

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**



Ecole Nationale Polytechnique

Département du génie de l'environnement

## **Mémoire de master en génie de l'environnement**

Présenté par : **Mr. ABED Khaled**

**Thème :**

Etude de l'effet du traitement par une source Plasma Inductif  
sur les interactions contenu/contenant, cas des emballages  
destinés aux corps gras

**Soutenu le 16/06/2015 devant le jury suivant :**

Président de jury : Mr R.KERBACHI, Pr, ENP

Examineurs : Mr A.CHERGUI, MCA, ENP

Melle D.IKERMOUD, Doctorante, ENP

Promoteurs : Mr M.ALIM, Attaché de recherches, CDTA

Mr H.BALOUL, MAA, Université Boumerdes

Mme N.BELHANECHÉ, Pr, ENP

Invités : Mr B.TIDJET, Ingénieur CEVITAL BEJAIA

**Promotion juin 2015**

Ecole Nationale Polytechnique (ENP)  
10, Avenue des Frères Oudek, Hassen Badi, BP. 182, 16200 El Harrach, Alger, Algérie

## ملخص

يهدف هذا العمل إلى دراسة إمكانية الحد من ظاهرة الهجرة بين القناني المصنوعة من البولي إيثيلين تيريفثالات (PET) و العبوات من البولي بروبيلين (PP) مع زيت الزيتون, بإستعمال تقنية معالجة السطوح بالبلازما .

أجريت تجارب النزوح مع التحريك في درجة حرارة 20 و 40 درجة مئوية , في وسط مغذي (زيت الزيتون).

تم تحليل ظاهرة النزوح على أساس دراسة أولية, معتمدة على تغير كتلة عينات PET و PP . هذا بالإضافة إلى الأساليب التحليلية بإستعمال: تحويل فورييه الطيفي بالأشعة تحت الحمراء و المجهر الإلكتروني الماسح .

كلمات مفتاحية: PET, PP , بلازما , الهجرة , الإمتصاص , زيت الزيتون .

## Résumé

Ce travail à pour objectif d'étudier la possibilité de réduire le phénomène de migration entre des emballages plastiques à base de polyéthylène téréphtalate (PET) et de polypropylène (PP) avec l'huile d'olive, par l'application d'un procédé de traitement de surface au plasma.

Des essais de migration sont effectués à 20 et 40 °C avec agitation dans un milieu simulateur (huile d'olive) .

Le phénomène de migration est étudié en se basant sur une analyse préliminaire basée sur la variation de masse des éprouvettes de PET et de PP. Cela, en plus des méthodes analytiques à savoir : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la microscopie électronique a balayage (MEB).

Mots clés : PET, PP, plasma, migration, absorption, huile d'olive.

## Abstract

This work aims to study the possibility of reducing the phenomenon of migration between the bottles made out of polyethylene terephthalate (PET) and containers in polypropylene (PP) with olive oil, by applying a method of surface treatment with plasma.

Migration tests are performed at 20 and 40 ° C with agitation in a simulator environment (olive oil).

The migration phenomenon is studied based on a preliminary analysis based on the change in mass of the test pieces of PET and PP. This, in addition to analytical methods namely: infrared Fourier transform spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM).

Keywords: PET, PP, plasma, migration, absorption, olive oil.



DÉDICACES

Je dédie ce travail avec ma grande gratitude et ma profonde affection

A mes très chers parents, à qui je ne pourrais jamais assez exprimer mon éternel amour, mon respect et ma gratitude.

Pour votre amour, vos sacrifices, votre patience et votre tendresse, pour votre aide précieuse, vos conseils et vos encouragements,

Que dieu le tout puissant vous garde pour nous.

A ma petite sœur ;

A mes amis;

A toutes les personnes ayant contribué de près ou de loin à ce travail



Khaled



# REMERCIEMENTS

Le présent travail a été réalisé au sein du laboratoire des sciences et techniques de l'environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique.

Je remercie en premier lieu mes parents pour leur soutien et encouragement durant mon parcours éducatif.

Je remercie Mme BELHANECHÉ et Mr BALOUL pour leurs aides et leurs précieux conseils au cours de la réalisation de ce mémoire et l'intérêt qu'ils ont toujours témoigné à l'égard de mon travail, qu'ils trouvent ici l'expression de ma gratitude.

A Mr KERBACHI qui en présidant le jury me fait un très grand honneur étant donné l'estime que je lui porte.

Je remercie les membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'examiner ce modeste travail : Mr CHERGUI, Maître de conférences à l'ENP et Melle IKERMOUD, doctorante à l'ENP.

Je remercie aussi Mr. M. ALIM, Attaché de Recherches au CDTA qui m'a autorisé à accéder au laboratoire où j'ai effectué l'analyse par le MEB.

Je remercie Madame S. BELHOUSSE attaché de recherche au CRNA de m'avoir donné l'occasion de faire des analyses par spectroscopie IRTF, ainsi que Madame L.GUERFI laborantine à l'ONEDD pour m'avoir effectué des analyses par la SAA au sien de leur centre. Je remercie Mr TIDJET de CEVITAL BEJAIA d'avoir accepté notre invitation.

Je remercie tous ceux et celles qui ont de près ou de loin participé à la réalisation de ce travail, Trouvez ici ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements.

Et enfin j'adresse mes remerciements les plus sincères à ma famille et tous mes amis qui m'ont été d'une grande d'aide durant les années passées à l'école.

Table des matières	
Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale.....	1

### **Chapitre I : Interaction contenant / contenu**

I.1.Introduction.....	3
I.2.Migration.....	3
I.3.Sorption.....	4
I.4.Perméation.....	4
I.5.Les facteurs d’influences sur la migration.....	4
I.5.1. La nature du matériau d’emballage.....	4
I.5.2. La nature de l’aliment emballé.....	5
I.5.3. Influence de l’agitation .....	5
I.5.4.Les conditions de contact et de conservation.....	5
I.6. Sources de contamination des produits alimentaires.....	5
I.7.Conséquences des transferts de masse.....	6
I.7.1.Conséquences sur les produits alimentaires.....	6
I.7.2.Conséquences sur les matériaux polymères.....	6

### **Chapitre II : Approches pour diminuer la migration des additifs**

I.1. Approches pour diminuer la migration des additifs .....	7
I.1.1. Modification de surface .....	7
I.1.2. Utilisation de plastifiants permanents .....	8
I.1.3. Utilisation d’un mélange de deux plastifiants .....	9
I.1.4. Utilisation d’autres plastifiants et d’autres polymères .....	9

### **Chapitre III : Aperçu sur le traitement des polymères par plasma**

III.1.Définition .....	10
III.2.Plasma froid basse pression.....	10
III.2. Interactions des plasmas avec les surfaces.....	12
III.3.Effets du traitement plasma .....	13
III.4.Méthodes de production .....	13
III.5.Applications des plasmas.....	15

### **Chapitre IV: Méthodologie expérimentale**

IV.1. Produits utilisés.....	17
IV.1.1. Eprouvettes de PP.....	17
IV.1.2. Eprouvettes de PET.....	18
IV.1.3. L'huile d'olive.....	18
IV. 2. Traitement par le plasma argon.....	19
IV. 2. 1. Dispositif expérimental.....	19
IV. 2. 2. Mode opératoire du traitement au plasma argon.....	21
IV.3. Mode opératoire des essais de migration.....	22
IV.4. Mesures et méthodes d'analyse de la migration.....	23
IV.4.1. Mesure de la variation de masse.....	23
IV.5. Spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier IFTR.....	24
IV. 6. Microscopie Electronique à Balayage.....	25

### **Chapitre IV: Résultats et discussions**

IV.1.Etude préliminaire des interactions emballages/milieu simulateur basée sur la variation de masse. ....	27
IV.1.1.Evolution du taux de variation de masse.....	27
IV.1.2. Effet du traitement par plasma argon.....	27
IV.1.3.Conclusion.....	30
IV.2. Etude d'interactions basée sur les résultats d'analyse physico-chimiques.....	31
VII.2.1.Introduction .....	31
IV.2.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier.....	31

IV.2.2.1. Analyse des spectres des films du PP avant et après traitement plasma.....	32
III.2.2.2. Analyse des spectres des films du PET traités avec plasma après contact avec l'huile d'olive.....	35
IV.2.3. Analyse par microscopie électronique à balayage.....	40
VI.2.4.Conclusion.....	42
Conclusion générale.....	43
Références Bibliographiques	

# Liste des figures

Figure I.1 : Schéma des différentes interactions possibles entre l'emballage, son contenu et le milieu extérieur.....	3
Figure III.1: Classification des plasmas en fonction de leur densité et température .....	10
Figure III.2 : Représentation schématique de l'interaction plasma-polymère.....	11
Figure III.3: Interactions des plasmas avec les surfaces.....	12
Figure III.4: Représentation de réacteurs plasma pour le traitement de surface et selon divers types de décharges.....	15
Figure IV.1 : Barquette de margarine (MATINA).....	17
Figure IV.2: Bouteille d'huile de tournesol (Elio).....	18
Figure IV.3 : Schéma représentatif du dispositif plasma inductif.....	20
Figure IV.4: Schéma représentatif de la source inductive.....	21
Figure IV.5: Emplacement des échantillons dans la chambre à vide avant d'être traités.....	22
Figure IV.6: Des échantillons au cours de traitement plasma .....	22
Figure IV.7: Dispositif expérimental utilisé pour les essais de migration.....	23
Figure IV.8: Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier.....	24
Figure IV.9: microscope électronique à balayage.....	25
Figure IV.10: Les échantillons de PP et PET placés sur le porte d'échantillon après métallisation.....	26
Figure IV.1: Evolution du taux de variation de masse des éprouvettes de PET traitées et non traitées avec plasma en fonction du temps à 20°C.....	28
Figure IV.2: Evolution du taux de variation de masse des éprouvettes de PET traitées et non traitées avec plasma en fonction du temps à 40°C.....	29
Figure IV.3: Evolution du taux de variation de masse des éprouvettes du PP traitées et non traitées avec plasma en fonction du temps à 20°C.....	29
Figure IV.4: Evolution du taux de variation de masse des éprouvettes du PP traitées et non traitées avec plasma en fonction du temps à 40°C.....	30
Figure IV.5: Spectres infrarouges des éprouvettes de PP traitées avec plasma ayant été en contact avec l'huile d'olive à 20 °C.....	32
Figure IV.6: Spectres infrarouges des éprouvettes de PP traitées avec plasma ayant été en contact avec l'huile d'olive à 40 °C.....	33
Figure IV.7 : Evolution du rapport d'absorbance $A_{1600} / A_{1374}$ (C=O).....	34
Figure IV.8 : Evolution du rapport d'absorbance $A_{1166} / A_{1374}$ (-C-O).....	34
Figure IV.9: Spectres infrarouges des éprouvettes du PET traitées avec plasma ayant été en contact avec l'huile d'olive à 20°C.....	35



Figure IV.10: Spectres infrarouges des éprouvettes du PET traitées avec plasma ayant été en contact avec l'huile d'olive 40°C.....	36
Figure IV.11: Evolution du rapport d'absorbances A 1074 / A 1409 (C-O).....	37
Figure IV.12 : Evolution du rapport d'absorbances A 1475 / A 1409 (CH <sub>2</sub> ).....	37
Figure IV.13 : Evolution du rapport d'absorbances A 1725 / A 1409 (C=O).....	38
Figure IV.14 : Evolution du rapport d'absorbances A 2971 / A 1409 (OH).....	38
Figure IV.15 : Evolution du rapport d'absorbances A 3054 / A 1409 (CH).....	39
Figure IV.16: Evolution du rapport d'absorbances A 3639 / A 1409 (OH).....	39
Figure IV.17 : Morphologie de l'éprouvette de PP avant contacte avec l'huile d'olive.....	40
IV. : Morphologie de l'éprouvette de PP traitée par une source plasma après contacte avec l'huile d'olive 40C°.....	41
Figure IV.18 : Morphologie de l'éprouvette de PET avant contacte avec l'huile d'olive.....	41
IV.19 : Morphologie de l'éprouvette de PET traitée par une source plasma après contacte avec l'huile d'olive à 40C°.....	42

## Liste des Tableaux

Tableau IV.1 : Propriétés du PP utilisé.....	17
Tableau IV.2 : Propriétés de PET utilisé.....	18
Tableau IV.3 : Caractéristiques et valeur nutritives de l'huile d'olive.....	19

## Introduction générale

Depuis longtemps, les polymères forment une classe de matériaux utilisés pour leurs propriétés de volume, comme d'adéquats substituts pour d'autres matériaux. Ils sont utilisés pour de multiples applications : adhésion, biomatériaux, couches protectrices, usure et frottement, composites, micro-électroniques, technologie de couches minces.

Cependant, Certaines propriétés finales des polymères dépendent de plusieurs facteurs, tels que composition chimique de la surface, hydrophilicité, rugosité, cristallinité, conductivité, tribologie et densité de réticulation, pour le succès de ces applications.

Malheureusement, de par leur nature, les polymères n'ont généralement pas les propriétés de surface requises pour ces applications. Cependant, ils ont de bonnes propriétés physiques et chimiques en volume, sont peu dispendieux et faciles à mettre en forme. En ne modifiant que les propriétés de surface du matériau, il devient donc possible d'obtenir des matériaux uniques qui seraient impossibles à concevoir avec des moyens conventionnels.

Pour ces raisons, les techniques de modification de surface qui peuvent transformer ces matériaux à bas coût en produits à forte valeur ajoutée pour des applications de haute technologie sont devenues une part importante de l'industrie du plastique.

Afin de modifier les propriétés de surface, plusieurs méthodes ont été développées pour traiter sélectivement la surface du polymère. On compte parmi ces techniques le greffage de groupes fonctionnels (ex : oxydation par acides forts, traitement par ozone, traitement par la flamme, UV, laser), l'irradiation ionique, le dépôt de film mince et également les traitements par plasma [1].

Ces traitements peuvent être appliqués pour différents objectifs :

- Produire des groupes fonctionnels spécifiques à la surface pour des interactions spécifiques avec d'autres groupes fonctionnels (molécules, peptides, protéines, cellules).
- Augmenter l'énergie de surface.
- Augmenter l'hydrophobicité ou l'hydrophilicité.
- Rendre la surface plus inerte chimiquement.
- Induire une réticulation de surface.
- Nettoyer la surface de contaminants
- Modifier la morphologie de la surface – augmenter ou diminuer la cristallinité et la rugosité de la surface
- Augmenter la conductivité électrique en surface
- Diminuer le coefficient de frottement
- Rendre les surfaces imperméables aux gaz et aux liquides

Dans ce présent travail nous avons étudié l'effet du traitement par une source plasma inductif sur les interactions entre les emballages plastiques à base de polyéthylène téréphtalate (PET) et le polypropylène (PP), avec l'huile d'olive extra vierge comme milieu simulateur. des essais de migration ont été effectués avec agitation continue à 20°C et 40°C durant 12 jours avec l'huile d'olive comme milieu simulateur.

L'évaluation du phénomène de migration a été réalisée en se basant sur l'étude de la variation de masse des éprouvettes de PP et PET en contact avec l'huile d'olive, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et par microscopie électronique à balayage (MEB).

Le présent mémoire est organisé de la manière suivante :

- La première partie consiste en une étude bibliographique composée de trois chapitres. Le premier introduit la notion des interactions contenant/contenu, le deuxième présente les différentes approches existantes concernant la diminution de la migration des additifs, le troisième est un aperçu sur le traitement des polymères par plasma
- La seconde partie est consacrée à la description des produits et de la méthodologie expérimentale suivie de l'ensemble des résultats obtenus et leur interprétation ;
- Une conclusion générale résumant l'essentiel de ce travail est donnée à la fin de ce mémoire.

**Chapitre I :**

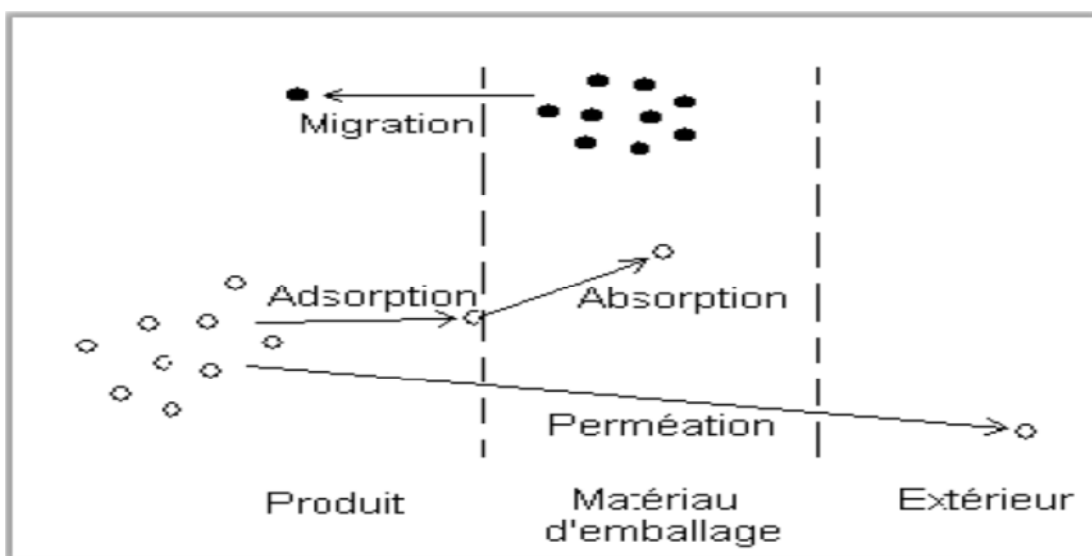
**Interaction contenant /  
contenu**

### I.1.Introduction

Les phénomènes d'échange entre le produit alimentaire et son emballage sont la résultante des interactions existant entre la matrice, l'emballage et son environnement, entraînant des effets sur le produit et /ou l'emballage. Les principaux types d'interaction entre un aliment et son emballage plastique sont [2, 3,4] :

- ✓ Du matériau vers le produit : c'est le phénomène de **migration**.
- ✓ Du produit vers le matériau : c'est le phénomène de **sorption**.
- ✓ Du produit vers le milieu extérieur : c'est le phénomène de **perméation**.

Ces dernières sont illustrées dans le schéma ci-dessous :



**Figure I.1 : Schéma des différentes interactions possibles entre l'emballage, son contenu et le milieu extérieur**

### I.2.Migration

Elle survient lorsque les constituants qui sont incorporés dans l'emballage tel que les monomères, les adjuvants ou les stabilisants se transfèrent vers l'aliment. Ils peuvent ainsi changer le goût ou l'odeur de ce dernier, mais aussi le rendre toxique.

La migration de stabilisants vers l'aliment peut aussi causer une accélération de la dégradation de l'emballage [5].

Il y a deux types de migrations :

- **Migration globale** : c'est l'ensemble des produits de migration, elle est exprimée en masse sans préciser la nature des éléments qui ont migrés.
- **Migration spécifique** : contrairement à la migration globale, celle-ci exprime la masse d'un constituant spécial qu'il soit simple ou composé qui a subit la migration.

### **I.3.Sorption**

La sorption est l'assimilation des constituants de l'aliment par la paroi l'emballage plastique suivie de leur pénétration dans le polymère. Le processus de sorption peut induire une perte des arômes de l'aliment et entraîner une modification structurale du polymère [6]. En effet, le vieillissement irréversible du polymère peut être induit par des modifications de la structure chimique des chaînes macromoléculaires et de son état physique [7,8]. Les phénomènes de sorption sont plus fréquents avec des composés lipophiles, cela est dû à la grande affinité pour la plupart des emballages qui sont aussi peu ou pas polaires (PE, PET, PS, PP) [9].

De plus, si le matériau plastique est recyclé ou réutilisé comme emballage destiné au contact alimentaire, les composés étrangers absorbés dans le polymère sont des éventuels migrants.

### **I.4.Perméation**

La perméation se caractérise par le transfert de gaz à travers l'emballage, notamment l'O<sub>2</sub> vers l'aliment, le CO<sub>2</sub> vers l'extérieur de l'emballage et le passage des composés volatils de l'extérieur vers l'aliment. Ce phénomène doit être réduit afin d'éviter la prolifération des bactéries dans l'aliment, les pertes de carbonatation dans les boissons gazeuses, la perte des arômes ou de flaveur dans le produit fini. En effet, les propriétés organoleptiques des aliments résultent d'un équilibre entre les composés volatils qui sont susceptibles de se transférer du produit vers l'extérieur (perte d'arômes) et les substances susceptibles de passer de l'extérieur vers l'aliment (contamination de produit) [2, 6].

### **I.5.Les facteurs d'influences sur la migration**

Il existe des facteurs internes et des facteurs externes qui ont un effet direct sur la diffusivité des molécules présentes dans l'emballage [10].

Les facteurs internes font référence à des propriétés inhérentes des molécules diffusantes et aux matériaux tels que la nature chimique des substances (monomères, additifs, néoformés) présentes dans les matières plastiques ainsi que l'état structural et la morphologie du polymère.

Le contact avec l'aliment (composition et propriétés chimiques) et les conditions d'exposition ou d'usage du matériau sont des éléments externes influençant la diffusivité.

#### **I.5.1. La nature du matériau d'emballage**

Certains additifs ont plus ou moins d'affinité pour le milieu de contact. Prenons l'exemple du polystyrène : pour améliorer sa souplesse, les fabricants lui ajoutent généralement des huiles minérales (hydrocarbures d'origine minérale). Plus la concentration d'huile augmente, plus la migration n'est pas importante [11].

### **I.5.2. La nature de l'aliment emballé**

Il existe des phénomènes d'affinité entre le migrant et le produit emballé ; comme la plupart des monomères et des adjuvants sont lipophiles, le migrant migrera mieux dans un milieu gras que dans un milieu aqueux [11].

### **I.5.3. Influence de l'agitation :**

L'agitation permet une meilleure solubilisation ce qui permet le renouvellement de la couche de liquide en contact avec le matériau. En effet, c'est le facteur temps qui déterminera la quantité des substances qui ont migré vers l'aliment [11].

### **I.5.4. Les conditions de contact et de conservation:**

La migration augmente avec la durée et la température de stockage. Elle est aussi fonction de la surface et de l'épaisseur du matériau au contact de l'aliment, mais il existe aussi des matériaux très fins susceptibles de transférer des additifs.

## **I.6. Sources de contamination des produits alimentaires**

Il en existe trois [34] :

- ✓ La première source de contamination est due à l'emballage et en particulier aux additifs ajoutés au polymère en vue d'améliorer sa qualité, de le stabiliser, de le rendre plus souple, ou encore de le teinter. Des monomères peuvent aussi être transférés à l'aliment ; ce phénomène de migration peut avoir des conséquences tant sur le plan organoleptique que toxicologique.
- ✓ La deuxième source est due à l'aliment lui-même. En effet, certains de ses constituants sont susceptibles d'être transférés à l'emballage et d'en modifier la structure, activant ainsi la migration du contenant vers le contenu. C'est le cas des aliments gras pour lesquels les interactions avec l'emballage augmentent avec le temps, la chaleur et leur richesse en matières grasses. C'est aussi le cas des arômes, molécules volatiles dont la fuite, dans ou au travers de l'emballage entraîne une baisse de la qualité organoleptique (arôme et goût) du produit.
- ✓ La troisième source est une contamination par l'environnement ; les odeurs résiduelles d'un lieu de stockage, les constituants d'encres de la paroi externe de l'emballage peuvent traverser le contenant et venir altérer l'aliment, tant au niveau organoleptique que toxicologique.



## **I.7.Conséquences des transferts de masse**

### **I.7.1.Conséquences sur les produits alimentaires**

Les monomères du matériau de base ou les additifs incorporés au polymère peuvent se transférer à l'aliment, avec des conséquences sur les plans organoleptique et/ou toxicologique.

Ce phénomène de migration est étroitement lié à la composition du produit emballé (nature, volatilité, concentration des molécules). D'autre part, la sorption de certaines molécules de l'aliment par les matériaux polymères peut causer une perte d'arôme et un déséquilibre aromatique [8]. Plusieurs études [8] ont montré que des quantités considérables de composés aromatiques peuvent être absorbées par les emballages en plastique.

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

### **I.7.2.Conséquences sur les matériaux polymères**

Les phénomènes de transport (pénétration de solvant ou migration d'adjuvants) peuvent provoquer le vieillissement physique des polymères qui se traduit par une altération lente et irréversible de ses propriétés [7]. Cette altération peut concerner la structure chimique de ses molécules, la composition du matériau ou son état physique [8].

## **Chapitre II :**

# **Approches pour diminuer la migration des additifs**

### II.1.Introduction

La migration des additifs à partir des emballages vers les aliments entraîne une modification inacceptable de la composition des denrées alimentaires ou une altération des caractères organoleptiques de celles-ci. En vue de diminuer ce phénomène, différentes approches ont été développées, parmi elles on cite [12] :

### II.2. Modification de surface

La modification de la surface des polymères a reçu une grande attention dans le domaine de la recherche en biomatériaux car elle permet d'améliorer la biocompatibilité du polymère sans modifier ses propriétés mécaniques. Cette technique a aussi été utilisée pour réduire la migration des plastifiants. Comme procédés on peut citer :

#### ➤ La réticulation extérieure

Dans ce cas, la surface du plastique réticulée agit comme une barrière au transfert des molécules à l'interface.

Les irradiations UV sont connues pour induire une réticulation en surface, celles-ci peuvent faire diminuer la migration des plastifiants de 50% sans changer le pourcentage de plastifiants [13]. Cependant, cette réticulation est accompagnée d'un effet de dégradation, ces deux actions dépendent de la dose d'irradiation i.e. le temps d'irradiation. La réticulation confère une certaine insolubilité quant à la réaction de dégradation, elle provoque un jaunissement du polymère [14].

La réticulation en surface (par plasma) permet aussi de réduire l'attachement, l'adhésion et la prolifération des cellules microbiennes sur la surface du polymère plastifié [15] .

Il a été trouvé aussi qu'avec un traitement au plasma argon, le pourcentage de migration des plastifiants a diminué avec l'augmentation du temps d'exposition.

#### ➤ La modification de la surface hydrophile/ lipophile

La nature de la surface du polymère régit souvent l'interaction avec certains milieux liquides.

La migration des plastifiants du polymère vers les milieux liquides peut donc être contrôlée en modulant les caractéristiques de la surface. Ce procédé a surtout été testé dans le domaine des biomatériaux. Ainsi, comme techniques de modification, le greffage de groupements spécifiques sous l'action de radiations ionisantes ou des substitutions nucléophiles des atomes ont été testées.

### ➤ **Le revêtement extérieur**

La migration du plastifiant de la surface du polymère peut être réduite en enduisant la surface du polymère par un matériau non migrant. Mais ces enduits sont habituellement épais et peuvent souvent causer une réduction de la flexibilité des matériaux polymères. Comme technique de modification, on peut citer le dépôt chimique en phase vapeur qui est généralement employé pour enduire les substrats complexes comme les fibres ou les surfaces intérieures des tubes. Cependant, cette technique nécessite d'opérer à haute température, ce qui la rend impossible à pratiquer sur les substrats thermosensibles [16].

### ➤ **L'extraction à partir de la surface**

C'est un procédé simple et efficace qui permet de réduire et de diminuer considérablement les transferts de matière. Il se déroule en deux étapes dont la première consiste à tremper le matériau dans un liquide comme le n-heptane dans des conditions bien déterminées de temps et de température et la deuxième est de le sécher. Ce traitement donne un polymère avec une distribution de plastifiant non uniforme et une surface rigide qui va bloquer le phénomène de migration à l'interface. Les liquides de prétrempage doivent solubiliser le plastifiant sans dissoudre le polymère et doivent également s'évaporer facilement [17].

## **II.3. Utilisation de plastifiants permanents**

Les plastifiants permanents présentent un grand avantage du fait de leur faible volatilité.

Actuellement, ils sont étudiés comme alternative des plastifiants traditionnels. Ils sont conçus de façon à être compatibles avec le polymère, et permettent de réduire de façon significative les problèmes de migration posés lors de l'utilisation de plastifiants traditionnels.

Ce sont des copolymères, qui présentent des poids moléculaires nettement plus élevés (en moyenne cinq fois supérieurs à ceux des plastifiants) leur migration se voit donc réduite [18].

En effet, il a été prouvé que les phénomènes de diffusion et de migration sont directement liés aux poids moléculaires des plastifiants utilisés.

Outre leur coût élevé, ces plastifiants permanents présentent des propriétés plastifiantes moindres par rapport aux plastifiants traditionnels, réduisant ainsi la flexibilité du polymère. Ils sont donc en général utilisés en combinaison avec les plastifiants traditionnels, ce qui permet de réduire la migration du plastifiant, mais aussi la migration des autres additifs en augmentant la cohésion au sein de la molécule rendant la diffusion des additifs plus difficile [12].

Un remplacement partiel des plastifiants par ces copolymères permet donc de réduire les interactions contenant-contenu tout en conservant les propriétés du polymère.

### **II.4. Utilisation d'un mélange de deux plastifiants**

L'incorporation d'un mélange de deux plastifiants diminue la migration. En effet, les interactions créées entre les deux plastifiants sont si fortes qu'ils ne diffusent pas aussi facilement vers le milieu avec lequel ils sont en contact. Le plastifiant qui diffuse le plus rapidement est retenu par le plus lent. Il a été démontré que l'utilisation d'un mélange de deux plastifiants diminue de 100 à 1000 fois la migration par rapport à des pastilles contenant un seul plastifiant [19].

### **II.5. Utilisation d'autres plastifiants et d'autres polymères**

Des travaux de recherche sont en cours notamment dans le domaine des applications médicales. Le problème demeure le manque d'informations toxicologiques pour ces nouveaux produits.

**Chapitre III :**

**Aperçu sur le traitement des  
polymères par plasma**

### III.1.Définition

Un plasma est un gaz ionisé contenant un grand nombre d'éléments de natures différentes tels que des électrons, des ions, des particules neutres, des atomes excités, des agrégats et l'émission de photons. Ce terme a été introduit en 1928 par le chimiste Irving Langmuir lorsqu'il étudiait l'effet des décharges électriques dans les gaz [20]. Il utilisa ce terme pour désigner les oscillations de couleur du nuage électronique du gaz qui lui rappelait une substance gélatineuse semblable au plasma sanguin [21]. Les plasmas sont maintenant reconnus en tant que quatrième état de la matière et plusieurs plasmas naturels sont observables sur Terre notamment les éclairs et les aurores boréales.

La figure III.1 représente la classification des plasmas en fonction de leur densité et température

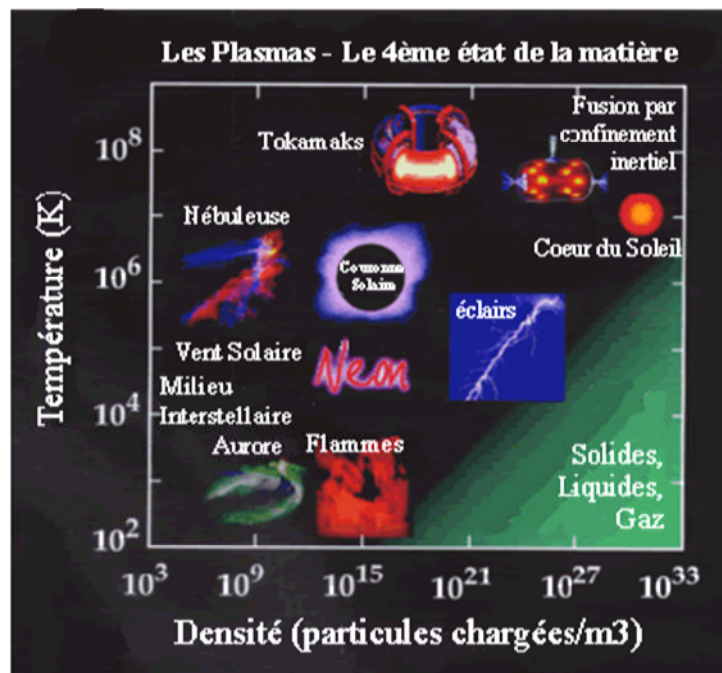


Figure III.1: Classification des plasmas en fonction de leur densité et température [22].

### III.2.Plasma froid basse pression

Le plasma froid est produit dans une enceinte confinée placée sous un vide plus ou moins poussé, au sein de laquelle un gaz plasmagène est introduit puis soumis à une décharge électrique contrôlée. Cette décharge peut s'obtenir entre deux électrodes (décharge sous champ électrique, luminescente à basse pression ou couronne à pression atmosphérique) ; ou sous champ électromagnétique haute fréquence (13,56 ou 27,12 MHz) ou microondes (433 et 915MHz ou 2,45

GHz). Le gaz plasmagène qui peut être un mélange est choisi en fonction de sa capacité à s'ioniser facilement et de l'application souhaitée. De la collision entre les électrons créés lors de la décharge et accélérés par le champ électrique avec les atomes ou molécules de gaz résulte la formation d'un milieu globalement neutre contenant des espèces chargées et neutres, électrons, ions positifs, radicaux, atomes et molécules. De plus la relaxation des molécules ou atomes de leur état excité à leur état fondamental, provoque l'émission de photons dans un large domaine spectral allant de l'infrarouge à l'ultraviolet lointain.

Les plasmas froids basse pression sont caractérisés par un écart d'énergie important existant entre les différentes espèces présentes (ions, électrons,...) d'où leur désignation sous le nom de plasma hors équilibre. Dans un plasma froid basse pression obtenu par décharge radiofréquence, les électrons sont à une température très élevée, alors que les ions et les particules neutres restent à une température proche de l'ambiante. Ils sont donc adaptés au traitement de matériaux thermosensibles tels que les polymères [23].

Il existe deux types de plasma froid basse pression :

- **Le Plasma de décharge:** Dans ce cas le substrat est placé dans le plasma, c'est-à-dire au coeur même de la décharge. Il est donc soumis au bombardement des ions, des électrons, des radicaux libres et des radiations UV de la phase plasma (Figure III.2). Ce bombardement provoque le départ du substrat vers le plasma de produits volatils qui vont donc changer la composition chimique de la phase plasma.

- **Le Plasma post-décharge :** Cette fois les espèces réactives, à longue durée de vie, sont créées dans la décharge et sont transportées par le flux dans la post-décharge où se trouve le substrat. La séparation dans ce procédé des zones de décharge et de dépôt permet un meilleur contrôle des propriétés de dépôt [23]. La zone de post-décharge n'est à priori pas exempte d'électrons et de photons UV, mais reste riche en atomes, radicaux libres et molécules dans différents états d'excitation à longue durée de vie. Ce type de traitement ne peut exister que pour certains gaz, par exemple hydrogène, azote, oxygène ou mélange azote/ oxygène.

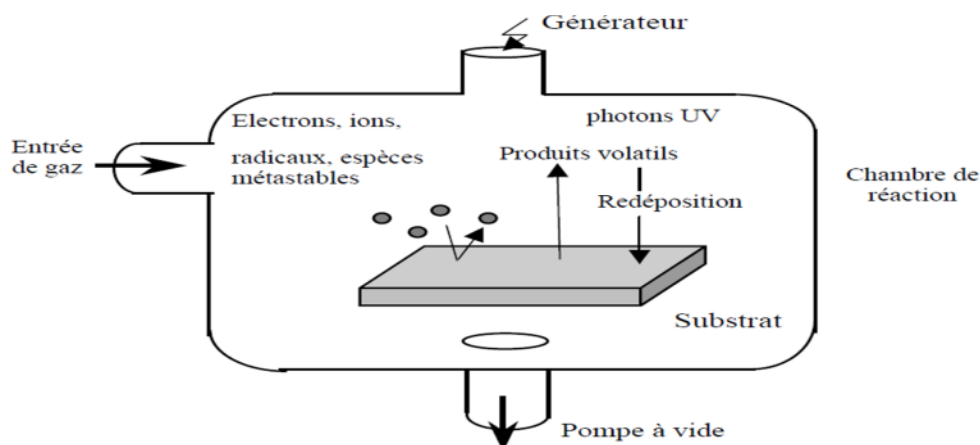




Figure III.2 : Représentation schématique de l'interaction plasma-polymère [23].

### III.2. Interactions des plasmas avec les surfaces

L'interaction des différentes espèces des plasmas avec les surfaces se manifeste par l'enlèvement de matière à la surface des matériaux, la déposition d'un revêtement ainsi que le traitement de surface par le greffage de fonctionnalités ou d'un changement de réticulation tel qu'illustré à la Figure III.3 [21]. Ces procédés seront abordés dans les sections suivantes.

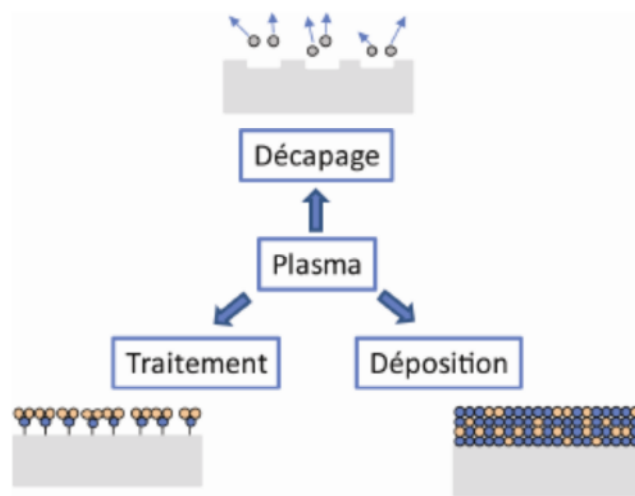


Figure III.3: Interactions des plasmas avec les surfaces [21].

#### ➤ Décapages par plasma

L'interaction des plasmas avec les surfaces peut engendrer un décapage de nature physique ou chimique. Un décapage de nature physique est caractérisé par un transfert de la quantité de mouvement des éléments du plasma vers la surface du substrat, ce qui permet l'éjection de matière. Habituellement, l'argon est utilisé pour ce type de décapage ainsi que l'hélium et le néon [21]. Les décapages de nature chimique engendrent des réactions chimiques à la surface du matériau. • titre d'exemple, les atomes d'oxygène interagissent avec le carbone et l'hydrogène pour former des molécules volatiles de  $\text{CO}_2$  et de  $\text{H}_2\text{O}$  qui seront évacuées par le système de pompage du réacteur plasma.

Les décapages peuvent engendrer une modification de la topographie et de la composition chimique de la surface traitée [21]. La sévérité des dommages induits à la surface dépend notamment des conditions imposées au plasma.

### III.3.Effets du traitement plasma

Lors du traitement plasma, **quatre effets importants** sont observés [24]:

➤ **le nettoyage de la surface**, par le retrait des contaminants organiques et des produits de basse masse molaire (comme les additifs de la surface) ; c'est une des plus importantes actions d'amélioration des surfaces traitées plasma. Les autres procédures de nettoyage laissent une couche de contaminants organiques. Il est très difficile et cher d'obtenir des solvants ou de l'eau en quantité industrielle, qui contiennent moins de 10 ppm. de produits non volatils, ce qui entraîne qu'une surface nettoyée avec des liquides reste contaminée.

➤ **l'ablation ou l'attaque du polymère** qui peut créer une forte rugosité de la surface ; elle se distingue du nettoyage par la quantité de matériau enlevé. L'érosion est nécessaire sur les polymères extrêmement contaminés. Pour les matériaux semi-cristallins, la partie amorphe est attaquée plus vite que la partie cristalline, une rugosité apparaît où les zones amorphes sont en creux ;

➤ **la réticulation** des couches de surface ; **la réticulation** a été le premier effet reconnu d'un traitement plasma. Comme le suggère l'acronyme, le CASING intervient lorsque le polymère est exposé à un plasma de gaz noble (He, Ar...) qui peut créer des radicaux libres, mais n'ajoute pas de nouvelles fonctions chimiques. Les radicaux libres créés peuvent réagir avec des radicaux de la surface ou avec d'autres chaînes du polymère par une réaction en chaîne. Si le radical peut migrer le long de la chaîne, il peut y avoir recombinaison, ramification ou réticulation.

➤ **la modification de la composition chimique** qui peut intervenir durant le traitement ou lors de la remise à l'air.

Dans tous les cas, l'énergie des espèces créées va de quelques eV à une dizaine d'eV. Cette énergie est transférée à la surface du matériau par bombardement, ce qui induit alors une modification chimique de la surface sur une épaisseur de quelques couches moléculaires

### III.4.Méthodes de production

Très souvent deux catégories de plasmas sont définies : les plasmas naturels et les plasmas créés par l'homme. Ils sont produits dans une gamme de pression si importante qu'on les caractérise généralement en fonction de la température des électrons **T<sub>e</sub>** et de la densité des électrons **n<sub>e</sub>**.

Les **plasmas naturels** composent 99 % de l'Univers et les premiers connus furent la foudre et les aurores boréales.

Les **plasmas peuvent être générés** en faisant passer un courant électrique à travers un gaz. Comme les gaz à température ambiante sont d'excellents isolants, il convient de générer un nombre suffisant de porteurs de charge pour rendre le gaz conducteur. Cela est connu sous le nom de phénomène de **claquage électrique** et peut être accompli de différentes manières (le claquage crée un chemin conducteur entre une paire d'électrodes et induit une décharge dans le gaz).

Un plasma peut être défini comme un gaz excité, de charge neutre, constitué de molécules, d'atomes, d'ions, d'électrons, de rayonnement ultraviolet, en particulier du rayonnement, noté VUV dans la littérature sur les plasmas.

Schématiquement, un appareil de production de plasma est composé de trois modules [24]:

- une source d'excitation (ondes électromagnétiques, décharge électrique...). Les fréquences les plus utilisées sont soit du type radiofréquence (RF) de 13,56 MHz, soit du type micro-onde (MW) de 2,45 GHz. Avec cette dernière fréquence, il a été montré que l'efficacité de production des paires e<sup>-</sup>/ions est plus grande pour une même densité de puissance absorbée dans le plasma;
- un groupe de pompage (100 à 10<sup>-1</sup> Pa) ;
- un module de réaction, constitué des systèmes d'introduction de gaz et de contrôles (débitmètres, vannes...), et de l'enceinte dont le volume peut aller de 1 cm<sup>3</sup> à plusieurs mètres cubes.

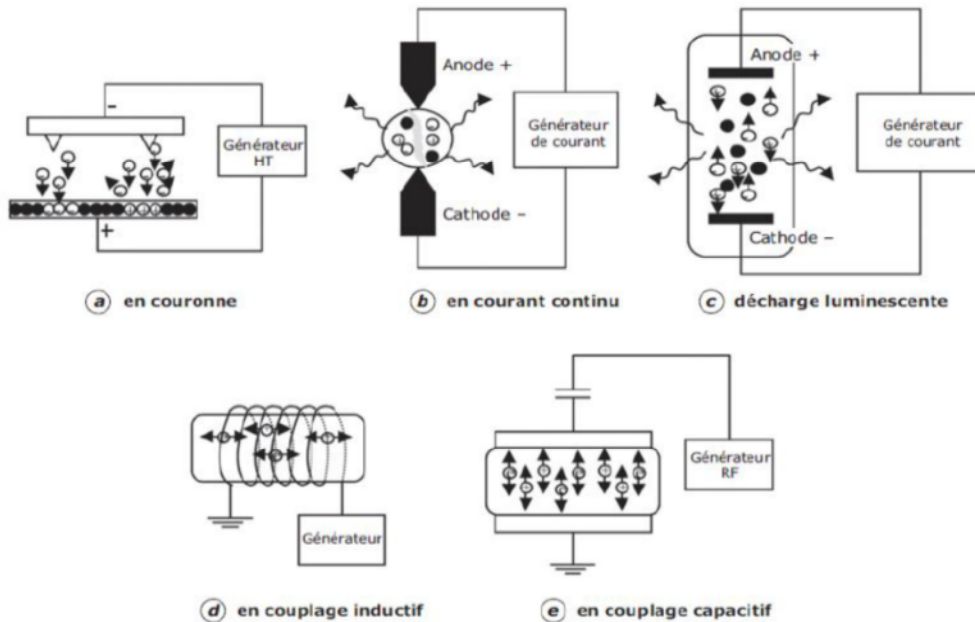
Les plasmas à pression ambiante sont généralement appelés [25]:

- décharges couronnes (ou encore corona). Ce type de plasma est très utilisé depuis plusieurs décennies pour le traitement des films plastiques. Il est aussi développé pour des objets à trois dimensions ;
- décharges à barrière diélectrique initiant de véritables phases plasma homogènes à pression atmosphérique. Leur développement industriel est encore limité.

Techniquement, l'amorce du plasma est créée par un arc électrique entre deux électrodes ou entre des électrodes en séries. Toutes sortes de configurations existent s'adaptant à des objets de géométries plus ou moins complexes (figures III.3a et III.3b). Cependant le traitement d'objets plans ou filiformes est privilégié [25].

Concernant les plasmas sous vide partiel, généralement primaire (quelques Pa), les configurations sont nombreuses (figures III.3 c et III.3 e). Ces plasmas se font en réacteur fermé.

L'équipement comprend un bloc de pompage, une enceinte étanche (en verre, en alliage métallique non magnétique) et un émetteur d'ondes électromagnétiques (radiofréquence (13,56 MHz, figure I.1 c), microondes (254 MHz, figure I.1 e) voire à l'aide de bobines magnétiques (figure I.1 d)) [25].



**Figure III.4: Représentation de réacteurs plasma pour le traitement de surface et selon divers types de décharges [25].**

### III.5.Applications des plasmas

A cause de leurs propriétés thermiques et réactives, les plasmas froids ont de nombreux domaines d'études et d'applications :

- traitement de matériaux :
- Projection plasma,
- Dépôt de couches minces (1  $\mu\text{m}$ ), intermédiaire (1  $\mu\text{m}$ -100  $\mu\text{m}$ ) ou épaisse (>100  $\mu\text{m}$ ),
- Traitement de surface des métaux et polymères,
- environnement :
- traitement des effluents polluants gazeux ou liquides,
- vitrification et traitement de déchets (amiante, REFIOM...),
- traitement de l'eau,

- destruction des bactéries,
- neutralisation des odeurs,
- aéronautique :
  - traitement de surface,
  - propulsion,
  - rentrée atmosphérique,
- soudage et découpe des métaux,
- source de chaleur pour les fours (fours verriers, hauts-fourneaux...),
- sources d'éclairage domestique ou scientifique,
- disjoncteurs de centrales électriques : problèmes d'érosion des contacteurs liés à la formation d'arc électrique.

**Chapitre IV:**  
**Méthodologie expérimentale**

## IV.1. Produits utilisés

### IV.1.1. Eprovettes de PP

Nous avons préparé nos échantillons de PP coloré à partir des barquettes de margarine MATINA (Figures IV.1) fabriquées au niveau de l'unité de Lalla Khedidja de l'entreprise CEVITAL.



Figure IV.1 : Barquette de margarine (MATINA) utilisé.

Le tableau IV.1 résume les différentes caractéristiques du polypropylène.

Tableau IV.1 : Propriétés du PP utilisé [70]

Caractéristiques	Valeur
Point de fusion (°C)	165
Résistance à la tractation (MPa)	25
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	0.905
Indice de fluidité (g/10 min)	55

### IV.1.2. Eprouvettes de PET

Les échantillons de PET sont préparés à partir des bouteilles d'huile de tournesol de marque Elio (Figures IV.2) fabriquées dans le complexe industriel agroalimentaire CEVITAL de BEJAIA.



**Figure IV.2: Bouteille d'huile de tournesol (Elio).**

Les spécifications du PET sont regroupées dans le tableau IV.2.

**Tableau IV.2 : Propriétés du PET utilisé [71].**

Aspect	Granulés sphériques et ou cylindriques de forme homogène
Température et temps de Séchage	160 / 170°C – 04 / 05 h
Point de fusion	247 ± 2 °C
Température de moulage	270 / 290 °C
Densité	1,39 ± 0,01 gr/cm <sup>3</sup>
Indice de viscosité	0,8 ± 0,02 dl/gr
Teneur en eau (humidité)	< 0,2 (% Pondéral)
Impuretés (Poussière)	< 0,02 (% Pondéral)
Point de cristallisation	250 ± 5 °C
Poids de 100 granulés	1,4 ± 0,1 gr

### IV.1.3. L'huile d'olive

L'huile d'olive brute est utilisée comme simulant alimentaire de corps gras pour les essais de migration pour les deux polymères (PP et PET).

Nous avons travaillé avec une huile d'olive extra vierge de la marque CHIALI fabriqué au niveau de l'entreprise OLEMED (SIDI BEL ABBES).

Le tableau IV.3 résume les principales caractéristiques et valeur nutritives pour 15ml d'huile d'olive.



**Tableau IV.3 :** Caractéristiques et valeur nutritives de l'huile d'olive [72].

Caractéristiques	Valeur
Calories (calorie)	120
Total des acides gras (g)	14
Acides gras saturés (g)	2
Acides gras moninsaturés (g)	10
Acides gras polyinsaturés (g)	1.1
Cholestérol	0
Total des hydrates de carbones (g)	0
Protéine (g)	0
Vitamine A (%)	0
Vitamine C (%)	0
Calcium	0
Fer	0

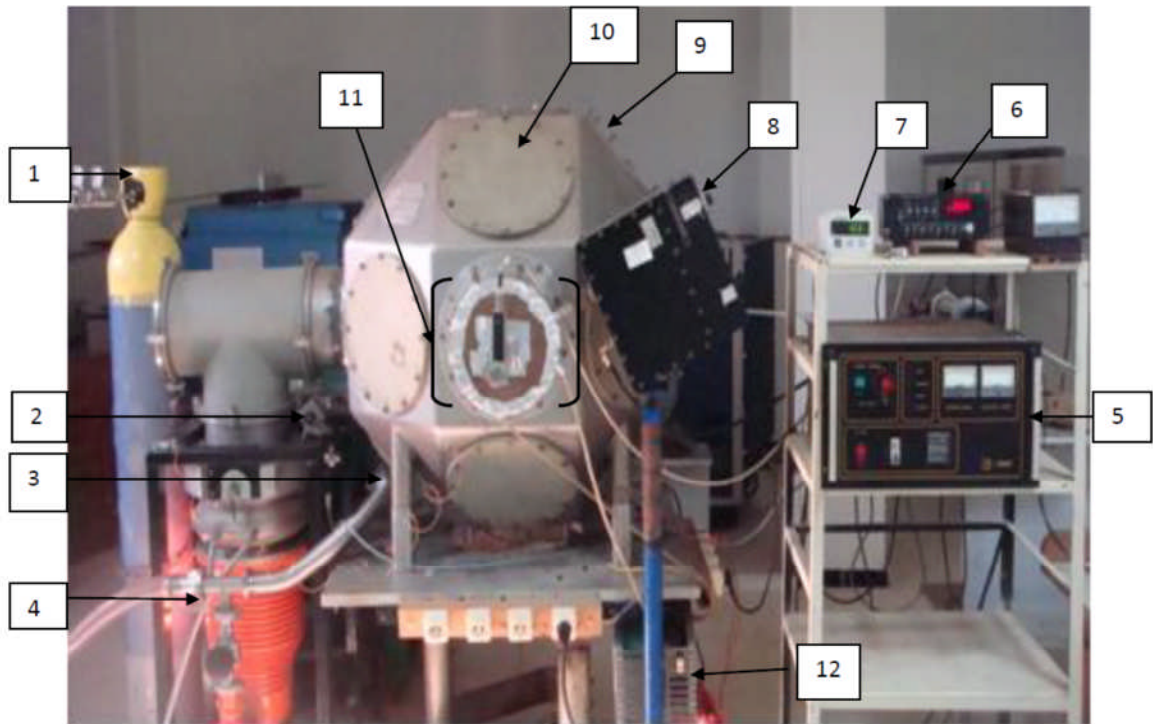
## IV. 2. Traitement par le plasma argon

### IV. 2. 1. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental représenté sur la (figure IV.4) est composé d'une chambre sphérique de diamètre 93cm à plusieurs accès (18 accès). La chambre est raccordée à un groupe de pompage destiné à évacuer l'air jusqu'à un vide de  $10^{-6}$  mbar. Ce groupe de pompage est composé d'une pompe primaire qui nous permet d'atteindre un vide primaire de l'ordre  $10^{-3}$  mbar et une pompe secondaire à diffusion d'huile qui nous permet d'atteindre un vide secondaire de l'ordre de  $10^{-6}$  mbar.

Nous avons utilisé une source plasma d'excitation inductif pour traiter les échantillons (PP et PET) qui est composée d'un tube en pyrex entouré par un serpentin en cuivre. La source est polarisée par un générateur RF (13.56 Mhz) de Type SAIREM délivrant une puissance maximale de 1200 W à travers un adaptateur d'impédance pour éliminer la puissance réfléchie.

Le porte-échantillon est composé d'un tube en quartz de diamètre de 1,3 cm et de longueur de 150cm. la distance entre la source et l'échantillon est de l'ordre de 1cm.



**Figure IV. 3 : Schéma représentatif du dispositif plasma inductif.**

- 1- Bouteille de gaz (Air) ;
- 2- Vanne pour casser le vide ;
- 3- Vanne pour remettre le vide ;
- 4- Pompe secondaire ;
- 5- Source RF ;
- 6- Débit mètre ;
- 7- Coffre de Jauge ;
- 8- Adaptateur ;
- 9- Chambre a vide ;
- 10- Flasque ;
- 11- Source ;
- 12- Refroidisseur.

L'introduction du gaz se fait à travers un capillaire en cuivre. Un débit mètre (MKS type 247 D) contrôle la quantité injectée. Un support en verre d'une longueur de 1,50m et d'un diamètre de 12 mm sert de porte-échantillon.

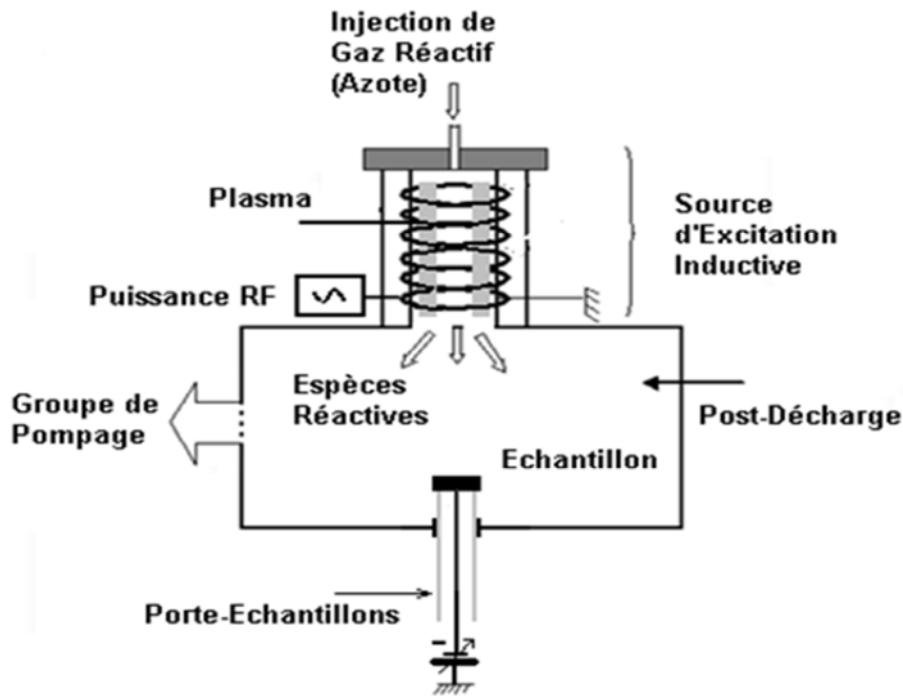


Figure IV.4: Schéma représentatif de la source inductive.

### IV. 2. 2. Mode opératoire du traitement au plasma argon

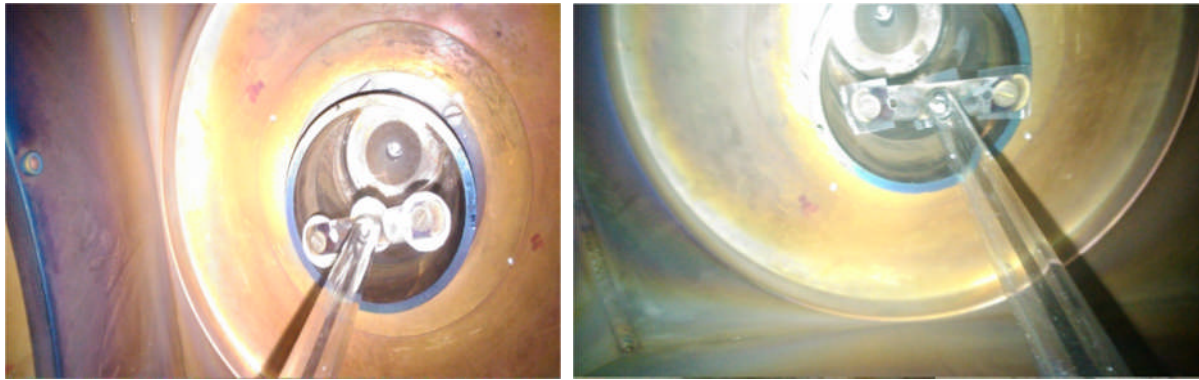
D'importantes étapes ont été suivies pour le bon déroulement du traitement :

Placer l'échantillon sur le support et faire entrer le support à l'intérieur de l'enceinte ;

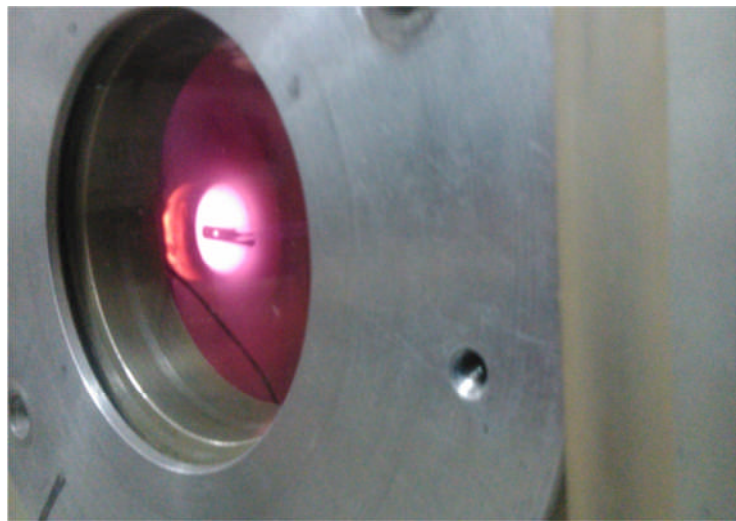
- Enclencher le système de pompage primaire jusqu'à atteindre une pression résiduelle de  $1.10^{-1}$  mbar ;

- Ouvrir la bouteille de gaz et attendre que la pression à l'intérieur du réacteur se stabilise ;

- Allumer le générateur RF, augmenter la puissance jusqu'à une valeur voulue tout en faisant attention que les ondes électromagnétiques réfléchies restent nulles.



**Figure IV.5: Emplacement des échantillons dans la chambre à vide avant d'être traités.**



**Figure IV.6 : Des échantillons au cours de traitement plasma .**

Après traitement,

- Eteindre la source excitatrice RF ;
- Stopper l'injection du gaz vecteur ;
- Casser le vide pour faire entrer l'air ;
- Retourner l'échantillon ou le changer ;
- Réenclencher le vide.

Les échantillons de PP et PET ont été traités des deux cotés vu que les deux faces sont mises en contact avec le milieu simulateur.

Le temps d'attente pour atteindre un vide résiduel de  $1.10^{-1}$  mbar est d'une demie heure à peu près.

### **IV.3. Mode opératoire des essais de migration**

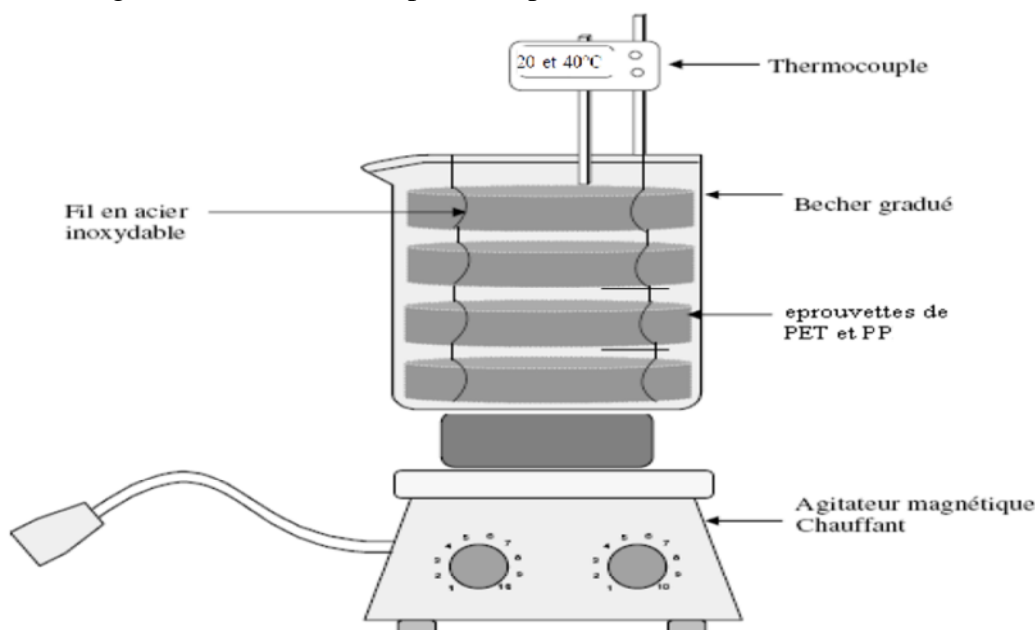
Les essais de migration sont effectués à partir d'éprouvettes de PP (coloré et non coloré) et de PET. Les échantillons de PET sont découpés en carré de 1cm de côté à partir de bouteilles d'huile ELIO de 1L. Par contre pour les éprouvettes de PP sont découpés en cercle de 1cm de diamètre à partir de barquettes de margarine MATINA.

Les essais de migration ont été réalisés pendant 12 jours avec agitation et à deux températures (20 et 40 °C) afin de pouvoir étudier l'effet de la température sur les phénomènes d'interactions entre les éprouvettes et l'huile d'olive.

La cellule de migration est en verre et contient douze éprouvettes immergées dans un volume d'huile de 120 cm<sup>3</sup>, insérées dans une tige en acier inoxydable.

Les essais de migration ont été réalisés séparément pour chaque polymère (PET et PP).

La figure IV.4 illustre le dispositif expérimental utilisé.



**Figure IV.7: Dispositif expérimental utilisé pour les essais de migration.**

Pour suivre la migration, on suit la variation de masses par un prélèvement d'une pastille et de 10ml du milieu simulateur (huile d'olive) chaque jour.

Les pastilles sont prélevées puis essuyés pour être pesées à l'aide d'une balance analytique de marque KERN de précision 0.0001 g.

### IV.4. Mesures et méthodes d'analyse de la migration

#### IV.4.1. Mesure de la variation de masse

La mesure de variation de masse a été effectuée dans le but d'identifier les phénomènes qui se produisent lors du contact entre les éprouvettes et le milieu simulateur.

Le taux de variation de masse est calculé selon la relation suivante :

$$\text{Taux de variation de masse (\%)} = \frac{(m_t - m_i)}{m_i} \times 100 \quad (\text{IV.1})$$

Tel que :

$m_t$  : est la masse de l'échantillon essuyé et pesé plusieurs fois jusqu'à stabilisation de la masse

$m_i$  : la masse initial de la pastille avant immersion dans le milieu simulateur.

### IV.5. Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier

Cette technique a été utilisée dans le but d'effectuer une étude qualitative du phénomène de migration en identifiant les espèces migrantes.

Nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) de la marque **Thermo-Nicolet « Nexus »** .

Les mesures sont effectuées en mode de transmission dans la région du moyen infrarouge  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  avec une résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$  et 32 balayages.

L'analyse et le traitement des spectres ont été réalisés à l'aide d'un logiciel informatique (OMNIC).

Le spectromètre FT-IR fonctionne sous les mêmes principes qu'un simple spectromètre. Ses mécanismes sont logés dans deux compartiments: Banc optique et le compartiment de l'ordinateur comme le montre la figure V.4.



**Figure IV.8: Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier.**

L'analyse a été faite sur des éprouvettes de PET et PP (coloré et non coloré) qui ont subits les tests de migration et pour cela on a procédé comme suit :

- Pour le PP coloré Les films sont préparés selon le mode opératoire suivant :

0,03g d'éprouvette de PP coloré sont dissous dans 3 à 4 ml de xylène à une température environ de  $120^{\circ}\text{C}$ , après dissolution complète, la solution est versée sur un support en verre que l'on introduit en étuve pendant une heure à une température de  $40^{\circ}\text{C}$ . Le film blanc et mince est ensuite décollé et analysé.

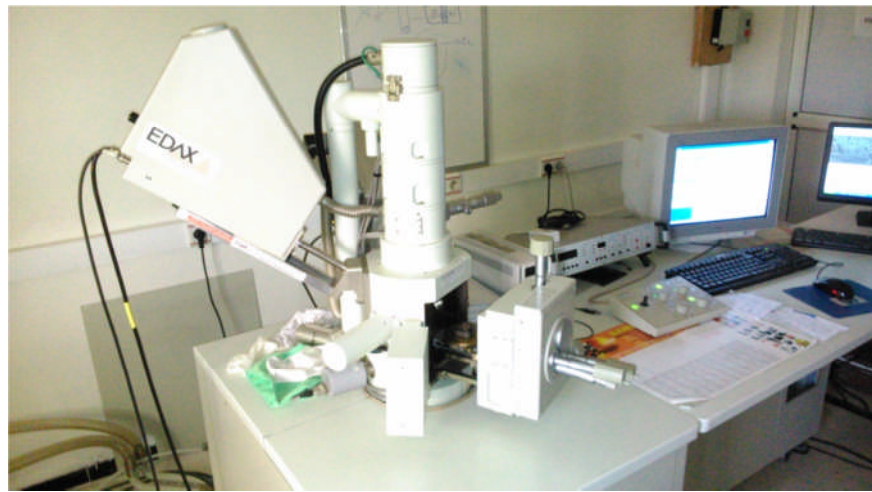
- Pour les éprouvettes de PET, celle-ci ont été analysé tel qu'elle vu leurs transparences.



## IV. 6. Microscopie Electronique à Balayage

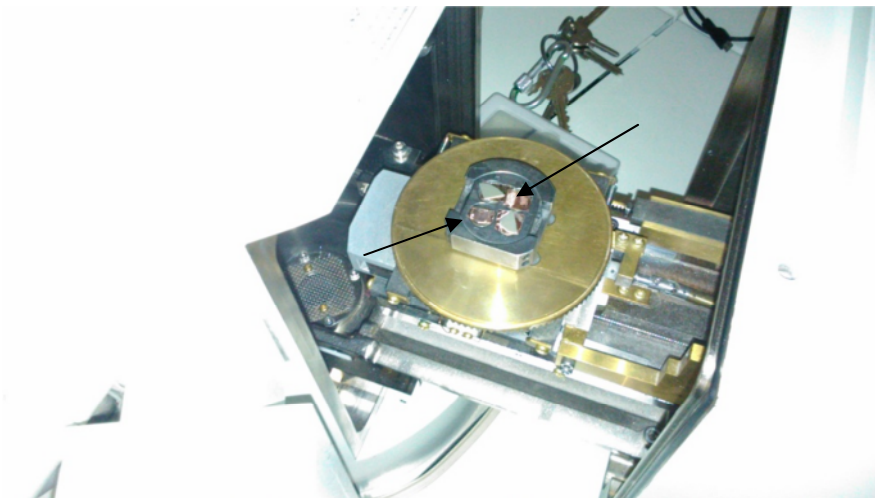
La microscopie électronique à balayage est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. La qualité des images obtenues par cette analyse dépend grandement de la qualité de l'échantillon, idéalement celui-ci doit être absolument propre, si possible plat mais aussi il doit être conducteur.

Les échantillons de PP et PET ont été analysés après métallisation par un microscope électronique à balayage de marque **JEOL JSM-6360. UV** relié à un ordinateur par l'intermédiaire duquel les différents traitements informatiques ont été réalisés.



**Figure IV.9: microscope électronique à balayage.**

Vu que le PP et le PET sont des isolantes électriques, nous avons procédé à une métallisation par une quantité d'or afin de les rendre conducteurs.



**Figure IV.10: Echantillons de PP et PET placés sur le porte d'échantillon après métallisation.**

L'analyse a été faite dans les conditions opératoires suivantes :

- Détecteur : SEI
- Tension d'accélération : 3kV à 10 Kv
- Agrandissement : De X 75 Jusqu' X 1100.



**Chapitre IV:**  
**Résultats et discussions**

### **IV.1. Etude préliminaire des interactions emballages/milieu simulateur basée sur la variation de masse.**

#### **IV.1.1. Evolution du taux de variation de masse**

Dans cette partie nous allons identifier la nature des phénomènes qui se produisent lors du contact du PET et du PP avec l'huile d'olive après avoir été en contact pendant 12 jours.

Des études préliminaires ont montré l'existence de deux phénomènes qui peuvent avoir lieu dans le cas d'interaction contenu/contenant qui sont :

- Le phénomène de sorption
- Le phénomène de migration

L'évolution du taux de variation des éprouvettes est une méthode fiable pour démontrer l'existence des phénomènes décrits.

En effet, s'il y a augmentation du taux de variation de masse, il s'agit d'un gain, de masse, ce qui indique la pénétration du liquide d'essai dans les éprouvettes de PET et PP.

Dans le cas contraire, si le taux de variation de masse diminue, cela indique le passage d'une certaine quantité d'additifs vers le milieu simulateur.

#### **IV.1.2. Effet du traitement par plasma argon**

Après avoir démontré la présence d'un phénomène de migration entre l'emballage plastique est contenu dans le cadre des travaux réalisés pour l'obtention du diplôme d'ingénieur, nous cherchons dans ce travail à diminuer ce phénomène migratoire en modifiant la surface du polymère par réticulation en utilisant une source plasma inductif.

D'autre part, Le traitement par plasma inductif dépend de quatre paramètres importants :

- La puissance du plasma ;
- Le temps d'exposition des échantillons au plasma ;
- La pression à l'intérieur du réacteur plasma ;
- La distance entre la source et l'échantillon.

Nous avons étudié l'effet de la puissance et le temps d'exposition des échantillons sur le phénomène de la migration des additifs.

## Chapitre IV: Résultats et discussions

Afin d'étudier l'effet de la puissance, nous avons traitées les échantillons à deux puissances 100 watt et 150 watt avec un temps de projection fixe de 2 minutes.

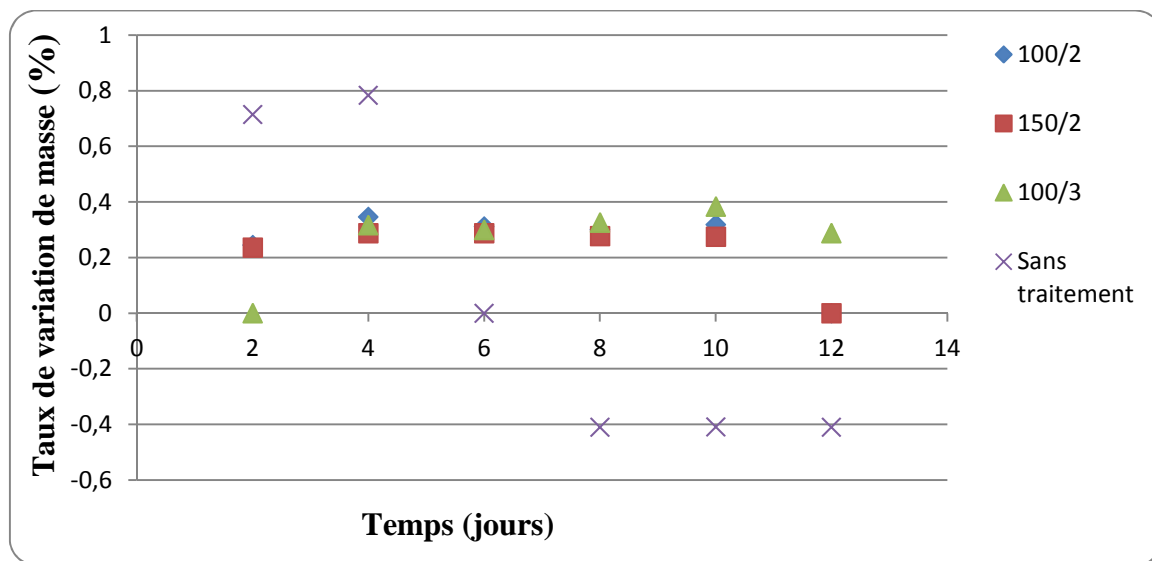
Ensuite, pour étudier le paramètre temps nous avons effectué le traitement à une puissance fixée à 100 w avec deux temps différentes (2 et 3 minutes).

D'autre part des essais sont effectués à 150 watt et à 3 minutes mais nous avons remarqué que les échantillons sont partiellement brûler et qu'ils n'ont pas résisté à la chaleur.

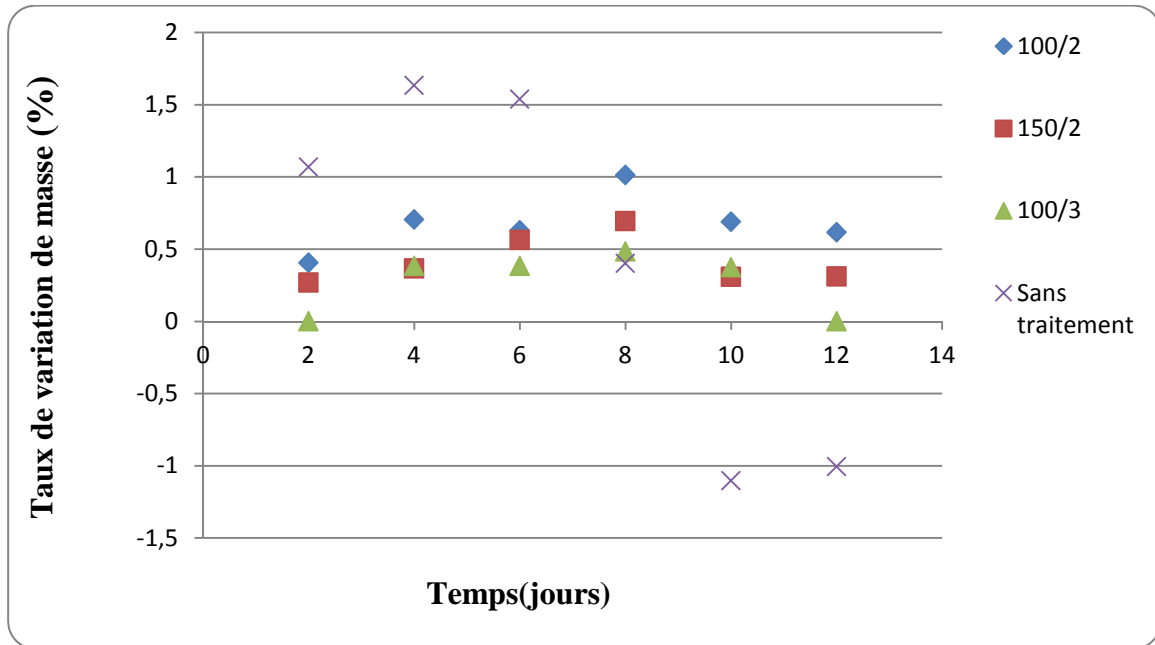
Pour résumé les expériences sont effectuées dans les conditions suivantes :

- Une puissance de 100 Watt avec un temps de projection de 2 minutes.
- Une puissance de 150 Watt avec un temps de projection de 3 minutes.
- Une puissance de 100 Watt avec un temps de projection de 3 minutes.

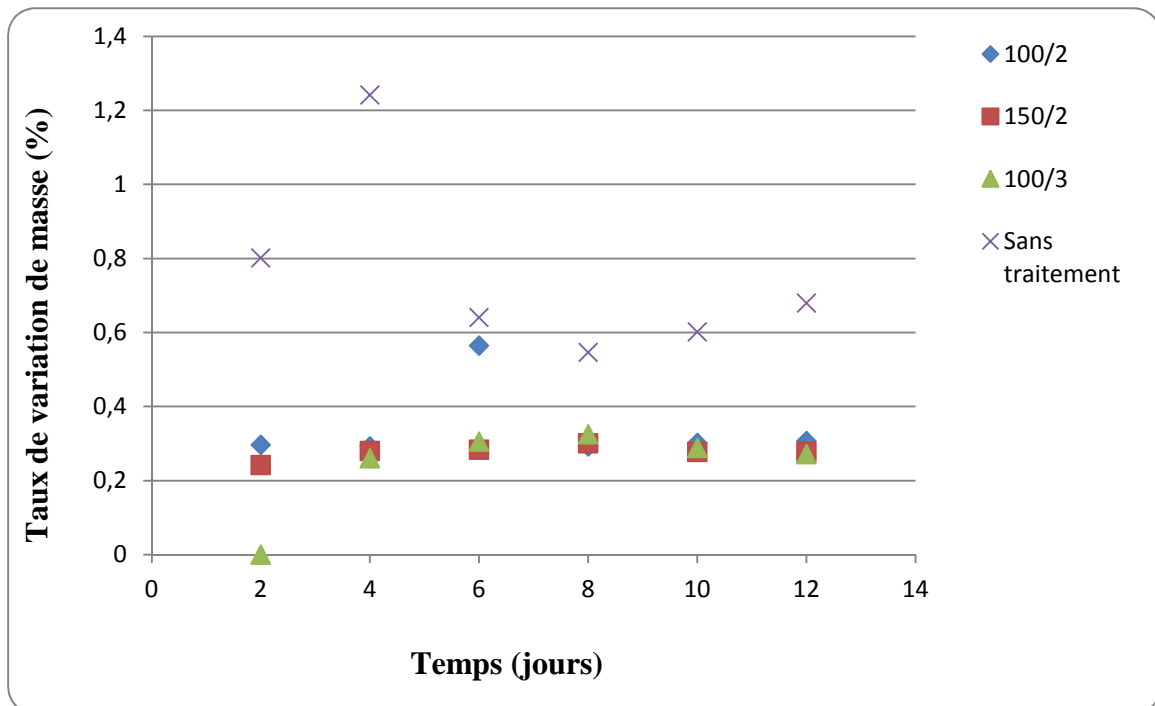
Les figures IV.1, IV.2, IV.3 et IV.4 montrent l'évolution du taux de variation de masse dans le cas des deux polymères PP et PET traités avec plasma et non traités à différentes températures (20°C et 40°C).



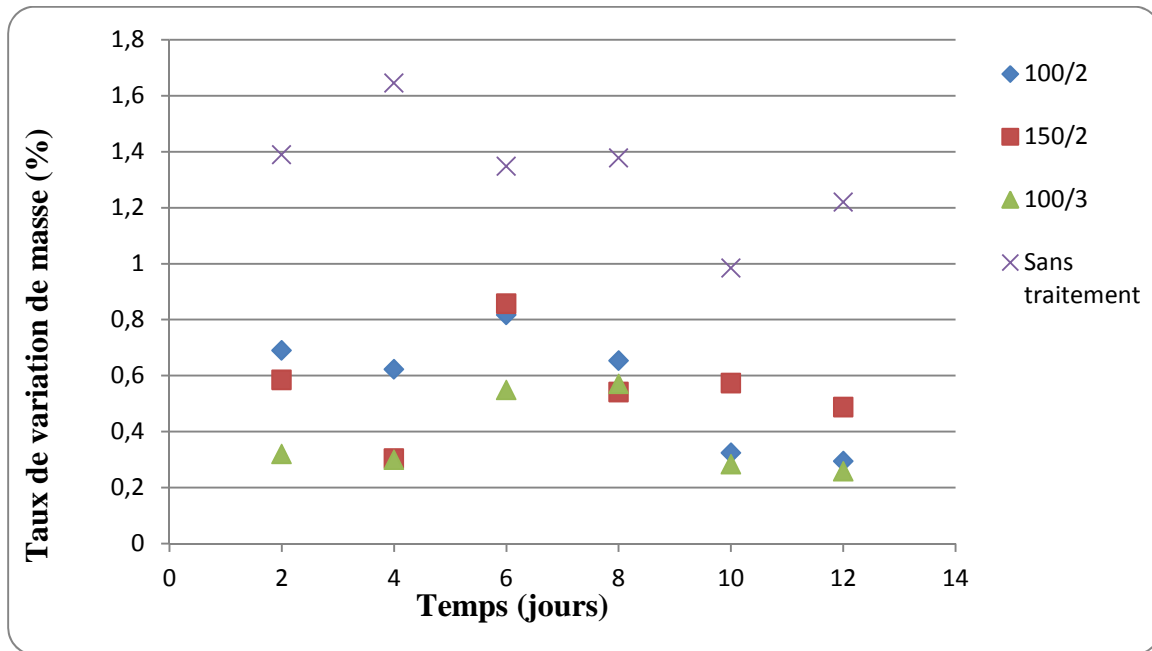
**Figure IV.1: Evolution du taux de variation de masse des éprouvettes de PET traitées et non traitées avec plasma en fonction du temps à 20°C.**



**Figure IV.2: Evolution du taux de variation de masse des éprouvettes de PET traitées et non traitées avec plasma en fonction du temps à 40°C.**



**Figure IV.3: Evolution du taux de variation de masse des éprouvettes du PP traitées et non traitées avec plasma en fonction du temps à 20°C.**



**Figure IV.4: Evolution du taux de variation de masse des éprouvettes du PP traitées et non traitées avec plasma en fonction du temps à 40°C.**

D'après les figures IV.1,IV.2,IV.3 et IV.4 on remarque que :

- De façon générale, le taux de variation de masse en fonction du temps est moins important pour les éprouvettes traitées avec plasma que celles non traitées, à 20 et 40 °C, ce met en évidence l'effet du traitement par source plasma inductif sur la migration des additifs.
- le paramètre temps est le plus important par rapport à la puissance parce que le taux de variation de masse est moins important pour des éprouvettes traitées à 100 watt et à 3 min par rapport au celles traités à 2 min et même traitées à 150 watt et à 2 min.
- Le paramètre puissance malgré sont effet sur la diminution de taux de variation de masse n'influe pas énormément sur l'efficacité du traitement plasma, parce que d'après les quarte figures on observe que les courbes de variation de taux de masse des éprouvettes traitées à 100 watt et 150 watt, respectivement, sont très proches.

### IV.1.3.Conclusion

L'ensemble des résultats obtenus montre que le phénomène de migration a été diminué dans le cas des éprouvettes traitées par une source plasma inductif.

Le paramètre temps est le plus important par rapport à la puissance dans le traitement de la surface polymérique par une source plasma.

Les interactions contenant /contenu sont moins remarquables, cas des éprouvettes traitées par une source plasma.

### **IV.2. Etude d'interactions basée sur les résultats des analyses physico-chimiques**

#### **IV.2.1.Introduction**

Dans cette partie, l'étude des interactions entre les éprouvettes en PET, PP et le milieu simulateur est abordée en utilisant différentes méthodes d'analyses à savoir, la spectroscopie infrarouge et la microscopie électronique à balayage.

Nous avons choisis les échantillons qui ont subi un traitement plasma à une puissance de 100 Watt et pendant un temps de projection de 3 minutes et qui ont subi l'essai de migration pendant 12 jours.

#### **IV.2.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier**

Dans ce paragraphe, nous aborderons l'étude des interactions entre les éprouvettes en PP coloré et de PET et les milieux simulateurs traitées par une source plasma inductif en utilisant la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

L'analyse des spectres infrarouges permet de suivre l'évolution des bandes caractéristiques des additifs ayant migré et de faire une estimation semi-quantitative de leur migration par le calcul des rapports d'absorbances à partir des spectres des éprouvettes analysées.

### IV.2.2.1. Analyse des spectres des films du PP avant et après traitement plasma

Les figures IV.5 et IV.6 illustrent la superposition des spectres infrarouges des éprouvettes de PP ayant été en contact avec l'huile d'olive à 20 et 40 °C, respectivement pendant, 4 jours, 8 jours, 12 jours ainsi que l'échantillon témoin (0 jour).

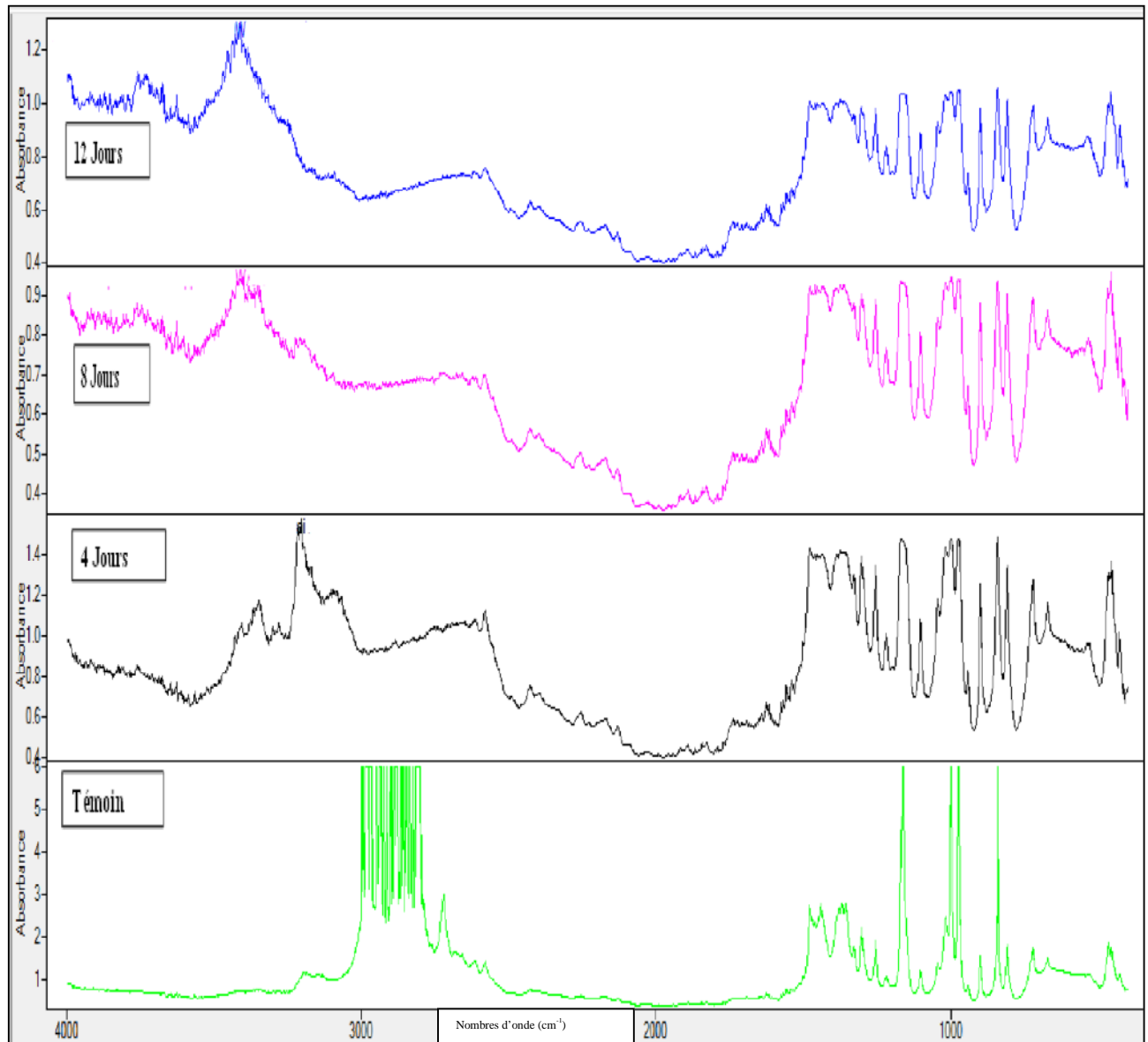
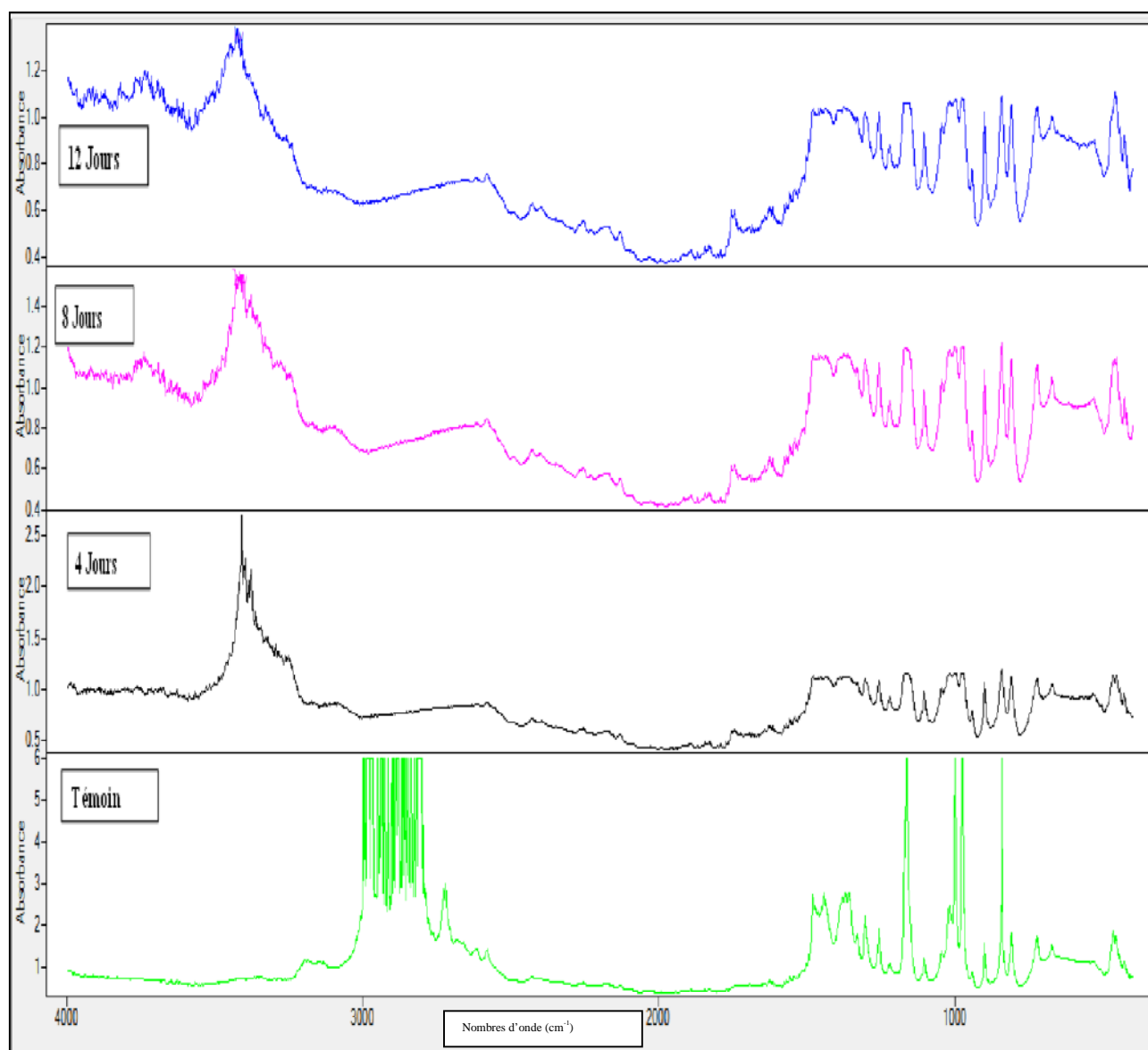


Figure IV.5: Spectres infrarouges des éprouvettes de PP traitées avec plasma ayant été en contact avec l'huile d'olive à 20 °C.



**Figure IV.6: Spectres infrarouges des éprouvettes de PP traitées avec plasma ayant été en contact avec l'huile d'olive à 40 °C.**

Une estimation semi quantitative de la migration des additifs s'avère nécessaire car les différents spectres obtenus ont montré qu'il y a effectivement un changement des bandes de vibration. Pour cela, on prend comme référence la bande à 1374 cm<sup>-1</sup> puis on calcule les rapports d'absorbances suivants :

- Migration des constituants contenant C=O:  $A_{1725} / A_{1374}$
- Migration des constituants contenant -C-O:  $A_{1166} / A_{1374}$

Les rapports d'absorbance en fonction du temps sont représentés dans les figures IV.7 et IV.8 :



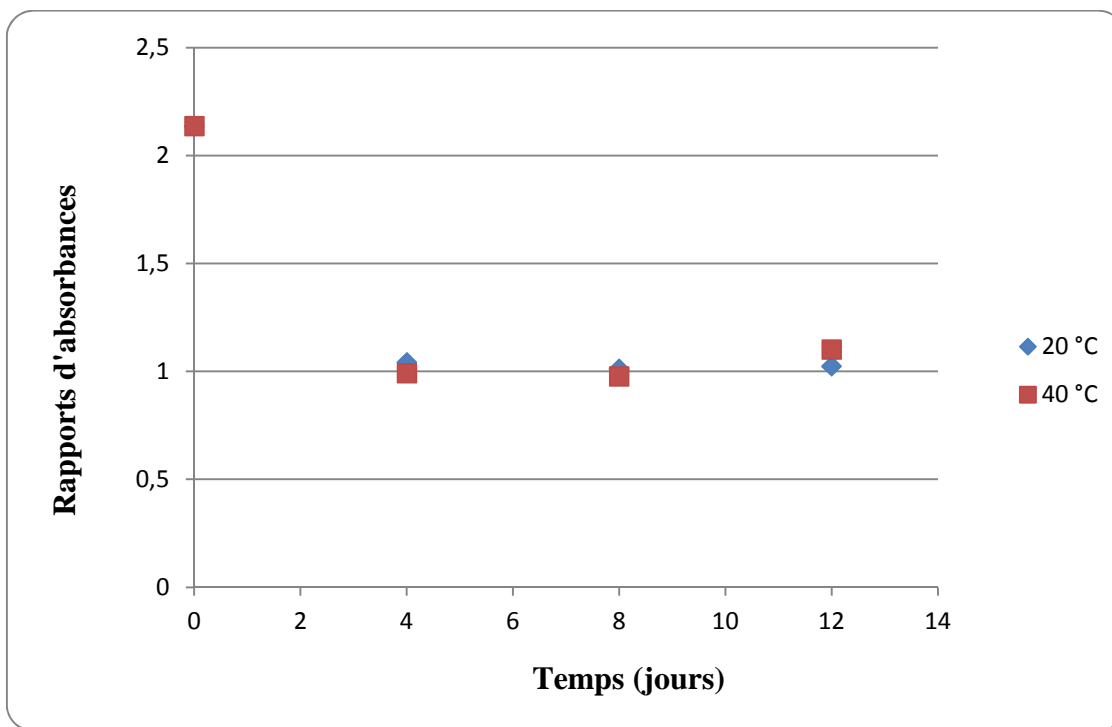


Figure IV.7 : Evolution du rapport d'absorbance  $A_{1725} / A_{1374}$  (C=O).

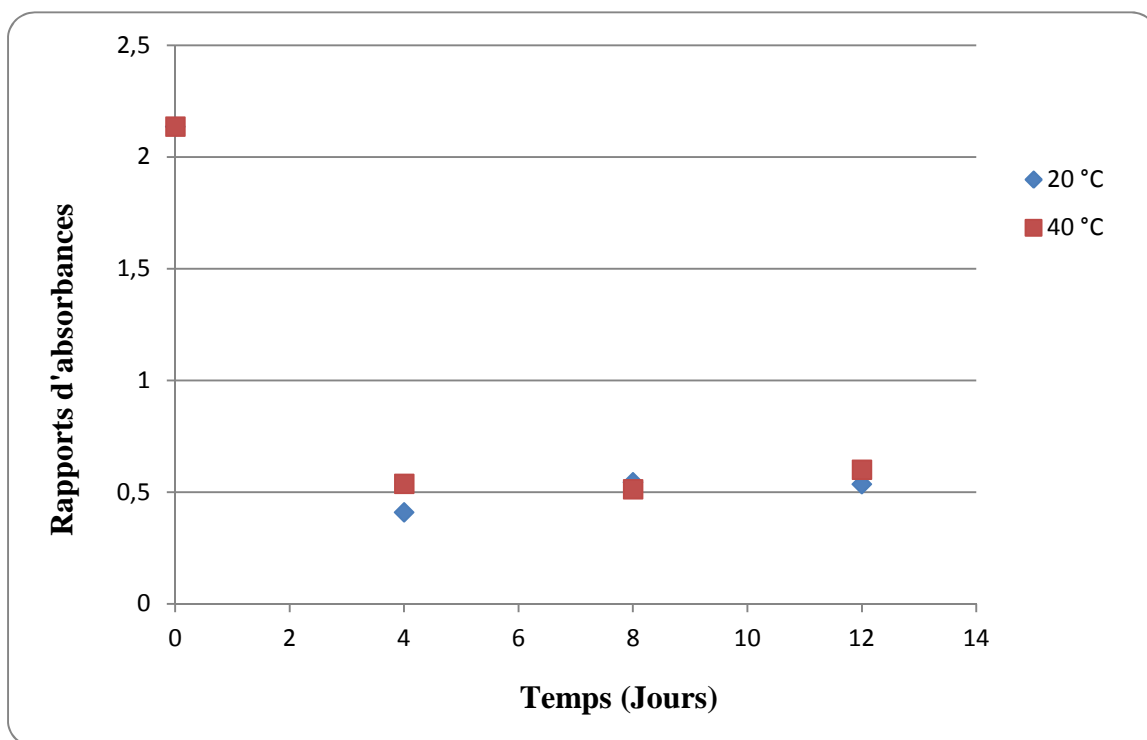


Figure IV.8 : Evolution du rapport d'absorbance  $A_{1166} / A_{1374}$  (-C-O).

D'après l'évolution des courbes correspondant aux rapports d'absorbances obtenus dans le cas du PP on note une diminution des rapports d'absorbances des groupements carbonyle et éther, ce qui se explique par la présence d'un phénomène de migration.

D'autre part, cette variation est plus faible par rapport aux résultats obtenus dans le cas des échantillons non traités (obtenus dans la partie ingénierat) avec plasma, ce qui confirme qu'il y a un effet positif du traitement sur la diminution du phénomène de migration.

### IV.2.2.2. Analyse des spectres des films du PET traités avec plasma après contact avec l'huile d'olive

Les figures IV.9 et IV.10 illustrent la superposition des spectres infrarouges des éprouvettes de PET ayant été en contact avec l'huile d'olive à 20°C et 40 °C, respectivement, pendant 4 jours, 8 jours et 12 jours ainsi que l'échantillon témoin (0 jour).

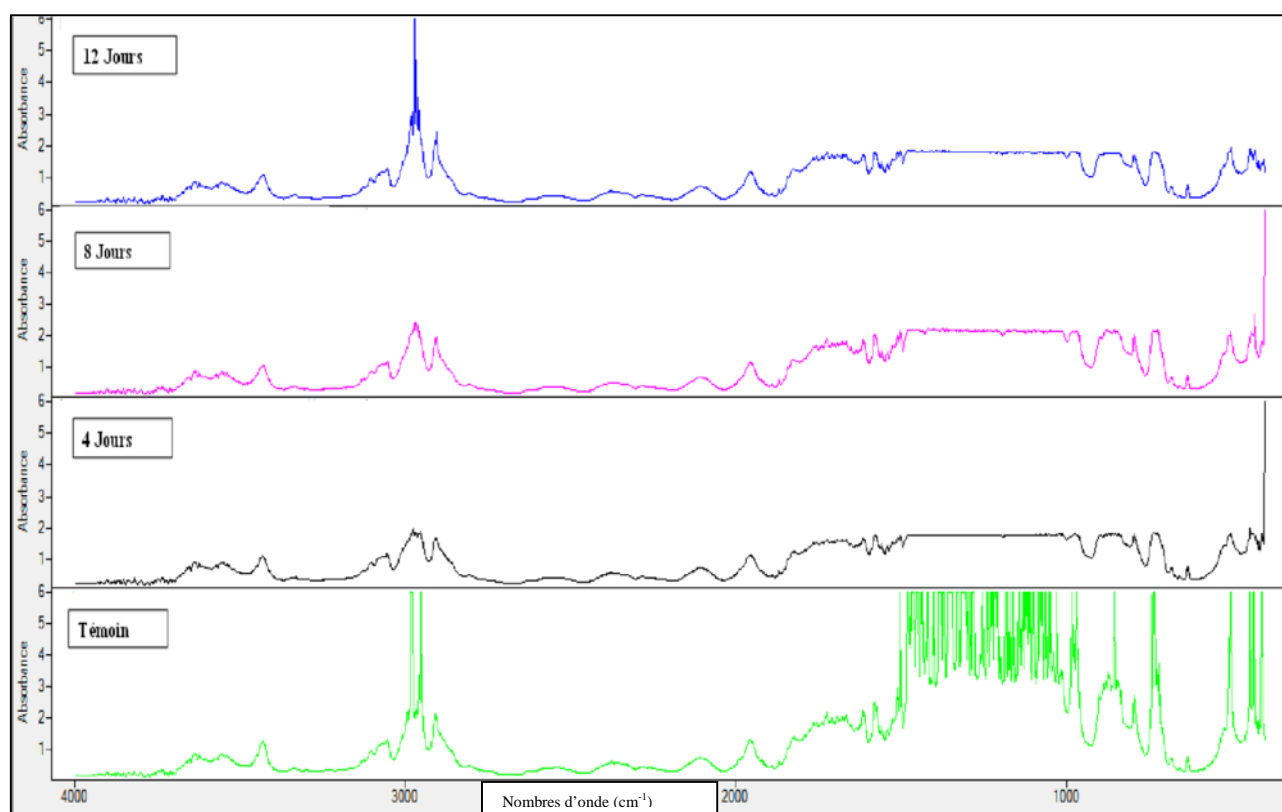
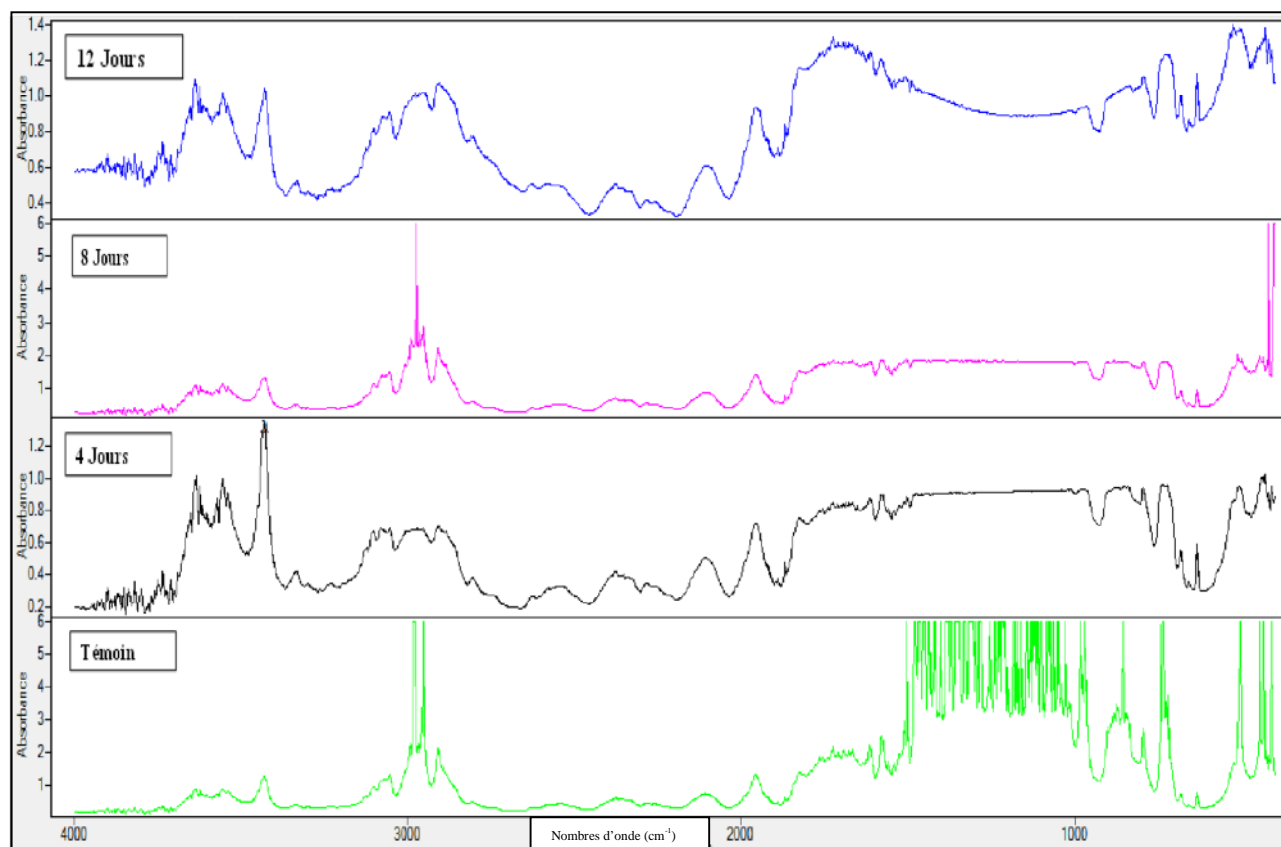


Figure IV.9: Spectres infrarouges des éprouvettes du PET traitées avec plasma ayant été en contact avec l'huile d'olive à 20 °C.



**Figure IV.10: Spectres infrarouges des éprouvettes du PET traitées avec plasma ayant été en contact avec l'huile d'olive à 40 °C.**

Dans le but de prévoir les éléments qui pourraient évoluer lors de la dégradation du PET, on s'est référé à la bibliographie. La bande qui correspond au cycle aromatique du PET situé à  $1409\text{ cm}^{-1}$  ne varie pas au cours du test de migration, on l'a pris comme pic référence.

Pour cela on a calculé les rapports d'absorbances suivants :

- migration liée au groupe C-O:  $A_{1074} / A_{1409}$ .
- migration liée au groupe  $\text{CH}_2$ :  $A_{1475} / A_{1409}$ .
- migration liée au groupe C=O:  $A_{1725} / A_{1409}$ .
- migration liée au groupe OH:  $A_{2971} / A_{1409}$ .
- migration liée au groupe CH:  $A_{3054} / A_{1409}$ .
- migration liée au groupe OH:  $A_{3639} / A_{1409}$ .

Les rapports d'absorbance en fonction du temps sont représentés dans les IV.11 à IV.16 graphes:

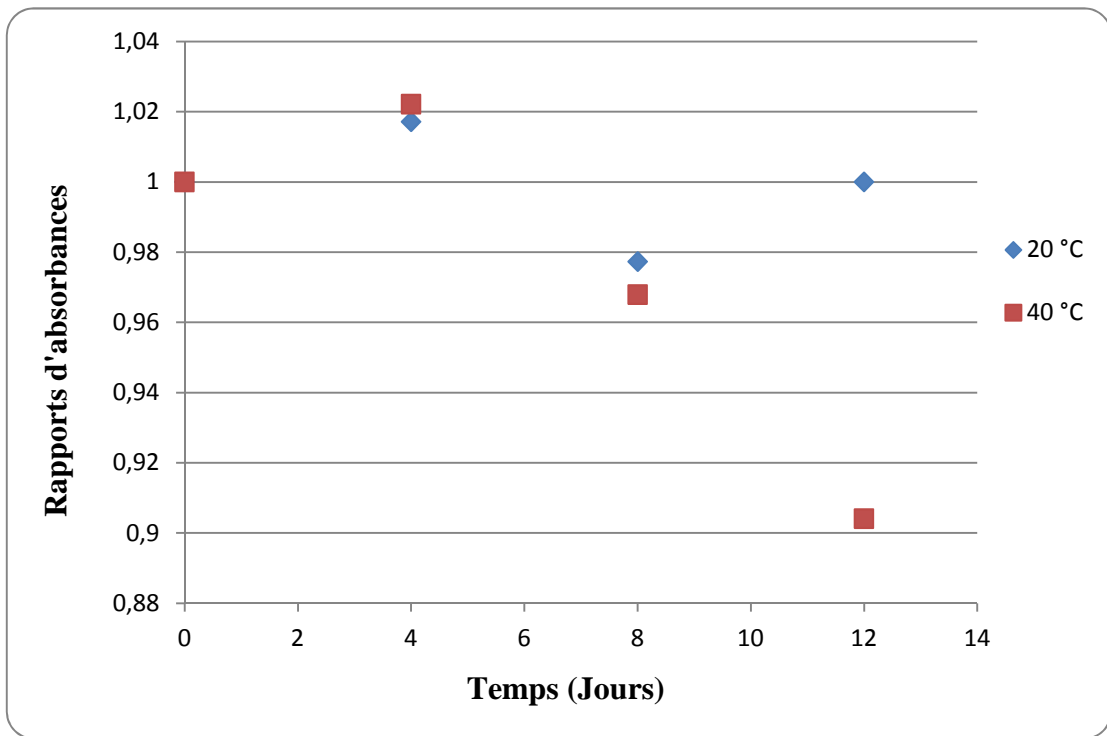


Figure IV.11: Evolution du rapport d'absorbances A 1074 / A 1409 (C-O).

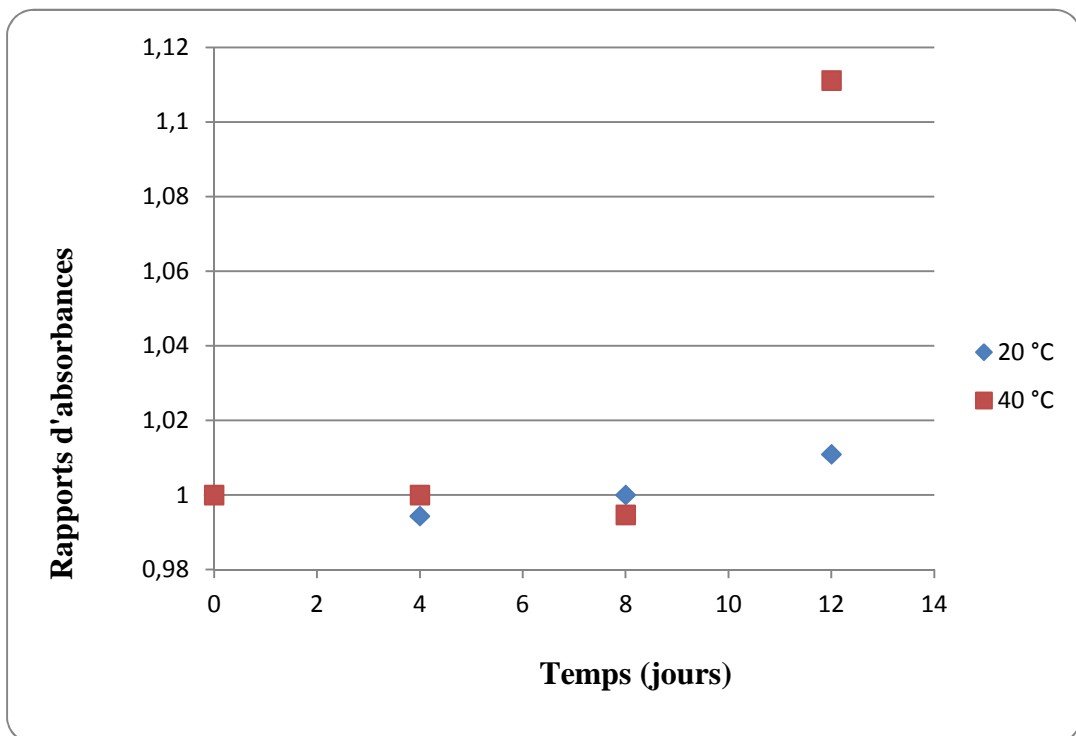


Figure IV.12 : Evolution du rapport d'absorbances A 1475 / A 1409 (CH<sub>2</sub>).

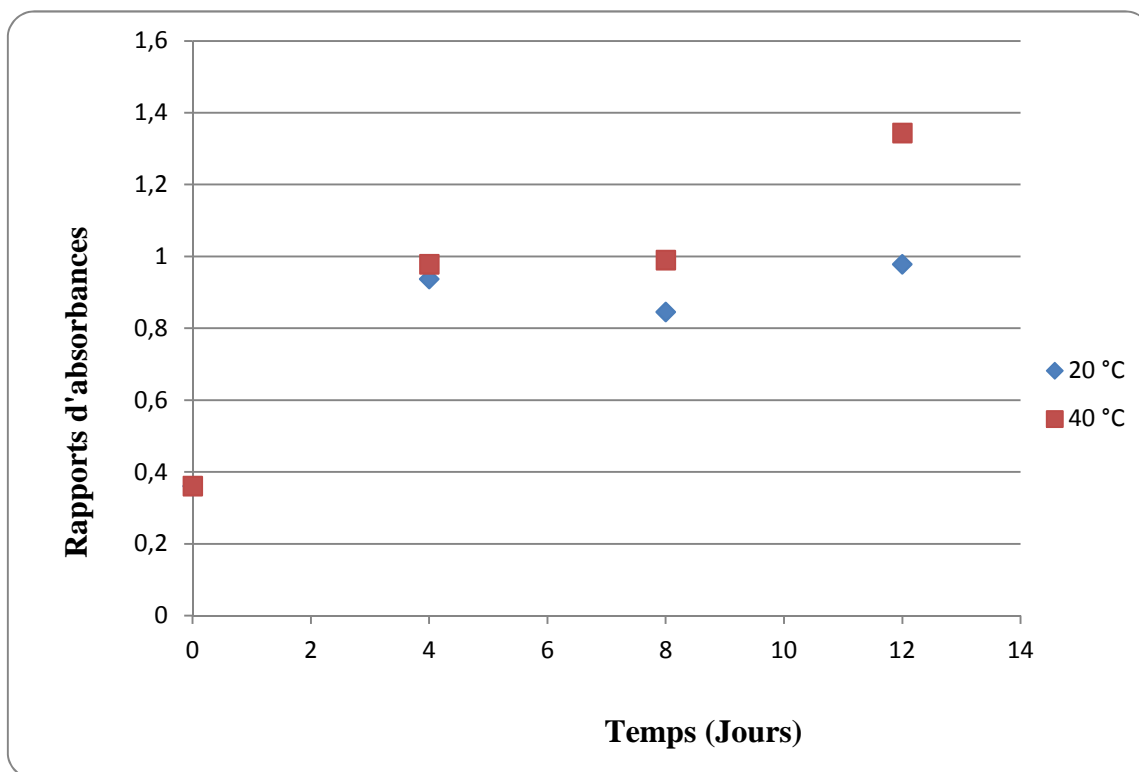


Figure IV.13 : Evolution du rapport d'absorbances  $A_{1725} / A_{1409}$  (C=O).

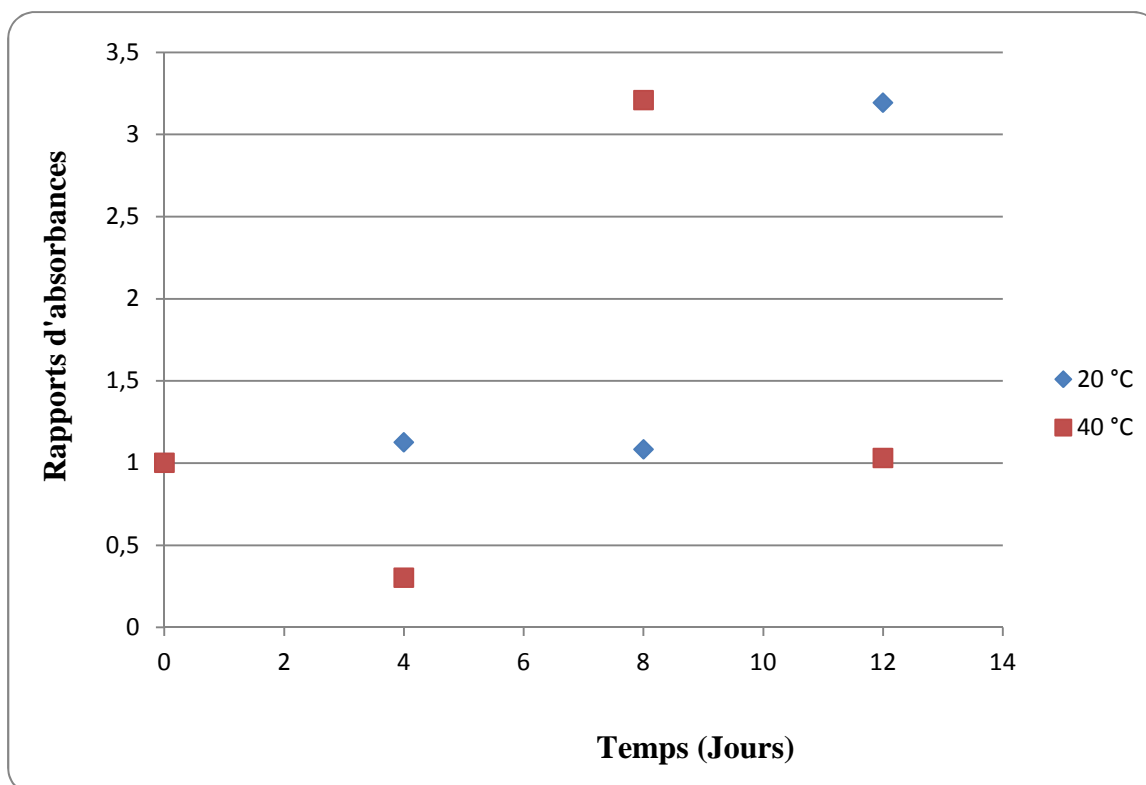


Figure IV.14 : Evolution du rapport d'absorbances  $A_{2971} / A_{1409}$  (OH).

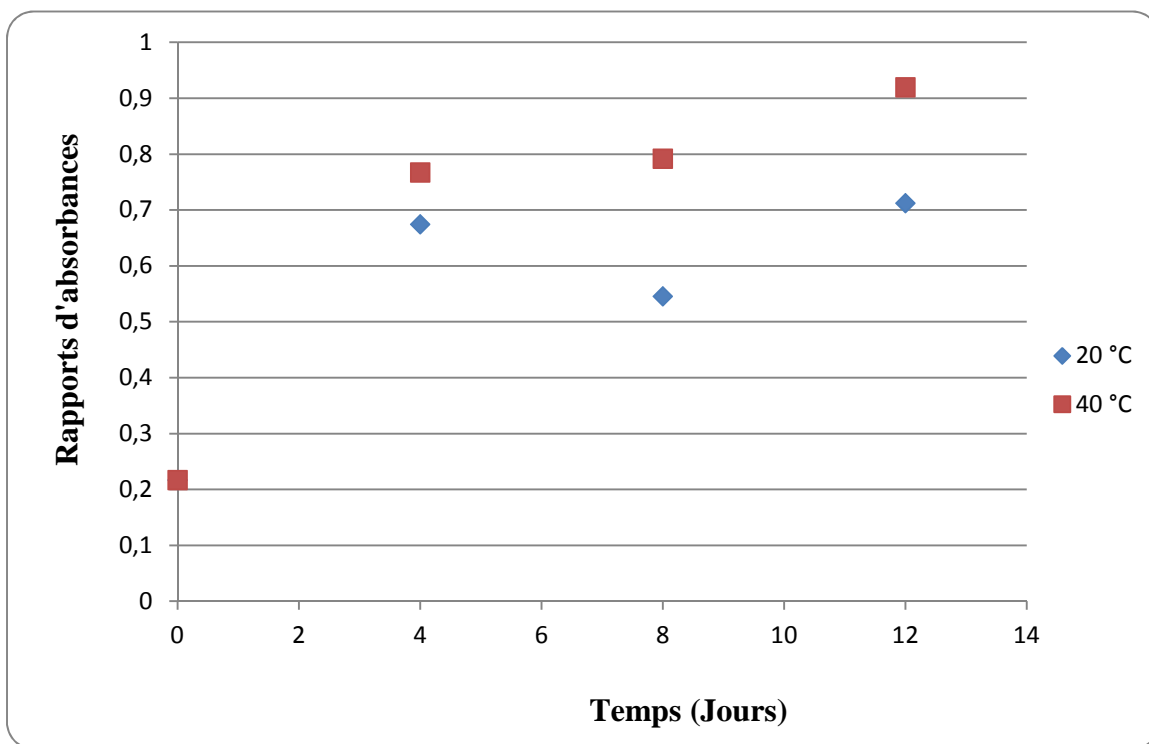


Figure IV.15 : Evolution du rapport d'absorbances A 3054 / A 1409 (CH).

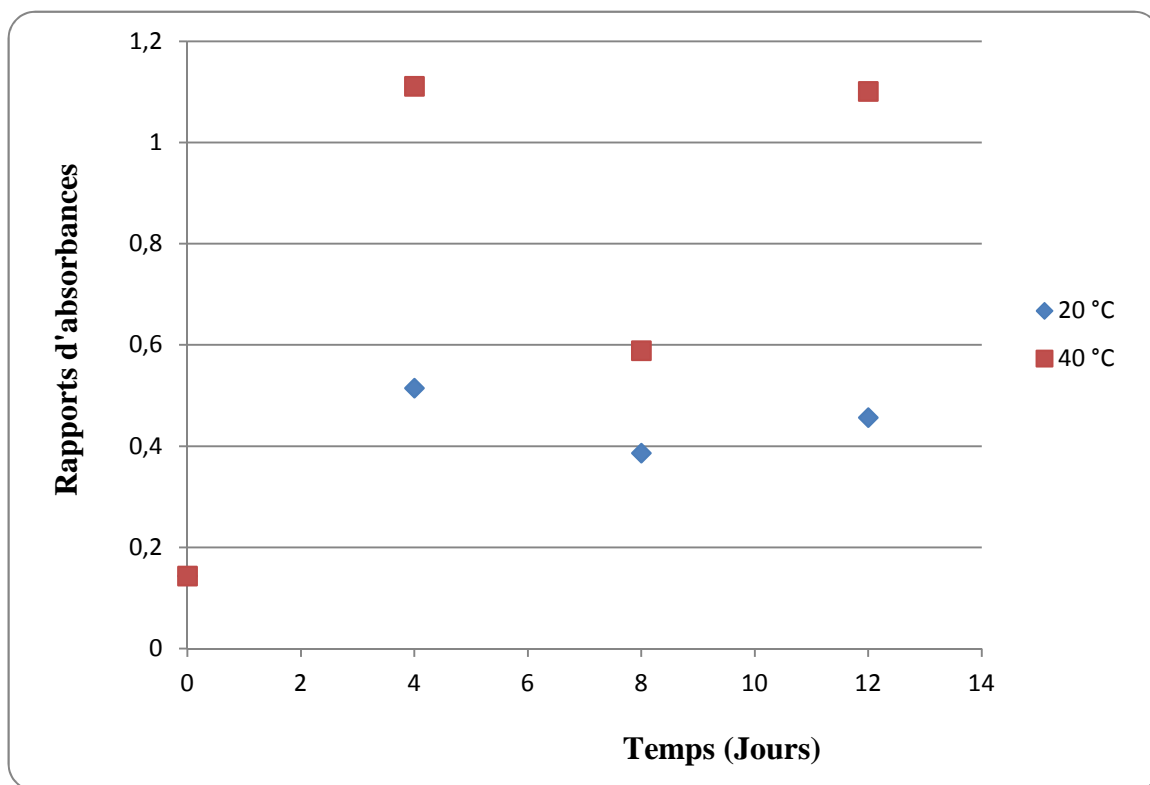


Figure IV.16: Evolution du rapport d'absorbances A 3639 / A 1409 (OH).

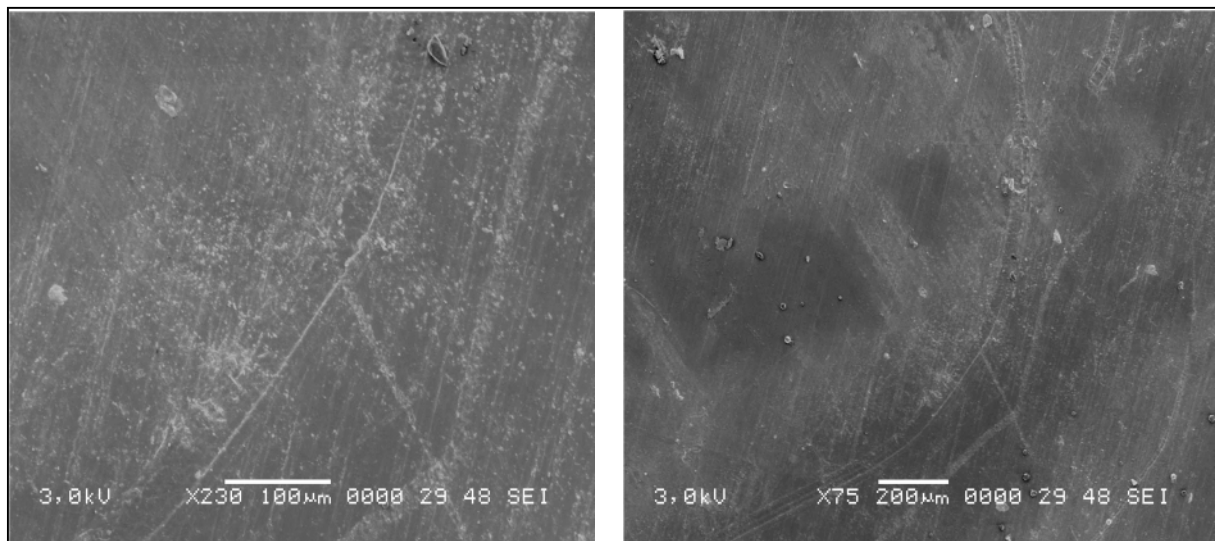
D'après les courbes des différents rapports d'absorbances obtenues dans le cas du PET on note qu'il y a variations des absorbances des bandes à 20°C et à 40°C, qui s'explique par le fait qu'il y ait deux phénomènes qui se produisent; la sorption des composés qui contiennent ces fonctions et leurs migrations.

Cette variation est plus faible par rapport aux résultats obtenus dans le cas des échantillons non traités avec plasma [26], ce qui confirme qu'il y a éventuellement un effet positif du traitement.

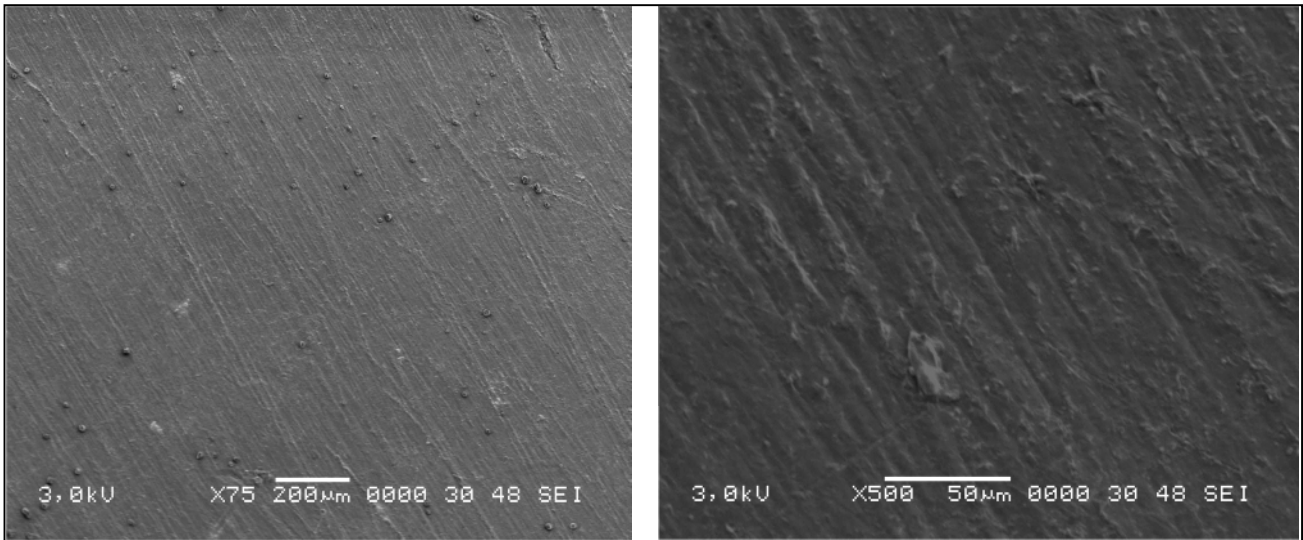
### IV.2.3. Analyse par microscopie électronique à balayage

Pour étudier l'effet du contact de l'huile d'olive avec les pastilles de PP et le PET traitées par une source plasma inductif qui ont subi des'essais de migration aux températures de 20°C et de 40°C, nous avons analysé la morphologie du PP et du PET en utilisant un microscope électronique à balayage (MEB).

#### ➤ Cas du PP



**Figure IV.17 : Morphologie de l'éprouvette de PP avant contact avec l'huile d'olive.**



IV. : Morphologie de l'éprouvette de PP traitée par une source plasma après contact avec l'huile d'olive à 40 °C.

➤ Cas du PET

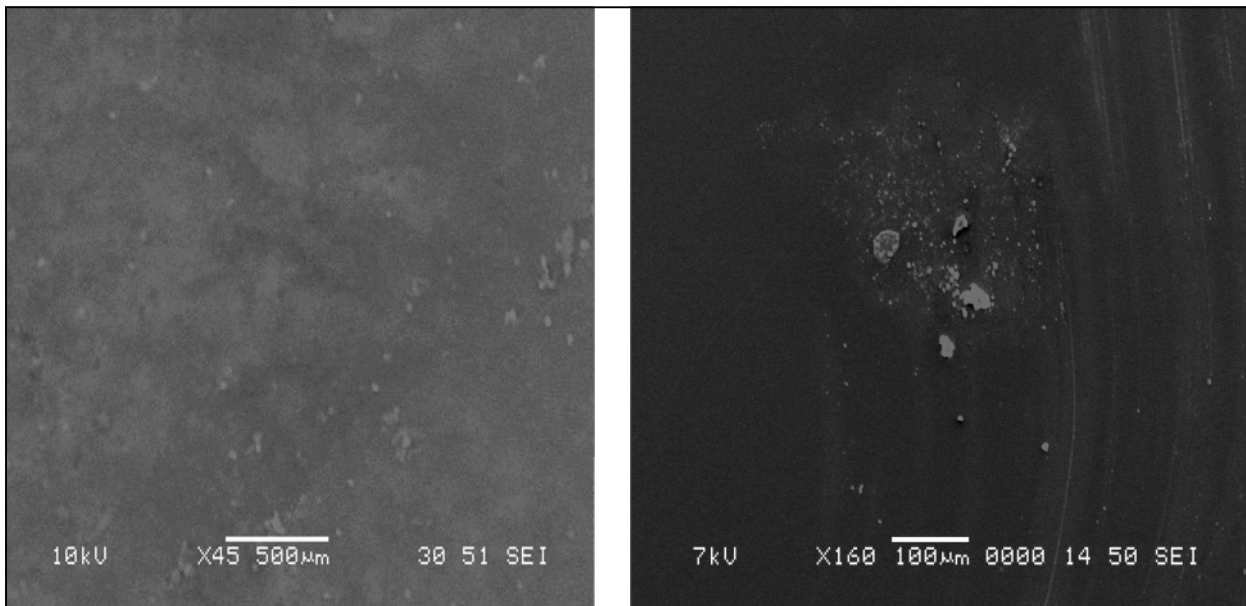
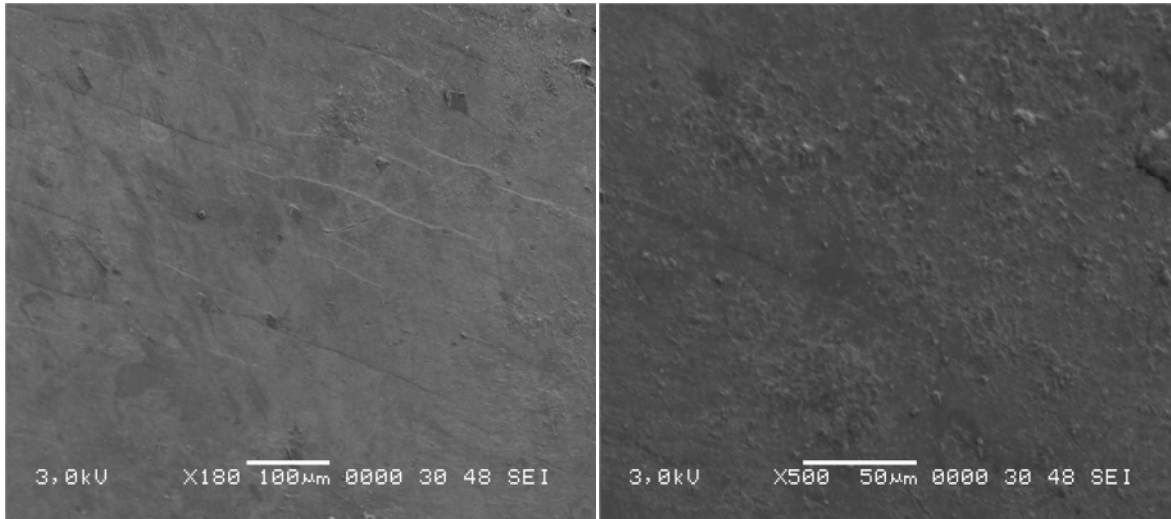


Figure IV.18 : Morphologie de l'éprouvette de PET avant contact avec l'huile d'olive.





### IV.19 : Morphologie de l'éprouvette de PET traitée par une source plasma après contact avec l'huile d'olive à 40 °C.

Par comparaison des images des échantillons de PET et de PP coloré témoins à celles des échantillons ayant subi les essais de migration dans l'huile d'olive, on observe que:

- Les échantillons témoins présentent des surfaces lisses et claires sur tout dans le cas du PET.
- Les pastilles de PP et PET traitées au plasma ne présentent pas des zones sombres indiquant que le traitement a été efficace.

### VI.2.4. Conclusion

Les résultats de la spectroscopie IRTF et les images du MEB ont conforté les résultats obtenus lors de l'étude de la migration basée sur la variation de masse.

# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

Le présent travail avait pour objectif de développer une approche visant à réduire les interactions contenant-contenu, en traitant la surface du polymère avec une source plasma froid.

L'étude du phénomène de migration a compris :

- Une étude préliminaire basée sur le suivi du taux de variation de masse des éprouvettes pour analyser le comportement des échantillons de PET et PP vis-à-vis du simulateur
- Une étude analytique basée sur les résultats des différentes techniques utilisées à savoir : la spectroscopie IRTF et le MEB.

L'ensemble des résultats obtenus a permis de montrer que les pastilles traitées par plasma inductif présentent des migrations plus faibles, ce qui montre l'efficacité de ce traitement.

L'étude a montré que le traitement est régi par la puissance plasma et le temps de projection.

Afin d'enrichir ce travail, nous proposons les recommandations suivantes :

- Développer un dépôt inerte par plasma qui minimise les phénomènes de sorption et la migration.
- Effectuer l'essai de migration sur chaque éprouvette à part pour améliorer la précision des résultats.

## Références bibliographiques

## Références bibliographiques

- [1] M. Kogoma and S. Okazaki, « Raising of ozone formation efficiency in a homogeneous glow discharge plasma at atmospheric pressure » J. Phys. D: Appl. Phys. volume 27,(1994).
- [2] M.REYNE, « Plastiques : polymères, transformation et application », Paris, France : Eds Hermès, (1991), PP 185-224.
- [3] L.Konkol,« Contaminants levels in recycled PET plastic», Swinburne University of Technology, Victoria (Australia),(2004).
- [4] P-Y.PENNURUN, « Migration à partir des bouteilles en PET recyclé. Elaboration et validation d'un modèle applicable aux barrières fonctionnelles », Thèse de doctorat en chimie, université de Reims Champagne-Ardenne, Reims, (2001).
- [5] C. BACHA CAMPA «Evaluation de la migration des constituants de l'emballage en poly(ethyleneterephtalate) vers l'eau, des facteurs d'influence et du potentiel toxique des migrants »,Thèse de doctorat, l'Institut National Polytechnique de Lorraine ,(2011).
- [6] I.Severina, A-M.Riquetb, M-C.Chagnona. Évaluation et gestion des risques-Matériaux d'emballage à contact alimentaire, Cahier de nutrition et diététique, (2011), 46, PP 59-66.
- [7]J.Verdu , « Traité des matières plastiques: Vieillissement chimique ». Techniques de l'ingénieur, A3150, (1990).
- [8] O. ZAKI, Contribution à l'étude et à la modélisation de l'influence des phénomènes de transferts de masse sur le comportement mécanique de flacons en polypropylène, Thèse de doctorat, université de Paris-Est, Paris, (2008).
- [9] A.Feigenbaum,« 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, (1998) , Paris, 71-103.
- [10] D.FELDMAN, « Polymer barrier films», Journal of polymers and the environment, (2002), vol2, No 2, PP 49-55.
- [11] : N.Thallinger, « Fiche technique emballage », DIRECTIVE ALIMENTAIRE, fiche N° 26,Centre National de Recherche Technologique Emballages-Conditionnement, France, (2005).
- [12] M.Rahman, C.S. Brazel, « The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research to meet new challenges », Prog.Polym.Sci 29 (2004), PP 1223-1248.
- [13] S. BROUILLET., J. L. FUGIT. « Solutions to reduce release behaviour of plasticizer out of PVC made equipments binary blends of plasticizers and thermal treatment »,Polymer Bulletin, (2009), 62, 6, PP (843-854).

- [14] C. D. PAPASPYRIDES. « Flexible Poly(vinyl chloride) sheets : Interrelation between Ultra-Violet irradiation and plasticizer migration into alcohols ». *Polymer*, (1986), 27, 12, PP (1967-1970).
- [15] M. T. KHORASANI., H. MIRZADEH. « Effect of oxygen plasma treatment on surface charge and wettability of PVC blood bag in vitro assay». *Radiation Physics and Chemistry*, (2007), 76, 6, PP (1011-1016).
- [16] J.L.Fugit, J.L.Taverdet, « Traitement visant à diminuer la contamination par les emballages en PVC », *Ann.Fals.Exp.Chim*, N° 952, PP 301-312, (2000).
- [17] René Karthäuser , « Les besoins de recherche sur les emballages alimentaire », INRA Reims , (2005).
- [18] L.Castle, J. Mercer, J.Gilbert, « Migration from plasticized films into foods. 4. Use of polymeric plasticizers and lower levels of di-(2-ethylhexyl) adipate plasticizer in PVC films to reduce migration into foods », *Food additives and contaminants*, PP 277-282 (2000).
- [19] S.Brouillet, J.Fugit, « Solutions to reduce release behavior of plasticizers out of PVC made equipments: binary blends of plasticizers and thermal treatment », (2009).
- [20] I. Langmuir, «Oscillations in Ionized Gases», *Proc. Nat. Acad. Sci.* (1928).
- [21] M. François Lewis, « Étude sur les propriétés d'adhérence des revêtements fluorocarbonés déposés par plasma sur de l'acier inoxydable 316L pour les stents coronariens », Thèse de doctorat, UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE,(2009).
- [22]Wikipedia, « Physique des plasmas ».
- [23] I. ERRIFAI, « Polymérisation et greffages induits par plasma froid basse pression de composés organophosphorés et fluorés pour l'amélioration des performances retard au feu du polyamide », Thèse doctorat, L'UNIVERSITE DE LILLE I,(2005).
- [24] E. DARQUE-CERETTI., E. FELDER., J. M. HAUDIN. « Etude et analyse des surfaces de polymères ». *Techniques de l'Ingénieur*, (2003), AM 3 279, PP (1-22).
- [25] A. M. RIQUET., J. M. HERRY., F. PONCIN-EPAILLARD., G. LEGEAY., M. N. BELLON-FONTAINE. «Développement de matériaux plastiques à surfaces modifiées et maîtrise de la biocontamination». *Techniques de l'Ingénieur*, (2008), RE 103, PP 1-10.