

Titre :

PREDIRE LES DIFFUSIVITES DANS LES POLYMERES AVEC UNE BOITE DE LEGO

Résumé :

La conformité de deux tiers des emballages ou des matériaux en plastiques au contact des aliments est testée par le calcul. Cette possibilité a été introduite dans la réglementation Européenne dès la directive 2002/72/CE, étendue aujourd'hui par le règlement 10/2011/CE et ses amendements successifs. L'Institut Fraunhofer (Freising, Allemagne) et l'INRA ont collaboré pour élaborer et valider une théorie générale de la diffusion permettant de prédire les diffusivités de molécules arbitraires (additifs, résidus, substances non intentionnellement ajoutées) à partir de leurs structures chimiques et des propriétés des polymères. L'approche a des applications immédiates pour l'évaluation des procédés de recyclages des polymères thermoplastiques, la reconception d'additifs (ex. plastifiants, antioxydants) présentant de plus faibles risques de migration, l'évaluation de l'exposition des consommateurs aux substances issues des emballages.

Contexte de la réalisation :

Il y a des théories de la diffusion célèbres, loi de Stokes-Einstein, reptation de Pierre-Gilles de Gennes, relaxation de Rouse ou le modèle de Zimm, mais il n'y avait pas de théorie pour la diffusion de molécules plus grosses que les vides accessibles entre les segments d'un polymère thermoplastique solide (c.-à-d. quand la relaxation de la chaîne entière du polymère est impossible). En l'absence de théorie applicable pour les additifs, les monomères et oligomères à l'état solide, l'EPA et la FDA américaine puis la Commission Européenne ont avancé plusieurs modèles plus ou moins empiriques, qui ne visaient pas la prédiction (ce que l'on attend d'un modèle de prédiction), mais la surestimation des coefficients de diffusion (ce que l'on attend pour une évaluation du risque sanitaire). Ces modèles de surestimation sont incomplets, incompatibles et peu fiables. Leur usage est même déconseillé pour évaluer les performances des procédés mécaniques de recyclage des polymères, parce qu'ils sous-estiment les niveaux de contamination résiduels dans les thermoplastiques recyclés.

Résultat :

La nouvelle théorie développée emprunte des résultats à deux grandes théories des phases condensées : la théorie des modes couplés et la théorie des volumes libres de Vrentas et Duda. Sa formulation finale est élégante, car analytique et permet de construire les coefficients de diffusion en combinant des briques (« blobs ») rigides, jusqu'à reproduire le comportement articulé de la molécule étudiée. Les bases théoriques et ses prédictions ont été testées par des calculs sur des oscillateurs quantiques, en reproduisant les effets de la répétition d'un nombre pair et impair d'un même motif, en retrouvant les coefficients de diffusion de près de 400 substances dans sept polymères.

Par ailleurs, la théorie fournit une approche expérimentale pour évaluer le concept théorique de « hole-free volume », un type de volumes libres dont la redistribution n'est associée à aucune barrière énergétique, même à l'état vitreux.

Perspectives, impact possible à terme :

Les perspectives sont multiples. L'approche actuelle couvre au total 11 polymères (caoutchoutiques et vitreux) soit plus de 95% des besoins de l'emballage plastique alimentaire (stockage, traitements thermiques). La majorité des substances (rigides, linéaires ou peu branchées : solvants, oligomères, additifs, NIAS) avec ou sans interactions avec le polymère sont couvertes. L'approche pourra être généralisée aux polymères réticulés : élastomères et vernis après validation et probable reparamétrisation. Ces nouvelles données seront compilées au sein de la taskforce TF-MATHMOD visant à mettre à jour l'état de l'art des modèles de prédiction de la migration pour la Commission Européenne (voire ref [4]). Son appropriation par la FDA (CSFAN) américaine fera l'objet de deux missions spécifiques au mois de mars 2020.

Valorisation :

Le modèle a été utilisé pour valider le taux de polyéthylène téréphtalate recyclé (rPET) acceptable pour toutes les bouteilles en PET du groupe Pernod-Ricard. Le modèle est en transfert au sein du groupe Arkema pour ses propres besoins.

En tant que partenaire de l'UMT SafeMat « Sécurité des matériaux et emballages au contact », le LNE, laboratoire national de référence pour matériaux au contact des aliments utilise déjà résultats présentés pour évaluer la sécurité des emballages sur le marché européen.

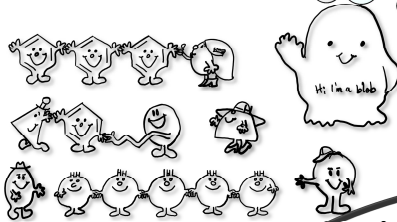
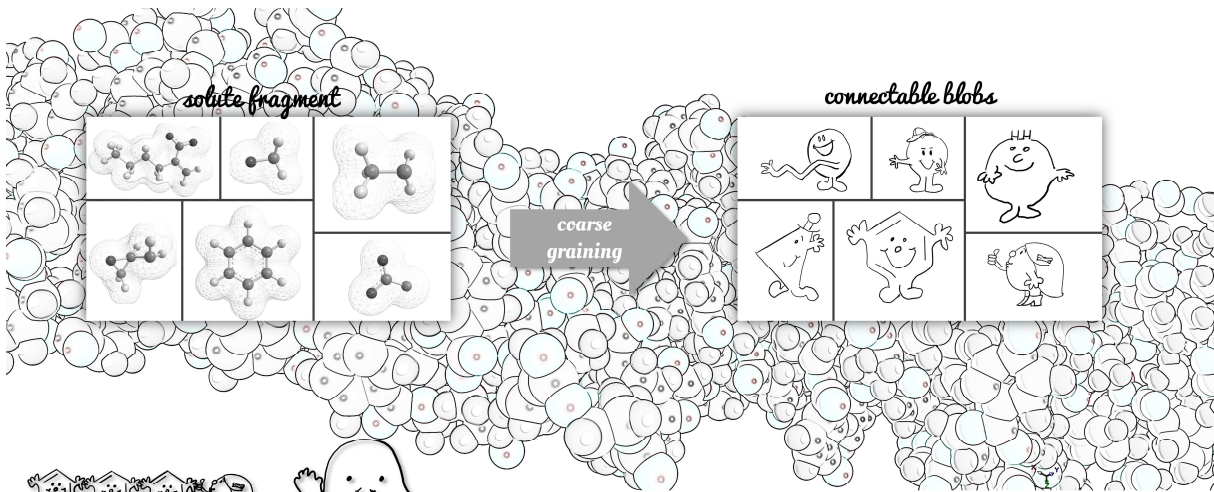
Références :

- [1] Zhu Y, Welle F, Vitrac O. A blob model to parameterize polymer hole free volumes and solute diffusion. **Soft-Matter**. 2019;doi: 10.1039/C9SM01556F
- [2] Fang X, Vitrac O. Predicting diffusion coefficients of chemicals in and through packaging materials. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**. 2017;57:275-312 10.1080/10408398.2013.849654.
- [3] Fang X, Domenek S, Ducruet V, Refregiers M, Vitrac O. Diffusion of Aromatic Solutes in Aliphatic Polymers above Glass Transition Temperature. **Macromolecules**. 2013;46:874-88 10.1021/ma3022103.
- [4] Hoekstra EJ, Brandsch R, Dequatre C, Mercea P, Milana M-R, Störmer A, Trier X, Vitrac O, Schäfer A, Simoneau C. Practical guidelines on the application of migration modelling for the estimation of specific migration In support of Regulation (EU) No 10/2011 on plastic food contact materials. In: Hoekstra E, (editor). **JRC Scientific and technical Reports EUR 27529 EN**. Ispra (Italy): European Commission; 2015.

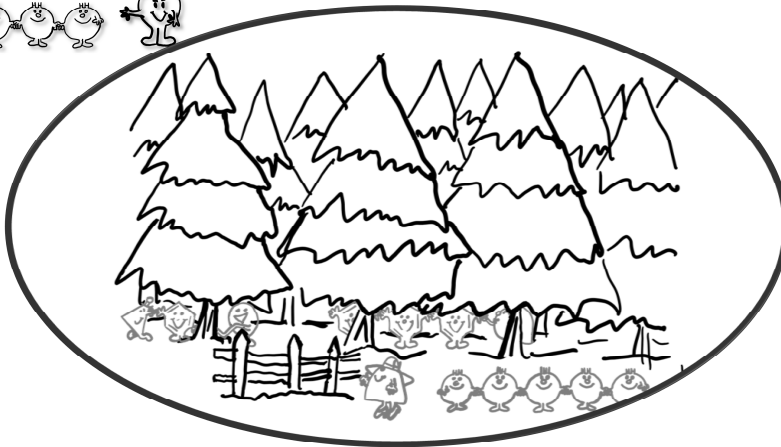
Contact :

Olivier Vitrac : olivier.vitrac@agroparistech.fr

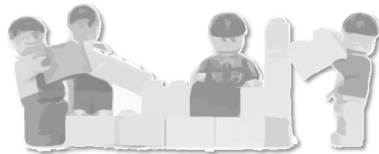
Illustrations :



$$D(\text{chain of blobs}) = 3^{-\alpha} f(\text{blob}) f(\text{blob})$$



The renewal of hole-free volume controls how fast solutes can translate in a polymer.
 Solute with repeated patterns probe hole-free volumes of arbitrary polymers.



Chemicals can be built as a "lego" to reach target properties