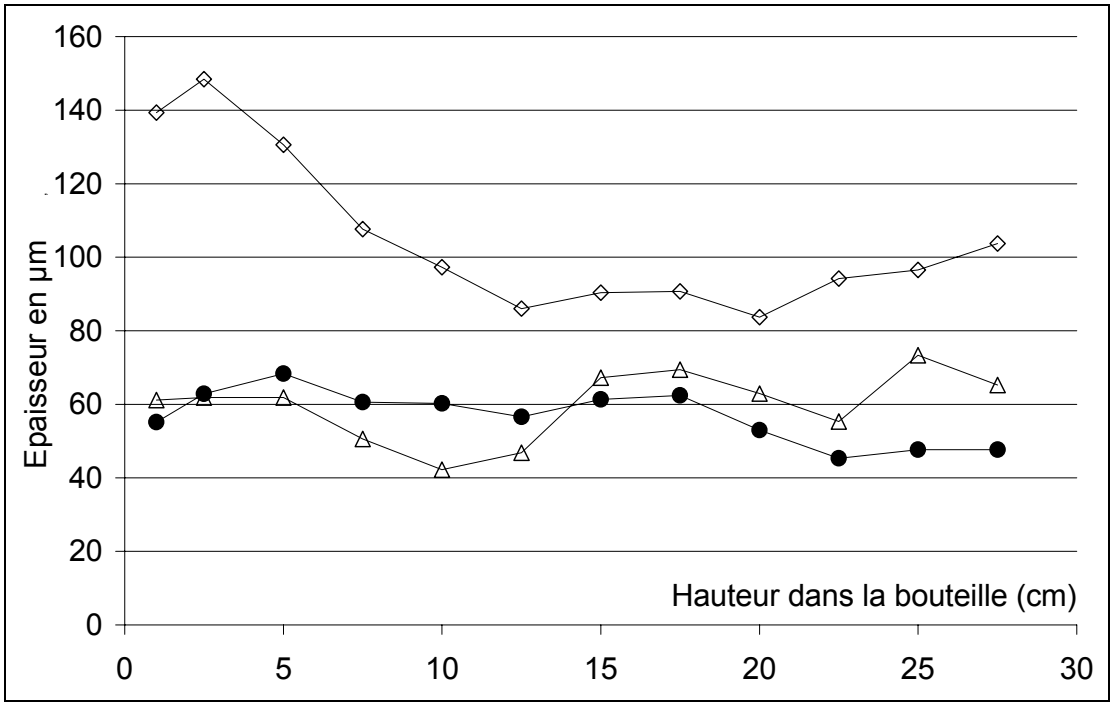


Figure 39 : Epaisseurs des couches des PET vierge extérieur(◇) et intérieur (barrière fonctionnelle(△)), et de PET recyclé(●) dans l'épaisseurs des bouteilles modèles par microscopie optique visible pour l'azobenzène (série C).

Ces résultats donnent également des indications sur la localisation de la couche recyclée. Elle se situe vers le centre de la bouteille, donc vers l'aliment, conformément à ce qui est observable dans ce type de préforme et bouteille[133]. En effet, la matière fondue étant injectée dans la partie opposée au goulot (cf. Figure 24), le flux de matière vient buter contre le noyau et suit plutôt la paroi interne des préformes plutôt que le centre.

Cependant, l'épaisseur de la couche vierge, que l'on peut assimiler à la barrière fonctionnelle, est toujours supérieure à 42 µm pour la série C et 50 µm pour la série B. L'épaisseur moyenne de cette couche vierge est de 60 µm pour la série C et 70 µm pour la série B. La couche recyclée représente 25% de l'épaisseur totale des parois, ce qui est en totale adéquation avec les résultats obtenus lors du dosage des substances modèles (cf. §II.3.5.1).

II.3.6. Conclusion partielle.

L'utilisation du dichlorométhane comme agent gonflant le PET nous a permis d'imprégner de façon homogène et très rapide les paillettes de PET en substances modèles. Ce dichlorométhane est facilement éliminé par les différentes étapes de séchage et n'a pas d'influence sur les propriétés du PET après mise en œuvre.

Une liste de substances modèles a été établie en fonction de critères physico-chimiques très larges. Des substances modèles, dont certaines très solubles dans l'eau, nous permettront de suivre, grâce à un niveau d'imprégnation suffisamment élevé (1000 ppm), une migration détectable par une technique simple : la chromatographie en phase gazeuse. Ces mêmes substances modèles nous permettront d'évaluer la diffusion à l'état fondu lors de l'étape d'injection des préformes. La présence de ces substances modèles affecte très légèrement les propriétés physiques du PET mais vont dans le sens d'une diffusion légèrement accélérée donc vers une surestimation de la migration et par conséquent vers une marge de sécurité supplémentaire pour le consommateur.

Les bouteilles modèles réalisées de cette façon présentent des niveaux de concentrations conformes à ceux que nous nous étions fixés. Les résultats obtenus pour les

bouteilles tricouches sont proportionnels à la quantité de matière recyclée qui y a été incorporée. Les goulots et fonds de bouteilles tricouches sont pratiquement exempts de toute matière recyclée comme prévu. Ces bouteilles présentent apparemment une épaisseur de PET vierge entre la couche recyclée (visualisation par coloration) de 60 à 70 µm d'épaisseur avec un minimum de 42 µm.

Les substances modèles les plus solubles dans l'eau, celles qui portent des fonctions polaires (alcool aliphatique, amines), réagissent avec le PET et ne sont plus extractibles après mise en œuvre. Nous avons dû les éliminer de la liste des substances utilisées. Toutefois, cette observation va dans le sens de la sécurité du consommateur puisque ces substances sont aussi celles qui auraient eu la plus grande tendance à migrer dans les liquides simulateurs aqueux habituellement conditionnés dans les bouteilles en PET.

II.4. Diffusion à l'état fondu : Etude du process de co-injection.

II.4.1. Résultats des simulations.

II.4.1.1. Choix de la zone de simulation dans la préforme.

Le modèle numérique que nous avons développé peut permettre de décrire dans les trois dimensions de l'espace les phénomènes de diffusion dans la préforme. Cependant, ce type de simulation demande des temps de calcul très longs. Nous avons donc préféré simuler en deux dimensions ces phénomènes de diffusion.

Pour cela, nous avons considéré la zone contenant du PET recyclé et restant chaude le plus longtemps tout au long de l'injection (cf. Figure 40). En effet, cette zone est proche de la buse d'injection et la diffusion y est la plus importante. De plus, dans cette zone, le passage du PET recyclé pour aller alimenter le reste de la préforme y est le plus long. La concentration en substances modèles y est donc constante et c'est là qu'elle est maximale pendant tout le temps de l'injection.

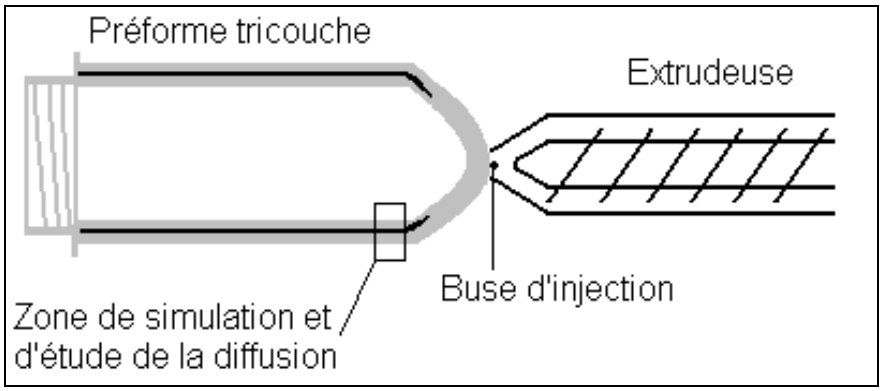


Figure 40 : Visualisation dans une préforme tricouche de la zone concernée par les simulations par analyse numérique et par l'analyse expérimentale. Dans la préforme, le PET recyclé est représenté en noir et le PET vierge en gris.

Au cours des simulations de l'injection, les profils de températures et de concentrations en diffusant ont été calculés. Un coefficient de convection thermique a été introduit pour approcher au mieux les conditions réelles d'injection. Le coefficient de transfert du diffusant a quant à lui été considéré comme nul (pas de transfert vers l'extérieur de la préforme) étant donné que l'injection a lieu dans une enceinte fermée et hermétique.

II.4.1.2. Diffusion de la température.

Des simulations d'injection et de refroidissement de préformes ont donc été réalisées avec plusieurs coefficients de convection à la surface (ou interface PET/moule) variant de l'infini (convection parfaite) à $7{,}12.10^{-4}$ (convection pour un contact avec l'air).

Les simulations pour $H_T \rightarrow +\infty$ et H_T=0,0074 sont représentées par les Figure 42 et Figure 43. La valeur de H_T=0,0074 a été choisie sur la base d'un grand nombre de simulations pour représenter la réalité du procédé d'injection : c'est avec cette valeur que l'on peut obtenir une température de 110°C en surface (valeur surestimée) à t=30 secondes (généralement les cadences de production varient entre 20 et 30 s par unité). Chaque cycle d'injection comprend une injection de PET vierge dans toute l'épaisseur de la préforme au temps t=0 puis dans la partie centrale de la préforme pendant 4,3 s. Pendant ces 4,3 s, le PET vierge est injecté au centre de la préforme et son épaisseur représente 25% de l'épaisseur totale. Dans cette zone, le PET reste à la température maximale de 280°C alors qu'il est très rapidement refroidi près des surfaces de la préforme. Pour cette raison, nous avons préféré simuler l'injection de la matière fondue dans cette zone centrale (contrairement à ce qui a été observé expérimentalement), car la diffusion, qui est fonction de la température, y est surestimée.

Après ces 4,3 s, du PET recyclé est injecté pendant 1,5 s. La température de la zone centrale reste à 280°C pendant ce laps de temps mais les zones comprises entre les parois et la zone centrale continuent de refroidir. Après l'injection du PET recyclé, la zone centrale est à son tour affectée par le refroidissement jusqu'à la fin du cycle de 30 s et la chute de température devient moins rapide (l'écart de température entre le centre et les parois étant moins important). De plus, une asymétrie (qui sera mise en évidence également pour les profils de concentrations, cf. §II.4.1.3) des profils de températures apparaît dans l'épaisseur de la préforme. Celle-ci est visible sur la Figure 43 pour t=30 s entre les deux surfaces en contact avec le moule ($R_{\text{paroi interne}}$ et $R_{\text{paroi externe}}$).

La différence d'efficacité de refroidissement entre les deux valeurs de H_T est visible à trois niveaux sur les deux figures :

- en surface : pendant les 10 premières secondes du cycle la température en surface pour H_T=0,0074 chute progressivement de 280 à 160°C environ, alors que pour une convection parfaite la chute est instantanée de 280 à 8°C.
- entre la surface et le centre : la température chute de façon moins abrupte pour H_T=0,0074. Les courbes de niveau matérialisant les températures y sont beaucoup plus régulièrement espacées.
- à la fin du cycle, les températures de surface et températures moyennes dans l'épaisseur de la préforme sont plus faibles pour $H_T=+\infty$.

II.4.1.3. Diffusion de la matière pour H_T=0,0074.

Connaissant le profil de températures à un temps t, le modèle calcule ensuite, à partir de l'équation d'Arrhenius, les coefficients de diffusion au temps t en chaque point de l'épaisseur de la préforme. Les profils de concentrations sont alors calculés à partir de ces coefficients de diffusion et des profils de concentrations au temps t-Δt (cf. Figure 44). Les différentes étapes de l'injection sont :

- De t=0 à t=4,3 s : seul du PET vierge est injecté.
- A t=4,3 s : fin de l'injection de PET vierge.
- De t=4,3 à t=5,8 s : le PET recyclé est injecté. La diffusion des polluants du PET recyclé peut s'effectuer. Pendant toute la durée de l'injection, la concentration de diffusant dans la zone d'injection (25 % de l'épaisseur au centre) reste constante et maximale et la diffusion se poursuit. Cette concentration initiale dans le polymère est C_0=100 (unité arbitraire).
- A t=5,8 s : fin de l'injection de matière recyclée.
- De t=5,8 à t=30 s : la préforme est refroidie. La diffusion des polluants se poursuit jusqu'à t=30 s. La concentration de polluants dans la zone centrale (PET recyclé) chute au profit des couches vierges.

Comme pour les profils de températures, une asymétrie des profils de concentrations apparaît sur la Figure 44. La différence de concentrations entre les surfaces internes et externes de la préforme augmente avec le temps, comme on peut le voir sur la Figure 41. Les concentrations augmentent dans les zones de PET vierge puis le diffusant atteint la paroi du moule après un certain temps. La concentration à la surface interne de la préforme augmente alors plus vite que celle à l'extérieur.

Cette différence de concentration peut s'expliquer de par la géométrie de la préforme. Etant cylindrique, le volume des éléments finis n'est pas constant mais augmente avec r. Par conséquent, pour une même quantité de diffusant, la concentration diminue avec r. La comparaison avec la diffusion dans un plan dans les mêmes conditions montre les effets de dilution vers l'extérieur et de concentration vers l'intérieur de la préforme, et justifie la prise en compte de la courbure de la préforme dans le modèle.

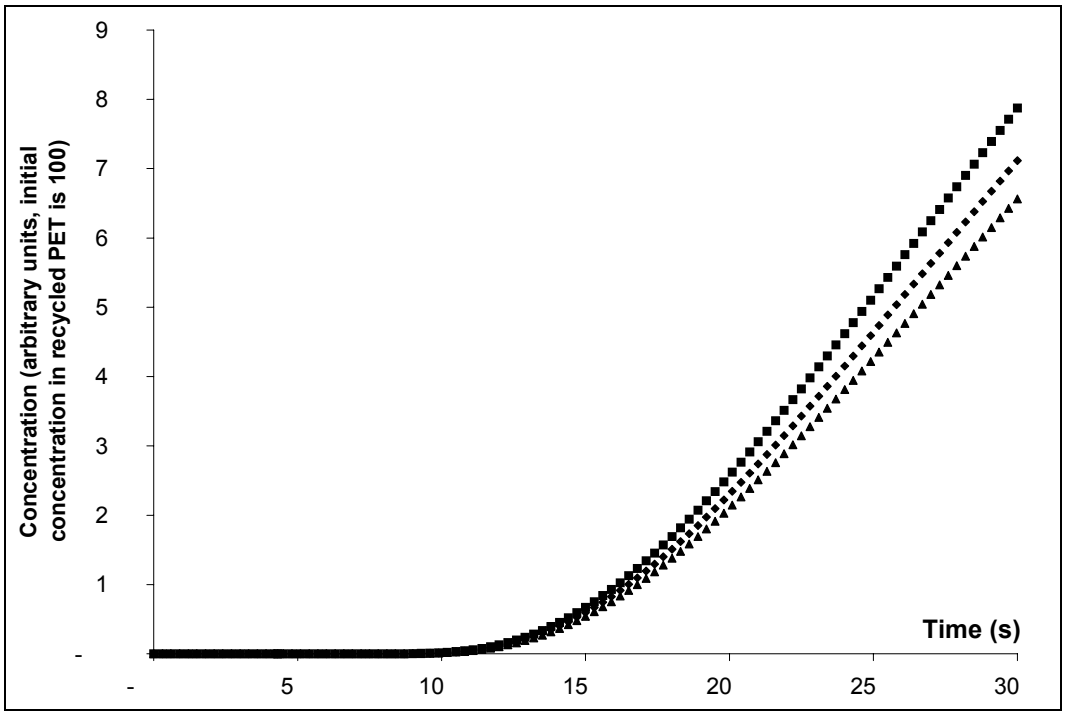


Figure 41 : Concentrations aux surfaces d'une préforme obtenues par simulation pour H_T=0,0074, Ea=5KJ/mol et D_0=5.10^{-4} cm^2/s. Comparaison entre les concentrations au niveau des parois interne (■) et externe (▲) d'une préforme cyclindrique, et la concentration à la surface d'un plan (◆) dans les mêmes conditions.

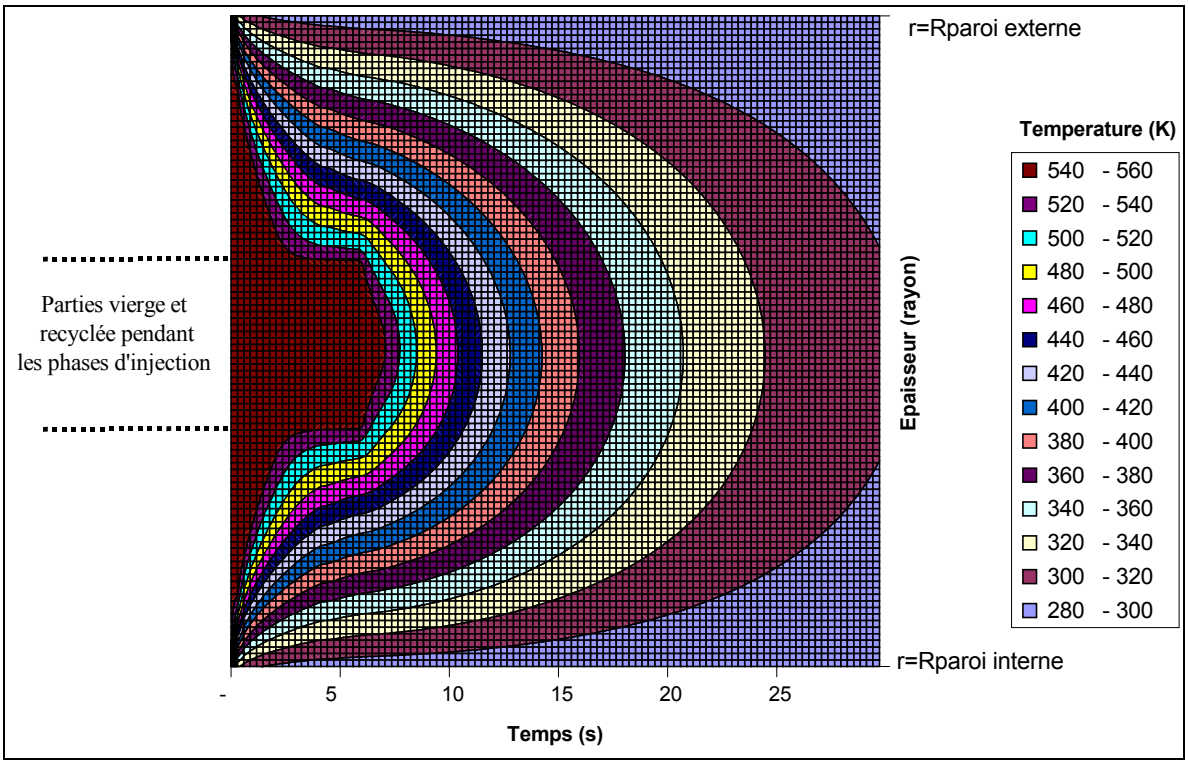


Figure 42 : Simulation des profils de températures au travers d'une préforme tricouches en PET en fonction du temps et de l'épaisseur pour un coefficient de convection H_T=+∞.

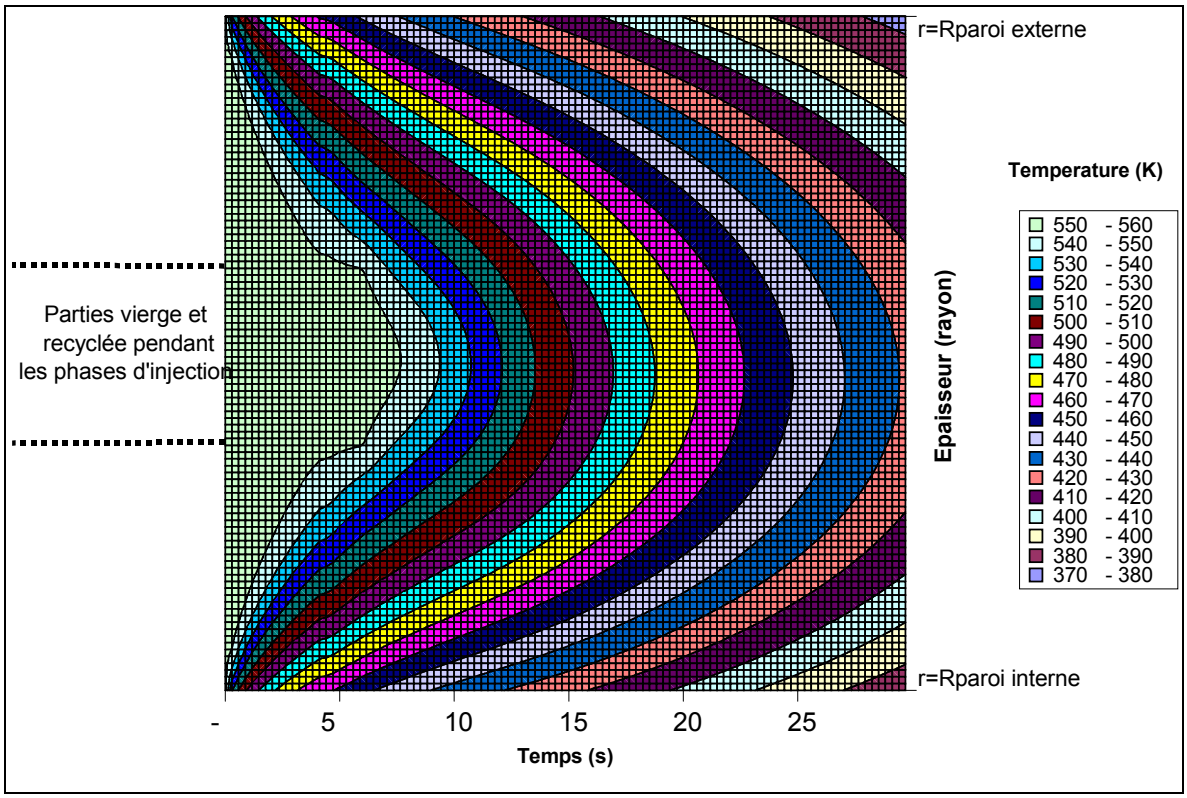


Figure 43 : Simulation des profils de températures au travers d'une préforme tricouches en PET en fonction du temps et de l'épaisseur pour un coefficient de convection H_T=0,0074.

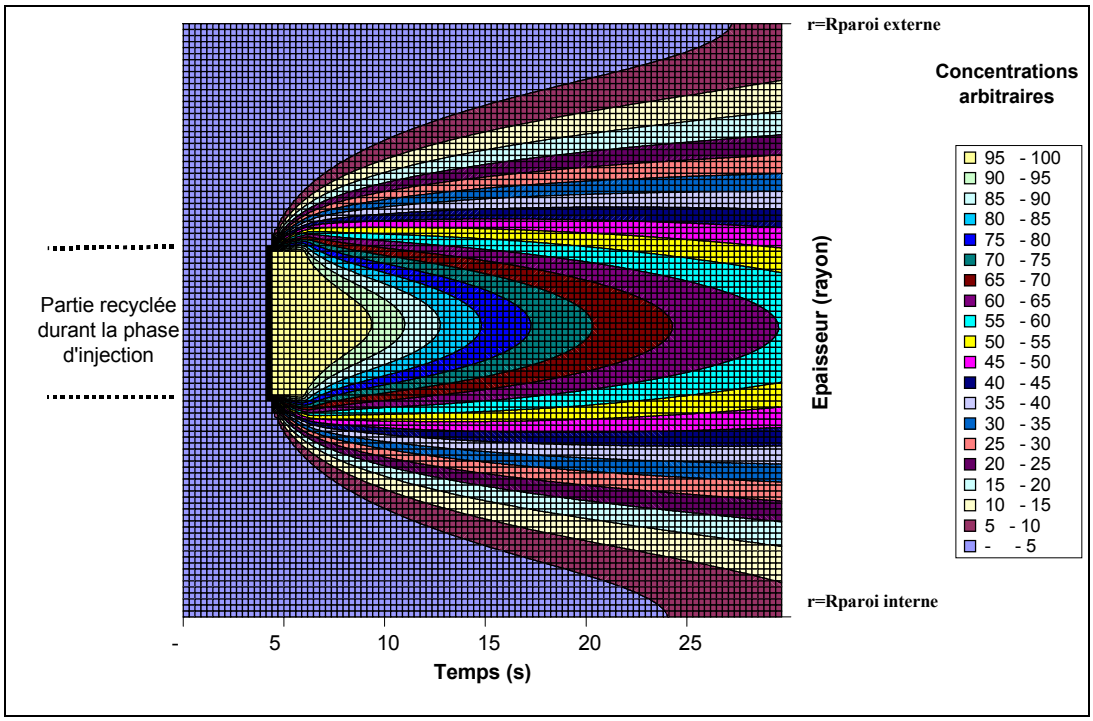


Figure 44 : Simulation de profils de concentrations pendant la diffusion de substances modèles au cours de l'injection et du refroidissement d'une préforme tricouches en fonction du temps et de l'épaisseur (calculée avec H_T= 0,0074, Ea=5 KJ.mol^{-1} et D_0=5.10^{-4} cm^2/s).

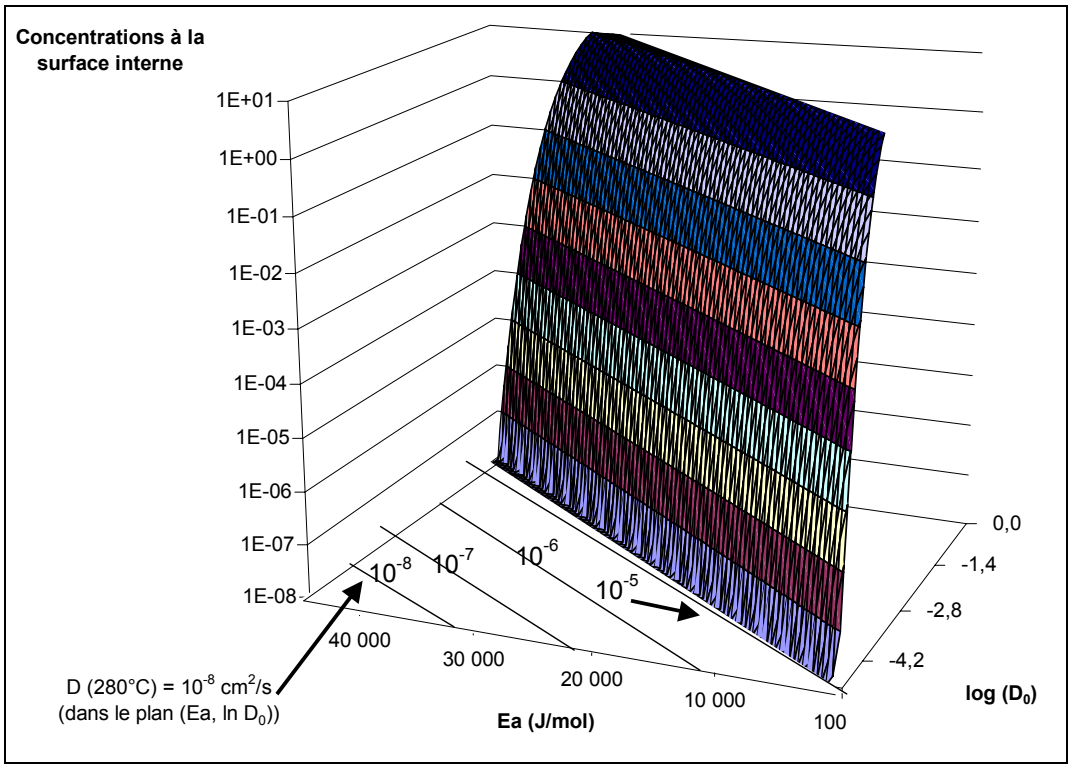


Figure 45 : Concentrations à la surface interne d'une préforme tricouches après 30 secondes dans le moule (injection de PET vierge pendant 4,3s puis recyclé pendant 1,5 s et enfin refroidissement) pour H_T=0,0074 en fonction de Ea et de log(D_0). La concentration initiale de diffusant dans la couche recyclée C_0 =100 est fixée arbitrairement. Les droites correspondant aux coefficient de diffusion D=10^{-8}, 10^{-7}, 10^{-6} et 10^{-5} cm^2/s sont représentées dans le plan (Ea,logD_0). Ces dernières valeurs correspondent à la diffusion de liquides dilués dans un liquide pur.

II.4.1.4. Concentrations en surface pour Ht=0,0074.

Les simulations ont été réalisées avec toute une gamme d'énergies d'activation Ea et de coefficients D_0. Elles montrent que, selon Ea et D_0, on peut avoir une diffusion très importante ou au contraire nulle. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure 45 sous forme de la concentration à la surface interne de la préforme (r=Rparoi interne=0,8895cm) à t=30s en fonction de Ea et de Log(D_0). Par exemple, lorsque $D_0=6.10^{-4}$ cm^2/s et Ea=10000 J/mol, la concentration sur la paroi interne atteint 0,13 (1/770e de C_0, concentration initiale du polluant dans la résine recyclée). Ces valeurs de D_0 et Ea sont très irréalistes, comme nous le verrons plus loin. Cependant, dès que D_0 diminue ou que Ea augmente, on observe une diminution abrupte de C_{ext}, comme un mur (cf. Figure 45).

Le PET, à l'état fondu et à pression atmosphérique, peut-être considéré comme un liquide très visqueux par rapport à un solvant ou un liquide pur. Il est d'autant plus visqueux qu'il est injecté sous forte pression (140 bars environ). De plus, du fait de ces fortes pressions, la taille et le nombre de volumes libres, ainsi que les phénomènes de reptation des chaînes permettant la diffusion se trouvent fortement réduits pendant l'injection. Les coefficients de diffusion des polluants très diluées dans le PET à l'état fondu devraient donc être inférieurs à ceux de liquides très dilués dans des liquides. L'ordre de grandeur des coefficients de diffusion de liquides infiniment dilués dans l'acétate d'éthyle, par exemple[137], est 10^{-5} à 10^{-6} cm^2/s. Une valeur de $D=10^{-5}$ cm^2/s peut donc être prise pour surestimer D dans le PET liquide à 280°C. Les couples (Ea, Log(D_0)) permettant d'obtenir cette valeur de $D=10^{-5}$ cm^2/s sont déterminés à partir de la relation d'Arrhénius et donnent :

Équation 69 : $\text{Log}(D_0) = 9{,}439.10^{-4} \times Ea + \text{Log}(D) = 9{,}439.10^{-4} \times Ea - 5$

La représentation de cette droite dans le plan (Ea, Log(D_0)) montre qu'aucune diffusion n'est possible pour des coefficients de diffusion inférieurs à 10^{-5} cm^2/s (les droites correspondant à ces coefficients de diffusion s'éloignent de plus en plus du « mur de diffusion » lorsque D diminue). Le calcul de l'équation de la droite correspondant à une concentration de $C_0/10^{-10}=10^{-8}$ à la surface intérieure de la préforme (base du mur, cf. Figure 45) en fonction de Ea donne :

Équation 70 : $\text{Log}(D_0) = 1{,}126.10^{-4} \times Ea - 4.98$

L'intersection de ces droites permet de calculer l'énergie d'activation nécessaire à la diffusion, et qui permettrait d'obtenir une concentration $C_0/10^{-10}=10^{-8}$ à la surface de la préforme, avec un coefficient de diffusion de 10^{-5} cm^2/s dans le PET à l'état fondu. Pour cela, il faudrait considérer que la viscosité du PET est équivalente à celle d'un liquide pur et qu'il resterait à l'état fondu et liquide pendant toute la durée de la simulation. L'énergie d'activation calculée pour ce coefficient de diffusion est –1100 J/mol. Cette énergie d'activation étant négative conduit à la conclusion qu'aucune diffusion pendant la mise en œuvre ne peut avoir lieu. De plus, comme le montre la Figure 45, cette constatation est d'autant plus vraie que cette énergie d'activation nécessaire pour permettre la diffusion jusqu'à la surface chute très rapidement à mesure que le coefficient de diffusion diminue (donc se rapproche du coefficient de diffusion réel dans le PET fondu). Elle est par exemple de –56000 J/mol pour $D=10^{-6}$ cm^2/s.

Une autre approche, développée au laboratoire par N'Gono-Ravache dans le cadre du projet Européen FAIR CT98-4318 sur les barrières fonctionnelles dans les polymères, consiste à mesurer le coefficient de diffusion de la dimétoxy acétophénone dans différents polymères à l'état fondu. Pour cela, elle a mis en contact une plaque d'un polymère vierge et une plaque de ce même polymère chargé de façon homogène en dimétoxy acétophénone et en colorant de haute masse moléculaire (l'acide orange 51, N° CAS 8003-88-1, M=861 g/mol. Il sert à repérer l'interface entre les deux plaques tout au long de l'expérience car, du fait de sa masse moléculaire importante, elle ne diffuse pas et reste dans la plaque ou elle a été initialement incorporée). Après la mise en contact des deux plaques, elles sont chauffées à pression atmosphérique jusqu'à une température supérieure à la fusion (T_{exp}) pendant un temps précis puis sont refroidies pour être analysées. Le profil de concentration de la dimétoxy acétophénone est ensuite déterminé par microscopie UV (cf. §I.4.3, partie bibliographique) et permet de calculer le coefficient de diffusion.

Nous pouvons présenter ces coefficients de diffusion dans les différents polymères en fonction de l'inverse de la différence entre la température de l'expérience (T_{exp}) et de fusion (T_f) de chaque polymère (cf. Figure 46). Les résultats obtenus pour les différents polymères montrent que le coefficient de diffusion de la substance modèle dans les différents polymères dépend plus de l'écart entre les températures d'expérience et de fusion des polymères que du polymère lui-même. Pour une abscisse supérieure à 0.02 (soit $\Delta T=(T_{exp}-T_f)<50°C$), les

coefficients de diffusion sont inférieurs à 10^{-5} cm^2/s. Par exemple, le coefficient de diffusion de la dimétoxy acétophénone dans le PET à 280°C (T_{exp}-T_f=30°C) est 3.10^{-6} cm^2/s. Il est donc bien inférieur à la valeur que nous avons prise en référence (coefficients de diffusion de liquides dans les liquides) pour démontrer qu'il ne pouvait pas y avoir de diffusion dans le PET. Cependant, on peut remarquer que pour les polymères caoutchoutiques (polyoléfines), les coefficients de diffusion montent jusqu'à 5.10^{-5} cm^2/s (pour ΔT=120°C, PEHD). L'extrapolation à $1/\Delta T=0$ des points obtenus pour ces polymères, tend vers une valeur de 10^{-4} cm^2/s (diffusion de gaz dans les gaz !). Ceci peut s'expliquer par une diffusion non négligeable dans ces polymères caoutchoutiques après la mise en œuvre de l'expérience et avant la détermination du profil de diffusion par microscopie UV. A l'inverse, pour les polymères vitreux (PET, PAN, PA6), toutes les valeurs de D sont bien inférieures à 10^{-5} cm^2/s (pas de diffusion significative après l'expérience car à l'état vitreux) et l'extrapolation des points à $1/\Delta T=0$ est comprise entre 10^{-5} et 10^{-6} cm^2/s.

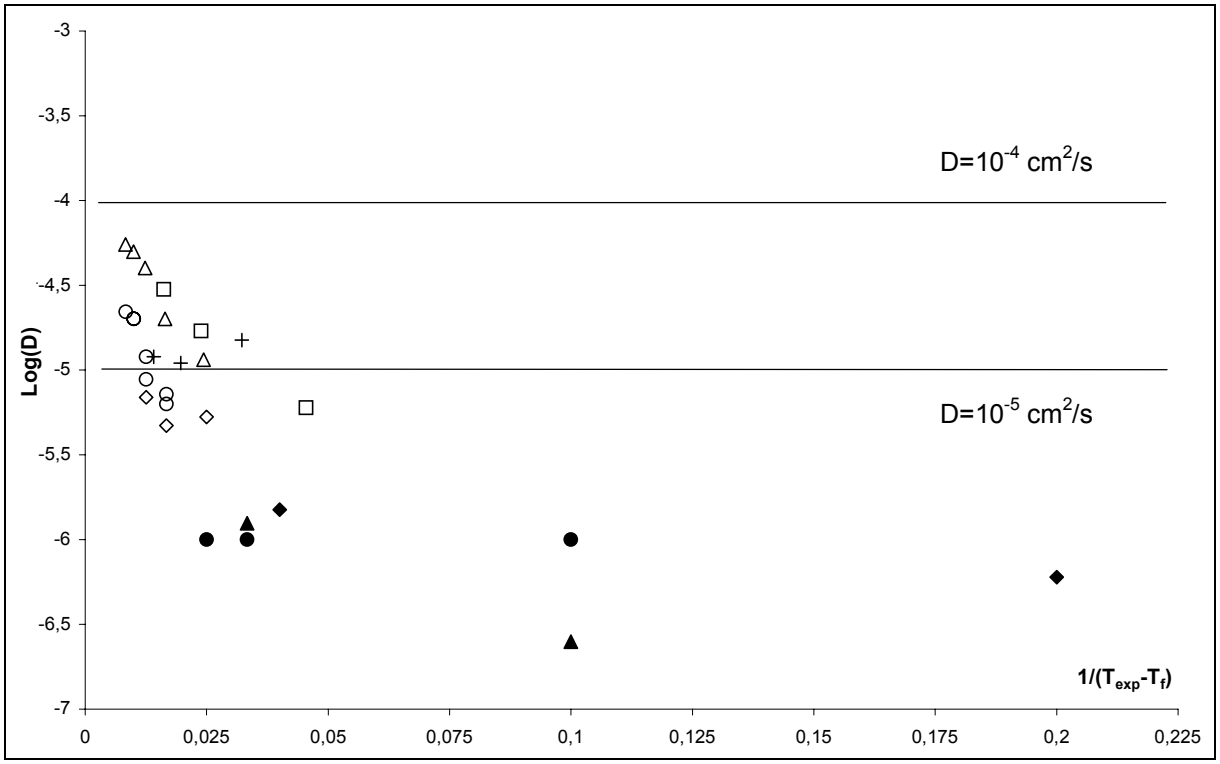


Figure 46 : Coefficients de diffusion de la dimétoxy acétophénone en fonction de $1/(T_{exp}-T_f)$ à l'état fondu obtenu à partir des résultats de N'gono-Ravache au laboratoire pour : PEHD (□), PEBD (△), PEBDL (+), Copolymère Etylène-Propylène (◇), PP (○), PA6 (◆), PAN (▲) et PET (●).

Cette dernière approche est limitée à un seul diffusant et devrait certainement être complétée par l'étude de la diffusion d'autres substances modèles. Cependant, les deux approches vont dans le même sens pour le PET, et permettent de dire que toute diffusion significative à l'état fondu dans les préformes pour des temps de mise en œuvre aussi courts, est totalement impossible.

II.4.1.5. Evolution des concentrations en fonction de H_T.

Lorsque H_T augmente, la concentration à la surface interne de la préforme après 30 s de mise en œuvre décroît pour un couple (Ea, D_0). Ceci est visible sur la Figure 47, pour une énergie d'activation Ea=10 KJ/mol (énergie d'activation inférieure de 5 KJ/mol à la plus faible que nous ayons rencontré dans la littérature pour la diffusion de gaz dans des polymères non plastifiés). En effet, si nous prenons, par exemple (cf. Figure 47), un coefficient de diffusion $D_2=3{,}98.10^{-4}cm^2/s$, nous obtenons une concentration en surface de la préforme après 30 s de mise en œuvre égale à $C_0/10^9=10^{-7}$ pour $H_T\rightarrow+\infty$ et à $C_0/1600=0{,}0625$ pour $H_T=0{,}00712$.

Si nous prenons une concentration à la surface de $C_0/10^9=10^{-7}$ (pas ou peu de diffusion pendant la mise en œuvre), les coefficients D_0 correspondant à une telle concentration sont $D_1=1{,}12.10^{-4}$ pour $H_T=7{,}12.10^{-4}$ (air) et $D_2=3{,}98.10^{-4}cm^2/s$ pour $H_T\rightarrow+\infty$ (convection parfaite). Les coefficients de diffusion D correspondant, à l'état fondu (280°C), sont $1{,}3.10^{-5}$ cm^2/s et $4{,}8.10^{-5}$ cm^2/s. Ils sont du même ordre de grandeur voire supérieurs à ceux observés pour la diffusion de liquides infiniment dilués dans d'autres liquides. La diffusion dans le cas réel semble donc impossible également quel que soit le coefficient de convection.

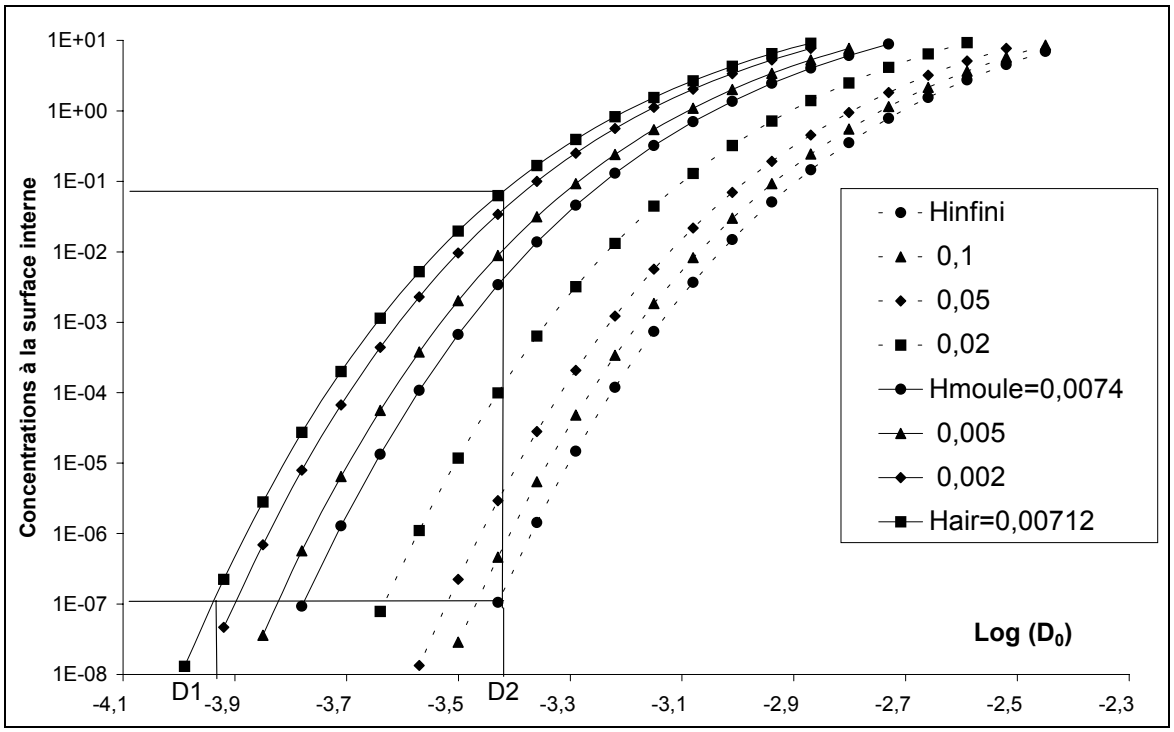


Figure 47 : Concentrations à la surface interne de la préforme après 30 s de mise en œuvre pour différents H_T en fonction de log(D_0) et avec Ea=10KJ/mol.

II.4.2. Détermination des profils réels de diffusion à l'état fondu.

II.4.2.1. Méthodes.

a) Découpe des préformes.

Les préformes sont découpées à la base de la partie cylindrique (la plus chaude de la préforme tout au long de la mise en œuvre) de façon à obtenir un anneau régulier de 1 cm de hauteur environ, de 26,42 mm de diamètre extérieur, de 17,79 mm de diamètre intérieur, et de 4,315 mm d'épaisseur. Cet anneau est ensuite découpé au microtome en tranches de 50 µm d'épaisseur, perpendiculairement au rayon de la préforme. L'échantillon est maintenu dans les mors du microtome de façon à ce que la surface externe soit parallèle à la lame de coupe (vérification avec un niveau). La vitesse du microtome (1,5 cm/min) est suffisamment lente pour permettre une découpe régulière.

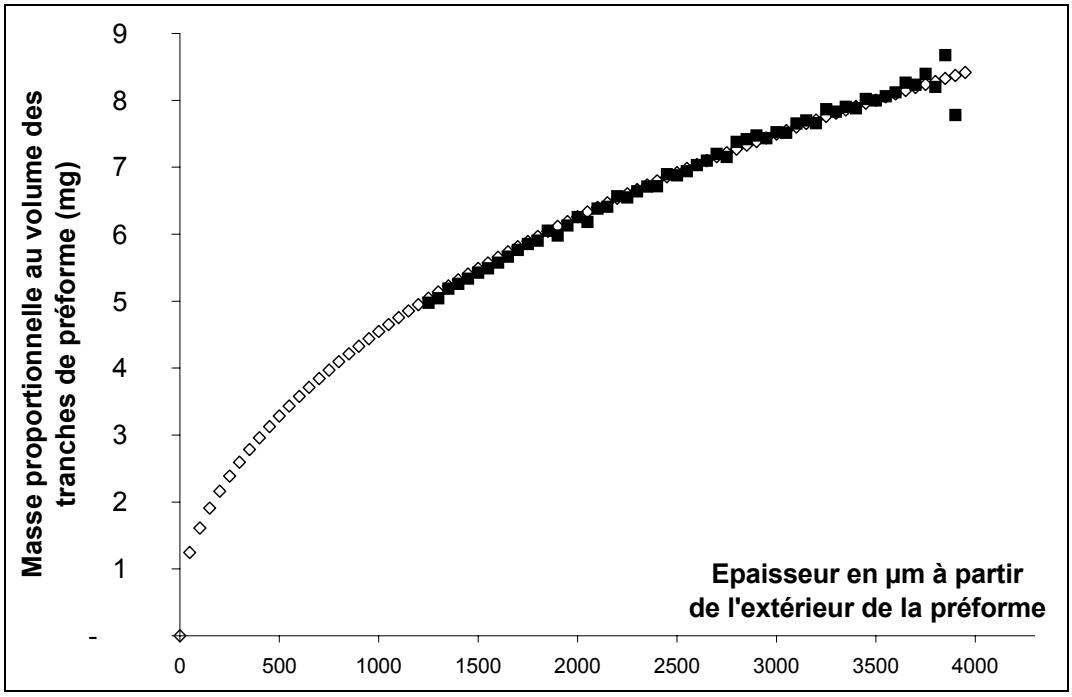


Figure 48 : Exemple de vérification de la régularité de l'épaisseur de découpe au microtome de préformes (série A). Chaque échantillon est pesé(■) et comparé à la masse théorique(◇).

Les échantillons sont alors pesés sur une microbalance Sartorius M2P au microgramme près et comparés aux masses théoriques calculées à partir de la méthode décrite § II.4.2.1.c) afin de vérifier la régularité de l'épaisseur des découpes (cf. Figure 48). En effet, une découpe trop rapide ne permet pas d'obtenir des épaisseurs régulières notamment vers l'intérieur de la préforme, la déformation de la paroi centrale étant d'autant plus importante que son épaisseur diminue.

b) Extraction-dosage.

Une première série d'extraction a montré que la diffusion était localisée dans une zone inférieure à 500 µm. Les échantillons (50 µm d'épaisseur) ont donc été découpés (± 1 mm autour de la zone recyclée) de façon à ne conserver que la partie contenant des substances modèles (cf. Figure 49). Chaque découpe est extraite par 50 µl de dichlorométhane (contenant du tétradécane à 24 mg/l) pendant 12 heures.

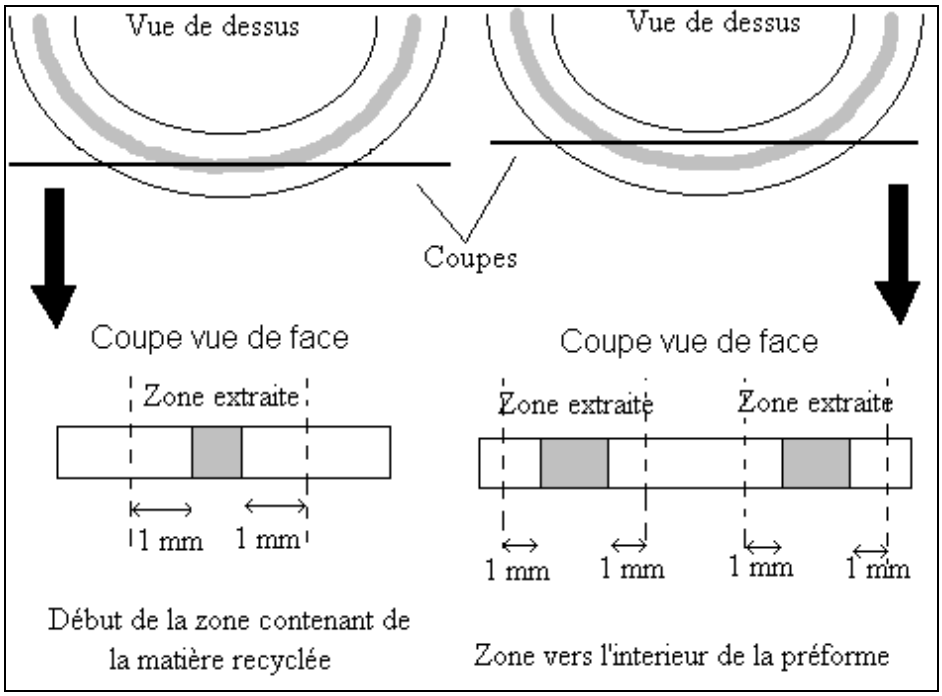


Figure 49 : Méthode de découpes de tranches de préformes avant extraction au dichlorométhane. La partie recyclée est représentée en gris.

Les extraits sont ensuite dosés par GC-FID, en utilisant la technique Split/Splitless (injection de 2 µl) comme pour l'extraction des films de 10 µm (cf. § I.2.2.2.b)). Les concentrations exactes n'ont pas été déterminées mais les quantités de substances modèles sont ramenées à celle de l'étalon interne et normalisées.

c) Traitement des résultats.

La préforme étant cylindrique et les découpes linéaires, un traitement mathématique des résultats bruts est nécessaire pour retrouver la concentration en substances modèles dans l'épaisseur d'une tranche de 50 µm d 'épaisseur. En effet, la Figure 50 montre bien qu'une découpe linéaire contient plusieurs zones de concentrations différentes représentées chacune par un ton de gris.

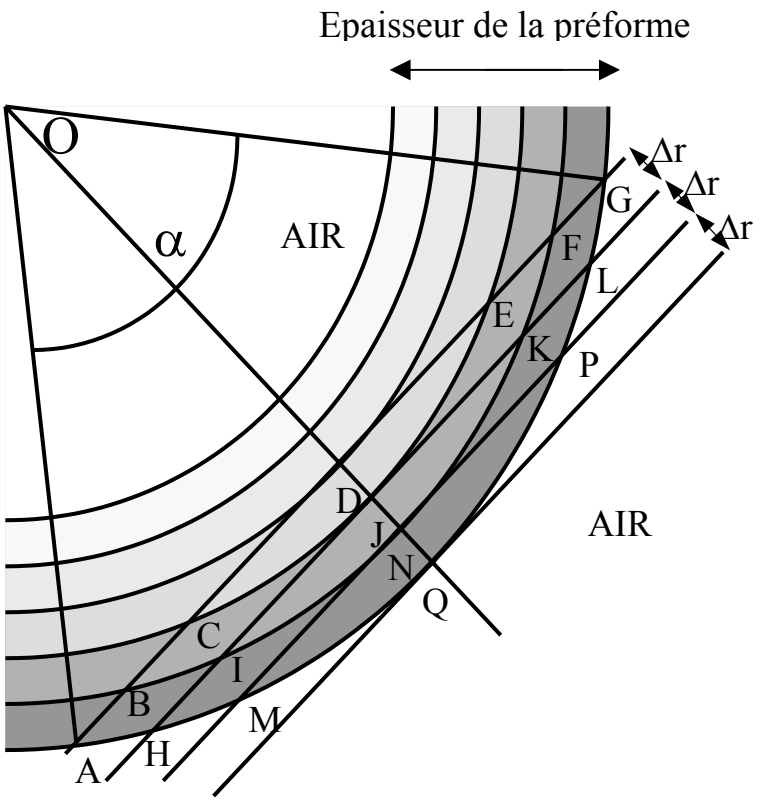


Figure 50 : Principe de découpe et de calcul des profils de concentrations des substances modèles dans l'épaisseur d'une préforme. Chaque couronne d'épaisseur Δr correspond à l'épaisseur de découpe au microtome. Dans ces couronnes chaque ton de gris représente une concentration moyenne identique.

Si l'on prend pour exemple la 3ième tranche (AHLG), il faut retirer à la quantité de substances modèles dosées, les quantités de matière correspondant aux zones (ABIH) = (FGLK) et (BCJI) = (FKJE). Ensuite le résultat obtenu doit être ramené au volume (ou à la surface, car la hauteur de l'échantillon est constante) de la zone (CDEJ). Les concentrations des zones (BCIJ) et (FKJE) ont été calculées auparavant à partir de la 2ième tranche selon le même principe, i.e. les quantités de matière des zones (HINM) = (KLPN) sont retirées à la quantité totale de matière de la tranche 2 et le résultat est ramené au volume de la zone (IJKN). Les concentrations des zones (HINM) et (KLPN) sont déterminées auparavant sur la tranche 1 (MNPQ). Par récurrence, la concentration dans le N^{ième} anneau est calculée à partir de la quantité totale de matière dosée pour la N^{ième} tranche linéaire à laquelle les quantités de matière des zones voisines de la même tranche sont soustraites.

Avant de procéder au traitement mathématique à partir des concentrations obtenues par dosage, un lissage des courbes expérimentales de concentrations doit être réalisé pour réduire les effets des erreurs expérimentales qui s'ajoutent du fait du calcul par récurrence. Un exemple de lissage pour la benzophénone est reporté sur la Figure 51.

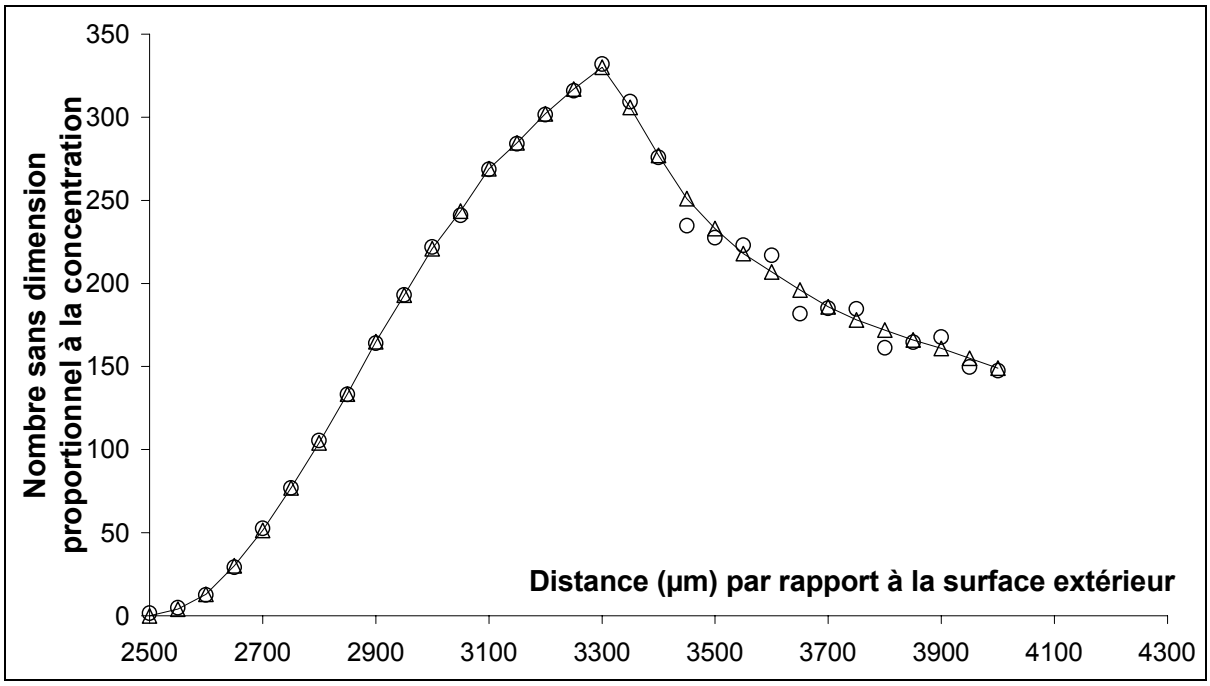


Figure 51 : Concentrations expérimentales (○) de la benzophénone dans les tranches de préforme et courbe de lissage (△) en fonction de la distance de coupe depuis la paroi externe de la préforme.

Les surfaces des différentes zones sont calculées à partir des dimensions de la préforme (rayons interne et externe). Pour cela la relation mathématique suivante est utilisée pour calculer les aires des segments d'arc, soit par exemple pour l'aire du segment (AQG) :

$$A_{(AQG)} = \frac{1}{2}(OQ)^2(\alpha_{AOG} - \sin\alpha_{AOG})$$

avec (OQ) le rayon et α l'angle en radians

A partir des relations de trigonométrie et du théorème de Pythagore, l'angle α peut-être déterminé pour chaque zone. Un programme informatique a été mis au point pour calculer, par récurrence, les différentes surfaces afin de déterminer les concentrations dans les différents anneaux d'épaisseur Δr de la préforme.

II.4.2.2. Résultats.

Généralement, l'épaisseur des découpes est régulière jusqu'à la 80ième tranche. Ensuite, l'épaisseur de la préforme devient trop faible et se déforme sous l'action de la lame du microtome. Nous avons donc déterminé les concentrations des substances modèles dans les 80 premières tranches (i.e. rayon extérieur = 13,21 mm, rayon intérieur = 9,21 mm, épaisseur = 4,00 mm). Les profils de concentration sont présentés sur les figures suivantes.

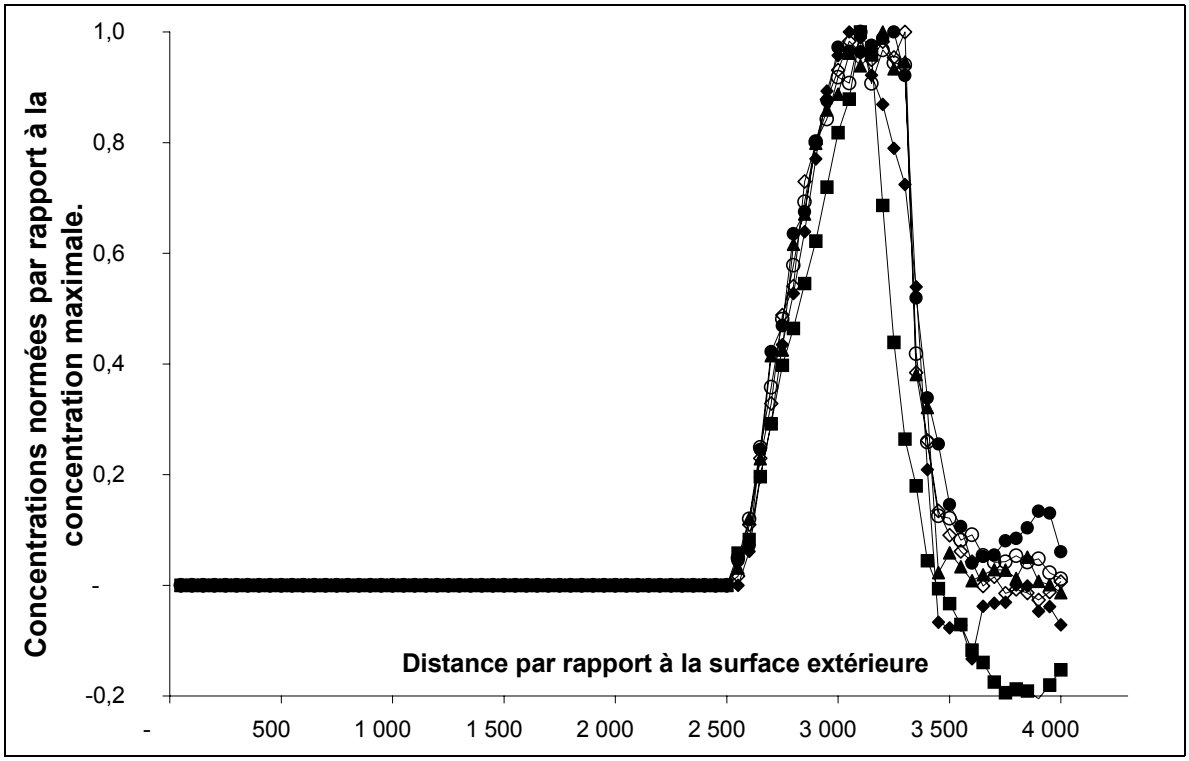


Figure 52 : Profils de concentrations des substances modèles de la série A dans l'épaisseur de la partie la plus chaude d'une préforme. (1,1,1-trichloroéthane (◆), DMSO (■), phénylcyclohexane (▲), hydrocinnamate d'éthyle (●), benzophénone (○) et palmitate de méthyle (◇)).

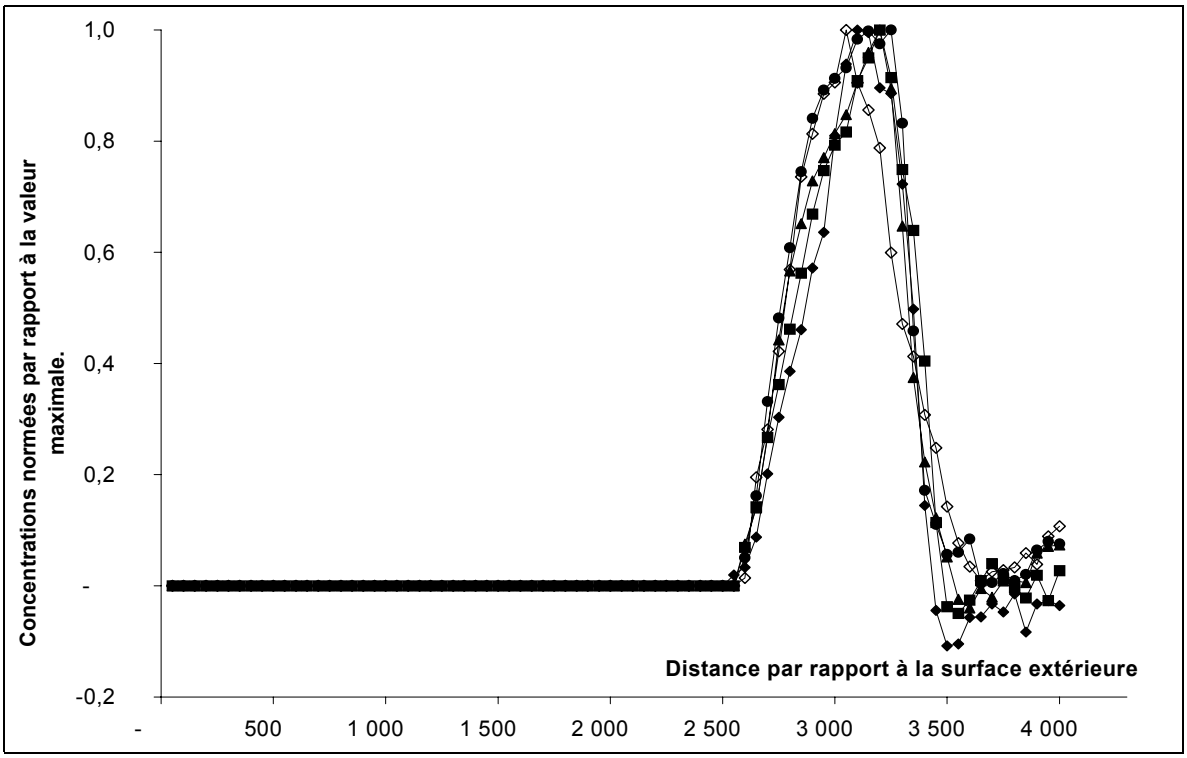


Figure 53 : Profils de concentrations des substances modèles de la série B dans l'épaisseur de la partie la plus chaude d'une préforme. (chlorobenzène (◆), phénol (■), chlorooctane (▲), BHT (●), benzophénone (◇)).

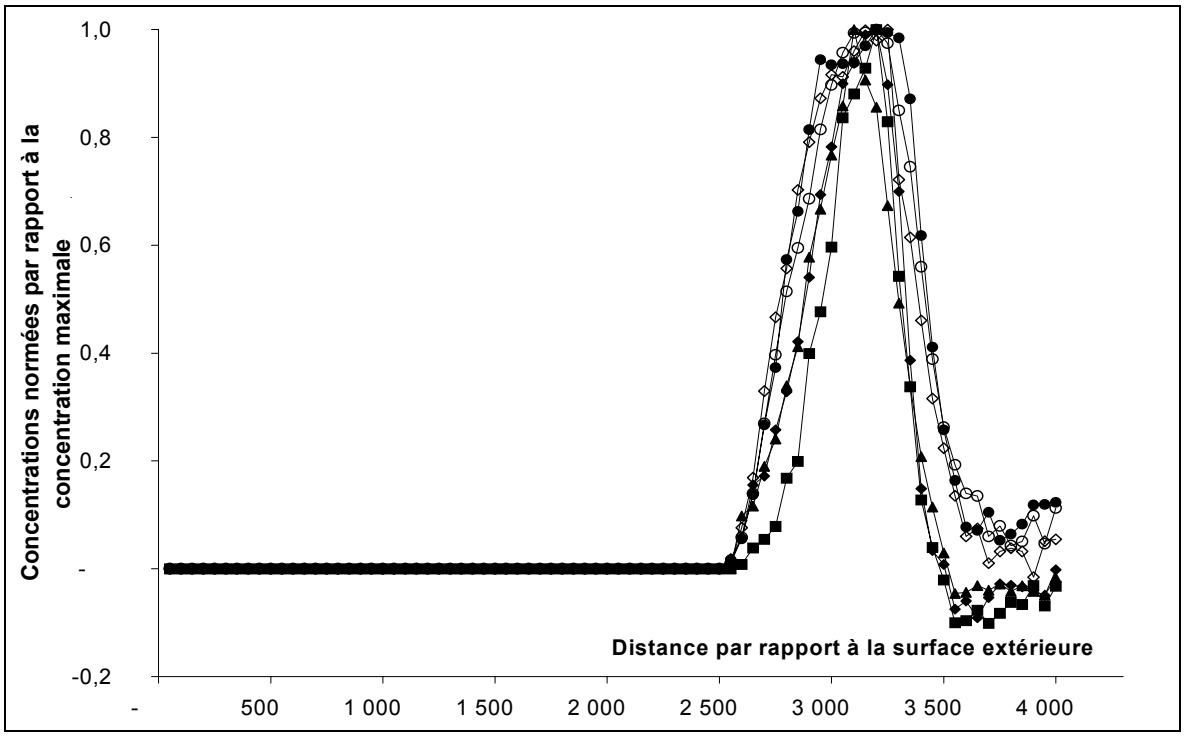


Figure 54 : Profils de concentrations des substances modèles de la série C dans l'épaisseur de la partie la plus chaude d'une préforme. (toluène (◆), 2,4-pentandione (■), nonane (▲), azobenzène (●), benzoate de phényle (○) et phtalate de dibutyle (◇)).

Les profils de concentrations obtenus sont relativement abrupts (mais non verticaux) confirmant une diffusion très faible durant la mise en œuvre. En outre, il n'y a pas de différence notable entre les différentes substances modèles. Les diffusivités des substances de faible masse moléculaire (DMSO, phénol, toluène par exemple) ne pouvant pas être égales à celles des hautes masses (palmitate de méthyle, Uvitex OB, phtalate de dibutyle), des différences de profils devraient apparaître. Un léger mélange des couches recyclées et vierges à l'état fondu sur une épaisseur inférieure à 350 µm paraît donc plus probable qu'une diffusion.

L'épaisseur de la partie recyclée dans la préforme est de 800 à 1000 µm et celle de la barrière fonctionnelle de 800 à 900 µm. Les épaisseurs de la partie recyclée et de la barrière fonctionnelle devraient donc être identiques dans les bouteilles après soufflage. Cependant, étant données les épaisseurs des parois de bouteilles (280 µm), nous n'avons pu le vérifier par des découpes au microtome pour chaque espèce. Mais, si on considère que lors de l'injection à haute température (280°C) il n'y a pas de diffusion, alors on peut considérer que lors du soufflage (100-120°C pendant moins de 40 s[85]), il n'y en a pas non plus. Or d'après les Figure 38 et Figure 39, les épaisseurs des couches imprégnées et vierges sont bien équivalentes en épaisseurs.

La pente des profils de diffusion est légèrement plus abrupte du coté intérieur de la préforme ce d'où une diffusion ou une interpénétration des couches plus faible du coté de l'intérieur de la préforme. Ceci peut s'expliquer par une viscosité réelle plus faible vers le centre de l'épaisseur de la préforme du fait d'une température plus importante au centre qu'en surface (cf. Figure 42).

II.4.3. Conclusion partielle.

Nous avons développé un modèle basé sur l'analyse numérique pour modéliser simultanément les transferts de chaleur et de matière lors de l'injection de préformes. Cette modélisation est basée sur des paramètres théoriques (Ea, D_0, H_T) ou que nous avons trouvés dans la littérature ($H_{T(air)}$, α). Elle pourrait certainement être améliorée par des mesures réelles de ces paramètres, cependant, les résultats sont tellement nets que cela n'apporterait

rien, car nous avons considéré des situations extrêmes où la diffusion de la matière est maximale et/ou exagérée :

- La diffusion de matière dans la préforme suit une seule et même relation d'Arrhénius depuis le début jusqu'à la fin de l'injection du PET. Le PET « reste donc à l'état fondu » tout au long de la simulation et sa viscosité est considérée comme constante dans le modèle. Seul l'effet de la variation de température est pris en compte.

- La simulation est réalisée selon le rayon de la préforme (en 2 dimensions) dans la partie cylindrique la plus proche de la buse d'injection, donc la plus chaude tout au long du cycle. Un paramètre de convection H_T=0,0074 a été calculé pour obtenir une température de 110°C à la surface de la préforme à la fin des 30 s de cycle.

- La matière fondue est injectée au centre de la paroi de la préforme, donc la température y est la plus élevée pendant un temps maximal et la diffusion la plus importante possible dans les conditions de diffusion de la chaleur fixées.

- Les résultats obtenus sont comparés à la diffusion isotherme (280°C) de substances infiniment diluées dans un solvant à pression atmosphérique, la pression réelle dans un moule étant de 140 bars et la viscosité du PET étant beaucoup plus élevée que celle d'un solvant.

Les résultats obtenus montrent qu'aucune diffusion ne peut avoir lieu si le coefficient de diffusion des diffusants à 280°C n'est pas supérieur à celui d'un diffusant dans un liquide ou si l'énergie d'activation est négative. Ces deux cas sont bien sûr totalement irréalistes et la diffusion est donc impossible. Ce résultat est vérifié pour tous les types de refroidissement que l'on peut rencontrer (de l'air libre à une convection parfaite) en prenant pour exemple une énergie d'activation inférieure de 30% à l'énergie minimale que l'on rencontre dans la littérature.

Les simulations ont été réalisées en considérant la couche de recyclé au centre. Les résultats auraient été identiques si nous avions localisé la couche recyclée ailleurs car en tout autre point la température chute plus rapidement (plus proche des parois du moule) et la diffusion est encore moins importante. Les profils de diffusion étant abrupts, ils le sont d'autant plus que l'on rapproche la partie recyclée des parois.

Les résultats de la simulation sont vérifiés dans les préformes modèles. Pour cela, nous avons développé une méthode de découpe et d'analyse des préformes. Les préformes sont découpées en tranches linéaires dans la même zone que celle considérée pour les simulations. Les concentrations en substances modèles sont dosées dans chaque tranche et un programme informatique nous a permis de remonter aux profils de diffusion.

Ces profils ne montrent pas de différences entre les substances modèles de fortes et faibles masses moléculaires ce qui laisse penser qu'il n'y a pas de diffusion importante lors de la mise en œuvre. Cependant, il existe une zone entre la partie recyclée et la partie vierge de 350 µm d'épaisseur environ où l'on trouve un gradient de substances modèles très abrupt qui montre qu'un mélange des couches recyclées et vierge a lieu sur une faible épaisseur.

II.5. Etude de la migration depuis les bouteilles modèles.

Des bouteilles modèles ont été réalisées afin de suivre la migration de substances modèles et d'évaluer le temps de contact avec l'aliment pendant lequel la barrière fonctionnelle sera efficace pour prévenir tout risque de contamination et ainsi protéger la santé du consommateur.

Dans ce chapitre, nous aborderons successivement :

- la détermination des facteurs prépondérants contrôlant la migration depuis les bouteilles modèles tricouches et monocouche, à partir de simulations des cinétiques de migration.
- la mesure des coefficients de diffusion des substances modèles dans le PET vierge.
- la détermination des coefficients de diffusion de ces mêmes substances dans le PET gonflé par le liquide simulateur. Les résultats seront confrontés aux paramètres obtenus par lissage de cinétiques réelles de migration (bouteilles mono et tricouches).
- enfin, nous discuterons d'une éventuelle approche réglementaire pour les systèmes mono et tricouches (i.e. comment surestimer les paramètres cinétiques et donc les migrations) qui devra être complétée par les études toxicologiques et statistiques (en cours de développement au niveau européen).

II.5.1. Simulation/analyse qualitative du phénomène de migration au travers de barrières fonctionnelles en PET.

La diffusion des migrants potentiels au travers d'une barrière fonctionnelle dépend de l'effet de plastification et de la vitesse de sorption de l'aliment dans le matériau d'emballage. Ces deux phénomènes de transport de la matière s'effectuent simultanément et dans des directions opposées. La diffusion des migrants dépend directement de celle de l'aliment.

II.5.1.1. Modélisation des profils de diffusion d'un liquide simulateur dans le PET.

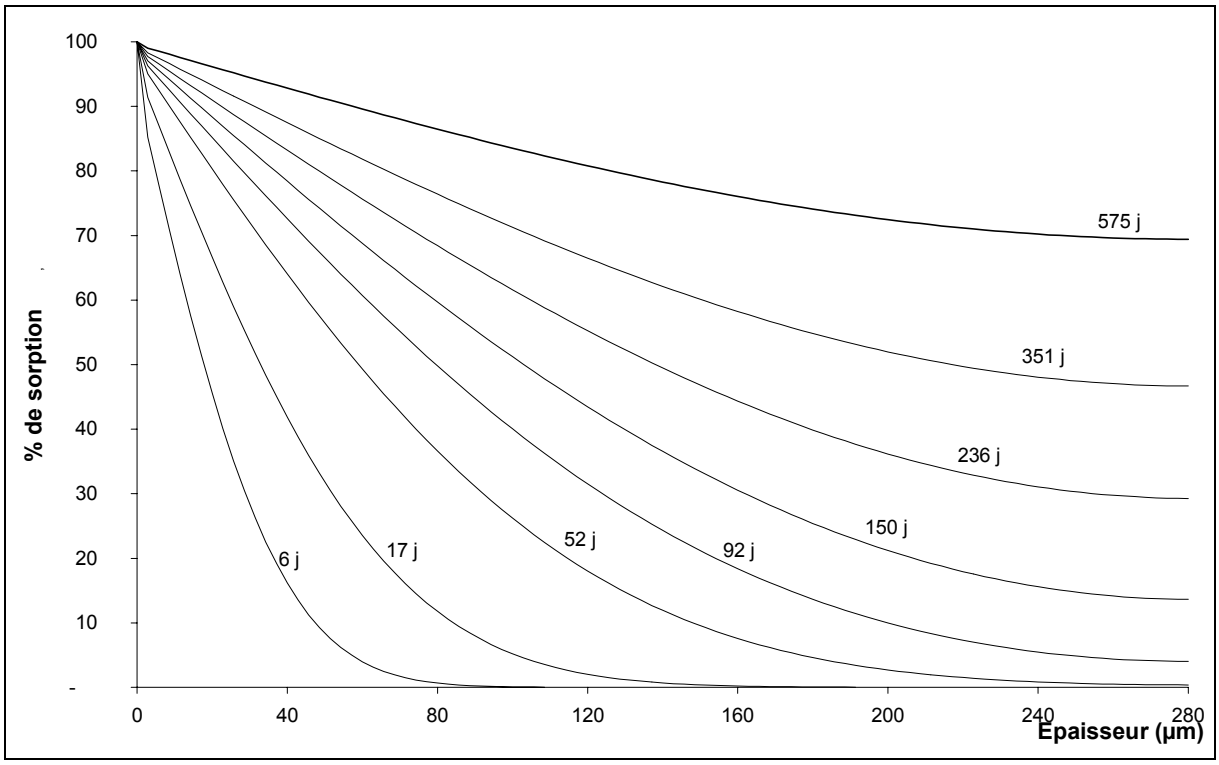


Figure 55 : Profils de diffusion d'un liquide simulateur d'aliment en contact avec une seule face (700 cm^2) d'une bouteille tricouche de PET de 1,5 l pour t=6 j, 17 j, 52 j, 92 j, 150 j, 236 j, 351 j et 575 j. Le coefficient de diffusion du liquide simulateur est de $9{,}4.10^{-12}$ cm^2/s et sa concentration à l'équilibre est C_∞=100 (unité arbitraire).

Un exemple de sorption de liquide simulateur est présenté sur la Figure 55 pour un coefficient de diffusion $D_S=9{,}4.10^{-12}$ cm^2/s (diffusivité de l'éthanol pur comme nous le verrons §II.5.4.1). La sorption par la face intérieure (x=0 µm dans l'épaisseur de la paroi) commence dès le remplissage de la bouteille (t=0). Au voisinage de la surface, la sorption est très rapide. En profondeur, l'équilibre est atteint d'autant plus lentement que l'on s'éloigne de la surface : à 60 µm (épaisseur de la barrière fonctionnelle des bouteilles modèles, cf. §II.3.5.2), il faut 52 jours pour sorber la moitié de la valeur à l'équilibre. Il faut donc s'attendre à une influence de la sorption du liquide simulateur sur la migration d'autant plus importante que l'épaisseur de la barrière fonctionnelle est faible.

II.5.1.2. Modélisation des profils de diffusion d'une substance modèle dans le PET en contact avec un liquide simulateur.

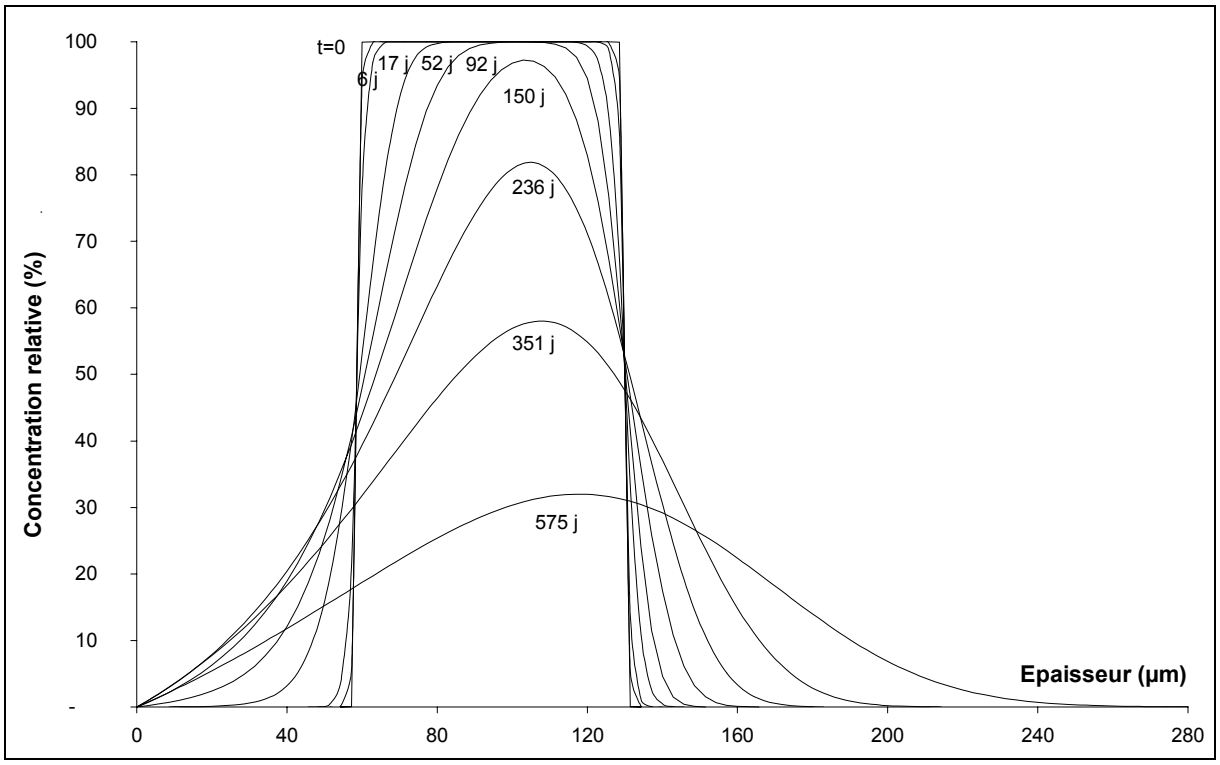


Figure 56 : Profils de diffusion d'un polluant contenu dans la partie recyclée d'une paroi de bouteille tricouche de 1,5 l en contact mono-face (700 cm^2) avec un liquide simulateur (D_S=9,4.10^{-12} cm^2/s, concentration à l'équilibre $C_{S,\infty}$=100 - unité arbitraire). La concentration initiale de la substance modèle dans la partie recyclée est $C_{m,0}$=100 et ses coefficients de diffusion sont $D_{m,0}$=10^{-14} et $D_{m,\infty}$=3.10^{-12}cm^2/s respectivement dans le PET non-gonflé et gonflé par le liquide simulateur. L'épaisseur de la barrière fonctionnelle est 60 µm au moment du remplissage de la bouteille par le liquide simulateur (t=0).

Les profils de diffusion d'une substance modèle soumise à la plastification progressive du PET par un liquide simulateur sont présentés sur la Figure 56 (les profils de diffusion correspondant du liquide simulateur sont ceux de la Figure 55). Les coefficients de diffusion du migrant sont respectivement $D_{m,0}$=10^{-14} et $D_{m,\infty}$=3.10^{-13} cm^2/s (valeurs arbitraires) dans le PET non gonflé et gonflé par le liquide simulateur. La partie recyclée est située, au temps t=0, à 60 µm de la surface en contact avec le simulateur d'aliment (barrière fonctionnelle) et a une épaisseur de 70 µm (25% de l'épaisseur totale) comme dans les bouteilles modèles.

Jusqu'à t=52 jours, la diffusion de la substance modèle est relativement faible et symétrique par rapport au centre de la partie recyclée. Les coefficients de diffusion de la

substance modèle de part et d'autre de la partie recyclée sont sensiblement équivalents, la plastification de la barrière par le liquide simulateur n'étant pas encore sensible.

Ensuite, ces profils deviennent dissymétriques : la diffusion est plus rapide dans l'épaisseur de la barrière fonctionnelle (x<60 µm) que dans la partie extérieure (x>130 µm), conséquence de la plastification par le liquide simulateur.

Au bout de 140 jours, un état quasi-stationnaire apparaît dans les 60 µm qui constituaient au temps t=0 la barrière fonctionnelle, résultat d'une perte de matière permanente en surface du matériau (migration) et d'une diffusion depuis la partie recyclée vers la surface.

Dans la partie opposée du matériau (x>130 µm), la vitesse de diffusion augmente plus lentement. Cette partie se comporte comme une « éponge » à diffusants en les diluant dans un premier temps puis comme source de polluants.

Ces deux simulations montrent bien l'effet du liquide alimentaire que nous prenons en compte dans toutes les simulations que réaliserons plus loin dans ce travail. Cet effet n'avait jamais été évalué dans le PET auparavant.

II.5.1.3. Influence des paramètres cinétiques sur la migration.

Les profils de diffusion des polluants vont dépendre de leur structure moléculaire, du liquide simulateur (diffusivité), et de l'effet de plastification induit par ce dernier. Tous ces paramètres structuraux se réflètent dans D_S, $D_{m,0}$ et $D_{m,\infty}$. Dans ce chapître, nous allons simuler des cinétiques de migration, pour une bouteille tricouches avec une barrière fonctionnelle de 60 µm d'épaisseur (épaisseur de nos bouteilles modèles), en évaluant successivement les influences de D_S (Figure 57), $D_{m,0}$ (Figure 58) et $D_{m,\infty}$ (Figure 59). Sur chaque figure, nous avons reporté la même cinétique (cinétique de référence) pour permettre la comparaison. Cette courbe de référence (notée « A ») est obtenue pour : $D_S=10^{-11}$ cm^2/s, $D_{m,0}=10^{-15}$ cm^2/s, $D_{m,\infty}=10^{-12}$ cm^2/s

Effet de D_S :

La Figure 57 montre l'effet du coefficient de diffusion du liquide simulateur pour des coefficients de diffusion donnés de la substance modèle dans le PET ($D_{m,0}=10^{-15}$ cm^2/s, $D_{m,\infty}=10^{-12}$ cm^2/s), donc pour un effet de plastification identique ($BC=Ln(D_{m,\infty}/D_{m,0})=6,91$)

dans tous les cas. Le coefficient de diffusion du liquide simulateur détermine la vitesse à laquelle cet effet de plastification va intervenir. Ceci se traduit par un début de migration d'autant plus précoce que D_S est élevé. Pour les premiers coefficients D_S (de 3.10^{-12} à 3.10^{-11} cm^2/s), la cinétique de migration est rapidement décalée vers les temps courts lorsque le coefficient D_S est multiplié par deux environ. Au-dessus de 3.10^{-11} cm^2/s, l'effet est beaucoup plus faible : lorsque D_S est multiplié par 20 entre $D_S=5.10^{-11}$ et 10^{-9} cm^2/s, les cinétiques de migration sont de plus en plus proches et le plateau de migration est atteint plus rapidement.

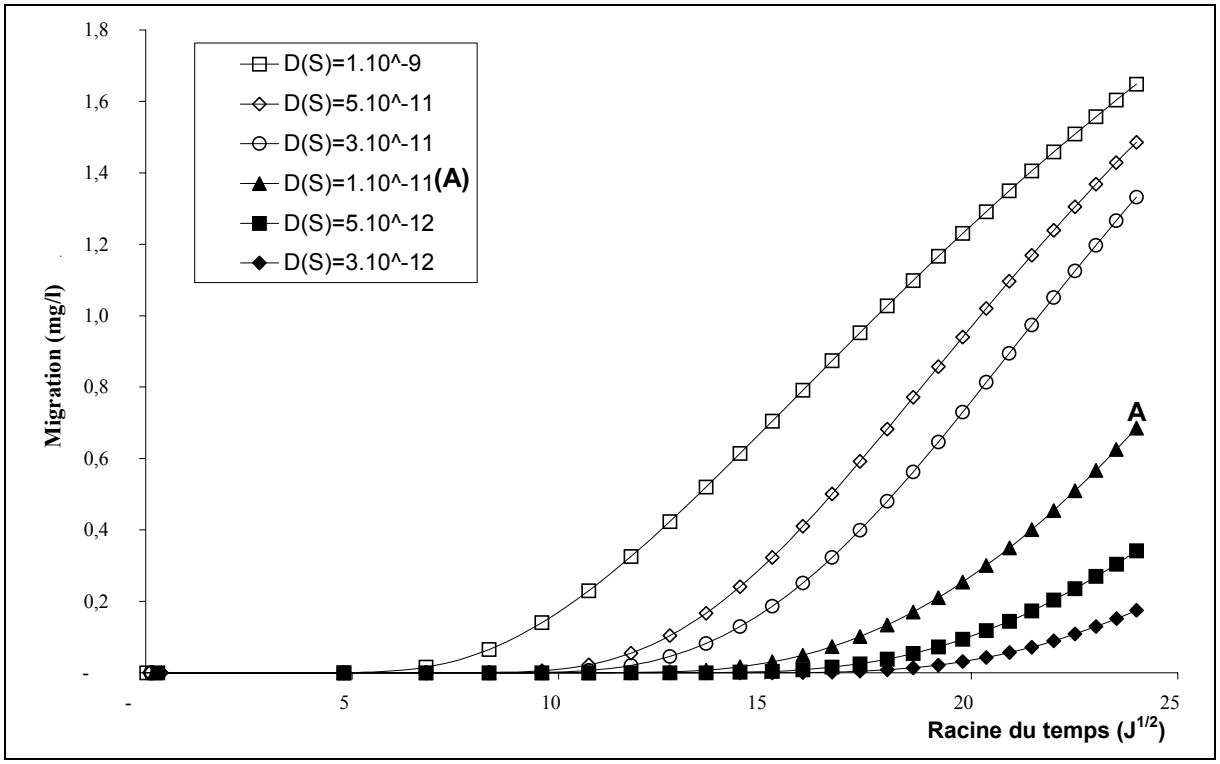


Figure 57 : Influence du coefficient de diffusion D_S du liquide simulateur dans le PET sur la migration d'une substance modèle depuis un matériau tricouche et au travers d'une barrière fonctionnelle de 60 µm. Les coefficients de diffusion de la substance modèle sont $D_{m,0}=10^{-14}$ et $D_{m,\infty}=10^{-12}cm^2/s$, et sa concentration initiale dans la partie recyclée est 1000 ppm.

Deux situations limites sont envisageables. Une première où le coefficient de diffusion D_S est beaucoup plus élevé que le coefficient de diffusion de la substance modèle dans le PET gonflé. Ce cas se rencontre plutôt lors de l'extraction d'un composé lourd par un solvant de masse faible (exemple de l'extraction au dichlorométhane de l'Uvitex ou du trimère cyclique du PET). L'effet de plastification est quasiment instantané par rapport à la migration (extraction) de la substance modèle, et le coefficient de diffusion de la substance modèle peut être considéré comme égal à $D_{m,\infty}$.

A l'inverse, la seconde situation se présente pour un coefficient de diffusion D_S plus faible que le coefficient de diffusion de la substance modèle dans le matériau non gonflé. La substance modèle migre avant que le liquide simulateur n'ait le temps d'être sorbé par le PET. L'effet de plastification ne se fait donc ressentir qu'à la fin de la migration, voire pas du tout (exemple de migration de molécule de faible masse molaire, comme le toluène, dans un simulateur d'aliment de masse moléculaire élevée, comme une huile).

<u>Remarque :</u> la comparaison entre ces deux situations est possible uniquement si le coefficient de plastification BC des deux liquides simulateurs considérés est équivalent.

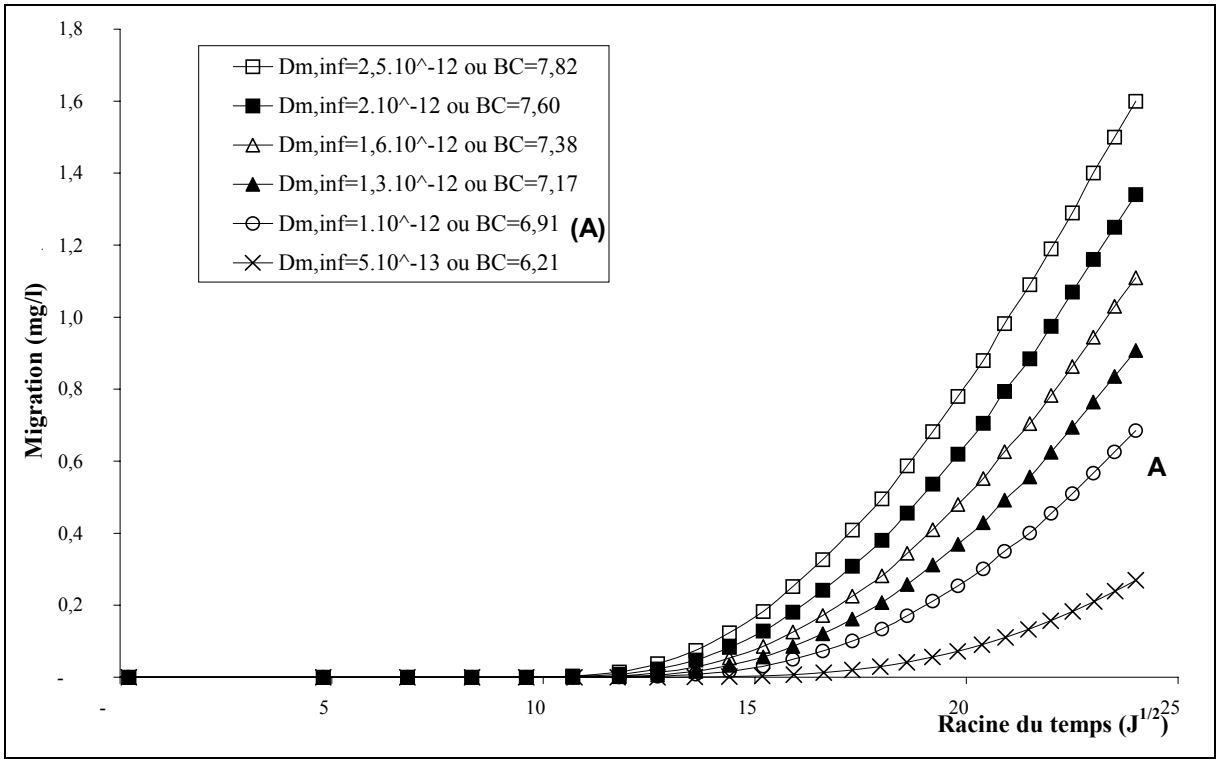


Figure 58 : Influence du coefficient de diffusion de la substance modèle dans le PET gonflé $D_{m,\infty}$ sur la migration depuis un matériau tricouche et au travers d'une barrière fonctionnelle de 60 µm. Le coefficient de diffusion du liquide simulateur est $D_S=10^{-11}cm^2/s$, celui de la substance modèle dans le PET non-gonflé est $D_{m,0}=10^{-15}$ cm^2/s et sa concentration initiale dans la partie recyclée est 1000 ppm.

<u>Effet de $D_{m,\infty}$:</u>

La Figure 58 montre l'effet du coefficient de diffusion dans le PET gonflé pour $D_S=10^{-11}$ cm^2/s et $D_{m,0}=10^{-15}$ cm^2/s. Pour de faibles variations du coefficient de diffusion dans

le PET gonflé $D_{m,\infty}$ (de l'ordre de 30% entre chaque), la cinétique de migration est très rapidement décalée vers les temps courts.

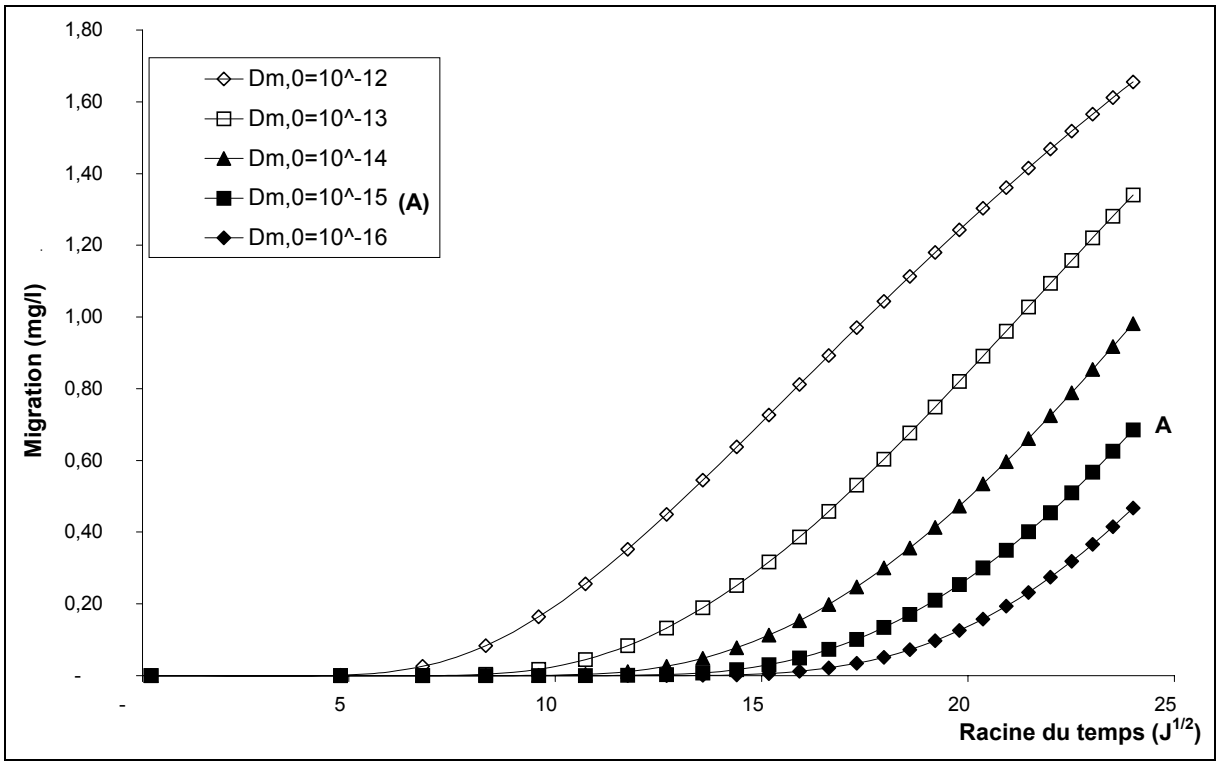


Figure 59 : Influence du coefficient de diffusion de la substance modèle dans le PET non-gonflé $D_{m,0}$ sur la migration depuis un matériau tricouche et au travers d'une barrière fonctionnelle de 60 µm. Le coefficient de diffusion du liquide simulateur est $D_S=10^{-11}$ cm²/s, celui de la substance modèle dans le PET gonflé est $D_{m,\infty}=10^{-12}$ cm²/s et sa concentration initiale dans la partie recyclée est 1000 ppm.

<u>Effet de $D_{m,0}$:</u>

Enfin, la Figure 59 montre l'influence de la variation du coefficient de diffusion dans le PET non gonflé $D_{m,0}$ (avec $D_S=10^{-11}$ cm²/s et $D_{m,\infty}=10^{-12}$ cm²/s). Le début des migrations est régulièrement déplacé vers les temps courts à mesure que $D_{m,0}$ augmente. Les cinétiques de migration sont sensiblement parallèles entre elles, étant toutes gérées par le même coefficient $D_{m,\infty}$. Pour obtenir un effet équivalent à ceux obtenus avec les variations de D_S et de $D_{m,\infty}$ sur la migration, les coefficients de diffusion $D_{m,0}$ doivent varier ici d'une décade.

II.5.1.4. Influence de l'épaisseur de la barrière fonctionnelle.

L'épaisseur de la barrière fonctionnelle influence la cinétique de migration, comme le montre la Figure 60 : plus cette épaisseur diminue (avec un pas de 10 µm), plus la cinétique est rapide. Or, dans les bouteilles modèles, nous avons évalué tout au long de la paroi l'épaisseur de cette barrière qui varie de 42 à 80 µm selon la série de substances modèles. La cinétique de migration réelle sera donc une moyenne des cinétiques de migration obtenues pour des épaisseurs de barrières comprises entre 42 et 80 µm. Comme le montre la Figure 39, la zone dont l'épaisseur de la barrière fonctionnelle est inférieure à 50 µm ne représente qu'une faible proportion. Alors, une épaisseur moyenne de 60 µm a finalement été retenue pour simplifier les simulations que nous avons réalisées par la suite.

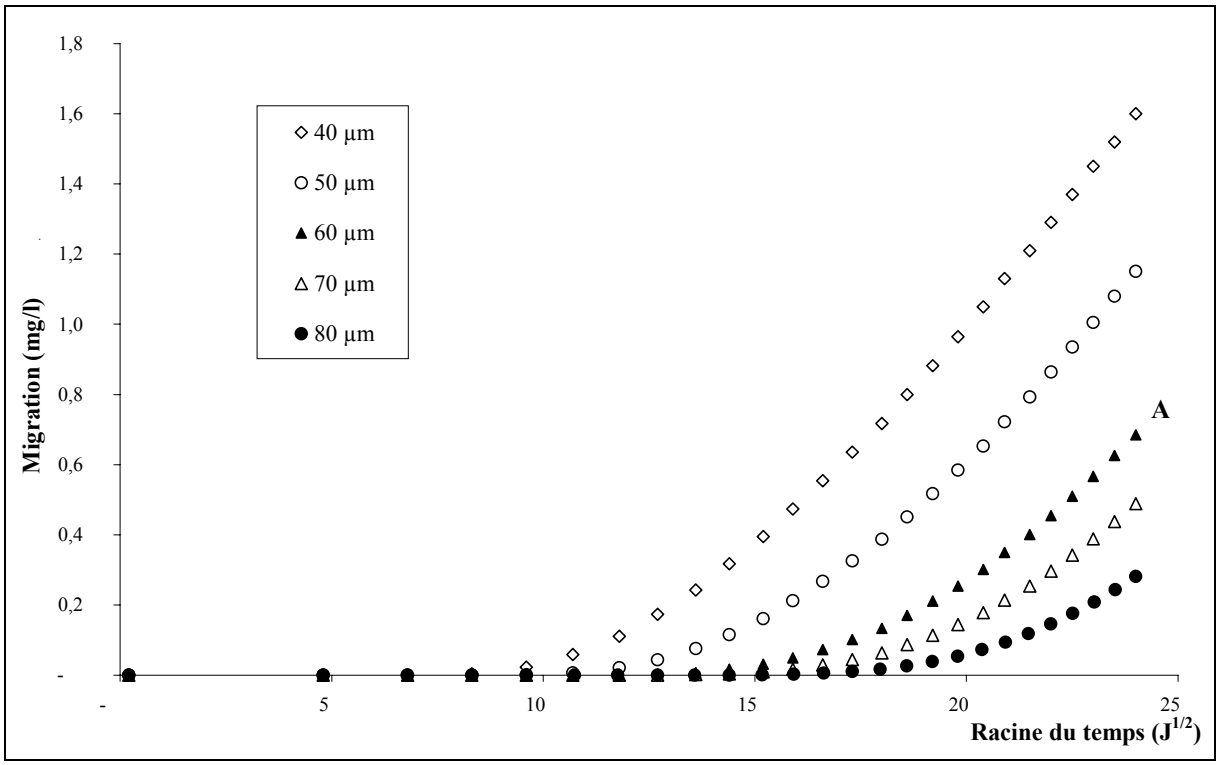


Figure 60 : Influence de l'épaisseur de la barrière fonctionnelle en PET sur la migration de polluant (concentration initiale $C_{m,0}$=1000 ppm) depuis un matériau tricouche pour des coefficients de diffusion de liquide simulateur $D_S=10^{-11}$ cm²/s, de substance modèle dans le PET gonflé $D_{m,\infty}=10^{-12}$ cm²/s et non-gonflé $D_{m,0}=10^{-15}$ cm²/s.

II.5.1.5. Conclusion partielle.

Les variations des coefficients de diffusion du liquide simulateur, des substances modèles, ou de l'épaisseur de la barrière fonctionnelle peuvent avoir indépendamment les unes des autres une influence non négligeable sur la cinétique de migration d'une substance chimique.

Les variations de $D_{m,\infty}$ (ou du coefficient de plastification $BC=Ln(D_{m,\infty}/ D_{m,0})$) ont l'effet le plus important sur les cinétiques de migration. Viennent ensuite celles du coefficient de diffusion du liquide simulateur D_S et de l'épaisseur de la barrière fonctionnelle, puis enfin, celles du coefficient de diffusion des substances modèles dans le PET non gonflé $D_{m,0}$.

L'épaisseur de la barrière fonctionnelle n'étant pas toujours constante dans une même bouteille, nous avons choisi de prendre une valeur moyenne de 60 µm pour simplifier les simulations.

II.5.2. Mesures des coefficients de diffusion dans le PET non gonflé à partir de tests modèles.

Pour alimenter et valider le modèle, nous avons dû mener des expériences de diffusion dans un PET bi-orienté et semi-cristallin non gonflé, identique à celui des parois des bouteilles (c'est dans cette partie des bouteilles tricouches que se trouve le PET recyclé). Pour cela, nous avons dû réaliser des films aussi fins que possible et aux propriétés proches du PET des bouteilles pour réduire le temps des expériences. En effet, les coefficients de diffusion de substances organiques très diluées dans le PET étant relativement faibles, les temps nécessaires à la détermination des coefficients de diffusion sont très importants.

II.5.2.1. Elaboration de films fins de référence.

a) Matériels et méthodes.

Nous avons cherché par de nombreuses manières à obtenir des films de PET présentant des propriétés (cristallinité, orientation) proches des parois des bouteilles de PET

du commerce. Finalement, ces films ont été réalisés par thermoformage d'une feuille de PET amorphe (200 µm d'épaisseur), placée dans une thermoformeuse ILLIG SB53c. La feuille est maintenue par des mors au-dessus d'un moule cylindrique, dont le diamètre à la base est de 90 mm (cf. Figure 61). Le PET utilisé ne contient aucun additif (plastifiant, antistatique, …) pour ne pas modifier ses propriétés lors des études de diffusion.

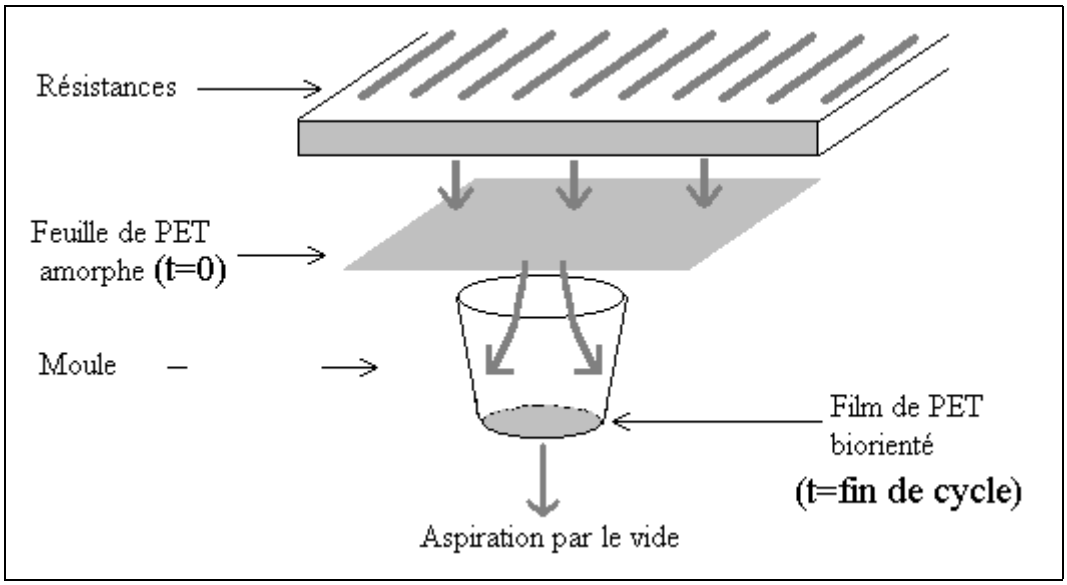


Figure 61 : Principe du thermoformage de feuilles de PET amorphe pour obtenir des films de 10 µm bi-orientés semi-cristallins.

Les feuilles de PET sont chauffées pendant exactement 7 secondes par rayonnement par des résistances portées à 580°C. Après retrait des résistances et un laps de temps de 0,5 seconde, le vide est instauré très rapidement dans le moule grâce à quelques trous situés sur les côtés du fond du moule. Le PET est bi-étiré pendant son aspiration vers le fond du moule. Le film correspondant au fond du moule (disque de 90 mm de diamètre) (cf. Figure 61) a une épaisseur de 10 µm environ. L'épaisseur est mesurée en cinq points (centre et quatre points cardinaux), et les films de 10 µm ±1 µm sont conservés pour l'étude.

Pour arriver à ces conditions, nous avons joué sur les températures et temps de chauffage des feuilles de PET. A chaque condition de temps et température, les films ont été analysés par MDSC (cristallinité+orientation) et ATM (orientation). Chaque résultat a été comparé aux résultats obtenus pour les bouteilles du commerce. Petit à petit, nous avons

approché et affiné, de façon empirique, les bonnes conditions de mise en œuvre. Tous ces essais ne sont pas reportés dans ce mémoire.

b) Propriétés des films.

Les propriétés des films de 10 µm d'épaisseur sont évaluées par analyse calorimétrique différentielle modulée en température (MDSC), et par analyse thermique mécanique. Sept films (épaisseurs moyenne de 9 à 12 µm) sont analysés et comparés à la moyenne des résultats obtenus sur 6 bouteilles du commerce. En testant différentes épaisseurs de films, nous vérifions que les variations d'épaisseur (1µm) autour de 10 µm ne modifient pas de façon importante les propriétés des films obtenus.

i) Comparaison des films et bouteilles du commerce par MDSC.

Les conditions des analyses sont décrites dans le § I.2.1.1. Les résultats sont présentés sur les figures suivantes :

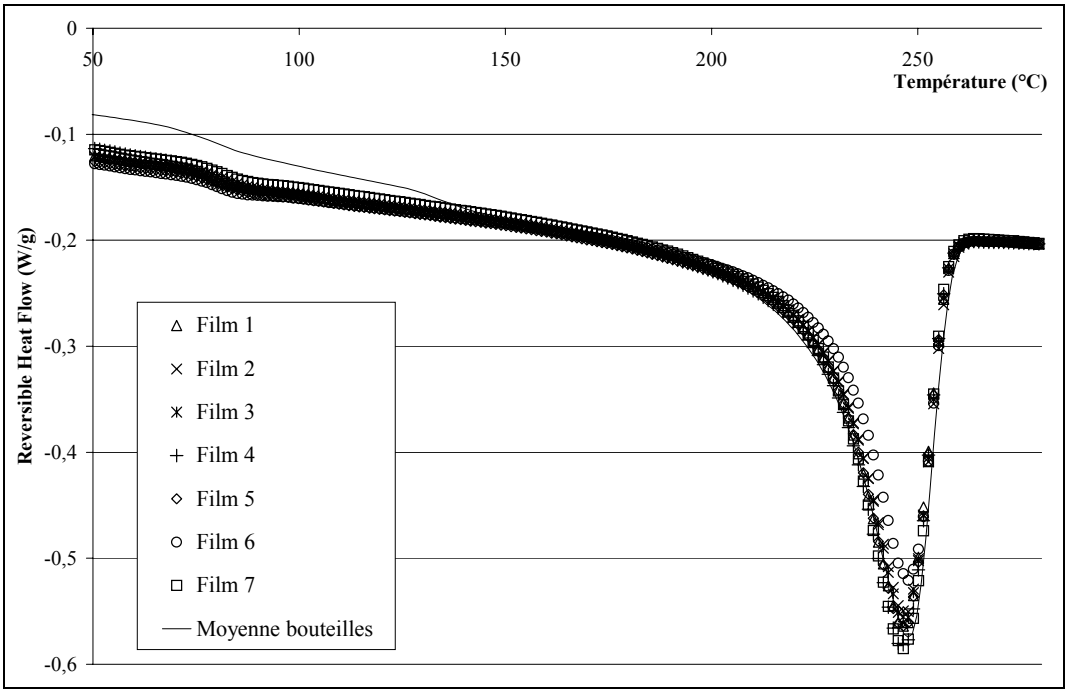


Figure 62 : Thermogrammes des flux "réversibles" de films de PET thermoformés de 9 à 12 µm d'épaisseur. Comparaison avec celui de la moyenne de 6 bouteilles du commerce.

Les transitions thermiques observables sur les thermogrammes réversibles (T_g, fusion) et non-réversibles (relaxation, recristallisation pendant la fusion) apparaissent à des températures identiques pour les différents films testés et pour les parois de bouteilles du commerce. L'intensité de ces transitions est également identique montrant, par différence des thermogrammes réversibles et irréversibles, des taux de cristallinité très proches.

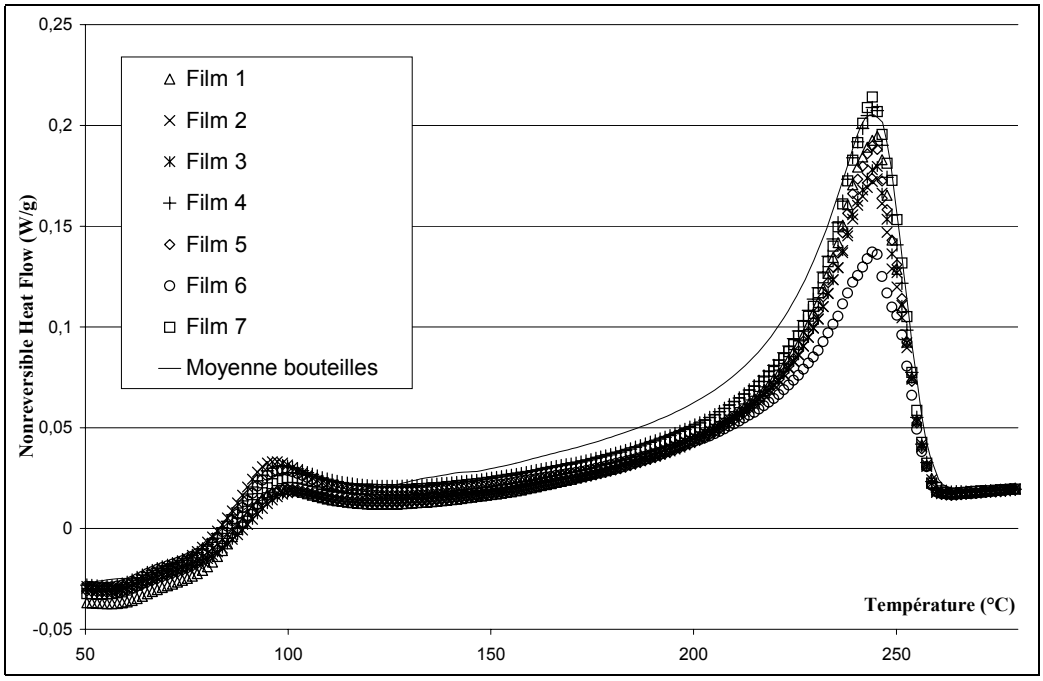


Figure 63 : Thermogrammes des flux "non-réversibles" de films de PET thermoformés de 9 à 12 µm d'épaisseur. Comparaison avec celui de la moyenne de 6 bouteilles du commerce.

ii) ***Comparaison des films et bouteilles du commerce par ATM.***

Les retraits thermiques des échantillons sont mesurés dans deux directions perpendiculaires entre elles : sens radial et axial pour les parois de bouteilles, et deux directions perpendiculaires selon le diamètre pour les films. Les résultats sont présentés sur la Figure 64 sous la forme de la multiplication des retraits dans les deux directions.

Les différences entre les films et la moyenne des bouteilles sont ici plus importantes que pour le taux de cristallinité. Pour des températures proches du début des retraits, un retrait important et rapide est observable pour les films. Ce phénomène peut s'expliquer par les différences d'épaisseur entre les films et les parois de bouteilles (10 µm contre 280 µm

respectivement) : il y a probablement un gradient de taux d'orientation et de T_g dans l'épaisseur des parois de bouteilles étant donnée l'épaisseur importante de la préforme avant soufflage (l'étirement global est plus important à l'extérieur qu'à l'intérieur). De plus, lors du soufflage après chauffage IR, la température à l'intérieur de la préforme est plus élevée qu'à l'extérieur[86]. Enfin, le retrait perpendiculaire au retrait mesuré a une influence non négligeable sur la mesure elle-même (recroquevillement important pour les fortes épaisseurs). Nous pouvons cependant remarquer que les retraits globaux avant fusion tendent vers des allures et des valeurs plus proches.

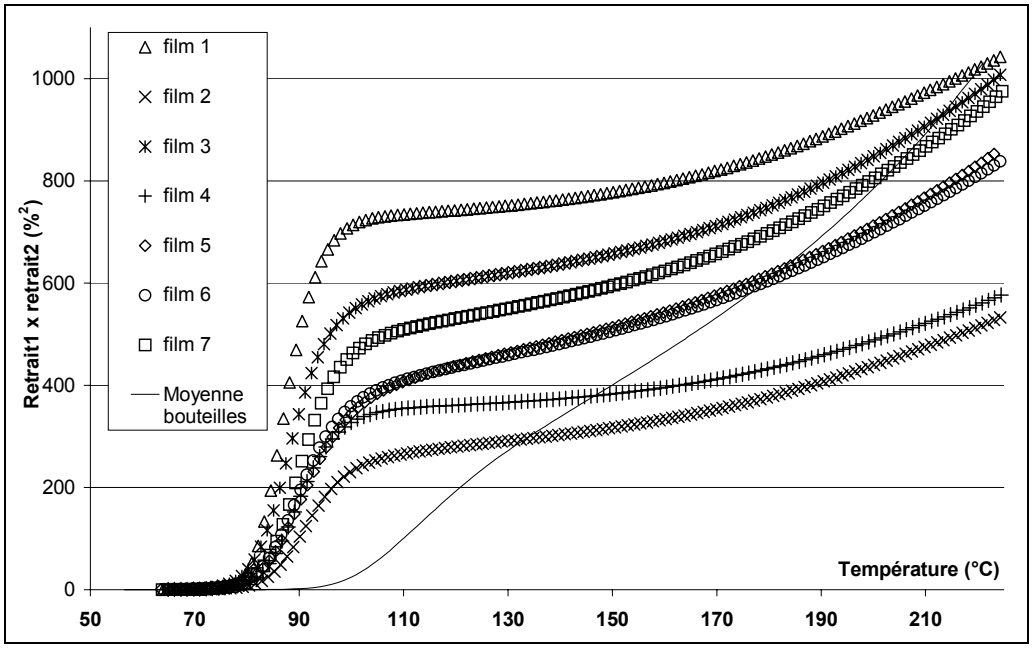


Figure 64 : Comparaison des retraits globaux des films bi-orientés par thermoformages et de celui de PET de parois de bouteilles du commerce (moyenne).

L'influence du taux de cristallinité étant très largement supérieure à celle de l'orientation sur les propriétés de diffusion, nous avons privilégié un taux de cristallinité le plus proche possible entre les deux types de matériaux, tout en essayant d'obtenir dans un second temps la meilleure orientation possible. En effet, comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique (cf. § I.3.1.2.g)), l'orientation seule ne modifie que de 10 à 15% les propriétés de perméation[101] et le taux de cristallinité peut augmenter, par exemple, d'un rapport 16,5 les diffusivités de l'eau entre des PET dont les taux de cristallinité sont 4 et 25%[122], ce dernier taux étant très proche de celui des bouteilles[8]. Ces films sont donc conformes aux propriétés que nous recherchions et nous ont servi à déterminer les coefficients

de diffusion des substances modèles dans le PET des parois de bouteilles non gonflé et après gonflement par l'éthanol.

II.5.2.2. Mesures des coefficients de diffusion dans le PET non gonflé.

Au vu des coefficients de diffusion rencontrés dans la littérature, il n'était pas certain que la détermination des coefficients de diffusion des substances modèles pourrait être réalisée dans des temps raisonnables. Nous les avons donc déterminés dans le PET non gonflé par diffusion dans des empilements de films vierges de 10 µm d'épaisseur et d'échantillons provenant de parois de bouteilles monocouche modèles (source de 280 µm d'épaisseur). Cette méthode est la méthode la plus rapide que nous ayons trouvé. En effet, nous avons tenté de réaliser cette détermination des diffusivités par peméation, mais n'avons pu le réaliser car :

- il nous aurais été difficile d'ajuster une concentration dans la solution source de façon à obtenir une concentration dans le film durant l'état stationnaire proche des 1000 ppm (au dessus nous risquions une autoplastification)
- nous aurions été tributaire d'une éventuelle plastification par le liquide utilisé pour la solution source et la cellule de mesure
- nous aurions été dépendant des défauts des films (épaisseur locale, microperforations…)
- le temps nécessaire à la réalisation de l'expérience aurait été bien supérieur à 8 mois.

Ne sachant pas si nous pouvions mesurer rapidement tous ces coefficients à 40°C, nous avons également réalisé cette expérience d'empilement à 60°C en vue de surestimer les coefficients de diffusion des substances de masses moléculaires les plus importantes. Nous avons remarqué qu'à 60°C un plateau était atteint à 33% du plateau attendu (cf. Figure 65) pour les cinq substances modèles de masses molaires les plus faibles (cette valeur de 33 % est en fait une moyenne des différents plateaux qui varient de 25 à 45 %). Les coefficients de diffusion à 40 et 60°C (Tableau 22) sont alors calculés (avec une erreur inférieure à 30 %) pour les deux plateaux pour toutes les substances modèles à partir de la comparaison des cinétiques de diffusion obtenues et de celles calculées à partir d'un programme informatique basé sur l'analyse numérique (cf. §I.2.5.1) (les équations classiques utilisée pour calculer D au

cours d'une sorption ne sont pas applicables ici car, il faut également tenir compte de la diffusion dans l'épaisseur de la source).

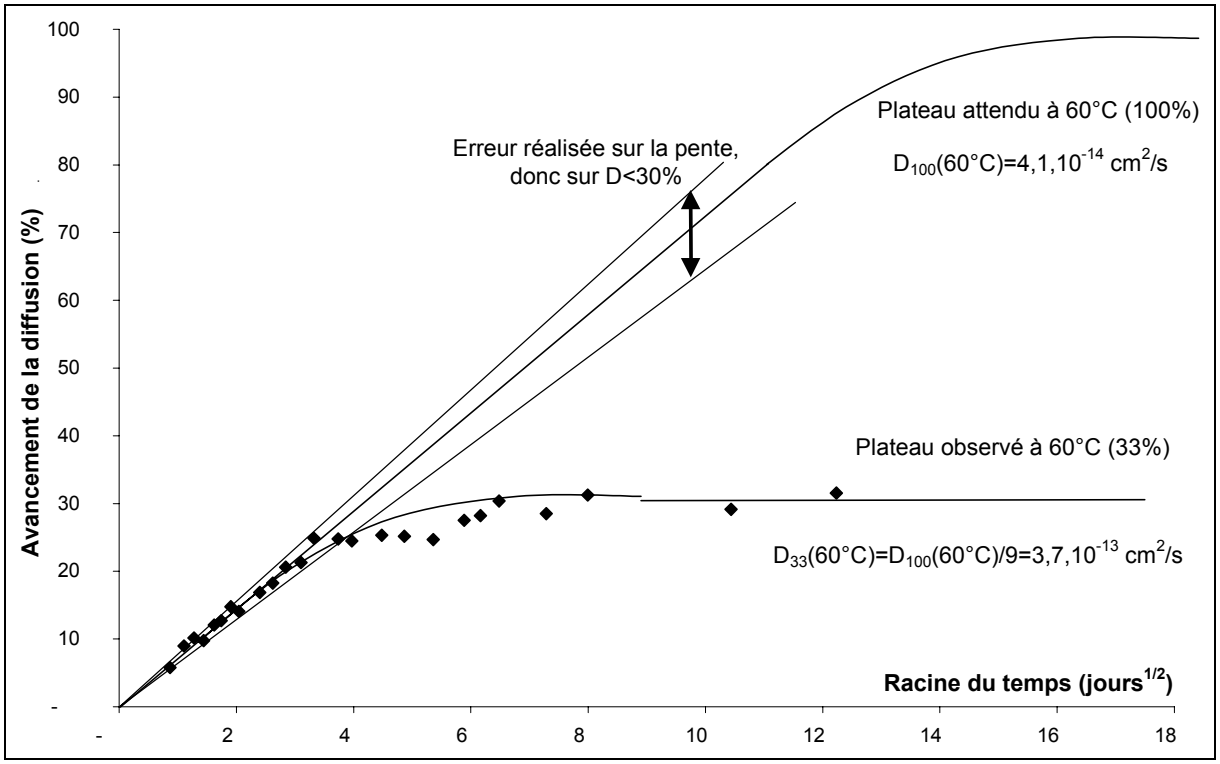


Figure 65 : Exemple de diffusion (phénol) à l'équilibre à 60°C dans les films modèles de PET non gonflés obtenus à partir de l'expérience d'empilement de films. Détermination de l'erreur réalisée sur D_{100} et D_{33} à 40 et 60°C.

Ce plateau au tiers de la valeur attendue peut avoir plusieurs origines dont les effets sont cumulés. La première est l'accessibilité du diffusant modèle. En effet, lors du soufflage des préformes (ou de l'étirement des films), le PET est bi-étiré et cristallise partiellement. Au cours de cette cristallisation des molécules modèles peuvent être piégées dans des zones amorphes localisées entre les zones cristallines et ne peuvent alors plus diffuser (elles sont cependant accessibles après un fort gonflement : extraction au dichlorométhane). De plus, dans les films vierges, ces mêmes zones amorphes ne sont pas accessibles non plus, d'où une baisse de la solubilité globale dans le film (plateau à l'équilibre plus faible).

Une seconde possibilité est la différence de taux de cristallinité entre le PET source (parois de bouteilles modèles monocouche) et les films de 10 µm. Comme le montrent les Figure 34, Figure 62 et Figure 63, les propriétés cristallines des films de PET sont très proches de celles de bouteilles du commerce. En revanche, celles des bouteilles modèles sont

plus faibles d'où une solubilité des substances modèles plus importante dans ces dernières et un coefficient de partage en leur faveur. Pour obtenir la concentration réelle à l'équilibre dans les films, il faudrait tenir compte des épaisseurs et des taux de phase amorphe dans les deux types de PET. Si nous imaginons que le taux de cristallinité n'est que de 15 % dans les parois de bouteilles et de 30 % dans les films (écart improbable car trop important), nous pouvons calculer un écart de concentration au plateau de 21 % seulement. Cet effet ne peut donc rendre compte à lui seul de la valeur du plateau.

Substances modèles	**N°**	**Masse moléculaire (g/mol)**	**Coefficients de diffusion (cm^2/s)**			
			D_{100}(40°C)	D_{33}(40°C)	D_{100}(60°C)	D_{33}(60°C)
DMSO	1	78	$5,5.10^{-15}$	$5,0.10^{-14}$	$3,8.10^{-14}$	$3,4.10^{-13}$
Toluène	2	92	$4,2.10^{-15}$	$3,8.10^{-14}$	$2,9.10^{-14}$	$2,6.10^{-13}$
Phénol	3	94	$3,3.10^{-15}$	$3,0.10^{-14}$	$4,1.10^{-14}$	$3,7.10^{-13}$
2,4-Pentanedione	4	100	$8,6.10^{-15}$	$7,7.10^{-14}$	$5,8.10^{-14}$	$5,2.10^{-13}$
Chlorobenzène	5	113	$4,9.10^{-15}$	$4,4.10^{-14}$	$4,1.10^{-14}$	$3,7.10^{-13}$
Nonane	6	128	$3,0.10^{-17}$	$2,7.10^{-16}$	$8,9.10^{-16}$	$8,0.10^{-15}$
1,1,1-trichloroéthane	7	133	$3,1.10^{-17}$	$2,8.10^{-16}$	$5,0.10^{-16}$	$4,5.10^{-15}$
Chlorooctane	8	149	$2,0.10^{-16}$	$1,8.10^{-15}$	$1,2.10^{-15}$	$1,1.10^{-14}$
Phénylcyclohexane	9	160	$9,3.10^{-19}$	$8,4.10^{-18}$	$1,1.10^{-17}$	$9,9.10^{-17}$
Hydrocinnamate d'éthyle	10	178	$9,6.10^{-18}$	$8,6.10^{-17}$	$2,0.10^{-16}$	$1,8.10^{-15}$
Benzophénone	11	182	$9,0.10^{-18}$	$8,1.10^{-17}$	$1,6.10^{-16}$	$1,4.10^{-15}$
Azobenzène	12	182	$2,1.10^{-17}$	$1,9.10^{-16}$	$4,9.10^{-16}$	$4,4.10^{-15}$
Benzoate de phényle	13	198	$1,3.10^{-17}$	$1,2.10^{-16}$	$2,9.10^{-16}$	$2,6.10^{-15}$
BHT	14	220	-	-	-	-
Palmitate de méthyle	15	270	-	-	-	-
DBP	16	278	-	-	-	-
Uvitex OB	17	431	-	-	-	-

Tableau 22 : Coefficients de diffusion à l'équilibre (indice 100) et au tiers de l'équilibre (indice 33) des substances modèles dans le PET non-gonflé à 40 et 60°C à partir de diffusion dans les tests multicouches. L'erreur est inférieure à ± 30%. Les valeurs que nous retiendrons pour la suite de l'étude sont grisées.

Une troisième hypothèse concerne la proximité de la température de transition vitreuse (T_g). En effet, dans les bouteilles modèles la T_g est légèrement inférieure à celle des bouteilles du commerce et des films modèles (10 à 15°C de moins). Lorsque nous travaillons à 60°C, le matériau provenant des bouteilles est très proche de la température de transition vitreuse et est presque caoutchoutique alors que les films modèles sont à l'état vitreux. Pour cette raison, la

solubilité dans le PET des parois est donc probablement plus importante que celle dans les films, d'où un plateau à l'équilibre plus faible que prévu. De la même façon à 40°C, l'écart de température, $\Delta T=(T_{exp}-T_g)$, de l'expérience par rapport aux T_g respectives des bouteilles (écart de 25°C environ) et films modèles (écart de 40°C environ) peut jouer sur les solubilités (en faveur des bouteilles modèles).

Enfin, il n'est pas impossible qu'une faible proportion de substances modèles contenues dans les parois de bouteille s'évapore au cours du temps par la tranche des disques. Cette dernière hypothèse paraît toutefois très improbable, car nous avons vérifié dans les bouteilles modèles monocouches en contact avec le simulateur aqueux que nous avions toujours à la fin de l'expérience (1,5 an), une concentration très proche de celle que nous avions au début de l'expérience (la faible différence vient de ce qui a migré dans le liquide simulateur). Si nous n'avons pas de perte sur ces bouteilles (surface exposée à l'air très importante), il est totalement impossible que nous en ayons dans les tests multicouches.

Nous n'avons pas pu utiliser des parois de bouteilles vierges pour réduire les différences entre PET vierge et PET des bouteilles polluées, car l'épaisseur de 280 µm nous aurait obligé à mener les expériences sur des temps très longs. En effet, la cinétique de diffusion dépendant du carré de l'épaisseur et le volume de polymère à extraire étant beaucoup plus important que pour un film de 10 µm, les concentrations de substances modèles auraient été beaucoup trop faibles.

Nous supposons par la suite que toutes les substances modèles présentent également un plateau au tiers du plateau maximal attendu et <u>prenons en compte dans toutes les simulations depuis les bouteilles tricouches et monocouche à 40°C, le coefficient de diffusion $D_{m,0}=D_{33}(40°C)$</u>. Si nous représentons ce coefficient de diffusion en fonction de la masse moléculaire des substances modèles (cf. Figure 71), nous pouvons observer que pour des masses moléculaires inférieures à 120 g/mol, les coefficients de diffusion sont sensiblement équivalents (plateau). Au delà, les coefficients de diffusion chutent avec la masse moléculaire. Ceci peut s'expliquer par l'existence, dans le PET imprégné, d'un volume libre critique en dessous duquel la diffusion est indépendante de la taille (et donc de la masse) du diffusant.

Le rapport des coefficients de diffusion des substances modèles entre 60 et 40°C permet d'estimer (bien qu'obtenue à partir de 2 points seulement) l'énergie minimale

d'activation de la diffusion de toutes ces substances. Elle est obtenue pour le chlorooctane où le rapport est 5,7 ce qui correspond à une énergie minimale d'activation de 75 KJ/mol.

II.5.3. Modélisation et migration à 40°C dans l'acide acétique aqueux à 3%.

II.5.3.1. Modélisation et migration à 40°C depuis les bouteilles tricouches.

La migration des substances modèles dans l'acide acétique aqueux à 3% a également été simulée, mais en considérant qu'il y avait peu de plastification du PET par le simulateur. Nous nous attendions à un effet très faible de ce type de simulateur, car aucune relaxation de l'orientation des chaînes de PET n'était visible sur les bouteilles modèles après 1 an à 40°C. De plus, le plateau de sorption de l'eau dans le PET n'est que de 0,5 % (cf. Figure 33), donc de l'ordre de grandeur de la quantité totale de substances modèle dans chaque série de substances modèles (d'où, *à priori*, un faible effet de plastification).

Il n'était pas possible de mettre en œuvre des expériences de sorption des substances modèles dans le PET gonflé par le simulateur aqueux, car la plupart des substances modèles sont peu solubles dans l'eau. Nous avons donc choisi de ne pas réaliser de tests modèles, considérant alors (à tort comme nous le verrons plus loin) que les diffusivités dans le PET gonflé et non gonflé étaient très proches. Nous avons pris un coefficient de diffusion de l'eau égal à $D_{eau,Xc=25\%}=5,2.10^{-10}$ cm^2/s[122]. Ce coefficient de diffusion est donné à 25°C pour un taux de cristallinité du PET de 25%, correspondant sensiblement au taux de cristallinité des bouteilles de PET[129],[1]. Nous utilisons la même valeur à 40°C, car n'avons pas trouvé de valeur correspondante à nos conditions expérimentales. Les migrations et simulations sont données sur les Figure 66 et Figure 67 pour la 2,4-pentanedione, le phénol, le chlorobenzène et le toluène. Les coefficients de diffusion des substances modèles calculés dans le PET gonflé par l'eau sont reportés dans le Tableau 23.

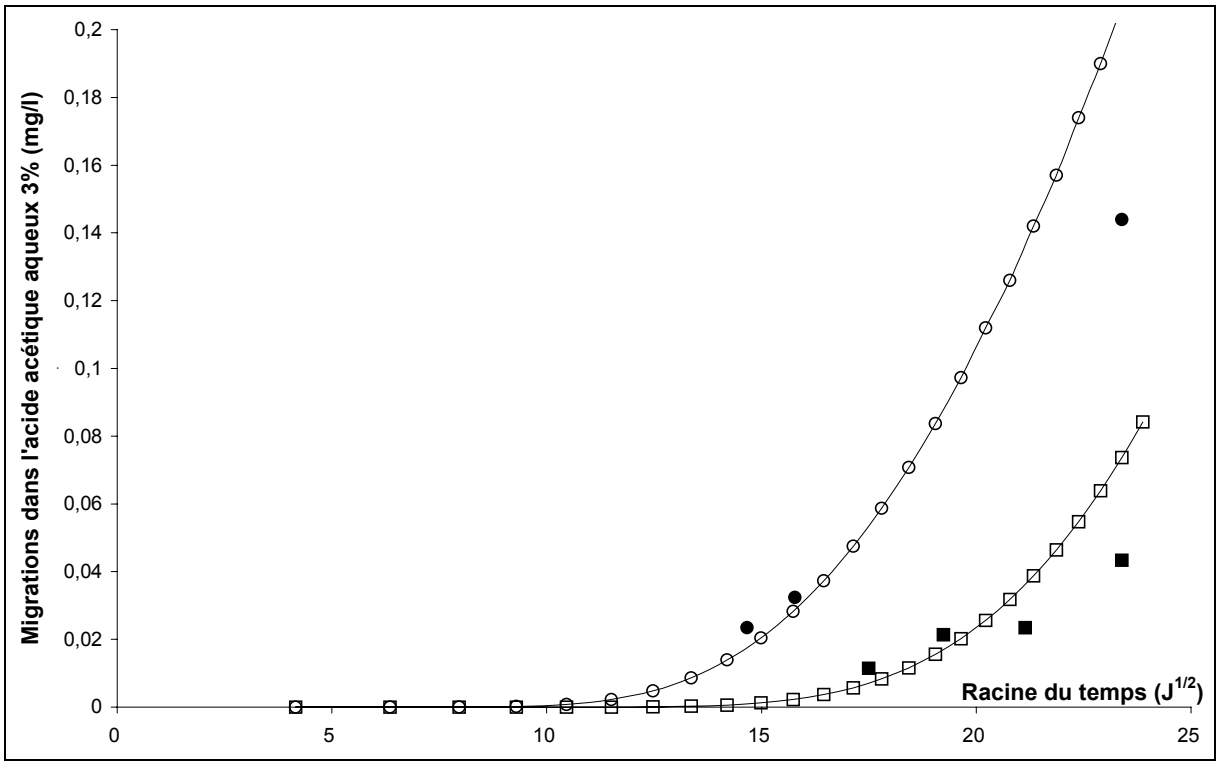


Figure 66 : Comparaison des valeurs expérimentales de la migration (signes pleins) dans l'acide acétique aqueux à 3 % et de simulations (signes vides) de la 2,4-pentanedione (● et ○) et du phénol (■ et □) en fonction du temps.

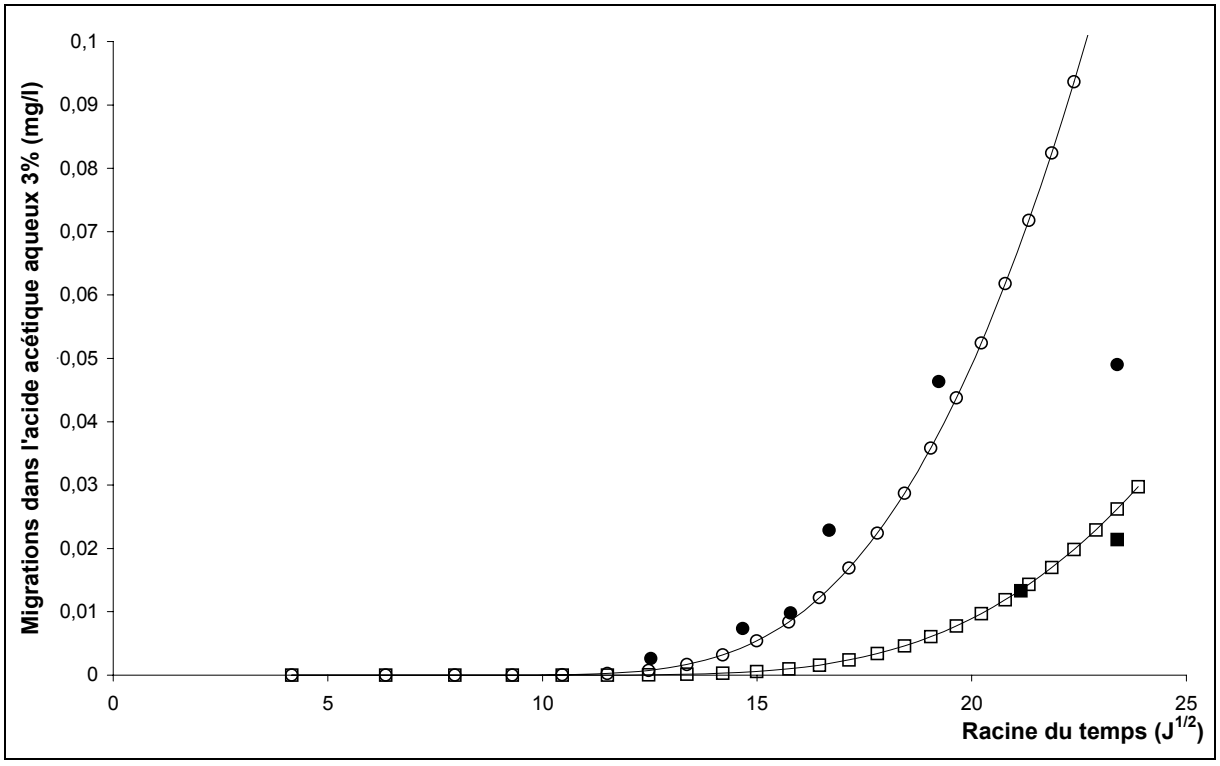


Figure 67 : Comparaison des valeurs expérimentales de la migration (signes pleins) dans l'acide acétique aqueux à 3% et de simulations (signes vides) du chlorobenzène (● et ○) et du toluène (■ et □) en fonction du temps.

Remarque 1 : La cinétique de migration du DMSO n'a pas pu être déterminée, car cette substance n'a pu être extraite du milieu aqueux ni quantifiée directement avec une précision suffisante.

Remarque 2 : Pour les simulations de migration de la 2,4-pentanedione dans les bouteilles tricouches (dans l'eau et l'éthanol), nous utilisons une concentration de 900 ppm dans la partie recyclée au lieu de 785 ppm réellement dosé dans le PET recyclé (bouteille monocouche). En effet, les simulations que nous avons réalisés dans l'éthanol (cf §II.5.4) ont montré que nous atteignons (avec 785 ppm) un plateau de migration inférieur aux valeurs réelles de migration. Il n'est donc pas impossible que nous ayons réalisé une légère erreur sur la concentration de cette substance modèle (dosage; quantité de recyclé légèrement supérieure à 25% dans les bouteilles tricouches).

II.5.3.2. Modélisation et migration à 40°C depuis les bouteilles monocouche.

Les simulations de la migration à 40°C des substances modèles dans les bouteilles monocouche tiennent compte ici aussi du coefficient de diffusion de l'eau ($D_{eau,Xc=25\%}$=5,2.10^{-10} cm^2/s), et des coefficients de diffusion des substances modèles dans le PET non gonflé. Les coefficients de diffusion dans le PET gonflé $D_{m,\infty,eau}$ ont dû être calculés pour modéliser au mieux les migrations (Figure 68). Ces coefficients de diffusion sont donnés dans le Tableau 23.

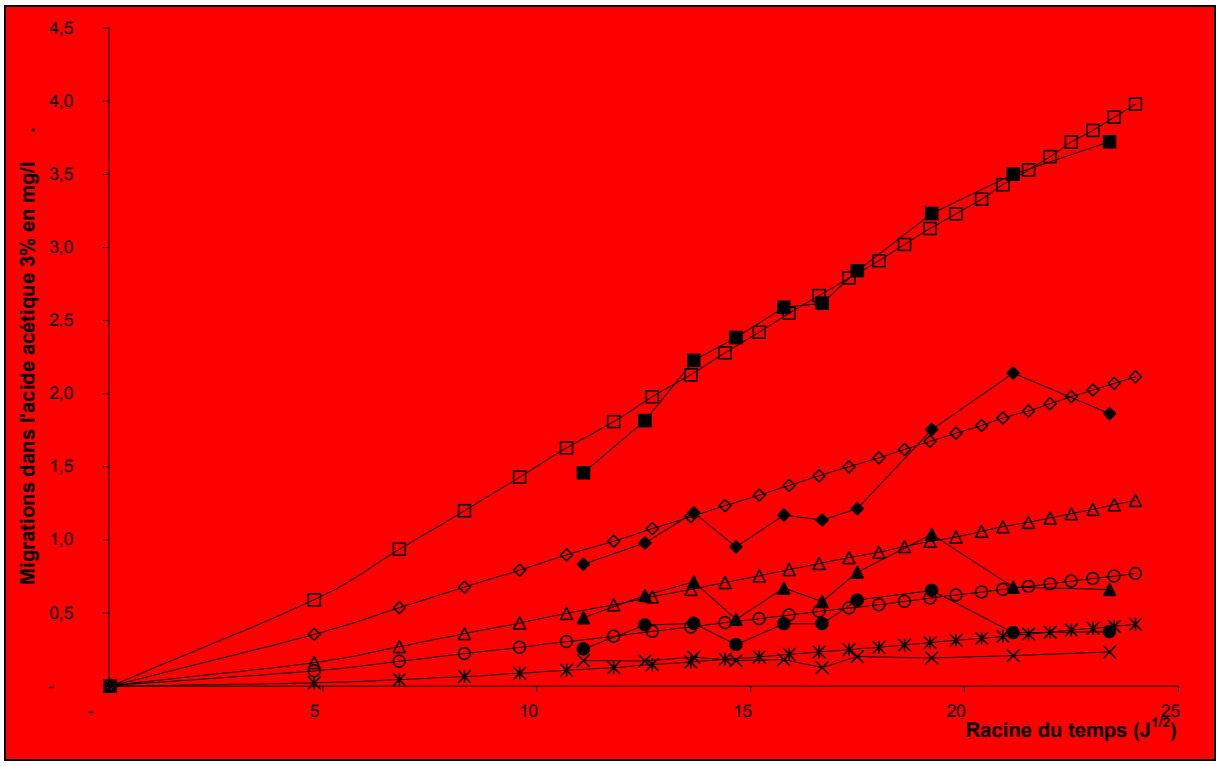


Figure 68 : Migration (signes pleins) et simulations de migration (signes vides) dans l'eau/AcOH 3% depuis des bouteilles modèles monocouche : chlorobenzène (▲ et △), 2,4-pentanedione (◆ et ◇), phénol (■ et □), toluène (● et ○) et benzophénone (× et ∗).

Substance modèle	$D_{m,\infty,tri}$ (cm^2/s)	$D_{m,\infty,mono}$ (cm^2/s)
Phénol	$9{,}0.10^{-14}$	7.10^{-14}
Chlorobenzène	$1{,}3.10^{-13}$	3.10^{-14}
2,4-Pentanedione	$2{,}0.10^{-13}$	$2{,}0.10^{-13}$
Toluène	$9{,}5.10^{-14}$	$3{,}8.10^{-14}$
Benzophénone	-	$1{,}5.10^{-15}$

Tableau 23 : Coefficients de diffusion $D_{m,\infty,eau}$ après plastification par l'acide acétique aqueux à 3% calculés à partir de simulations dans les bouteilles tricouche et monocouche, et des coefficients de diffusion dans les films de PET non gonflés.

Remarque : le rapport des diffusivités de l'eau et des substances modèles dans le PET gonflé $D_{m,\infty,eau}$ est supérieur à 2500. Nous pouvons donc considérer que la sorption de l'eau est quasi instantanée par rapport à la diffusion des substances modèles et utiliser directement la diffusivité dans le PET gonflé par l'eau. Ceci permet de simuler

beaucoup plus rapidement la migration et va dans le sens d'une légère surestimation de la migration.

II.5.3.3. Discussion.

Le modèle que nous proposons semble simuler correctement la diffusion des substances modèles au travers de l'épaisseur de la barrière fonctionnelle, et la migration depuis les bouteilles tricouches et monocouches. Des différences dans les coefficients de diffusion des substances modèles dans le PET gonflé sont toutefois observables entre les deux types de bouteilles, mais restent relativement faibles. Le rapport entre les coefficients de diffusion est faible : il est inférieur à 4,3 , cette valeur maximale étant atteinte pour le chlorobenzène.

Seules les substances modèles de masse moléculaire inférieure à 130 g/mol (DMSO exclu, pour des raisons analytiques) ont conduit à une migration détectable depuis les bouteilles tricouches. Pour les polluants de masse inférieure à 130 g/mol, il n'y a pas d'évolution logique du coefficient de diffusion avec la masse moléculaire. Ils sont très proches les uns des autres. A l'inverse, pour la benzophénone, la diffusivité est beaucoup plus faible (effet de la masse moléculaire). Ces résultats semblent être en accord avec ceux obtenus pour les coefficients de diffusion dans le PET non gonflé (cf. Figure 71) : il existe un plateau pour une masse inférieure à 130g/mol, et au delà, le coefficient de diffusion chute avec la masse moléculaire.

Dans les bouteilles monocouche, les mêmes substances modèles ont conduit à migration. Au dessus de 130 g/mol, seule la benzophénone migre. Nous aurions pu nous attendre à une migration de composés de masse plus élevée comme, par exemple, le 1,1,1-trichloroéthane, très volatil. Des traces d'azobenzène (15 à 30 µg/l ≈limite de détection) et de benzoate de phényle (10 à 15 µg/l ≈ 2 x limite de détection) sont atteintes après 123 jours de contact mais n'évoluent plus pour des temps de contact plus long (ces substances très peu soluble dans le simulant atteignent sans doute un plateau de migration). Les paramètres que sont la solubilité des substances modèles organiques et le coefficient de partage PET/eau, interdiraient donc totalement la migration (mono et tricouches) de ces composés peu polaires de plus forte masse moléculaire.

La plupart des études qui ont été réalisées auparavant utilisaient, par exemple, le 1,1,1-trichloroéthane ou le phénylcyclohexane comme substances modèles. Nous montrons ici que ces substances modèles ne peuvent migrer vers un simulateur aqueux alors que la benzophénone, de masse moléculaire plus élevée, migre depuis les bouteilles monocouche. L'utilisation de ces substances modèles pour évaluer et modéliser la migration depuis des bouteilles recyclée est donc totalement inutile. Nous montrons également que des polluants de masse supérieure sont susceptibles de migrer lors d'un contact direct (monocouche), mais que ce nombre de polluants est relativement faible.

II.5.4. Modélisation et migration à 40°C dans l'éthanol.

Nous avons vu que la migration de certaines substances modèles dans l'acide acétique aqueux à 3% est fortement limité par la solubilité dans l'eau. Nous avons donc utilisé l'éthanol, où presque toutes les substances modèles sont solubles, comme second liquide simulateur. Cependant, après un long temps de contact du PET avec l'éthanol, le PET est physiquement modifié. Ceci se traduit par une plastification plus importante qu'avec l'eau et par une relaxation importante de l'orientation des chaînes de PET bi-orientées (cf. photo Annexe III).

Nous avons déterminé les coefficients de diffusion nous permettant de simuler la migration dans l'éthanol. Pour cela, nous avons tout d'abord mesuré expérimentalement, le coefficient de diffusion de l'éthanol dans le PET des parois de bouteilles puis les coefficients de diffusion des substances modèles dans des films de PET gonflés au préalable. Nous avons ensuite simulé, en déterminant dans chaque situation le coefficient de diffusion des substances modèles dans le PET gonflé, la migration depuis les bouteilles tricouches puis monocouche.

II.5.4.1. Mesure expérimentale des paramètres de diffusion dans le PET gonflé par l'éthanol.

Le coefficient de diffusion de l'éthanol à 40°C a été mesuré par sorption dans le PET des parois de bouteille du commerce. Nous avons tenté de le déterminer dans un film de 10 µm d'épaisseur mais les films étant trop fins, nous n'avons pu le faire : par perméation, la présence supposée de micro-perforations ne permet pas d'obtenir de temps de latence, et par sorption en contact direct, l'éthanol adsorbé en surface, nous empêche apparemment de mesurer la quantité réellement sorbée.

Pour obtenir ce coefficient de diffusion dans un laps de temps raisonnable (9 mois), nous avons du déterminer le plateau de sorption à 60°C pour réduire le temps de l'expérience (plateau de sorption à 2,7 % (p/p)). Nous avons admis que le plateau à 40°C est identique, ce qui semble être le cas au regard de la Figure 69. Le coefficient de diffusion à 40°C est D_{EtOH} (40°C)=9,4.10^{-12} cm^2/s ± 30 % (l'erreur est calculée à partir des incertitudes sur la pente et sur la valeur du plateau).

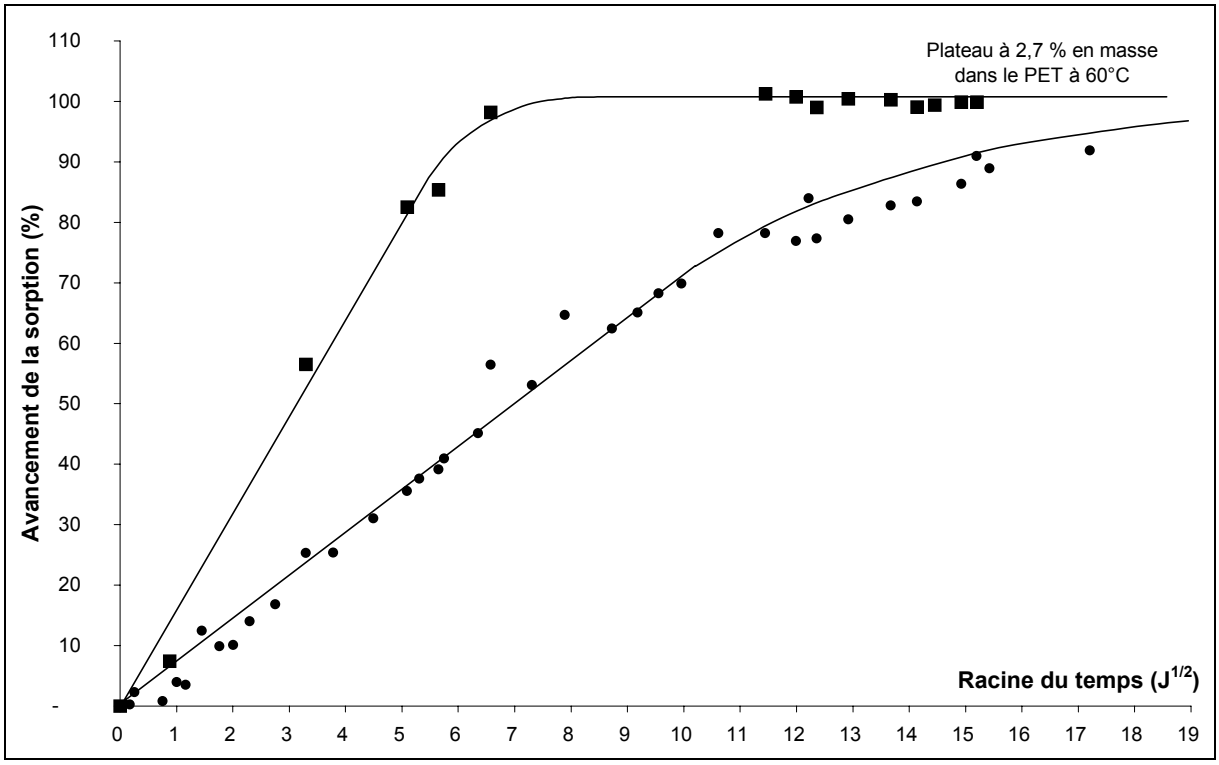


Figure 69 : Cinétiques de sorption de l'éthanol dans le PET (parois de bouteilles bi-orientées) à 40°C (●) et 60°C (■). La cinétique à 40°C est donnée pour un plateau identique à celui obtenu à 60°C. L'erreur réalisée sur le calcul de D_{EtOH} (40°C) est inférieure à 30 % (pente+plateau).

Les coefficients de diffusion des substances modèles $D_{m,\infty}^{EtOH}$ sont déterminés (cf. Figure 70, Tableau 24) par sorption dans les films de PET préalablement gonflés par l'éthanol (15 jours à 40°C). L'erreur maximale réalisée sur $D_{m,\infty}^{EtOH}$ (± 30 %) est déterminée en faisant varier la pente de sorption de part et d'autre de la valeur moyenne retenue (cf. Figure 70). La représentation graphique de ces coefficients de diffusion en fonction de leur masse moléculaire (Figure 71), montre, comme dans le cas du PET non gonflé que, pour des masses moléculaires inférieures à 120 g/mol, les diffusivités présentent un plateau, avant de chuter pour des masses supérieures. Au dessus de 160 g/mol, les coefficients de diffusion sont surestimés. En effet, les substances modèles n'ont pas encore atteint d'équilibre et le dernier point de la cinétique est considéré comme étant la valeur au plateau de sorption : cette cinétique est donc plus rapide que la cinétique réelle et le coefficient de diffusion plus élevé que le réel.

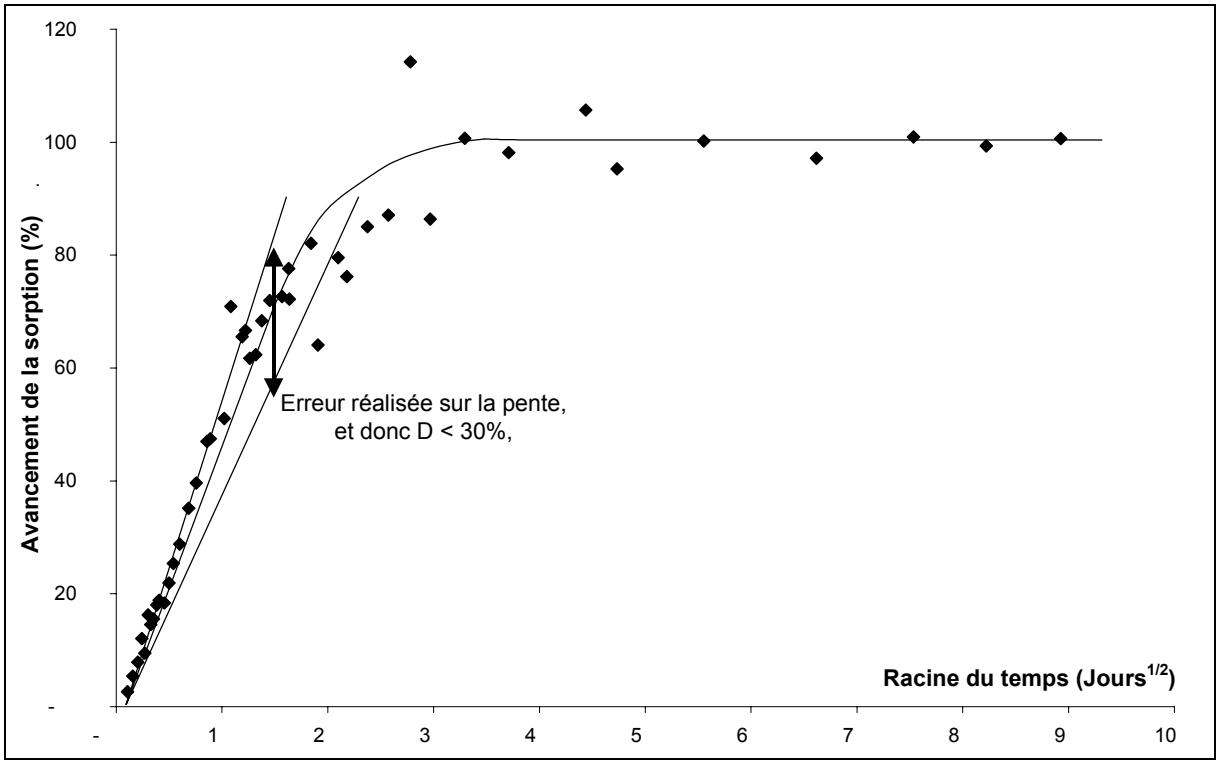


Figure 70 : Exemple de sorption à l'équilibre (Chlorobenzène) à 40°C dans les films modèles de PET préalablement gonflés par l'éthanol. Détermination de l'erreur sur $D_{m,\infty}$.

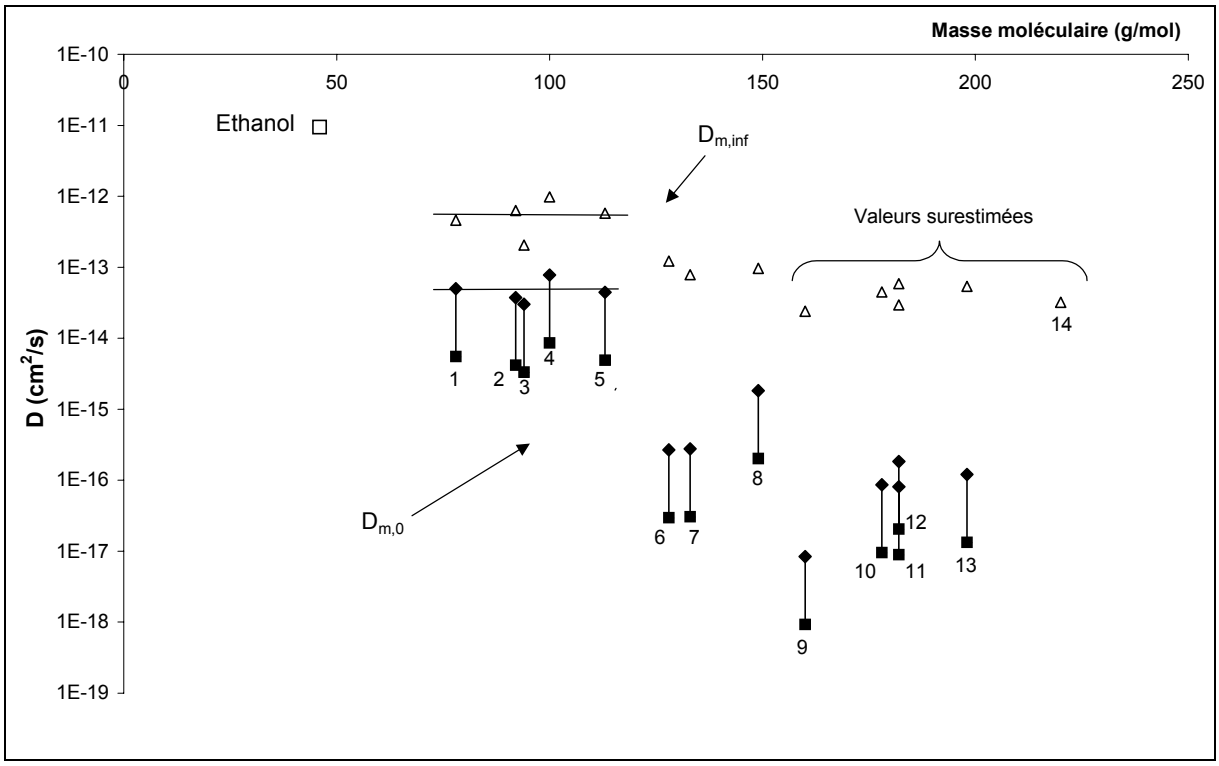


Figure 71 : Coefficients de diffusion à 40°C des substances modèles en fonction de leur masse moléculaire dans les films de PET non gonflés (D(33%) : ◆, D(100%) : ■) et gonflés par l'éthanol (△) (dans toutes les simulations que nous avons réalisées, nous avons finalement utilisé les valeurs D(33%)).

II.5.4.2. Modélisation et migration à 40°C depuis les bouteilles tricouches.

Pour modéliser les cinétiques expérimentales de migration dans l'éthanol depuis les bouteilles tricouches, nous avons utilisé plusieurs approches successives. Dans toutes ces approches, nous avons utilisé le coefficient de diffusion de l'éthanol dans le PET ($D_{S,EtOH}$=9,4.10^{-12} cm^2/s) et la gamme de coefficients de diffusion des substances modèles dans le PET non gonflé ($D_{m,0}$).

Dans un premier temps, nous avons simulé la migration de diffusants dans l'éthanol au bout d'un an (cf. Figure 72) en fonction de $D_{m,0}$ et du coefficient de plastification BC=Ln($D_{m,\infty}^{EtOH}$/$D_{m,0}$). Nous obtenons une courbe en trois dimensions. Les valeurs de migration simulées sont d'autant plus élevées que $D_{m,0}$ et BC sont élevés.

Les substances modèles dont les coefficients de diffusion ont pu être déterminés dans les films de PET gonflé par l'éthanol (cf. Tableau 24) sont localisées sur cette Figure 72. Une

courbe correspondant à une concentration de 10^{-2} % du plateau de migration, y représente la limite à partir de laquelle la migration ne pourra être détectable. En effet, cette migration limite serait environ égale à la limite de détection des substances modèles, i.e. 1 µg/l, pour un plateau de migration $C_{l,inf}$=13,7 mg/l (ce plateau est le plateau maximal que l'on puisse obtenir à partir des bouteilles tricouches modèles pour la substance dont la concentration est la plus élevée dans le PET : la benzphénone avec 2910 ppm). Tous les couples ($D_{m,0}$, BC) conduisant à une migration inférieure à 10^{-2} % du plateau de migration ne pourront donc pas conduire à une migration détectable.

Trois groupes de substances modèles apparaissent :

- Le groupe 1 représente les substances modèles dont les masses moléculaires sont les plus faibles (< 130 g/mol : DMSO, phénol, toluène, chlorobenzène et 2,4-pentanedione). La Figure 72 montre que ces substances auront une migration qui atteindra 1 à 10 % d'une migration complète. Ils pourront donc être détectables à condition que la concentration initiale dans le PET tricouche soit suffisamment élevée.

- Le 1-chlorooctane (point noté « 2 ») est très proche de la courbe représentant la limite conduisant à une détection. Etant donné que les paramètres cinétiques de diffusion ont été déterminés sur des films un peu plus cristallins que les parois de bouteilles modèles, on peut s'attendre à ce que la migration soit plus importante que prévue par ces simulations. Le 1-chlorooctane est donc susceptible de donner une migration très faible mais détectable.

- Les composés du groupe 3 (1,1,1-trichloroéthane, azobenzène et nonane) sont quant à eux trop éloignés de la limite autorisant toute migration détectable, et nous pouvons également nous attendre à ce que toutes les autres substances modèles ne migrent pas non plus.

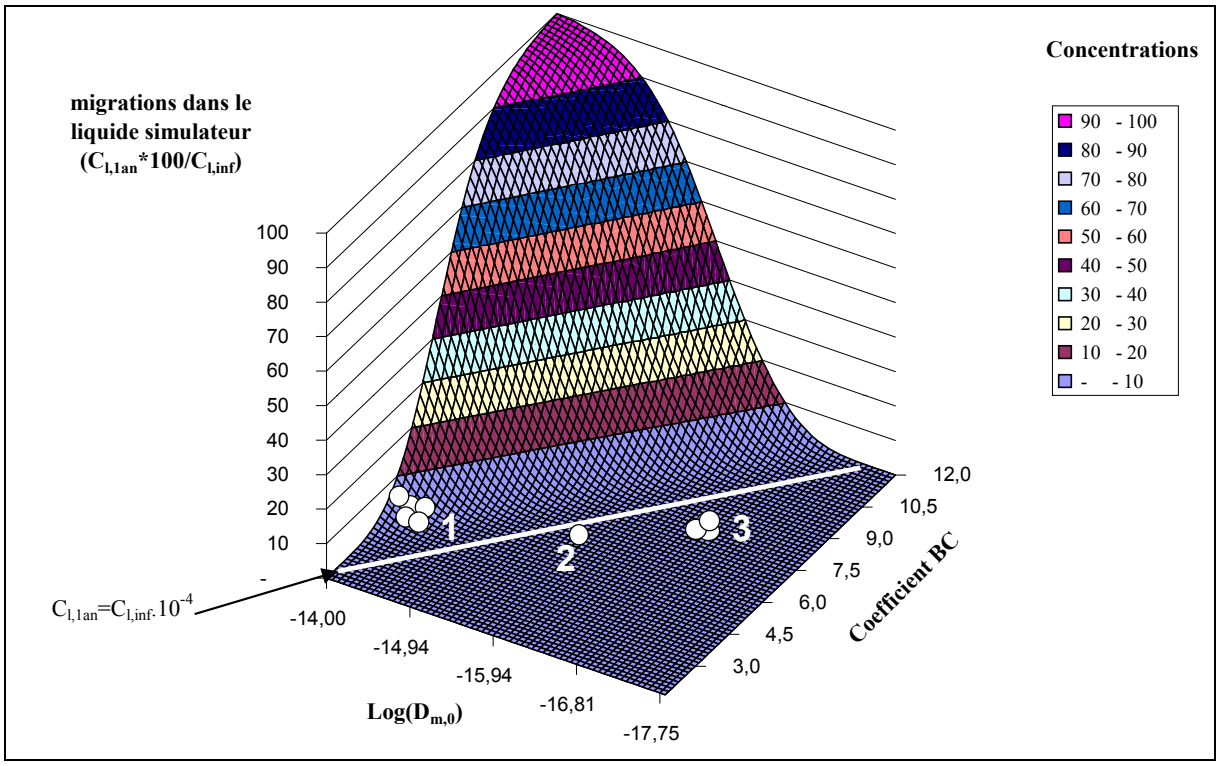


Figure 72 : Influence de $D_{m,0}$ et de BC sur la migration au bout de 1 an à 40°C dans l'éthanol (D_S=9,4.10^{-12} cm^2/s) depuis une bouteille tricouche avec une barrière fonctionnelle de 60 µm d'épaisseur. Les substances modèles dont les paramètres ont pu être déterminés sont localisées par zones (zone 1: DMSO, phénol, chlorobenzène, pentanedione et toluène. Zone 2: chlorooctane. Zone 3: trichloroéthane, azobenzène et nonane).

Tout ceci est vérifié qualitativement si l'on examine les Figure 73 et Figure 74 : seuls les composés des groupes 1 et 2 migrent, et la migration du 1-chlorooctane est effectivement très inférieure à celles des substances modèles du groupe 1.

Les cinétiques de migration des substances modèles modélisées à partir du coefficient de diffusion de l'éthanol D_{EtOH}=9,4.10^{-12} cm^2/s, et des coefficients de diffusion des substances modèles déterminés dans les films de PET sous-estiment les cinétiques de migration réelles. L'effet de plastification par l'éthanol sur le PET des parois de bouteille est sans doute plus important car le PET y est moins organisé que dans les films (cf. Figure 37, Figure 62 et Figure 63).

Une autre explication peut-être apportée si l'on considère une légère diffusion pendant la phase de soufflage (100-120°C, pendant quelques secondes). L'épaisseur de la barrière fonctionnelle pour les substances modèles de masse moléculaire les plus faibles peut alors être

légèrement inférieure à 60 µm d'où une cinétique de migration un peu plus rapide que prévue (cf. §II.5.1.4, partie expérimentale).

Le temps de stockage des bouteilles avant remplissage peut également influencer la migration. En effet, les bouteilles ont été stockées à température ambiante après réalisation par l'industriel, puis expédiées par transporteur jusqu'à l'INRA où elles ont à nouveau été stockées à température ambiante avant remplissage. Mais, toutes ces opérations n'ont duré qu'une semaine et ont pu permettre une très légère diffusion des substances de masses moléculaires les plus faibles.

Dans un second temps, nous avons déterminé les coefficients de diffusion dans le PET gonflé par l'éthanol directement à partir des bouteilles tricouches modèles. En effet, les simulations réalisées à partir de $D_{m,\infty,films}^{EtOH}$ sous-estiment ces migrations. Les simulations et migrations expérimentales sont données sur les Figure 73 et Figure 74. Les coefficients de diffusion dans le PET gonflé sont reportés dans le Tableau 24.

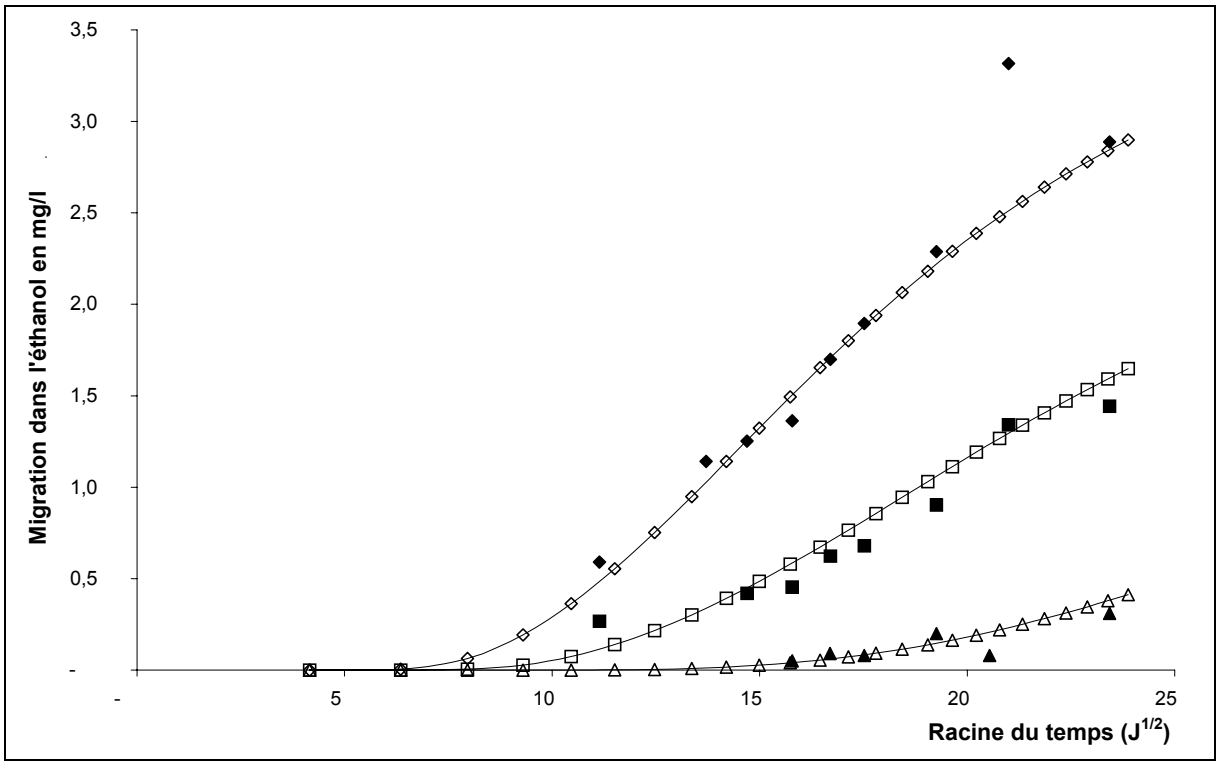


Figure 73 : Comparaison des cinétiques de migration expérimentales à 40°C dans l'éthanol (signes pleins) et de simulations (signes vides) dans les bouteilles modèles tricouches avec une barrière fonctionnelle de 60 µm : 2,4-pentanedione (◆ et ◇), toluène (■ et □) et DMSO (▲et △).

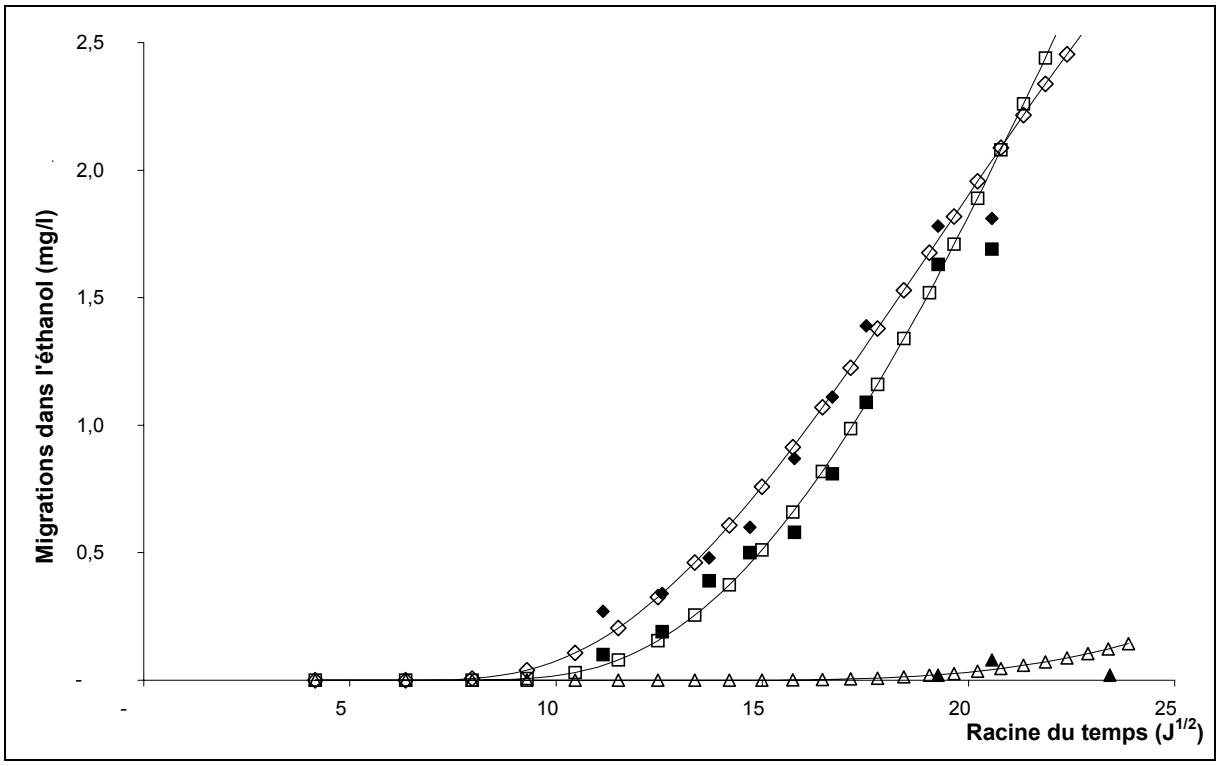


Figure 74 : Comparaison des cinétiques de migration expérimentales à 40°C dans l'éthanol (signes pleins) et de simulations (signes vides) dans les bouteilles modèles tricouches avec une barrière fonctionnelle de 60 µm : chlorobenzène (◆ et ◇), phénol (■ et □) et 1-chlorooctane (▲et △).

II.5.4.3. Modélisation et migration à 40°C depuis les bouteilles monocouche.

La Figure 75 et la Figure 76 montrent les simulations et migrations expérimentales dans l'éthanol des substances modèles depuis les bouteilles tricouches. Les migrations des autres substances modèles sont données sur la Figure 77 (les simulations n'y sont pas reportées pour des raisons de clarté et pour ne pas multiplier le nombres de figures). Toutes ces migrations sont simulées à partir de nouveaux coefficients de diffusion $D_{m,\infty,mono}^{EtOH}$ des substances modèles dans le PET gonflé par l'éthanol calculés spécifiquement pour les bouteilles monocouche (les coefficients de diffusion obtenus pour les bouteilles tricouches sont légèrement inférieurs à ceux des bouteilles monocouches et conduisent à une sous-estimation de la migration depuis les bouteilles monocouche). Ce sont des coefficients de diffusion apparents car les bouteilles monocouche sont également constituées de parties amorphes conduisant à migration (goulot et fond, représentant 15 % de la surface en contact avec l'aliment). Ils sont reportés dans le Tableau 24.

Substances modèles	N°	$D_{m,\infty}$ (40°C) obtenus dans les films modèles	$D_{m,\infty,tri}$ (40°C)	$D_{m,\infty,mono}$ (40°C)
DMSO	1	$4{,}6.10^{-13}$	$3{,}0.10^{-13}$	$2{,}7.10^{-12}$
Toluène	2	$6{,}3.10^{-13}$	$2{,}1.10^{-12}$	$4{,}8.10^{-12}$
Phénol	3	$2{,}1.10^{-13}$	$1{,}1.10^{-12}$	$1{,}3.10^{-12}$
2,4-Pentanedione	4	$9{,}8.10^{-13}$	$6{,}0.10^{-12}$	$2{,}2.10^{-11}$
Chlorobenzène	5	$5{,}8.10^{-13}$	$2{,}3.10^{-12}$	$3{,}2.10^{-12}$
Nonane	6	$1{,}2.10^{-13}$	-	$5{,}0.10^{-13}$
1,1,1-trichloroéthane	7	$7{,}8.10^{-14}$	-	$2{,}5.10^{-13}$
Chlorooctane	8	$9{,}6.10^{-14}$	$2{,}7.10^{-13}$	$2{,}7.10^{-13}$
Phénylcyclohexane*	9	$\leq 2{,}4.10^{-14}$	-	$5{,}0.10^{-14}$
Hydrocinnamate d'éthyle*	10	$\leq 4{,}5.10^{-14}$	-	$6{,}0.10^{-13}$
Benzophénone*	11	$\leq 2{,}9.10^{-14}$	-	$1{,}0.10^{-13}$
Azobenzène*	12	$\leq 5{,}9.10^{-14}$	-	$7{,}6.10^{-14}$
Benzoate de phényle*	13	$\leq 5{,}4.10^{-14}$	-	$7{,}0.10^{-14}$
BHT*	14	$\leq 3{,}2.10^{-14}$	-	-
Palmitate de méthyle*	15	$\leq 3{,}7.10^{-14}$	-	$3{,}5.10^{-14}$
DBP*	16	$\leq 3{,}4.10^{-14}$	-	$5{,}3.10^{-15}$

Tableau 24 : Diffusivités (cm^2/s) des substances modèles obtenus dans les films de PET gonflés par l'éthanol, et calculés à partir des migrations des bouteilles mono et tricouches à 40°C. Une valeur surestimée de la diffusivité est proposée pour les polluants modèles (*) n'ayant pas atteint de plateau de sorption dans les films modèles (le dernier point est considéré comme la valeur du plateau).

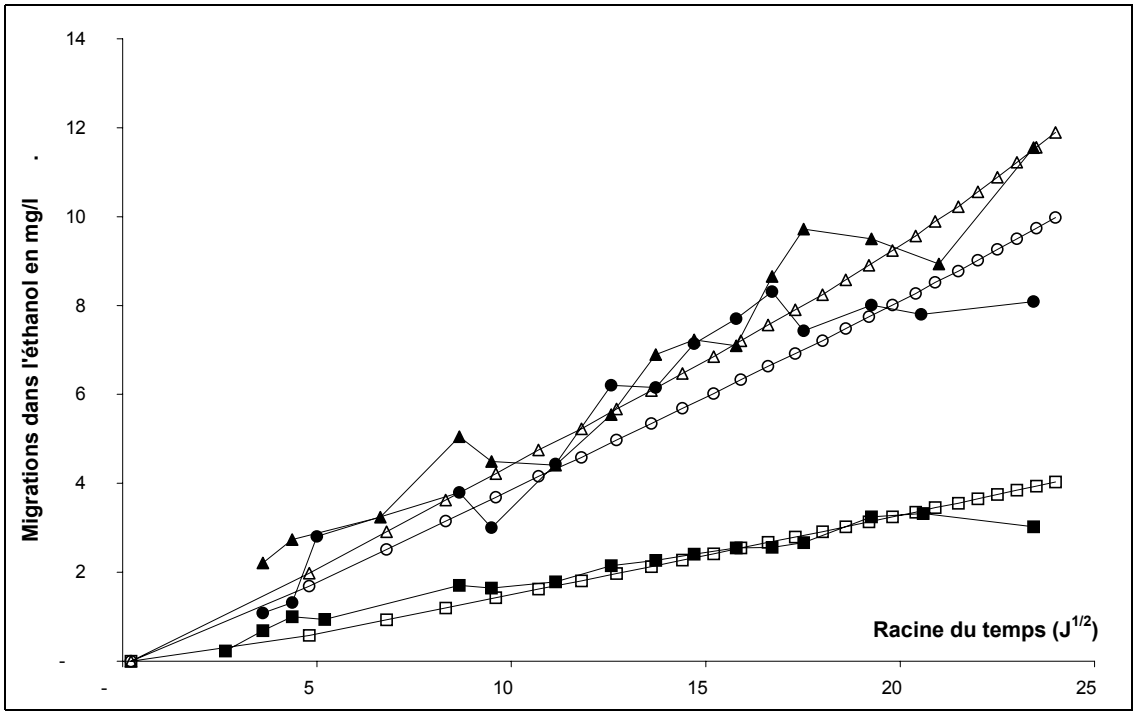


Figure 75 : Comparaison des cinétiques de migration expérimentales à 40°C dans l'éthanol (signes pleins) et de simulations (signes vides) depuis des bouteilles modèles monocouche : 1-chlorooctane (■ et □), DMSO (● et ○) et 2,4-pentanedione (▲ et △).

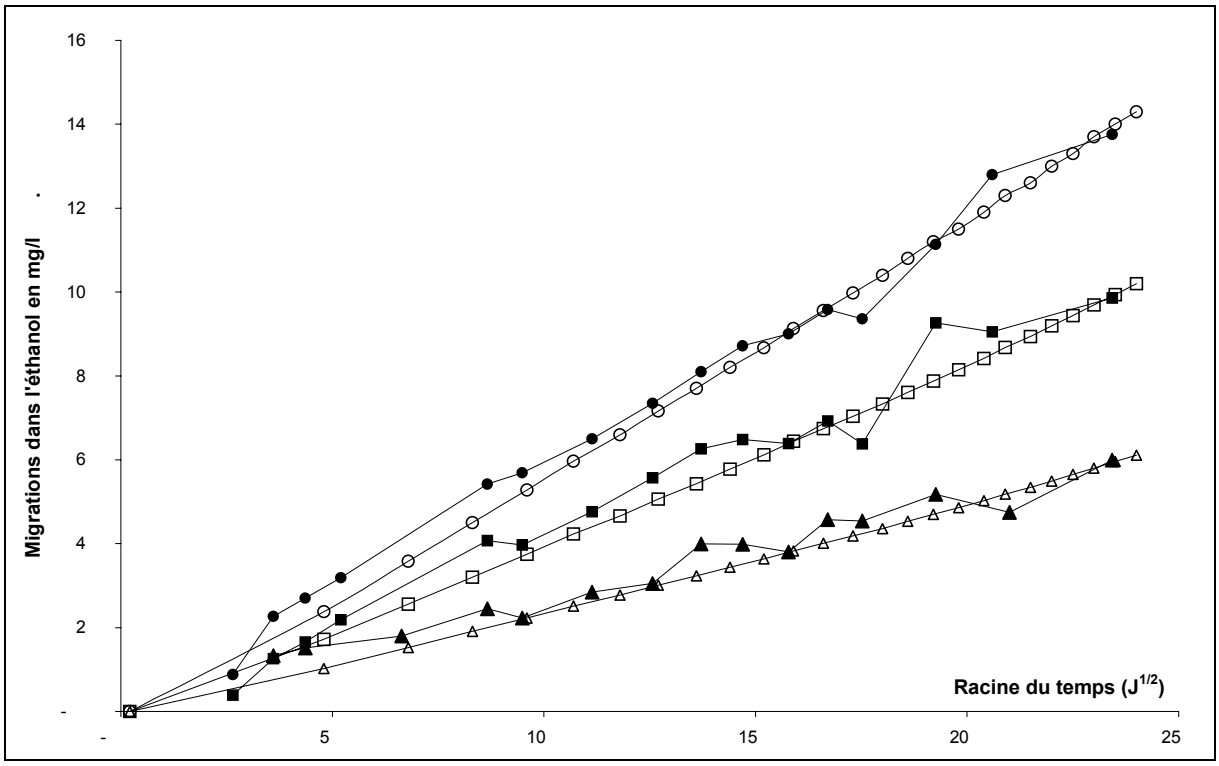


Figure 76 : Comparaison des cinétiques de migration expérimentales à 40°C dans l'éthanol (signes pleins) et de simulations (signes vides) depuis des bouteilles modèles monocouche : : chlorobenzène (■ et □), phénol (● et ○) et toluène (▲ et △).

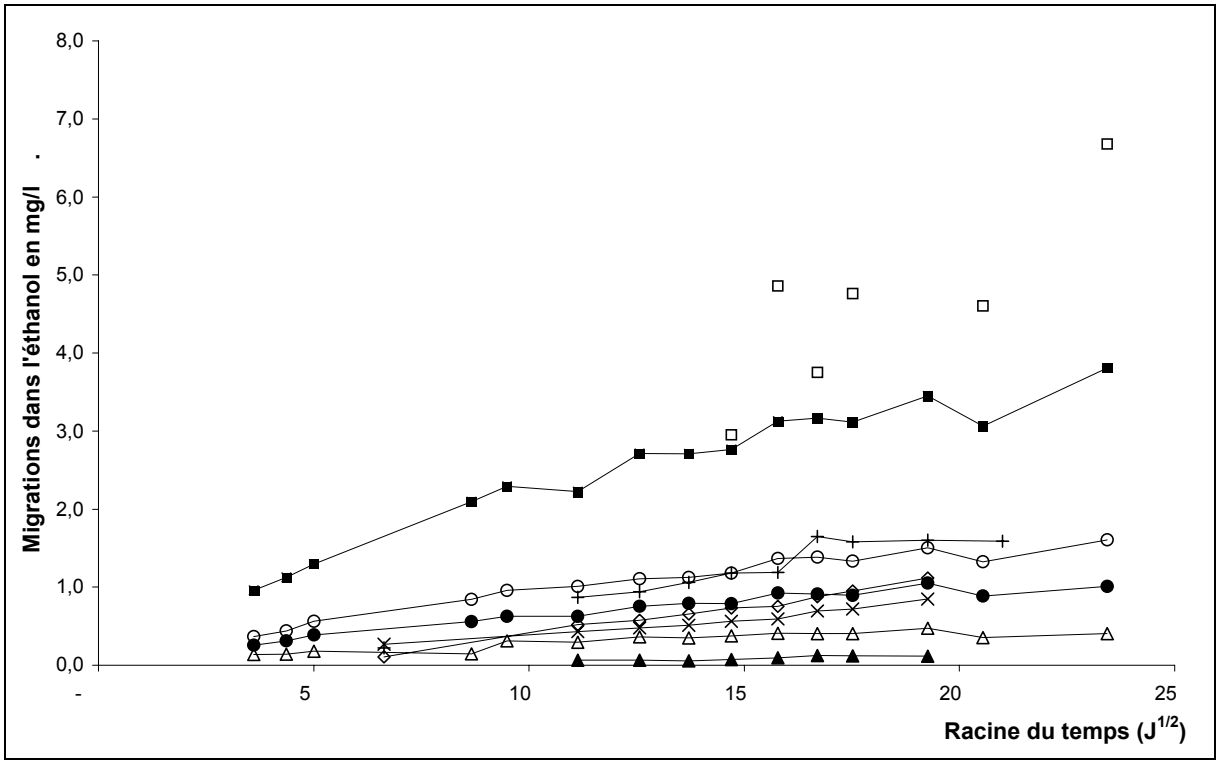


Figure 77 : Cinétiques de migration expérimentales à 40°C dans l'éthanol depuis des bouteilles modèles monocouche : azobenzène (◇), benzoate de phényle (✖), nonane (+), DBP (▲), benzophénone (■), palmitate de méthyle (△), hydrocinnamate d'éthyle (○), phénylcyclohexane (●) et 1,1,1-trichloroéthane (□) .

Remarque : pour les simulations de migration du DBP et du palmitate de méthyle, nous avons utilisé le même coefficient de diffusion dans le PET non gonflé égal à $D_{m,0}=10^{-17}$ cm^2/s (valeur surestimée, car nous n'avons pu le déterminer à partir de la diffusion dans les films).

II.5.4.4. Discussion.

La détermination des coefficients de diffusion de l'éthanol dans le PET et des substances modèles dans le PET est longue et difficile (5 à 9 mois). C'est sans doute pour cette raison qu'il est très difficile de trouver dans la littérature des coefficients de diffusion d'espèces chimiques à concentration infiniment diluée. Les seules valeurs disponibles sont celles de petites molécules en forte concentration (solvants purs : dichlorométhane, benzène, toluène, eau, …).

Pour l'étude de la migration dans l'éthanol, nous avons trois sources différentes pour obtenir les coefficients de diffusion dans le PET gonflé par l'éthanol : des films modèles, les bouteilles tricouches et monocouche. La modélisation à partir de ces différents paramètres permet de simuler au mieux les migrations dans l'éthanol. D'une façon générale, les coefficients de diffusion obtenus avec les trois méthodes diminuent pour une même espèce chimique avec le taux de cristallinité global qui augmente. En effet, nous avons vu que les films modèles sont plus cristallins que les bouteilles tricouches, elles-mêmes plus cristallines que les bouteilles monocouche (contiennent des zones amorphes polluées : goulot et fond). L'effet de plastification (BC), et donc $D_{m,\infty}$, est d'autant plus important que la structure physique est désordonnée. Cet effet de plastification est d'autant plus marqué dans les bouteilles monocouche que tous les paramètres de diffusion (D_{EtOH}, $D_{m,0}$ et $D_{m,\infty}$) sont plus élevés dans la partie amorphe (cumul des effets, cf. §II.5.1). Afin de simplifier la modélisation, nous avons utilisé les diffusivités de l'éthanol et des substances modèles dans le PET non gonflé et avons recalculé un coefficient de diffusion apparent dans le PET gonflé. Ces coefficients sont supérieurs à ceux obtenus dans les bouteilles tricouches (cf. Tableau 24). Le rapport des diffusivités monocouche/tricouches est toujours inférieur à une décade mais montre bien que la faible proportion de phase amorphe (goulot et fond, représentant 15 % en surface) a une influence très importante sur la cinétique de migration. Cette influence de la

plastification est beaucoup moins marquée dans le cas d'un simulateur aqueux, puisque les diffusivités sont sensiblement équivalentes dans les bouteilles mono et tricouches (cf. Tableau 23 et Tableau 24).

a) Effet de la masse molaire du diffusant :

La Figure 78 montre l'évolution des coefficients de diffusion dans le PET gonflé par l'éthanol en fonction de la masse moléculaire des substances modèles. Nous pouvons observer une diminution plus ou moins linéaire de Log($D_{m,\infty}^{EtOH}$) à mesure que la masse moléculaire augmente. La dispersion des points est relativement importante autour de la pente des diffusivités et ne répond à aucune logique particulière (polarité, fonctionnalité, série de substances modèles ou de bouteilles…). Ce comportement linéaire permettra par la suite de proposer une surestimation des coefficients de diffusion pour connaître les concentrations maximales acceptables dans le matériau recyclé.

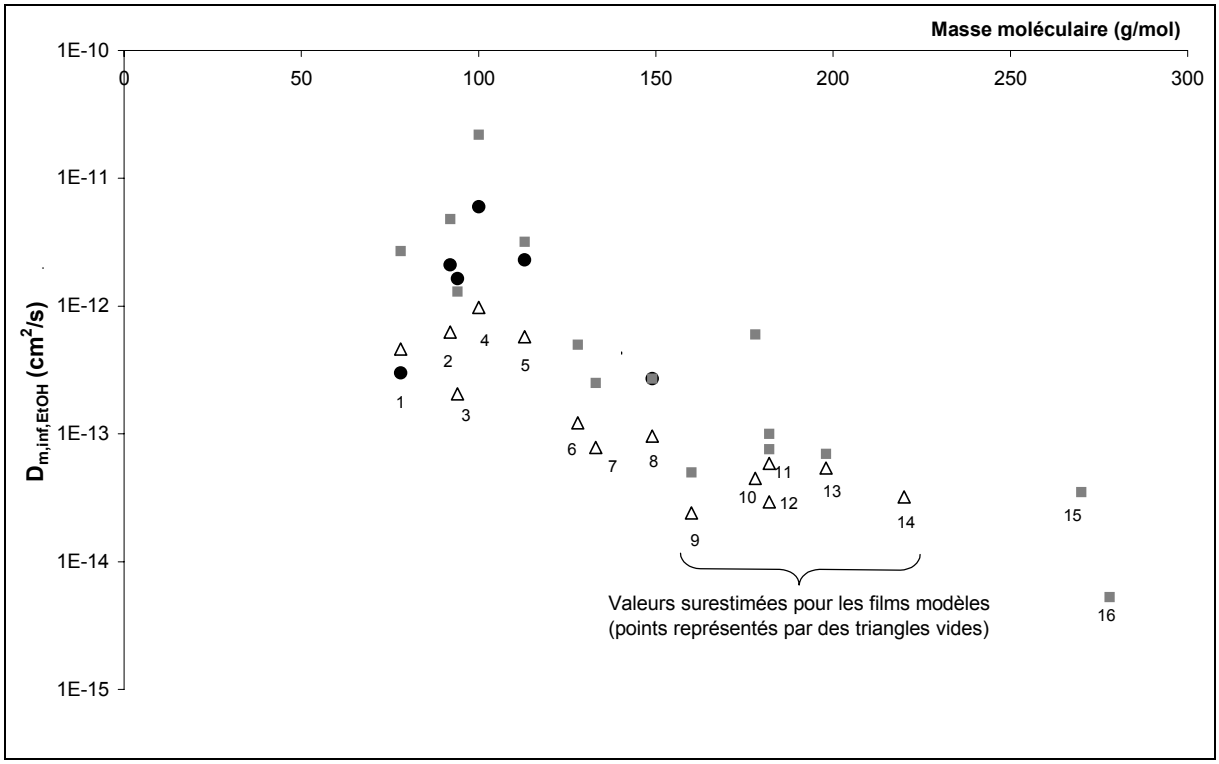


Figure 78 : Coefficients de diffusion des substances modèles dans le PET gonflé par l'éthanol obtenus pour: les films de PET modèles (△), les bouteilles tricouches (●) et les bouteilles monocouches (■).

b) Effet de plastification.

La Figure 79 permet de visualiser l'effet de la plastification de l'éthanol sur le PET et la diffusion, en fonction de la masse moléculaire des substances modèles. Le rapport des coefficients de diffusion dans le PET gonflé (monocouche) et dans le PET non gonflé ($D^{EtOH}_{m,\infty,mono}$ /$D_{m,0}$) augmente, d'une façon générale, avec la masse moléculaire, ce qui se traduit par un effet beaucoup plus important du gonflement sur la diffusivité des espèces chimiques de forte masse moléculaire. Nous n'avons cependant pas trouvé ici non plus de logique particulière dans l'évolution de ce rapport avec les propriétés des substances modèles ou des séries de substances modèles (A, B et C).

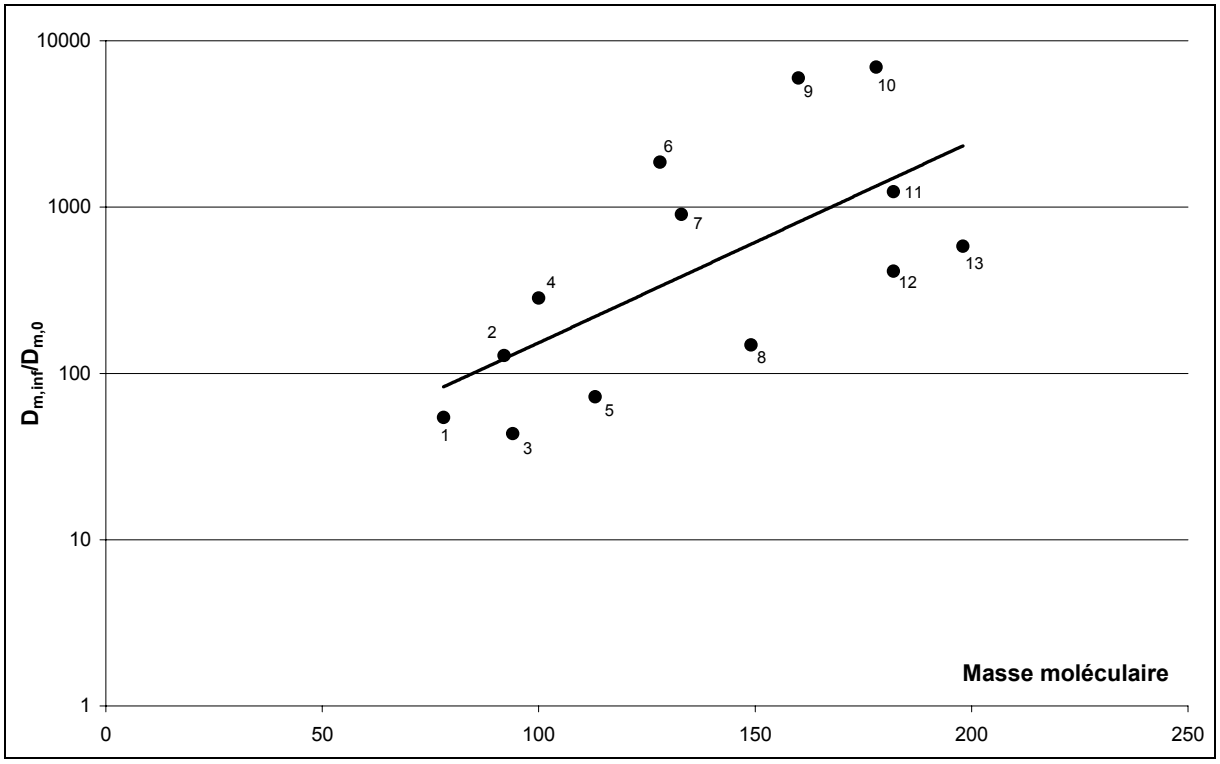


Figure 79 : Rapports des coefficients de diffusion dans le PET (bouteilles monocouche) gonflé par l'éthanol et dans les films modèles en fonction de la masse moléculaire.

Remarque : il ne faut pas confondre un coefficient de plastification $BC=Ln(D_{m,\infty}/D_{m,0})$ fort et un coefficient de diffusion après plastification élevé. En effet, comme le montrent la Figure 78 et la Figure 79, plus le coefficient de plastification BC est élevé, et plus le coefficient de diffusion dans le PET gonflé $D_{m,\infty}$ (et donc la migration) est faible.

II.5.5. Application à une migration réelle dans l'eau.

A partir des résultats que nous avons obtenus, nous pouvons imaginer un certains nombre de scénarios de pollution pour évaluer et illustrer l'efficacité de la barrière fonctionnelle.

Pour extrapoler nos résultats à des polluants d'identité inconnue, nous sommes obligé de nous référer à une surestimation de la diffusivité en fonction de la masse moléculaire. Le nombre de substances que nous avons étudié est limité, mais permet de proposer une approche « statistique » (cf. § II.2.3.1.b), partie bibliographique). Pour cela, nous surestimons donc les diffusivités des substances modèles dans le PET non gonflé et gonflé par l'eau.

A partir de ces surestimations, nous pouvons proposer des cinétiques de migration surestimées en fonction du temps d'utilisation de l'emballage, des concentrations limites acceptables dans le matériau après recyclage ou encore une épaisseur minimale de la barrière fonctionnelle en fonction de la concentration des polluants potentiels.

II.5.5.1. Surestimation de la diffusivité dans le PET non gonflé.

Les diffusivités des substances modèles dans le PET non gonflé présentent un plateau pour des masses moléculaires inférieures à 130 g/mol puis décroissent avec la masse moléculaire (cf. Figure 80). La courbe que nous retenons présente un plateau à $D^{Eau}_{m,0,M<130}$= 7,7.10^{-14} cm^2/s (cf. pentanedione) jusqu'à M=130 g/mol. Au dessus de M=130 g/mol, nous surestimons les diffusivités par une relation exponentielle en fonction de la masse moléculaire : $D_{m,0,M>130} = 1{,}250.10^{-9} \exp(-7{,}457.10^{-2} M)$ cm^2/s.

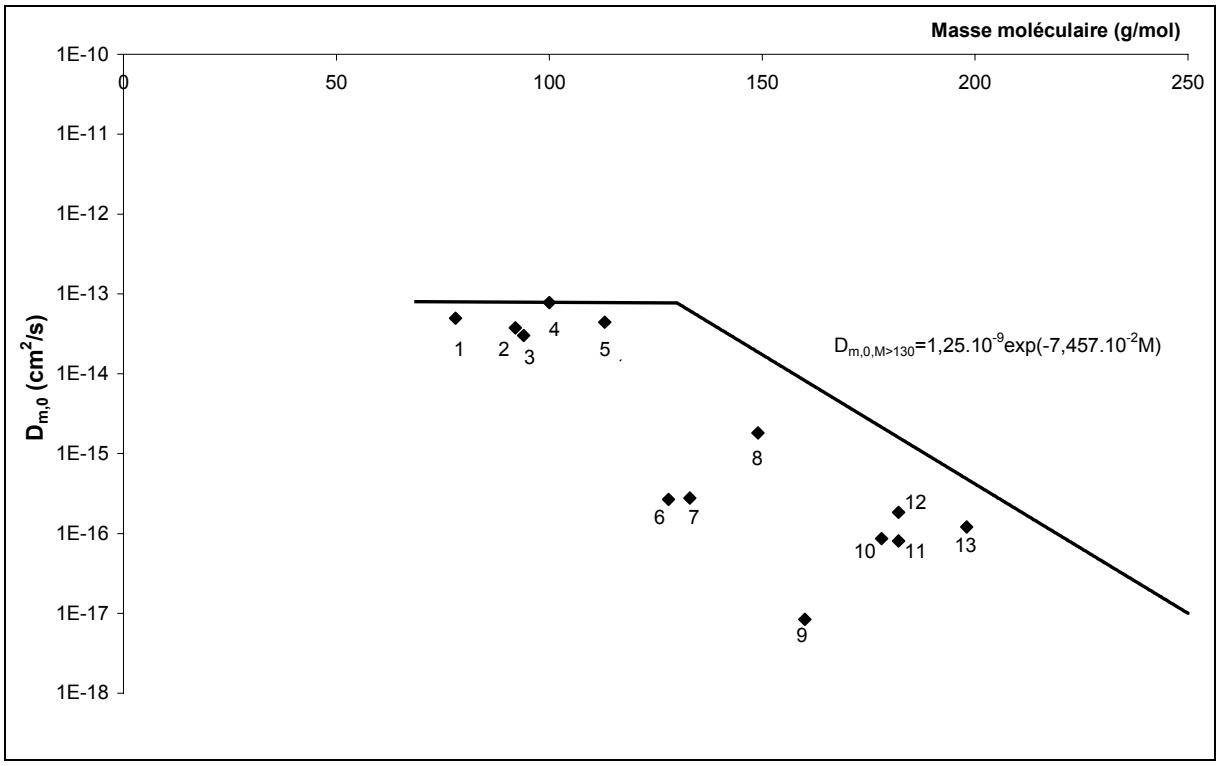


Figure 80 : Surestimation des coefficients de diffusion des polluants potentiels dans le PET non gonflé en fonction de la masse moléculaire.

II.5.5.2. Surestimation de la diffusivité dans le PET gonflé par l'eau.

Les coefficients de diffusion obtenus dans le PET gonflé par le simulateur aqueux sont très légèrement supérieurs dans les bouteilles tricouches. Nous pouvons donc prendre ces coefficients de diffusion comme valeurs maximales permettant de surestimer la migration dans les bouteilles mono et tricouches. De plus, ces coefficients de diffusion $D_{m,\infty,tri}^{Eau}$ sont tous très proches. Pour simplifier les simulations, nous proposons de prendre notre valeur expérimentale la plus élevée, i.e. celle obtenue pour la 2,4-pentanedione $D_{m,\infty,M<130}^{Eau}$ = 2,0.10^{-13} cm^2/s, comme coefficient de diffusion maximal permettant d'évaluer la migration de polluants de masse moléculaire inférieure à 130 g/mol. Rappelons de plus, que cette diffusivité est obtenue dans des bouteilles modèles fortement chargées en substances modèles et dont le taux de cristallinité est inférieur à celui de bouteilles du commerce : nous pouvons être assurés que la migration ainsi calculée sera surestimée par rapport à un cas réel.

Au dessus de 130 g/mol, nous ne disposons pas de valeurs de la diffusivité dans le PET gonflé par l'eau. Nous proposons de surestimer les coefficients de diffusion en se basant sur une surestimation de tous les coefficients de diffusion obtenus dans le PET gonflé par l'éthanol (cf Figure 81). Pour cela, nous surestimons Log($D_{m,\infty}^{EtOH}$) par une exponentielle d'équation D=1,702.10^{-10}exp(-3,418.10^{-2}M). Les rapports $D_{m,\infty,mono}^{EtOH} / D_{m,\infty}^{Eau}$ ne sont connus que pour les substances de masses inférieures à 130 g/mol et pour la benzophénone (25 pour le chlorobenzène, 14 pour le phénol, 44 pour le toluène, 110 pour la pentanedione et 67 pour la benzophénone). Tous ces rapports étant supérieurs à 10, nous pouvons extrapoler cette observation pour M > 130g/mol, et admettre que les coefficients de diffusion dans l'eau sont inférieurs d'au moins une décade à ceux obtenus dans l'éthanol.

En effectuant cette extrapolation de l'éthanol à l'eau, nous sommes certains de conserver, voire de majorer la marge de sécurité. En effet, à mesure que la masse moléculaire augmente, les effets de plastification de l'éthanol (cf. Figure 79) et de l'eau augmentent, celui de l'eau étant bien sûr beaucoup moins marqué. La vraie pente de Log($D_{m,\infty}^{Eau}$)=f(M) est donc, à priori, plus faible que celle de Log($D_{m,\infty}^{EtOH}$)=f(M), et notre surestimation augmenterait donc avec la masse moléculaire. Nous pouvons alors décaler pour toute masse supérieure à 130 g/mol la surestimation de Log($D_{m,\infty}^{EtOH}$) d'une décade et proposer une équation $D_{m,\infty,M>130}^{Eau}$=1,702.10^{-11}exp(-3,418.10^{-2}M) pour surestimer les coefficients de diffusion dans le PET gonflé. Si nous comparons la valeur obtenue par cette équation pour la benzophénone (M=182 g/mol, D_{calc}=3,2.10^{-14} cm^2/s) avec la valeur réellement mesurée (1,5.10^{-15} cm^2/s, cf. Tableau 23) nous obtenons un rapport 21, d'où effectivement une surestimation importante de la migration.

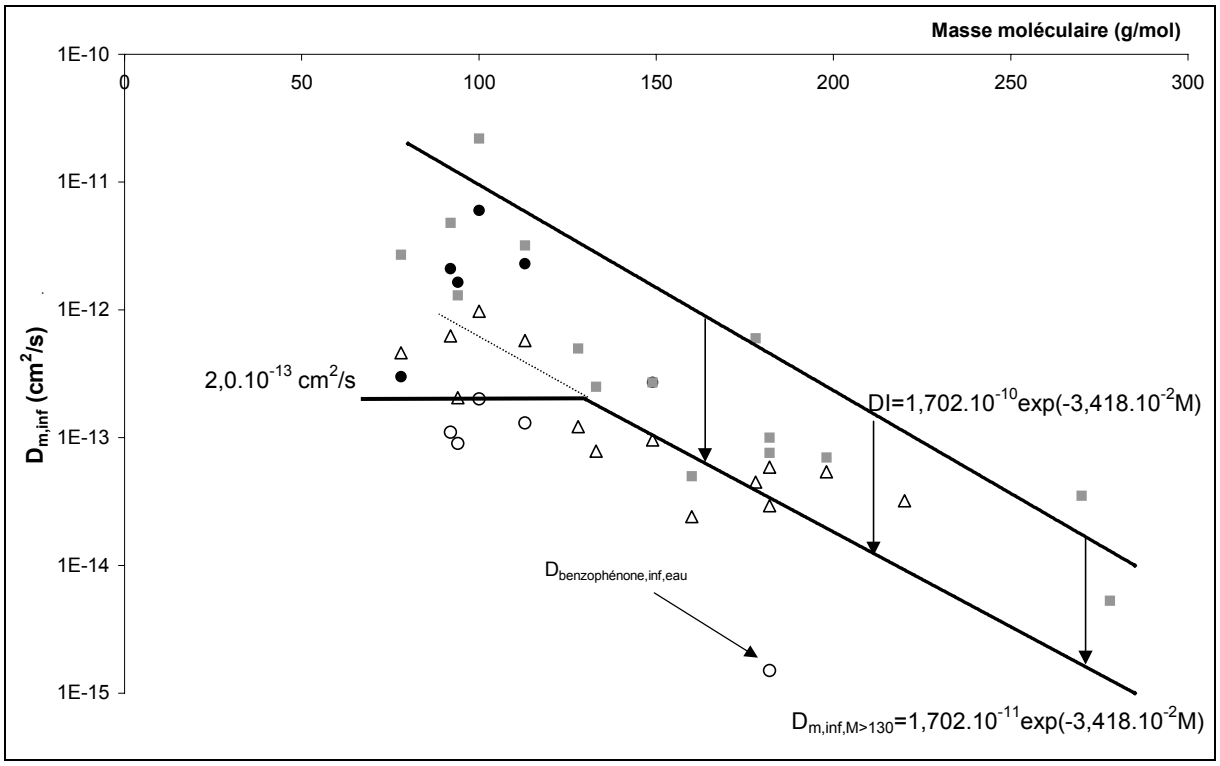


Figure 81 : Principe de l'évaluation des coefficients de diffusion (surestimés) dans le PET gonflé par le simulateur aqueux à partir de la surestimation des coefficients de diffusion dans le PET gonflé par l'éthanol : films modèles (△), bouteilles tricouches (●) et bouteilles monocouches (■). Les diffusivités maximales mesurées dans les bouteilles gonflées par l'eau sont également reportées (○).

II.5.5.3. Comparaison de notre modèle avec celui en discussion au niveau européen.

Nous venons de voir que le modèle que nous proposons est alimenté par des paramètres de diffusion obtenus à partir d'un certain nombre de majorations et d'extrapolations, mais en visant toujours une migration maximale, voire surestimée. Nous pouvons maintenant faire une comparaison des valeurs de diffusivité que nous obtenons avec celles du modèle statistique qui est actuellement en discussion au niveau européen.

L'élaboration de l'équation du modèle statistique permettant de surestimer la diffusivité d'un polluant potentiel dans le PET, est basée sur des valeurs expérimentales de coefficients de diffusion de substances de masse comprises entre 44 et 291 g/mol. Cependant, les diffusivités ont été mesurées sur un PET dont le taux de cristallinité n'est pas connu et à des températures supérieures à la température de transition vitreuse (parfois jusqu'à T_g+80°C). Nous pouvons nous attendre à ce que ce modèle surestime effectivement les

cinétiques de migration à 40°C, mais de façon très importante, car il ne tient pas compte de l'état vitreux du PET à cette température.

Nous pouvons comparer les deux approches en prenant un exemple de surestimation de cinétique de migration pour le phénol. Les coefficients de diffusion dans le PET gonflé par l'eau sont : 2.10^{-13} cm^2/s pour notre modèle et $6,64.10^{-12}$ cm^2/s pour l'autre approche. Dans les bouteilles monocouche, le rapport entre les migrations à un temps donné est égal à la racine carrée du rapport des diffusivités, soit 5,8. Dans les bouteilles tricouches, nous avons réalisés des simulations avec les deux paramètres (cf. Figure 82).

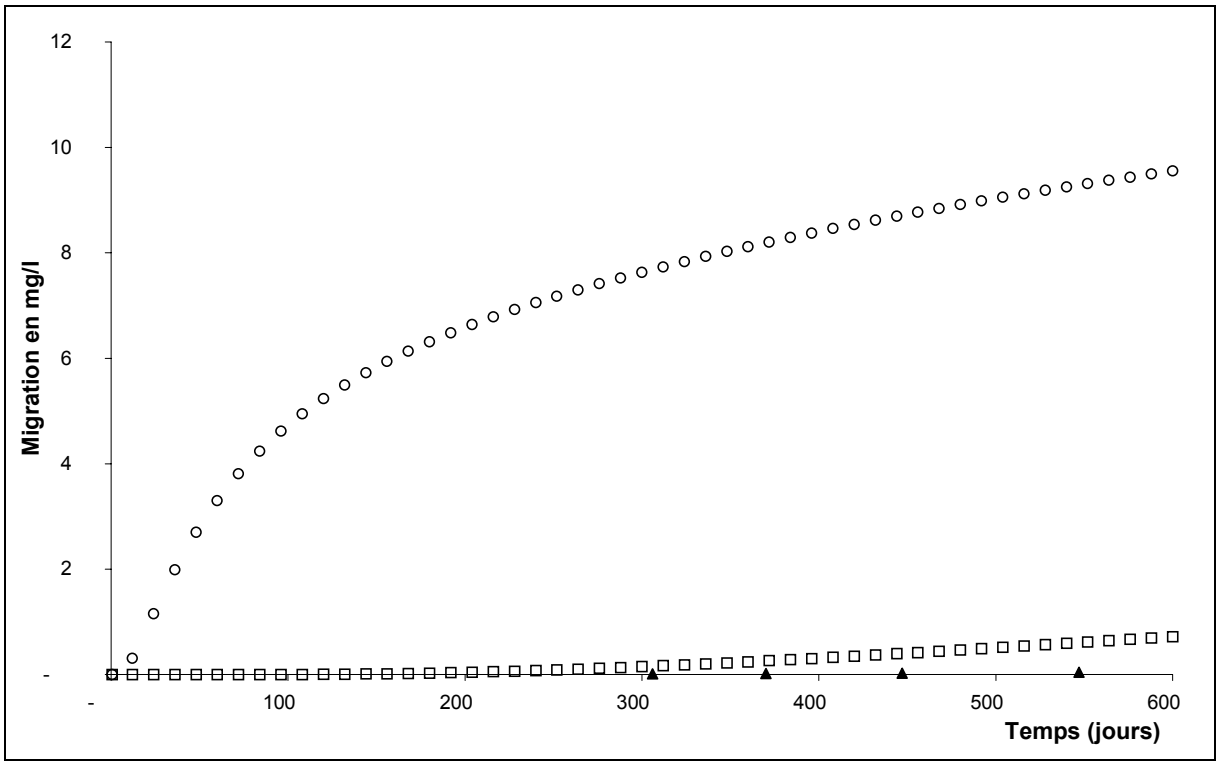


Figure 82 : Comparaison de la cinétique expérimentale de migration (▲) du phénol (M=94 g/mol) avec les cinétiques surestimées d'un polluant de masse moléculaire M=94 g/mol dans le simulateur aqueux à 40°C. Les surestimations sont obtenues à partir du modèle en discussion au niveau européen (○) et de notre modèle (□) dans une bouteille de 1,5 l avec une barrière fonctionnelle de 60 µm.

L'approche en discussion au niveau européen surestime très largement la cinétique expérimentale. La notre, tout en intégrant une marge de sécurité en faveur de la protection du consommateur, reste plus précise et moins contraignante pour le recyclage (elle autorise des concentrations initiales dans le PET recyclé plus élevée).

II.5.5.4. Evaluation de la migration depuis des bouteilles tricouches.

La situation modèle que nous avons étudiée auparavant (environ 1000 mg/Kg de chaque substance modèle dans la partie recyclée) est bien sûr exagérée par rapport à celle que nous pourrions rencontrer dans la réalité. La concentration maximale que l'on puisse trouver dans une bouteille après recyclage est de l'ordre de quelques mg. En effet, une étude statistique[10] a montré qu'une bouteille collectée sur 1 000 000 était susceptible d'être polluée accidentellement. Lorsque cette bouteille polluée sorbe plus de 1 à 2 % en masse environ de substance polluante, elle est rapidement détectée (odeurs, changement de couleur, modification de la morphologie : relaxation de l'orientation, cristallisation de la phase amorphe) et écartée de la filière de recyclage. En admettant que cette bouteille passe les barrières du tri sélectif, sa matière est diluée dans la masse de bouteilles collectées et non souillées. On peut donc multiplier, par exemple, ces statistiques par 100 et on obtient une concentration de 10 mg/Kg dans le PET avant recyclage.

Selon le polluant, cette situation sera très difficile à obtenir en fin de recyclage. En effet, pour des masses moléculaires supérieures à 130 g/mol, les coefficients de diffusion chutent très rapidement avec la masse (cf. Figure 80 et Figure 81) et donc la sorption de ces substances pendant la phase de pollution est très lente. Lorsque pollution il y a, elle reste principalement en surface et est fortement réduite par les opérations de lavages[103],[42]. En dessous de 130 g/mol, lorsque la pollution peut atteindre 1 à 2 %, les paillettes de PET polluées subissent toutes une série de lavages à l'eau mais aussi des opérations de séchages à 150-160°C pendant plusieurs heures pour éliminer l'eau. Or en dessous de 130 g/mol, les substances organiques sont généralement volatiles et éliminées en grande partie par évaporation (et parfois par réactivité avec le PET, cf. Tableau 20, Figure 35 et Tableau 21).

a) Temps limite d'utilisation en fonction de la concentration initiale de polluant dans le PET recyclé.

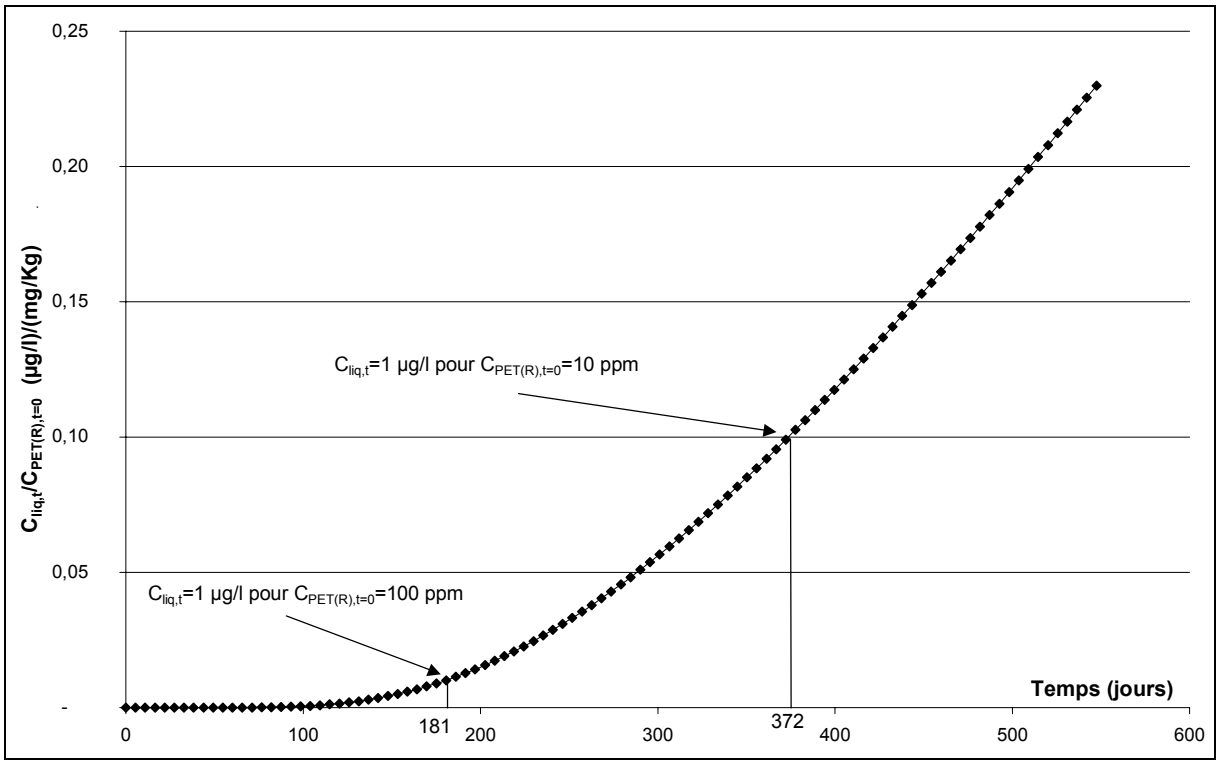


Figure 83 : Détermination du temps limite d'utilisation d'une bouteille tricouche de 1,5 l quel que soit le polluant potentiel en fonction de la concentration initiale dans la partie recyclée.

Nous avons déjà accumulé plusieurs facteurs de sécurité. Prenons une nouvelle fois une surestimation du risque. La cinétique de la Figure 83 est calculée avec le coefficient de diffusion le plus important que nous ayons mesuré pour du PET en contact avec l'eau (soit $D^{Eau}_{m,\infty,M<130}$ = 2,0.10^{-13} cm^2/s), et nous donne la migration à 40 °C dans une bouteille de 1,5 l jusqu'à t=600 jours. Cette figure permet de connaître le temps d'utilisation d'un emballage pour une limite de migration et une concentration initiale maximale de polluant dans la matière recyclée de la bouteille.

Si nous prenons par exemple une limite de migration de 1 µg/l (généralement, limite de détection analytique) pour une concentration initiale de 10 ppm dans le PET recyclé (lors de la mise en contact avec l'aliment aqueux), nous obtenons une durée limite d'utilisation de l'emballage (à 40°C !) de 372 jours. Si nous prenons un deuxième exemple avec une concentration initiale de 100 ppm (très improbable), l'emballage peut être utilisé pendant une durée de 181 jours.

*Remarque : la limite de migration ne doit pas être fixée par les conditions limites analytiques mais par des données toxicologiques (études complémentaires en cours au niveau européen). La détermination des concentrations initiales des polluants potentiels dans le PET recyclé **après** mise en œuvre de bouteille permet ensuite de vérifier que la migration ne dépasse pas la limite de migration.*

b) Evaluation de la migration au travers d'une barrière fonctionnelle de 60 µm d'épaisseur en fonction de la masse moléculaire du polluant.

Le cas précédent considère la situation la plus défavorable possible, i.e. une migration de polluants de masses moléculaires exclusivement inférieures à 130 g/mol. Cependant, dans une situation réelle, nous pourrons trouver des polluants de masse moléculaire plus élevée. La migration de ces polluants (à concentration initiale équivalente) sera moins importante et la quantité acceptable de polluants dans le PET recyclé pourra être plus importante (et fonction de leur masse). C'est ce que montre la Figure 84.

La Figure 84 montre la migration surestimée calculée pour six mois et un an de contact avec l'eau à 40°C, pour une bouteille tricouches de 1,5 l, en fonction de la masse moléculaire du polluant. Pour les polluants potentiels de masse inférieurs à 130 g/mol, nous obtenons bien sûr un plateau ($1{,}05.10^{-2}$ µg/l et $9{,}44.10^{-2}$ µg/l à un an, pour $C_{m,0,PET(r)}$=1 ppm) qui suit l'évolution de la diffusivité. Au dessus de 130 g/mol, la migration chute de façon exponentielle avec l'augmentation de la masse moléculaire, ce qui permet de déterminer une masse moléculaire critique au delà de laquelle, il ne pourra y avoir de migration supérieure à 1 µg/l (par exemple).

En effet, nous pouvons considérer qu'il existe une concentration initiale limite dans le polymère recyclé de 10000 ppm (somme de toutes les substances modèles que nous avons incorporé par série de bouteilles, correspondant à une situation très exagérée). D'après la Figure 85 (obtenue en prenant l'inverse des courbes de la Figure 84), pour que la migration puisse atteindre au moins 1 µg/l, il faut que le PET recyclé contienne 10000 ppm de polluant de masse inférieure à 175 g/mol pour une migration à un an et 155 g/mol pour une migration à 6 mois. Les polluants de masse inférieure à ces masses critiques sont généralement volatils et leurs concentrations sont fortement réduites lors des différentes étapes de lavages et de séchage des paillettes.

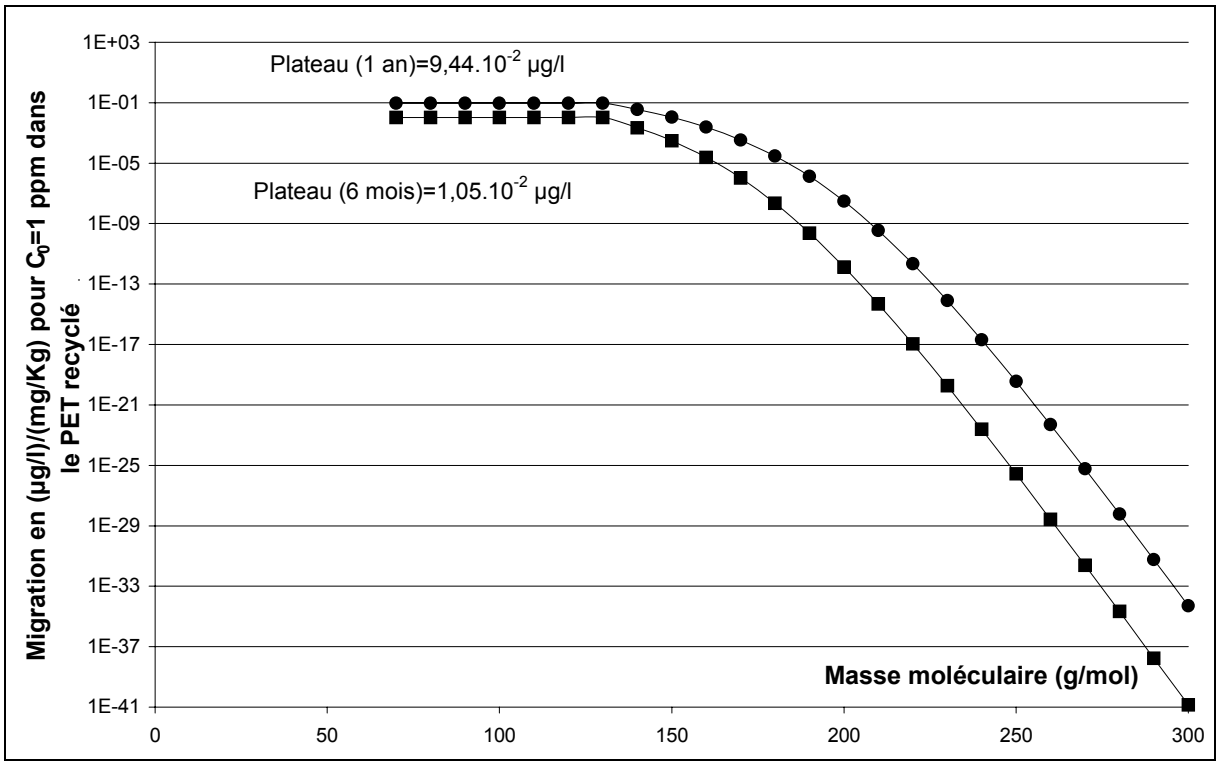


Figure 84 : Surestimation à partir de simulations de la migration à un an (●) et 6 mois (■) à 40°C dans l'eau (µg/l) depuis une bouteille tricouches (épaisseur de barrière=60 µm) en fonction de la masse moléculaire du polluant potentiel (concentration initiale dans la partie recyclée=1 ppm).

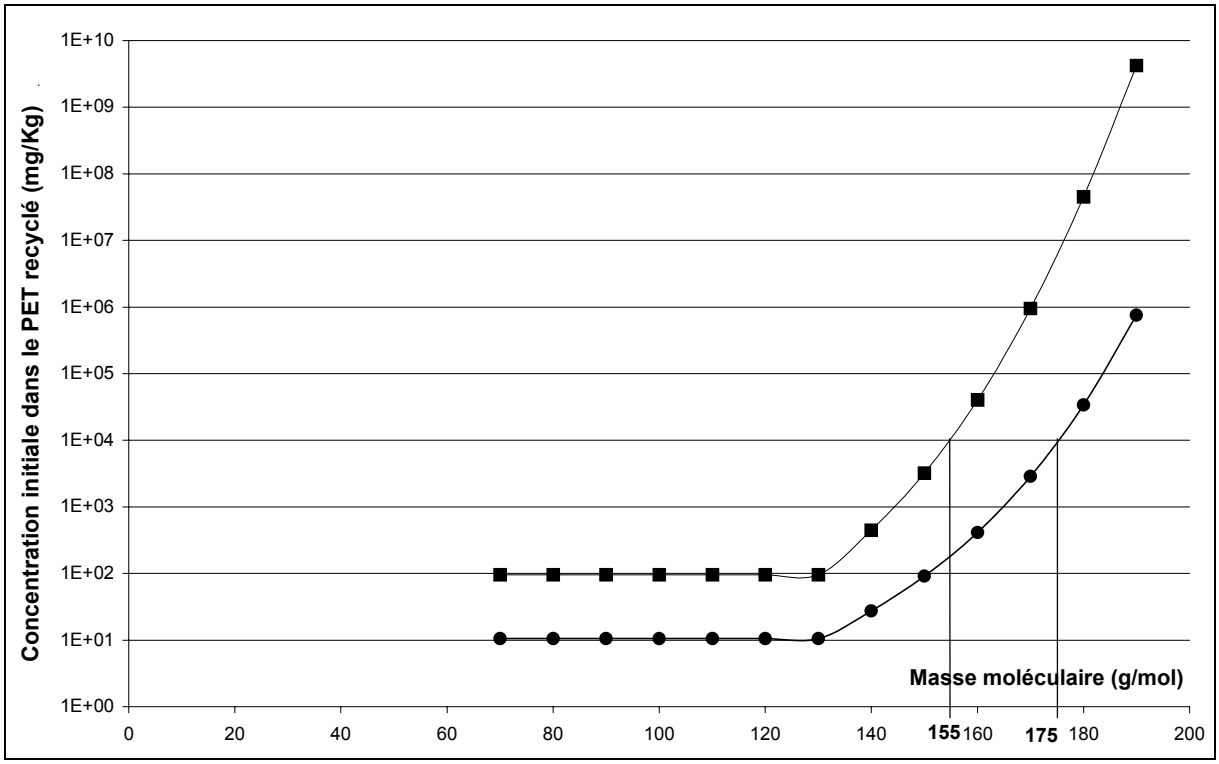


Figure 85 : Concentrations initiales des polluants potentiels dans la partie recyclée de bouteilles tricouches (épaisseur de barrière=60 µm) obtenues à partir de simulations pour conduire à une migration dans l'eau de 1 µg/l après un an (●) et 6 mois (■) à 40°C.

c) Détermination de l'épaisseur minimale de la barrière fonctionnelle en fonction de la concentration initiale en polluant dans le PET recyclé.

L'épaisseur optimale de la barrière fonctionnelle peut être évaluée grâce aux simulations par analyse numérique. Théoriquement, cette épaisseur dépend de la masse moléculaire des polluants potentiels et de leur concentration. En pratique, nous pouvons déterminer une épaisseur minimale absolue en considérant la migration de contaminants de masse inférieure à 130 g/mol (cinétiques de migration les plus rapides). Pour cela, la simulation de migration de substances modèles de masse moléculaire inférieure à 130 g/mol a été réalisée pour différentes épaisseurs de barrière fonctionnelle. La courbe de migration au bout d'un an à 40°C dans le liquide simulateur en fonction de l'épaisseur de la barrière fonctionnelle est approchée par un polynôme du 3ième degré, avec un très bonne précision (cf. Figure 86). A partir de cette équation, nous avons ensuite déterminé l'épaisseur minimale de la barrière fonctionnelle pour une migration maximale de 1 µg/l après un an pour différentes concentrations initiales de polluant potentiel dans le PET recyclé. Les résultats sont reportés sur la Figure 87 et l'épaisseur minimale de la barrière fonctionnelle suit la relation :

Équation 71 : épaisseur = 17,56 Ln ($C_{m,0,PET(r)}$) + 18,488

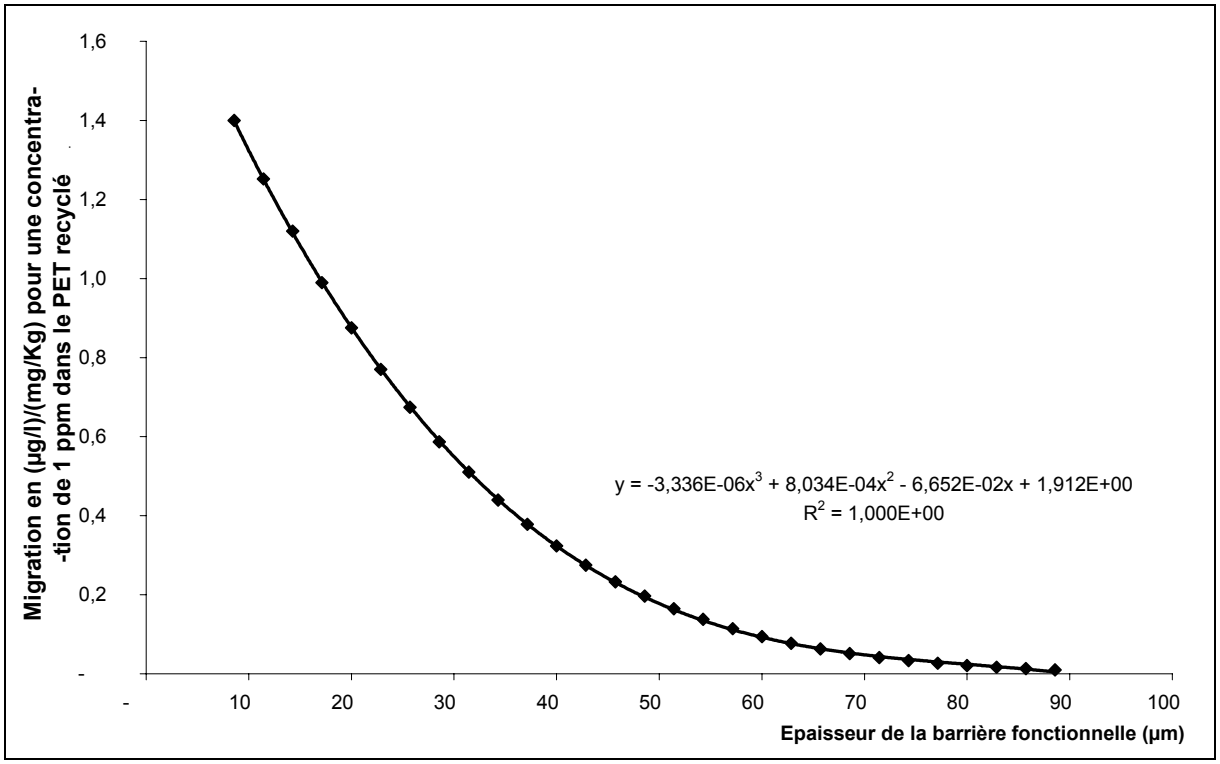


Figure 86 : Surestimation à partir de simulations de la migration à un an depuis une bouteille tricouche de 1,5 l dans l'eau à 40°C en fonction de l'épaisseur de la barrière fonctionnelle. La masse moléculaire du polluant potentiel est inférieure à 130 g/mol et sa concentration initiale dans la partie recyclée est de 1 ppm.

Pour des concentrations initiales dans le PET inférieures à 10 ppm, l'épaisseur minimale de la barrière fonctionnelle chute très rapidement alors que la concentration diminue. Cette épaisseur minimale de barrière étant déterminée pour tous les polluants (et en particulier pour ceux de masse inférieure à 130 g/mol), il paraît important de noter que les procédés de lavages et de séchages sont particulièrement efficaces pour les polluants de faible masse moléculaire, car très souvent volatils.

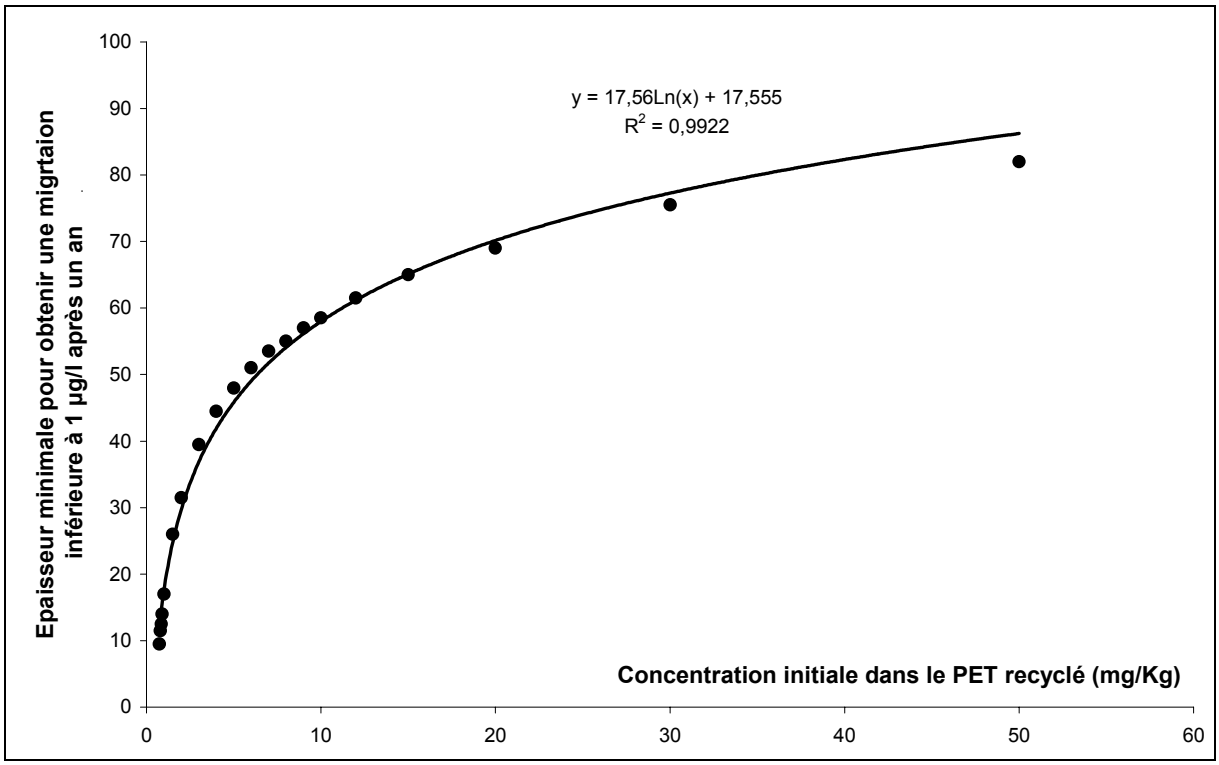


Figure 87 : Détermination à partir de simulations de l'épaisseur minimale de la barrière fonctionnelle en fonction de la concentration initiale de polluant (M<130 g/mol) dans la partie recyclée d'une bouteille tricouche pour obtenir une migration (surestimée) de 1 µg/l dans l'acide acétique aqueux à 3% à 40°C après un an.

II.5.5.5. Evaluation de la migration depuis des bouteilles monocouches.

Comme pour les bouteilles tricouches, nous avons surestimé la migration dans les bouteilles monocouche. Cette surestimation de la migration, à t=1 an et à 40°C, est reportée

sur la Figure 88 en fonction de la masse moléculaire des polluants potentiels dont la concentration initiale dans le PET est $C_{m,0,PET(r)}$=1 ppm. Nous obtenons, ici aussi, un plateau (2,08 µg/l) pour les polluants de masse inférieure à 130 g/mol et une chute rapide de la migration avec l'augmentation de la masse moléculaire. Cependant, cette chute est beaucoup moins rapide que dans le cas des tricouches et la gamme de masses moléculaires autorisant une migration détectable est alors beaucoup plus large comme le montre la Figure 89.

La concentration maximale initiale admissible dans le PET des polluants potentiels de masse inférieure à 130 g/mol et pour une migration n'excédant pas 1 µg/l est de 480 µg/Kg. Pour des masses moléculaires supérieures, cette concentration maximale suit la relation $C_{m,0,Max}$=0,0237exp(0,022M)

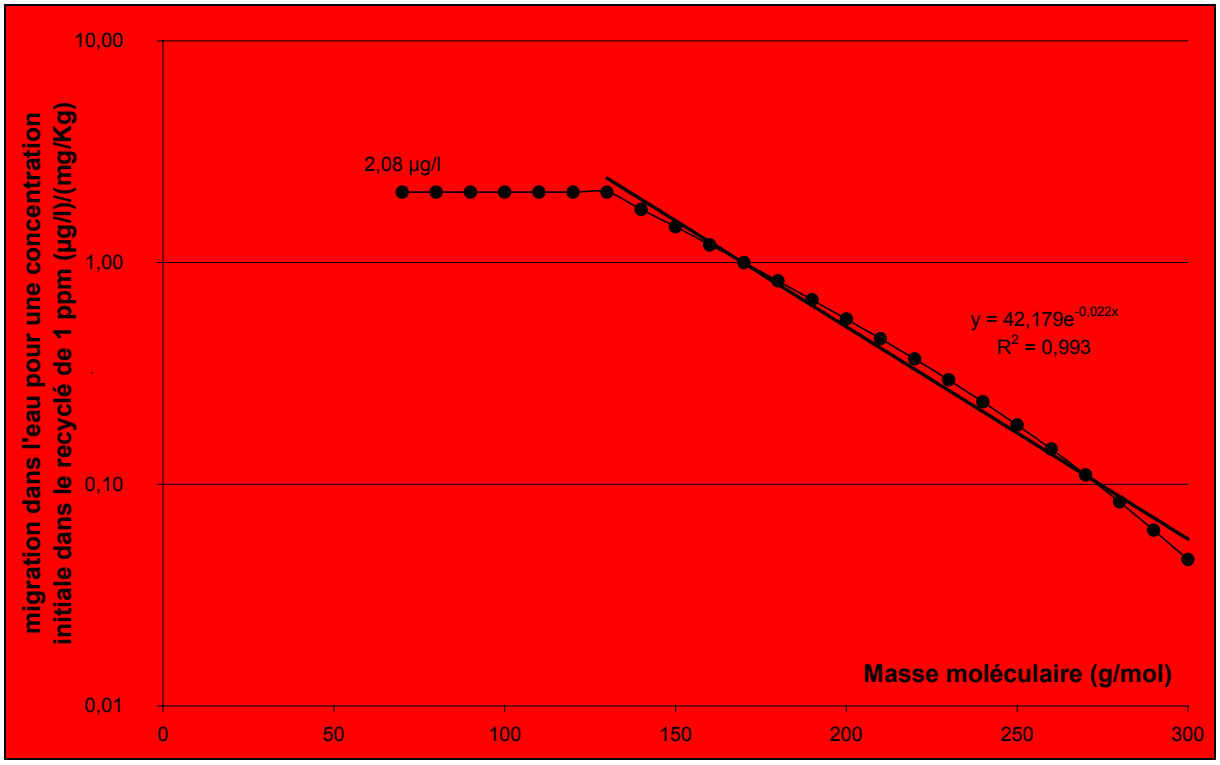


Figure 88 : Surestimation de la migration dans l'eau depuis une bouteille monocouche de 1,5 l de polluants potentiels en fonction de leur masse moléculaire ($C_{m,0,PET(r)}$=1 ppm).

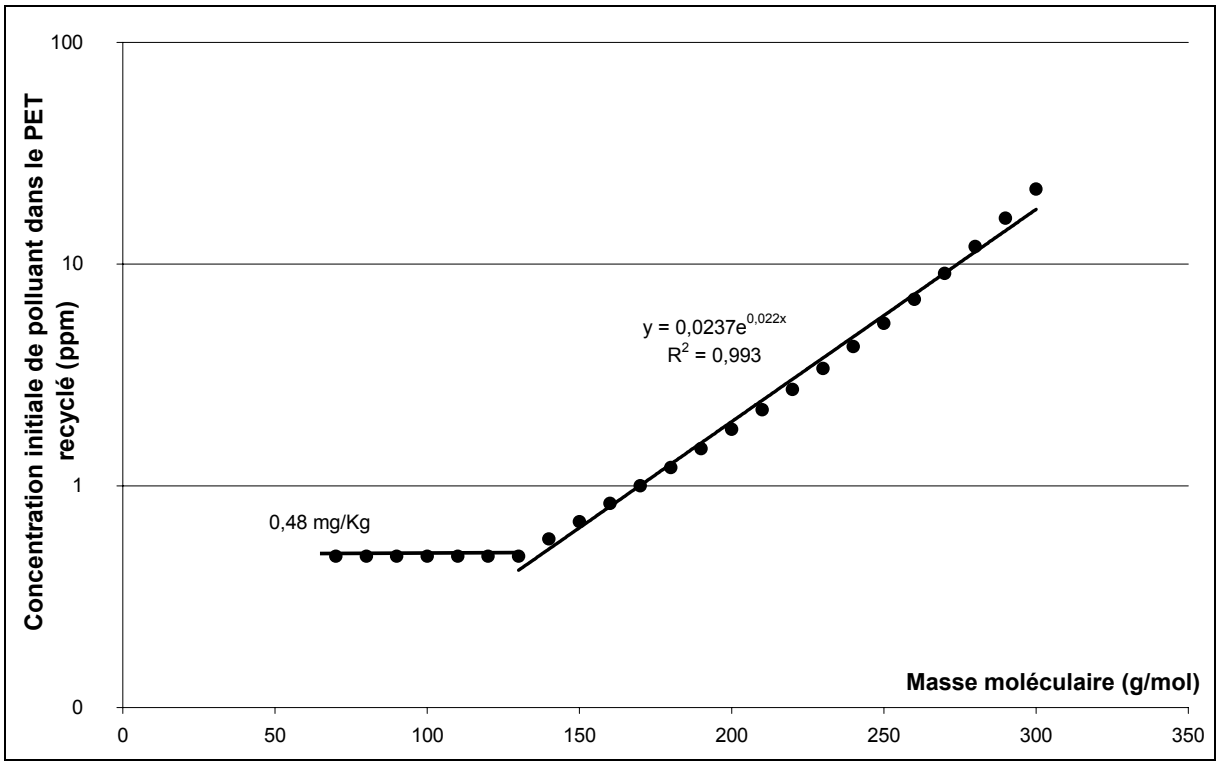


Figure 89 : Concentration maximale initiale tolérable de polluants dans le PET en fonction de leur masse moléculaire et conduisant au bout d'un an à une migration de 1 µg/l à 40°C dans une bouteille monocouche de 1,5 l.

II.5.5.6. Comparaison de la migration des bouteilles tricouches et monocouche.

Nous venons d'évaluer les migrations de polluants potentiels au bout d'un an à 40°C dans l'eau depuis des bouteilles mono et tricouches. Cependant, la comparaison des migrations obtenues dans les deux types de bouteilles va dépendre du temps nécessaire pour traverser la barrière fonctionnelle (et donc également de la masse du polluant potentiel).

La Figure 90 montre le rapport (ou gain) des migrations obtenues pour les deux types de bouteilles en fonction du temps et de la masse moléculaire du polluant potentiel. Le rapport obtenu pour les polluants de masses moléculaires inférieures à 130 g/mol est le rapport minimal que l'on aura entre les deux type de bouteilles. En effet, pour des masses supérieures, l'effet de la barrière se fait d'autant plus ressentir sur la diffusion des polluants que leur masse augmente.

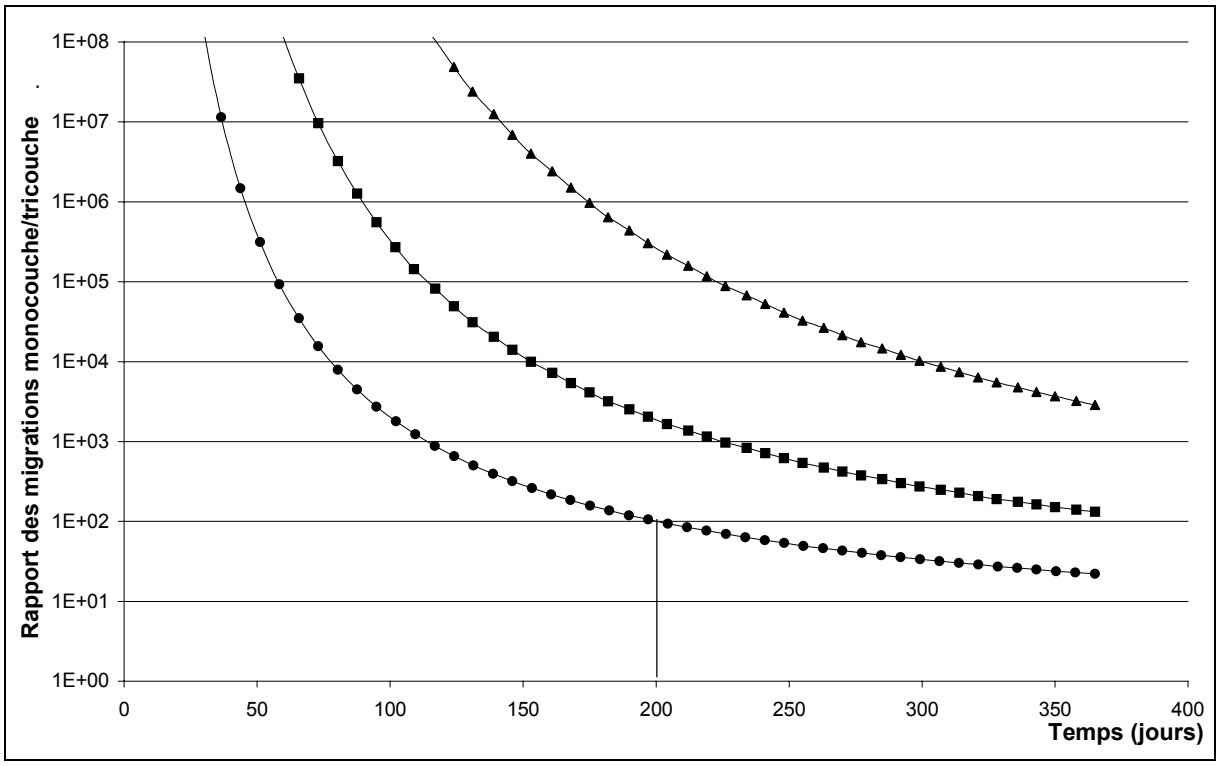


Figure 90 : Rapports des migrations à 40°C obtenues dans les bouteilles mono et tricouches en fonction du temps pour une concentration initiale identique de polluant dans la partie recyclée : M<130g/mol(●), M=150g/mol(■) et M= 170g/mol(▲).

A partir de cette figure, nous pouvons dire que jusqu'à t=200 jours, les bouteilles tricouches conduiront à une migration au moins 100 fois inférieure à celle des bouteilles monocouche, quel que soit le polluant potentiel. Au bout d'un an, les bouteilles tricouches donneront une migration au moins 22 fois plus faible que pour les bouteilles monocouches.

II.5.5.7. Effet de la température du test.

Les niveaux de migration que nous avons déterminés par simulation sont surestimés (diffusivités surestimées). Ils le sont d'autant plus que la température des expériences et des simulations est de 40°C. Le niveau de migration à une température plus proche de celle à laquelle sont réellement conservées les bouteilles est bien sûr plus faible. D'après le Tableau 22, nous avons estimé que l'énergie d'activation minimale était de l'ordre de 75 KJ/mol, bien qu'il soit difficile de raisonner sur une équation d'Arrhénius à partir de deux points seulement. Cependant, on peut sous-estimer le rapport des coefficients de diffusion des substances modèles entre 40 et 20°C en considérant une énergie d'activation deux fois moindre. Ce rapport est alors égal à 2,67, et nous pouvons donc dire que les coefficients de diffusion des espèces chimiques dans le PET gonflé sont, à priori, au moins 2,5 fois plus

faibles à 20°C qu'à 40°C soit $D_{m,\infty,eau}(20°C)<8,0.10^{-14}$ cm^2/s. Si nous prenons ce coefficient de diffusion pour une nouvelle simulation depuis les bouteilles tricouches, la nouvelle migration obtenue au bout de un an est alors de 0,0043 µg/l à 20 °C au lieu de 0,0944 µg/l. La migration est donc au moins 21 fois moins importante qu'à 40°C.

Dans les bouteilles monocouche, cet écart est moins important car il n'y a pas l'effet de la barrière fonctionnelle et il est de 1,6 soit $\sqrt{2,5}$. Ce résultat est bien conforme à l'Équation 37 qui montre que la migration depuis un emballage monocouche est proportionnelle à la racine carré du coefficient de diffusion. Ce résultat conforte la validité de notre modèle.

II.5.5.8. Conclusion partielle.

La modélisation nous a permis de simuler la sorption de liquide simulateur d'aliment et la diffusion simultanée de migrant potentiel dans le PET de bouteilles en tenant compte de l'effet de plastification du liquide simulateur d'aliment. Cette modélisation nous a conduit à la fois à la détermination des profils de diffusion des substances modèles et à leur migration en fonction : de l'épaisseur de barrière fonctionnelle, de coefficients de diffusion du liquide simulateur et de la substance modèle dans le PET gonflé par le simulateur et dans le PET non gonflé.

La réalisation de films modèles aux propriétés proches de celles de bouteilles du commerce nous a conduits à la détermination des coefficients de diffusion dans le PET non gonflés par le liquide simulateur. A partir des cinétiques de migration réelles depuis les bouteilles modèles tricouches et monocouche dans l'acide acétique aqueux à 3% et dans l'éthanol, nous avons déterminé les coefficients de diffusion des substances modèles dans le PET gonflé par les deux simulateurs d'aliment. Le modèle que nous proposons permet de prédire les cinétiques de migration des substances modèles dans les deux simulateurs.

Le modèle étant validé, nous l'avons appliqué à la prédiction de la migration de diverses situations. Comme nous n'avons pas eu accès à tous les paramètres, nous avons opéré un certain nombre d'extrapolations, en visant toujours une migration maximale, voire surestimée. Malgré ces marges de sécurité qui se surajoutent en faveur de la protection du consommateur, nos simulations sont moins contraignantes que celles obtenues dans un modèle récemment proposé dans la littérature.

Le paramètre essentiel dans ces simulations est le coefficient de diffusion. Comme nous disposions de plusieurs séries expérimentales de coefficients de diffusion, nous avons utilisé à chaque fois les valeurs les plus élevées (valeurs dans les bouteilles monocouche de PET, gonflées par le simulateur), et avons proposé des relations reliant un coefficient de diffusion surestimé à la masse molaire du polluant.

Dans le PET non gonflé par les liquides simulateurs, nous surestimons la diffusivité à partir de valeurs expérimentales mesurées sur des films modèles. Ces diffusivités présentent un palier pour des masses molaires inférieures à 130 g/mol : $D_{m,0,M<130} = 7{,}7.10^{-14}$ cm^2/s. Au dessus de 130 g/mol, la diffusivité décroît avec la masse moléculaire selon une relation exponentielle : $D_{m,0,M>130} = 1{,}250.10^{-9} \exp(-7{,}457.10^{-2} M)$ cm^2/s.

Pour décrire la migration dans l'éthanol, nous tenons compte de la sorption de l'éthanol et de son effet de plastification progressif sur les valeurs de diffusivité dans le PET non gonflé. La diffusivité de l'éthanol est égale à $D_{S,EtOH}$=9,4.10^{-12} cm^2/s. Pour des polluants dont la masse molaire est inférieure à 130 g/mol, le coefficient de diffusion surestimé est constant : $D^{EtOH}_{Max,M<130} = 2{,}2.10^{-11}$ cm^2/s. C'est la plus forte valeur de diffusivité que nous ayons mesurée dans cette thèse. Lorsque M≥130 g/mol, l'ensemble des valeurs expérimentales dont nous disposons, pour des molécules de structure, forme, groupements fonctionnels et de masse molaire variés, nous permet de proposer l'équation empirique suivante pour la valeur maximale (surestimée) de la diffusivité : $D^{EtOH}_{Max,M\geq130} = 1{,}702.10^{-10} \exp(-3.418.10^{-2} M)$ cm^2/s.

De même, pour décrire la migration dans l'eau, nous ne disposions de valeurs expérimentales que pour M<130 g/mol. Dans ce cas, nous avons utilisé la constante

$D^{Eau}_{Max,M<130} = 2{,}0.10^{-13}$ cm²/s. Au dessus de M=130 g/mol, nous avons extrapolé une équation à partir des valeurs obtenues dans l'éthanol. En faisant cela, nous avons considéré un à un les différents paramètres qui influencent la migration, et montré que pour cahcun d'eux, nous surestimions la diffusivité. Nous avons alors obtenu l'équation : $D^{Eau}_{Max,M\geq130} = 1{,}702.10^{-11}\exp(-3.418.10^{-2}M)$ cm²/s. La diffusivité de ce liquide simulateur est beaucoup plus élevée que celle des polluants potentiels, et nous avons estimé qu'il n'était pas nécessaire de tenir compte de la cinétique de sorption du liquide : le matériau peut être considéré comme gonflé instantanément dès la mise en contact avec l'aliment aqueux (gain de temps pour les calculs).

Dans les bouteilles tricouches, ces valeurs permettent alors de surestimer la migration quelle que soit la substance considérée. L'application de ces résultats à une situation probable (dans l'acide acétique aqueux à 3% pour une concentration initiale dans le PET de $C_{m,0,PET(r)}$=10 ppm) montre que, pour une épaisseur de barrière fonctionnelle de 60 µm, la migration n'excèdera pas 0,94 µg/l après un an de contact à 40°C. Dès lors, un séchage poussé des paillettes sous vide (ou une post-condensation sous vide ou sous flux gazeux) peut permettre d'abaisser de façon importante (<10 ppm) les quantités de substances de masses moléculaires inférieures à 175 g/mol et ainsi de réduire l'épaisseur minimale de la barrière fonctionnelle (cf. Figure 87).

Dans les bouteilles modèles monocouche (procédés par post-condensation, réutilisation directe, attaque superficielle à la soude, etc.…), les simulations ont permis de montrer que la migration à un niveau détectable concerne une gamme beaucoup plus large de masses moléculaires. Nous avons pu déterminer, pour une migration de 1 µg/l à un an, une concentration initiale maximale dans le PET de $C_{m,0,PET(r)}$=0,48 ppm en polluant de masse moléculaire inférieure à 130 g/mol. Au dessus, cette quantité limite évolue selon une relation exponentielle. Ici encore, si les opérations de lavage et séchage sont suffisamment efficaces, elles peuvent permettre d'éliminer les polluants de masse inférieures à 130 g/mol. Alors, seules les substances de masse supérieures à 150 g/mol risquent d'être critiques vis à vis de la migration. Mais leur tendance à la migration décroît très vite avec leur masse molaire. Compte tenu de nos résultats et des risques importants de trouver une concentration initiale en polluants élevée dans le PET d'une bouteille individuelle, le procédé de réutilisation directe

ne présente pas suffisamment de garanties vis à vis de la sécurité alimentaire et doit être exclu des procédés de recyclage.

Dans les bouteilles modèles monocouche, avec l'éthanol comme liquide simulateur (risque surévalué) a permis de mettre en évidence que les polluants de masse moléculaire inférieure à 300 g/mol peuvent conduire à une migration non négligeable. Cependant, dans l'eau, la plupart des substances organiques ne migrent pas du fait d'une solubilité très faible et donc d'un coefficient de partage en faveur du PET. Ces substances, dont certaines sont recommandées par la FDA ou ILSI pour procéder aux tests de migration (1,1,1-trichloroéthane, phénylcyclohexane….) ne peuvent donc pas permettre de tester l'efficacité d'un procédé de recyclage du point de vue de la migration dans les simulateurs aqueux.

II.6. Diffusion et migration au travers d'une barriere fonctionnelle obtenue par dépôt plasma.

Un nouveau procédé barrière a été développé par la Société SIDEL pour limiter la perméation des gaz au travers du PET. Cette barrière aux gaz est un dépôt plasma de quelques centaines d'Angströms d'épaisseur à l'intérieur de la bouteille. Nous avons testé cette barrière vis à vis des substances modèles en vue d'évaluer son efficacité en tant que barrière fonctionnelle pour l'utilisation de PET recyclé.

II.6.1. Le procédé de mise en œuvre de dépôt plasma.

Le dépôt plasma est un revêtement constitué uniquement de carbone et d'hydrogène. Un dépôt plasma à base de carbone peut être assimilé à un intermédiaire du diamant, du graphite et du polyéthylène. Il peut être réalisé à partir de gaz (ou vapeurs) simples comme le méthane, l'acétylène, le n-hexane, le benzène, ou encore le cyclohexane[129],[114],[130]. Pour des raisons de sécurité alimentaire et sur le lieu de travail (le benzène étant cancérigène, par exemple) et d'efficacité de la barrière ACTIS à la perméation des gaz, l'acéthylène a été retenu[47].

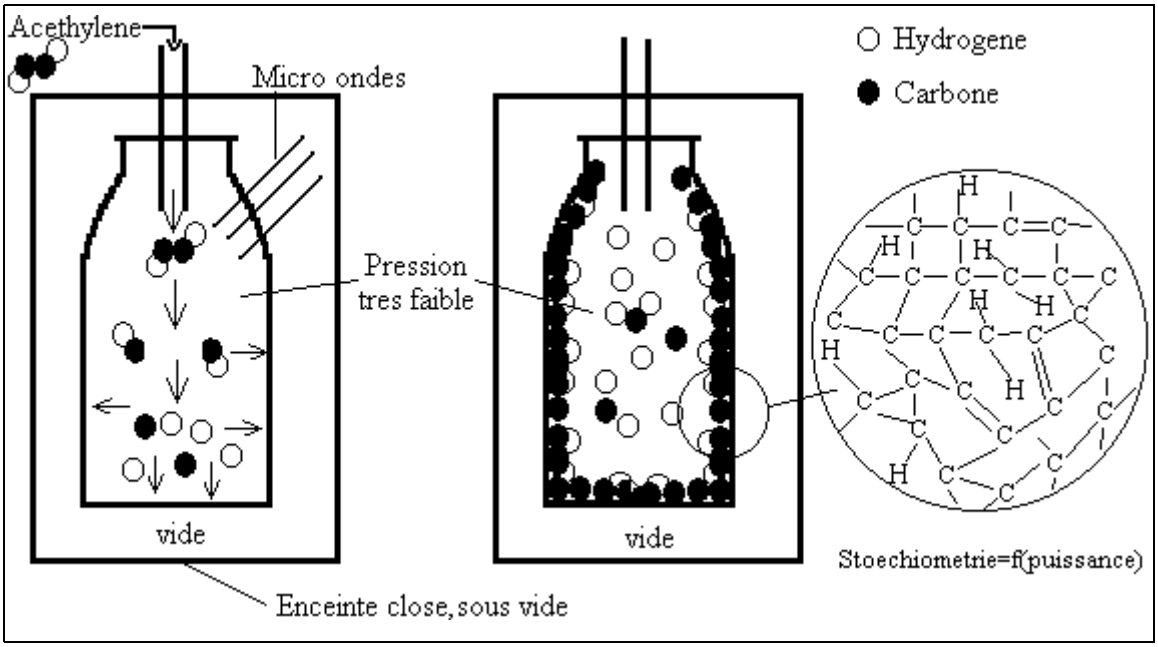


Figure 91 : Principe de la mise en œuvre du dépôt ACTIS. Représentation schématique de sa composition.

La mise en œuvre de la barrière par dépôt plasma (cf. Figure 91) consiste à réaliser à 60°C un vide poussé dans et autour d'une bouteille (en PE ou PET, par exemple) et à introduire dans la bouteille une petite quantité d'acéthylène (pression très faible). Cette molécule est détruite (fragmentation pour obtenir un plasma) par un rayonnement micro-onde dont la fréquence est en général 13,56 MHz[129],[130] et la puissance de l'ordre de 100 W[47]. Les fragments ioniques de l'acétylène se condensent alors sur les parois de la bouteille et réagissent entre eux pour donner le dépôt amorphe de carbone hydrogéné. Ce dépôt est caractérisé par sa constitution en carbone de configuration sp^3, sp^2 et sp . La proportion de carbone sp est généralement nulle et le dépôt plasma est constitué uniquement de carbone sp^2 et sp^3. Ce dépôt est également caractérisé par sa distribution en atome d'hydrogène par carbone CH_3 : CH_2 : CH, mais généralement, il n'existe pas de fin de chaîne CH_3. La stoechiométrie entre les atomes d'hydrogène et de carbone est fonction de la puissance du rayonnement micro-onde.

Une étude[129] montre l'observation de la surface de ce revêtement qui présente des fissures ou des crevasses dont les largeurs (jusqu'à 5 à 10 µm pour le poly(tétrafluoroéthylène) et le poly(diméthylsiloxane) : cas les plus défavorables) et le nombre, dépendent de la nature du substrat sur lequel il a été réalisé. Ces fissures proviennent des tensions et des retraits occasionnés dans le matériau déposé, lorsque les liaisons carbone se forment et se réarrangent pendant la phase d'irradiation par rayonnement micro-onde. Ce genre de défauts pourront donc être source de migration depuis le matériau qu'il recouvre. Cependant, la surface totale du matériau recouvert en contact sera tout de même largement réduite et la migration dépendra à la fois de ces fissures et de la perméation au travers. D'ailleurs, d'après SIDEL, cette barrière permet de réduire 30 fois la perméation de l'oxygène dans une bouteille de PET et de 7 fois celle du dioxyde de carbone[47].

II.6.2. Perméation au travers du système PEHD/dépôt plasma.

II.6.2.1. Cinétiques.

La perméation au travers des bouteilles de PEHD et PEHD/dépôt plasma est suivie au cours du temps. Les cinétiques du toluène et du chlorobenzène (en solution dans l'éthanol) sont données à titre d'exemple sur la Figure 92.

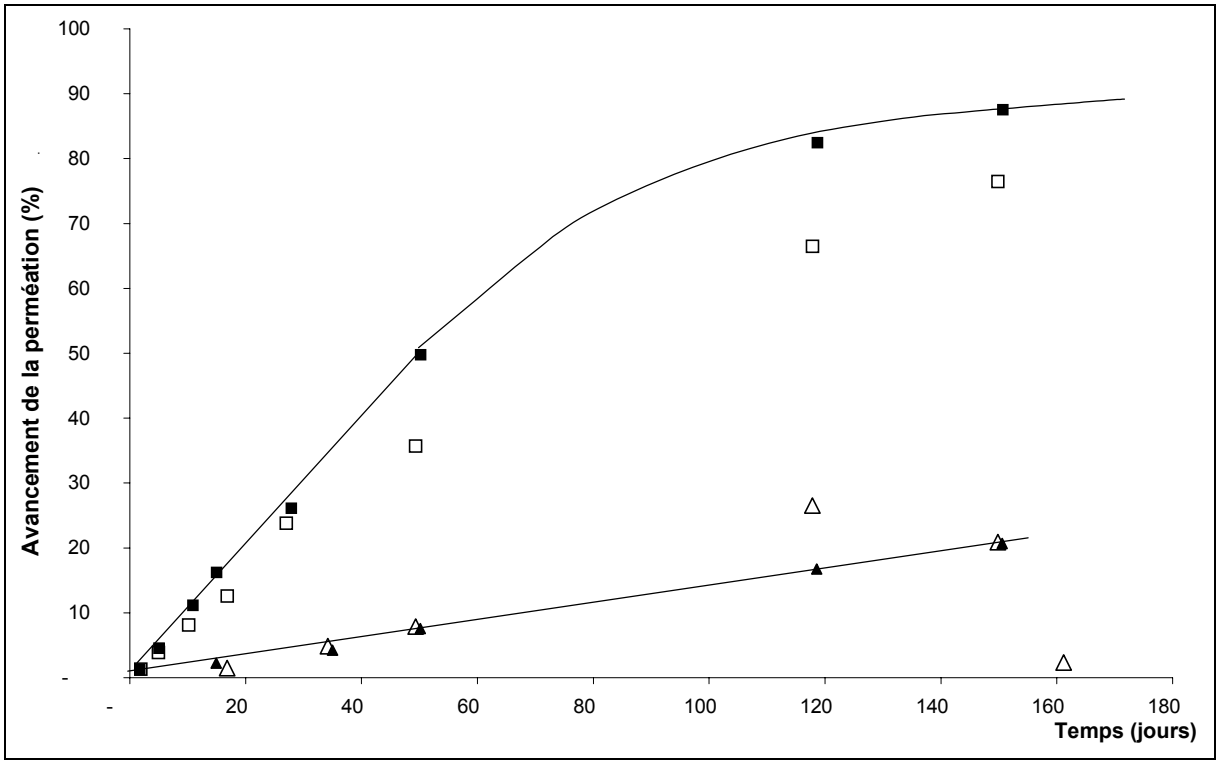


Figure 92 : Avancement de la perméation au travers de bouteilles en PEHD avec et sans dépôt plasma pour le toluène (sans: ■, avec: ▲) et le chlorobenzène(sans: □, avec: △) en fonction du temps.

Les cinétiques obtenues montrent que la présence du dépôt plasma à une influence importante sur la perméation des substances modèles. Le dépôt plasma, dont l'épaisseur est très faible par rapport à celle du PEHD (rapport 1000), permet en effet de réduire au moins 3 à 4 fois la perméation. Cependant, aucune cinétique, quelle que soit la substance modèle, ne permet de détecter un temps de latence sur les bouteilles PEHD ou PEHD/dépôt plasma. Ce temps de latence nous aurait permis de calculer les coefficients de diffusion des substances modèles dans les deux types d'emballages.

Nous pouvons supposer qu'il existe des zones d'épaisseurs hétérogènes ou des fissures dans le revêtement : la perméation débute alors au même moment que dans les bouteilles non revêtues et le dépôt plasma agit comme un « réducteur de surface de perméation ». La perméation est donc la résultante de perméation au travers d'ACTIS et de fuites par des fissures. Cette hypothèse est semble-t-il confirmée par les perméations obtenues uniquement pour la série B (cf. Figure 92), qui montrent que la quantité de matière qui a traversé les parois de bouteille à t=150 et 162 jours, est inférieure aux précédentes (effet sans doute dû à

une épaisseur moyenne plus importante ou à la présence de moins de fissures sur les deux dernières bouteilles).

Une autre hypothèse peut être apportée ici. En effet, nous n'observons pas, avec le PEHD non revêtu (500 µm d'épaisseur), de temps de latence car il nous aurait fallu commencer les mesures de perméation plus tôt. L'épaisseur du dépôt plasma étant encore plus fine (de l'ordre de 0,5 µm), nous pouvons faire la même remarque.

Cependant, on peut s'interroger sur la technique de mesure utilisée. En effet, les cinétiques de perméation dans les bouteilles de PEHD avec et sans dépôt plasma débutent toutes au temps t=0 malgré une épaisseur de bouteille de 500 µm. Pour obtenir plus de précision, nous aurions sans doute du réaliser les mesures dans les premières heures des cinétiques. Mais ne connaissant pas les coefficients de diffusion des substances modèles dans les deux matériaux et ne disposant que d'un nombre restreint de bouteilles (10 par cinétiques), nous avons plutôt cherché à obtenir des résultats pour toutes les substances modèles, que les cinétiques soient courtes ou longues.

Substances modèles	Pentes PEHD (1)	Pentes PEHD/ACTIS (2)	Rapport (1)/(2)
Toluène	0,975	0,139	7,0
2,4-Pentanedione	0,278	0,054	5,1
Nonane	0,890	0,111	8,0
Azobenzène	0,412	0,051	8,1
Benzoate de phényle	0,140	0,019	7,4
Chlorobenzène	0,760	0,209	3,6
Phénol	0,0063	0,0021	3,0
1-Chlorooctane	0,444	0,109	4,1
BHT	0,0094	0,0014	6,7
1,1,1-Trichloroéthane	0,175	0,0425	4,1
DMSO	0,0045	0,0011	4,1
Phénylcyclohexane	0,106	0,020	5,3
Hydrocinnamate d'éthyle	0,265	0,048	5,5
Benzophénone	0,118	0,021	5,6
Palmitate de méthyle	0,262	0,025	10,5

Tableau 25 : Pentes des cinétiques de perméation (en % / jours) dans les bouteilles en PEHD avec et sans dépôt plasma pour les différentes substances modèles.

Le calcul du rapport des pentes des cinétiques de perméation (pour un avancement inférieur à 50%) permet d'évaluer l'efficacité de la barrière fonctionnelle par rapport au PEHD. Ces valeurs sont reportées dans le Tableau 25 .

D'une façon générale, les pentes observées dans le Tableau 25 (fonction de la perméabilité) montrent que la cinétique de perméation d'une substance est d'autant plus rapide que la masse moléculaire est faible. Quelques exceptions sont à faire pour les substances fortement polaires : phénol, DMSO. Si nous comparons leurs pentes avec celles de composés de masse ou de structures proches (toluène, chlorobenzène dont les perméabilités sont les plus importantes), nous obtenons des rapports de l'ordre de 100 à 200. Ces écarts viennent probablement des différences importantes de solubilités de ces substances dans les matériaux apolaires que sont le PEHD et le dépôt plasma.

Les rapports de pentes de perméation (rapport(1)/(2), Tableau 25) entre les bouteilles PEHD avec et sans dépôt plasma sont sensiblement équivalents pour toutes les substances modèles (de 3 à 10,5) pour un rapport d'épaisseur de 1000 environ. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par SIDEL qui a déterminé la perméabilité de ces bouteilles à l'oxygène : 0,860 cm^3/bout./jour pour les bouteilles non traitées et 0,194 cm^3/bout./jour pour les bouteilles traitées soit un rapport de 4,4. La faible différence entre les rapports (1)/(2) montre que le dépôt plasma n'est pas très sélectif vis à vis de la masse moléculaire des substances modèles : contrairement à la barrière fonctionnelle en PET, il faut s'attendre dans les bouteilles PET/ACTIS à une migration des substances modèles de masses moléculaires supérieures à 130 g/mol.

Si nous supposons que les solubilités dans les deux types de matériaux sont équivalentes, alors le rapport des coefficients de diffusion d'une substance modèle entre les deux types de matériaux est de l'ordre de 10^6 à 10^7 (calcul basé sur le rapport (1)/(2) et le rapport d'épaisseur PEHD/dépôt plasma).

II.6.2.2. Estimation de la diffusivité dans le dépôt plasma.

Nous avons estimé l'ordre de grandeur des coefficients de diffusion des substances modèles dans le PEHD et dans le dépôt plasma. Cependant, nous avons pour cela dû poser des hypothèses qui ne permettent pas de déterminer avec précision ces diffusivités. En effet, nous

avons considéré que les solubilités des substances modèles dans le PEHD et dans le dépôt plasma sont identiques à celles dans l'éthanol. De plus, nous avons considéré un coefficient de partage égal à 1 entre le PEHD, ACTIS et l'éthanol. Ces hypothèses sont très probablement fausses pour les composés fortement polaires comme le phénol, le DMSO et le BHT comme le montrent les pentes de leur cinétique par rapport à celles des autres composés. Nous nous sommes donc limités à déterminer les diffusivités des substances modèles incorporées dans les bouteilles PET/dépôt plasma modèles, i.e. toluène, 2,4-pentanedione et benzophénone.

Les diffusivités, qui, rappelons-le, sont une estimation de leur ordre de grandeur, sont reportées dans le Tableau 26. Un exemple de simulation de perméation est reporté sur la Figure 93 pour le toluène.

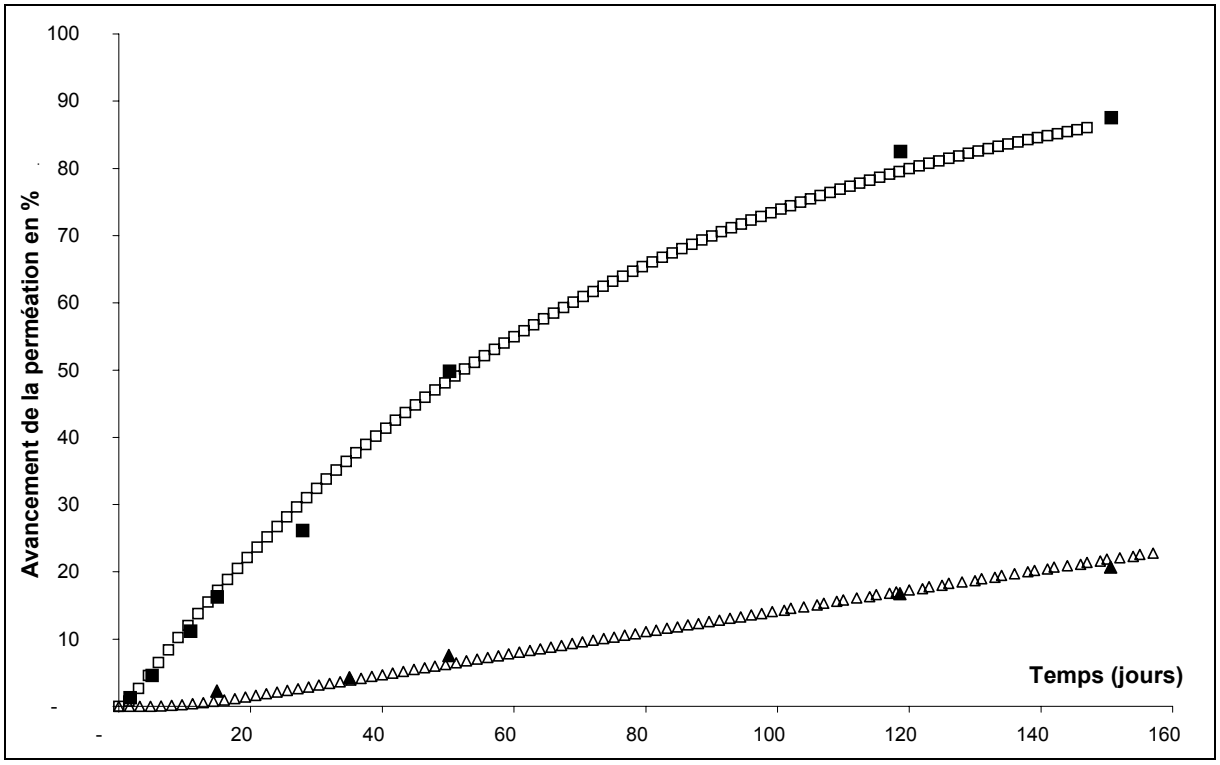


Figure 93 : Avancement de la perméation du toluène et simulations dans les bouteilles en PEHD avec et sans dépôt plasma (1 s d'irradiation).

Les diffusivités obtenues ici dans le PEHD sont du même ordre de grandeur que celles auxquelles nous aurions pu nous attendre si l'on se réfère aux résultats de Reynier[115], et ce malgré les incertitudes sur la solubilité dans le PEHD et sur le coefficient de partage entre le PEHD et l'éthanol. Les coefficients de diffusion dans le revêtement ACTIS sont de l'ordre de 10^{-15} à 10^{-16} cm^2/s, et les rapports des coefficients de diffusion ((1)/(2)) obtenus sont similaires à ceux que nous avons calculés précédemment, i.e 10^6 à 10^7. Nous pouvons donc nous attendre à des coefficients de diffusion dans la partie ACTIS des bouteilles PET/ACTIS de l'ordre de 10^{-15} à 10^{-16} cm^2/s pour les substances du Tableau 26. De plus, il semble que l'écart entre les diffusivités des substances modèles est moins influencé par la masse moléculaire du diffusant : dans le PET, il y a environ deux décades de différence entre les composés de masse inférieure à 130 g/mol et la benzophénone alors qu'ici il y a moins d'une décade (rapport 3,5 exactement). Le dépôt plasma serait donc moins sélectif que le PET (plateau de diffusivité plus large à faible masse moléculaire que dans le PET).

II.6.3. Migration de bouteilles PET recouvertes du dépôt plasma.

II.6.3.1. Modélisation de la migration.

La modélisation de la diffusion dans une bouteille en PET recyclé et revêtue du dépôt plasma prend en compte une épaisseur de 1,5 µm de dépôt et des coefficients de diffusion des substances modèles constants au cours du temps (pas de cinétique de sorption du liquide simulateur). Le coefficient de transfert à l'interface du PET et du dépôt plasma est considéré comme infini car la différence entre les diffusivités d'une substance dans les deux phases solides est relativement importante : ce rapport est 100 ou plus d'après les résultats obtenus dans le PET (migration depuis les bouteilles modèles de 1,5 l) et ceux estimés dans le dépôt plasma (bouteilles PEHD/dépôt plasma).

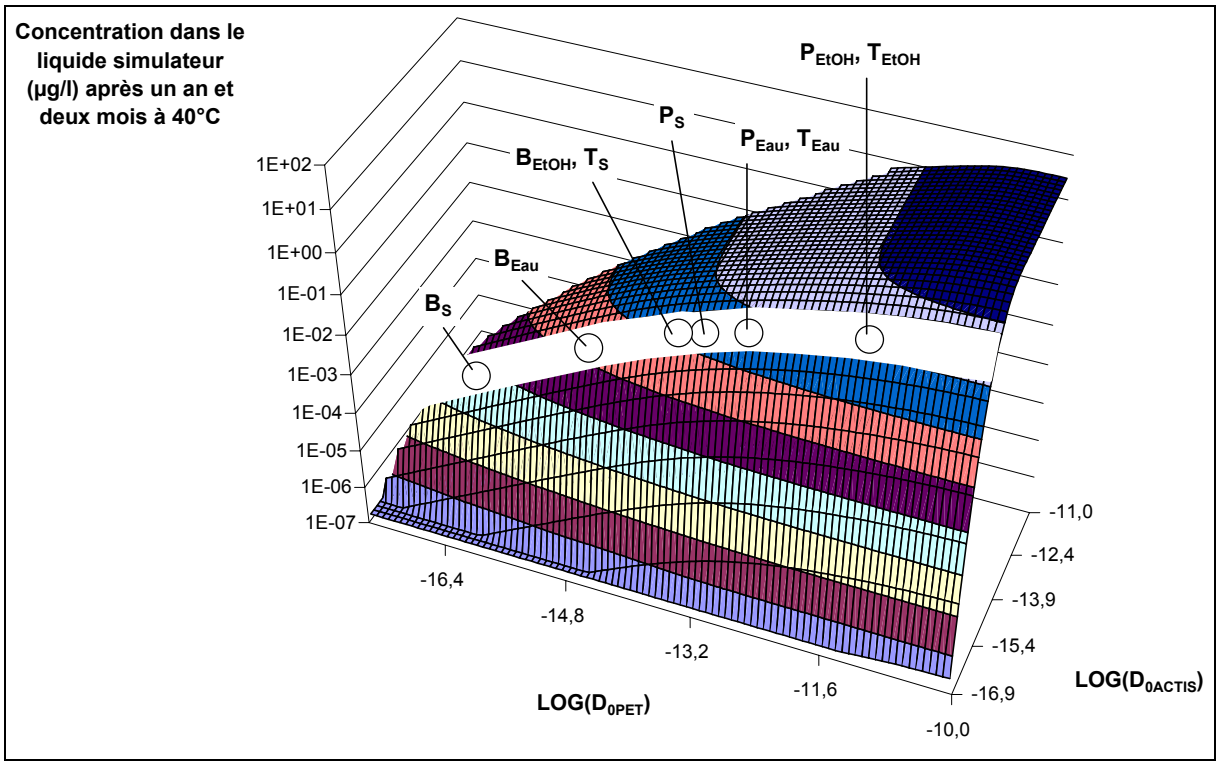


Figure 94 : Estimation à partir de simulations de la migration dans une bouteille de 0,5 l en PET revêtue du dépôt plasma ACTIS (1,5 µm d'épaisseur) à 40°C après un an et deux mois de contact en fonction des coeffcients de diffusion de substances modèles dans le PET et dans le dépôt plasma. La concentration initiale dans le PET de la substance modèle est $C_{m,0,PET}$ = 1 ppm. Les surestimations pour les substances incorporées dans les bouteilles modèles PET/ACTIS (Benzophénone "B", Toluène "T" et Pentanedione "P") y sont reportées en considérant les valeurs obtenues dans le PET non gonflé (indice "S"), dans le PET gonflé par l'eau (indice "Eau") et dans le PET gonflé par l'éthanol (indice "EtOH"). La zone en clair correspond à l'ensemble des coefficients de diffusion dans le dépôt plasma compris entre 10^{-15} et 10^{-16} cm^2/s estimés dans le paragraphe précédent.

Les simulations de la diffusion et de la migration de substances modèles au travers du dépôt plasma après un an et deux mois à 40°C de contact avec un liquide simulateur, sont présentées sur la Figure 94 pour une concentration initiale de 1 ppm dans le PET. La migration y est fonction du coefficient de diffusion des substances modèles dans le PET et dans le dépôt plasma. Cette figure montre que pour un coefficient de diffusion $D_{0,ACTIS}$ dans le dépôt plasma inférieur à 10^{-16} cm^2/s, la migration chute de façon très importante. Elle chute également avec la baisse du coefficient de diffusion dans le PET mais beaucoup moins rapidement (cf. bande claire correspondant à l'intervalle de diffusivités, i.e. 10^{-15} à 10^{-16} cm^2/s, évaluées pour le toluène, la pentanedione et la benzophénone). Nous pouvons alors simuler les cinétiques de migration des substances modèles dans l'éthanol et dans l'eau en utilisant les coefficients de diffusion des substances modèles dans le PET gonflé par ces liquides dès la mise en contact. Pour modéliser plus précisément ces migrations, il faudrait tenir compte de la sorption du liquide simulateur par le dépôt plasma puis le PET, et des effets

de plastification qu'ils induisent. Cependant, nous n'avons pu déterminer tous ces paramètres, l'épaisseur de la barrière fonctionnelle étant beaucoup trop faible.

Etant donnés les concentrations importantes dans les bouteilles modèles et les résultats de la Figure 94, nous pouvons prédire des migrations détectables sur une période inférieure à 14 mois (période pendant laquelle nous avons testé les bouteilles modèles).

II.6.3.2. Modélisation des migrations réelles dans les liquides simulateurs.

Les cinétiques de migration expérimentales ont été déterminées pour le toluène, la 2,4-pentanedione et la benzophénone depuis les bouteilles modèles PET/dépôt plasma 0,5 l vers l'éthanol (Figure 95) et l'acide acétique aqueux à 3% (Figure 96).

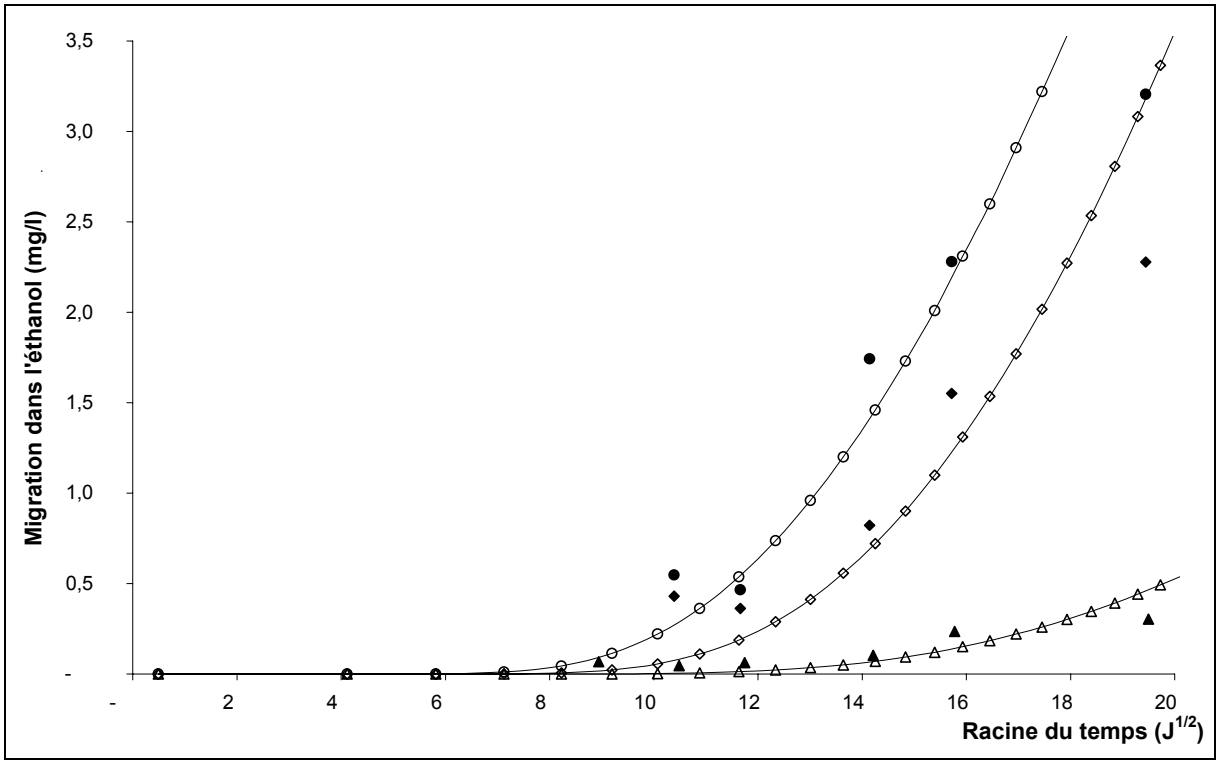


Figure 95 : Simulations et migrations du toluène(◆), de la 2,4-pentanedione(●) et de la benzophénone(▲) à 40°C dans l'éthanol depuis une bouteille de 0,5 l en PET avec une barrière fonctionnelle obtenue par dépôt plasma (1,5 µm).

Les cinétiques de migration présentent toutes des temps de latence (temps pendant lequel aucune substance modèle n'est détectable) importants pour une faible épaisseur du dépôt plasma (1,5 µm). Ils sont très proches pour un même simulant : 81 jours dans l'éthanol et 170 à 190 jours dans l'acide acétique aqueux à 3%. Ces temps de latence sont équivalents à

ceux que nous pouvons observer lors de la migration depuis les bouteilles tricouches pour le toluène et la 2,4-pentanedione. Cependant, dans les bouteilles tricouches nous n'avions pas observé de migration de la benzophénone, ce qui confirme les résultats obtenus avec le bouteille PEHD/ACTIS : la barrière ACTIS est moins sélective que la barrière fonctionnelle en PET et autorise la diffusion de substances de masse moléculaire plus élevée.

La présence de ces temps de latence importants montre que nous n'avons pas, avec cette épaisseur de barrière (1,5 µm), de fissures comme nous pouvons l'avons supposé pour le dépôt plasma dans les bouteilles PEHD/ACTIS.

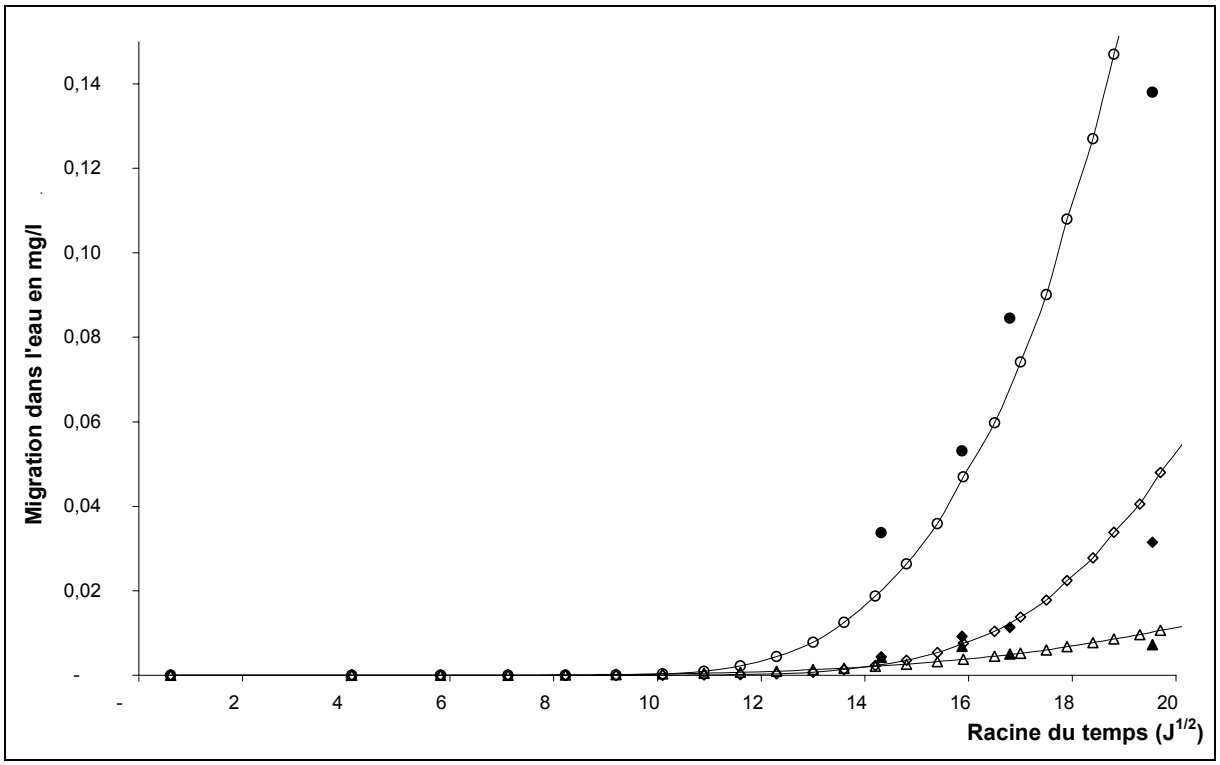


Figure 96 : Simulations et migrations du toluène(◆), de la 2,4-pentanedione(●) et de la benzophénone(▲) à 40°C dans l'acide acétique aqueux à 3% depuis une bouteille de 0,5 l en PET avec une barrière fonctionnelle obtenue par dépôt plasma (1,5 µm).

Nous avons réalisé les simulations de ces cinétiques de migration à partir des coefficients de diffusion des substances modèles dans le PET gonflé par les deux liquides simulateurs, ne connaissant pas les diffusivités des liquides simulateurs au travers du dépôt plasma ainsi que leur effet de plastification dans ce revêtement. Nous avons alors estimé, à partir des cinétiques de migration expérimentales, l'ordre de grandeur des diffusivités des substances modèles dans le dépôt plasma. Elles sont reportées dans le Tableau 26.

Substances modèles	D_{PEHD} (1)	$D_{ACTIS,PEHD}$ (2)	$D_{ACTIS,EtOH}$	D
Toluène	$4,66.10^{-9}$	$7,4.10^{-16}$	$2,0.10^{-16}$	$1,1.10^{-16}$
Pentanedione	$1,27.10^{-9}$	$3,7.10^{-16}$	$3,1.10^{-16}$	$1,3.10^{-16}$
Benzophénone	$4,77.10^{-10}$	$2,1.10^{-16}$	$2,0.10^{-16}$	$1,6.10^{-15}$

Tableau 26 : Estimation des coefficients de diffusion (ordre de grandeur) de quelques substances modèles dans le PEHD, dans le revêtement ACTIS à partir des tests de perméation ($D_{ACTIS,PEHD}$), et des cinétiques de migration des bouteilles modèles dans l'éthanol et dans l'eau.

Les coefficients de diffusion que nous obtenons sont effectivement dans la gamme de diffusivité que nous avions prévu, i.e. 10^{-15} à 10^{-16} cm^2/s. Ils sont sensiblement équivalents quelle que soit la masse moléculaire. Une exception est toutefois à faire pour la benzophénone dans l'eau dont la diffusivité est environ supérieure d'une décade aux autres et proche de sa diffusivité dans le PET gonflé par l'eau. Ce dernier résultat est très discutable car la masse moléculaire de la benzophénone est supérieure à celles des deux autres substances modèles. Nous pouvons tenter d'apporter une explication en imaginant une affinité entre le dépôt plasma (présence importante de carbone sp^2, d'où une délocalisation probable d'électrons π) et la benzophénone (excellent accepteur d'électrons), mais nous manquons d'informations à ce sujet (augmentation de la solubilité dans le dépôt plasma, augmentation du degré de liberté des liaisons de la benzophénone après la capture d'un électron, augmentation de sa solubilité dans l'eau, ?). Cette hypothèse semble toutefois improbable car cet effet n'est pas visible dans l'éthanol. Il est fortement probable que la diffusion de composés de taille supérieure soit inhibée par le dépôt. Des études supplémentaires seraient nécessaires (structures, affinité, diffusion) pour mieux comprendre les propriétés du dépôt.

Il nous faut également être prudent sur les valeurs que nous avons obtenues dans le revêtement ACTIS, car nos simulations sont basées sur l'utilisation des diffusivités dans le PET gonflé par le liquide simulateur. Nous avons considéré qu'au temps t=0, le PET est instantanément gonflé par le liquide simulateur (simplification des calculs) alors que le liquide simulateur met un certain temps pour diffuser au travers du dépôt plasma puis dans le PET pour le plastifier.

De plus, nous avons déterminé les diffusivités des substances modèles dans le PET gonflé dans les bouteilles de 1,5 l, dont les propriétés de cristallinité et d'orientation sont sans

doute différentes de celles de bouteilles de 0,5 l. Ces diffusivités sont donc sans doute à utiliser avec prudence dans le cas des bouteilles de 0,5 l.

Enfin, nous avons utilisé, dans la barrière fonctionnelle un coefficient de diffusion unique tout au long de la cinétique de migration. Nous ne tenons ainsi pas compte d'une évolution possible du revêtement (plastification et/ou apparition de fissures).

Nous ne disposons pas de toutes les informations permettant de trancher entre ces différentes hypothèses. Des études supplémentaires, avec plus de substances modèles (nous n'en avons que 3 ici), seraient donc nécessaires pour mieux comprendre les interactions entre le dépôt plasma, les liquides simulateurs et les substances modèles.

Si nous comparons maintenant le niveau de migration à un an des bouteilles PET/dépôt plasma 0,5 l et des bouteilles tricouches 1,5 l, nous pouvons dire qu'il est sensiblement équivalent pour un même liquide de migration. Cependant, si nous ramenons ces migrations à des surfaces d'emballages en contact équivalentes, à des volumes de liquides de migration équivalents et à des concentrations initiales dans le PET équivalentes (il nous faut considérer pour cela que la solubilité dans le liquide simulateur est très élevée et que le coefficient de partage PET/liquide est largement en faveur du liquide, ce qui est probable étant donné les rapports volume d'emballage/volume de liquide), alors la migration dans les bouteilles PET/dépôt plasma est 8 fois moins importante que celle des bouteilles PET tricouches.

II.6.3.3. Surestimation de la migration dans l'eau.

Ne pouvant proposer de cinétiques de migration expérimentales pour toutes les substances modèles (et donc vérifier la modélisation pour celles-ci), nous proposons, comme pour les bouteilles en PET, de définir une concentration initiale maximale dans le polymère, quelle que soit la masse moléculaire du polluant. Pour cela, nous pouvons prendre pour diffusivités maximales celles que nous avons déterminées pour la pentanedione à 40°C dans l'eau (dans le PET et dans le dépôt plasma). En effet, cette substance modèle est la substance qui présente, à concentration initiale équivalente dans le PET, la cinétique de migration la plus rapide. Nous obtenons la simulation de la cinétique de migration présentée sur la Figure

96, qui nous permet de déterminer selon le temps d'utilisation d'une bouteille PET/dépôt plasma de 0,5 l, la quantité maximale initiale de polluant dans le PET (cf. Figure 97). Pour une utilisation de un an, par exemple, cette concentration maximale est $C_{m,0,max}$=7,5 ppm dans le PET d'une bouteille de 0,5 l et donc $C_{m,0,max}$ =60 ppm pour une bouteille de 1,5 l.

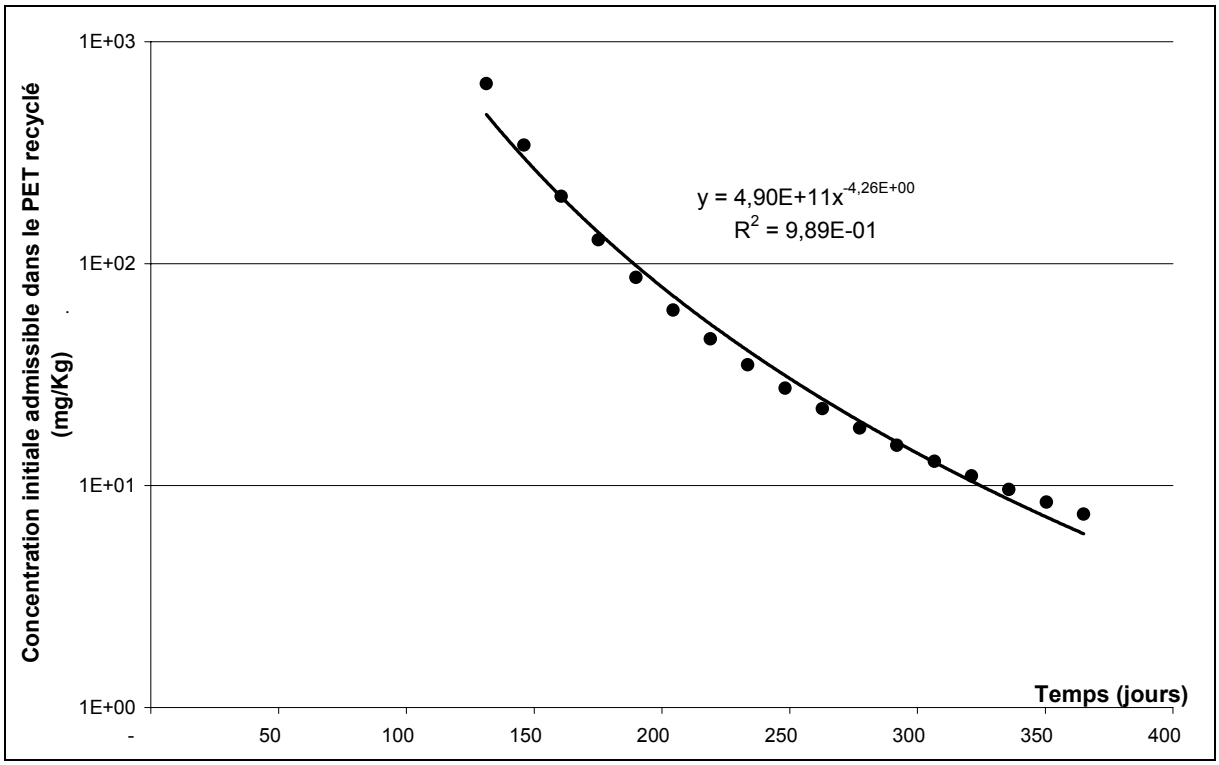


Figure 97 : Estimation de la quantité maximale admissible de polluant dans le PET, après recyclage, pour une migration de 1 µg/l après un an de contact d'une bouteille de 0,5 l revêtue d'une barrière fonctionnelle de 1,5 µm par dépôt plasma avec de l'acide acétique aqueux à 3%.

II.6.4. Conclusion partielle.

Grâce aux bouteilles modèles PEHD/dépôt plasma (1 s d'irradiation), nous avons pu évaluer l'efficacité de la barrière fonctionnelle ACTIS en fonction de la masse moléculaire des diffusants. Cette barrière est moins sélective que le PET du point de vue de la masse moléculaire, la réduction de la perméabilité entre les bouteilles PE et PE/dépôt plasma étant relativement similaire pour toutes les substances modèles. L'absence de temps de latence sur les courbes de perméation peut traduire la présence de défauts (craquellement, fissures, épaisseur hétérogène, …) dans le dépôt, dont le temps d'irradiation a été réduit au minimum pour obtenir une épaisseur minimale (temps d'analyse court). La présence de ces défauts pourrait alors expliquer les réductions similaires des perméabilités. Cependant, nous avons, à

partir d'hypothèses simplificatrices (solubilités équivalentes dans l'éthanol, dépôt plasma et le PEHD ; pas de gonflement par l'éthanol ; coefficient de partage avec l'éthanol=1 ; coefficient de transfert à l'interface PEHD/dépôt plasma infini) pu évaluer l'ordre de grandeur des coefficients de diffusion (apparents s'il y a des défauts dans le revêtement). Ces diffusivités ayant été évaluées en contact avec l'éthanol, elles sont probablement surestimées du fait de la plastification par l'éthanol.

Les simulations par analyse numérique nous ont permis de modéliser puis d'estimer les quantités maximales initiales de polluants dans le PET recyclé en fonction de la durée d'utilisation de l'emballage.

La cinétique de migration expérimentale a montré des temps de latence importants, ce qui suggère qu'il n'y a pas de défauts important dans ce revêtement épais (1,5 µm). Ces temps de latence sont équivalents à ceux observés dans les bouteilles modèles tricouches avec une barrière fonctionnelle de 60 µm d'épaisseur. Les niveaux de migration atteint avec ACTIS sont sensiblement équivalents à ceux obtenus dans les bouteilles tricouches pour le toluène et la pentanedione. Cependant, la barrière ACTIS étant moins sélective, elle autorise la migration de la benzophénone, et probablement de substances de masses moléculaires plus élevées.

Les deux types de barrières sont donc très proches du point de vue performances mais ramenées à des conditions de migrations équivalentes (surfaces en contact, concentrations initiales dans le PET, volume de simulateur), la barrière ACTIS est 8 fois plus performante pour une substance de masse moléculaire inférieure à 130 g/mol (substances dont les concentrations dans le PET sont fortement réduites lors des opérations de lavage du recyclage). Cependant, pour des masses moléculaires supérieures à 150 g/mol (plus difficilement éliminées lors des étapes de recyclage), la barrière ACTIS serait moins performante. La limite à partir de laquelle le dépôt plasma inhibe la migration de molécules de masse moléculaire plus élevée ne nous est pas connue. Nous pouvons cependant estimer, pour toutes les substances modèles en prenant pour référence les valeurs obtenues pour la pentanedione, la concentration initiale maximale dans le polymère $C_{m,0,max}$=7,5 ppm pour que la migration n'excède pas 1 µg/l après un an à 40°C dans une bouteille de 0,5 l (le même calcul donne $C_{m,0,max}$=60 ppm pour une bouteille PET/ACTIS de 1,5 l).

Conclusion générale.

Au travers de cette étude, nous avons souhaité modéliser les phénomènes de diffusion dans le PET au contact d'un liquide simulateur d'aliments. D'autres études ont précédemment été réalisées sur cette thématique mais avec des matériaux trop faiblement pollués (conditions de pollution « proches de la réalité ») pour pouvoir observer une migration détectable et quantifiable à partir de bouteilles tricouches. Cette étude est susceptible de valider une procédure donnée, mais n'est en rien généralisable. D'autres auteurs, *a contrario*, avaient incriminé le procédé barrière fonctionnelle, avançant que la barrière était susceptible d'être totalement polluée au cours de la mise en œuvre du matériau, mais là encore sans que des éléments expérimentaux viennent appuyer ou infirmer ces hypothèses.

Nous avons voulu utiliser ici des substances modèles à concentrations plus élevées, non pas pour tester l'efficacité du procédé tricouches dans des conditions « réelles » de pollution, mais pour établir une liste de valeurs de diffusivités. Ces valeurs nous ont ensuite servi à modéliser au mieux la diffusion dans le PET, et à simuler les cinétiques de migration de différents matériaux, correspondant à différentes méthodes de recyclage. Par extrapolation, nous proposons d'appliquer nos résultats à tout polluant, quel que soit sa masse moléculaire et sa concentration.

Pour cela, nous avons réalisé, dans un premier temps, des bouteilles mono et tricouches contenant une sélection originale de substances modèles, ainsi que des bouteilles polluées revêtues par dépôt plasma interne. Notre liste de substances modèles intègre la plupart des substances modèles proposées par la FDA, ILSI et les études précédentes. Cependant, ces substances sont peu solubles (voire totalement insolubles) dans les liquides simulateurs d'aliment aqueux. Nous avons donc choisi d'ajouter des substances hautement solubles dans l'eau (DMSO, phénol, 2,4-pentanedione).

Toutes nos substances modèles ont été sélectionnées après avoir vérifié, par différents tests, qu'elles ne modifiaient pas de façon trop importante les propriétés du PET ou qu'elles seraient bien toujours présentes dans le matériau recyclé dans la fourchette de concentrations que nous nous étions fixée (1000 ± 500 ppm). Cette concentration cible nous a paru suffisamment élevée pour permettre leur détection dans les liquides simulateurs, et assez faible pour ne pas plastifier le PET ni modifier de façon trop importante ses propriétés. Après séchage des paillettes, les bouteilles modèles ont été réalisées dans les mêmes conditions que les bouteilles du commerce.

Dans un second temps, nous avons développé un modèle basé sur l'analyse numérique pour décrire les phénomènes de diffusion dans le PET. Ce modèle a été élaboré de façon à pouvoir être adapté à plusieurs conditions de simulation. Nous l'avons développé pour :

- un matériau plan afin de simuler la diffusion des substances modèles au travers d'une barrière fonctionnelle puis la migration vers le liquide simulateur. Le modèle prend en compte la sorption du liquide simulateur et la plastification progressive qu'il induit sur le matériau. Ce même modèle nous permet de simuler la migration de substances modèles pour un contact direct avec le liquide (bouteilles monocouches). Après une légère modification de ce modèle, nous avons pu décrire les phénomènes de diffusion au travers d'une barrière fonctionnelle très fine obtenue par dépôt plasma.

- un matériau cylindrique afin de simuler les phénomènes de diffusion de la chaleur et de la matière (qui dépend directement de celle de la chaleur) dans les préformes tricouches pendant la mise en œuvre à l'état fondu.

Ces simulations ont permis de démontrer que la diffusion de la matière est totalement négligeable pendant la mise en œuvre, car le coefficient de diffusion qui conduirait à une diffusion observable est supérieur à celui de solvants dans des solvants organiques. Ceci est totalement impossible pour le PET beaucoup plus visqueux qu'un solvant. Ce résultat, obtenu à partir de simulations, est validé expérimentalement par l'analyse des profils de diffusion des substances modèles dans l'épaisseur de la préforme. Ils sont obtenus après analyse de coupes microtomiques des préformes, et grâce à une méthode mathématique que nous avons développée. Ces résultats, corrélés aux observations visuelles de l'épaisseur de la barrière fonctionnelle pour deux colorants dans les bouteilles tricouches, montrent que pour toutes les substances modèles l'épaisseur de la barrière fonctionnelle est de 60 µm en moyenne (pas de diffusion observable, même des composés de faible masse).

A partir des cinétiques expérimentales de migration, nous avons simulé la migration des substances modèles en tenant compte de la sorption du liquide simulateur. Pour cela, nous avons tout d'abord mis en œuvre des films très fins qui nous ont permis de déterminer, dans

un laps de temps raisonnable, les diffusivités des différentes substances modèles dans le PET non gonflé par les liquides simulateurs. Les diffusivités des substances modèles ont ensuite été établies dans le PET gonflé par chacun des deux liquides simulateurs que nous avons utilisés, à partir des migrations obtenues dans les bouteilles monocouche et dans les bouteilles tricouches. L'effet de plastification induit par le liquide simulateur est bien mis en évidence lors de la migration dans l'éthanol : le rapport des diffusivités (donc l'effet de plastification) augmente de façon exponentielle avec la masse moléculaire de 40 pour les masses les plus faibles à 7000 pour les masses les plus élevées. Dans l'eau, cet effet de plastification est beaucoup moins marqué, et les cinétiques de migration y sont alors plus lentes, malgré une diffusivité de l'eau beaucoup plus élevée que celle de l'éthanol : les simulations peuvent prendre en compte une plastification instantanée par l'eau car son coefficient de diffusion est au moins 2500 fois plus élevé que celui des substances modèles.

Toutes les diffusivités que nous avons déterminées dans cette étude ont été obtenues à concentration relativement faible. Les études antérieures donnant des coefficients de diffusion dans le PET avaient été réalisées en contact avec certaines substances modèles pures ou très concentrées dans un solvant inerte. A forte concentration, les diffusants créent dans le matériau un gonflement important et la diffusivité est plus élevée qu'à faible concentration. Nous obtenons des valeurs plus faibles que celles de la littérature et qui ont servi de base à l'élaboration d'un autre modèle en discussion au niveau européen. Ce modèle surestime donc trop largement la migration.

Il nous a été très difficile d'obtenir des matériaux modèles parfaitement identiques. Nous avons pris pour référence des parois de bouteilles du commerce. Les bouteilles polluées présentent des différences au niveau des thermogrammes DSC (T_g inférieure de 10 à 15 °C, enthalpies de fusion et recristallisation plus faibles que les références). Ces différences vont dans le sens d'un taux de cristallinité plus faible. Les films modèles présentent une cristallinité très proche de celles des bouteilles du commerce, mais la relaxation de ce système orienté a un comportement différent. Nous avons privilégié l'obtention d'une cristallinité la plus proche possible de celle des bouteilles références, le taux de cristallinité pouvant jouer sur la diffusivité sur plus d'un ordre de grandeur contre 10 à 15 % pour le taux d'orientation.

Les diffusivités des substances modèles dans les films de PET gonflés par l'éthanol sont nettement plus faibles que celles obtenues pour les bouteilles modèles. L'effet du gonflement dû à l'éthanol est plus important dans le matériau des bouteilles modèles sans doute pour plusieurs raisons :

- le matériau des bouteilles polluées étant moins cristallin, l'éthanol a un effet de plastification d'autant plus élevé.
- les diffusivités obtenues dans les bouteilles monocouche sont plus élevées que celles obtenues dans les bouteilles tricouches, du fait de la présence de substances modèles dans le fond et le goulot des bouteilles monocouche (phase amorphe). Cet effet est quasi-inexistant pour la migration dans l'eau, l'effet de plastification qu'elle induit étant très faible.
- les diffusivités dans les films modèles étant obtenues après gonflement par l'éthanol, certains sites amorphes peuvent cristalliser. Ces mêmes sites, dans les bouteilles modèles, peuvent contenir des substances accessibles, d'où une diffusivité apparente plus élevée.

Les diffusivités dans le PET gonflé ont été déterminées à partir des bouteilles modèles polluées. Or celles-ci présentent des taux de cristallinité inférieurs à ceux des bouteilles du commerce, d'où une première surestimation du coefficient de diffusion. La concentration de chaque substance modèle est de l'ordre de 1000 ppm, soit 10 à 100 fois ce que l'on pourrait rencontrer dans un « cas réel », d'où un léger effet plastifiant sur le PET et une seconde surestimation des diffusivités. A partir d'une corrélation D=f(M) pour toutes ces substances connues, nous avons proposé une estimation de la valeur maximale de la diffusivité de polluants inconnus : les diffusivités des substances modèles présentent des paliers pour des masses moléculaires inférieures à 130 g/mol dans le PET gonflé et non gonflé par l'eau, puis une décroissance exponentielle au-delà de M=130 g/mol. Il s'agit donc d'une troisième surestimation de la diffusivité.

Nous n'avons pas observé de migration depuis les bouteilles modèles pour des masses moléculaires supérieures à 130 g/mol (exception pour la benzophénone), très probablement pour des raisons de solubilité des substances modèles dans l'eau et/ou de coefficient de partage entre le PET et l'eau. Les diffusivités dans le PET gonflé par l'éthanol sont au moins

10 fois supérieures à celles dans le PET gonflé par l'eau (effet de plastification plus important pour l'éthanol) pour les substances de masse inférieure à 130 g/mol. Nous pouvons alors extrapoler sans crainte ce résultat aux masses supérieures, en considérant que l'effet de plastification augmente plus rapidement avec l'éthanol qu'avec l'eau en fonction de la masse moléculaire.

Nous proposons alors, à partir de simulations pour les bouteilles mono et tricouches, en fonction de la masse moléculaire des polluants potentiels, des concentrations initiales maximales admissibles ($C_{0,init,max}$) dans la partie recyclée de l'emballage pour obtenir une migration de 1 µg/l après un an de contact avec le liquide simulateur. Les études toxicologiques et statistiques viendront ensuite compléter notre travail. Par corrélation avec un niveau de migration maximal acceptable d'un point de vue toxicologique, on peut déterminer la concentration $C_{0,init,max}$ à partir des courbes maîtresses que nous proposons. Les études statistiques, réalisées sur des matériaux effectivement recyclés, pourront alors permettre de vérifier si ce niveau de concentration $C_{0,init,max}$ est effectivement supérieur (avec une marge de sécurité suffisamment importante) à celui que l'on peut rencontrer dans la réalité.

Le choix du type de recyclage dépendra tout d'abord du niveau de sécurité alimentaire qu'ils apporte, puis de son coût et de son rendement (15 à 100 % de matière recyclée par bouteille). Nous avons comparé, à concentration initiale identique dans le polymère recyclé, les différents types de contact avec le liquide simulateur. Le dépôt plasma et la barrière fonctionnelle en PET (60 µm) sont les procédés qui offrent le niveau de sécurité le plus élevé.

Or, deux remarques peuvent être faîtes: 1 - les procédés conduisant à un contact direct ou le dépôt plasma permettent d'utiliser 100 % de matière recyclée contre 15 à 25 % dans le cas de la barrière fonctionnelle en PET (la partie recyclée ne représente que 25 % de la partie cylindrique de la bouteille). Or généralement, ces procédés sont mis en œuvre à hautes températures sous vide ou sous circulation de gaz. Ils permettent donc d'éliminer en grande partie les substances les plus volatiles (M< 150 à 200 g/mol) qui sont aussi celles qui migrent le plus rapidement. 2 – le matériau recyclé utilisé avec les barrières fonctionnelles nécessite moins de préparation (procédures de nettoyage plus courtes) et a donc un prix de revient moins important.

D'après tous les résultats que nous avons obtenus, nous pouvons affirmer que le PET est un excellent candidat au recyclage, sous condition de respecter des concentrations maximales admissibles dans le matériau recyclé. Une autre étude sur les barrières fonctionnelles est actuellement réalisée au niveau européen sur la plupart des polymères que l'on retrouve sur le marché de l'emballage. Cette étude effectuée en partie au laboratoire tend à montrer que seuls les polymères vitreux donnent de bonnes barrières à la diffusion et migration. Or parmi les polymères vitreux étudiés, seul le PET est produit à suffisamment grande échelle pour être recyclé dans des conditions économiquement viables. Il semble donc que seul ce matériau sera concerné par les procédés de recyclage en milieu alimentaire. A l'avenir, le PEN (poly(éthylène naphtalate)), qui est encore trop coûteux à la production, pourrait peut-être remplacer le PET. En effet, ce matériau présente des propriétés barrière aux gaz supérieures à celles du PET. Nous pouvons donc nous attendre logiquement à ce que les diffusivités de polluants potentiels dans ce matériau soient plus faibles que dans le PET.

Références Bibliographiques.

[1] : AJJI A., GUEVREMONT, COLE, DUMOULIN, 1996, « Orientation and structure of drawn poly(ethylene terephthalate) », Polymer, Vol. 37, 3707-3714.

[2] : ALFREY T., JR, GURNEE E.F. and LLOYD W.G., 1966, « Diffusion in glassy polymers », Journal of Polymer Science : part C, Vol. 12, 249-261.

[3] : ALLEN G., BEVINGTON J.C., AGGARWAL S.L., « Comprehensive Polymer Science. The synthesis, Characterization, Reactions and Applications of Polymers », Pergamon Press, Vol. 7, 253-256.

[4] : BANER A., BRANDSCH J., R. FRANZ, PIRINGER O., 1996, « The application of a predictive migration model for evaluating the compliance of plastic materials with European food regulations », Food Additives and Contaminants, Vol. 13, 587-601.

[5] : BANER A., FRANZ R. et PIRINGER O., 1994, « Alternative method for the determination and evaluation of migration potential from polymeric food contact materials », Deutsche Lebensmittel Rundschau, Vol. 90, 181-185.

[6] : BANER L., FRANZ R., MERCEA P., PIRINGER O., 1994, « The estimation of migration », Plastics for Packaging Food, Symposium, Genève, 10-11 mai.

[7] : BARSON CA, DONG YM, 1990, « Diffusion and swelling studies of ethanol and ethyl laurate with dry polypropylene and polyethylene terephthalate films using a radiotracer technique », European Polymer Journal, Vol. 26, 449-451.

[8] : BASHIR Z., AL-ALOUSH I., AL-RAQIBAH I. and, IBRAHIM M., 2000, « Evaluation of three methods for the measurement of crystallinity of PET resins, preforms, and bottles », Polymer Engineering and Science, Vol. 40, 2442-2455.

[9] : BAUR P., RUDT U., MIETHKE H., 1992, « Migrations-datenbank », Chemische Landesunttersuchungsanstalt Stuttgart, Allemagne.

[10] : BAYER F.L., 1997, « The threshold of regulation and its application to indirect food additive contaminants in recycled plastics », Food Additives and Contaminants, Vol. 14, 661-670.

[11] : BAYER F.L., presented at ILSI symposium, Vienne, Autriche, 8-10 Novembre 2000.

[12] : BEGLEY T.H., HOLLIFIELD H.C., 1990, « High-performance liquid chromatographic determination of migrating PET oligomers in corn oil », Journal of Agricultural Food Chemistry, Vol. 38, 145-148.

[13] : BERENS A.R., avril,1989, « Transport of plasticizing penetrants in glassy polymers », ACS- Polymer division - Dallas Conference, 5-6.

[14] : BERENS A.R., HOPFENBERG H.B., 1982, « Diffusion of organic vapors at low concentrations in glassy PVC, Polystyrène, and PMMA », Journal of Membrane Science, Vol. 10, 283-303.

[15] : BONIN Y., 1996, « Polyesters thermoplastiques pour injection », Techniques de l'ingénieur, Vol. A 3370, 1-12.

[16] : BOVE L., D'ANIELLO C., GORRASI G., GUADAGNO L. and VITTORIA V., 1996, « Transport properties of dichloromethane in glassy polymers .6. Poly(ethylene Terephthalate). », Journal of Applied Polymer Science, Vol. 62, 1035-1041.

[17] : BOVE L., D'ANIELLO C., GORRASI G., GUADAGNO L. and VITTORIA V., 1996, « Transport properties of the mesomorphic form of PET », Polymer, Vol. 37, 5309-5311.

[18] : BRANDRUP J. and IMMERGUT E.H., Polymer Handbook, Third Edition, Wiley-Interscience Publication, New-York.

[19] : BRANDRUP J., BITTNER M., MICHAELI W., MENGES G., 1996, « Recycling and recovery of plastics », Hanser/Gardner publications, Cincinnati, USA.

[20] : BUDAVARI S., O'NEIL M.J., SMITH A., HECKELMAN P.E. and KINNEARY J.F., 1996, The Merck Index, Twelfth Edition, Merck Research Laboratories, Division of Merck & Co.

[21] : CARETTE L., DEFOSSE R., 1996, Techniques de l'ingénieur, Vol. A3232.

[22] : CASTLE L., MAYO A., GILBERT J., 1989, « Migration of plasticizers from printing inks into food », Food Additives and Contaminants, vol. 6, 437-443.

[23] : CEE, "Directive 82/711/CEE du Conseil, du 18 octobre 1982, établissant les règles de base nécessaires à la vérification de la migration des constituants des matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer au contact avec les denrées alimentaires", *Journal Officiel des Communautés Européennes*, n°L297 du 23/10/1982, 26-30, (http://europa.eu.int:80scadplus/leg/fr).

[24] : CEE, "Directive 85/572/CEE du Conseil, du 19 décembre 1985, fixant la liste des simulants à utiliser pour vérifier la migration des constituants des matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires", *Journal Officiel des Communautés Européennes*, n°L372 du 31/12/1985, 14-21, (http://europa.eu.int:80scadplus/leg/fr).

[25] : CEE, "Directive 89/109/CEE de la Commission, du 21 décembre 1988, relative au rapprochement des législations des Etats membres concernant les matériaux et objets destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires", *Journal Officiel des Communautés Européennes*, n°L040 du 11/02/1989,38-44, (http://europa.eu.int:80scad plus/leg/fr).

[26] : CEE, "Directive 90/128/CEE du Conseil, du 23 février 1990, concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires", *Journal Officiel des Communautés Européennes*, n°L075 du 21/03/1990, 19-40, (http://europa.eu.int:80scadplus/leg/fr).

[27] : CEE, "Directive 92/39/CEE de la Commission, du 14 mai 1992, modifiant la directive 90/128/CEE concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer au contact avec les denrées alimentaires", *Journal Officiel des Communautés Européennes*, n°L168 du 23/06/1992, 21-29, (http://europa.eu.int:80scadplus/leg/fr).

[28] : CEE, "Directive 93/8/CEE de la Commission, du 15 mars 1993, modifiant la directive 82/711/CEE du Conseil établissant les règles de base nécessaires à la vérification de la migration des constituants des matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer au contact avec les denrées alimentaires", *Journal Officiel des Communautés Européennes*, n°L90 du 14/04/1993, 22-25, (http://europa.eu.int:80scadplus/leg/fr).

[29] : CEE, "Directive 93/9/CEE de la Commission, du 15 mars 1993, modifiant la directive 90/128/CEE concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer au contact avec les denrées alimentaires", *Journal Officiel des Communautés Européennes*, n°L090 du 14/04/1993, 26-32, (http://europa.eu.int:80scadplus/leg/fr).

[30] : CEE, "Directive 94/62/CEE du Parlement européen et du Conseil, du 20 décembre 1994, relative aux emballages et aux déchets d'emballages", *Journal Officiel des Communautés Européennes*, n°L365 du 31/12/1994, 10-23, (http://europa.eu.int:80scad plus/leg/fr).

[31] : CEE, "Directive 95/3/CEE de la Commission, du 14 février 1995, portant modification de la directive 90/128/CEE concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer au contact avec les denrées alimentaires", *Journal Officiel des Communautés Européennes*, n°L041 du 23/02/1995, 44-53, (http://europa.eu.int: 80scadplus/leg/fr).

[32] : CEE, "Directive 96/11/CEE de la Commission, du 5 mars 1996, portant modification de la directive 90/128/CEE concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer au contact avec les denrées alimentaires", *Journal Officiel des Communautés Européennes*, n°L061 du 12/03/1996, 26-30, (http://europa.eu.int:80scadplus/leg/fr).

[33] : CEE, "Directive 97/48/CEE de la Commission, du 29 juillet 1997, portant deuxième modification de la directive 82/711/CEE du Conseil établissant les règles de base nécessaires à la vérification de la migration des constituants des matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer au contact avec les denrées alimentaires", *Journal Officiel des Communautés Européennes*, n°L222 du 12/08/1997,10-15, (http://europa.eu.int:80scadplus/leg/fr).

[34] : CEE, "Directive 99/91/CEE de la Commission, du 23 novembre 1999, portant modification de la directive 90/128/CEE concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer au contact avec les denrées alimentaires", *Journal Officiel des Communautés Européennes*, n°L310 du 04/12/1999, 41-55, (http://europa.eu.int: 80scadplus/leg/fr).

[35] : COTTIER S., FEIGENBAUM A., MORTREUIL P., REYNIER A., DOLE P., RIQUET A.M., 1998, « Interaction of a vinylic organosol used as can coating with solvents and food simulants », Journal of Agricultural Food Chemical, Vol. 46, 5254-5261.

[36] : CRANK J., 1975, « The mathematics of diffusion », Clarendon Press, 2nd Edition, Oxford.

[37] : CRANK J., PARK G.S., 1968, « Diffusion in polymers », Academic Press, Londres.

[38] : CROSBY N.T., « Aspects of analysis and migration of contaminants », Applied Science Publishers LTD, LONDON, 108-149.

[39] : DEMAREZ F., ECO-EMBALLAGES, 2 Février 2001, présentation orale, AFSSA, Paris.

[40] : DENIS G., 1996, « Extrusion-soufflage et injection-soufflage avec ou sans bi-étirage », Techniques de l'ingénieur, Vol. A3700, 1-25.

[41] : DEPLEDT F., 1989, « Risques organoleptiques pour l'aliment liés aux migrations », L'emballage des denrées alimentaires de grande consommation, 2eme édition, BUREAU G. et MULTON J.L., Edition Lavoisier Tec et Doc, Paris, 57-63.

[42] : DEVLIEGHERE F., DE MEULENAER B., SEKITOLEKO P., ESTRELLA GARCIA A.A. and HUYGHEBAERT A., 1997, « Evaluation, modelling and optimization of the cleaning process of contaminated plastic food refillables », Food Additives and Contaminants, Vol. 14, 671-683.

[43] : DIBENEDETTO A.T., PAUL D.R., 1964, « An interpretation of gaseous diffusion through polymers using fluctuation theory », Journal of Polymer Science : Part A, Vol. 2, 1001-1015.

[44] : DIETZ W., 1976, « Contribution à l'étude thermodynamique des polymères à l'état fondu sous pression – Détermination de la conductivité thermique », Thèse, Paris VI.

[45] : Documentation OHL, « PET recyclate from flakes for direct contact with foodstuffs », OHL Paul Stehning GmbH, Limburg, Allemagne.

[46] : Documentation SCHMALBACH-LUBECA PET CONTAINERS, La Forêt, 21200 Ste Marie la Blanche, FRANCE, références : SL/SC/F/010/398.

[47] : Documentation SIDEL, « ACTIS, The PET bottle for beer », Le Havre, France.

[48] : DUCRUET V., RASSE A., FEIGENBAUM A., 1996, « Food and packaging interactions : Use of methyl red as probe for PVC swelling by fatty acid esters », Journal of Applied Polymer Science, Vol. 62, 1745-1752.

[49] : DURNING C.J., RUSSEL W.B., 1985, « A mathematical model for diffusion with induced crystallization : 2 », Polymer, Vol. 26, 131-140.

[50]: ECO-EMBALLAGES, site internet « Espace Presse » (http://www.ecoemballages.fr).

[51] : esPRess Kommunikation, Octobre 2000, « Procédures de recyclage avant-gardistes:le procédé URRC », PET FLASH Bulletin d'information de PET-Recycling Schweiz, 23e édition, Zurich, Suisse.

[52] : FEIGENBAUM A., 1998, « Evaluation de la migration des matériaux plastiques au contact des aliments par des méthodes alternatives », L'emballage des denrées alimentaires de grande consommation, 2eme édition, BUREAU G. et MULTON J.L., Edition Lavoisier Tec et Doc, Paris, 71-103.

[53] : FEIGENBAUM A., METOIS P., HAMDANI M., SCHOLLER D., VERGNAUD J.M., COTTIER S., RIQUET A.M., 1997, « Uses of the model of infinite packaging in the area of migration : application to "QM-SLM relationship" and to functional barriers », Packaging Technology and Science.

[54] : FEIGENBAUM, LAOUBI, VERGNAUD, 1997, « Kinetics of diffusion of a pollutant from a recycled polymer through a functionnal barrier: recycling plastics for food packaging », Journal of Applied Polymer Science, Vol. 66, 597-607.

[55] : Fiche technique du BHT. Fournisseur: Raschig AG, Sparte Chemie, Mundenheimer Str. 100, D-67061 Ludwigshafen.

[56] : Food and Drug Administration, mai 1992, « Points to consider for the use of recycled plastics in food packaging: Chemistry considerations », Center for food safety, Washington.

[57] : FRANZ R., HUBER M. and PIRINGER O., 1994, « Testing and evaluation of recycled plastics for food packaging use-possible migration through a functionnal barrier », Food Additives and Contaminants, Vol. 11, 479-496.

[58] : FRANZ R., HUBER M. and PIRINGER O., 1997, « Presentation and experimental verification of a physico-mathematical model describing the migration across functional barrier layers into foodstuffs », Food Additives and Contaminants, Vol. 14, 627-640.

[59] : FRANZ R., HUBER M., PIRINGER O., DAMANT A.P.,JICKELLS S.M., CASTLE L., 1996, « Study of functional barrier properties of multilayer recycled poly(ethylene terephtalate bottles for soft drinks », Journal of Agricultural Food Chemistry, Vol . 44, 892-897.

[60] : FRANZ R., HUBER M., PIRINGER O., DAMANT, JICKELLS R., CASTLE L., 1996, « Study of functional barrier properties of multilayer recycled PET bottles for soft drinks », Journal of Agricutural Food and Chemistry, Vol. 44, 892-897.

[61] : FRISCH H.L., ROGERS C.E., 1966, « Transport in polymers », Journal of Polymer Science: part C, Vol. 12, 297-315.

[62] : FRISCH H.L., WANG T.T., KWEI T.K., 1969, « Diffusion in glassy polymers. II », Journal of Polymer Science : part A2, Vol. 7, 879-887.

[63] : FUJITA H., 1961, Advanced Polymer Science, Vol. 3, 1.

[64] : FUKUDA M. and KAWAI H., 1990, « FTIR study on the nature of water sorbed in PET film », Polymer, Vol. 31, 295-302.

[65] : FUZESSERY S., août,1996, « Poly(éthylène téréphthalate) (PET) pour films et feuilles », Techniques de l'ingénieur, Vol. A3375, 1-6.

[66] : HAMDANI M., FEIGENBAUM A. and VERGNAUD J.M., 1997, « Prediction of worst case migration from packaging to food using mathematical models », Food Additives and Contaminants, Vol. 14, 499-506.

[67] : HAMDANI M., FEIGENBAUM A., 1996, « Migration from plasticized poly(vinyl chloride) into fatty media : importance of simulant selectivity for the choice of volatile fatty simulants », Food Additives and Contaminants, Vol. 13, 717-730.

[68] : HASAN JAMEEL, NOETHER H.D. AND REBENFELD L., 1982, « The effects of orientation and crystallinity on the solvent-Induced crystallization of poly(ethylene terephthalate). II . Physical structure and morphology », Journal of Applied Polymer Science, Vol. 27, 773-793.

[69] : International Life Sciences Institute, may 1998, « Recycling of plastics for food contact use – Guidelines », ILSI Europe Report Series, Belgique.

[70] : JABARIN S.A. and LOFGREN, 1984, « Thermal stability of PET », Polym. Eng. Sci., Vol. 24, N 13, 1056-1063.

[71] : JABARIN S.A., 1987, « Crystallization kinetics of PET, I isothermal crystallization from the melt », Journal of Applied Polymer Science, Vol. 34, 85-96.

[72] : JABARIN S.A., 1987, « Crystallization kinetics of PET, II Dynamic crystallization of PET », Journal of Applied Polymer Science, Vol. 34, 97-102.

[73] : JABARIN S.A., 1989, « Crystallization behavior of PET », Polymer Engineering Science, Vol. 29, 1259-1264.

[74] : JOHNS S.M., GRAMSHAW J.W., CASTLE L. and JICKELLS S.M., 1995, « Studies on functional barriers to migration.1. Transfer of benzophenone from printed paperboard to microwaved food », Deustche Lebensmittel-Rundschau, Vol. 91, 69-73.

[75] : KIM H., GILBERT S.G., 1987, « Determination of potential migrants from commercial PET », Frontiers of flavors, Proceedings of the 5th International Flavor Conference, Porto Karras, Chalkidiki, Greece, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 259.

[76] : KITANO Y., KINOSHITA Y., ASHIDA T., 1995, « Morphology and crystal structure of an A axis oriented, highly crystalline poly(ethylene terephthalate) », Polymer, Vol. 36, 1947-1955.

[77] : KOMOLPRASERT V., LAWSON A. R. and BEGLEY T.H., 1997, « Migration of residual contaminants from secondary recycled poly(ethylene terephthalate) into food-simulating solvents, aqueous ethanol and heptane », Food Additives and Contaminants, Vol. 14, 491-498.

[78] : KOMOLPRASERT, HARGRAVES, ARMSTRONG, 1994, « Determination of benzene residues in recycled PET by dynamic Head-space-gas chromatography », Food Additives and Contaminants, Vol. 11, 605-614.

[79] : KOROS W.J. et PAUL D.R., 1984, figure présentée au « Symposium on Synthetic Membranes », Midland.

[80] : KWEI T.K., ZUPKO H.M., 1969, « Diffusion in glassy polymers. I », Journal of Polymer Science, part A-2, Vol. 7, 867-877.

[81] : LA MANTIA F. P. and VINCI M., 1994, « Recycling poly(ethylene terephthalate) », Polymer Degradation and Stability, Vol. 45, 121-125.

[82] : LAOUBI S. and VERGNAUD J.M., 1995, « Process of contaminant transfer through a food package made of a recycled film and a functional barrier », Packaging Technology and Science, Vol. 8, 97-110.

[83] : LAOUBI S., FEIGENBAUM A. and VERGNAUD J.M., 8, « Effect of functional barrier thickness for a food package with recycled polymer », Packaging Technology and Science, Vol. 8, 249-259.

[84] : LAWTON E.L., CATES D.M., 1969, « Liquid-induced crystallization of PET », Journal of Applied Polymer Science, Vol. 13, 899-909.

[85] : LEBAUDY P., 1989, « Etude et simulation de la répartition des températures dans un cylindre creux de PET soumis à un rayonnement infra-rouge », Thèse, Rouen.

[86] : LEBAUDY P., SAITER J.M., GRENET J. and VAUTIER C., « Temperature distribution in poly(ethylene terephthalate) plate undergoing heat treatment. Diffusion influence and application », Polymer, Vol. 36, 1217-1221.

[87] : LEBOSSE R., DUCRUET V., FEIGENBAUM A., 1997, « Interactions between reactive aroma compounds from model citrus juice with polypropylene packaging film », Journal of Agricultural and Food Chemistry, vol.45, 2836-2842.

[88] : LIMM W., HOLLIFIELD H.C., 1996, « Modelling of additive diffusion in polyolefins », Food Additives and Contaminants, Vol. 13, 949-967.

[89] : MAKAREWICZ P.J., WILKES G.L., 1978, « Small-angle X-ray scattering and crystallization kinetics of poly(ethylene terephtalate) crystallized in a liquid environment », Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition, Vol. 16, 1559-1582.

[90] : MAURITZ K.A., STOREY R.F., GEORGE S.E., 1990, « A general free volume based theory for the diffusion of large molecules in amorphous polymers above Tg. 1. Applications to Di-n-alkyl phthalates in PVC », Macromolecules, Vol. 23, 441-450.

[91] : MESSADI D., VERGNAUD J.M., 1982, « Plasticizer transfer from plasticized PVC into ethanol-water mixtures », Journal of Applied Polymer Science, Vol. 27, 3945-3955.

[92] : METOIS P., SCHOLLER, BOUQUANT J., FEIGENBAUM A., 1998, « Alternative test methods to control the compliance of polyolefin food packaging materials with the European Union regulation : the case of aromatic antioxidants and bis(ethanolamine) antistatics based on ^{1}H-NMR and UV-visible spectrophotometry. », Food Additives and Contaminants, Vol. 15, 100-111.

[93] : MILTZ J., RAM A., NIR M., 1997, « Prospects for application of post-consumer used plastics in food packaging », Food Additives and Contaminants, Vol. 14, 649-659.

[94] : MIZOGUCHI, TERADA, HIROSE, KAMIYA, 1990, « Crystallization of PET under high-pressure gases », Polymer Communications, Vol. 31, 146-148.

[95] : MOISAN J.Y., 1980, « Diffusion des additifs du polyethylene-I, Influence de la nature du diffusant », European Polymer Journal, Vol. 16, 979-987.

[96] : MOLYNEUX P., 2001, « 'Transition-site' model for the permeation of gases and vapors through compact films of polymers », Journal of Applied Polymer Science, Vol. 79, 981-1024.

[97] : MONASSE B., 1990, « Les theories de la cristallisation des polymeres », Annales de la Chimie Française, Vol. 15, 173-220.

[98] : MONTGOMERY J.H., WELKOM L.M., 1991, « Groundwater Chemicals Desk Référence », Lewis Publishers Inc.

[99] : MORIKAWA J. and HASHIMOTO T., 1997, « Study on thermal diffusivity of Poly(ethylene terephthalate) and Poly(ethylene naphthalate) », Polymer, Vol. 38, 5397-5400.

[100] : MURASE A., SUGIURA M., ARAGA T., 1994, « An infrared spectroscopic study of the migration of a plasticiser in poly(vinyl chloride) resins », Polymer Degradation and Stability , Vol. 43, 415-422.

[101] : NAYLOR T. deV., 1989, « Polymer properties: Permeation properties », Comprehensive Polymer Science, Eds Pergamon, Vol. 2, 643-667, Wheaton & Co Ltd, Exeter.

[102] : NICHOLAS P., LANE A.R., CARTER T.J., HAY J.N., 1988, « Orientation effects on the melting of poly(ethylene terephthalate) », Polymer, Vol 9, 894-897.

[103] : NIELSEN T., DAMANT A.P. and CASTLE L., 1997, « Validation studies of a quick test for predicting the sorption and washing properties of refillable plastic bottles », Food Additives and Contaminants, Vol. 14, 685-693.

[104] : OKAZAKI I. and WUNDERLICH B., 1997, « Reversible melting in polymer crystals detected by Temperature-Modulated Differential Scanning Calorimetry », Macromolecules, Vol. 30, 1758-1764.

[105] : OUYANG H., CHEN C.C., LEE S., YANG H., 1998, « Acetone transport in Poly(ethylen Terephthalate) and related phenomena », Journal of Polymer Science: part B, Vol. 36, 163-169.

[106] : PACE R.J., DATYNER A., 1979, « Statistical mechanical model of diffusion of simple penetrants in polymers. I. Theory », Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition, Vol. 17, 437-451, 451-464, 465-, 1675-1692, 1693-.

[107] : PEROU A.L., 1997, « Etude des transferts de matière et de chaleur dans des matériaux polymèriques », Thèse, Saint-Etienne.

[108] : PILATI F., 1989, « Comprehensive polymer science: Step polymerisation », Pergamon Press, Vol. 5, 305-307, Wheaton & Co Ltd, Exeter.

[109] : PIRINGER O., 1994, « Evaluation of plastics for food packaging », Food Additives and Contaminants, Vol. 11, 221-230.

[110] : PIRINGER O., 1997, « Synoptic of migration models », Plastics for Packaging Food Conference, Prague 17-18 Juin.

[111] : PIRINGER O., 1998, « Evaluation of migration models to be used under directive 90/128/EEC », Proposal for a thematic network, DG XII, Communauté Européenne.

[112] : PIRINGER O., 26/27 Mars 2001, « How to use migration models , Guidance document for enforcement laboratories », Thematic network, 6th Meeting, contract N° SMT4-CT98-7513, Commission européenne, Bruxelles, Belgique.

[113] : PIRINGER O., FRANZ R., HUBER M., BEGLEY T.H. and McNEAL T.P., 1998, « Migration from food packaging containing a functionnal barrier: Mathematical and experimental evaluation », Journal of Agricultural Food and Chemistry, Vol. 46, 1532-1538.

[114] : RAVEH A., MARTINU L., GUJRATHI S.C., KLEMBERG-SAPIEHA J.E. and WERTHEIMER M.R., 1992, « Structure-property relationships in dual-frequency plasma deposited hard a-C:H films », Vol. 53, 275-282.

[115] : REYNIER A., 2000, « Modélisation et prédiction de la migration des additifs des emballages alimentaires », Thèse, Reims.

[116] : RIQUET A.M., WOLFF N., LAOUBI S., VERGNAUD J.M. and FEIGENBAUM A., 1998, « Food packaging interactions : determination of the kinetic parameters of olive oil diffusion in polypropylene using concentrations profiles », Food Additives and Contaminants, Vol. 15, 690-700.

[117] : ROGERS C.E., 1965, « Solubility and diffusivity », Physics and chemistry of the organic solid state, Vol. 2, Interscience Publishers, New York, 509-635.

[118] : ROSCA I.D., VERGNAUD J.M., 1997, « Transfer of contaminant into solid from a bottle made of bilayer polymers with a recycled and a virgin layer - effect of the thicknesses of these polymer layers », Journal of Applied Polymer Science, Vol. 66, 1291-1301.

[119] : RUVOLO-FILHO A. and DE CARVALHO G.M., 1996, « Correlation between crystallinity, sorption properties, and some Infrared bands in the spectra of poly(ethylene terephthalate) films. », Journal of Macromolecular Science: part Physics, Vol. B35, 255-264.

[120] : SADLER G., PIERCE D., LAWSON A., SUVANNUNT D. and SENTHIL V., 1996, « Evaluating organic compounds migration in poly(ethylene terephthalate): a simple test with implications for polymer recycling », Food Additives and Contaminants, Vol. 13, 979-989.

[121]: SAMMON C., EVERALL N., YARWOOD J., 1997, « The diffusion of water into PET followed in-situ using FT-IR ATR », Macromolecular Symposia, Vol. 119, 189-196.

[122] : SAMMON C., YARWOOD J. and EVERALL N., 2000, « A FTIR-ATR study of liquid diffusion processes in PET films: comparison of water with simple alcohols », Polymer, Vol. 41, 2521-2534.

[123] : SHIBUSAWA T., ENDO T., 1989, « Estimation of the thickness of diffusional boundary layer from kinetic data of film dyeing », Sen'i Gakkaishi, Vol. 45, 324-331.

[124] : SILVA SPINACE M.A., DE PAOLI M.A., 2001, « Characterisation of poly(ethylene terephtalate) after multiple processing cycles », Journal of Applied Polymer Science,Vol. 80, 20-25.

[125] : SLEE J.A., ORCHARD G.A.J., BOWER D.I., WARD I.M., 1989, « The transport of oxygen through oriented poly(ethylene terephthalate) », Journal of Polymer science. Part B, Vol. 27, 71-83.

[126] : SUN D.C., MAGILL J.H., 1989, « Thermal interactions in oriented polymeric materials: shrinkage, crystallization and melting », Polymer Engineering Science, Vol.29, 1503-1510.

[127] : Van AMERONGEN G.J., 1964, Rubber Chemistry and Technology, vol. 37, 1065.

[128] : Van Den BOS V., mai 2000, « La bière sous la pression du plastique », Emballages Magazine, N°573, 52-54.

[129] : VASQUEZ S., ACHETE C.A., BORGES C.P., FRANCESCHINI D.F., FREIRE F.L., ZANGHELLINI E., 1997, « Structure and properties of a-C:H films deposited onto polymeric substrates. », Diamond and Related Materials, Vol. 6, 551-554.

[130] : VASQUEZ-BORUCKI S., JACOB W. and ACHETE C.A., 2000, « Amorphous hydrogenated carbon films as barrier for gas permeation through polymer films », Vol. 9, 1971-1978.

[131] : VERGNAUD J.M., 1991, « Liquid transport processes in polymeric materials. Modeling and industrial applications », Prentice Hall, Englewood cliffs, New Jersey, USA.

[132] : VINCENT B., SCHMALBACH-LUBECA PET CONTAINERS, 11 Juin 1999, présentation orale, SICC, INRA, Paris.

[133] : VINCENT B., SCHMALBACH-LUBECA PET CONTAINERS, Conversation personnelle.

[134] : VRENTAS J.S, DUDA J.L., 1977, « Diffusion in polymer-solvent systems. I. Reexamination of the free-volume theory », Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition, Vol. 15, 403-416.

[135] : VRENTAS J.S, DUDA J.L., 1977, « Diffusion in polymer-solvent systems. I. Reexamination of the free-volume theory », Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition, Vol. 15, 417-439.

[136] : WANG T.T., KWEI T.K., FRISCH H.L., 1969, « Diffusion in glassy polymers. III », Journal of Polymer Science : part A2, Vol. 7, 2019-2028.

[137] : WEAST R.C., ASTLE M.J. and BEYER W.H., 1986-1987, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Raton, USA.

[138] : YI-YAN N., FELDER R.M., KOROS W.J., 1980, titre, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 25, 1755.

[139] : ZIMMERMAN H. and KIM N.T., 1980, « Investigation on thermal and hydrolytic degredation of poly(ethylene terephthalate) », Polymer Engineering Science, Vol. 20, 680-683.

[140] : ZIMMERMAN J., « Polymers for fibers », Comprehensive Polymer Science, Pergamon Press, Vol. 7, 253-256, Wheaton & Co Ltd, Exeter.

[141] : ZIMMERMANN H., 1984, « Degradation and stabilisation of polyesters », Polymer stabilisation and degradation, Vol. , 79-119.

Annexes.

Annexe I : Principe de la DSC modulée.

La technique de la DSC modulée permet de mesurer les variations de flux de chaleur d'un échantillon au cours du temps ou en fonction de la température. Son appareillage est constitué de deux supports munis de microfilaments, mesurant les variations de flux entre un système échantillon-capsule (S) et une capsule de référence (R) (cf. figure suivante).

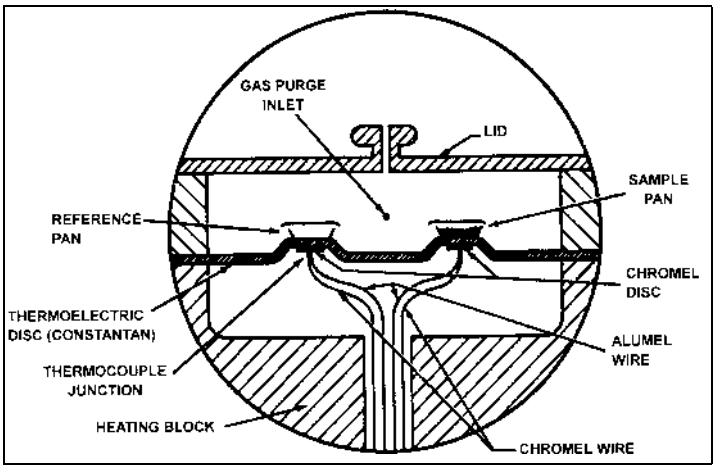


Figure 98 : Montage de base d'une DSC.

Les flux de chaleur apparaissant au sein des deux systèmes suivent la loi de Newton :

$$\frac{dQ_i}{dt} = K \cdot (T_b - T_i)$$

où K est la constante de la loi de Newton, i=s pour le système S et r pour le système R, T_b est la température du bloc de chauffage.

La chaleur du système i, est par définition : $Q_i=C_p\ (T_i-T_0)$ et la température du bloc de chauffage est, à vitesse de chauffage q constante : $T_b(t)=T_0+q.t=T_0+\frac{dT_b}{dt}\cdot t$ où T_0 est la température initiale du bloc de chauffage. La température du système i est alors, en considérant sa capacité calorifique C_i:

$$T_i(t) = T_0 + q \cdot t - q\frac{C_i}{K}$$

où le paramètre $-q.(C_i/K)$ représente le décalage en température du système i avec le bloc de chauffage.

En DSC modulée en température, la vitesse de chauffage varie de façon cyclique (cf. Figure 99) selon une fonction sinusoïdale suivant l'équation :

$$T_i(t) = T_0 + \langle q \rangle t - \langle q \rangle \frac{C_i}{K} + A_i \sin(\omega t - \phi_i)$$

où Ai est l'amplitude maximale de la température modulée du système i, ω la fréquence angulaire de la modulation $2\pi/p$, p la période de la modulation en seconde, et ϕ_i le déphasage par rapport aux oscillations de température du bloc de chauffage.

Le flux de chaleur total est par définition égal à la somme des flux de chaleur des transitions réversibles et irréversibles. Or le flux de chaleur des transitions réversibles est directement lié à la capacité calorifique de l'échantillon et à la vitesse de chauffe. Le flux de chaleur irréversible est lié aux transitions irréversibles et dépend de facteurs cinétiques (f(T,t)). On a donc:

Flux de chaleur total = Flux réversible + Flux irréversible

$$\frac{dQ}{dT} = C_p < q > + f(T, t)$$

On pose que le Flux de chaleur réversible = - C_p <q>, afin que les phénomènes endothermiques apparaissent vers les valeurs négatives du flux. Le phénomène de fusion étant suffisamment rapide, le pic de fusion du PET apparaît sur la courbe du flux réversible bien que ce ne soit pas un phénomène réversible. Ceci permet de séparer la fusion du réarrangement des cristallites pendant la fusion.

La différence de température ΔT entre les deux systèmes R et S, conduit à une expression mathématique du même type que l'équation 3 avec une amplitude maximale A_Δ et un déphasage δ.

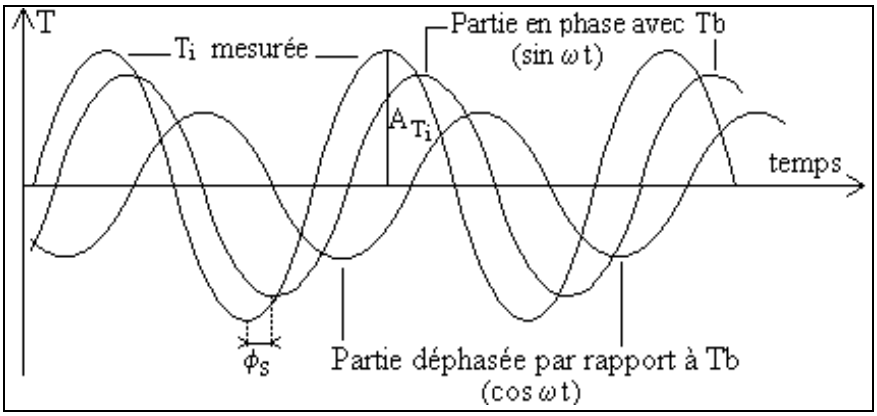


Figure 99 : Séparation des températures mesurées en deux signaux.

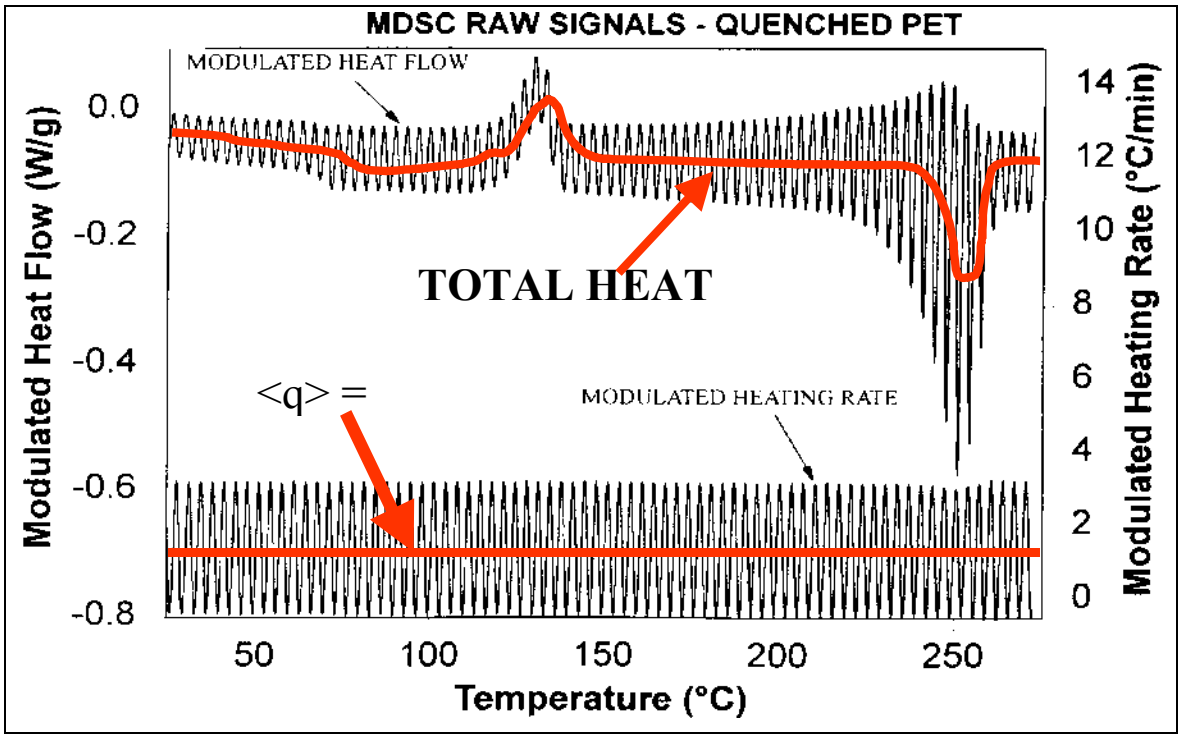


Figure 100 : Exemple de thermogramme obtenu en MDSC sur un PET amorphe.

Le flux de chaleur en phase avec la modulation de température permet de déterminer la capacité calorifique liée aux phénomènes réversibles Alors, par un traitement mathématique

faisant appel à la méthode des complexes, on en déduit la capacité calorifique de l'échantillon puis le flux réversible:

$$mC_p = \frac{A_\Delta}{A_s}\sqrt{\left(\frac{K}{\omega}\right)^2 + C_c^2}$$

Le flux de chaleur des phénomènes irréversibles est alors déduit par soustraction du flux de chaleur total (identique à celui obtenu en DSC classique) et du flux de chaleur lié aux phénomènes réversibles.

L'exemple de la Figure 101 obtenu par MDSC pour un PET amorphe montre bien que la différence des enthalpies de cristallisation (32,54 J/g) et de fusion (47,08 J/g) sur un thermogramme classique est supérieure à 0. Ce PET devrait donc être considéré comme cristallin. La séparation des thermogrammes montre quant à elle, des enthalpies de fusion (105,5 J/g) et de cristallisation (105,9 J/g) identiques décrivant bien un matériau amorphe.

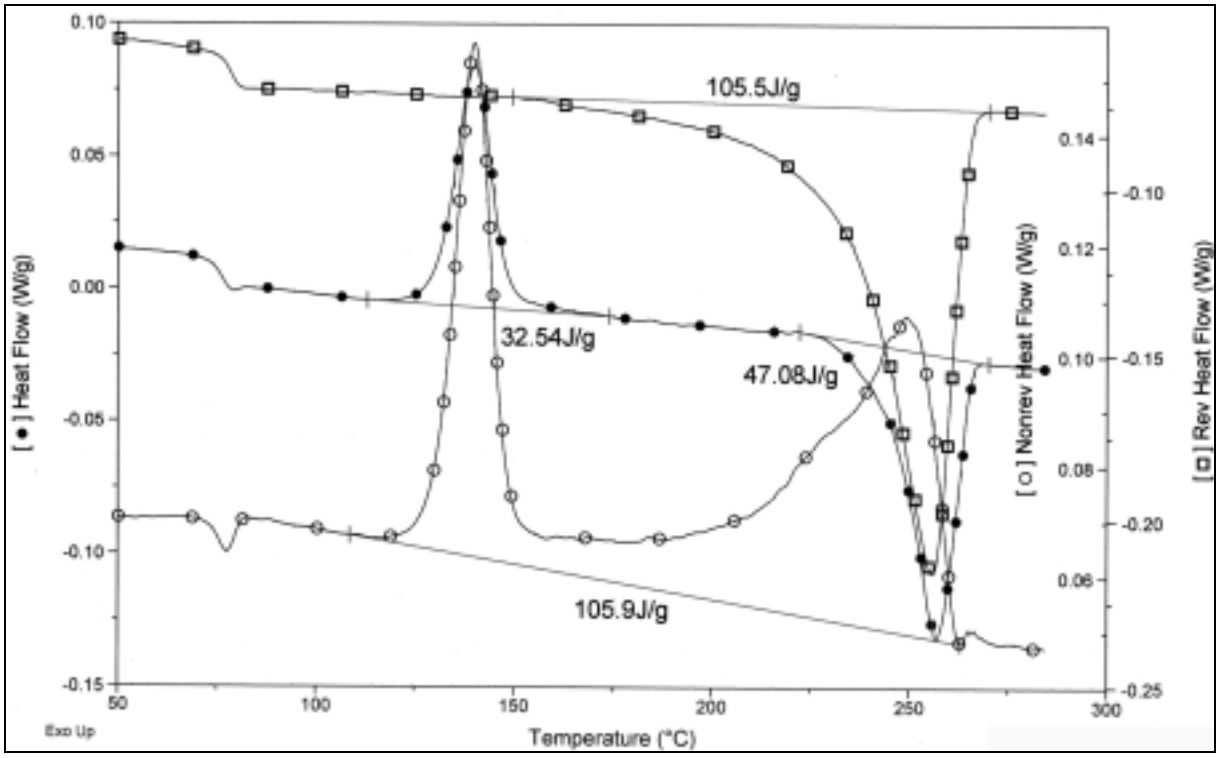


Figure 101 : Exemple de thermogramme obtenu en MDSC sur un PET amorphe après séparation des signaux en flux réversibles et non-réversibles.

Annexe II : Exemple du traitement mathématique pour obtenir les profils de diffusion dans un matériau cylindrique.

Les surfaces des différentes zones sont calculées à partir des dimensions de la préforme (rayons interne et externe). Pour cela la relation mathématique suivante est utilisée pour calculer les aires des segments d'arc (cf. Figure 50), soit par exemple pour l'aire du segment (AQG) :

$$A_{(AQG)} = \frac{1}{2}(OQ)^2(\alpha_{AOG} - \sin\alpha_{AOG})$$

avec (OQ) le rayon et α l'angle en radians

A partir des relations de trigonométrie et de celles des triangles rectangles (théorème de Pythagore), l'angle α peut-être déterminé pour chaque zone. Ainsi, par exemple, les aires de la 3ième tranche linéaire sont calculées de la façon suivante:

- **Aire $A_{(AGLH)}$:**

$$A_{(AGLH)} = A_{(AQG)} - A_{(HQL)} = \frac{1}{2}(OQ)^2(\alpha_{AOG} - \sin\alpha_{AOG}) - \frac{1}{2}(OQ)^2(\alpha_{HOL} - \sin\alpha_{HOL})$$

avec OQ = R_{ext} où R_{ext} est le rayon extérieur de la préforme.

Or dans le triangle rectangle AOD, on a:

$$\sin\alpha_{AOG} = 2\cos\frac{\alpha_{AOG}}{2}\sin\frac{\alpha_{AOG}}{2} \quad \text{or} \quad \sin\frac{\alpha_{AOG}}{2} = \frac{AD}{OA} \quad \text{et} \quad \cos\frac{\alpha_{AOG}}{2} = \frac{OD}{OA}$$

$$OD^2 + DA^2 = OA^2 \text{ soit } AD = \sqrt{OA^2 - OD^2}$$

$$\text{soit } \sin\alpha_{AOG} = 2\cdot\frac{AD\cdot OD}{OA^2} = 2\cdot\frac{\sqrt{OA^2 - OD^2}\cdot OD}{OA^2}$$

$$\text{et } \sin\alpha_{AOG} = 2\frac{\sqrt{R_{ext}^2 - (R_{ext} - 3\cdot\Delta r)^2}\cdot(R_{ext} - 3\cdot\Delta r)}{R_{ext}^2}$$

$$\text{si } \sin\alpha_{AOG} > 0\text{, alors } \alpha_{AOG} = \pi - \arcsin(\sin\alpha_{AOG}) = \pi - Arc\tan\left(\frac{\sin\alpha_{AOG}}{\sqrt{1-\sin^2\alpha_{AOG}}}\right)$$

$$\text{sinon, } \alpha_{AOG} = \arcsin(\sin\alpha_{AOG}) = \pi - Arc\tan\left(\frac{\sin\alpha_{AOG}}{\sqrt{1-\sin^2\alpha_{AOG}}}\right)$$

De même, dans le triangle HOJ, on obtient :

$$\sin\alpha_{HOL} = 2\cdot\frac{\sqrt{R_{ext}^2 - (R_{ext} - 2\cdot\Delta r)^2}\cdot(R_{ext} - 2\cdot\Delta r)}{R_{ext}^2}$$

- **<u>Aire $A_{(BCJI)}+A_{(JEFK)}$:</u>**

$$A_{(BCJI)} + A_{(JEFK)} = A_{(BNF)} - A_{(INK)} - A_{(CJE)}$$

$$= \frac{1}{2}(ON)^2(\alpha_{BOF} - \sin\alpha_{BOF}) - \frac{1}{2}(ON)^2(\alpha_{IOK} - \sin\alpha_{IOK}) - \frac{1}{2}(OJ)^2(\alpha_{COE} - \sin\alpha_{COE})$$

$$\text{avec } \sin\alpha_{BOF} = 2\cdot\frac{\sqrt{(R_{ext} - \Delta r)^2 - (R_{ext} - 3\cdot\Delta r)^2}\cdot(R_{ext} - 3\cdot\Delta r)}{(R_{ext} - \Delta r)^2}$$

$$\text{et avec } \sin\alpha_{IOK} = 2\cdot\frac{\sqrt{(R_{ext} - \Delta r)^2 - (R_{ext} - 2\cdot\Delta r)^2}\cdot(R_{ext} - 2\cdot\Delta r)}{(R_{ext} - \Delta r)^2}$$

$$\text{et avec } \sin\alpha_{COE} = 2\cdot\frac{\sqrt{(R_{ext} - 2\cdot\Delta r)^2 - (R_{ext} - 3\cdot\Delta r)^2}\cdot(R_{ext} - 3\cdot\Delta r)}{(R_{ext} - 2\cdot\Delta r)^2}$$

- **Aire $A_{(ABIH)}+A_{(KFGL)}$:**

$$A_{(ABIH)} + A_{(KFGL)} = A_{(AQG)} - A_{(HQL)} - A_{(BNF)}$$

$$= \frac{1}{2}(OQ)^2(\alpha_{AOG} - \sin\alpha_{AOG}) - \frac{1}{2}(OQ)^2(\alpha_{HOL} - \sin\alpha_{HOL}) - \frac{1}{2}(ON)^2(\alpha_{BOF} - \sin\alpha_{BOF})$$

$$\text{avec } \sin\alpha_{AOG} = 2 \cdot \frac{\sqrt{R_{ext}^2 - (R_{ext} - 3 \cdot \Delta r)^2} \cdot (R_{ext} - 3 \cdot \Delta r)}{R_{ext}^2}$$

$$\text{avec } \sin\alpha_{HOL} = 2 \cdot \frac{\sqrt{R_{ext}^2 - (R_{ext} - 2 \cdot \Delta r)^2} \cdot (R_{ext} - 2 \cdot \Delta r)}{R_{ext}^2}$$

$$\text{avec } \sin\alpha_{BOF} = 2 \cdot \frac{\sqrt{(R_{ext} - \Delta r)^2 - (R_{ext} - 3 \cdot \Delta r)^2} \cdot (R_{ext} - 3 \cdot \Delta r)}{(R_{ext} - \Delta r)^2}$$

Par récurrence, un programme informatique a été mis au point pour calculer ces différentes surfaces afin de déterminer les concentrations dans les différents anneaux d'épaisseur Δr de la préforme.

Annexe III : Photos d'échantillons.

Figure 102 : Coupe d'une préforme de la série de substances modèles C. Visualisation de la partie recyclée contenant de l'azobenzène (couleur orangée). Le goulot (à gauche) et le fond (à droite) de la préforme ne contiennent pas de matière recyclée.

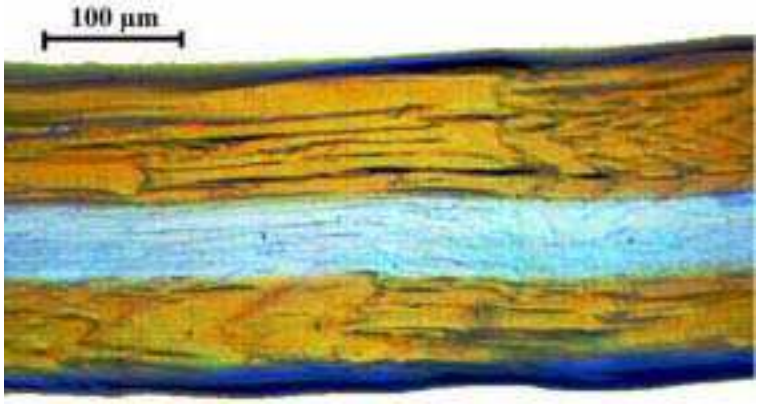


Figure 103 : Coupe d'une paroi de bouteille de la série de substances modèles B. La partie recyclée (partie bleue clair) est visible par fluorescence de l'uvitex OB.

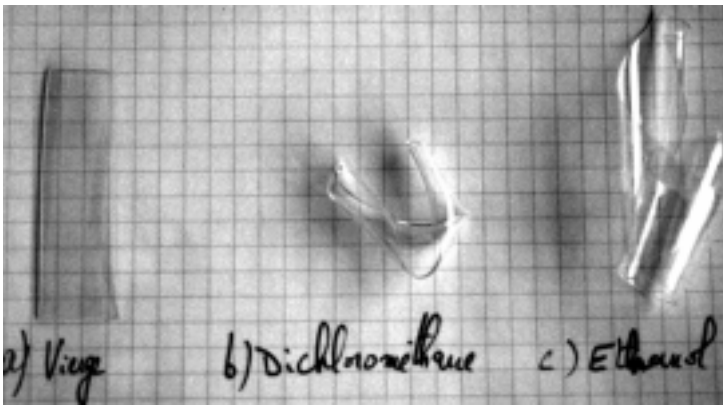


Figure 104 : Echantillons de parois de bouteille après contact avec un solvant : a) PET vierge, b) PET trempé 24 heures dans le dichlorométhane et c) PET trempé dans l'éthanol 9 mois.

Résumé

Les polymères (emballages alimentaires) sont susceptibles de sorber des substances toxiques (polluants pesticides, huile, etc ...) avant et pendant leur collecte pour recyclage. La réutilisation et le recyclage de ces plastiques, en nouveaux emballages pour contact alimentaire, sont proposés pour réduire ces déchets, mais peuvent, après migration des polluants dans l'aliment, porter atteinte à la santé du consommateur. Le concept de barrière fonctionnelle a été proposé pour protéger l'aliment de la migration de polluants potentiels. Ce procédé consiste à insérer, dans un nouvel emballage, du polymère recyclé entre deux couches de matière vierge, qui décale dans le temps la migration (temps de latence).

La modélisation de la diffusion et de la migration ont permis de prédire ce temps de latence et donc, la période pendant laquelle l'emballage sera sûr. L'analyse numérique autorise une modélisation complète de tous les phénomènes de transports dans les polymères :

- diffusion au travers de la barrière fonctionnelle pendant la mise en œuvre des préformes en PET : le coefficient de diffusion est fonction de la température locale qui dépend du temps et de sa position dans l'épaisseur de la préforme (la diffusion de la température et de la matière sont calculées à partir des lois de Fourier et de Fick). Des paramètres cinétiques aux interfaces sont pris en compte dans les calculs.

- diffusion / migration des substances modèles au cours du contact avec l'aliment : le coefficient de diffusion des substances modèles est fonction de la concentration locale de l'aliment dans le polymère.

Les simulations sont comparées à des cas expérimentaux, incluant tous les types de contact possibles avec l'aliment, pour déterminer des diffusivités modèles. Pour cela, une liste de substances modèles couvrant la plupart des propriétés des substances chimiques (volatilité, polarité, solubilité dans l'eau, ...) a été établie. Les diffusivités obtenues nous ont permis d'extrapoler et de surestimer les cinétiques de migration, quelle que soit la masse moléculaire des polluants potentiels, pour un contact direct avec l'aliment (bouteille monocouches et pour une migration au travers d'une barrière fonctionnelle (en PET ou dépôt plasma). Ces résultats participeront à l'élaboration de la législation européenne pour l'utilisation de PET recyclé en contact alimentaire.

Mots clés :

PET, Poly(éthylène téréphtalate), diffusion de la chaleur, diffusion de la matière, migration, modélisation, analyse numérique, recyclage, barrière fonctionnelle, sécurité alimentaire, emballage.

Summary

Polymers (food packaging) could sorb dangerous substances (pollutants : pesticides, oil, etc ...) before and during collecting for recycling. Reuse and recycling of these plastics in food packaging is proposed to reduce their amounts but could affect food safety and consumers health by migration of these pollutants in the food. Functional barrier concept has been proposed as a way to protect food from migration of potential pollutants. It consists of inserting, in new packaging, recycled polymer between two layers of virgin material which will delay migration into food.

Modelling such diffusion and migration allowed to predict time-lag and then, safety period of such material. Numerical analysis is necessary to make a complete modelling of all mass transfer phenomenon involved :

- diffusion in functional barrier during the process of PET preform : the diffusion coefficient is a function of local temperature which depends on time and localisation in the thickness (the temperature diffusion follows Fourier's laws and mater diffusion Fick's laws). Surface kinetic factors are taken into account.

- diffusion / migration of pollutants during food contact : the diffusion coefficient of pollutants is function of the local concentration of liquid simulant in the polymer.

Model and practical experiments including all possible contacts with food are compared for model substances diffusivities determination. For this purpose, a list of model substances, which cover all properties of chemicals encountered in real pollution solution (volatility, polarity, solubility in water,...), has been established. The diffusivities of these model substances give us extrapolation and overestimation of migration kinetics for all potential pollutant molecular weight for direct contact with food (monolayer bottles) and for functional barrier use (PET and plasma deposit barrier). These results will participate to elaboration of EEC regulations for the use of PET for food contact after recycling.