



Interactions contenu-contenant TRANSFERTS DE MATIERE SORPTION

Pascale Chalié

POURQUOI ESTIMER LES TRANSFERTS ET LES INTERACTIONS ?

- Pour éviter un emballage néfaste à la santé du consommateur
- Pour estimer la durée de vie d'un produit pour un emballage donné
- Pour proposer un emballage ayant des propriétés adaptées aux produits

Plan

1. Définition du transport dans les polymères denses
2. Facteurs influençant les transferts
3. Comment augmenter les propriétés barrières

Contexte

Oxydation de composés d'intérêt

• Nutritionnels
acides gras ess., vit.,...

• Organoleptiques
arômes, pigments,...

**Respiration,
maturation des
produits vivants**

- Fruits et légumes
- Produits de la mer...

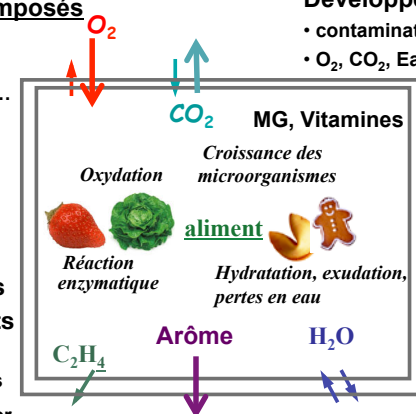
Développement microbien

- contamination souvent en surface
- O_2 , CO_2 , Eau

**Affinité pour
l'emballage**

**Eau liquide (exsudat)
ou vapeur (a_w)**

- Altération de texture
- Favorise les autres
mécanismes d'altération,
notamment microbiens



Pertes de la qualité organoleptique

1. Définition du transport dans un polymère dense Transferts et Interactions

Altération de la qualité sanitaire et organoleptique de l'aliment entraîne des problèmes d'oxydation, de développement de microorganismes, d'off-flaveurs, de modification de texture etc

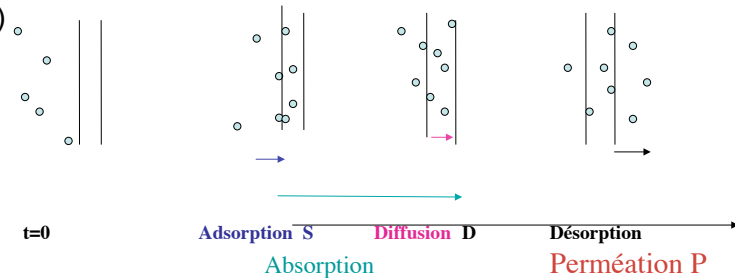
Trois phénomènes physico-chimiques

- **la migration** de composés volatils ou non volatils à partir de l'emballage vers le produit et son environnement

- **la sorption** par l'emballage de molécules de l'aliment, ou venant de l'environnement. Notion d'affinité

- **la diffusion** dans l'emballage qui correspond au transfert de composés provenant du milieu environnant ou de l'aliment comme les gaz, les vapeurs ou les liquides

Le phénomène de transfert à travers un emballage peut être décrit par un procédé multi étapes : modèle de Sorption –Diffusion (S-D).



- Le phénomène de **sorption** comprend de l'adsorption et de l'absorption et peut aller jusqu'au piégeage

Adsorption : adhérence de surface : phénomène rapide

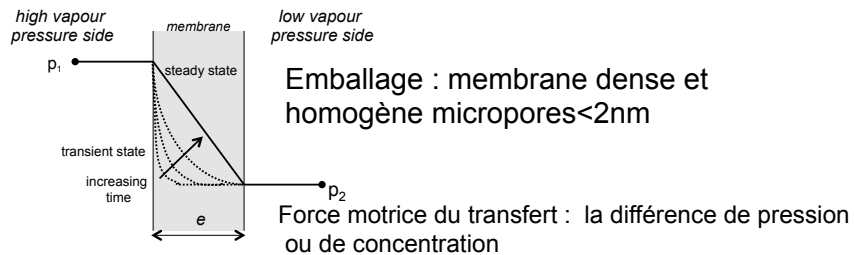
Absorption : dissolution d'un liquide dans la masse : lent

- La **diffusion** paramètre cinétique : contrôlée par la différence de potentiel chimique (concentration ou pression)

PERMEATION ce qui traverse

englobe la sorption (thermodynamique) et la diffusion (cinétique)

Le transfert : approche théorique



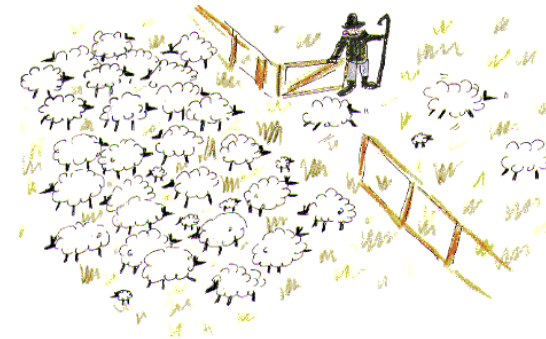
- Les lois de Fick sont couramment utilisées pour décrire le mécanisme diffusif de transfert de matière dans l'emballage (Crank 1975) et calculer **D le coefficient de diffusion en m²/s**,

$$F = -D \cdot \frac{\partial C}{\partial x}$$

avec F densité de flux de matière en g par unité d'aire et de temps, C teneur en perméant locale, et x la coordonnée d'épaisseur.

Première loi de Fick

$$\vec{J}_i = -D_i \vec{\nabla} c_i$$

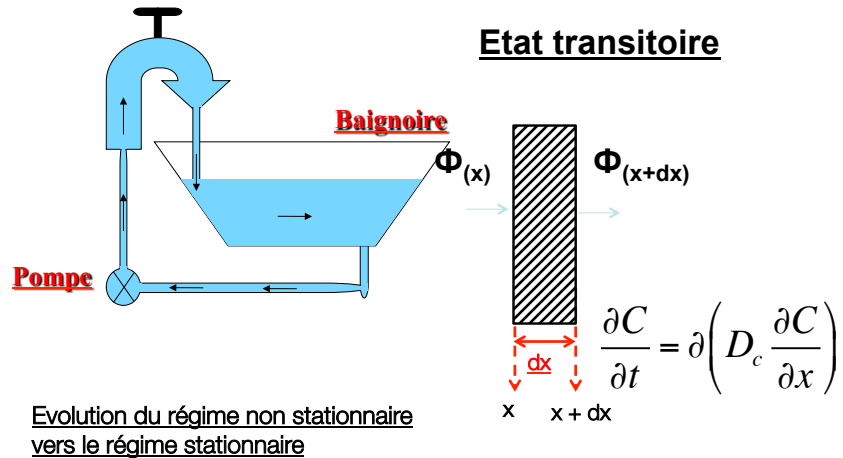


Adolph Fick
(1829-1901)

$$F = D \frac{\Delta C}{l}$$

Seconde loi de fick

Evolution du régime non stationnaire vers le régime stationnaire



Le transfert : approche théorique

Dans le cas où e est l'épaisseur du matériau et C_1 et C_2 les concentrations en composé de part et d'autre du matériau :

$$F = D \cdot (C_1 - C_2) / e \quad (\text{équation 2})$$

Dans le cas des gaz et des composés volatils à faible concentration, la loi d'Henry s'applique pour une température et une pression constante (interactions pénétrant/ pénétrant et pénétrant/ polymère faibles) :

$$C = S \cdot P \quad (\text{équation 3})$$

si C concentration en perméant en $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, P la pression de vapeur du Perméant en Pa alors S coefficient de solubilité en $\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$.

Si l'on combine les équations 2 et 3, on peut exprimer le flux par rapport à un gradient de pression de part et d'autre du matériau, ce gradient dépend de la pression de vapeur saturante du perméant.

$$F = D \cdot S \cdot (p_2 - p_1) / e \quad (\text{équation 4})$$

Loi de Henry

A une température donnée, la pression d'un gaz est proportionnelle à sa concentration :

$$P_{\text{gaz}} = K_H(T) \times C_{\text{gaz dissous}} = \frac{1}{S_{\text{gaz}}} \times C_{\text{gaz dissous}}$$



William Henry
(1775, 1836)
physicien et
chimiste
britannique

ATTENTION aux unités !

Avec P_{gaz} en Pa, $C_{\text{gaz dissous}}$ en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $K_H(T)$ en $\text{Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ et

donc S_{gaz} en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$.

Quand on utilise la loi de Henry et donc K_{Henry} , il est donc important de vérifier la dimension de la valeur que l'on utilise.

10

Le transfert : approche théorique

On constate donc que le transfert dépend :

- de la différence de potentiel chimique exprimée en pression partielle qui est fonction de la nature du perméant
- mais aussi de deux paramètres intrinsèques du matériau
 - la sorption ou affinité entre le composé et le matériau
 - la diffusivité ou mobilité du perméant dans le matériau.

Perméabilité : grandeur globale des transferts mesurée à l'état stationnaire

En pratique la perméabilité est calculée à partir de la quantité de perméant qui a traversé un film de surface A et d'épaisseur e pendant un temps Δt .

$$P = \frac{Q \cdot e}{A \cdot t \cdot \Delta p}$$

e : épaisseur du film

Δp : gradient de pression partielle et

Q : quantité (g) A : surface en m^2 t : temps en s

Perméabilité = $F_{\text{max}} \cdot e / \Delta p$ s'exprime en $(\text{g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1})$

avec F : flux ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)

et $F = D \cdot S \cdot (p_2 - p_1) / e$ alors $P = D \cdot S$ si S et D indépendants de la concentration

Transfert et Matériau

- **Barrière de solubilité : perméabilité faible**
car solubilité faible (faible affinité, accès au volume libre difficile, matériau cristallin)
- **Barrière de diffusion : faible coefficient de diffusion** (taille du diffusant, orientation du matériau)
- **Barrières de diffusion et de solubilité**
(matériaux denses, semi-cristallins et polaires)

Exemple de Méthodologie:

Détermination de la perméabilité à la vapeur d'eau par gravimétrie

- Principe de fonctionnement :

$$WTR = F_{\max} = Q/A.t$$

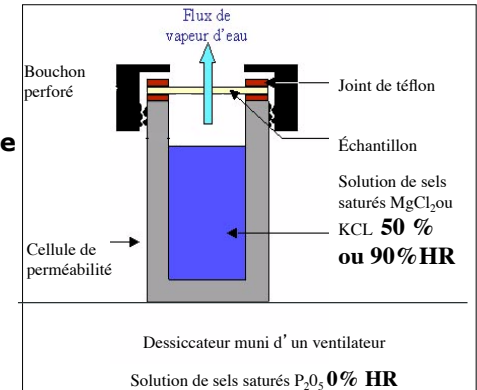
$$\text{Perméabilité} = (F_{\max}/\Delta p).e$$

(g.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹)

e : épaisseur du matériau

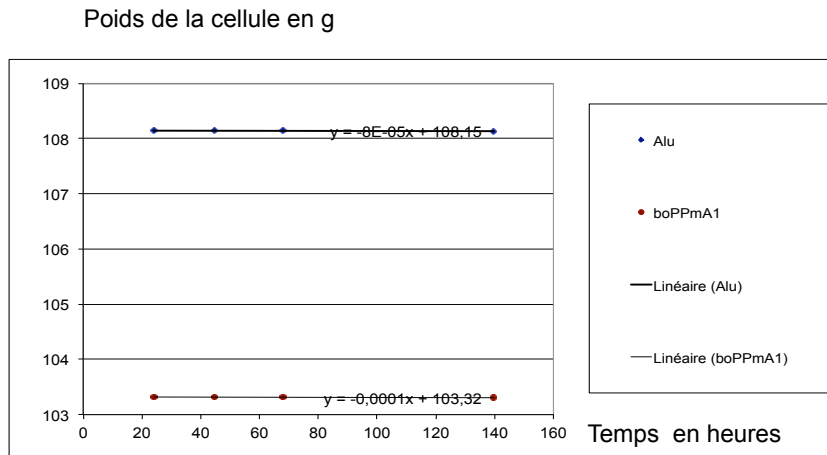
Δp : gradient de pression partielle de part et d'autre du matériau

F_{max} : flux max. (g.m⁻².s⁻¹)



Méthode normalisée : norme AFNOR, ASTM E96-80
conditions 23°C et 50% HR ou 38°C et 90% HR

Exemple de résultats obtenus pour différents matériaux à 25°C et 50% d'HR



Exemple de calcul pente en g/h

Surface en m² 0,00090746, épaisseur boPPM 30 μm, épaisseur alu 40 μm,
Déterminer la perméabilité pour un Delta P de 50% sachant que la pression P de la vapeur d'eau est de 3167 Pa à 25°C

Exemple: Perméabilité à la vapeur d'eau de différents matériaux

Emballage	Perméabilité (10 ⁻¹⁵ kg/m/s/Pa)	
	25°C ΔAw=0,5	38°C ΔAw=0,9
Aluminium	0,31 (0,18)	0,93 (0,22)
papier R	10,07 (1,43)	26,5 (1,8)
papier A	8,68 (0,74)	52,5 (3,8)
bOPP	0,60 (0,21)	3,22 (0,20)
bOPPM	0,29 (0,04)	0,30 (0,05)

□ effet des conditions environnementales

□ Papiers plus sensibles à l'eau que plastiques

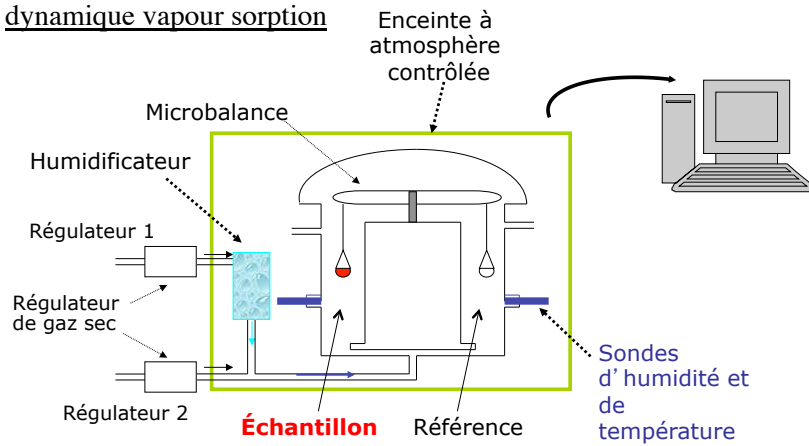
Dans conditions tropicale

Ppapier A>Ppapier R

PbiOPP>PbiOPPM

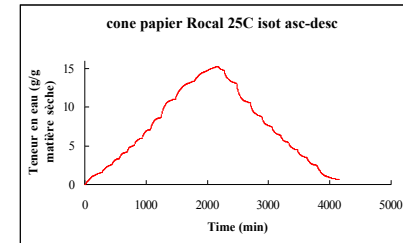
Détermination des isothermes de sorption

- Schéma du DVS / dynamique vapeur sorption



Isothermes de sorption obtenus

à 25°C:



Présente un hystérésis :
Changement de structure
Type Flory-Huggins
Plastification

Mesure de la teneur en eau à chaque palier

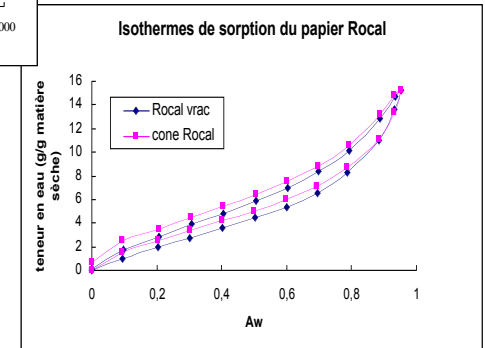
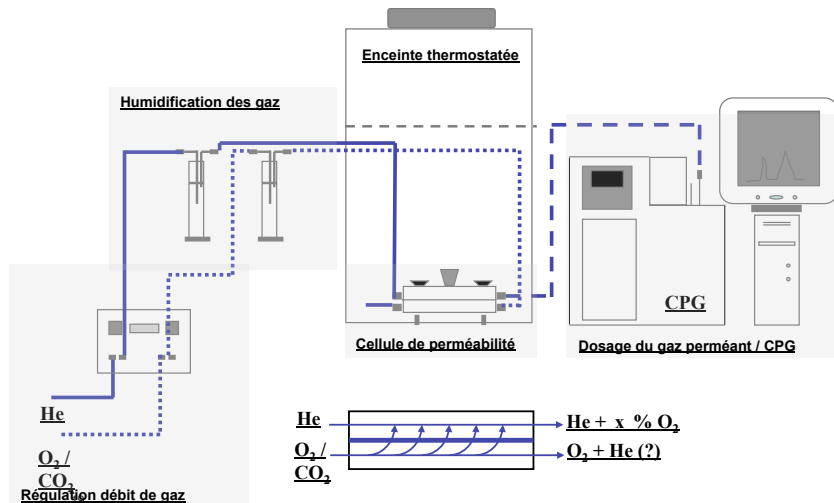
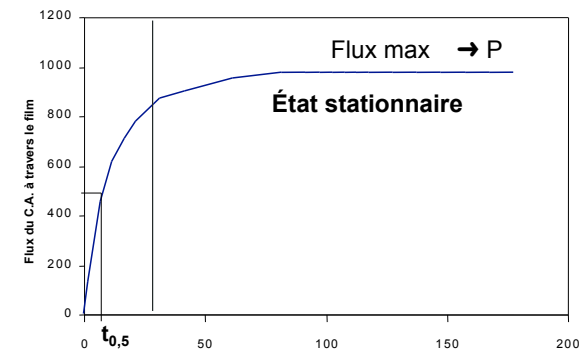


Schéma et principe de l'appareil de mesure de la perméabilité aux gaz



Mesure de la perméabilité au gaz

Méthode isostatique

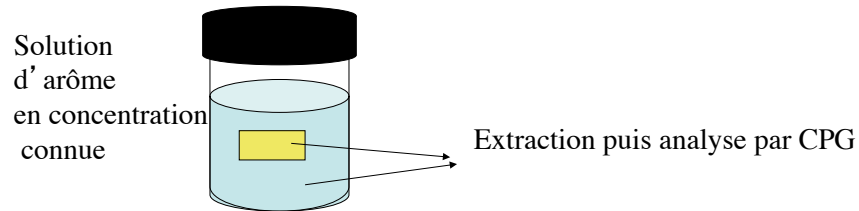


$$D = e^2 / 7,2 t_{0,5}$$

Mesure de la sorption de composé d'arôme ou scalping

contact direct

Immersion



Suivi de la sorption au cours du temps = cinétique → obtention de D
A l'équilibre obtention de

S : solubilité ou coefficient de sorption en g/m^3

$$K = C_{\text{mat}}/C_{\text{solution}}$$

Utilisation de simulants alimentaires: eau, éthanol à 20%, eau acidifiée, huile

Les différentes grandeurs déterminées et l'effet de l'épaisseur

Film mesuré	OTR $\text{cm}^3/\text{m}^2.\text{jour}$	Perméabilité $\text{cm}^3.\text{cm}/(\text{m}^2.\text{jour}.\text{mmHg})$	Taux de perméation $\text{cm}^3.\text{cm}/(\text{m}^2.\text{jour})$	Perméance $\text{cm}^3/\text{m}^2.\text{jour}.\text{mmHg}$
PET 100 μm	11.35	1.13E-01	1.54E-04	1.54E-02
PET 23 μm	55.84	1.28E-01	1.75E-04	7.59E-02
PET 12 μm	104.95	1.26E-01	1.71E-04	14.3E-02

Calcul d'une perméabilité aux gaz

- Une cellule de perméabilité est utilisée pour évaluer les coefficients de perméabilité d'un film aux gaz O_2 et CO_2 .
- Un disque de polychlorure de vinyle (diamètre = 12 cm, épaisseur = 50 μm) est découpé et fixé hermétiquement dans la cellule de mesure et placé à 23°C. Le film sépare deux atmosphères de pressions partielles de 0 et 100 %. Sachant qu'à l'équilibre les flux gazeux sont de $4.25.10^{-11}$ et $1.75.10^{-10}$ moles/s pour l' O_2 et le CO_2 respectivement, calculez les perméabilités de ce film à ces deux gaz (en moles/m/s/Pa).

3.Facteurs influençant les transferts

Au niveau des matériaux

- nature, polarité, état, T_g , cristallinité
- densité
- orientation
- plastification
- procédé

Au niveau du perméant

- taille moléculaire (D)
- structure chimique et hydrophobicité
- réactivité
- concentration
- constituants alimentaires

Facteurs externes

- T °C, humidité, procédés

3.1 Les Matériaux

Comportement particulier des plastiques dû à leur nature chimique :

polymères amorphes et semi-cristallins

- Parce qu'ils sont amorphes : 3 états possibles

- En dessous de leur T_g:

polymère rigide et brillant : état vitreux avec ou non zone cristalline

Pas ou peu de sorption lorsque l'emballage est sous forme vitreuse

A T_g ou température de transition vitreuse : propriétés du polymère changent

- Au dessus de la T_g : le polymère devient mou et élastique :

état caoutchouteux avec ou non zone cristalline

→ Haute flexibilité des chaînes polymériques

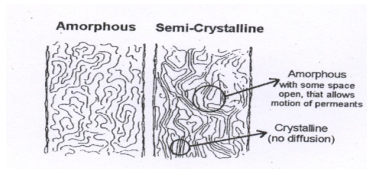
Diffusion et sorption facilitée par l'augmentation du volume libre

-A très haute température : polymère fond et forme un liquide visqueux

Structure et TG

	Common name	Abbreviation	Chemical structure	T _g (°C)
état caoutchouteux à T ambiante	Polyethylene	PE	$\left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_n$	-110
	Poly(vinyl dichloride)	PVDC	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}} \right]_n$	-17
	Polypropylene	PP	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$	-15 to 5
vitreux à T ambiante	Poly(vinyl acetate)	PVAc	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$	30
	Cellulose	-	$\left[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \right]_n$	40
	Nylon-6	PA-6	$\left[\text{NH} - (\text{CH}_2)_5 - \underset{\text{O}}{\text{C}} \right]_n$	50
	Poly(ethylene terephthalate)	PET	$\left[\text{C}_6\text{H}_4 - \underset{\text{O}}{\text{C}} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \underset{\text{O}}{\text{C}} - \text{C}_6\text{H}_4 \right]_n$	70
	Poly(vinyl alcohol)	PVOH	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} \right]_n$	85
	Poly(vinyl chloride)	PVC	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right]_n$	90
	Polystyrene	PS	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]_n$	94
	Polyacrylonitrile	PAN	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\text{CH}} \right]_n$	104
	Polycarbonate	PC	$\left[\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \underset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \underset{\text{O}}{\text{C}} \right]_n$	150

Effet de l'emballage : Nature cristalline



• Taux de cristallinité variable : Semi-cristallin

– Pas de diffusion ni de sorption dans les zones cristallines

– La présence de régions cristallines empêche le gonflement du matériau et restreint la perméabilité dans la zone amorphe

• PC qui est totalement amorphe absorbe plus que le PET ou le PEN bien que sa T_g soit supérieure

Effet de la cristallinité

Polymères	Perméabilité à l'O ₂ à 23°C, 0 % HR (cc.25µm/m ² .jour.atm)	Perméabilité à la vapeur d'eau à 38°C, 90 % HR g.25µm/m ² .jour
PEHD	2000	10
PEBD (branché)	8500	16
Copolymère éthylène / ester-acrylique (9%)	17000	90
Copolymère éthylène / ester-acrylique (24%)	28000	350

Taux de cristallinité ↑

Valeurs de cristallinité variables pour PE ou pour PP
Autres exemples de matériaux semi-cristallins: Polyamides
Nylon 6, EVOH, PET
Amorphes : PC, Styrène, Copolymères de Styrène, PVC

POLARITE

Plus le polymère sera apolaire et plus son affinité pour les composés apolaires « les arômes, l'huile » sera élevée

apolaires	- polyoléfines	polyéthylène polypropylène
	- polyesters	polyéthylène téréphtalate polyéthylène naphtalate polycarbonates
modérément polaires		
polaires	- Poly vinyl chloride	
	- Polyamides et Nylons	
	- Poly vinyl alcool	
	- EVOH	

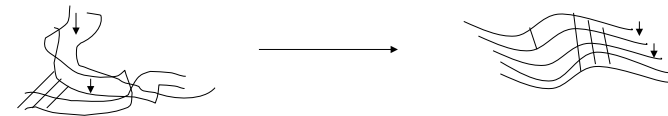
Plus le polymère sera polaire et plus son affinité pour les composés polaires sera élevée : sensible à l'eau

Effet de l'orientation du polymère sur la perméabilité

L'orientation a 2 conséquences :

- augmentation des interactions inter-chaînes dans les zones amorphes
- Réorientation des zones cristallines, coté le plus large perpendiculaire à la diffusion

Donc diffusivité et perméabilité diminue



polymère	% elongation	P O ₂ (cm ³ mil/100 in ² d atm)
PP	0	150
	300	80

Importance des forces intermoléculaires sur les propriétés mécaniques et la perméabilité

Forces intermoléculaires	Densité d'énergie cohésive	Caractéristique du polymère	polymère
faible	faible	Relativement flexible , comportement caoutchoutique Perméabilité élevée	PE, PP
moyenne	élevée	Rigide comportement plastique Perméabilité moyenne	PET
importante	Très élevée	Haute résistance au stress, bonne propriétés mécaniques, Faible perméabilité	Nylon , EVOH

Polarité, Tg, taux de cristallinité de différents polymères et densité

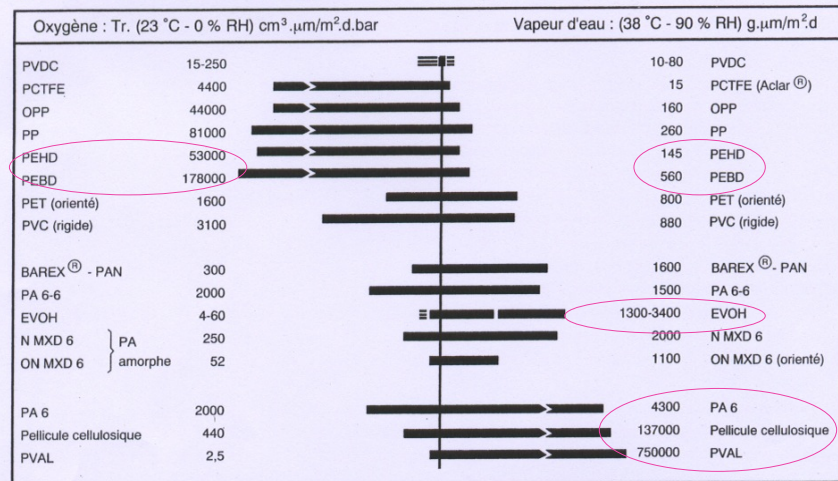
Polymer	Type / Manufacturer	Polarity	Tg ^b (°C)	Crystallinity (%)	Thickness (μm)	Density (g/cm ³)
LLDPE film	Dowlex 5056E / Dow Benelux	Apolar	-75	45	50	0.921
LDPE film	LDPE 300R / Dow Benelux	Apolar	-75	47	100	0.924
PP film	Bicor® MB200 / Mobil Plastics Europe	Apolar	-5 to 0	80	30	0.916
PC film	Lexan® 8B35 / General Electric Plastics	Polar	+145	0	75	1.20
PET film	Melinex® 800 / DuPont Teijin Films	Polar	+78	45	12, 50 and 75	1.40
PET bottle	- / Schmalbach-Lubeca	Polar	+78	22 to 25	300	1.37
PEN film	Kaladex® 1000 / DuPont Polyester Films	Polar	+120	45	75	1.36

^a Specifications from manufacturers

^b Glass transition temperature

Comparaison schématique des matériaux en fonction de la perméabilité à l'eau et à l'O₂

Figure 6.2.2-1. Perméabilité O₂ et H₂O de 16 polymères pour 1 film de 1 µ



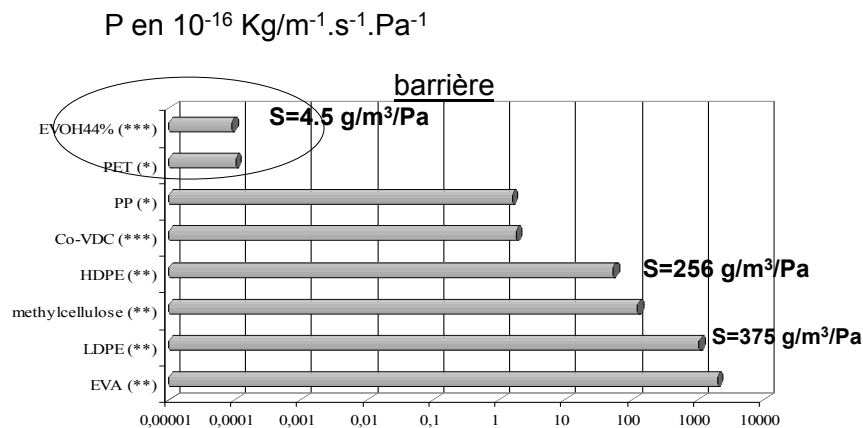
Source : Solvay.

Perméabilité à l'O₂ et au CO₂ de films biodégradables

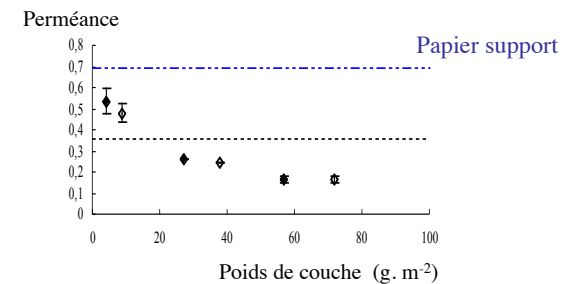
Films comestibles	O ₂ permeability (mL.mm/m².d.atm)	CO ₂ permeability (mL.mm/m².d.atm)	Humidité Relative
Pectin	57.5	-	87
Chitosan	91.4	1553	93
Wheat (gluten)	190/250	4750/7100	91/94.5
Na caseinate	77	462	77
Gluten-DATEM	153	1705	94.5
Gluten-beeswax	133	1282	91
Zéine	0.36	2.67	0

Perméabilité à l'eau élevée exemple
Pour film de gluten 6.25 10⁻¹¹ mol m⁻¹s⁻¹Pa⁻¹
Soit 1950 g/ µm. m².j à 25°C et 90% RH

Effet de la nature des matériaux sur la perméabilité au limonène



Effet du procédé : Effet du poids de couche



Papiers enduits avec des solutions à 10 % de protéines (◆) et à 20% (○)

L'augmentation du poids de couche diminue la perméance :
 effet barrière augmenté

Importance du calandrage : diminue fortement la perméance

Effet du procédé

Pour PE

Ajout de charges : talc, carbonate de calcium, oxyde de titane jusqu'à 40%

➤ Diminuer le prix du polymère mais aussi coloration

% de CaCO ₃	Perméabilité à l'oxygène cm ³ mil/m ² d atm
0	50000
15	10000
25	20000
25+ agent couplage	1600

Si ajout d'agent de couplage : liaisons interfaciales charge/polymère renforcées

3.2 Influence du perméant :

Exemple de la nature du composé d'arôme sorption dans du PE

C mg/L	PM	Ps,i atm	Solubilité dans l' eau	hydrophobicité	K	
Limonène	200	136	2,68 10 ⁻³	0,0127 g/l	4,72	0,034
Linalool	2	154	5,095 10 ⁻⁴	2,6 g/l	3,54	0,001

Calcul de K coefficient de partage du composé d'arôme entre l'emballage et la phase liquide

$$k = \frac{C_g}{C_l}$$

De fortes valeurs de K indique une forte sorption du composé d'arôme

Limonène perte par sorption jusqu'à 85 %

Linalol perte par sorption de 2,5%

1% de perte d'arôme par sorption est détectable par le nez humain

D-limonène est moins important que d'autres composés du point de vue olfactif ou goût au dessus de 120-200 ppm = défaut

3.2 Influence du perméant :

Effet de la nature du gaz diffusant Perméabilité sélective

	N ₂	O ₂	CO ₂	Sélectivité CO ₂ /O ₂
EVOH (44 % moles d'éthylène)	0,1	0,8	3,2	4
PEBD	3000	11000	40000	3,6
PP orienté	700	2800	8000	2,8
PET	17	70	330	4,7
PA 6 orienté	10	30	160	5,3

Relation empirique entre les perméabilités relatives des différents gaz qui dépend de la T°

si N₂=1 alors O₂=3,8 , He=15, H₂=22,5, CO₂=24

CO₂ : taille la + élevée donc faible diffusivité mais possible forte sorption

SI TROP FORTE SORPTION : PLASTIFICATION des EMBALLAGES

- Recherchée pour diminuer la rigidité et augmenter la flexibilité
- Néfaste : si de fortes quantités de produits sont absorbées de façon non contrôlée

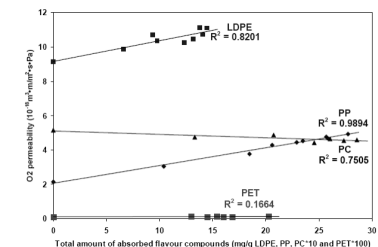
➤ MODIFICATION DU MATÉRIEL ET DE SES PROPRIÉTÉS

- les matériaux hydrophiles plastifiés par l'eau : ex polyamides, EVOH

- les matériaux hydrophobes sont plastifiés par les solvants non polaires, les huiles et les arômes

• La sorption d'huile par du PEBD augmente la solubilité et la perméabilité des arômes

• La sorption d'arôme peut modifier la perméabilité à l'oxygène



3.3 Environnement

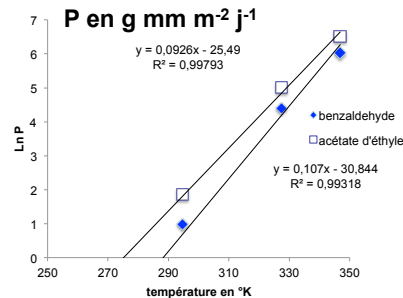
Effet de la température

- P, D et S suivent la loi d' Arrhenius
- $P = P_0 \cdot e^{-E/RT}$ avec E =énergie d' activation

Perméabilité CO₂ d' une bouteille en PET

- à 25°C : $1,6 \cdot 10^{-11} (\text{ml cm cm}^{-2} \text{ sec}^{-1} \text{ cm Hg}^{-1})$
- à 45°C : $3,56 \cdot 10^{-11} (\text{ml cm cm}^{-2} \text{ sec}^{-1} \text{ cm Hg}^{-1})$

Pour 2 arômes



Effet de l'humidité relative sur la perméance à la 2-heptanone de divers matériaux d'emballage.

Matériaux testés	Epaisseur (μm)	Perméance à 10% HR ^d (g.j ⁻¹ .m ⁻² .Pa ⁻¹)	Perméance ^e à 97% HR ^d (g.j ⁻¹ .m ⁻² .Pa ⁻¹)
PEBD	50,0	2,34 (0,83)	2,16 (0,02)
Papier sulfurisé	59,0	0,38 (0,07)	1,82 (0,17)
Papier/plastique	72,2	0,11 (0,05)	1,58 (0,80)
Papier paraffiné	98,6	2,00 (0,49)	2,52 (0,46)
Papier support	131,3	4,24 (0,22)	5,43 (0,32)
Papier enduit	191	0,24 (0,02)	2,02 (0,19)

Emballages sensibles à l' humidité relative à l' exception de papier paraffiné et PEBD.

Augmentation de la perméance avec l' humidité relative à relier à l' augmentation de la diffusivité en eau

Effet de l' humidité relative sur la perméabilité à l' oxygène

Perméabilité à l' O₂ à 23°C, (ml.25μm/m².jour.atm)

	0 % HR	75 % HR	95 % HR
EVOH (44 % molaire d'éthylène)	0,9	2	> 5
EVOH (29 % molaire d'éthylène)	0,1	1,4	> 5
PA 6	50	-	> 100

- L'effet de l'HR sur L'EVOH dépend de la quantité d'éthylène
- Lorsque l' humidité relative augmente, la température de transition vitreuse diminue : ainsi le PA6 qui a une Tg de 50°C à 0% HR, se retrouve sans doute à l' état caoutchouteux à forte HR avec une forte augmentation de la mobilité des chaînes polymériques et donc de la diffusion

PE, PP , PET peu ou pas affecté

Effet relatif à la matrice

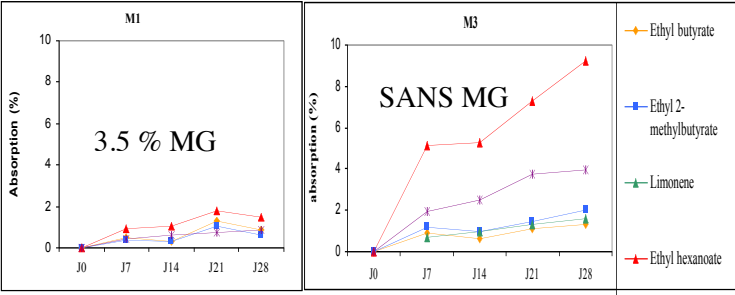
• Matières grasses

Il peut y avoir compétition pour la sorption des arômes entre la MG et les matériaux: présence de matière grasse =protection

- La présence de **protéines ou de polysaccharides** connus pour interagir avec les arômes ou agissant comme agents épaississants et donc de rétention peut modifier l'affinité de l'emballage pour les composés d'arôme

- **Ethanol**: la sorption de COV est maximale pour PE entre 5 et 10% et entre 10-20% pour EVOH

Cas d'un yaourt: Influence du taux de matière grasse
Emballage PP

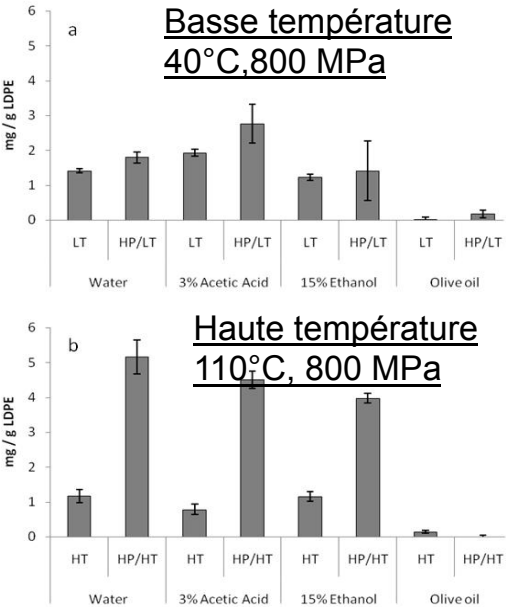


- ✓ La présence de matière grasse laitière **diminue la sorption** des CA par le PP
- ✓ Pas de sorption du limonène, fortement hydrophobe

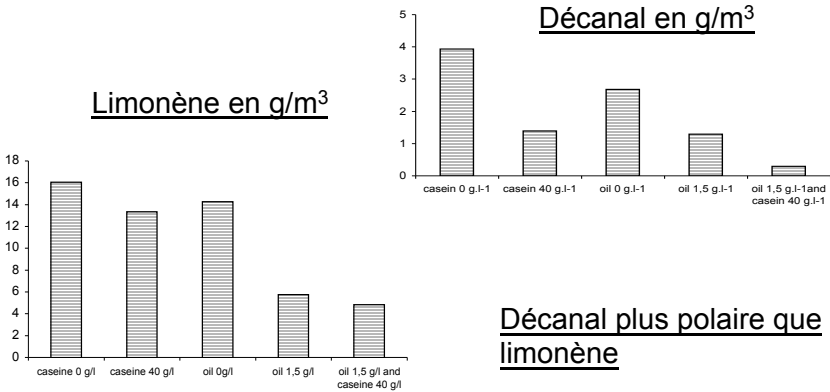
• Effet des procédés

En particulier nouveaux procédés qui se font avec le produit dans l’emballage Micro-onde, Hte pression

Hte pression : pas d’effet du traitement sur la sorption des composés d’arôme si température faible



Effet de la matrice : effet de l’huile et des caséines sur la sorption de
décanal et de limonène par du LLDPE à 4°C après 14 jours de contact



• Propriétés de différents emballages

Matériaux	Densité (kg/m³)	Absorption d'eau en 24 h (en %)	Taux de perméation à la vapeur d'eau¹	Taux de perméation à l'oxygène²	Imprimabilité	Transparence	Résistance à la lumière	Résistance thermique (jusqu'à °C)
PEBD	900 - 930	0,01	16 - 24	7100 - 7800	++	-/+	+/+	90-100°C
PEHD	945 - 965	0,01	4,7	2100 - 2900	++	-	-/+	110-120°C
PP	900 - 910	0,01 - 0,03	11	2400 - 3800	-	+	-	130°C
PVC rigide	1350 - 1600	0,04 - 0,4	14 - 80	80 - 300	+++	++	+++	60-70°C
PET	1340 - 1390	0,1 - 0,2	16 - 20	47 - 94	++	+++	+++	40-60°C
Acétate de cellulose	1220 - 1340	1,7 - 7,0	155 - 630	1800 - 2400	+++	+++	+++	?
Polyamides	1010 - 1190	0,3 - 2,8	63 - 340	40 - 1400	++	-/+	-/+	52°C (PA6)³
Polycarbonate	1200	0,15	172	4500	+++	+++	++	150°C

¹Légende : +++ : excellent ; ++ : bon ; + : acceptable ; - : mauvais.

¹à 38°C, 90 % humidité relative : en g.25 µm /m².d.

²à 23/25°C, 50 % humidité relative : en cm³.25 µm².d

Table 3 Physical properties of Nylon-MXD6 (injection molded specimen)

Items	Methods	Units	Nylon-MXD6	Nylon-66	Nylon-6	PET
Specific Gravity	D792		1.22	1.14	1.14	1.38
Water Absorption (Equil. In water/20 Deg. C.)	D570	%	5.8	9.9	11.5	0.1
Moisture Regain (Equil. 65 %RH/20 Deg. C.)	D570	%	3.1	5.7	6.5	
Heat Distortion Temp.	D648	Deg. C.	96	75	65	85
Glass Transition Temp.	DSC	Deg. C.	85	50	48	77
Melting Point	DSC	Deg. C.	237	260	220	255
Thermal Expansion	D696	$\mu\text{m/cm Deg. C.}$	5×10^{-5}	10×10^{-5}	8×10^{-5}	7×10^{-5}
Tensile Strength	D638	MPa	99	77	62	79
Tensile Elongation	D638	%	2.3	60	200	5.8
Tensile Modulus	D638	GPa	4.7	3.1	2.6	3.0
Flexural Strength	D790	MPa	160	130	120	120
Flexural Modulus	D790	GPa	4.4	2.9	2.4	3.4
Izod Impact (notched)	D256	J/m	20	39	59	39
Rockwell Hardness	D785	M Scale	108	89	85	106

Comment augmenter les propriétés barrières des emballages

- multicouches
- dépôt de couches extérieures organiques (type résines époxy) ou inorganiques (vaporisation)
- composites dont nanocomposites
- emballages actifs

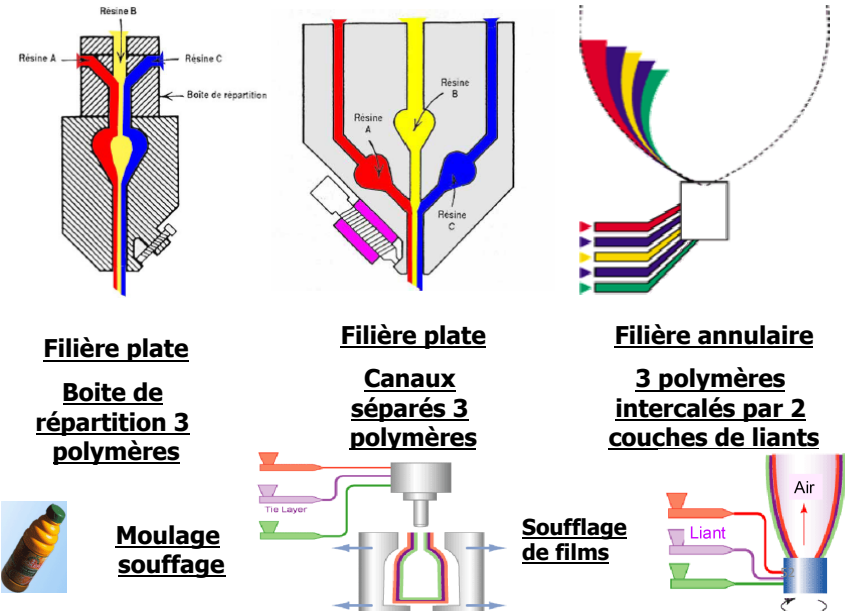
50

Emballages multi-couches

- Couches extérieures propriétés mécaniques et barrières + imprimabilité
- Couches internes choisies pour leur soudabilité et leur compatibilité alimentaire
- + couches intermédiaires : renforcer effet barrière ou adhésion entre les couches
- compatibilisation entre les couches
- : 3e composant (couche adhésive)
- compatible avec chacune des 2 phases, ou copolymère comportant une partie miscible avec une phase et une autre partie miscible avec la seconde phase (copolymère à blocs ou, plus rarement, greffés).

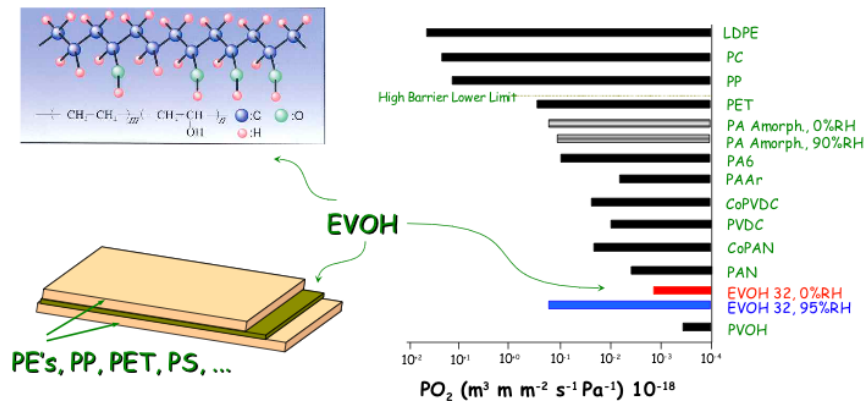
➤ obtenue par co-extrusion

➤ Coextrusion : filière plate et annulaire



51

Comment augmenter les propriétés barrières utiliser des multicouches



Exemple film rigide: PS/EVOH/PS
Film souple: PE/EVOH/PE

53

Caractéristiques de polymères co-extrudés rigides

Groupe	Composition	Perméabilité		Fonctionnalité				Applications
		O ₂	H ₂ O	-20°C	80°C	MO	121°C	
1	PS/PE/PS	150	2	+	+			Produits surgelés, poudres hygroscopiques
	PS/PEBD	150	2	+	+			
	PS/PEHD	130	1	+	+	+		
2	PS/PETG	60/80	2,5/3	+	+			Beurre, salades, fromages
3 (H ₂ O 23°C-50 %HR)	PS/EVOH/PE	0,2/1	1/2	+	+			Portions conso: Pizza, salaisons, fromage, café, compote, raviolis
	PE/EVOH/PP	<1	0,5		+	+		
	APET/EVOH/PE	1	0,9	+	+			
4	PS/EVOH/PS	0,2	0,6	+	+			Fromage fondu, crème dessert, confiture
	PS/PVDC/PS	0,5	0,4	+	+			
5	PP/EVOH/PP	0,2/0,3	0,2		+	+	+	Plats cuisinés, base potage, produits stérilisés
6	PS/EVOH/PE-PP	0,2	2	Conditionnement aseptique				Liquides et produits pâteux
	PS/PVDC/PE-PP	1	0,4					

O₂ cm³/m²/24h 1atm-23°C-50%HR

H₂O g/m²/24h 38°C-90%HR

Exemple de films souples

Film barrière	E (mm)	Couche 1	Couche 2	Couche 3	Couche 4	WVTR g/m ² /j	OTR cm ³ /m ² /j
Mylar (Dupont)	0,012	PVDC	Feuille AL	PET	PVDC	0,155 *	0,62
Exxon Mobil	0,035	Feuil AL	Couche adhésive	OPP	Couche adhésive	0,3	0,1

* 75% RH et 38°C

55

Perméabilité d'un multicouche

$$\frac{1}{P} = \sum \frac{l_i}{P_i}$$

Quelle est la perméabilité à l'O₂ d'un multicouche PP/EVOH/PP (l₁=l₂=l₃)?

$$P_1 = P_3 = 1800$$

$$P_2 = 1$$

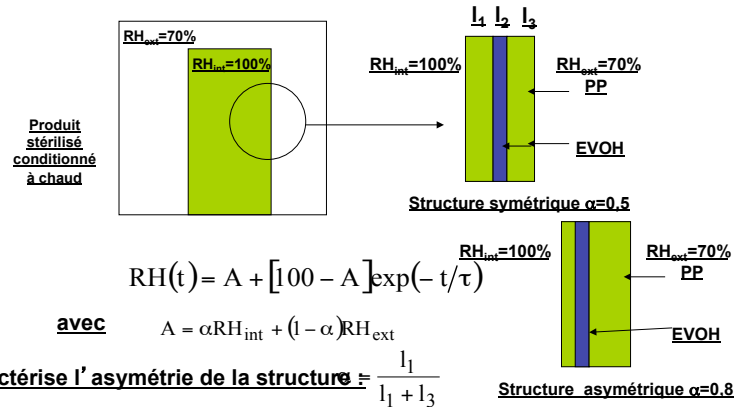
Unités: cm³.25µm/m².jour.atm

Liant pas de propriétés barrières aux gaz fortes en général conçu pour optimiser l'adhésion.

Perméabilité à l'eau peut être non négligeable et son épaisseur est alors à prendre en compte dans le calcul de la perm globale.

56

Effet de l'humidité dans les multicouches contenant un polymère sensible à l'eau

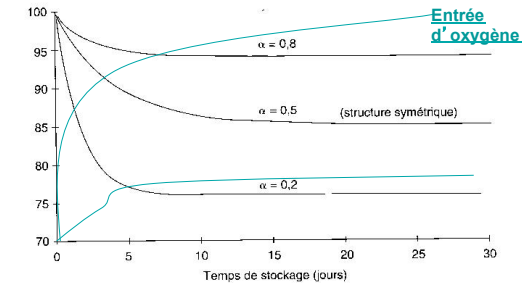


L'humidité de l'EVOH va évoluer selon la structure

• Dépôt de couches extérieures ou intérieures

- ✓ Couches extérieures organiques déposées par spray puis réticulation thermique
par exemple époxy-amine sur les préformes ou les bouteilles soufflés en PET
retarde de 20 semaines l'entrée de l'O₂ et protège efficacement contre l'humidité
- ✓ Couches extérieures inorganiques
 - PVD physical vapor deposition
- ✓ Couches intérieures
 - CVD chemical vapor deposition

Évolution de l'HR (en %) de l'EVOH dans une structure multicouche PP/EVOH/PP lors du stockage pour trois répartitions de couches différentes



Position de la couche d'EVOH définie par le paramètre α .

$\alpha=0,5$ correspond à une structure symétrique, $\alpha=0,2$ et $\alpha=0,8$ à des structures asymétriques.

Pour $\alpha=0,8$, couche d'EVOH proche de la paroi intérieure la plus humide et la perm à l'O₂ augmente

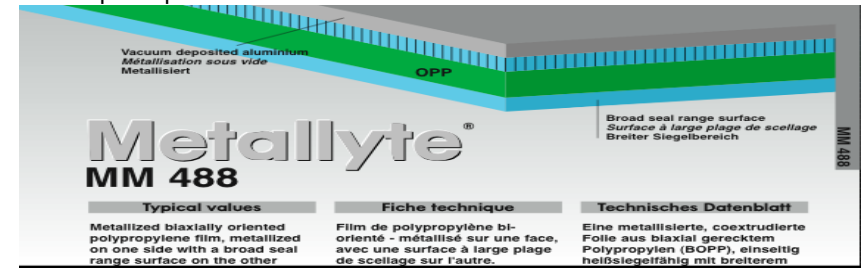
e58

Métallisation

Le plus souvent: aluminium mais aussi cuivre argent ou alliage

Dépôt par PVD : physical vapor deposition

Sous vide: vaporisation du métal et dépôt par condensation sur la surface traitée du plastique



L'effet barrière va dépendre du support et de l'efficacité de la métallisation

si groupé hydroxylé en surface : meilleures propriétés

→ utilisé pour OPP, ou HDPE après flammage

Dépôt par vaporisation chimique : Traitement plasma met en jeu des réactions entre 2 gaz ionisés

Procédé Actis : développé par Sidel pour la bière

- Dépôt de carbone amorphe à partir de carbone hautement hydrogéné par utilisation d'acétylène



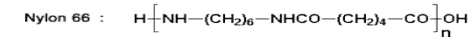
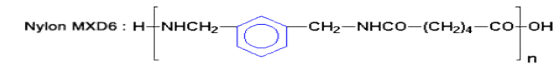
Perméabilité diminuée par un facteur 5 à 20 selon épaisseur

61

Mélange de polymères = composites

- ✓ Monocouches
- ✓ Polymères compatibles ou ajout de compatibilisant

- ajout de polyamide (Nylon) MXD6 dans du PA6

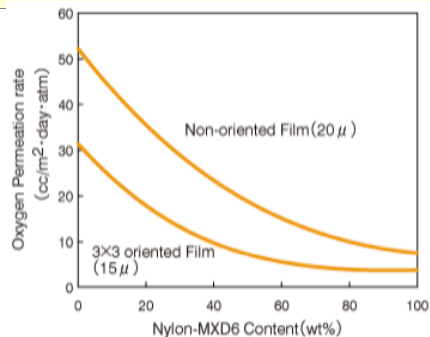


- ✓ Augmente les propriétés barrière tout en étant performant vis à vis de la perforation et de la thermodéformabilité

62

Table 1 Oxygen permeation rate of Films

Films	Oxygen permeation rate (cc/m ² -day-atm) 20 μm, 23 Deg. C.		
	60 %RH	80 %RH	90 %RH
Nylon-MXD6 (oriented)	2.8	3.5	5.5
Nylon-MXD6 (non-oriented)	4.3	7.5	20
EVOH-32	0.5	4.5	50
EVOH-44	2.0	8.5	43
PAN	17	19	22
Nylon-6 (oriented)	40	52	90
PET (oriented)	80	80	80
PP (oriented)	2500	2500	2500

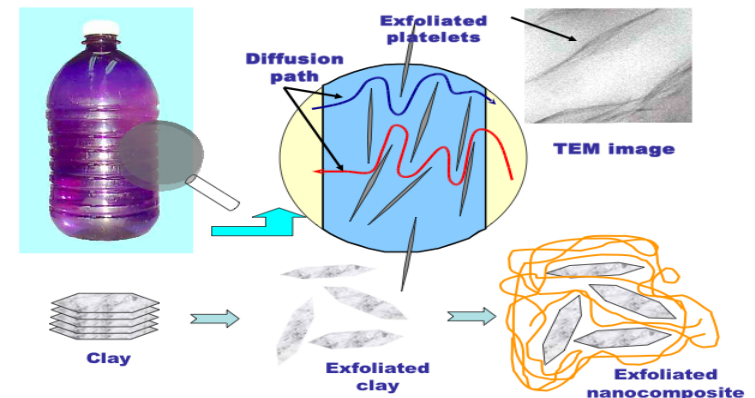


63

Nanocomposites

Introduction de nanoparticules aluminosilicates

: 1 coté fait moins de 1 nanomètre



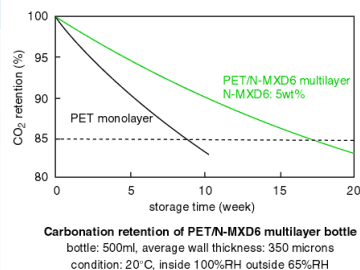
Augmentation de la tortuosité

Diminution de la perméabilité à l'O₂ ou CO₂ jusqu'à 2 ou 3 fois

64

PET+ NYLON MXD6+ NANOCCLAYS

	Multicouche MXD6 Nylon	Multicouche MXD6 Nylon + nanoclays
Point de fusion	237	237
Elongation %	3,3	3,3
Haze % (flou)	1-2	1-2
Performance en semaine	7	28
Barrière à l'O ₂		
Barrière au CO ₂ (bière)	14	21
Barrière au CO ₂ (boissons carbonatée)	32	48



Les contraintes en terme de propriétés barrière pour chaque produit

Produits	gain en O2 maximum tolérable en ppm/an	gain ou perte en eau maximum en % poids	barrière à huile	barrière au COV
lait en boîte et viande	1 à 5	-3	x	-
aliments pour bébé	1 à 5	-3	x	x
Bière et vin	1 à 5*	-3	-	x
café instantané	1 à 5	2	-	x
légumes en boîte, souj spaghetti	1 à 5	-3	-	-
fruits en boîte	5 à 15	-3	-	x
Noisettes et snacks	5 à 15	5	x	-
Aliments déshydratés	5 à 15	1	x	-
Jus fruits et boissons	5 à 15	-3	-	x
Boissons carbonatées	10 à 40 *	-3	-	x
huiles et margarines	10 à 40	10	x	-
Sauces salades	50 à 200	10	x	x
Confitures, cornichons	50 à 200	-3	-	x
liqueurs	50 à 200	-3	-	x
Beurre de cacahouète	50 à 200	10	x	-

* Moins de 20% en perte de CO₂.

Exercice d'application

- Calculer l'épaisseur minimale d'un PET nécessaire pour protéger un produit liquide dont la fin de vie est provoquée par un taux en oxygène de 0,005% (poids/volume)

Emballage d'une contenance de 500 ml, avec une surface de 400 cm²

Les conditions de stockage sont 25°C et 60% HR

La durée de vie souhaitée est de 6 mois

- Estimer les pertes en eau après 6 mois avec l'emballage d'épaisseur déterminée et de perméabilité à l'eau de P=50g /25µm/m²/j (mesurée à 25°C et 50% HR)

- Données : la pression en O₂ dans l'emballage est nulle

- P O₂=22cm³ µm/m².day.Kpa

- 1barr= 760 mmHg= 100 kPa

- pression vapeur d'eau saturée 25°C 3167 Pa
38°C 6624 Pa

Conclusion

Conservation des qualités nutritionnelle, microbiologique et organoleptique d'un produit emballé pour la durée de vie souhaitée

Du coté de l'aliment

Prendre en compte le choix de l'emballage dès la formulation du produit → **Déterminer le transfert le plus critique**

Encapsuler les produits trop sensibles : micro-emballage

Du coté de l'emballage

Maîtriser et optimiser les propriétés barrières

Utiliser des emballages actifs

Ne pas oublier les autres propriétés : processabilité, imprimabilité, Services, marketing, impact environnemental