

Université de Montréal

Effet de l'irradiation gamma sur le
poly(éthylène téréphtalate) d'usage alimentaire

par

François St-Germain

Département de chimie

Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures

en vue de l'obtention du grade de

Maître ès sciences (M. Sc.)

en chimie

juillet, 2001

© François St-Germain, 2001



QD

3

U54

2002

V.009

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé:

“Effet de l’irradiation gamma sur le
poly(éthylène téréphtalate) d’usage alimentaire”

présenté par:

François St-Germain

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes:

président-rapporteur: THOMAS ELLIS

directeur de recherche: prof. Jacques Prud’homme

co-directrice de recherche: Louise Deschênes (CRDA)

membres du jury: FRANCOIS BRISSE

Mémoire accepté le:

Résumé

Cette étude porte sur l'effet de l'irradiation gamma (γ) sur des emballages alimentaires à base de poly(éthylène téréphtalate) (PET), pour des doses allant jusqu'à 100 kGy. Deux PET de cristallinités différentes ainsi qu'un copolyester ont été caractérisés avant et après irradiation. L'effet du rayonnement γ sur ces matériaux a été évalué par chromatographie en phase gazeuse (GC), chromatographie liquide haute performance (HPLC), chromatographie d'exclusion stérique (GPC), spectroscopie infrarouge (FTIR), analyse enthalpique différentielle (DSC), et perméabilité à l'oxygène. Un chromatographe en phase gazeuse, couplé à un spectromètre de masse, a permis d'identifier des composés volatils dont les concentrations varient avec l'irradiation. Les principaux composés sont l'acétaldéhyde, le 2-méthyl-1,3-dioxolane (MDO), le 1,3-dioxolane et l'acide acétique. Les présents travaux ont démontré que la création de MDO, lors de l'irradiation du PET, était favorisée par la présence d'acétaldéhyde. La présence d'humidité, combinée à l'irradiation, provoque cependant la dégradation du MDO. Le taux de cristallinité du PET ne semble pas avoir d'effet significatif sur la dégradation par l'irradiation. De faibles diminutions des masses molaires moyennes en nombre et en poids ont été observées. Ces baisses dans les longueurs des chaînes sont cependant insuffisantes pour modifier les caractéristiques physiques des matériaux, telles la cristallinité et la perméabilité à l'oxygène. Aucun effet significatif de l'irradiation n'a pu être observé sur la nature et les quantités de produits observables par HPLC avec un détecteur UV à photodiode. Les analyses FTIR et DSC n'ont montré aucun changement significatif dans les structures chimiques et les propriétés physiques du PET. La présente étude confirme donc que l'irradiation peut être employée sans crainte pour des emballages de PET, si les quantités d'additifs sont faibles.

Mots clés : Poly(éthylène téréphtalate), irradiation gamma, chromatographie, acétaldéhyde, 2-méthyl-1,3-dioxolane,

Summary

This study relates the effect of gamma irradiation (γ) on poly(ethylene terephthalate) (PET) food packaging materials for doses up to 100 kGy. Two PET of different crystallinities and a copolyester were characterized before and after irradiation. The effect of the γ radiation on these materials was evaluated by gas chromatography (GC), high performance liquid chromatography (HPLC), gel permeation chromatography (GPC), infra-red spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC), and oxygen permeability. A gas chromatograph coupled to a mass spectrometer was used to identify volatile compounds whose concentrations varied with irradiation. The main compounds were acetaldehyde, 2-methyl-1,3-dioxolane (MDO), 1,3-dioxolane and acetic acid. This work showed that the production of MDO with irradiation of PET, was increased in presence of acetaldehyde. However, irradiation at high relative humidity levels induced the degradation of the MDO. The degree of crystallinity of PET did not have a significant effect on degradation by irradiation. Weak reductions in the average molar mass in weight and number were observed. However, these reductions in the lengths of the chains were insufficient to modify the physical characteristics of materials, like crystallinity and oxygen permeability. No significant effect of gamma irradiation has been observed on the nature and the quantities of extractables quantified by HPLC with a photodiode array UV detector. FTIR and DSC analyses also did not show any significant change in the chemical structures and physical properties of the PET. This study thus confirms that PET can be safely used for packaging of food irradiation purpose.

Key words: Poly(ethylene terephthalate), Gamma irradiation, chromatography, acetaldehyde, 2 methyl-1,3-dioxolane,

TABLE DES MATIÈRES

	page
RÉSUMÉ (FRANÇAIS)	iii
RÉSUMÉ (ANGLAIS)	iv
TABLE DES HORS-TEXTES	
LISTE DES TABLEAUX	viii
LISTE DES FIGURES	x
GLOSSAIRE	xv
REMERCIEMENTS	xii
CHAPITRE 1 (INTRODUCTION)	1
CHAPITRE 2 (PARTIE EXPÉRIMENTALE)	
2.1 - Matériaux	11
2.2 - Méthodes d'extraction	13
2.3 - Méthodes instrumentales	
2.3.1 - Traitements aux rayons γ	14
2.3.2 - Mesures de la perméabilité à l'oxygène	14
2.3.3 - Analyse enthalpique différentielle (DSC)	16
2.3.4 - Résonance magnétique nucléaire (RMN)	17
2.3.5 - Spectroscopie infrarouge (FTIR)	18

2.3.6 - Chromatographie d'exclusion stérique (GPC)	20
2.3.7 - Chromatographie HPLC	22
2.3.8 - Chromatographie GC/FID	
2.3.8.1 - Avantages de l'injection par espace de tête	23
2.3.8.2 - Couple temps/température	25
2.3.8.3 - Configurations du GC	28
2.3.8.4 - Étalonnage	29
2.3.8.5 - Analyse des matériaux irradiés	31
2.3.8.6 - Atmosphère, humidité et forme des échantillons	32
2.3.8.7 - Expériences effectuées sur des composés purs et des mélanges binaires	33
2.2.9 - Chromatographie GC/MS	
2.2.9.1 - Système HS/GC/MS	34
2.2.9.2 - Système de désorption thermique directe (DTD) couplé au GC/MS	36

CHAPITRE 3 (RÉSULTATS ET DISCUSSION)

3.1 - Caractérisation des matériaux de départ	40
3.2 - Effet de l'irradiation sur la perméabilité à l'oxygène	46
3.3 - Effet de l'irradiation sur les propriétés thermiques	47
3.4 - Spectroscopie infrarouge des matériaux irradiés	49
3.5 - Chromatographie d'exclusion stérique (GPC)	50

3.6 - Extraction au sohxlet et HPLC	53
3.7 - Chromatographie HS/GC	
3.7.1 - Profils des chromatogrammes et identification des composés	56
3.7.2 - Effet du type d'atmosphère, de l'humidité et de la forme des échantillons sur l'irradiation du CPET et l'analyse HS/GC/FID	77
3.7.3 - Irradiation de composés modèles	80
CHAPITRE 4 (CONCLUSION)	85
BIBLIOGRAPHIE	89

TABLE DES HORS-TEXTES

LISTE DES TABLEAUX

	page
Tableau I: Propriétés physiques du PET	4
Tableau II: Protocole de mesure des analyses par DSC	17
Tableau III: Gradient de solvant pour les analyses par HPLC	22
Tableau IV: Conditions d'utilisation de l'échantillonneur par espace de tête	27
Tableau V: Conditions d'utilisation du chromatographe en phase gazeuse HP 5890	28
Tableau VI: Programmation de température pour la colonne DB5	29
Tableau VII: Programmation de température pour la colonne GS-Gaspro . . .	29
Tableau VIII: Caractéristiques des mélanges binaires utilisés pour vérifier l'effet de l'irradiation sur certains composés et mélanges	34

Tableau IX:	Conditions d'analyse du spectromètre de masse Finnigan Incos 50	35
Tableau X:	Méthodes de caractérisation des matériaux et justification	39
Tableau X:	Propriétés thermiques des matériaux CPET et APET irradiés et non irradiés	48
Tableau XI:	Effet de l'irradiation sur les masses molaires du CPET et du APET	51
Tableau XII:	Effet de l'irradiation sur les masses molaires de la fraction OL du PET-OL	51
Tableau XIII:	Comparaison des résultats obtenus pour l'acétaldéhyde et le MDO avec ceux de la littérature	75
Tableau XIV:	Effet de l'irradiation et de la présence d'eau sur la dégradation du MDO et la formation d'acétaldéhyde	81

LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 1: Mécanisme de formation de l'acétaldéhyde lors de la dégradation thermique du PET	5
Figure 2: Structures chimiques des principaux antioxydants utilisés pour le PET	7
Figure 3: Schéma d'un montage ATR pour FTIR	19
Figure 4: Schéma du système d'injection à espace de tête	26
Figure 5: Schéma du système de désorption thermique DTD/GC/MS	37
Figure 6: Thermogrammes du CPET et du APET.	41
Figure 7: Thermogrammes de la première et de la seconde chauffe du CPET	41
Figure 8: Spectre RMN ¹ H de la fraction OL	43

Figure 9:	Spectres FTIR du PET-OL, d'un échantillon de PET et de la fraction OL	45
Figure 10:	Chrommatogramme GPC de la fraction OL	52
Figure 11:	Chromatogrammes HPLC des extraits au sohxlet du CPET non irradié et irradié à 100 kGy	55
Figure 12:	Chromatogrammes HS/GC/FID du CPET non irradié et irradié à 100 kGy (colonne DB5)	57
Figure 13:	Chromatogrammes HS/GC/FID du APET non irradié et irradié à 100 kGy (colonne DB5)	58
Figure 14:	Chromatogrammes HS/GC/FID du PET-OL non irradié et irradié à 100 kGy (colonne DB5)	59
Figure 15:	Effet de la dose d'irradiation γ sur les aldéhydes et alcools linéaires provenant du CPET	61
Figure 16:	Effet de la dose d'irradiation γ sur les acides linéaires provenant du CPET	61

Figure 17:	Effet de la dose d'irradiation γ sur les acides, aldéhydes et alcools linéaires provenant du APET	62
Figure 18:	Effet de la dose d'irradiation γ sur l'acide acétique et deux composés de nature inconnue provenant du CPET et du APET	62
Figure 19:	Effet de la dose d'irradiation γ sur les aldéhydes et alcools linéaires provenant du PET-OL	63
Figure 20:	Effet de la dose d'irradiation γ sur les acides linéaires provenant du PET-OL	63
Figure 21:	Effet de la dose d'irradiation γ sur le BHT et la 2,6-ditertbutylquinone provenant du PET-OL	64
Figure 22:	Chromatogrammes HS/GC/FID du CPET non irradié et irradié à 100 kGy (colonne GS-Gaspro)	67
Figure 23:	Chromatogrammes HS/GC/FID du APET non irradié et irradié à 100 kGy (colonne GS-Gaspro)	68

Figure 24:	Chromatogrammes HS/GC/FID du PET-OL non irradié et irradié à 100 kGy (colonne GS-Gaspro)	69
Figure 25:	Effet de la dose d'irradiation γ sur l'acétaldéhyde provenant du CPET, du APET et du PET-OL	71
Figure 26:	Effet de la dose d'irradiation γ sur le 2-méthyl-1,3-dioxolane provenant du CPET, du APET et du PET-OL	71
Figure 27:	Effet de la dose d'irradiation γ sur l'acétone provenant du CPET, du APET et du PET-OL	72
Figure 28:	Effet de la dose d'irradiation γ sur le 1,3-dioxolane provenant du CPET, du APET et du PET-OL	72
Figure 29:	Effet de la dose d'irradiation γ sur la 2-butanone provenant du CPET, du APET et du PET-OL	73
Figure 30:	Effet de la dose d'irradiation γ sur la 2,3-butanedione provenant du CPET, du APET et du PET-OL	73

- Figure 31: Effet de l'irradiation γ , de l'humidité et de la forme des échantillons sur l'acétaldéhyde émanant du CPET 78
- Figure 32: Effet de l'irradiation γ , de l'humidité et de la forme des échantillons sur le 2-méthyl-1,3-dioxolane émanant du CPET 78
- Figure 33: Effet de l'irradiation γ et de l'acétaldéhyde sur le 2-méthyl-1,3-dioxolane émanant du CPET 83

GLOSSAIRE

APET	Polyéthylène téréphtalate amorphe	EG ?
ATR	Réflexion totale atténuée	
BHT	2,6-di-tertbutyl-4-méthylphénol	
CPET	Polyéthylène téréphtalate cristallin	
DSC	Analyse thermique différentielle (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)	
DTD	Désorption thermique directe	
ΔH_c	Enthalpie de cristallisation à froid	
ΔH_f	Enthalpie de fusion	
FID	Détecteur à ionisation de flamme	
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	
GC	Chromatographe en phase gazeuse	
GPC	Chromatographie d'exclusion stérique	
HDPE	Polyéthylène de haute densité	
HFIP	1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol	
HPLC	Chromatographe liquide haute pression	
HS	Injecteur par espace de tête	
I_p	Indice de polymolécularité (M_w/M_n)	
kGy	KiloGray	
LLDPE	Polyéthylène linéaire de faible densité	
MDO	2-méthyl-1,3-dioxolane	

M_n	Masse molaire moyenne en nombre
MS	Spectromètre de masse
M_w	Masse molaire moyenne en poids
PET	Polyéthylène téréphtalate
T_f	Température de fusion
T_g	Température de transition vitreuse

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier Madame Louise Deschênes, du Centre de Recherche et de Développement sur les Aliments de St-Hyacinthe (CRDA), et le professeur Jacques Prud'homme, de l'Université de Montréal, pour m'avoir permis d'effectuer le présent travail et pour les nombreux conseils prodigués tout au long de sa réalisation.

Je remercie également tous les gens du CRDA qui ont participé de près ou de loin à la présente étude, en particulier Brian Stewart, pour les analyses de spectrométrie de masse et les nombreux enseignements, Marcel Tanguay et Bruno Laventure, pour les plus que nombreux traitements d'irradiation. Un merci à toutes les personnes qui ont fait un séjour au sein du groupe de recherche de madame Deschênes, en particulier Caroline Vachon et Marie-Soleil Giguère pour leurs contributions substantielles au projet.

CHAPITRE 1

Introduction

Les bactéries et leurs spores peuvent être détruites par l'absorption d'une certaine dose de rayonnement gamma (γ), d'où l'utilisation grandissante de l'irradiation pour la stérilisation d'emballages alimentaires ou la pasteurisation à froid et la stérilisation d'aliments préemballés. Ce type de stérilisation confère une stabilité exceptionnelle aux denrées, et ce, même à température ambiante. La conservation d'aliments à température ambiante permet de réduire considérablement les coûts énergétiques associés à la conservation. Par exemple, l'énergie nécessaire à la pasteurisation et la stérilisation par l'irradiation est respectivement de 21 kJ kg^{-1} et 157 kJ kg^{-1} comparativement à des énergies de 918 kJ kg^{-1} pour la stérilisation par la chaleur, de 318 kJ kg^{-1} pour la réfrigération à 0°C pendant 5 jours et de 7552 kJ kg^{-1} pour la surgélation (passage de 4°C à -23°C)⁽¹⁾. D'autre part, afin d'assurer de meilleures garanties de qualité microbiologique et de réduire la contamination des aliments, de plus en plus d'emballages alimentaires sont décontaminés par ionisation. Mentionnons aussi que l'oxyde d'éthylène, gaz couramment utilisé à cet effet auparavant, est en voie d'être banni dans le cadre de plusieurs applications et que d'autres techniques, telle que l'utilisation de solutions peroxydantes, auraient avantage à être remplacées par des méthodes plus rapides et induisant moins de problèmes organoleptiques (goût, odeur, couleur). L'irradiation γ , qui est ionisante, comporte beaucoup d'avantages à ces égards.

Les rayons γ sont des ondes électromagnétiques comme la lumière visible, les rayons UV ou les rayons X, mais ayant des longueurs d'onde de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-9} cm. L'effet pénétrant des rayons γ est beaucoup plus important que celui des rayons X. Les effets des rayonnements dépendent de l'énergie (E), qui est mesurée en millions d'électronvolts (MeV) ($1 \text{ MeV} = 1,6 \times 10^{-13} \text{ J}$) et ils sont reliés à la dose absorbée (D), qui peut être définie comme l'énergie cédée au matériau par les radiations (dE) par unité de masse (dm) ($D = dE \text{ dm}^{-1}$). L'unité de la dose est le Gray (**Gy**) qui peut aussi être exprimée en rad. ($1 \text{ Gy} = 1 \text{ J kg}^{-1} = 100 \text{ rad} = 0,624 \times 10^{20} \text{ eV g}^{-1}$) Dans le domaine alimentaire, les sources de cobalt-60 sont les plus couramment utilisées. L'activité d'un irradiateur est mesurée en curie (Ci) ou en becquerel (Bq). ($1 \text{ Ci} = 3,7 \times 10^{10} \text{ Bq} = 3,7 \times 10^{10}$ désintégrations par seconde)

Le haut niveau énergétique des rayons γ est capable de modifier des composés essentiels pour les systèmes biologiques. Ainsi, les composés alimentaires tels que les enzymes, les corps gras, les vitamines, sont aussi affectés par les rayons γ ⁽²⁾. Les matériaux plastiques peuvent également être dégradés par un tel traitement ionisant. Les changements, tant au niveau physique que chimique, pourraient compromettre leur utilisation comme emballage alimentaire ⁽²⁻⁵⁾. Des espèces chimiques nouvelles peuvent être créées par la dégradation du polymère et de ses additifs. Celles-ci peuvent ensuite migrer vers les aliments et ainsi modifier leurs propriétés organoleptiques ou leur sécurité toxicologique. Il importe donc de vérifier la stabilité des emballages plastiques au traitement ionisant.

Nous avons choisi d'examiner l'effet des rayons γ sur le poly(éthylène téréphtalate) (**PET**) car ce polymère, de structure $(-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)_n$, possède d'excellentes propriétés barrières ainsi que des groupements aromatiques pouvant limiter les effets néfastes de l'irradiation. Le PET est facilement recyclable et peut être produit sous forme d'homo et de copolymères, avec des pourcentages de cristallinité variables selon les usages prévus. La liste des matériaux approuvés par la *Food and Drugs Administration* (FDA) pour l'emballage d'aliments traités par ionisation inclut le PET sous forme de film mais pas sous forme de barquette. Malgré cela, l'irradiation du PET n'a pas été étudiée de façon étendue alors que son utilisation monte en flèche pour les produits alimentaires à temps de conservation prolongé qui requièrent des niveaux d'asepsie élevés, tels les jus, les laits aromatisés, les poudings, les sauces, les mayonnaises, etc. Pour ces produits, le temps de contact accru avec l'emballage favorise les transferts de masse qui provoquent des défauts organoleptiques associés à l'absorption des arômes ou au développement de goûts étrangers en cours de conservation. La globalisation des marchés ouvre la porte à des possibilités intéressantes d'exportation, et afin d'assurer le maintien de la qualité pour une distribution étendue, l'industrie se doit d'obtenir les données nécessaires afin d'optimiser l'emballage des produits. En raison de sa faible perméabilité aux gaz, sa légèreté et sa bonne tenue mécanique, le PET est un matériaux des plus intéressants pour ces applications. Ses propriétés physiques sont présentées dans le **tableau I**.

Tableau I:
Propriétés physiques du PET ⁽⁶⁾

Propriété physique	Valeur	
Densité (ρ)	1.335 - 1.420	(g cm ⁻³)
Température de transition vitreuse (T_g)		
- tout amorphe	67	(°C)
- semi-cristallin	81	(°C)
Température de fusion	250-265	(°C)
Enthalpie de fusion	2.69	(kJ mol ⁻¹)
Entropie de fusion	48.6	(J mol ⁻¹ K ⁻¹)
Absorption d'humidité (immersion / H ₂ O à 25°C pour 1 semaine)	0.8	% (w/w)

Ce polymère peut être synthétisé par la polycondensation de l'acide téréphtalique avec l'éthylène glycol ou par l'autotransestérisation du bis(2-hydroxyéthyl) téréphtalate. Dans le premier cas, les réactifs sont chauffés ensemble pour former, du bis(2-hydroxyéthyl) téréphtalate ou des oligomères. Le mélange est alors laissé à réagir en enlevant l'eau et l'excès d'éthylène glycol par distillation. À cette étape, le PET fondu forme un liquide visqueux pouvant être extrudé pour former un matériau amorphe et transparent. Certains PET sont fabriqués par la transestérisation du diméthyltéréphtalate et de l'éthylène glycol. Ce procédé présente l'avantage de produire du méthanol, qui à cause de sa grande volatilité, est plus facile à enlever que l'eau provenant d'une polycondensation ^(7, 8). Les températures utilisées (>200°C) pour la fabrication du PET provoque la formation d'acétaldéhyde comme produit de dégradation thermique (**figure 1**) ⁽⁹⁻¹³⁾. Les fabricants de PET pour le marché des emballages alimentaires utilisent de plus une polymérisation à l'état solide, en chauffant le polymère à des températures plus basses,

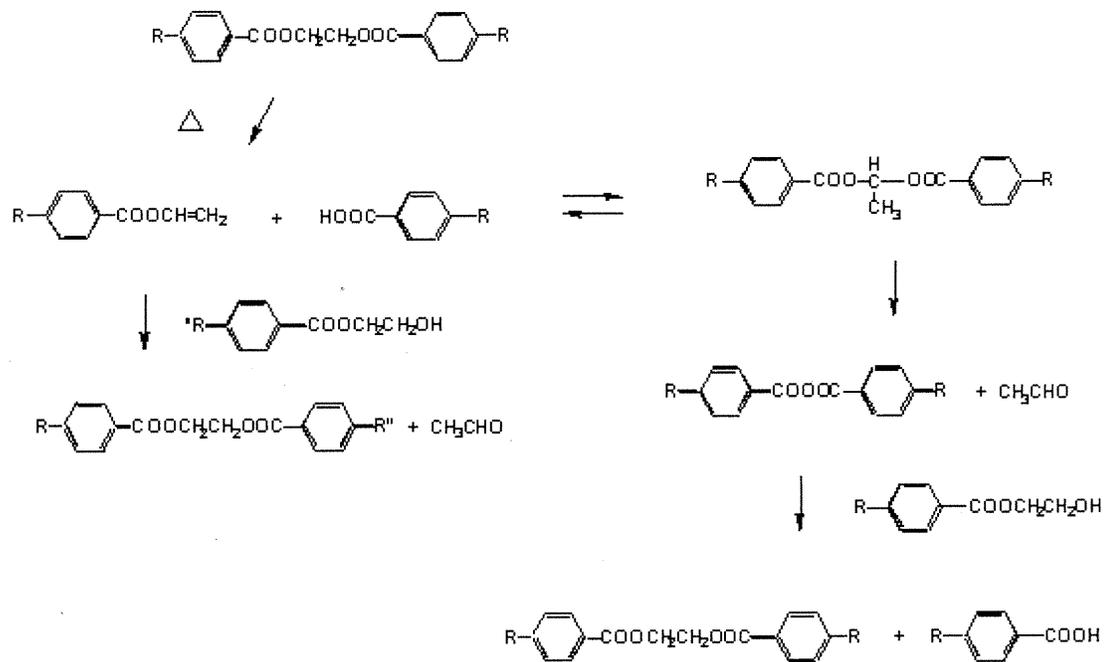


Figure 1 : Mécanisme de formation de l'acétaldéhyde lors de la dégradation thermique du PET

ce qui augmente les masses molaires et réduit le contenu en impuretés volatiles telles que l'eau, l'éthylène glycol et l'acétaldéhyde ⁽⁷⁾.

La présence d'acétaldéhyde dans les aliments ou dans les boissons peut être responsable d'arrière goûts ou de saveurs désagréables ⁽¹⁰⁾. Dans l'industrie des eaux minérales, il est généralement admis que la limite de perception sensorielle de l'acétaldéhyde est d'environ 20 à 40 mg/L ^(10,11). Cette limite est bien sûr plus élevée dans le cas de produits alimentaires complexes qui possèdent des arômes qui camouflent les composés de migration. L'acétaldéhyde est déjà présent dans plusieurs produits dont les jus de fruits, les boissons alcoolisées et le vinaigre (jusqu'à 1000 mg/L dans ce cas) ^(9,11).

La stabilité naturelle du PET fait que l'on retrouve relativement peu d'additifs chimiques dans ce polymère. Des stabilisants, principalement des antioxydants phénoliques, peuvent tout de même être ajoutés durant les réactions de polymérisation ^(9,14-16). Parmi les principaux antioxydants commerciaux pour le PET, notons le 2,6-di-tertbutyl-4-méthylphénol (**BHT**), l'Irganox 1010, le Tinuvin 327, le Tinuvin P, le Cyasorb UV 5411 et l'Irgafos 168 (**Figure 2**). D'autres types d'additifs, comme des agents nucléants, des agents antistatiques, des colorants, des retardateurs de flammes et des agents de soufflage peuvent également être employés.

L'irradiation à très hautes doses (200 - 1000 kGy) du PET affecte certaines propriétés mécaniques, comme la résistance à la traction ^(2,17), indiquant que ce polymère n'est pas totalement inerte. Malgré cela, peu d'études ont tenté d'estimer la nature et

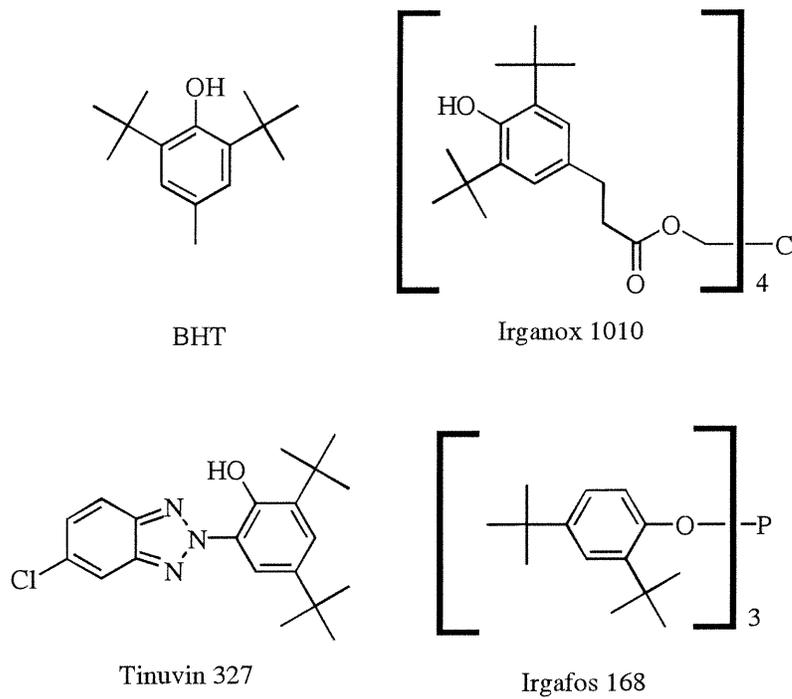


Figure 2 : Structures chimiques des principaux antioxydants utilisés pour le PET

l'ampleur des changements que subit le PET pour des doses de niveaux alimentaires (< 50 kGy).

Au début de notre projet, les travaux de Demertzis *et al.* ⁽¹⁸⁾ et de Welle *et al.* ⁽¹⁹⁾ constituaient, à notre connaissance, les seules études portant sur l'irradiation du PET pour des doses et applications alimentaires. Demertzis *et al.* ⁽¹⁸⁾ rapportent que l'irradiation de ce polymère conduit à la formation de très faibles quantités de quatre composés volatils. Ceux-ci auraient été extraits à l'aide d'un solvant et examinés par chromatographie en phase gazeuse. Le seul composé identifié a été le di-isopropyléther. Welle *et al.* ⁽¹⁹⁾ ont également utilisé la chromatographie en phase gazeuse, mais avec un injecteur par espace de tête (**HS**). Ils ont observé de très faibles quantités de composés sans toutefois les identifier. Dans leur cas, les échantillons étaient irradiés avant d'être encapsulés pour l'extraction dans l'injecteur par espace de tête.

Selon les auteurs de ces deux études, l'identification et la quantification des composés de dégradation du PET avant et après irradiation étaient difficiles à cause des faibles quantités présentes. De plus, les méthodes d'analyse utilisées présentaient une faille importante. En n'irradiant pas les matériaux dans un contenant hermétique, certains des composés les plus volatils étaient vraisemblablement perdus, et donc sous-estimés. Dans le cadre des travaux réalisés pour ce mémoire, une attention particulière a été portée au développement de techniques d'analyses n'induisant pas de biais et suffisamment sensibles pour évaluer de faibles modifications du PET. Ces techniques ont été optimisées de façon à effectuer l'identification des composés volatils et de les quantifier. Outre l'effet de la

dose, l'effet de la présence d'oxygène et d'humidité lors de l'irradiation, qui n'a pas été tenu en compte par aucune des études précédentes, a été évalué dans le présent cas.

Tout récemment, Komolprasert *et al.*⁽²⁰⁾, ont publié un article décrivant l'utilisation de la chromatographie en phase gazeuse avec des méthodes d'injection par espace de tête et par absorption-désorption sur une trappe chimique pour l'analyse du PET irradié. Les détecteurs à ionisation de flamme (**FID**) et la spectrométrie de masse (**MS**) étaient utilisés. Ces auteurs ont identifié et quantifié plusieurs composés (acétaldéhyde, acide acétique, 1,3-dioxolane, 2-méthyl-1,3-dioxolane (**MDO**), formaldéhyde) dont les teneurs variaient suite à l'application d'une dose d'irradiation de 25 kGy. Ils ont cependant montré que les quantités de ces composés volatils variaient grandement selon la méthode d'injection. Ces travaux, qui constituent une bonne base de comparaison pour les résultats rapportés dans ce mémoire, confirment la nécessité d'évaluer de possibles artefacts provoqués par les méthodes d'analyse des matériaux irradiés.

Dans la présente étude, l'effet de l'irradiation γ sur la structure et les propriétés physico-chimiques du PET a été examiné à l'aide de la perméabilité aux gaz, l'analyse enthalpique différentielle (**DSC**) et la chromatographie d'exclusion stérique (**GPC**). L'utilisation de ces trois méthodes devaient permettre de vérifier si la dégradation des matériaux par le traitement ionisant pouvait compromettre l'intégrité physique des emballages. La perméabilité à l'oxygène d'un emballage est un facteur important de la durée de vie d'un aliment, une variation de ce paramètre pourrait donc éliminer l'effet positif de l'irradiation sur la conservation. Les techniques d'analyses de la DSC et de la

GPC permettent de détecter des changements dans la cristallinité et la masse molaire. Ces paramètres peuvent être associés à une modification des propriétés physiques des matériaux polymères.

L'évaluation de la production de nouvelles espèces et de l'augmentation des quantités de produits de faibles masses molaires constituaient le second volet de l'étude. Ces analyses ont été effectuées par spectroscopie infrarouge (**FTIR**), par chromatographie liquide (**HPLC-UV**) et par chromatographie en phase gazeuse (**HS/GC/FID**, **HS/GC/MS**, **DTD/GC/MS**). La combinaison de ces techniques devaient permettre la séparation, l'identification et la quantification des différentes espèces pouvant être extraites des matrices polymériques. L'utilisation de la technique de désorption thermique directe (**DTD**) avait pour objectif de palier à un manque de sensibilité de l'injecteur par espace de tête (**HS**) pour les composés les moins volatils.

Les différentes études portaient sur des spécimens ayant reçu des doses allant jusqu'à 100 kGy. Nous avons examiné deux types de barquettes alimentaires, l'une constituée d'un PET semi-cristallin (**CPET**) et l'autre constituée d'un PET amorphe (**APET**), dans le but de vérifier si la structure physique possédait une influence sur la dégradation. Nous avons également évalué un film bicouche (**PET-OL**) servant au scellage de ces barquettes, de façon à pouvoir comparer le PET à un autre type de polyester.

CHAPITRE 2

Partie expérimentale

2.1- Matériaux

Trois matériaux différents ont été testés: soient deux types de barquettes en PET fournies par la compagnie Green-Tek, et un film bicouche PET/polyester (**PET-OL®**) de la compagnie Du Pont. Des deux types de barquettes, l'un était considéré hautement cristallin pour ce genre de matériau (**CPET**) et l'autre amorphe (**APET**). Le film bicouche était, pour sa part, formé de PET amorphe recouvert d'un autre polyester dont la structure n'était pas fournie par la compagnie DuPont.

Les barquettes de CPET avaient des dimensions de 16.5 cm x 11.5 cm pour le fond et une hauteur de 5.5 cm. Les épaisseurs du fond et des côtés étaient respectivement de 0.58 ± 0.02 mm et de 0.39 ± 0.03 mm. Pour un emballage complet, la masse associée au fond était équivalente à la masse des côtés. Une fine couche de PET amorphe est appliquée sur la surface interne des barquettes de PET fortement cristallin. Cette couche est en contact avec les aliments et permet le scellage entre la barquette et l'opercule. Selon les données du fabricant, les additifs ajoutés à la portion cristalline sont environ 1% d'agent nucléant et 1 à 2 % de colorant. L'agent nucléant utilisé pour la fabrication du CPET est vendu par la compagnie Eastman sous le nom de Tenite (LLDPE E3031-81AA). Il est composé à plus de 90 % de polyéthylène linéaire de basse densité (LLDPE), contient environ 5% de pigments et 5% d'additifs (identités non révélées par le fournisseur). Le LLDPE est ajouté lors de l'extrusion pour servir à la fois d'agent nucléant et pour améliorer

la résistance à l'impact. Aucune information n'a pu être obtenue pour savoir si ces additifs étaient présents dans la portion amorphe qui est en contact avec les aliments. Les températures limites d'utilisation fournies par le fabricant sont de - 40°C et 220°C.

Les barquettes de APET avaient les mêmes dimensions que celles décrites précédemment. Elles contiennent 0.3% d'agent de désempilement, de nature inconnue, comme seul additif. Les températures limites d'utilisation suggérées par le fabricant sont de -40°C et 65°C. Contrairement au CPET, la présence de LLDPE dans le APET n'est pas mentionnée.

Le film bicouche de PET-OL est un matériau translucide utilisé pour sceller les barquettes de CPET ou de APET pour ainsi former des emballages alimentaires complets. Il est composé d'une couche de PET amorphe servant de support et de barrière, puis d'une couche de polyester thermoactivable servant au scellage, que nous appellerons la fraction OL. L'épaisseur totale du film est d'environ 14 µm. Aucune information sur la nature de la fraction OL ou sur les additifs présents dans l'une ou l'autre des couches n'a pu être obtenue. Les températures limites d'utilisation recommandées sont de -40°C et 204°C. Selon les fiches techniques, les températures d'amollissement sont situées entre 218 et 232°C.

2.2 - Méthodes d'extraction

Les polymères CPET et APET ont été soumis à des extractions au soxhlet en utilisant le dichlorométhane (CH_2Cl_2) comme solvant. Ces extractions visaient deux objectifs différents. Le premier était de quantifier, en terme de masse, les produits non volatils pouvant potentiellement migrer vers les aliments (*migration globale*). Pour ce faire, environ 5 g des matériaux CPET et APET étaient coupés en morceaux de 1 cm x 1 cm, lesquels étaient soumis à l'extraction avec du CH_2Cl_2 pendant 24 h. Le solvant était par la suite évaporé et la masse enregistrée. Parmi les solvants testés, le CH_2Cl_2 était le plus efficace pour l'extraction des composés présents dans le PET, les autres solvants étant l'hexane et l'acétonitrile (CH_3CN). L'évaluation de la migration globale a été faite de façon à simuler des conditions drastiques et à augmenter la sensibilité de la méthode. Le second objectif consistait à vérifier si l'irradiation amenait la formation de nouveaux composés non volatils. Dans ce cas, 1 g de matériau (CPET ou APET) était soumis à l'extraction au CH_2Cl_2 . L'extrait était concentré par évaporation puis dilué avec du CH_3CN dans un ballon volumétrique de 25 mL. La solution résultante était filtrée avec un filtre en nylon ayant des pores de 0.45 μm , puis analysée par HPLC.

Les solvants utilisés pour les extractions et les analyses HPLC et GPC provenaient de la compagnie Aldrich et étaient de grade HPLC. Les composés ayant servis de standards provenaient des compagnies Aldrich (toluène 99.8%, acétaldéhyde 98%, 2,3-butanedione 97%, 2-butanone 98%), Lancaster (2-méthyl-1,3-dioxolane 98%) et EM Science (1,3-dioxolane 97%). Ils ont tous été utilisés tels que reçus, sans purification préalable.

2.3 - Méthodes instrumentales

2.3.1 - Traitements aux rayons γ

Le traitement aux rayons γ a été effectué à l'aide d'un irradiateur *Nordion 651 PT Gammabeam* de type pilote muni d'une source de cobalt 60 et fabriqué par la compagnie MDS-Nordion. Les doses utilisées dans les expériences étaient comprises entre 0 et 100 kGy. Sauf indication contraire, tous les échantillons ont été irradiés à des débits de dose d'environ 10 kGy h⁻¹ dans des vials étanches précapsulés en présence d'air. Le temps entre le traitement d'irradiation et les analyses étaient de cinq jours au maximum. La dosimétrie a été effectuée à l'aide de deux types de dosimètres, exploitant les ions cériques et céreux, fournis par MDS-Nordion. La dose a été mesurée par colorimétrie. Le débit de dose est calculé en divisant la dose reçue par le temps du traitement ionisant. Différents types de dosimètres sont disponibles et ils doivent répondre linéairement dans la zone de dose appliquée. Des dosimètres GFSX-197 et F-99 ont été utilisés respectivement pour les doses allant de 0.5 à 10 kGy et de 5 à 100 kGy. L'erreur sur la lecture des dosimètres était de $\pm 2\%$.

2.3.2 - Mesures de la perméabilité à l'oxygène

Les taux de transmission à l'oxygène ont été estimés à l'aide d'un appareil Oxtran 10/50A de la compagnie Mocon. Le principe consiste à faire passer des flux de gaz de part et d'autre d'un film de polymère. D'un côté, on fait passer de l'oxygène et de l'autre de

l'azote. On laisse le système fonctionner jusqu'à ce qu'un équilibre dynamique se crée et l'on mesure ensuite l'oxygène présent dans le flux d'azote à l'aide d'un détecteur coulométrique. Un échantillon de Mylar (un film de PET) de perméabilité connue, fourni par la compagnie Mocon a été utilisé comme standard. Les mesures ont été effectuées selon la méthode ASTM 3985-81.

Le coefficient de perméabilité P d'une membrane à un gaz est défini par l'équation phénoménologique suivante:

$$P = \frac{\dot{V} \cdot \epsilon}{A \cdot \Delta P \cdot t} \quad (1)$$

où ϵ et A sont l'épaisseur et l'aire de la membrane, ΔP est la différence de pression du gaz de part et d'autre de la membrane, et V est le volume de gaz, ramené aux conditions standard de pression (1 atmosphère) et de température (298 K), traversant la membrane dans un intervalle de temps t . Les unités conformes à la méthode ASTM sont les suivantes: mm pour ϵ , m^2 pour A , atmosphère (1.013×10^5 Pa) pour ΔP , cm^3 pour V et d (jour) pour t . Les unités de P seront donc exprimées en $mm \cdot cm^3 \cdot m^{-2} \cdot atm^{-1} \cdot d^{-1}$. Le taux de transmission doit donc être multiplié par l'épaisseur du matériau pour obtenir le coefficient de perméabilité. Le standard de Mylar possède, selon le fournisseur, un taux de transmission de $59.99 \text{ cm}^3 \cdot m^{-2} \cdot atm^{-1} \cdot d^{-1}$ à $25^\circ C$ et une épaisseur de 0.026 mm.

Les taux de transmission à l'oxygène du CPET et du PET-OL ont ainsi été obtenus. Le APET n'a pas été testé à cause du peu de matériel disponible. Les échantillons avaient

été irradiés sous atmosphère d'air à une dose de 100 kGy, avec un débit de dose de 11.7 kGy h⁻¹. Pour les deux matériaux, six échantillons irradiés et six non irradiés ont été testés. Les mesures ont été effectuées à 23°C avec de l'oxygène pur et sec. Les échantillons ont été conditionnés dans l'appareil 48 h avant la prise des mesures. Les aires de perméation étaient de 50 cm² pour le CPET et de 5 cm² pour le PET-OL. À cause de leurs plus faibles épaisseur, les échantillons de PET-OL ont été masqués pour réduire l'aire de perméation.

2.3.3 - Analyse enthalpique différentielle (DSC)

Les matériaux ont été caractérisés à l'aide d'un analyseur enthalpique différentiel de TA-Instrument, modèle DSC 2910. L'échangeur de chaleur était refroidi à l'hélium et l'enceinte de mesure de l'appareil était purgée à l'azote. L'instrument était contrôlé par le logiciel Thermal Solutions, version 1.4E (1998). Des cupules d'aluminium étaient utilisées et l'étalonnage de l'appareil a été effectué avec l'indium ($T_f = 156.6^\circ\text{C}$, $\Delta H_f = 28.7 \text{ J g}^{-1}$). Le protocole de mesure pour les analyses par DSC est décrit dans le **tableau II**. Ce protocole a été choisi en se basant sur différentes études du PET par DSC pour ce qui est de la vitesse de chauffe⁽²¹⁻²³⁾. Les résultats ont été traités à l'aide du logiciel Universal Analysis, version 2.5H (1998-99).

Les analyses DSC ont été faites sur le CPET et le APET (0 et 50 kGy sous air). Les échantillons ont été préparés à l'aide d'un emporte pièce de 0.5 cm de diamètre. La masse des échantillons variait de 10 à 15 mg. Dans le cas du PET-OL, la préparation d'échantillons adéquats, en terme de masse et de contact entre l'échantillon et la cupule

DSC, était rendue difficile par le fait de la faible épaisseur du matériel et l'absence d'agent antistatique. Aucune étude par analyse thermique différentielle de l'effet de l'irradiation n'a donc été réalisée sur ce matériau.

Tableau II
Protocole de mesure des analyses par DSC

Paramètre	Valeur
Température initiale	- 40°C
Isotherme	1 min
Chauffe	10°C min ⁻¹
Température finale	300°C
Isotherme	1 min
Refroidissement	10°C min
Température finale	- 40°C
Isotherme	1 min
Chauffe	10°C min ⁻¹
Température finale	300°C

2.3.4 - Résonance magnétique nucléaire

La couche OL du PET-OL a été analysée par résonance magnétique nucléaire (RMN ¹H) dans le but d'identifier la nature du matériau. Cette couche a été isolée en faisant tremper le PET-OL dans du dichlorométhane pendant 2 minutes à la température ambiante. L'échantillon a été mis en solution dans le dichlorométhane deutéré et analysé sur un spectromètre RMN Chemagnetics Infinity 300 réglé à 300.023 MHz et à une température de 25°C. Le dichlorométhane deutéré a également été utilisé comme référence à 5.32 ppm.

La structure a été déterminée en se basant sur les données des spectres 1 dimension ^1H de même que sur les spectres 2 dimensions COSY (couplage proton-proton).

2.3.5 - Spectroscopie infrarouge

Les analyses par spectroscopie IR ont été réalisées à l'aide d'un appareil FTIR Excalibur FTS 3000 de la compagnie Bio-Rad. Le logiciel Merlin version 1.2 (1993-1999) a été utilisé pour l'acquisition et l'analyse des données spectrales.

Pour le CPET et le APET, les analyses IR ont d'abord été faites sur des poudres (fabriquées par le broyage des matériaux dans un broyeur centrifuge) irradiées sous air et incorporées dans des pastilles de KBr. Une cellule à réflexion totale atténuée (ATR) avec un cristal trapézoïde de KRS 5 a aussi été employée pour le CPET de façon à analyser l'échantillon sans avoir à le broyer et donc, sans changer sa cristallinité. Dans une cellule ATR, le faisceau IR est réfléchi sur la surface du matériau à analyser plutôt que de passer au travers. Grâce à un système de miroirs, le signal résultant est réorienté vers le récepteur. Un cristal en forme de trapèze est utilisé de façon à obtenir plusieurs réflexions (**figure 3**).

Pour le PET-OL et pour la fraction non-soluble dans le dichlorométhane du PET-OL, la faible épaisseur permettait d'analyser le film directement en transmission. Des séries de 256 balayages ont été effectuées avec une résolution de 2 cm^{-1} . Des films de ce matériau, ayant subi quatre types de traitements différents, ont été analysés. Les premiers étaient les références qui ne subissaient aucun traitement et n'étaient pas irradiés, les

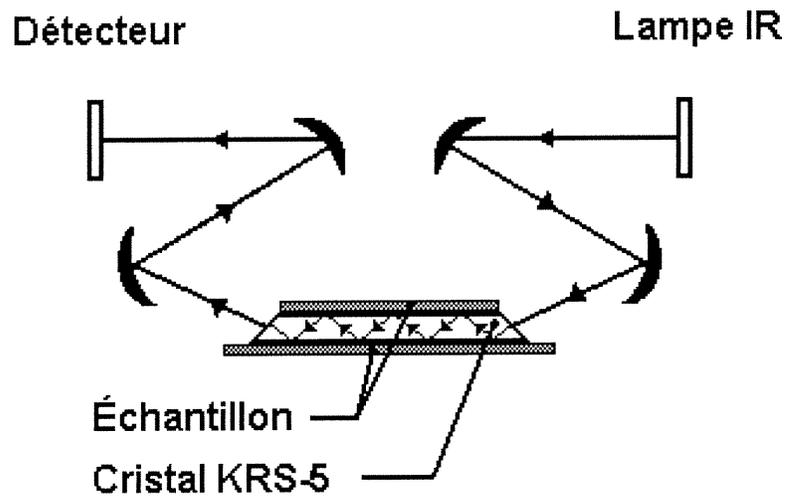


Figure 3 : Schéma d'un montage ATR pour FTIR

seconds étaient mis en contact avec de l'eau sans être irradiés, les troisièmes étaient irradiés à 50 kGy sous atmosphère d'air et les derniers étaient irradiés à 50 kGy dans l'eau. Les échantillons qui étaient mis en contact avec de l'eau l'étaient pour des périodes de 24 h avant l'irradiation. Suite aux différents traitements, tous les échantillons étaient placés dans un dessiccateur à vide et séchés par pompage pour des périodes de 24 h.

2.3.6 - Chromatographie d'exclusion stérique (GPC) ou (SEC)

La chromatographie d'exclusion stérique a servi à déterminer les masses molaires moyennes en nombre (M_n) et en poids (M_w) des matériaux CPET, APET et de la fraction OL du PET-OL, avant et après une irradiation de 62 kGy. La dose de 62 kGy a été obtenue à cause d'une erreur dans le temps d'irradiation. Le système chromatographique HPLC de type HP 1050 de Hewlett packard a été combiné à une colonne Jordi Gel DVB (500mm x 10 mm, Altech Associates), qui contenait des particules de porosité variable (de 100 Å à 10⁵ Å). Cette dernière était maintenue à une température de 30°C. Les éluants, avec un débit de 1 mL min⁻¹, étaient un mélange 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol (**HFIP**)/CH₂Cl₂ 2 % (w/v) pour le CPET et le APET, et 100% de CH₂Cl₂ pour la fraction OL. Les volumes d'injection étaient de 20 µL et le détecteur UV à photodiode était réglé à une longueur d'onde de 254 nm. Le chromatographe était contrôlé par le logiciel *HP Chemstation for* et l'analyse des chromatogrammes était effectuée à l'aide du logiciel *GPC data analysis software for HP Chemstation*.

Avant chaque série d'injection, la courbe d'étalonnage était établie à l'aide de neuf standards de polystyrène (PS) de la compagnie Polymer Laboratories ayant des masses molaires comprises entre 580 et 1 226 000 g mol⁻¹. Le toluène a servi de standard interne pour vérifier et corriger le débit de la pompe.

L'étude GPC a porté sur les matériaux irradiés et non irradiés pris tels quels et sur des matériaux irradiés et non irradiés ayant été immergés dans l'eau pour 24 h. Ce traitement avait été effectué avant l'irradiation. Après l'irradiation, les échantillons étaient laissés à la température ambiante pour une période de 24 h, retirés de l'eau et placés dans un dessiccateur à vide pendant un autre 24 h pour être séchés par pompage. Les échantillons qui n'avaient pas été mis en contact avec de l'eau ont également été séchés par pompage. Au total, quatre échantillons ont été analysés pour chaque traitements.

Pour les échantillons de CPET et de APET, des masses de 500 ± 5 mg de matériau ont été déposés dans des vials de 1.5 mL. Suite aux différents conditionnements, les matériaux étaient transférés dans des fioles jaugées de 10 mL et dissous à la température ambiante par l'ajout de 1 mL de HFIP et de 3 mL de CH₂Cl₂. Après dissolution complète, 5 µL de toluène étaient ajoutés comme standard interne et la solution était complétée avec du CH₂Cl₂. Des portions de 1 mL ont été prélevées et diluées à 5ml. Ce dernier mélange était ensuite filtré avec des filtres en PTFE ayant des pores de 0.2 µm (Acrodisk®, Gelman Science). Les échantillons étaient ensuite injectés immédiatement pour éviter toute floculation ou précipitation des polymères.

Pour les analyses de la fraction OL, des masses de PET-OL de 100 ± 10 mg ont été déposées dans des vials de 1.5 mL. Suite aux différents traitements, la fraction OL était diluée à l'aide de plusieurs portions de CH_2Cl_2 et transférée dans une fiole jaugée de 10 mL, à laquelle 5 μL de toluène étaient ajoutés comme standard interne. La solution était ensuite filtrée et injectée dans l'appareil.

2.3.7 - Chromatographie HPLC

L'appareil HPLC était un système HP1050 de la compagnie Hewlett Packard avec un détecteur UV à photodiode. La longueur d'onde était fixée à 254 nm (optimal pour les composés aromatiques). La méthode était essentiellement basée sur celles décrites par Begley et Hollifield⁽²⁴⁻²⁷⁾ pour l'analyse des oligomères du PET. Une colonne et une précolonne Zorbax SB-C18 avec des particules de 5 μm , un diamètre commun de 4.6 mm et des longueurs respectives de 25 et 1.25 cm complétaient le système. Pour l'élution, un gradient de solvant à base d'eau et d'acétonitrile (**tableau III**) et un débit de 1.4 mL min^{-1} ont été utilisés. Le logiciel *HP Chemstation for LC* contrôlait le HPLC. L'étude de l'effet de l'irradiation a été effectuée sur le CPET et le APET pour des doses nulles et de 50 kGy.

Tableau III
Gradient de solvant pour les analyses par HPLC

Temps (min)	Eau (%)	Acétonitrile (%)
0	65	35
25	15	85
33	15	85
35	65	35

2.3.8 - Chromatographie GC/FID

2.3.8.1 - Les avantages d'un injecteur par espace de tête

L'utilisation de la chromatographie en phase gazeuse (GC) nécessite la séparation préalable des composés volatils et de la matrice polymérique. Une analyse par injection directe de solutions a été exploitée par Kim-Kang et Gilbert ⁽²⁸⁾ dans une étude de l'irradiation d'un emballage multicouche. Le matériel était extrait par sohxlet et le solvant concentré à l'aide d'un évaporateur rotatif. Une portion était analysée directement et une autre subissait une réaction de silanisation avant d'être injectée. Cette approche possède le désavantage de conduire à une perte des composés très volatils lors de l'évaporation du solvant. Dans une autre étude, Demertzis *et al.* ⁽¹⁸⁾ mentionnent que l'analyse par GC/MS permet l'identification de la plupart des produits de la radiolyse. L'identification des produits très volatils est cependant difficile car les masses et les fragments de ces espèces sont beaucoup moins spécifiques que celles des espèces moins volatiles. Pour notre étude, nous avons choisi d'utiliser un injecteur par espace de tête (HS) pour extraire et analyser les composés volatils par GC.

Deux approches HS/GC peuvent être employées pour l'analyse de composés volatils dans les polymères ⁽²⁹⁾. La première nécessite un échantillon solide et l'autre une solubilisation de celui-ci. Dans un cas comme dans l'autre, la migration des composés présents dans une matrice polymère dépend fortement de la température. La première approche implique un équilibre entre une phase solide et une phase gazeuse. Le polymère

solide est donc placé dans un vial scellé, puis chauffé. Après un certain temps, les produits volatils sont en équilibre dans l'espace de tête et dans la phase polymérique. Idéalement, la quantification d'un composé sera obtenue par comparaison avec un standard de polymère ayant une concentration connue du même composé. L'approche solide donne théoriquement de meilleurs résultats pour des matériaux sous forme de fines poudres qui sont chauffés au dessus de leur température de transition vitreuse.

L'approche utilisant la solubilisation du polymère nécessite la création d'un équilibre entre les phases liquide et gazeuse. Le polymère doit premièrement être dissous dans un solvant adéquat à des concentrations de 10 à 20 %. Un tel solvant doit solubiliser l'échantillon, ne doit pas endommager le système ou la colonne et doit idéalement avoir un point d'ébullition supérieur à ceux des produits que l'on veut doser. La méthode par l'approche de dissolution présente l'avantage d'un équilibre rapide et permet un étalonnage par l'ajout de standards internes aux échantillons.

Nous avons choisi d'utiliser les matériaux sous forme solide plutôt que de les solubiliser, et ce pour plusieurs raisons. Premièrement, on obtient ainsi une meilleure sensibilité. Par ailleurs, le PET est un polymère soluble dans très peu de solvants. Ces solvants sont essentiellement le HFIP, l'acide trifluoroacétique et le métacrésol à haute température. Il s'agit dans les trois cas de solvants très agressifs pouvant endommager les composantes du GC ou attaquer les septums des vials.

La quantification a été effectuée en utilisant un chromatographe en phase gazeuse modèle HP 5890 muni d'un système d'injection par espace de tête (HS) de type HP 7694, tous deux de Hewlett Packard, et d'un détecteur à ionisation de flamme (FID). Le système de quantification est donc identifié par HS/GC/FID. Le schéma d'un injecteur HS est présenté sur la **figure 4**.

Le principe de cette technique est de placer l'échantillon à analyser dans un vial hermétiquement fermé par un septum. Le vial est par la suite chauffé un certain temps afin de créer un équilibre dynamique entre l'échantillon et la phase gazeuse (l'espace de tête). Une fois l'équilibre atteint, un gaz inerte (hélium) est injecté dans le vial pour créer une surpression (port d'injection en position #1). Une portion de l'espace de tête est par la suite libérée de façon à passer dans une boucle d'injection de volume connu (port d'injection en position #2) pour ensuite être injecté dans le GC (port d'injection en position #1).

2.3.8.2 - Couple temps/température

En analyse par espace de tête, le temps et la température de chauffe sont les paramètres que l'on peut moduler pour accélérer l'atteinte d'un équilibre échantillon / espace de tête. Plus la température est élevée, moins le temps de chauffage nécessaire à l'équilibre sera long. La température doit cependant être déterminée de façon adéquate afin d'éviter la dégradation thermique de l'échantillon. Avant d'analyser les composés volatils provenant des matériaux irradiés, des expériences ont été effectuées pour déterminer les conditions de chauffe (temps/température) idéales.

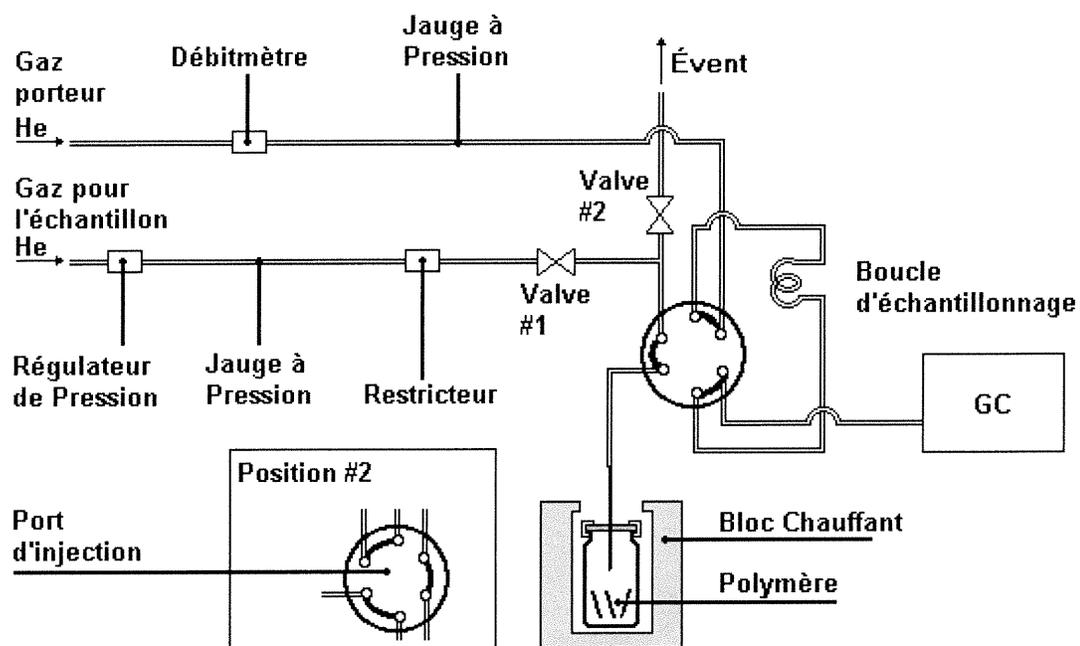


Figure 4 : Schéma du système d'injection à espace de tête

Le CPET non irradié a été analysé avec une colonne GS-Gaspro pour différents temps de chauffe (20 min, 1, 2, 4, 8 et 16 h) et différentes températures (80, 90, 110 et 130°C). La colonne GS-Gaspro est spécialement conçue pour l'analyse des composés fortement volatils. Les échantillons, qui étaient sous forme de plaquettes de 1 x 1 cm, n'ont subi aucun conditionnement et ont été chauffés dans une atmosphère d'air. Cette étude a permis de définir les conditions de chauffe optimales (4 h à 90°C) pour les expériences HS/GC/FID portant sur les matériaux irradiés (**Tableau IV**).

Tableau IV

Conditions d'utilisation de l'échantillonneur par espace de tête (HS/GC/FID)

Modèle d'échantillonneur	HP 7694
Température de chauffe des échantillons	90°C
Temps de chauffe des échantillons	4 h
Température de la boucle d'injection	200°C
Volume de la boucle d'injection	1.0 mL
Température de la ligne de transfert	200°C
Temps de pressurisation	15 s
Temps de remplissage de la boucle d'injection	9 s
Temps d'équilibrage de la boucle d'injection	12 s
Temps d'injection	15 s
Volume de la boucle d'injection	1.0 mL
Pression du gaz porteur (hélium)	6.4 psi
Pression de pressurisation du vial	18.7 psi

2.3.8.3 - Configurations du GC

Deux configurations différentes du GC ont été utilisées lors des expériences; une colonne DB-5 a servi à l'analyse des composés semi-volatils et une colonne GS-Gaspro a été utilisée pour séparer les produits très volatils. Les paramètres généraux du GC sont présentés dans le **tableau V** et les conditions spécifiques aux méthodes chromatographiques dans les **tableaux VI** et **VII**.

Tableau V

Conditions d'utilisation du chromatographe en phase gazeuse HP 5890

Modèle du GC	HP5890
Colonnes: Gs-Gaspro DB5	l = 30 m, d = 0.32 μm l = 30 m, d = 0.25 μm
Détecteur	FID
Gaz pour détecteur	H ₂ (25 mL/min) Air (400 mL/min) N ₂ (25 mL/min)
Gaz porteur	He (1.3 mL/min)
Température de l'injecteur	250 °C
Température des détecteurs	275 °C

l = longueur, d = diamètre

Tableau VI**Programmation de température pour la colonne DB5**

Temps (min)	Température (°C)
0	20
5	20
15	120
17	120
40	235
52	235

Tableau VII**Programmation de température pour la colonne GS-Gaspro**

Temps (min)	Température (°C)
0	90
5	90
14	180
24	180
30	240
50	240

2.3.8.4 - Étalonnage

La technique HS/GC/FID peut être employée pour la quantification des composés volatils dans les matrices liquides ou solides. Lorsqu'il s'agit d'une matrice liquide, la quantification peut se faire par ajouts dosés, par standard interne ou encore à l'aide d'un étalonnage externe basé sur des standards ayant la même matrice.

Dans la présente étude, aucun standard interne n'a été utilisé puisque d'une part, celui-ci aurait été dégradé lors de l'irradiation (vérifié avec l'acétate de méthyle comme standard), et que d'autre part, le standard ou le solvant de la solution standard aurait pu réagir avec le polymère lors de l'irradiation ou de la chauffe. L'ajout d'un standard après irradiation aurait nécessité de percer ou d'enlever le septum des vials, ce qui aurait occasionné la perte de composés volatils comme l'acétaldéhyde. De plus, il aurait pu avoir réaction du solvant ou du standard avec le polymère lors de la chauffe.

Dans le cas des solides, la construction d'une courbe d'étalonnage avec des standards possédant la même matrice est beaucoup plus difficile que pour les liquides, voire même impossible. C'est notamment le cas pour l'analyse des produits volatils du PET. Puisqu'il s'agit du dosage de produits de dégradation, on ne peut fabriquer de façon satisfaisante des échantillons solides contenant des concentrations connues de standards. En effet, leur fabrication à partir du polymère à l'état fondu entraînerait une chauffe supplémentaire, et donc la création de produits de dégradation thermique. Une autre méthode, non applicable pour les composés très volatils, consisterait à immerger le polymère dans une solution standard pour transférer les molécules cibles dans la matrice polymère. Le solvant est par la suite évaporé. Cette méthode présente les désavantages d'une concentration finale incertaine et non-uniforme de même que la présence de solvant résiduel.

La quantification a donc été établie à l'aide d'un étalonnage externe. Pour effectuer l'étalonnage, des solutions aqueuses contenant les différentes espèces chimiques identifiées

ont été préparées. Des volumes de 100 μL des différentes solutions étaient ensuite encapsulés dans des vials de 10 mL qui étaient chauffés pendant 4 heures à 90°C dans l'injecteur par espace de tête. Nous avons supposé que l'utilisation d'un aussi faible volume permettrait à l'ensemble des composés volatils des solutions d'être volatilisés et donc de se rapprocher le plus possible des conditions des échantillons étudiés. En effet, dans le cas d'une matrice solide comme un polymère, les produits volatils extraits auront peu tendance à être réabsorbés. Donc s'il n'y a pas de dégradation thermique du polymère et si le temps de chauffe est suffisamment long, la totalité des produits volatils se retrouve dans la phase gazeuse.

2.3.8.5 - Analyse des matériaux irradiés

Pour les analyses des matériaux irradiés, le temps et la température de chauffe des échantillons étaient de 4 h à 90°C. Il s'agit d'un compromis entre une extraction complète des composés et une dégradation thermique des matériaux. Des masses de 1 g de matériel, coupées en morceaux de 1 cm^2 , ont été utilisées pour le CPET et le APET. Pour le PET-OL, des masses de 0.4 g de languettes étaient enroulées pour former un tube. Les échantillons étaient placés dans des vials de 10 mL et pré-capsulés avant l'irradiation.

Les trois types de matériaux ont été irradiés sous atmosphère d'air à des doses de 0, 5, 10, 25, 50 et 100 kGy. Les composés volatils étaient ensuite analysés par HS/GC/FID. Pour chaque condition expérimentale (dose, type de matériau et type de colonne), trois échantillons étaient injectés. L'ensemble de l'expérience a été répété trois fois.

2.3.8.6 - Atmosphère, humidité et forme des échantillons

La présence d'eau ou d'oxygène gazeux peut favoriser la dégradation du PET, plus particulièrement les liens esters du PET par réaction d'hydrolyse. Certaines études mentionnent aussi que l'eau produit un effet de plastifiant sur le PET, pouvant entre autre modifier sa cristallinité^(8,30). Pour ces raisons, on peut supposer que la quantité de produits observés par HS/GC sera différente selon le degré d'humidité.

La forme des échantillons influence l'analyse par HS/GC dans la mesure où la migration et l'atteinte d'un équilibre dans l'espace de tête du vial dépend de la distance que les molécules ont à parcourir dans l'échantillon pour arriver à l'interface solide-gaz. Ainsi, la diminution de la taille des particules devrait diminuer sensiblement le temps nécessaire à l'atteinte de l'équilibre. Toutefois, parce qu'elle produit une augmentation de la surface, cette réduction de la taille des particules devrait favoriser les effets de l'oxygène et de l'humidité lors de l'irradiation ou de la chauffe.

Les effets du type d'atmosphère, de la forme des échantillons et de l'humidité ont donc été testés en analysant le CPET irradié (50 kGy) et non irradié pour deux types d'atmosphères, trois niveaux d'humidité et deux formes d'échantillons. L'effet du type d'atmosphère a été évalué sur des échantillons conditionnés sous air et sous azote. Dans ce dernier cas, les échantillons étaient laissés 24 h dans une boîte à gants avant d'être capsulés sous atmosphère inerte, puis irradiés ou non. Pour l'humidité, les niveaux choisis étaient de 0, 40 et 100 % d'humidité relative et le CPET était sous forme de plaquettes et

de poudres. Le conditionnement à 0 % d'humidité relative a été fait en plaçant les vials dans un dessiccateur contenant un absorbant (Drierite) pendant 24 h. Le taux d'humidité relative de 40 % correspond à l'humidité ambiante, il s'agit donc d'échantillons pris tels quels et servant de référence. Pour reproduire une humidité relative de 100 %, 100 μ L d'eau doublement distillée ont été ajoutés aux vials, qui ont été capsulés et laissés tels quels au moins 24 h avant l'irradiation. Afin d'obtenir des poudres, des plaquettes de CPET ont été placées dans un broyeur centrifuge refroidi par l'ajout d'azote liquide. Les morceaux de polymère étaient également plongés dans l'azote liquide pour les rendre cassant et éviter une chauffe du matériau lors du broyage.

2.3.8.7 - Expériences effectuées sur des composés purs et des mélanges binaires

Suite à l'analyse des résultats des expériences des sections 2.2.8.5 et 2.2.8.6, une série de tests a été effectuée pour évaluer l'effet de l'irradiation sur les composés volatils eux-mêmes et les possibles interactions entre ces composés et le CPET. Le but de ces expériences était d'expliquer les variations de concentrations de certains composés observées avec l'irradiation. Plus spécifiquement, l'étude du 2-méthyl-1,3-dioxolane a été ciblée puisqu'il présentait des résultats différents d'un matériau à un autre (voir section résultats 3.7.1). La liste complète des composés et des mélanges binaires testés est présentée dans le **tableau VIII**.

Les composés et mélanges ont été placés dans des vials de 10 mL avant d'être irradiés à des doses 50 kGy. Les composés volatils ont ensuite été analysés à l'aide de la

colonne GS-Gaspro et du système HS/GC/FID avec des conditions de chauffe de 2 h à 90°C. Ces analyses ont également été effectuées par HS/GC/MS (voir section 2.2.9.1 pour conditions du MS).

Tableau VIII
Caractéristiques des mélanges binaires utilisés pour vérifier
l'effet de l'irradiation sur certains composés et mélanges

Composé #1	Composé #2	Proportions massiques (p_1/p_2)	Quantité totale dans le vial
Acétaldéhyde	---	---	0.5 μ L
Acétaldéhyde	CPET	---	0.5 μ L / 1.0 g
Acétaldéhyde	Éthylène glycol	(2 / 1)	0.5 μ L
Éthylène glycol	---	---	0.05 g
Éthylène glycol	Paraformaldéhyde	(4 / 3)	0.01 g
Éthylène glycol	Acide acétique	(1 / 2)	0.5 μ L
2-Méthyl-1,3-dioxolane	---	---	0.5 μ L
2-Méthyl-1,3-dioxolane	H ₂ O	---	0.5 μ L / 50 μ L
1,3-Dioxolane	---	---	0.5 μ L
CPET	---	---	1.0 g

p_1 = masse du composé #1, p_2 = masse du composé #2

2.3.9 - Chromatographie GC/MS

2.3.9.1 - Système HS/GC/MS

Dans le but d'identifier les produits de dégradation volatils, les matériaux irradiés et non irradiés ont été analysés avec un système chromatographique HS/GC couplé à un

spectromètre de masse comme détecteur (MS). Le système d'injection par espace de tête (HS) était le même que celui décrit dans la section 2.2.8, le chromatographe en phase gazeuse était un appareil Varian 3400 et le spectromètre de masse était un système avec quadrupôle de type Finnigan Incos 50. Les conditions de l'injecteur HS étaient les mêmes que celles des analyses HS/GC/FID (**tableau IV**), sauf pour le temps et la température de chauffe des vials. Ces nouvelles conditions de chauffe étaient de 90°C pour une nuit dans un four séparé et 10 minutes à 130°C dans le HS. Ces modifications des conditions de chauffe ont été apportées pour palier au fait que l'injection au spectromètre de masse ne pouvait être automatisée.

L'injecteur du GC Varian 3400 était placé en mode split 15:1 à une température de 250°C. Les colonnes GS-Gaspro et DB5 ont été utilisées avec l'hélium comme gaz porteur (1.3 mL min⁻¹) et les mêmes programmations de température qu'avec le détecteur FID (**tableaux VI et VII**). Quant aux conditions de spectrométrie de masse, elles sont présentées dans le **tableau IX**.

Tableau IX

Conditions d'analyse du spectromètre de masse Finnigan Incos 50

Ligne de transfert (GC/MS)	225 °C
Source des ions	180 °C
Énergie	70 électrons volts
Étendu du balayage (colonne GS-Gaspro)	14 - 200 (rapport masse / charge)
(colonne DB5)	40 - 400 (rapport masse / charge)
Vitesse de balayage	0.93 (seconde / balayage)

2.3.9.2 - Système de désorption thermique directe (DTD) couplé au GC/MS

Le système HS/GC/MS décrit précédemment ayant montré un manque de sensibilité pour les produits semi-volatils (colonne DB5), l'injecteur par espace de tête a été remplacé par un système de désorption thermique directe (**DTD**) (**figure 5**). Dans ce cas, un échantillon de polymère était placé entre deux bouchons de laine de verre dans un tube en acier inoxydable avec un intérieur de verre. Le tube était par la suite placé en tête de colonne et chauffé pendant un temps défini. Les composés volatils sortant de la matrice polymère étaient alors entraînés par le gaz porteur (He) et condensés dans la colonne chromatographique qui était maintenue à basse température (-20°C) à l'aide d'un système cryogénique. Suite à l'opération de désorption-condensation, la colonne était chauffée pour effectuer l'analyse.

Pour le CPET, des masses de 120 mg de poudre ont été utilisées. Le polymère était irradié directement dans le tube fermé puis chauffé à 90°C pour une nuit de façon à se rapprocher autant que possible des conditions utilisées lors des analyses HS/GC/FID. Ceci permettait de réduire le temps de conditionnement des échantillons puisque le système DTD ne pouvait être automatisé aisément. Après refroidissement, le tube était placé en série avec le système de chromatographie et chauffé 10 minutes à 200°C. Pour le PET-OL, 10-15 mg de matériel sous forme de film étaient suffisants pour obtenir un bon signal. Le matériel était aussi irradié dans le tube et des signaux très intenses pouvaient être obtenus avec une simple chauffe de 10 minutes à 90°C.

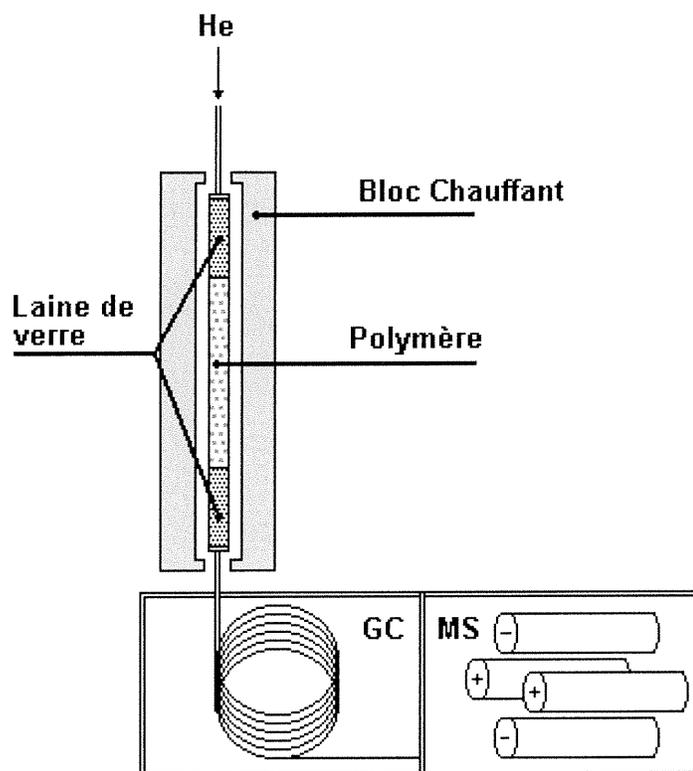


Figure 5 : Schéma du système de désorption thermique DTD/GC/MS

Tous ces tests ont été effectués avec une colonne DB5 et les analyses MS faisaient appel au mode d'ionisation par impact d'électrons (EI). Ce mode d'ionisation étant très énergétique, il est souvent difficile d'obtenir l'ion moléculaire. On doit donc se fier essentiellement au profil de fragmentation et à la banque spectrale pour identifier les molécules. Dans le cas du PET-OL, plusieurs des produits présents n'étaient pas répertoriés dans la banque spectrale. Nous avons donc tenté de faire l'identification de ces composés de façon manuelle en utilisant les masses des fragments et de l'ion moléculaire comme indices.

L'ensemble des tests effectués pour chacun des matériaux lors des présents travaux est résumé dans le **tableau X**. On y retrouve également les justifications pour l'utilisation des différentes méthodes de caractérisation.

Tableau X
Méthodes de caractérisation des matériaux et justification

Méthode de Caractérisation	CPET	APET	PET-OL	Objectif de la caractérisation
DSC	✓	✓		- Vérification de la cristallinité des matériaux - Observation de l'effet de l'irradiation sur la cristallinité
RMN ¹ H			✓	- Identification de la nature de la couche OL
FTIR	✓	✓	✓	- Observation de l'effet de l'irradiation sur la nature chimique et la cristallinité des matériaux - Identification de la nature de la couche OL
Perméabilité à l'oxygène	✓		✓	- Vérification de l'effet de l'irradiation sur l'utilisation potentielle du PET comme emballage
GPC	✓	✓	✓	- Observation de l'effet de l'irradiation sur la masse molaire des polymères
Extraction au sohxlet	✓	✓		- Quantifier la masse de composés pouvant potentiellement migrer vers les aliments
HPLC	✓	✓		- Quantifier et identifier séparément les composés extraient par sohxler
HS/GC/FID	✓	✓	✓	- Quantifier l'effet de l'irradiation sur les teneurs en composés volatils
HS/GC/MS DTD/GC/MS	✓	✓	✓	- Identifier les composés volatils

CHAPITRE 3

Résultats et discussion

3.1 - Caractérisation des matériaux de départ

Les matériaux étudiés ont tout d'abord été caractérisés par DSC. Le PET est un polymère qui, à cause du groupement téréphtalate, possède une structure relativement rigide. Par le fait même, il est très aisé d'obtenir ce polymère sous une forme tout amorphe mais impossible de l'obtenir dans une forme hautement cristalline. Pour obtenir le PET dans la forme amorphe, il suffit de lui faire subir un refroidissement rapide suite à sa fusion. Une chauffe subséquente au dessus de T_g provoquera le réarrangement moléculaire favorable à la formation des cristallites. Ce phénomène, qui est appelé cristallisation à froid, se traduit par un exotherme à environ 130°C sur la courbe de chauffe du matériau. L'amplitude de cet exotherme est proportionnelle à la quantité de la phase amorphe dans le matériau. L'absence totale de cristallisation à froid n'indique cependant pas que le PET est totalement cristallin mais bien que le niveau maximum de cristallisation a été atteint.

L'analyse DSC des barquettes CPET et APET confirme qu'il s'agit de matériaux possédant des cristallinités différentes (**figure 6**). Les enthalpies de cristallisation à froid sont de 2.8 J g⁻¹ pour le CPET et de 14.9 J g⁻¹ pour le APET. Pour le CPET, on observe que l'exotherme associé à la cristallisation à froid possède une petite irrégularité. Lorsqu'après une fonte, on refroidit le CPET à une vitesse de 10°C min⁻¹ au dessous de T_g , (~ 70-80°C) et qu'on refait une chauffe à 10°C min⁻¹, le pic associé à la cristallisation à froid est absent mais un petit endotherme est visible (à 125 °C) à la place de l'irrégularité mentionnée

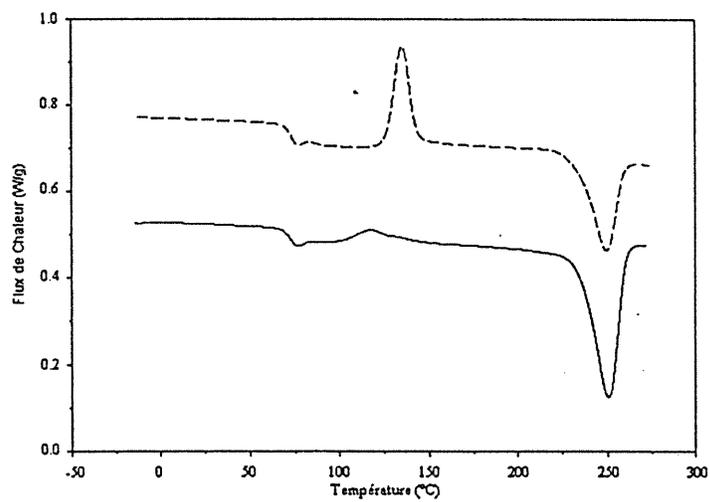


Figure 6: Thermogrammes du CPET [—] et du APET [- - -]
(chauffe à $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$).

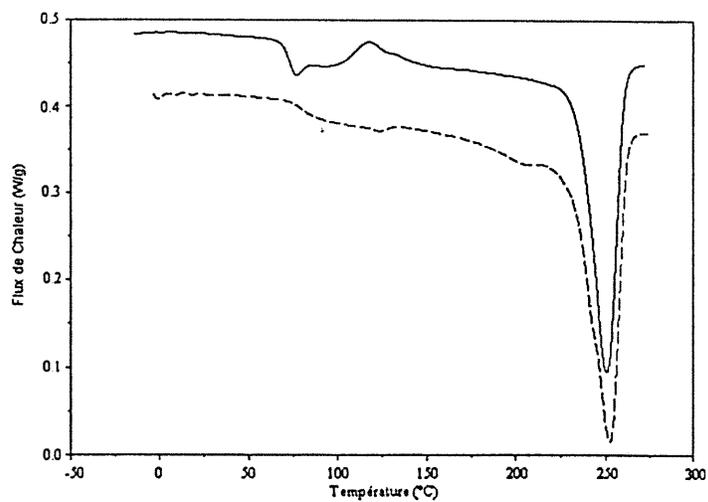


Figure 7: Thermogrammes de la première [—] et de la seconde [- - -]
chauffe du CPET (chauffe à $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$).

précédemment (**figure 7**). Ce pic serait le résultat de la fusion des particules de polyéthylène linéaire de faible densité (LLDPE) présentes dans le CPET. En revanche, aucun endotherme de ce genre n'a été observé pour le APET, ce qui est conforme aux renseignements obtenus du fournisseur qui ne mentionnent pas la présence de LLDPE dans le APET. La température de fusion du LLDPE est autour de 130°C⁽³¹⁾.

Pour le PET-OL, la couche OL isolée par une extraction à la température ambiante avec CH₂Cl₂ correspond à 10.5% (w/w) du matériau. La couche de PET représente donc 89.5% de la masse du film bicouche. La caractérisation de la couche OL du PET-OL a été faite par RMN ¹H et spectroscopie FTIR. Les analyses RMN ont permis d'identifier la fraction OL comme étant le résultat d'une polycondensation entre l'acide téréphtalique (A), l'éthylène glycol (B) et l'acide 1,9-nonanedioïque (C). Les proportions relatives de ces monomères dans le polymère seraient approximativement de 1:2:1. Trois types de triades sont théoriquement possibles si l'on produit un polymère à partir de ces éléments de départ, soit ABA, ABC et CBC. En RMN ¹H, les déplacements chimiques des CH₂ de l'éthylène glycol sont différents selon le type de triade (**figure 8**). La quantification du rapport des trois constituants (A, B et C) est basée sur les intégrations des pics à 8.1 ppm (CH du groupement téréphtalate), entre 4.68 et 4.23 ppm (CH₂ de l'éthylène glycol) et entre 2.30 et 1.28 ppm (CH₂ du groupement 1,9-nonanedioate). Les intégrations obtenues pour ces trois régions ont été divisées par le nombre de protons correspondants, soit 4 pour un noyau aromatique disubstitué, 4 pour un groupement éthylène glycol et 14 pour une chaîne de 7 CH₂ aliphatiques. Signalons que les assignations qui précèdent ont été confirmées par la technique COSY (RMN ¹H en deux dimensions). De plus, comme nous le verrons plus loin, les analyses GC/MS ont confirmé l'identification de ce copolymère en montrant la

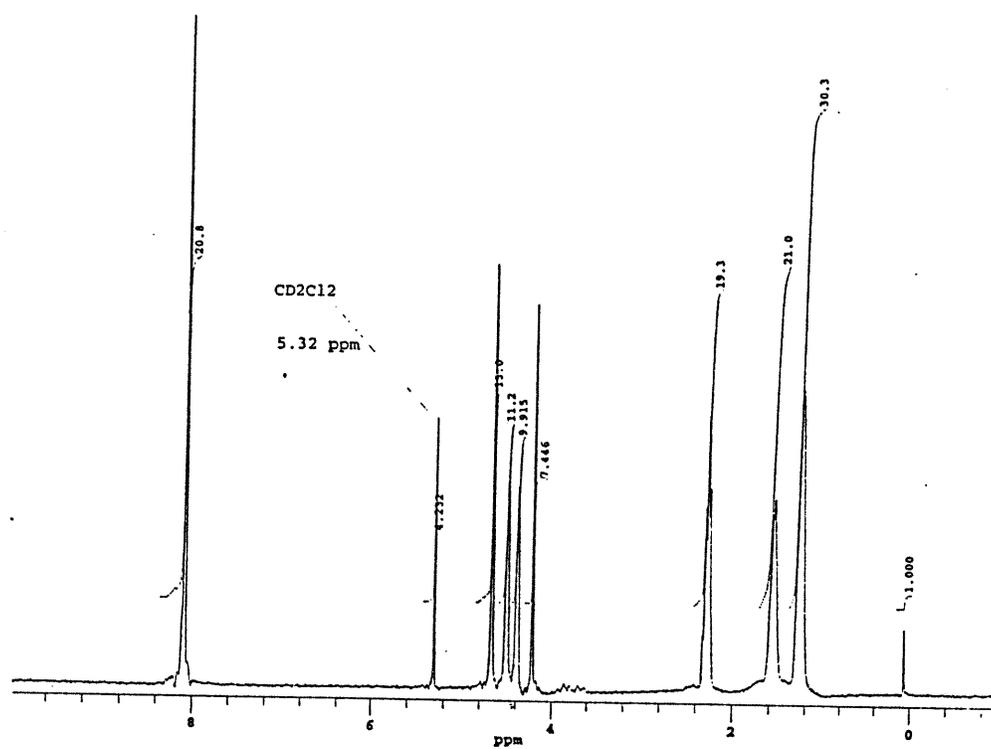
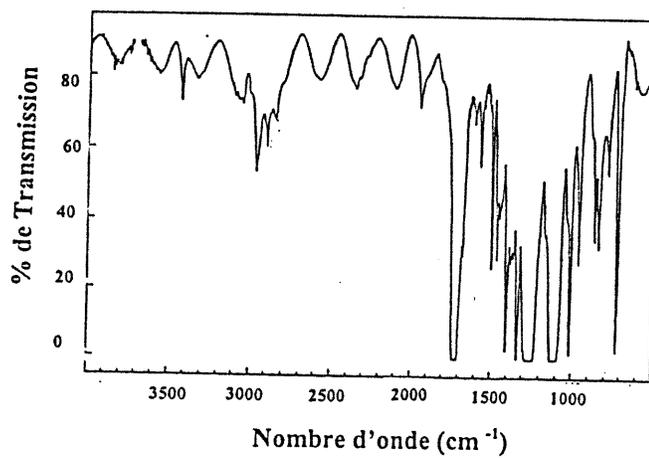


Figure 8: Spectre RMN ^1H de la fraction OL, dissoute dans CD_2Cl_2 .

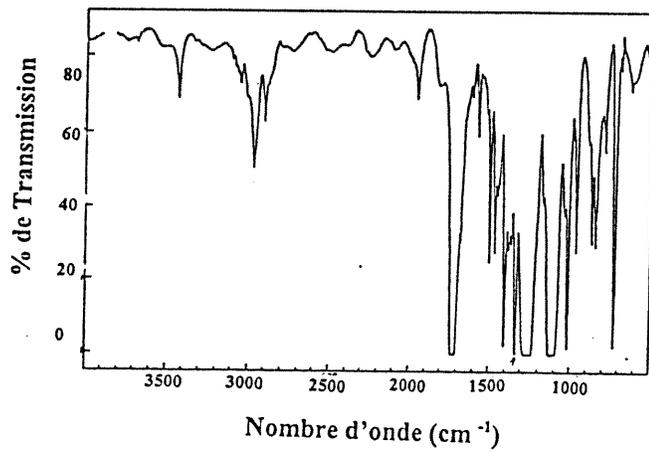
présence de l'acide 1,9-nonanedioïque et d'oligomères cycliques de l'acide 1,9-nonanedioïque et de l'éthylène glycol.

Le spectre IR du PET-OL (**figure 9a**) présente beaucoup de similitudes avec celui du PET (**figure 9b**), soit la présence de bandes CH aromatiques (3075 cm^{-1}), CH aliphatiques (2969 et 2908 cm^{-1}) et C=O ester (1750 cm^{-1}). Il comporte cependant une bande supplémentaire dans la région des CH aliphatiques (2859 cm^{-1}) et un changement dans le rapport des intensités des bandes à 2969 et 2908 cm^{-1} . Pour la fraction OL isolée par dissolution dans le dichlorométhane (**figure 9c**), on observe les mêmes caractéristiques spectrales que pour le film dans sa forme bicouche, confirmant qu'il s'agit d'un polymère comportant des groupements ester similaires à ceux du PET. Cependant, son spectre montre une plus grande intensité des bandes CH aliphatiques par rapport aux bandes CH aromatiques, ce qui est en accord avec sa structure définie par RMN. Signalons que le spectre IR de l'acide 1,9-nonanedioïque⁽³²⁾ présente deux bandes principales dans la région des CH aliphatiques vers 2860 et 2920 cm^{-1} et deux épaulements vers 2880 et 2960 cm^{-1} . La bande à 2860 cm^{-1} est très visible sur le spectre du PET-OL, tout comme l'épaulement à 2880 cm^{-1} . La seconde bande du diacide à 2920 cm^{-1} n'est pas visible puisqu'elle apparaît au même endroit qu'une des bandes du PET.

a)



b)



c)

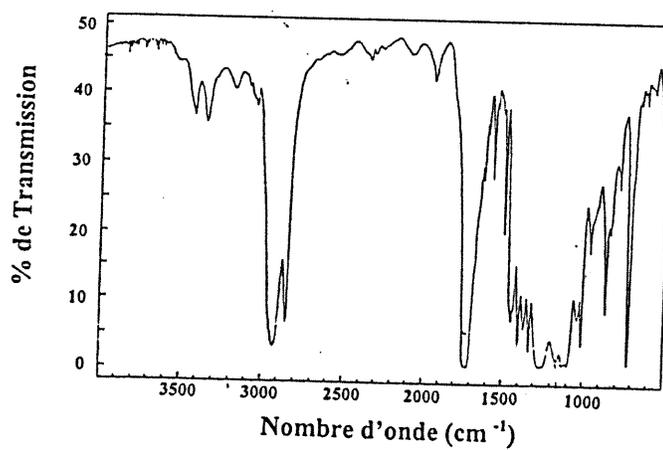


Figure 9: Spectres FTIR a) du PET-OL b) d'un échantillon de PET et c) de la fraction OL.

3.2 - Effet de l'irradiation sur la perméabilité à l'oxygène

Les résultats de perméabilité à l'oxygène ne présentent pas de différences significatives entre les PET irradiés et non irradiés. Les valeurs des coefficients de perméabilité sont de $2.0 \pm 0.2 \text{ mm cm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ atm}^{-1} \text{ j}^{-1}$ pour le PET-OL non irradié et de $1.8 \pm 0.2 \text{ mm cm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ atm}^{-1} \text{ j}^{-1}$ pour le PET-OL irradié à 100 kGy. Dans le cas du CPET, les valeurs sont de $2.2 \pm 0.1 \text{ mm cm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ atm}^{-1} \text{ j}^{-1}$ avant l'irradiation et de $2.0 \pm 0.2 \text{ mm cm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ atm}^{-1} \text{ j}^{-1}$ après irradiation à 100 kGy. Rappelons que cette étude n'a pas été effectuée sur le APET faute d'une quantité suffisante de matériel. Ce constat permet d'étendre jusqu'à 100 kGy la conclusion de Varsanyi⁽³³⁾ à l'effet que l'ionisation du PET à des doses de 8 kGy ne provoque aucun changement de perméabilité à l'oxygène. Cet auteur a montré qu'il en était de même pour les perméabilités au CO₂ et à H₂O à 8 kGy. Buchalla *et al.*⁽³⁴⁾ mentionnent également plusieurs études d'irradiation portant sur différents matériaux (LDPE, HDPE, PET, PVC), où aucune modification de la perméabilité à ces gaz n'est notée pour des doses allant jusqu'à 25 kGy.

Pour d'autres matériaux, notamment des emballages multicouches, l'irradiation peut avoir certains effets. Une étude faite sur un emballage multicouches (PET enrichi en groupements diéthylène glycol / chlorure de polyvinylidène / polyéthylène), a montré une baisse de perméabilité à l'oxygène de 87% pour une dose de 3000 kGy⁽²⁸⁾. Ce changement a été attribué à une augmentation de la cristallinité suite à un début de réticulation. Cette interprétation est douteuse car une réticulation est défavorable à la cristallisation d'un polymère. Une autre étude, effectuée par Deschênes *et al.*⁽³⁾ sur un emballage multicouches commercial nylon / chlorure de polyvinylidène / polyvinylalcool a montré une

augmentation de perméabilité à l'oxygène d'environ 10% suite à un traitement d'irradiation γ sous air à une dose de 10 kGy. En ce qui a trait à la perméabilité au CO_2 et à l'humidité, aucun changement n'a été noté dans ces travaux. Rappelons que ce paramètre n'a pas été étudié dans les présents travaux.

3.3 - Effet de l'irradiation sur les propriétés thermiques

Les différents paramètres qui ont été mesurés par DSC pour le CPET et le APET sont la température de transition vitreuse (T_g), l'enthalpie de cristallisation à froid (ΔH_c), la température de fusion (T_f) et l'enthalpie de fusion (ΔH_f). Dans le cas du CPET, l'enthalpie de fusion du LLDPE qu'il contenait a également été mesurée. Aucun changement significatif n'est observé entre les matériaux non irradiés et irradiés à 100 kGy (**tableau XI**). Après recristallisation par refroidissement lent ($10^\circ\text{C min}^{-1}$) depuis l'état fondu, tous les spécimens présentent des valeurs presque identiques de T_f et ΔH_f . Ces résultats vont à l'encontre de ceux obtenus par El-Sayed et DeBatist⁽³⁵⁾ sur un PET semi-cristallin, qui montraient qu'une dose de rayons γ de 30 kGy appliquée sous vide avec un débit de dose de 0.6 kGy h^{-1} provoquait une augmentation de la température de fusion (de 265.2°C à 268.8°C) et, à moindre degré de l'enthalpie de fusion (de 78.58 J g^{-1} à 80.26 J g^{-1}). Selon les mêmes auteurs⁽³⁶⁾, l'irradiation d'un PET amorphe à une forte dose (300 kGy) faisait passer T_g de 80°C à 86°C . Les différences avec la présente étude pourraient être expliquées par le fait que l'irradiation en absence d'oxygène favorise la création d'embranchements, et par le fait même, une augmentation de T_f et ΔH_f .

Tableau XI

Propriétés thermiques des matériaux CPET et APET irradiés et non irradiés

Matériau	CPET		APET	
	0	100	0	100
T_g (°C)	78.6 (± 1.0)	77.0 (± 1.4)	72.6 (± 1.4)	71.8 (± 0.6)
ΔH_c (J g ⁻¹)	2.8 (± 0.5)	3.1 (± 0.4)	15.7 (± 0.7)	14.9 (± 0.5)
T_f (°C)	254.1 (± 1.2)	253.7 (± 0.4)	248.8 (± 1.3)	249.0 (± 0.4)
ΔH_f (J g ⁻¹)	32.4 (± 0.2)	32.3 (± 0.6)	20.5 (± 1.8)	22.5 (± 1.3)
$\Delta H_{f \text{ LLDPE}}$ (J g ⁻¹)	0.40 (± 0.01)	0.42 (± 0.03)	---	---
T_f 2 ^{ème} fonte ^(a) (°C)	251.6 (± 0.8)	251.6 (± 0.4)	249.2 (± 1.3)	249.6 (± 0.2)
ΔH_f 2 ^{ème} fonte ^(a) (J g ⁻¹)	25.2 (± 0.6)	25.9 (± 0.5)	25.8 (± 0.6)	25.4 (± 0.1)

^(a) Suite à un refroidissement à 10°C min⁻¹ depuis l'état fondu

3.4 - Spectroscopie infrarouge des matériaux irradiés

Aucune différence n'a été observée entre les spectres infrarouge des différents matériaux irradiés et non irradiés, que ce soit en terme d'apparition de nouvelles bandes d'absorption ou en terme d'intensité. Ce constat concerne non seulement les matériaux CPET, APET et PET-OL, mais également des molécules modèles comme le bis(hydroxyéthyl)téréphtalate, le diméthyltéréphtalate et l'acide téréphtalique.

Dans la littérature ⁽³⁵⁾, on mentionne une baisse de l'intensité des bandes d'absorption IR associées aux noyaux aromatiques du PET, mais pour des doses de 3000 kGy. Par ailleurs, Liu *et al.* ^(37,38) ont observé que suite à un bombardement avec des ions d'argon à une dose de 4000 kGy, le PET présentait des modifications spectrales plus étendues attribuées à des bris de liaisons, à la formation de radicaux libres et à des réarrangements de liens chimiques. Les bris de liaisons s'effectuent essentiellement sur les groupements éthylène glycol et carboxylate (C=O et C-O) du PET. Une baisse de cristallinité a aussi été mise en évidence par le biais des bandes IR à 1472, 1387, 973 et 849 cm^{-1} associées à la conformation trans du groupement $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ dans la phase cristalline du PET. En même temps, les bandes IR spécifiques à la phase amorphe (1453, 1372, 1042 cm^{-1}) s'intensifiaient avec l'augmentation de la dose d'irradiation. L'apparition de groupements alcène et alcyne (3300 cm^{-1}) serait également observée à forte dose. Ces résultats ne sont cependant pas contradictoires avec ceux de la présente étude étant donné les grands écarts entre les doses appliquées.

3.5 - Chromatographie d'exclusion stérique (GPC)

Pour tous les matériaux examinés, (CPET, APET et la fraction OL du PET-OL), l'irradiation n'a eu que peu d'influence sur les valeurs des masses molaires moyennes en nombre et en poids (M_n et M_w) déterminées par GPC. Le type de conditionnement (avec ou sans trempage préalable dans l'eau) n'a eu pour sa part aucune incidence sur ces valeurs. Comme on peut le voir dans le **tableau XII** relatif aux matériaux CPET et APET, l'irradiation (62 kGy) conduit à une légère diminution de M_n et M_w , laquelle est accompagnée d'une légère augmentation de l'indice de polymolécularité ($I_p = M_w/M_n$). Ces deux caractéristiques suggèrent des ruptures de chaînes. Toutefois, sur la base de l'abaissement de M_n (9 % pour le CPET et 8% pour le APET), on peut établir qu'il n'y a en moyenne qu'une rupture pour 10 chaînes. La dose d'irradiation de 62 kGy a été utilisée à cause d'une ^{*} erreur sur le temps d'exposition des échantillons aux sources ionisantes. Les résultats n'ont pas montré de différences suffisantes pour justifier une seconde série de mesure avec une dose de 50 kGy.

Selon le chromatogramme GPC, la fraction OL du PET-OL, contient une très grande quantité d'oligomères de faibles masses molaires (**figure 10**). L'aire associée aux oligomères représente environ 10 % de l'aire totale d'élution. Les résultats sont présentés sous deux formes distinctes (**tableau XIII**), l'une tenant compte des oligomères, l'autre ne tenant pas compte de ces derniers. Comme précédemment, dans les deux cas, on a constaté que l'irradiation conduit à une faible diminution de M_n et M_w accompagnée d'une faible augmentation de I_p . Les données de M_n ne tenant pas compte des oligomères montrent un abaissement de 8 %, ce qui indique une rupture pour 13 chaînes.

Tableau XII

Effet de l'irradiation sur les masses molaires du CPET et du APET^(a)

	CPET		APET	
	0 kGy	62 kGy	0 kGy	62 kGy
M_n (g mol ⁻¹)	23 000 (± 2 000)	21 000 (± 1 000)	20 500 (± 500)	18 900 (± 400)
M_w (g mol ⁻¹)	84 000 (± 1 000)	81 000 (± 1 000)	71 800 (± 500)	70 900 (± 500)
I_p (M_n/M_w)	3.7 (± 0.3)	3.8 (± 0.2)	3.50 (± 0.06)	3.75 (± 0.07)

^(a) Résultats obtenus pour une dose de 62 kGy

Tableau XIII

Effet de l'irradiation sur les masses molaires de la fraction OL du PET-OL^(a)

	OL (avec oligomères)		OL (sans oligomères)	
	0 kGy	62 kGy	0 kGy	62 kGy
M_n (g mol ⁻¹)	4 100 (± 300)	4 000 (± 200)	31 400 (± 200)	29 000 (± 1 000)
M_w (g mol ⁻¹)	60 600 (± 600)	58 100 (± 600)	70 000 (± 600)	68 000 (± 700)
I_p (M_n/M_w)	14.7 (± 1.1)	17.7 (± 0.7)	2.33 (± 0.01)	2.33 (± 0.06)

^(a) Résultats obtenus pour une dose de 62 kGy

Dans la littérature, on mentionne que le PET a tendance à subir une baisse de sa masse molaire lorsqu'il subit un traitement ionisant ^(17, 39). L'abaissement de M_n en

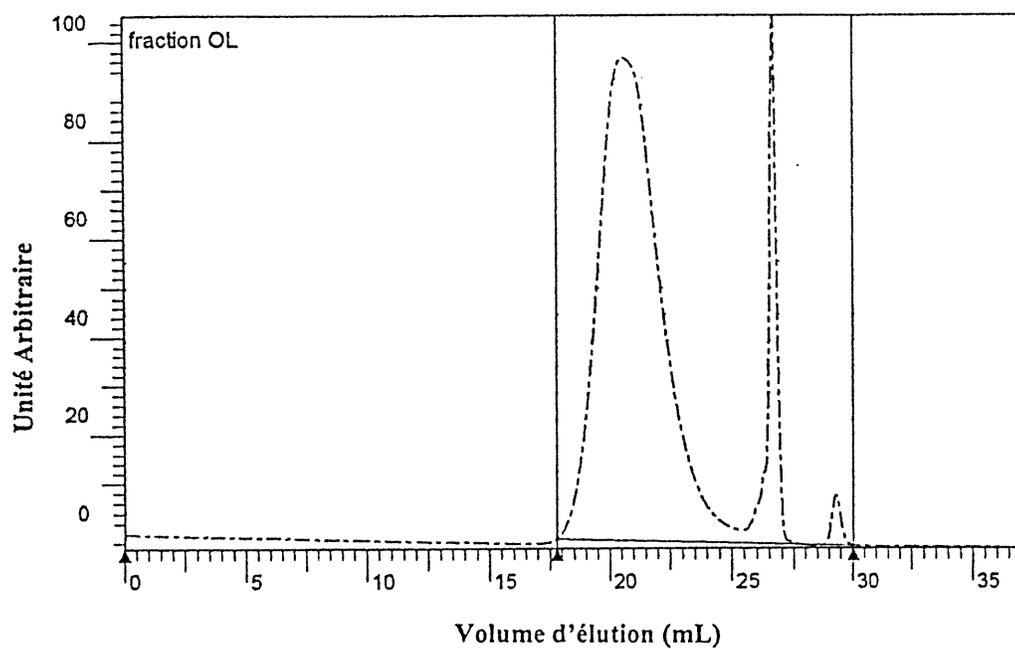


Figure 10: Chromatogramme GPC de la fraction OL
(colonne *Jordi Gel DVB*, solvant: CH_2Cl_2 à 1.0 ml min^{-1} , détecteur
UV à 254 nm).

fonction du temps d'exposition aux radiations est généralement associé à la rupture des liens les plus faibles, soit ceux des groupements diéthylène glycol présents dans les chaînes de PET ⁽³⁹⁾. Kint et Munoz-Guerra ⁽⁸⁾ mentionnent qu'à partir d'une masse molaire moyenne en nombre de 5000 g mol⁻¹, la dégradation hydrolytique du PET augmentera fortement la quantité d'oligomères susceptibles de migrer dans les aliments. Pour le CPET et le APET, M_n est voisin de 20 000 g mol⁻¹, donc bien supérieur à cette limite. Il n'en est pas de même pour la fraction OL du PET-OL dont M_n est voisin de 4 000 g mol⁻¹ en tenant compte des oligomères présents dans ce polymère.

3.6 - Extraction au Soxhlet et HPLC

Cette étude visait à quantifier, en terme de masse, et à identifier les composés non volatils dans les présents matériaux et pouvant potentiellement migrer vers les aliments. Il n'y avait aucune différence significative entre les matériaux non irradiés et irradiés. Pour le CPET, les composés extraits constituaient 0.82 ± 0.02 % de la masse globale pour 0 kGy et 0.81 ± 0.01 % pour 50 kGy. Dans le cas du APET, les valeurs étaient de 1.87 ± 0.15 % pour 0 kGy et de 1.87 ± 0.33 % pour 50 kGy. La différence entre les résultats du CPET et du APET peut être attribuée à leur différence de cristallinité, la morphologie amorphe permettant un meilleur rendement d'extraction. Les valeurs pour le CPET se rapprochent beaucoup de celles obtenues par Komolprasert *et al.* ⁽²⁰⁾ en exploitant une méthode similaire utilisant le CH₂Cl₂ comme solvant d'extraction. Les quantités obtenues étaient de 0.67% (w/w) et aucune influence de l'irradiation n'a été notée. D'autres études utilisant l'isooctane ou l'éthanol 95% ⁽¹⁹⁾ comme solvant d'extraction n'ont montré aucune influence de l'irradiation sur les quantités des composés extraits. Des augmentations significatives

ont cependant été rapportées dans la littérature pour des matériaux tels le polyéthylène ^(2, 33), le polypropylène ⁽³³⁾, l'alcool de polyvinyle ⁽³³⁾ ou pour des emballages multicouches ⁽³⁾.

Les composés précédemment extraits par sohxlet ont été analysés par HPLC et identifiés à l'aide d'un standard de trimère cyclique et des chromatogrammes des publications de Begley *et al.* ⁽²⁴⁻²⁷⁾. Tel qu'illustré sur la **figure 11** pour le CPET, les oligomères aromatiques sortant après 21 minutes représentent 82 % du signal total. Parmi ces oligomères, qui comportent plus de trois unités téréphtalates, le trimère cyclique du PET représente 57 % de la masse extraite. Ce pourcentage a été établi en supposant des réponses identiques pour l'ensemble des composés détectés. Puisqu'aucune différence n'est notée entre 0 et 50 kGy pour ces différents oligomères, l'étude n'a pas été effectuée à des doses intermédiaires. Notons qu'une méthode isocratique d'élution (sans gradient de solvant) fut mise au point de façon à pouvoir utiliser un détecteur à indice de réfraction et ainsi tenter de doser la quantité d'éthylène glycol libre dans le PET. Cette méthode n'était cependant pas assez sensible pour détecter les concentrations présentes dans les extraits.

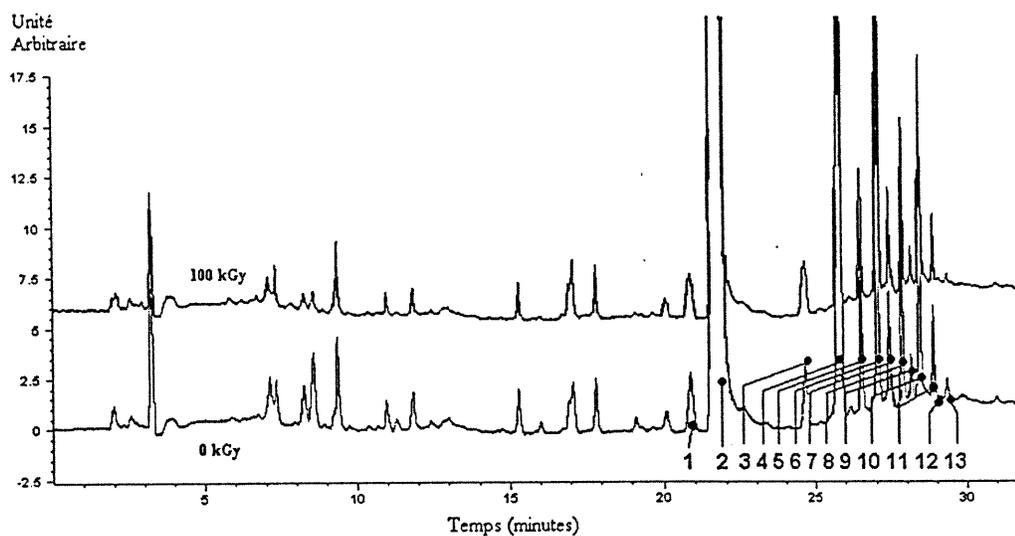


Figure 11: Chromatogrammes HPLC des extraits au sohxlet du CPET non irradié et irradié à 100 kGy (colonne *Zorbax C-18*, gradient de solvants : voir tableau III, détecteur UV à 254 nm). Composés: 1) trimère linéaire, 2) trimère cyclique, 3) trimère cyclique + EG, 4) tetramère cyclique, 5) tetramère cyclique + EG, 6) pentamère cyclique, 7) pentamère cyclique + EG, 8) hexamère cyclique, 9) heptamère cyclique, 10, 11, 12 et 13) oligomères non identifiés.

3.7 - Chromatographie HS/GC

3.7.1 - Profils des chromatogrammes et identification des composés

A) Composés semi-volatils

Rappelons que pour obtenir un profil complet des composés relargués par les matériaux, deux types de colonnes ont été utilisées pour la chromatographie en phase gazeuse: soient la colonne DB5 pour les composés semi-volatils et la colonne GS-Gaspro, conçue pour la séparation des composés très volatils. Les chromatogrammes obtenus avec la colonne DB5 et le détecteur FID pour les différents matériaux (**figures 12 à 14**) indiquent que l'irradiation provoque la formation de plusieurs composés. Le nombre et la quantité des nouveaux composés ainsi séparés sont toutefois beaucoup plus faibles pour le CPET et le APET que pour le PET-OL. Pour l'ensemble des composés analysés sur la colonne DB5, aucune quantification n'a été faite puisque tous les produits du CPET et du APET montrant des variations de concentration avec l'irradiation provenaient vraisemblablement de la dégradation d'additifs tels le 2,4-ditertbutylphénol ou le LLDPE plutôt que de la matrice PET elle-même. En effet, les structures chimiques des composés de dégradation (alcools, aldéhydes et acides linéaires) se rapprochent beaucoup plus de la structure du LLDPE que de celle du PET. Dans la littérature, plusieurs auteurs mentionnent que l'irradiation du polyéthylène conduit à la création de tels composés^(40, 41). Pour les produits séparés à l'aide de cette colonne, nous nous sommes donc restreint à une étude qualitative.

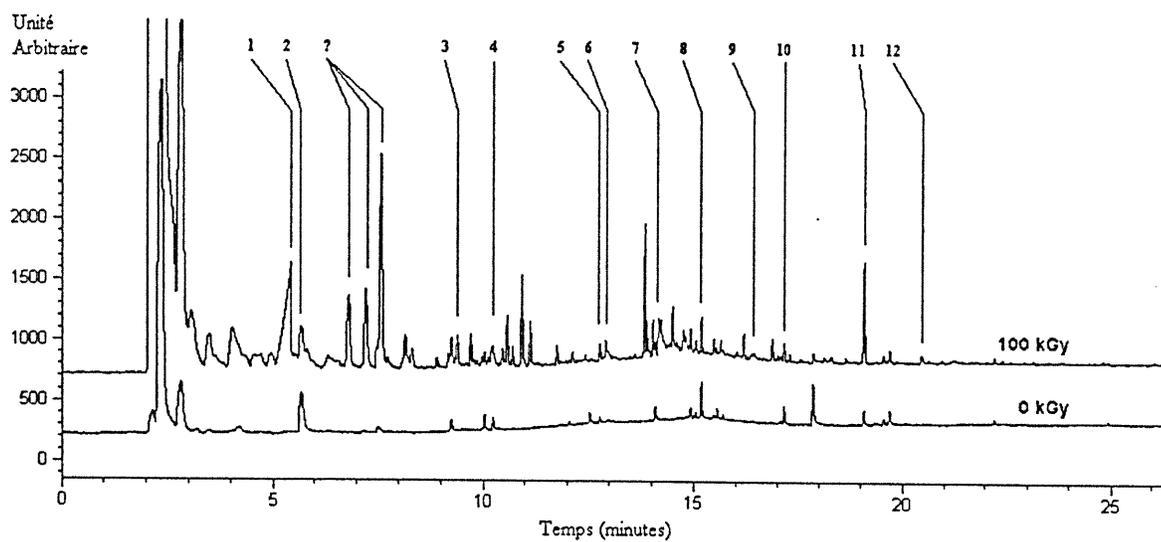


Figure 12: Chromatogrammes HS/GC/FID du CPET non irradié et irradié à 100 kGy (colonne DB5 et chauffe de 4 h à 90°C).

Composés: 1) acide acétique, 2) 2-méthyl-1,3-dioxolane, 3) hexanol, 4) heptanal, 5) octanal, 6) acide hexanoïque, 7) acide heptanoïque, 8) octanol, 9) acide octanoïque, 10) nonanal, 11) decanal, 12) acide nonanoïque.

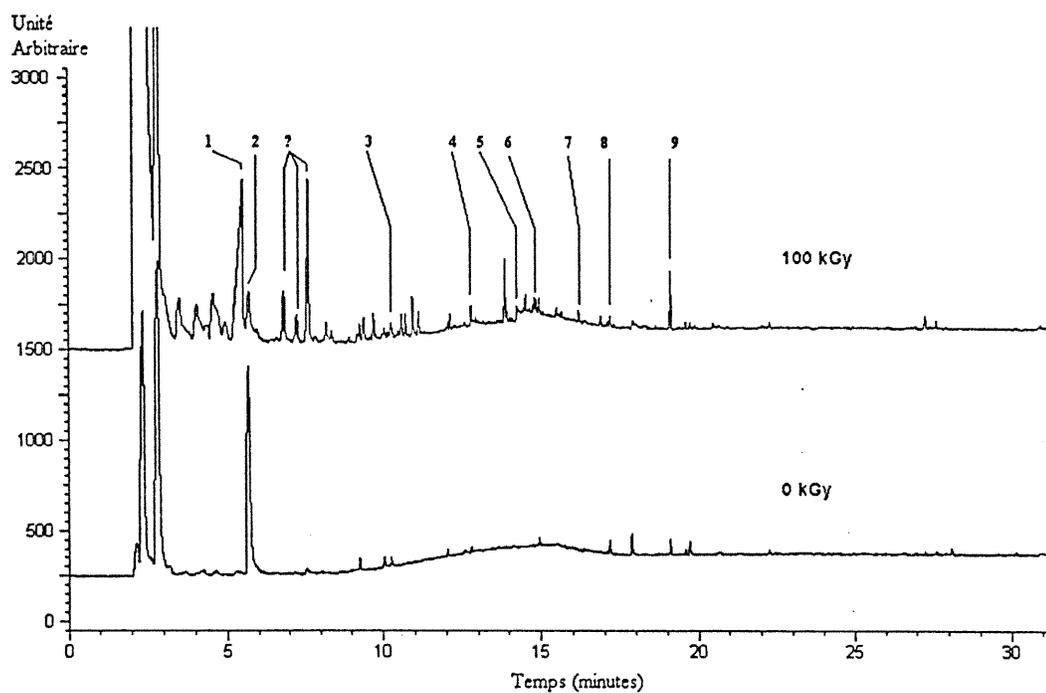


Figure 13: Chromatogrammes HS/GC/FID du APET non irradié et irradié à 100 kGy (colonne DB5 et chauffe de 4 h à 90°C).

Composés: 1) acide acétique, 2) 2-méthyl-1,3-dioxolane, 3) heptanal, 4) octanal, 5) acide heptanoïque, 6) octanol, 7) acide octanoïque, 8) nonanal, 9) decanal.

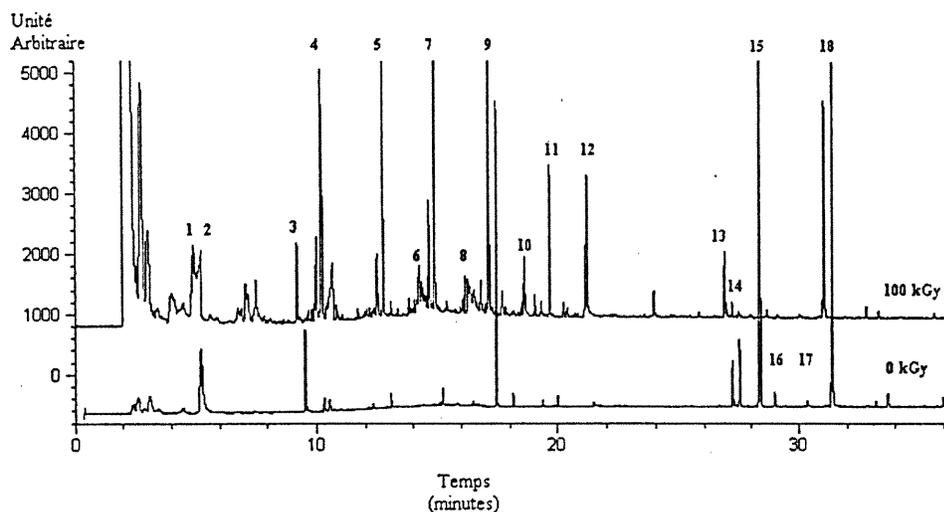


Figure 14: Chromatogrammes HS/GC/FID du PET-OL non irradié et irradié à 100 kGy (colonne DB5 et chauffe de 4 h à 90°C).

Composés: 1) acide acétique, 2) 2-méthyl-1,3-dioxolane, 3) hexanol, 4) heptanal, 5) octanal, 6) acide heptanoïque, 7) octanol, 8) acide octanoïque, 9) nonanal, 10) decanal, 11) 2-decanal, 12) acide nonanoïque, 13) 2,6-ditertbutylquinone 14) 2,6-ditertbutyl-4-hydroxy-4-méthyl-2,5-cyclohexadien-1-one 15) BHT, 16) diacide-1,9-nonanoïque, 17) diéthyl-phthalate, 18) oligomère cyclique (diacide-1,9-nonanoïque + éthylène glycol).

Pour les trois matériaux, la majorité des produits visibles sur les chromatogrammes sont des hydrocarbures, non identifiés en raison des schémas de fragmentation similaires des différents isomères. Il y a aussi la présence d'acide acétique et de certains alcools, aldéhydes et acides carboxyliques linéaires (C6-C10). De l'examen des **figures 15 à 18**, relatives aux matériaux CPET et APET, on peut voir que la teneur en alcools et aldéhydes augmente d'abord légèrement pour les 10 premiers kGy pour ensuite diminuer avec l'irradiation. Par ailleurs, il y a une augmentation significative de la teneur en certains acides. C'est le cas des acides heptanoïque, octanoïque et nonanoïque dans le CPET, et de l'acide acétique pour les deux matériaux. En ce qui concerne le PET-OL (**figures 19 et 20**), la teneur en alcools et en aldéhydes augmente de façon presque linéaire avec l'irradiation, alors que celle des acides correspondants n'augmente de façon significative qu'à partir de 25 kGy, indiquant des réactions d'oxydation plus sévères à plus haute dose.

Pour le CPET, on note des traces d'un antioxydant, le 2,4-ditertbutylphénol et d'un de ses composés de dégradation, la 2,6-ditertbutylquinone. Cet antioxydant est cependant trop peu concentré pour générer des variations significatives en fonction de la dose d'irradiation. Le 2,6-ditertbutyl-4-méthylphénol (BHT), un autre antioxydant, est présent en grande concentration dans le PET-OL, mais semble être totalement détruit par l'irradiation à partir d'une dose de 50 kGy. La 2,6-ditertbutylquinone, qui est associée à la dégradation du BHT⁽⁴²⁾, voit quant à elle sa teneur augmenter pour ensuite diminuer au delà de 50 kGy (**figure 21**) sous l'effet d'une oxydation plus importante. Un composé intermédiaire entre le BHT et son produit de dégradation est détecté pour le PET-OL non irradié et irradié. Il s'agit de la 4-hydroxy-2,6-ditertbutyl-4-méthyl-2,5-cyclohexadiène-1-one.

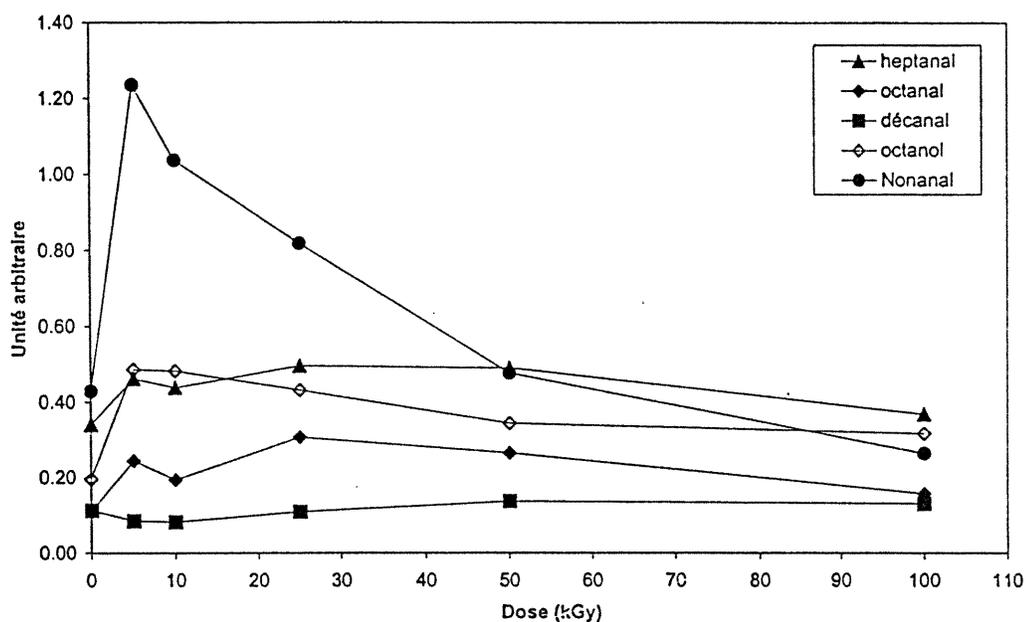


Figure 15: Effet de la dose d'irradiation γ sur les aldéhydes et alcools linéaires provenant du CPET (analyses par HS/GC/FID, chauffe de 4 h à 90°C).

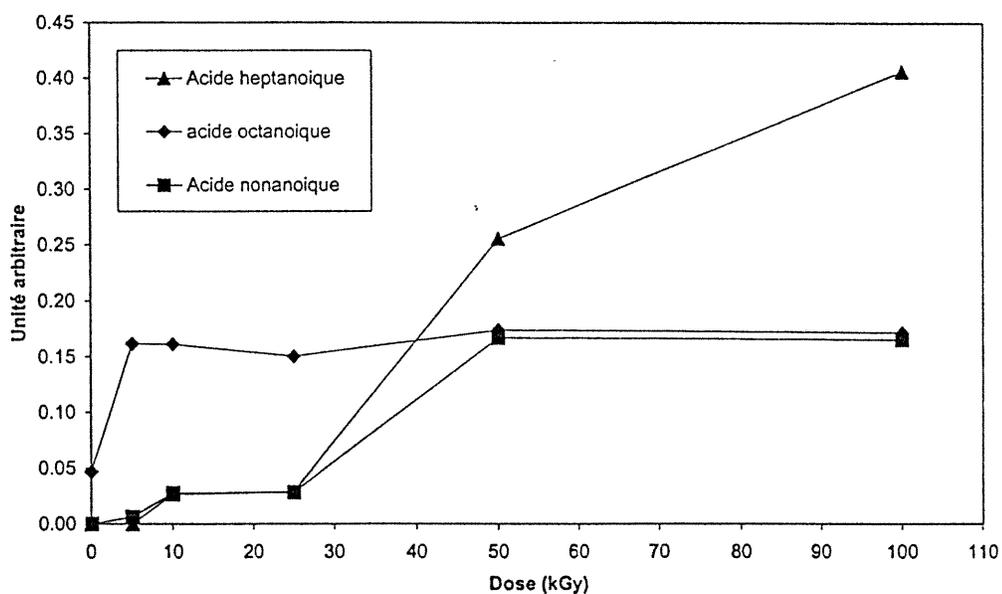


Figure 16: Effet de la dose d'irradiation γ sur les acides linéaires provenant du CPET (analyses par HS/GC/FID, chauffe de 4 h à 90°C).

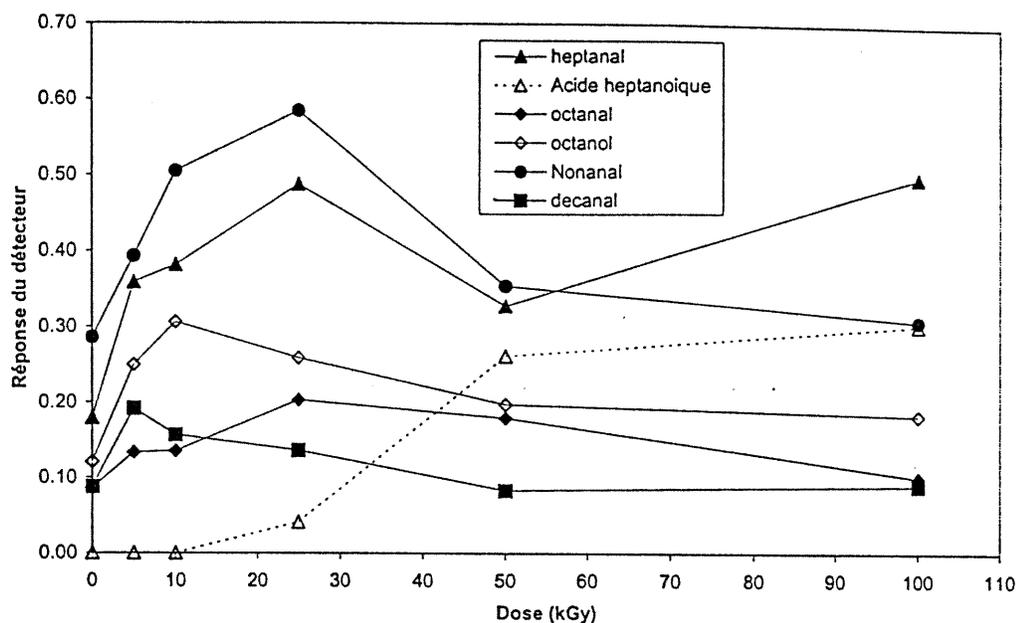


Figure 17: Effet de la dose d'irradiation γ sur les acides, aldéhydes et alcools linéaires provenant du APET (analyses par HS/GC/FID, chauffe de 4 h à 90°C).

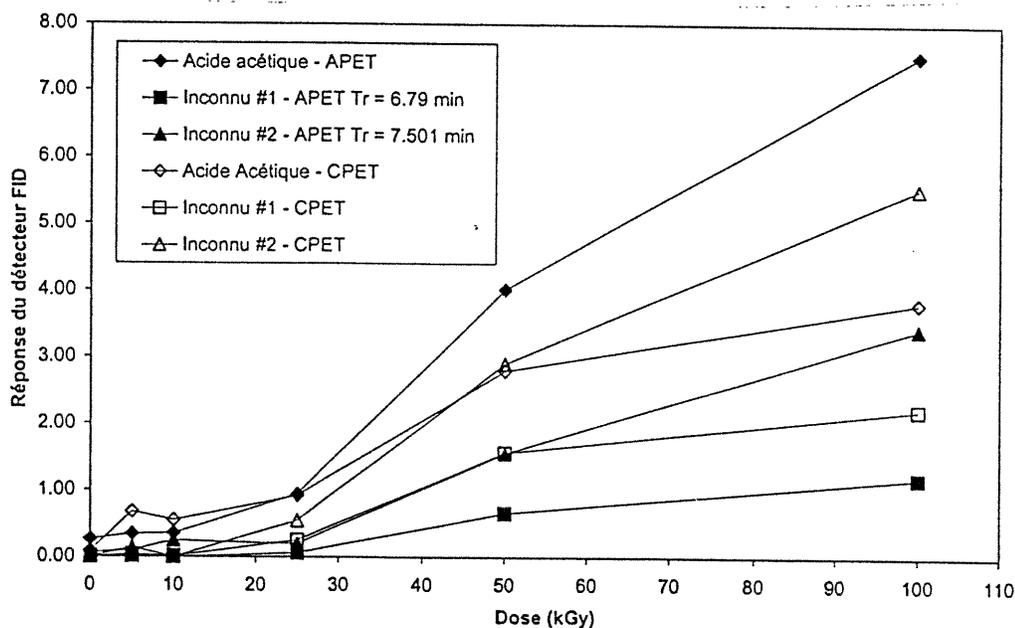


Figure 18: Effet de la dose d'irradiation γ sur l'acide acétique et deux composés inconnus provenant du CPET et du APET (analyses par HS/GC/FID, chauffe de 4 h à 90°C).

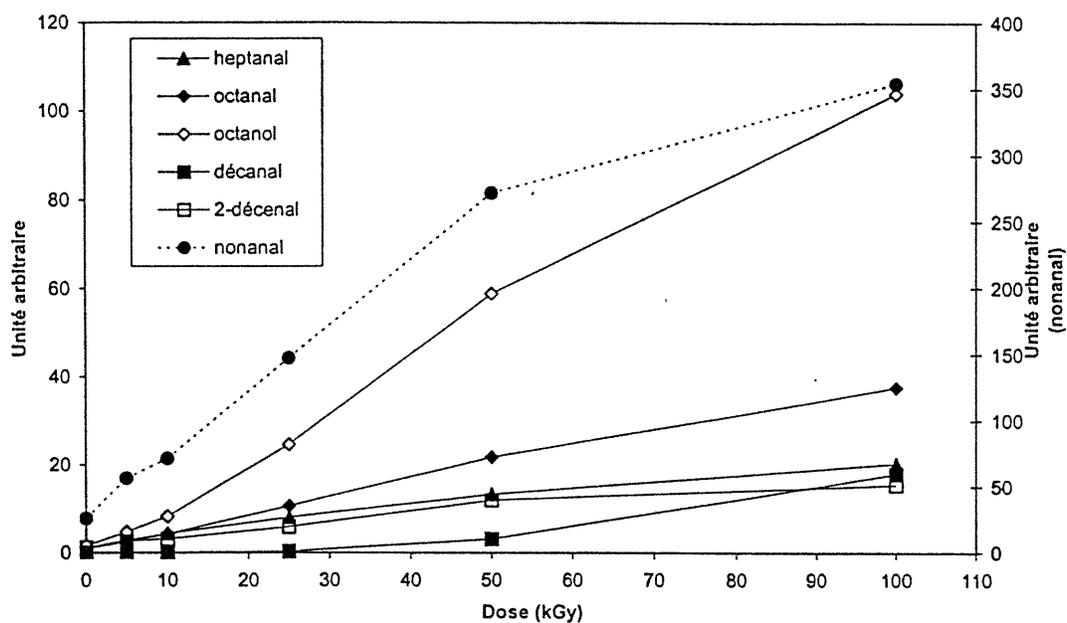


Figure 19: Effet de la dose d'irradiation γ sur les aldéhydes et les alcools linéaires provenant du PET-OL (analyses par HS/GC/FID, chauffé de 4 h à 90°C).

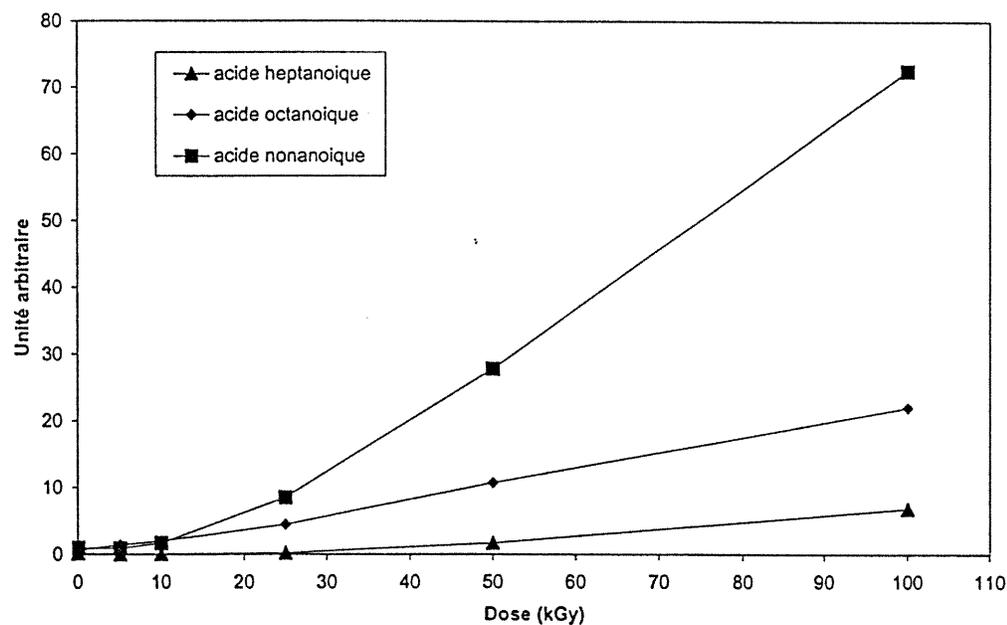


Figure 20: Effet de la dose d'irradiation γ sur les acides linéaires provenant du PET-OL (analyses par HS/GC/FID, chauffé de 4 h à 90°C).

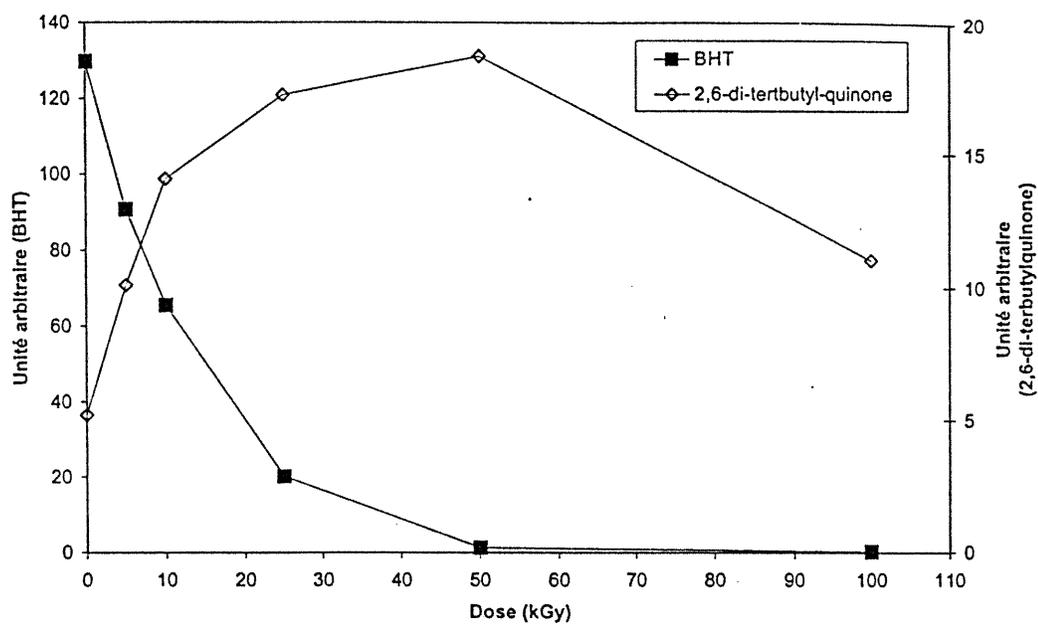


Figure 21: Effet de la dose d'irradiation γ sur le BHT et le 2,6-ditertbutylquinone provenant du PET-OL (analyses par HS/GC/FID, chauffe de 4 h à 90°C).

Pour le APET et le CPET, trois produits en quantités non-négligeables, dont les teneurs augmentent avec la dose d'irradiation, ont été détectés par HS/GC/FID aux temps de rétentions de 6.77, 7.16 et 7.54 min sans être pour autant identifiés. En effet, aucun signal n'était visible pour ces trois produits lors des analyses DTD/GC/MS, indiquant une possible instabilité thermique. Finalement, des oligomères cycliques du PET-OL et des esters de l'acide phtalique et de l'acide 1,9-nonanedioïque sont également présents, mais leur teneur ne varie pas avec l'irradiation.

Dans la littérature, aucune étude de l'effet de l'irradiation n'a été rapportée sur le PET avec la technique DTD/GC/MS. Selon nos résultats, certains composés ont été observés par DTD/GC/MS sans l'être par HS/GC/FID. Ceci pourrait s'expliquer du fait que les facteurs de réponse peuvent être différents selon le détecteur et que la température utilisée pour la désorption thermique (200°C) était plus élevée que celle utilisée pour le four de l'injecteur par espace de tête (90°C). En effet, la majorité des produits détectés par DTD/GC/MS sans l'être par HS/GC/FID avaient des temps de rétention supérieurs à 25 min. Il s'agissait donc de produits peu volatils dont la désorption thermique était favorisée par cette haute température. Mentionnons premièrement le 1,3-di-tert-butylbenzène, qui a été observé avec une faible intensité par MS. Il s'agit d'un composé associé à la dégradation irradiative d'antioxydants phénoliques ⁽⁴²⁾. Pour le CPET, les principales espèces observées uniquement avec la méthode de désorption thermique sont l'hexadécanoate de butyle et l'octadécanoate de butyle, facilement détectables par MS, ainsi qu'une série d'alcane linéaires (jusqu'à C24). Parmi ces composés, le seul pouvant potentiellement provenir de la dégradation du PET (thermique ou irradiative) est le méthyl-2-hydroxyéthyltérphtalate.

B) Composés fortement volatils

Sur les chromatogrammes obtenus avec la colonne GS-Gaspro (**figures 22 à 24**), on observe encore une fois plusieurs changements résultant de l'irradiation des trois matériaux. L'identification des espèces a été faite par HS/GC/MS et des standards ont permis de confirmer les temps de rétention. La 3-butène-2-one est le seul produit dont la présence n'a pu être confirmée à l'aide d'un standard (faute de disponibilité du produit). L'irradiation des matériaux provoque la création de méthane, avec de faibles concentrations d'éthane, de propane, d'éthylène, d'acétylène et de propylène. L'intensité des signaux obtenus pour ces composés est beaucoup plus grande dans le cas du PET-OL. De plus, d'autres produits plus spécifiques au PET-OL ont été observés sur cette colonne suite à l'irradiation, mais ceux-ci n'ont pu être identifiés par HS/GC/MS à cause de la faible réponse du détecteur et de leurs faibles masses. Pour la plupart, ces produits semblent être des hydrocarbures de faibles masses molaires si on se réfère à leur schéma de fragmentation. Notons aussi que des traces d'acétonitrile ont aussi été détectées pour tous les matériaux et des traces de toluène et de THF dans le PET-OL uniquement.

Parmi les composés observés, l'acétaldéhyde est celui dont la concentration est la plus affectée par l'irradiation (**figure 25**). Pour le CPET et le APET, elle augmente depuis un niveau initial d'environ 2 ppm jusqu'à des niveaux respectifs de 10 et 15 ppm pour une dose de 100 kGy. Dans le cas du PET-OL, la concentration initiale est de 0.5 ppm (0 kGy) et monte jusqu'à 25 ppm pour une dose de 100 kGy. Les différences observées pour le PET-OL peuvent être expliquées par sa faible épaisseur qui favorise un relarguage plus important des composés volatils pour une même masse.

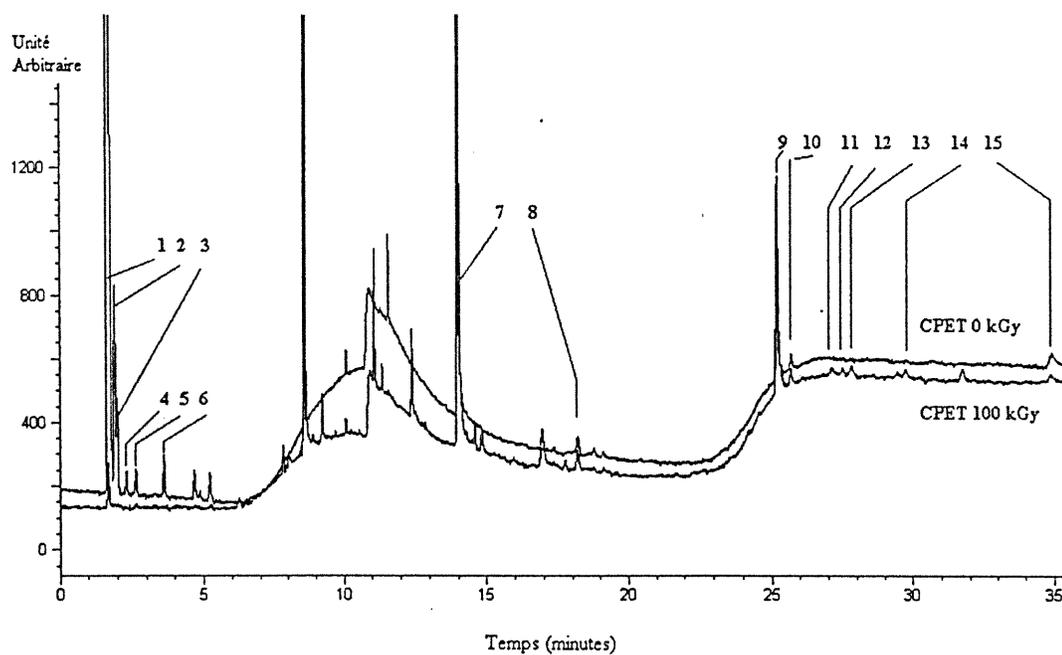


Figure 22: Chromatogrammes HS/GC/FID du CPET non irradié et irradié à 100 kGy (colonne GS-Gaspro et chauffe de 4 h à 90°C). Composés: 1) méthane, 2) éthane, 3) éthylène, 4) acétylène, 5) propane, 6) propylène, 7) acétaldéhyde, 8) acétonitrile, 9) acétone, 10) 3-butène-2-one, 11) 2,3-butanedione, 12) 1,3-bioxolane, 13) 2-butanone, 14) acétate d'éthyle, 15) 2-méthyl-1,3-dioxolane.

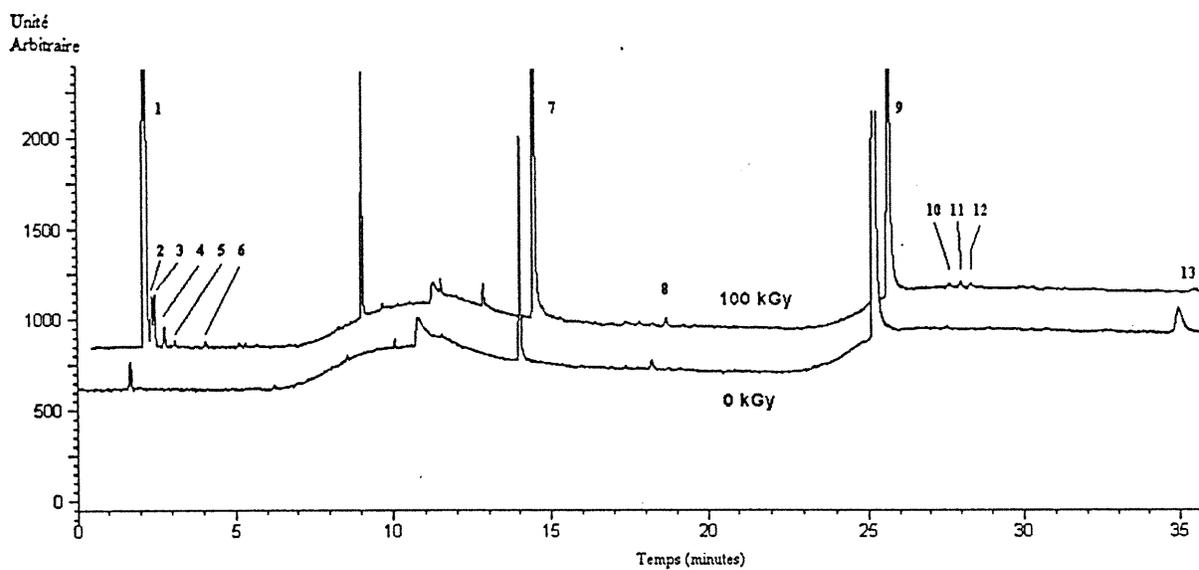


Figure 23: Chromatogrammes HS/GC/FID du APET non irradié et irradié à 100 kGy (colonne GS-Gaspro et chauffe de 4 h à 90°C). Composés: 1) méthane, 2) éthane, 3) éthylène, 4) acétylène, 5) propane, 6) propylène, 7) acétaldéhyde, 8) acétonitrile, 9) acétone, 10) 2,3-butanedione, 11) 1,3-dioxolane, 12) 2-butanone, 13) 2-méthyl-1,3-dioxolane.

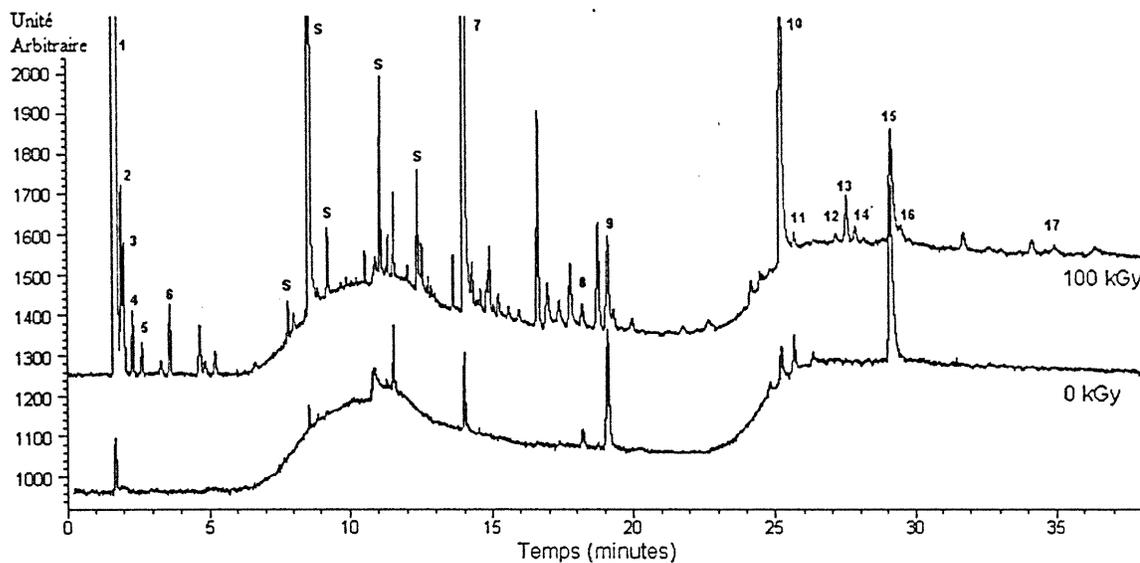


Figure 24: Chromatogrammes HS/GC/FID du PET-OL non irradié et irradié à 100 kGy (colonne GS-Gaspro et chauffe de 4 h à 90°C). Composés: 1) méthane, 2) éthane, 3) éthylène, 4) acétylène, 5) propane, 6) propylène, 7) acétaldéhyde, 8) acétonitrile, 9) toluène 10) acétone, 11) 3-butène-2-one, 12) 2,3-butanedione, 13) 1,3-dioxolane, 14) 2-butanone, 15) tetrahydrofurane, 16) acétate d'éthyle, 17) 2-méthyl-1,3-dioxolane.

Le 2-méthyl-1,3-dioxolane (MDO) est un autre composé dont la concentration varie beaucoup avec la dose d'irradiation (**figure 26**). Son comportement vis-à-vis la dose reçue est cependant fortement différent d'un matériau à un autre. Ainsi, pour le CPET, la teneur en MDO, qui est de 4 ppm avant irradiation commence par diminuer légèrement avec l'irradiation (2 ppm à 25 kGy) pour ensuite augmenter et atteindre de nouveau 4 ppm à 100 kGy. Pour le APET, la concentration initiale en MDO est de 16 ppm et diminue avec l'irradiation jusqu'à environ 2 ppm pour une dose de 100 kGy. Finalement, pour le PET-OL, elle est initialement nulle pour augmenter jusqu'à 6 ppm avec une dose de 100 kGy. Ces changements dans les quantités de MDO ont été observés autant avec la colonne GS-Gaspro qu'avec la colonne DB5.

L'acétone est également un composé dont la teneur initiale et la variation de la concentration en fonction de l'irradiation sont différentes d'un matériau à un autre (**figure 27**). Pour le CPET, sa concentration augmente de 0.3 à 0.6 ppm seulement alors que pour le APET elle diminue de 5 à 4 ppm. Dans les mêmes conditions, soit pour des doses croissantes de 0 à 100 kGy, la concentration de l'acétone détectée dans le PET-OL augmente de 0.3 à 4 ppm. Pour les trois matériaux (CPET, APET et PET-OL), les quantités de 1,3-dioxolane, de 2-butanone et de 2,3-butanedione augmentent avec l'irradiation (**figures 28 à 30**).

Globalement, les résultats montrent qu'une irradiation de 100 kGy, bien qu'insuffisante pour modifier les propriétés physiques du PET, conduit à la formation de quantités significatives de composés volatils. Plusieurs de ces composés semblent résulter de la radiolyse des additifs présents dans les matériaux examinés (BHT, LLDPE et couche

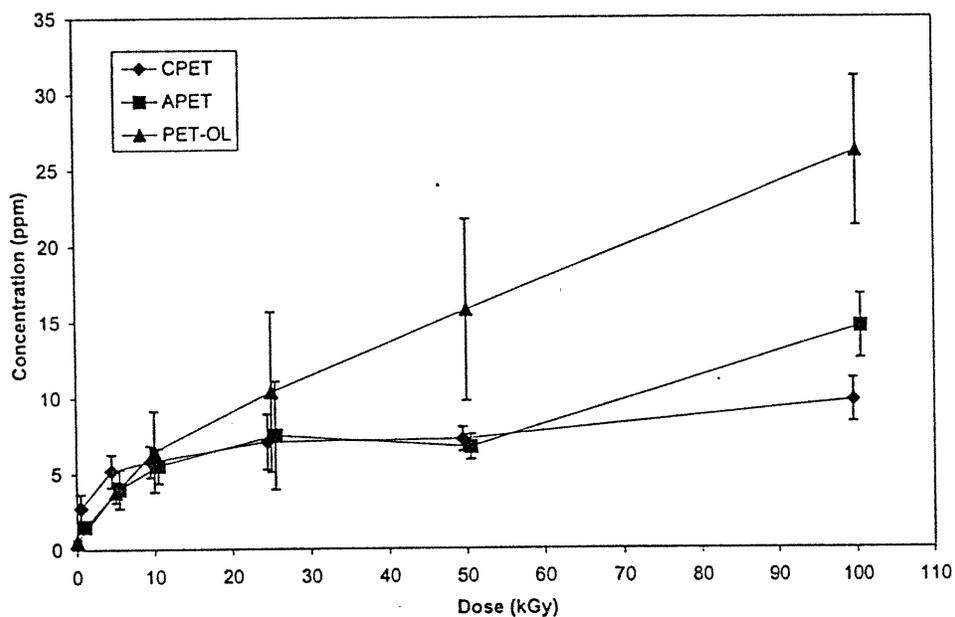


Figure 25: Effet de la dose d'irradiation γ sur l'acétaldéhyde provenant du CPET, du APET et du PET-OL (analyses par HS/GC/FID, chauffe de 4 h à 90°C).

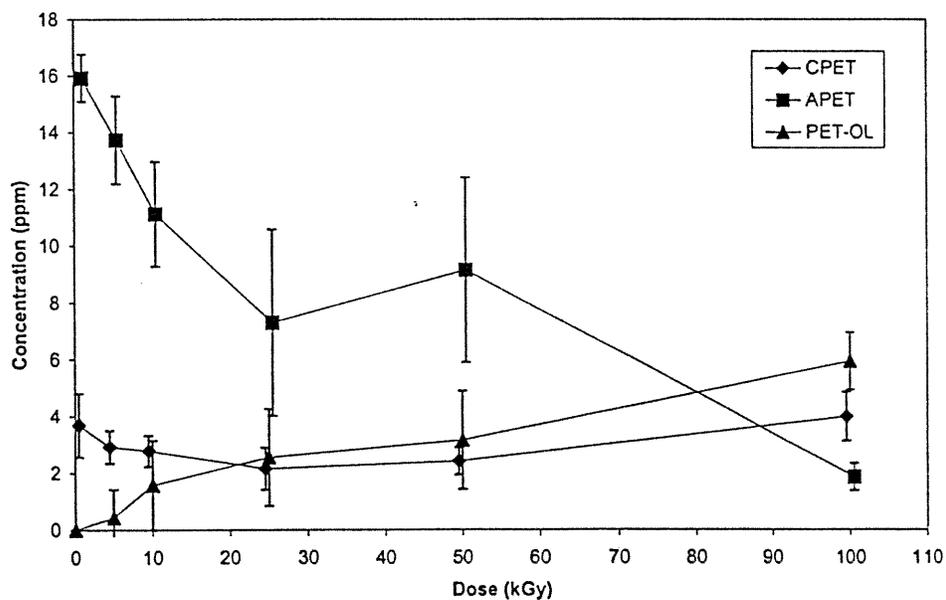


Figure 26: Effet de la dose d'irradiation γ sur le 2-méthyl-1,3-dioxolane provenant du CPET, du APET et du PET-OL (analyses par HS/GC/FID, chauffe de 4 h à 90°C).

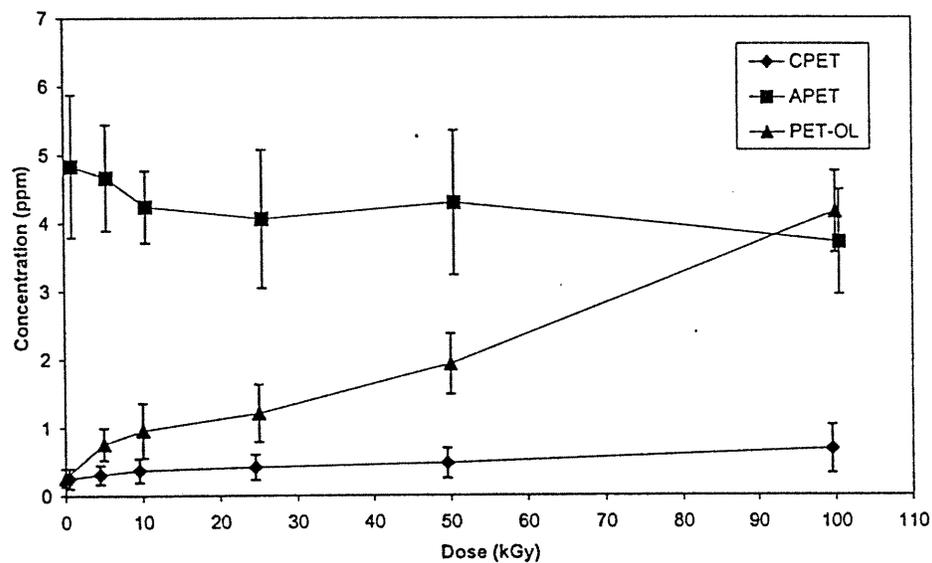


Figure 27: Effet de la dose d'irradiation γ sur l'acétone provenant du CPET, du APET et du PET-OL (analyses par HS/GC/FID, chauffe de 4 h à 90°C).

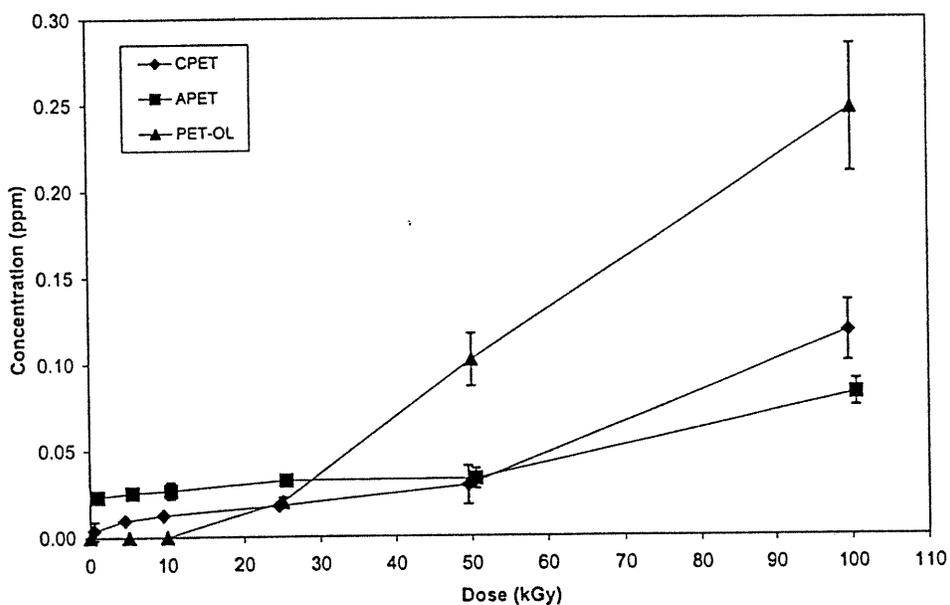


Figure 28: Effet de la dose d'irradiation γ sur le 1,3-dioxolane provenant du CPET, du APET et du PET-OL (analyses par HS/GC/FID, chauffe de 4 h à 90°C).

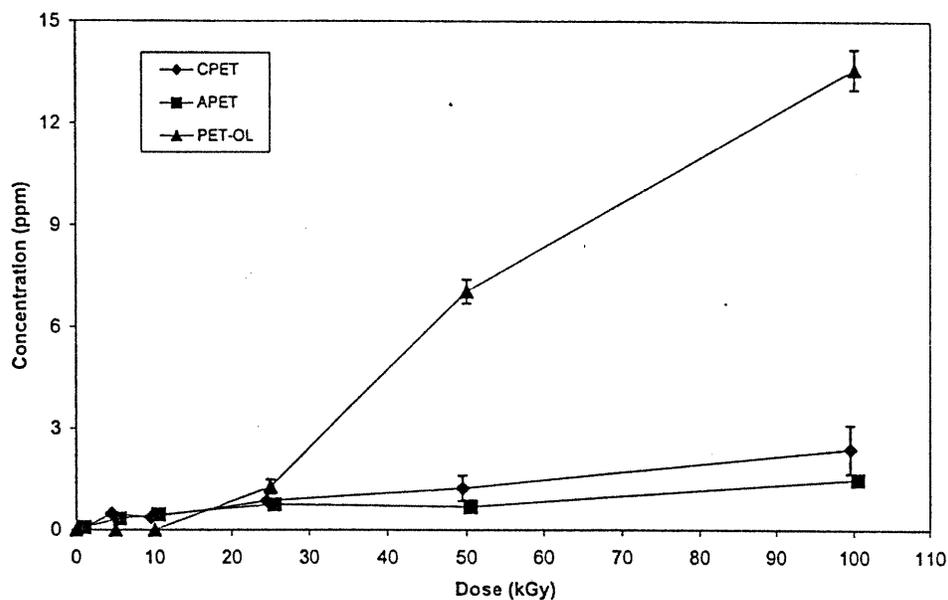


Figure 29: Effet de la dose d'irradiation γ sur la 2-butanone provenant du CPET, du APET et du PET-OL (analyses par HS/GC/FID, chauffe de 4 h à 90°C).

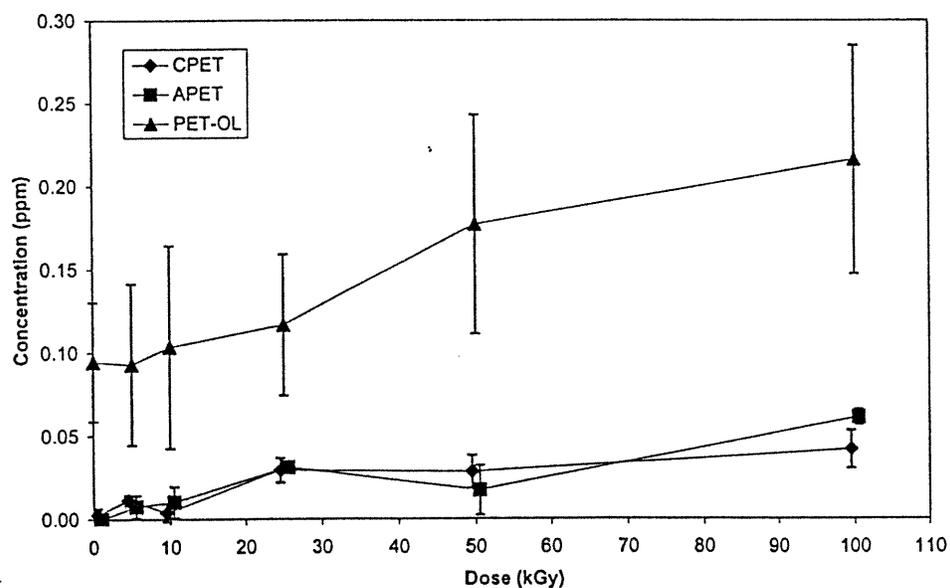


Figure 30: Effet de la dose d'irradiation γ sur la 2,3-butanedione provenant du CPET, du APET et du PET-OL (analyses par HS/GC/FID, chauffe de 4 h à 90°C).

OL du PET-OL). Les produits associés spécifiquement à la dégradation du PET sont principalement l'acétaldéhyde, le MDO et le 1,3-dioxolane. Les structures chimiques du MDO et du 1,3-dioxolane sont en effet très éloignées de celles du BHT et aucune étude portant sur l'irradiation du polyéthylène ne rapporte, à notre connaissance, la génération de ces molécules. L'origine d'autres composés reste à définir avec certitude. C'est le cas de l'acide acétique, de la 3-butène-2-one, de la 3-butanedione et de la 2-butanone. Pour ces trois derniers produits, ils sembleraient associés plus particulièrement à la fraction OL du PET-OL.

Si l'on compare ces résultats à ceux des rares études faites sur le PET, on voit tout d'abord que plusieurs des composés que nous avons observés n'ont été observés dans aucune de ces études (3-butène-2-one, 3-butanedione, 2-butanone). L'étude de Demertzis *et al.* ⁽¹⁸⁾ montrait quatre composés détectés par GC/MS et associés à une irradiation de 44 kGy. Parmi ces composés, un seul était suffisamment concentré (3.6 ppm) pour pouvoir être identifié par MS. Il s'agissait de l'éther diisopropylique que nous n'avons pas observé. Welle *et al.* ⁽¹⁹⁾ ont pour leur part rapporté des chromatogrammes presque identiques pour des échantillons de PET non irradié et irradié (44.5 kGy) analysés par HS/GC/FID (chauffe des échantillons de 1 h à 130°C).

L'étude toute récente de Komolprasert *et al.* ⁽²⁰⁾ a montré par HS/GC/MS que l'irradiation du PET (25 kGy) génère de l'acide formique (non détecté dans la présente étude), de l'acide acétique, du 1,3-dioxolane et du MDO. De plus, dans cette même étude, des résultats ont été obtenus via l'utilisation d'un système de désorption thermique et de trappe chimique. Ces résultats montrent une diminution de la teneur en acétaldéhyde, et

une augmentation des teneurs en 1,3-dioxolane et MDO. En ce qui concerne l'acétaldéhyde et le MDO, nos résultats vont à l'encontre de ceux de Komolprasert *et al.* ⁽²⁰⁾. En effet, comme le montre le **tableau XIV**, nous observons une augmentation de l'acétaldéhyde pour tous les matériaux et une diminution du MDO pour le CPET et le APET.

Tableau XIV
Comparaison des résultats obtenus pour
l'acétaldéhyde et le MDO avec ceux de la littérature

	Acétaldéhyde (ppm)		2-Méthyl-1,3-dioxolane (ppm)	
	0 (kGy)	25 (kGy)	0 (kGy)	25 (kGy)
CPET ^(a)	2.7	7.1	3.7	2.2
APET ^(a)	1.5	7.5	15.9	7.3
PET-OL ^(a)	0.5	10.4	0.0	2.6
Komolprasert <i>et al.</i> ^{(20) (b)}	n.d.	n.d.	0.034	0.047
Komolprasert <i>et al.</i> ^{(20) (c)}	11.6	10.0	3.0	6.6

^(a) Résultats obtenues par HS/GC/FID, échantillons chauffés 4 h à 90°C

^(b) Résultats obtenues par HS/GC/FID, échantillons chauffés 20 min à 106°C

^(c) Résultats obtenues par GC/FID et injection par désorption thermique, échantillons chauffés 5 min à 200°C

Pour le 1,3-dioxolane, la tendance que nous avons observée pour tous les matériaux est la même que celle rapportée par Komolprasert *et al.* ⁽²⁰⁾, soit une augmentation de sa teneur avec la dose d'irradiation. Les teneurs rapportées sont de 13 ppb pour leur matériel non irradié et de 480 ppb pour leur dose de 25 kGy. Pour le CPET, nos valeurs pour les mêmes doses sont de 4 et 18 ppb respectivement. Pour l'acide acétique, la tendance

observée est également la même dans les deux études, soit une augmentation de sa teneur avec la dose d'irradiation. Selon Komolprasert *et al.* ⁽²⁰⁾, la teneur de cet acide, qui n'était pas mesurable pour les matériaux non irradiés, atteignait 0.9 ppm pour une dose de 25 kGy. Nous ne l'avons pas quantifié de manière absolue dans notre étude.

Plusieurs facteurs pourraient expliquer les différences de résultats entre notre étude et celle de Komolprasert *et al.* ⁽²⁰⁾ concernant l'acétaldéhyde et le MDO. On doit en premier lieu considérer qu'il s'agit de matériaux de provenances différentes et donc, susceptibles d'avoir des caractéristiques de départ différentes (cristallinité, nature des additifs, histoire thermique, etc). Par ailleurs, les méthodes utilisées par ces auteurs pour la préparation et l'analyse des échantillons différaient des nôtres. Dans leur cas, le PET était lavé à l'hexane, placé sous vide pendant 24 h et mis dans des vials sous azote, alors que dans notre étude le PET a été utilisé tel quel et placé sous atmosphère d'air afin de simuler les conditions présentes dans les irradiateurs industriels. De plus, Komolprasert *et al.* ⁽²⁰⁾ avaient préchauffé le PET 20 min à 106°C pour les analyses par espace de tête et 5 min à 200°C pour les analyses par désorption thermique, alors que nous avons utilisé une chauffe de 4 heures à 90°C. Afin de déterminer l'importance de certains de ces facteurs, nous avons procédé à l'irradiation de plusieurs échantillons en variant le type d'atmosphère, le taux d'humidité relative et la forme des échantillons.

3.7.2 - Effet du type d'atmosphère, de l'humidité et de la forme des échantillons sur l'irradiation du CPET et sur l'analyse HS/GC/FID

A) Effet de l'atmosphère gazeuse

La présence d'oxygène lors de l'irradiation ou simplement lors des analyses avec un injecteur par espace de tête aurait pu favoriser l'oxydation du matériau et affecter les quantités de composés volatils produites. Nous avons observé que l'effet du type d'atmosphère (air ou azote) est nul pour le CPET, du moins pour des doses de 50 kGy et une chauffe du matériau de 2 h à 90°C.

B) Effet de la forme et de l'humidité

Les **figures 31 et 32** illustrent les effets combinés de la forme de l'échantillon, du % d'humidité relative et de l'irradiation sur les quantités d'acétaldéhyde et de MDO détectables à l'aide du système HS/GC/FID. Les résultats démontrent que la forme de l'échantillon a un effet majeur sur les quantités extraites. Plus la surface est grande, plus la quantité de produits volatils extractibles est grande.

L'effet de l'humidité relative est plus difficile à interpréter. Il diffère selon le produit analysé et est modifié par le traitement d'irradiation. Puisque dans le cas des matériaux non-irradiés les quantités de composés volatils détectés augmentent avec le pourcentage d'humidité relative, on peut supposer un effet plastifiant de l'eau sur les teneurs extraites par HS. En effet, l'eau est une petite molécule qui peut être absorbée par

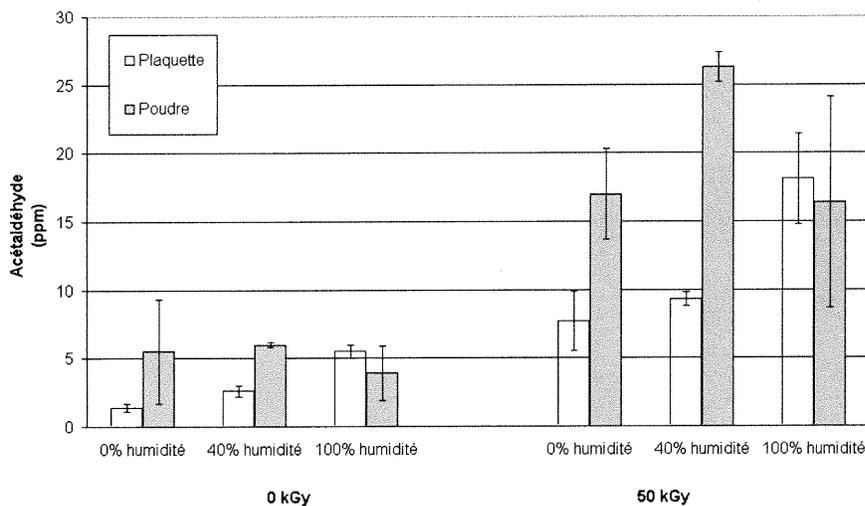


Figure 31: Effet de l'irradiation γ , de l'humidité et de la forme des échantillons sur l'acétaldéhyde émanant du CPET (analyses par HS/GC/FID, chauffe de 2 h à 90°C).

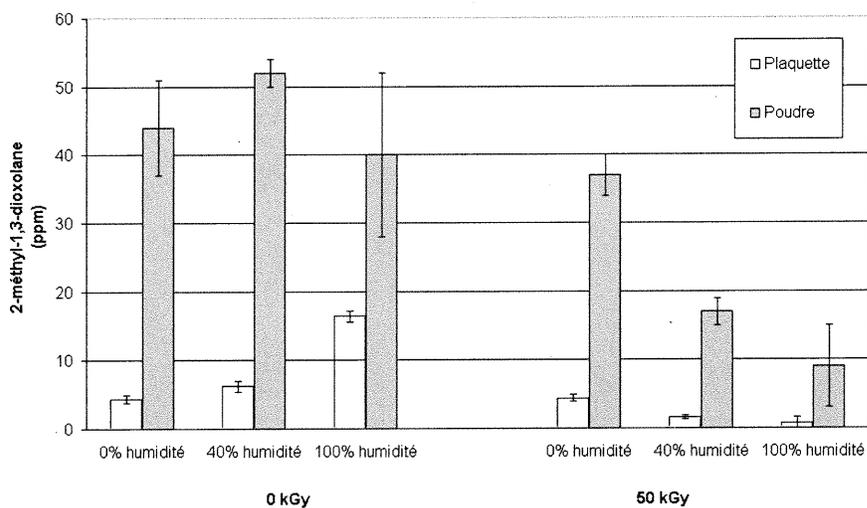


Figure 32: Effet de l'irradiation γ , de l'humidité et de la forme des échantillons sur le 2-méthyl-1,3-dioxolane émanant du CPET (analyses par HS/GC/FID, chauffe de 2 h à 90°C).

le polymère et augmenter l'espacement entre les chaînes de ce dernier. Sur le plan physique, une telle absorption aurait pour effet d'augmenter le volume libre (effet plastifiant) et de faciliter la migration des espèces de faible masse molaire. Cet effet serait négligeable dans le cas des poudres puisque la finesse des particules optimise déjà le rendement d'extraction. La granulométrie des poudres ne fut cependant pas évaluée.

Dans le cas des matériaux irradiés, l'effet de l'humidité est différent selon les espèces. On peut émettre l'hypothèse que l'eau puisse réagir avec les produits analysés et que les cinétiques soient modifiées par la variation des concentrations de MDO et/ou d'acétaldéhyde disponibles pour ces mécanismes, ainsi que par les autres réactions possibles dans le matériau dû à l'apparition d'autres composés issus du traitement. Ainsi, pour le CPET non irradié, l'augmentation de la teneur en eau augmente la quantité de MDO extraite, et ce malgré la dégradation de celui-ci en présence d'eau. Ceci semble donc confirmer la présence d'un effet plastifiant dû à l'eau. Cependant, lorsque le CPET est irradié en présence d'eau, cet effet plastifiant ne suffit pas à compenser la dégradation du MDO causée par le couple eau-irradiation. Afin de vérifier cette hypothèse, une étude de l'effet de l'irradiation sur les composés susceptibles de réagir avec le MDO et l'acétaldéhyde ou d'en produire a été effectuée.

3.7.3 - Irradiation de composés modèles

L'effet de l'irradiation et de l'humidité sur différents composés purs et leurs mélanges a été donc étudié afin de mettre en évidence certaines relations entre les produits contenus dans le PET lors de l'irradiation (et la méthode HS/GC/FID). Rappelons que les composés modèles et mélanges retenus pour ce volet sont les suivants:

- acétaldéhyde
- éthylène glycol
- 2-méthyl-1,3-dioxolane
- 1,3-dioxolane
- CPET + acétaldéhyde
- éthylène glycol + acétaldéhyde
- éthylène glycol + acide acétique
- éthylène glycol + parformaldéhyde
- 2-méthyl-1,3-dioxolane + H₂O

Les résultats pour le MDO sont présentés dans le **tableau XV**. L'analyse du MDO pur par HS/GC/FID a montré qu'une chauffe de 2 h à 90°C pouvait le dégrader pour former de l'acétaldéhyde, soit une génération de 0.02 g d'acétaldéhyde par gramme de MDO. Cette production d'acétaldéhyde par dégradation du MDO est accentuée en présence d'humidité, signe qu'une hydrolyse se produit sur le MDO lorsqu'il est chauffé à 90°C dans l'échantillonneur d'espace de tête du GC. On ne récupère en effet que 0.67 g de MDO par gramme mis dans la bouteille d'échantillonnage lorsque l'on chauffe en présence d'eau, alors que la production d'acétaldéhyde monte à 0.26 g. L'effet de l'irradiation sur la dégradation du MDO est encore plus important que celui de l'humidité et ne se traduit pas nécessairement par une augmentation du niveau d'acétaldéhyde. En effet, il ne reste que

0.22 g de MDO suite à un traitement gamma de 50 kGy. En ce qui concerne la production d'acétaldéhyde lors de l'irradiation, elle est moindre que lors du chauffage en présence d'eau, signe que d'autres processus de dégradation sont présents (dégradation ou polymérisation de l'acétaldéhyde, dégradation du MDO sans génération d'acétaldéhyde). Finalement, la combinaison du traitement ionisant et de la présence d'eau conduit à la destruction complète du MDO, mais ne génère tout de même que 0.19 g d'acétaldéhyde par gramme de MDO initialement présent. Donc la combinaison irradiation et humidité détruit non seulement le MDO, mais aussi une bonne partie de l'acétaldéhyde provenant de sa dégradation.

Tableau XV
Effet de l'irradiation et de la présence d'eau sur la
dégradation du MDO et la formation d'acétaldéhyde

Échantillon	Acétaldéhyde*	MDO*
MDO ^(a)	0.02	1.00
MDO ^(a) + H ₂ O ^(b)	0.26	0.67
MDO ^(a) + irradiation ^(c)	0.07	0.22
MDO ^(a) + H ₂ O ^(b) + irradiation ^(c)	0.19	0.00

* Rapport massique exprimé selon le traitement de référence, soit l'injection du MDO seul

^(a) Volume = 0.5 µL

^(b) Volume = 50 µL

^(c) Irradiation = 50 kGy

Les résultats démontrent que sous l'effet de l'irradiation, l'acétaldéhyde est susceptible de réagir facilement avec d'autres espèces. Nous avons émis l'hypothèse qu'au cours du traitement ionisant, l'acétaldéhyde pourrait réagir avec l'éthylène glycol présent

(monomère de synthèse résiduel) dans le CPET pour produire du MDO. Nous avons fait des analyses HS/GC/FID de l'éthylène glycol pur et en présence d'acétaldéhyde pour des doses nulles et de 50 kGy. L'EG seul non irradié ne montrait aucune trace d'acétaldéhyde ou de MDO. Une fois l'EG irradié, des quantités importantes des deux composés étaient détectées. Pour les mélanges EG-acétaldéhyde, une chauffe de 2 h à 90°C était suffisante pour créer de fortes quantités de MDO et l'irradiation permettait d'en former environ 10 fois plus. Ceci montre que les réactions de formation d'acétaldéhyde et de MDO sont interdépendantes et que la présence d'éthylène glycol libre dans le PET favoriserait la création d'acétaldéhyde. Ceci amène donc la nécessité de contrôler les quantités d'éthylène glycol dans le PET puisque sa présence lors de l'irradiation entraîne la formation de composés pouvant affecter fortement le goût des aliments.

Tel qu'illustré sur la **figure 33**, l'irradiation du CPET additionné d'acétaldéhyde conduit à une grande quantité de MDO. L'effet inverse est observé pour l'irradiation du CPET seul. Ces résultats pourraient nous permettre d'expliquer pourquoi le PET-OL produisait plus de MDO que les autres matériaux. En effet, la dégradation de la fraction OL peut donner lieu à la production d'acétaldéhyde qui est susceptible de réagir avec les composants de la fraction PET (PET lui-même, EG, etc) pour former du MDO en quantité plus importante.

Signalons que des analyses par HS/GC/MS de mélanges non irradiés et irradiés d'éthylène glycol et d'acide acétique n'ont montré que de faibles traces de MDO. Ceci contredit l'hypothèse de Komolprasert *et al.* ⁽²⁰⁾ sur la formation de ce composé. Nos résultats indiquent que le MDO observé pour ce mélange proviendrait plutôt de la réaction

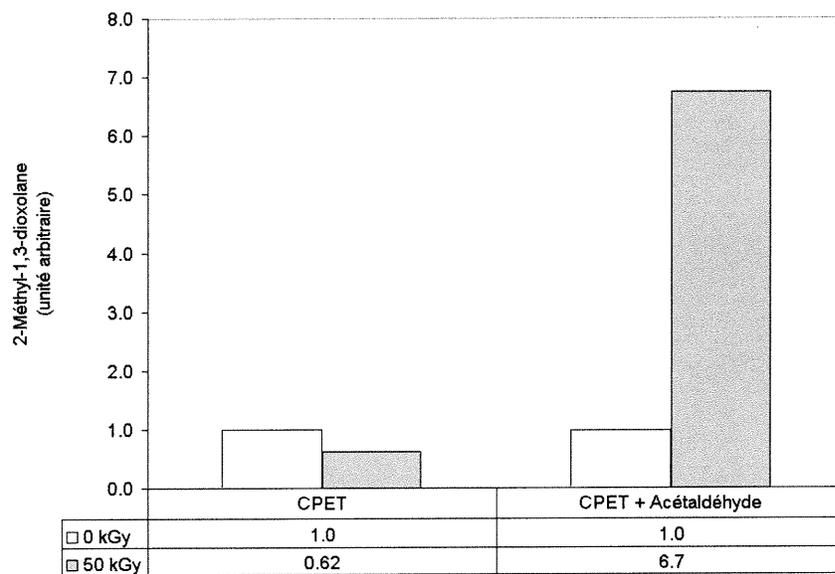


Figure 33: Effet de l'irradiation γ et de l'acétaldéhyde sur le 2-méthyl-1,3-dioxolane émanant du CPET (analyses par HS/GC/FID, chauffe de 2 h à 90°C).

de l'EG avec des traces d'acétaldéhyde présentes. La même technique, impliquant une chauffe de 2 h à 90°C, a montré la création de 1,3-dioxolane dans des mélanges d'éthylène glycol et de paraformaldéhyde non irradiés. Une fois irradiés, ces mélanges comportaient environ 600 fois plus de 1,3-dioxolane. Signalons aussi que dans les mêmes conditions, l'irradiation de l'acétaldéhyde pur provoquait sa dégradation, bien qu'aucun produit de dégradation n'ait pu être identifié par MS à cause d'une faible ionisation des espèces.

Cette série d'expériences confirme l'hypothèse que le MDO peut être transformé en acétaldéhyde lorsque chauffé ou irradié et que cette réaction est favorisée par la présence d'eau. L'eau et l'irradiation semblent avoir un effet synergétique sur la dégradation du MDO et sa transformation en acétaldéhyde. D'autre part, l'acétaldéhyde réagit avec l'éthylène glycol pur pour former du MDO. On peut supposer que si de grandes quantités d'éthylène glycol libre étaient présentes dans le CPET, elles formeraient du MDO lorsque chauffées en présence de suffisamment d'acétaldéhyde. Or, nous avons noté qu'il n'y a pas d'augmentation des quantités de MDO lorsqu'on chauffe 1 g de CPET en présence de 0.5 µL d'acétaldéhyde (**figure 33**). Donc, ou bien il n'y a pas assez d'éthylène glycol libre dans le CPET pour influencer cette réaction, ou bien la faible mobilité des espèces dans la matrice limite les rendements observés. Cependant, lorsqu'irradié, le CPET tout comme l'éthylène glycol pur dégage d'autant plus de MDO que la quantité d'acétaldéhyde est grande. Il semblerait donc que l'irradiation, qui favorise la formation de MDO à partir de l'éthylène glycol et de l'acétaldéhyde, favorise également la formation de l'un ou l'autre de ces réactifs dans le CPET.

CHAPITRE 4

Conclusion

Cette étude a permis de mieux comprendre l'effet de l'irradiation γ sur des emballages composés de poly(éthylène téréphtalate) pour des doses allant jusqu'à 100 kGy. Tel qu'anticipé, la plupart des effets sont négligeables sauf en ce qui concerne la production de composés volatils. Le taux de cristallinité n'influence pas la dégradation par l'irradiation, mais une cristallinité élevée diminue les transferts de masses.

Au niveau des caractéristiques physiques, aucun changement significatif n'a été observé suite à l'irradiation en termes de cristallinité, d'enthalpie de fusion et de perméabilité à l'oxygène, et ce malgré une baisse des masses molaires moyennes en nombre de 9 et 8 % pour le CPET et le APET. Ces modifications dans les masses molaires indiquent que la présence de nombreux noyaux aromatiques dans la structure ne protège pas totalement le PET au traitement ionisant.

L'irradiation modifie de façon importante le profil des composés volatils émanant du PET irradié. La majorité des variations a été associée à la dégradation d'additifs (principalement un ou des antioxydants phénoliques et le LLDPE). L'irradiation de ces additifs a généré de la 2,6-ditertbutylquinone et une série d'alcools, d'aldéhydes et d'acides aliphatiques, susceptibles de migrer dans les aliments et d'en altérer le goût. Les quantités de plusieurs impuretés résultant de la synthèse et de la

mise en oeuvre du PET sont modifiées par l'irradiation. C'est le cas de l'acétaldéhyde et de l'acide acétique dont les teneurs augmentent avec la dose d'irradiation. Ces impuretés ne sont pas toxiques mais peuvent affecter les qualités organoleptiques des aliments emballés. Les teneurs en acétaldéhyde et en 2-méthyl-1,3-dioxolane (MDO), une autre impureté du PET, dépendent non seulement de la dose d'irradiation, mais également des paramètres de conditionnement des matériaux avant l'irradiation. Quelques composés mineurs ont également été identifiés et les quantités observées étaient augmentées par l'irradiation. Ces composés sont le 1,3-dioxolane, la 2-butanone, la 2,3-butanedione et la 3-butène-2-one. Tous ces produits étaient initialement présents dans les matériaux. Des alcanes de faibles masses molaires, tel le méthane, ont aussi été détectés suite à l'irradiation. Ceux-ci peuvent être associés à la dégradation du PET si l'on considère que les teneurs observées pour ces composés sont similaires pour le CPET et le APET, alors que les teneurs en additifs sont plus importantes dans le cas du matériau cristallin. La résistance du PET aux rayons γ est affectée par la présence de comonomères comme c'est le cas pour le PET-OL, qui intègre des chaînes aliphatiques à l'intérieur de sa structure. Ce matériau a montré de très fortes augmentations des quantités de volatils suite à l'irradiation.

La présence de molécules simples dans le PET a un effet sur la dégradation par l'irradiation. La présence d'acétaldéhyde et d'éthylène glycol dans la matrice polymérique a pour effet d'accroître les quantités de MDO lors de l'irradiation, alors que l'eau a l'effet inverse. Ces molécules peuvent également avoir une incidence sur les quantités de MDO observées avec un injecteur par espace de tête puisqu'elles

peuvent réagir lors de la chauffe de l'échantillon; pour former ou détruire le MDO. D'autre part, il semblerait que l'eau agisse comme plastifiant sur le PET et que sa présence favorise le relargage de composés lors de la chauffe. Puisque les conditions d'analyse par espace de tête influencent les résultats, celles-ci devraient autant que possible se rapprocher des conditions d'utilisation du matériau.

L'étude de composés purs soumis à différentes conditions a démontré que la chauffe des échantillons de PET lors des analyses avec un injecteur par espace de tête peut induire des réactions dont il faut tenir compte lors des analyses de matériaux irradiés. Ceci est particulièrement vrai si les composés ciblés sont faiblement concentrés, car les effets de la dégradation thermique sont alors, toutes proportions gardées, plus importants. Même l'utilisation d'une chauffe très modérée (4 h à 90°C) ne permet pas d'affirmer hors de tout doute qu'il n'y a pas d'artefacts créés par la méthode d'extraction. Ces travaux ont par conséquent démontré l'importance qui doit être accordée au conditionnement d'échantillons et aux méthodes d'analyse, qui devraient être aussi "douces" que possible.

Pour le PET, une méthode alternative de dosage de l'acétaldéhyde a été testée. Elle implique une dissolution du PET par le 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol dans un vial fermé et l'ajout de dinitrophénylhydrazine, qui réagit avec les aldéhydes et permet la quantification par HPLC avec un détecteur UV. La sensibilité obtenue était trop faible pour permettre le dosage dans le PET. L'utilisation du dansylhydrazine, qui réagit avec les aldéhydes pour former des composés fluorescents pourrait permettre de

développer une méthode suffisamment sensible pour doser l'acétaldéhyde dans le PET sans chauffage du matériau.

L'effet du temps post-irradiation, qui n'a pas été évalué lors de cette étude, pourrait avoir une incidence sur l'application de l'irradiation au PET. Les radicaux libres pouvant être trappés dans des matrices solides pendant une bonne période, il serait nécessaire de vérifier l'évolution du matériau lors de l'emballage à long terme d'aliments (plusieurs mois). Les éventuelles interactions aliment-emballage sont d'avantage susceptibles d'être favorisées pour des produits emballés pour de longues durées de vie.

Cette étude confirme donc la bonne résistance du PET à l'irradiation. Ce traitement ne compromet pas son utilisation en tant qu'emballage alimentaire. Cependant, même si peu de composés de dégradation sont produits en terme de nombre et de quantité, des analyses sensorielles devraient être effectuées de façon à vérifier que le transfert de molécules vers les aliments n'affecte pas le goût. Finalement, même si le PET lui-même résiste plutôt bien à l'irradiation, la présence d'additifs devrait être évaluée avant de soumettre un emballage de ce matériau à l'irradiation.

BIBLIOGRAPHIE

- 1- P. Langley-Danysz, L'irradiation des aliments, La recherche, vol. 165, p. 556, (1985)
- 2- M.G. Van den Berg, Gamma and electron energy treatment of packaging materials, IDF Dairy Packag. Newsl., vol. 18, p. 5, (1990)
- 3- L. Deschênes, A. Arbour, F. Brunet, M.A. Court, J. Doyon, J. Fortin, N. Rodrigue Irradiation of a barrier film : analysis of some mass transfert aspects, Radiat. Phys. Chem., vol 46, p. 805, (1995)
- 4- M. Pentimalli, A. Capitani, A. Ferrando, D. Ferri, P. Ragni, A.L. Segre, Gamma irradiation of food packaging materials: an NMR study, Polymer, vol. 41, p. 2871, (2000)
- 5- K.A. Riganakos, W.D. Koller, D.A.E. Ehlermann, B. Bauer, M.G. Kontominas, Effects of ionizing radiation on properties of monolayer and multilayer flexible food packaging materials, Radiat. Phys. Chem., vol. 54, p. 527, (1999)
- 6- J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook, 3rd ed., Wiley-Interscience Publication, New York, p. 101 V, (1989)

- 7- V. Matthews, Packaging materials 1. polyethylene terephthalate (PET) for food packaging applications, ILSI Europe packaging material task force, ILSI publication, (2000)
- 8- D. Kint, S. Munoz-Guerra, A review on the potential biodegradability of poly(ethylene terephthalate), Polym. Int., vol. 48, 346, (1999)
- 9- G. Kirshenbaum, W.T. Freed, M.W. Dong, The importance of low acetaldehyde level and generation rate in PET resins, Org. Coatings plast. chem., vol. 41, p. 324, (1979)
- 10- S. Porretta, E. Minuti, Acetaldehyde in PET-packaged commercial mineral waters and soft drinks: determination of its content and evaluation of its taste threshold, Industria Conserve, vol. 70, p. 266, (1995)
- 11- B. Nijssen, T. Kamperman, Acetaldehyde in mineral water stored in polyethylene terephthalate (PET) bottles: odour threshold and quantification, Packag. Technol. Sci., vol. 9, 175, (1996)
- 12- M. Dong, A.H. DiEdwardo, Determination of residual acetaldehyde in polyethylene terephthalate bottles, preforms, and resins by automated headspace gas chromatography, J. Chromatog. Science, vol. 18, p. 242, (1980)

- 13- K. Heasook, Volatiles in packaging materials, Food Sci. Nutr., vol. 29, 255, (1990)
- 14- R.M. Lum, Thermal decomposition of poly(butylene terephthalate), J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., vol. 17, 203, (1979)
- 15- M. Ash, I. Ash, Plastic and rubber additives electronic handbook, Synapse Information Resources Inc., (1995)
- 16- M. Monteiro, C. Nerin, F.G. Reyers, Determination of UV stabilizers in PET bottles by high performance-size exclusion chromatography, Food Add. Contam., vol. 13, p. 575, (1996)
- 17- V.S. Ivanov, Radiation Chemistry of Polymers, 1re ed., VSP BV, Utrecht, (1992)
- 18- G.P. Demertzis, R. Franz, F. Welle, The effects of gamma irradiation on compositional changes in plastic packaging films, Packag. Technol. Sci., vol. 12, p. 119, (1999)
- 19- F. Welle, G. Haack, R. Franz, Investigation into migrational and sensorial changes of packaging plastics caused by ionising irradiation, Deutsche Lebensmittel-Rundschau, vol. 96, p. 423, (2000)

- 20- V. Komolprasert, T.P. McNeal, A. Agrawal, C. Adhikari, D.W. Thayer, Volatile and nonvolatile compounds in semi-rigid crystalline polyethylene terephthalate polymers, Food Add. Contam., vol. 18, p. 89, (2001)
- 21- J.R. Jones, C.L. Liotta, D.M. Collard, D.A. Schiraldi, Photochemical cross-linking of poly(ethylene terephthalate-co-2,6-anthracenedicarboxylate), Macromolecules, vol. 33, p 1640, (2000)
- 22- S. Montserrat, P. Colomer, J. Belena, Physical ageing studies on amorphous poly(ethylene terephthalate) Part 1. - Enthalpic relaxation and electret properties, J. Mater. Chem., vol. 2, 217, (1992)
- 23- B.Y. Shin, I.J. Chung, Speculation on interfacial adhesion and mechanical properties of blends of PET thermotropic polyester with flexible spacer groups, Polym. Eng. Sci., vol. 30, p. 13, (1990)
- 24- T.H. Begley, H.C. Hollifield, Migration of dibenzoate plasticizers and polyethylene terephthalate cyclic oligomers from microwave susceptor packaging into food-simulating liquids and food, J. Food Protect., vol. 53, p. 1062, (1990)

- 25- T.H. Begley, H.C. Hollifield, Liquid chromatographic determination of residual reactants and reaction by-products in polyethylene terephthalate, J. Assoc. Off. Anal. Chem., vol. 72, p. 468, (1989)
- 26- T.H. Begley, H.C. Hollifield, Evaluation of polyethylene terephthalate cyclic trimer migration from microwave food packaging using temperature-time profiles, Food Add. Contam., vol. 7, p. 339, (1990)
- 27- T.H. Begley, J.L. Dennison, H.C. Hollifield, Migration into food of polyethylene terephthalate (PET) cyclic oligomers from PET microwave susceptor packaging, Food Add. Contam., vol. 7, p. 797, (1990)
- 28- H. Kim-Kang, S.G. Gilbert, Permeation characteristics and extractables from gamma-irradiated and non-irradiated plastic laminates for a unit dosage injection device, Packag. Technol. Sci., vol. 4, p. 35 (1991)
- 29- H. Hachenberg, A.P. Schmidt, Gas chromatographic headspace analysis, Heyden & son Ltd., Londre, (1977)
- 30- C. Sammon, J. Yarwood, N. Everall, An FT-IR study of the effect of hydrolytic degradation on the structure of thin PET films, Polym. Degradation Stab., vol. 67, p. 149, (2000)

- 31- J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook, 3e ed., Wiley-Interscience Publication, New York, p. V/15, (1989)
- 32- C. J. Pouchert, The Aldrich Library of FT-IR Spectra, Ed. 1, vol. 1, p. 496, Aldrich Chemical Company, Milwaukee, (1985)
- 33- Varsanyi I., Investigation into the permeability of polymer membranes of food packaging quality to gases and water vapour after radiation treatment with radurizing doses, Acta Alimentaria, vol.4, p.251, (1975)
- 34- R. Buchalla, C. Schüttler, K. Werner Bögl, Effects of ionizing radiation on plastic food packaging materials: a review, part 1. chemical and physical changes, J. Food Protect., vol. 56, p. 991, (1993)
- 35- S. El-Sayed, R. DeBatist, Effect of gamma irradiation on the relaxation properties of the amorphous phase of PET, J Phys., Colloq. C8, vol. 48, p. 501 (1987)
- 36- S. El-Sayed, R. DeBatist, Effect of gamma irradiation on the mechanical properties of crystalline PET, J. Phys., Colloq. C8, vol. 48, p. 507, (1987)

- 37- C. Liu, Z. Zhu, Y. Jin, Y. Sun, M. Hou, Z. Wang, Y. Wang, C. Zhang, X. Chen, J. Liu, B. Li, Molecular conformation changes of PET films under high-energy Ar ion bombardment, Nucl. Inst. and Meth. in Phys., vol. 169, p. 72, (2000)
- 38- C. Liu, Z. Zhu, Y. Jin, Y. Sun, M. Hou, Z. Wang, Y. Wang, C. Zhang, X. Chen, J. Liu, B. Li, Study of effects in polyethylene terephthalate films introduced by high energy Ar ion irradiation, Nucl. Inst. and Meth. in Phys., vol. 169, p. 78, (2000)
- 39- W. Wei, T. Atsushi, F. Mototada, O. Takehiko, Two-step photodegradation process of poly(ethylene terephthalate), J. Appl. Poly. Sci., vol. 74, p. 306, (1999)
- 40- Y. Henon, Emballages et traitements ionisants des denrées, Industries Alimentaires et Agricoles, vol. 100, p. 717, (1983)
- 41- A. Tidjani, Y. Watanabe, The Dose Rate Effect of Irradiation on Chemical and Physical Modifications, J. Polym. Sci., vol. 33, p. 1455, (1995)
- 42- F. Bourges, G. Bureau, J. Dumonceau, B. Pascat, Effect of electron beam irradiation on antioxidants in commercial polyolefins: determination and quantification of products formed, Packag. Technol. Sci., vol. 5, p. 205, (1992)