

Les mécanismes moléculaires de translation des solutés organiques dans les matrices polymères : prédiction des coefficients de diffusion

Résumé :

Les mécanismes universels de diffusion de solutés organiques ($M=120$ à 1000 g/mol) dans les matrices thermoplastiques ont été élucidés pour tout polymère aliphatique au-dessus de sa température transition vitreuse (T_g).

L'étude de grande ampleur a combiné : mesures expérimentales (incluant des mesures sur la ligne DISCO de SOLEIL), calculs théoriques (classiques et quantiques) et simulations de dynamiques moléculaires. A partir des valeurs des coefficients de diffusion (D) pour des solutés présentant un motif répété dans la gamme T_g à $T_g+120^\circ\text{C}$ et à différentes températures, une première théorie unifiée réconciliant la théorie des volumes libres et les théories hydrodynamiques des molécules flexibles a été développée. Elle permet de reproduire l'ensemble des valeurs de D connues à ce jour (voir la partie résultats). Ce travail fait l'objet d'une attention toute particulière des agences qui gèrent le risque de contamination des aliments par les substances des emballages (Commission Européenne : DG-SANCO et Joint-Research Centre, Ispra, Italie ; Food and Drug Administration) car il permet d'évaluer les règles utilisées pour démontrer la conformité des matériaux d'emballage, l'autorisation de matériaux recyclés pour le contact alimentaire...

Ce travail donné lieu à une publication majeure dans *Macromolecules* en 2013 (impact factor ISI 2012: 5.521, classé premier en Polymer Science hors journaux de revues bibliographiques, 3ème sinon)

Fang, X. Y., S. Domenek, V. Ducruet, M. Refregiers and O. Vitrac (2013). "Diffusion of Aromatic Solute in Aliphatic Polymers above Glass Transition Temperature." *Macromolecules* 46(3): 874-888.

Les autres publications associées sont listées dans la partie « valorisation »

Contexte de la réalisation :

La diffusion de petites molécules organiques dans les matrices polymères thermoplastiques est enjeu majeur dans de nombreux domaines : la sécurité alimentaire des aliments emballés (activité historique de l'INRA), le vieillissement des matériaux (contrat CNRS COPOLA auquel a participé l'INRA avec 14 autres unités de recherche), la migration des plastifiants dans les proppergols solides (contrat SAFRAN auquel a participé l'INRA), la conception de matériaux barrières...

La principale difficulté est qu'il n'existait pas de théorie générale pour prédire les coefficients de diffusion (D) en fonction la nature du diffusant, du polymère, de la température (ils varient sur une dizaine de décades). L'INRA (UMR 1145 GENIAL et anciennement l'UMR FARE) étudie ses phénomènes depuis près de 25 ans : de nombreuses données ont été collectées dans le cadre de contrats européens, de simulations de dynamique moléculaire tout atome où à l'échelle gros grains. La raison profonde est la très grande diversité de mécanismes de translation et de lois d'échelle associées, elles-mêmes variant avec la température et l'état du polymère.

Résultats:

Les prédictions de cette nouvelle théorie sont remarquables :

- une interprétation de la dépendance des exposants $\alpha = d \ln(D) / d \ln(M)$ avec $T - T_g$
- prédiction des effets de taille sur les énergies d'activation de D (E_aD);
- prédiction des effets de parité du nombre de motifs sur E_aD ;
- identification de stratégies génériques pour réduire les coefficients de diffusion de molécules arbitraires (par l'ajout de segments flexibles près du centre de masse du soluté: 1.3 carbones entre deux cibles aromatiques réduisent les coefficients de diffusion d'une décade pour des molécules de type biphényles dont fait partie le bisphénol A)
- prédiction des effets de plastification sur D via l'excès de volumes libres;
- prédiction d'une modification du comportement diffusif dans les élastomères thermoplastiques (excès de mobilité).

Perspectives :

1) Une revue critique des modèles de prédiction de D a été également écrite. Elle est acceptée dans *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. Elle a trouvé deux applications immédiates auprès de la Commission Européenne et de l'European Food Safety Authority, respectivement i) pour la réglementation des élastomères et ii) pour l'évaluation des matériaux polyoléfines recyclés pour contact alimentaire. La Food and Drug Administration américaine a également pris contact avec nous pour comparer leurs méthodes de prédiction de D à l'aune des nouvelles prédictions.

2) A la demande du groupe Saint-Gobain, nous organisons un mini-colloque sur les mécanismes diffusifs dans les matériaux polymères et leur contribution à leur inertie chimique dans le cadre du prochain congrès de la Matière Condensée (CMD 25) de la Société Européenne de Physique qui se tiendra à Paris en Août 2014 (>1000 physiciens attendus).

3) Un contrat de recherche reprenant des éléments de ce travail est en cours de finalisation avec le centre de recherche de SOLVAY à Bruxelles... il a pour but le développement d'un nouveau concept de matériau barrière de type « matériau chaotique ». L'idée générale est de fabriquer des sites de sorption particuliers (attracteurs) qui permettent de modifier de façon durable la trajectoire des diffusants en créant des corrélations négatives entre déplacements.

Partenaires :

Les travaux publiés dans *Macromolecules* ont été réalisés en interne. Les travaux publiés dans *Journal of Chemical Physics* ont été réalisés avec l'équipe Simulation et Théorie des Polymères de l'Institut Charles Sadron (CNRS, UPR 22, Strasbourg).

Valorisation :

Ces travaux permettent de compléter la gamme des approches moléculaires développées par l'équipe I2MC¹ pour prédire les transferts au sein des matrices polymères et ainsi maîtriser la sécurité sanitaire des matériaux au contact des aliments.

Articles exclusivement dédiés à la prédiction de D (diffusion de traceur et diffusion mutuelle)

Fang, X. Y., S. Domenek, V. Ducruet, M. Refregiers and O. Vitrac (2013). "Diffusion of Aromatic Solutes in Aliphatic Polymers above Glass Transition Temperature." *Macromolecules* 46(3): 874-888.

Fang, X. and O. Vitrac (2013). "Predicting diffusion coefficients of chemicals in and through packaging materials." *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, accepted.

Courgneau, C., O. Vitrac, V. Ducruet and A. M. Riquet (2013). "Local demixion in plasticized polylactide probed by electron spin resonance." *Journal of Magnetic Resonance* 233: 37-48.

Durand, M., H. Meyer, O. Benzerara, J. Baschnagel and O. Vitrac (2010). "Molecular dynamics simulations of the chain dynamics in monodisperse oligomer melts and of the oligomer tracer diffusion in an entangled polymer matrix." *Journal of Chemical Physics* 132(19).

Vitrac, O. and M. Hayert (2007). "Effect of the distribution of sorption sites on transport diffusivities: A contribution to the transport of medium-weight-molecules in polymeric materials." *Chemical Engineering Science* 62(9): 2503-2521.

Vitrac, O., J. Lezervant and A. Feigenbaum (2006). "Decision trees as applied to the robust estimation of diffusion coefficients in polyolefins." *Journal of Applied Polymer Science* 101(4): 2167-2186.

Articles exclusivement dédiés à la prediction des coefficients de partage

Gillet, G., O. Vitrac and S. Desobry (2009). "Prediction of Solute Partition Coefficients between Polyolefins and Alcohols Using a Generalized Flory-Huggins Approach." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48(11): 5285-5301.

Gillet, G., O. Vitrac and S. Desobry (2010). "Prediction of Partition Coefficients of Plastic Additives between Packaging Materials and Food Simulants." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49(16): 7263-7280.

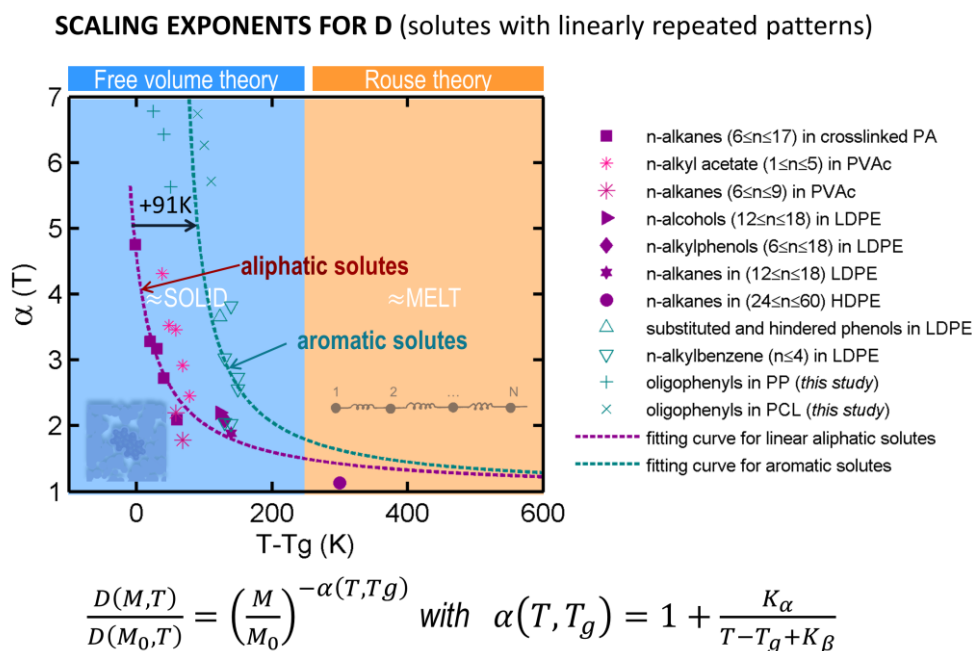
Vitrac, O. and G. Gillet (2010). "An Off-Lattice Flory-Huggins Approach of the Partitioning of Bulky Solutes between Polymers and Interacting Liquids." *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 8.

Contact :

Olivier Vitrac (olivier.vitrac@agroparistech.fr, Tel. 01 69 93 50 63)

¹ Equipe Interactions Matériaux et Milieux au Contact de l'UMR 1145 GENIAL

Illustrations :



Fang et al., *Macromolecules* 2013, 46(3), 874-888

Figure 1. Loi d'échelle permettant d'extrapoler les coefficients de diffusion $D(M, T-T_g)$ pour tout soluté comprenant un motif répété (de masse moléculaire M) à une température T dans un polymère avec une température de transition vitreuse T_g à partir d'une valeur connue $D(M_0, T_0-T_g)$ pour un molécule de référence (M_0), à une température de référence (T_0), et un polymère de référence (T_g). Les justifications théoriques et expérimentales de l'expression de la loi d'échelle sont données dans le papier Fang et al. (2013). Il s'agit d'une nouvelle loi. La valeur $\alpha=1$ correspond à la théorie de Rouse. La valeur $\alpha=2$ correspondrait à la théorie de la Reptation de Gilles de Gennes mais elle n'a pas de sens particulier dans notre contexte puisque i) les solutés ne sont pas enchevêtrés (trop courts) et ii) par ce que l'exposant varie continûment avec la température.