



Titre: Développement d'un film antibactérien ayant des propriétés de glissement pour une meilleure processabilité
Title:

Auteur: Richard Silverwood
Author:

Date: 2012

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Silverwood, R. (2012). Développement d'un film antibactérien ayant des propriétés de glissement pour une meilleure processabilité [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/883/>
Citation:

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/883/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Abdellah Ajji
Advisors:

Programme: Génie chimique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

DÉVELOPPEMENT D'UN FILM ANTIBACTÉRIEN AYANT DES
PROPRIÉTÉS DE GLISSEMENT POUR UNE MEILLEURE PROCESSABILITÉ

RICHARD SILVERWOOD

DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE CHIMIQUE)

JUILLET 2012

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

DÉVELOPPEMENT D'UN FILM ANTIBACTÉRIEN AYANT DES PROPRIÉTÉS DE
GLISSEMENT POUR UNE MEILLEURE PROCESSABILITÉ

présenté par : SILVERWOOD Richard

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès Sciences Appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

Mme HEUZEY Marie-Claude, Ph.D., présidente

M. AJJI Abdellah, Ph.D., membre et directeur de recherche

Mme DAIGLE France, Ph.D, membre

REMERCIEMENTS

Je remercie tout particulièrement Abdellah Ajji de m'avoir guidé tout au long du projet. De plus, ses aptitudes de gestionnaire m'auront permis de faire partie d'un groupe de recherche dynamique, duquel j'ai pu obtenir conseils et aide technique à de nombreuses occasions. La publication à chacune des conférences techniques ANTEC 2011 et 2012 aura été pour moi une expérience très enrichissante. Je dois une grande partie de ces réalisations au soutien de mon directeur de recherche.

Aux partenaires industriels Prolamina et Saputo, pour avoir rendu possible ce projet, par leur soutien financier.

Au Professeur France Daigle pour ses conseils et son soutien. Pour m'avoir permis d'effectuer mes tests de microbiologie dans son laboratoire. Pour le fabuleux environnement de travail.

Je tiens à remercier Sébastien Sabbagh, Chantal Forest, Jean-Mathieu Leclerc et Élise David pour leur aide et leurs conseils.

Toute l'équipe du département de génie chimique, particulièrement nos associées de recherche Claire Cerclé et Lucie Riffard.

À l'équipe d'Excel-Pac pour leur hospitalité.

Un merci tout spécial à mes parents, mes amis, tous les membres de ma famille pour leur soutien tout au long de ce périple.

RÉSUMÉ

La sécurité du produit est d'une importance cruciale pour l'industrie alimentaire. Le défi que constitue la salubrité des aliments est mis en évidence par le nombre d'intoxications alimentaires au Canada et à travers le monde. Une éclosion de Listériose en 2008, ayant mit la sécurité des Canadiens en péril, aura motivé la révision de la stratégie visant la sécurité des aliments au Canada. Dans ce contexte, une collaboration entre deux acteurs industriels québécois important et l'École Polytechnique de Montréal a été initiée. Cette collaboration s'est concrétisée par la création de *La chaire de recherche pour des aliments sécuritaires, intelligents et durables*. Un des nombreux projets d'avant-garde de cette Chaire de recherche est le développement d'un emballage ayant un effet bactéricide.

Un grand nombre de composés sont actuellement sur le marché pour l'incorporation dans un produit fini. Zinc Omadine™ par ArchChemicals et Irgaguard™ par BASF sont quelques exemples de produits qui ont faits leurs preuves. Toutefois, l'incorporation d'un agent bactéricide dans un produit ayant un contact direct avec des aliments doit répondre à certains critères de sécurité. Ainsi, un survol des divers agents antibactériens est effectué en regard de leur efficacité et de leur potentiel à être utilisé dans un produit d'emballage alimentaire. À ce jour, aucune technologie ne permet l'incorporation facile d'un agent antibactérien à une matrice polymérique. Le mélange des constituants antibactériens avec le polymère à l'état fondu procurera la simplicité poursuivie.

Nous avons choisi l'oxyde de zinc nanométrique comme principal agent antibactérien en raison de son mode d'action, son grand potentiel de durabilité et son aptitude à ne pas migrer hors de la matrice de polymère en polyéthylène. De plus, son effet d'oligo-élément à très faible concentration est validé. Afin d'en augmenter l'efficacité, une bonne dispersion est atteinte en ajoutant un polyéthylène ayant des groupements d'anhydride maléique greffés. L'augmentation des propriétés antibactériennes par cette modification a été prouvée. Bien que ces films présentent un effet bactéricide marqué, un manque de persistance de l'effet antibactérien a été remarqué. Ceci est probablement dû à un réarrangement de la structure moléculaire en surface. Ce réarrangement, dû à la nature polaire des particules, inhibe l'effet antibactérien des particules, ce qui les fait migrer à une distance critique, hors de leur champ d'action.

Par ailleurs, nous avons évalué sommairement quelques autres agents antibactériens. L'oxyde de calcium (CaO) a démontré, bien qu'inférieur au ZnO, un potentiel antibactérien intéressant. La spécificité de son effet bactéricide pour les bactéries gram positives explique cet écart. L'ajout d'oxyde de fer (Fe₂O₃) n'a pas permis, par ses propriétés hydrophiles, d'augmenter les propriétés bactéricides du CaO, simplement en les mélangeant. Également, l'utilisation du thymol (composante d'huile essentielle du thym) s'est avérée efficace, même à de très faibles doses. Une interrogation plane, toutefois, sur la durabilité d'un tel agent. Son utilisation en conjonction avec un agent de compatibilité pourrait rendre l'effet

bactéricide nettement plus persistant, en ralentissant le processus de migration vers la surface du film. Cet effet bactéricide est diminué lorsque le thymol est mélangé avec du ZnO à la matrice de polyéthylène.

Finalement, un outil visant l'optimisation des additifs de glissement a été développé. Pour ce faire, une corrélation qui lie l'absorbance en spectrométrie infrarouge (par réflexion ATR) à la concentration en surface de l'agent de glissement fut développée. En se servant de cette corrélation, aussi dénommée courbe maîtresse, et d'un test au spectromètre infrarouge sur un film inconnu, il est possible de retrouver la concentration d'additif de glissement initiale.

Ces travaux mettent en évidence le potentiel de l'utilisation de l'oxyde de zinc et du thymol comme agent bactéricide efficient pour l'industrie alimentaire. Ces travaux constituent le premier effort à l'élaboration d'un film antibactérien, impliquant les oxydes métalliques nanométriques et une matrice polymérique de polyoléfine.

ABSTRACT

Product safety is of crucial importance for the food industry. The challenge of food safety is evidenced by the number of food poisoning in Canada and worldwide. An outbreak of listeriosis in 2008, having put the safety of Canadians at risk, has motivated the revision of the strategy for food safety in Canada. In this context, a collaboration between two major industrial players in Quebec and École Polytechnique de Montréal was initiated. This collaboration is supported by the creation of the Research Chair for safe, smart and sustainable food. One of the many forefront projects of this research chair is to develop a package having a bactericidal effect.

Many compounds are currently available for incorporation into a finished product. Zinc Omadine™ by ArchChemicals and Irgaguard™ by BASF are some examples of products that have proven themselves. However, the incorporation of a bactericidal agent in a product having a direct contact with food must meet certain safety criteria. Thus, an overview of various antibacterial agents is made in terms of their effectiveness and their potential use in packaging a food product. To date, no technology allows easy incorporation of an antibacterial agent in a polymer matrix. Antibacterial constituents of the mixture with the polymer melt will provide the simplicity pursued.

We chose nano zinc oxide as the main antibacterial agent for its mode of action, its great potential for sustainability and its ability not to migrate out of the polyethylene polymer matrix. Moreover, the effect of trace element at very low concentrations is validated. To increase efficiency, good dispersion is achieved by adding a polyethylene with maleic anhydride grafted groups. The increase in antibacterial properties by this change has been proven. Although these films exhibit a marked bactericidal effect, a lack of persistence of the antibacterial effect was noticed. This is probably due to a rearrangement of the molecular structure on the surface. This rearrangement, due to the polar nature of particles, inhibits the antibacterial effect of the particles, causing them to migrate to a critical distance, outside their scope.

Furthermore, we evaluated briefly some other antibacterial agents. Calcium oxide (CaO) demonstrated, although lower than ZnO, an interesting antibacterial potential. The specificity of the bactericidal for gram-positive bacteria for this variance. The addition of iron oxide (Fe₂O₃) did not, by its hydrophilic properties, increase the bactericidal properties of CaO, simply by mixing them. Also, the use of thymol (component of essential oil of thyme) was effective, even at very low doses. A question mark hangs, however, the sustainability of such an agent. Its use in conjunction with a compatibilizer could result in a much more persistent bactericidal effect, slowing the process of migrating to the film surface. This effect is reduced when the bactericidal thymol is mixed with ZnO in the polyethylene matrix.

Finally, a tool for optimizing slip additives was developed. To do this, a correlation that links the absorbance in infrared spectroscopy (ATR reflection) to the surface concentration of the lubricant was developed. By using this correlation, also called master curve, and an infrared spectrometer to test an unknown film, it is possible to find the initial concentration of slip additive.

These studies highlight the potential use of zinc oxide and thymol as efficient bactericidal agent for the food industry. This work represents the first effort to develop an antibacterial film, involving nanoscale metal oxides and a polymer matrix of polyolefin.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	iii
RÉSUMÉ.....	iv
ABSTRACT	vi
TABLE DES MATIÈRES.....	viii
LISTE DES TABLEAUX	xi
LISTE DES FIGURES.....	xii
LISTE DES ABRÉVIATIONS	xiv
LISTE DES ANNEXES.....	xvi
CHAPITRE 1 : INTRODUCTION ET REVUE DE LA LITTÉRATURE	1
1.1 INTRODUCTION.....	1
1.2 REVUE DE LITTÉRATURE	2
1.2.1 AGENTS INORGANIQUES	3
1.3 AGENTS ORGANIQUES	9
1.3.1 CHITOSANE.....	9
1.3.2 PYRIDINE.....	9
1.3.3 ACIDE DE HOUBLON	10
1.3.4 HUILES ESSENTIELLES	10
1.4 TESTS ANTIBACTÉRIENS	12
1.4.1 TEST DE LA ZONE D'INHIBITION	12
1.4.2 TEST DYNAMIQUE : ASTM E2149 (STANDARD AMÉRICAIN).....	13
1.4.3 TEST STATIQUE : JIS <u>Z2801</u> (STANDARD JAPONAIS)/ISO <u>22196</u> (INTERNATIONAL STANDARD ORGANISATION)	13
1.4.4 DÉNOMBREMENT BACTÉRIEN	14
1.5 MISE EN FORME	14
1.5.1 EXTRUSION BI-VIS.....	14
1.5.2 AGENT COMPATIBILISANT.....	15

1.5.3	COMPATIBILITÉ : PARTICULE – MATRICE.....	15
1.5.4	CHOIX DU DISPERSANT.....	16
1.6	CONCLUSION DE LA REVUE DE LITTÉRATURE ET OBJECTIFS (PROPOSITION DE RECHERCHE)	17
CHAPITRE 2 :	MATÉRIAUX ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES	19
2.1	MATÉRIAUX UTILISÉS.....	19
2.2	PROCÉDÉS DE MISE EN FORME.....	20
2.3	MORPHOLOGIE	21
2.4	TESTS ANTIBACTÉRIENS	22
2.5	AGENTS DE GLISSEMENT	22
2.5.1	MATÉRIAUX	22
2.5.2	MISE EN FORME.....	22
2.5.3	CARACTÉRISATION	23
CHAPITRE 3 :	RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX SUR LES FILMS ANTIBACTÉRIENS	24
3.1	TESTS PRÉLIMINAIRES.....	24
3.1.1	ZONE D’INHIBITION	24
3.1.2	VALIDATION DE L’ACTIVITÉ DES PARTICULES	25
3.1.3	CONTACT DIRECT.....	25
3.1.4	DISPERSION	28
3.2	FILMS EXTRUDÉS	30
3.2.1	PARTICULES DE ZnO	30
3.2.2	PARTICULES DE CaO ET Fe ₂ O ₃	33
3.2.3	THYMOL ET ZnO	36
3.3	INVESTIGATION DE LA PERTE DES PROPRIÉTÉS ANTIBACTÉRIENNES	38
3.3.1	LOCALISATION DES PARTICULES	38
3.3.2	PRÉSENCE EN SURFACE	41
CHAPITRE 4 :	RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX SUR LA MIGRATION DES AGENTS DE GLISSEMENT	45

4.1	INTRODUCTION.....	45
4.2	OLÉAMIDE VERSUS ÉRUCAMIDE	45
CHAPITRE 5 :	CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS.....	49
5.1	CONCLUSIONS.....	49
5.2	RECOMMANDATIONS	49
RÉFÉRENCES.....		51

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1-1 : Concentration minimale inhibitrice (CMI) pour divers composés chimiques issus des huiles essentielles contre 4 souches bactériennes (g/L)	12
Tableau 2-1 : Profil de température par zone pour l'extrusion	21
Tableau 2-2 : Configuration des éléments de l'extrudeuse bi-vis	21
Tableau 2-3 : Concentrations en agent de glissement des films de LDPE et LLDPE	23
Tableau 3-1 : Composition des mélanges de la première série de tests	26
Tableau 3-2 : Teneur en ZnO(1) mesurée des films de la procédure 1	31
Tableau 3-3 : Teneur en ZnO(1) mesurée dans les films de la procédure 2	33
Tableau 3-4 : Teneur mesurée des films de CaO (procédure 2)	34
Tableau 3-5 : Statistiques liées au traitement des images à grossissement 1k des films de 10 % ZnO(1)..	40
Tableau 3-6 : Composition de la surface des films extrudés selon l'analyse MEB-EDS	43
Tableau A-1 : Paramètres des courbes d'étalonnage	59

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1 : Structure chimique de l'humulone	10
Figure 1-2 : Structure chimique de la lupulone	10
Figure 3-1 : Tests de zone d'inhibition : (A) Control positif kanamycine, (B) Film d=5mm/2% ZnO(2)/200°C/100rpm, (C) Film de 1 cm carré/2% ZnO(2)/200°C/100rpm	24
Figure 3-2 : Densité optique relative en fonction de la concentration en ZnO(2)	25
Figure 3-3 : Compte bactérien suivant une période d'action de 24 h en incubateur à 37°C - série 1	26
Figure 3-4 : Compte bactérien suivant une période d'action de 24 h en incubateur à 37°C série 2	27
Figure 3-5 : Images MEB de (A) et (C) S3 à des grossissements de 1k et 10k, (B) et (D) S4 aux mêmes grossissements, (E) S3 à 20k	30
Figure 3-6 : Compte bactérien suivant une période d'action de 24 h en incubateur à 37°C pour les films LDPE/ZnO(1) ayant été extrudés selon la procédure 1	32
Figure 3-7 : Compte bactérien suivant une période d'action de 24 h en incubateur à 37°C pour les films LDPE/ZnO(1) ayant été extrudés selon la procédure 2	33
Figure 3-8 : Compte bactérien suivant une période d'action de 24 h en incubateur à 37°C pour les films de LDPE/CaO ayant été extrudés selon la procédure 2	34
Figure 3-9 : Compte bactérien suivant une période d'action de 24 h en incubateur à 37°C pour les films de LDPE/CaO/Fe ₂ O ₃	35
Figure 3-10 : Compte bactérien suivant une période d'action de 24 h en incubateur à 37°C pour les films de LDPE/ZnO/CaO	36
Figure 3-11 : Compte bactérien suivant une période d'action de 24 h en incubateur à 37°C pour les films de LDPE/Thymol contre deux genres bactériens	37
Figure 3-12 : Compte bactérien suivant une période d'action de 24 h en incubateur à 37°C pour les films de LDPE/Thymol et LDPE/ZnO/Thymol	38
Figure 3-13 : Images MEB à 500x en (A) et (C) une section près de la surface du film à x500 et x20k et en (B) une section près du centre du film aux mêmes grossissement	41
Figure 3-14 : Structure de type Wurtzite	43
Figure 3-15 : Analyse XPS de la surface d'un film de LDPE 39% ZnO 20nm et 39% de PE-g-AM	44
Figure 3-16 : Analyse XPS de la surface du ZnO 20nm pur sous forme de poudre	44
Figure 4-1 : Absorbance en fonction du temps pour 200 ppm d'érucamide et d'oléamide	47
Figure 4-2 : Absorbance en fonction du temps pour 600 ppm d'érucamide et d'oléamide	47
Figure 4-3 : Absorbance en fonction du temps pour 10000 ppm d'érucamide et d'oléamide	48

Figure 5-1 : Montage pour analyse conductimétrique indirecte (1) Milieu de croissance en gel (agar), (2) Électrodes, (3) Solution absorbante de NaOH, (4) Mélange de l'inoculum et de la substance antibactérienne, (5) Enceinte fermée.....	58
Figure 5-2 : Paramètres " α " and " β " de la courbe d'étalonnage.....	59

LISTE DES ABRÉVIATIONS

ADN	: Acide désoxyribonucléique
Ag	: Argent
APTES	: Aminopropyltriéthoxysilane
ASTM	: «American Society for Testing and Materials»
ATR	: «Attenuated total reflectance»
°C	: Degré Celcius
CaO	: Oxyde de calcium
CO	: Monoxyde de carbone
CoF	: Coefficient of friction
CuO	: Oxyde de cuivre
cm	: Centimètre
CMI	: Concentration minimale inhibitrice
CMIE	: Concentration minimale inhibitrice équivalente
DSC	: Calorimètre à balayage différentiel
<i>E. coli</i>	: <i>Escherichia coli</i>
EDS	: «Energy dispersive spectroscopy»
ERO	: Espèce réactive oxygénée
F _S	: Lacune diamagnétique neutre
F _S ⁺	: Lacune paramagnétique
F _S ²⁺	: Lacune diamagnétique doublement chargée
FDA	: «Food and Drug Administration»
FTIR	: Fourier transform infrared
g	: Gramme
HeLa	: Henrietta Lacks (cellules utérines d'origine humaine)
L	: Litre
LB	: Luria-Bertani
LDPE	: Poly(éthylène) basse densité
LDPE-g-MA	: Poly(éthylène) basse densité avec anhydride maléique greffé
LLDPE	: Poly(éthylène) basse densité linéaire
$\log x$	: x décades de réduction en terme de UFC
MEB	: Microscope électronique à balayage
MgO	: Oxyde de magnésium

m	: Mètre
M	: Molaire
mL	: Millilitre
μL	: Microlitre
m/m	: Rapport (masse du produit/masse totale)
mm	: Millimètre
μm	: Micromètre
N	: Newton
nm	: Nanomètre
PBS	: «Phosphate buffer saline»
PEG	: Poly(éthylène glycol)
PLA	: Polylactide
ppm	: Parties par million
PVC	: Chlorure de polyvinyle
rpm	: Rotations par minute
<i>S. typhimurium</i>	: <i>Salmonella typhimurium</i>
<i>S. aureus</i>	: <i>Staphylococcus aureus</i>
SiO ₂	: Oxyde de silice
TiO ₂	: Oxyde de titane
UFC	: Unités bactériennes formant une colonie
UVA	: Ultraviolet (400-315 nm)
VFFS	: Vertical form fill seal
XPS	: Spectromètre à dispersion photo-électronique
XRD	: X-ray diffraction
ZnO	: Oxyde de zinc

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE 1	58
A1. ANALYSE CONDUCTIMÉTRIQUE INDIRECTE.....	58
ANNEXE 2	59
A 2.1 AGENTS DE GLISSEMENT.....	59
A2.2 AGENTS DE GLISSEMENT – COMPTE RENDU (Anglais).....	60

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION ET REVUE DE LA LITTÉRATURE

1.1 INTRODUCTION

Au cours de la dernière décennie, les rappels alimentaires causés par une contamination d'origine microbienne ont occupé une place importante dans les médias. Toute cette attention est justifiée par les risques de santé qu'implique la contamination des aliments par des espèces pathogènes. Aux États-Unis, cela représente 128 000 personnes hospitalisées et 3 000 décès annuellement.[1] Au Royaume-Uni, la volaille contaminée à *Campylobacter* à elle seule compte pour plus de 300 000 empoisonnements et quelque 15 000 hospitalisations.[2] Au Canada, la contamination des aliments représente plus de 11 millions de cas d'intoxication chaque année.[3] L'écllosion de Listériose en 2008 a affecté 57 personnes, desquelles 22 sont décédées.[4] À la suite du « *Rapport de l'enquêteur indépendant sur l'écllosion de listériose de 2008* », le gouvernement du Canada a pris neuf mesures afin de renforcer le système de salubrité des aliments canadiens.[5] Une d'entre elle est d' « Établir et traiter de façon accélérée l'approbation des interventions en matière de salubrité des aliments, notamment en ce qui a trait aux additifs alimentaires qui limitent la croissance de pathogènes comme [la] *Listeria monocytogenes*. ». Ce projet de recherche s'intègre parfaitement aux mesures prises par le gouvernement Canadien, soit : d'intégrer rapidement et efficacement des stratégies innovatrices dans le but de prévenir et limiter les implications sur la santé des citoyens, en cas de contamination des aliments.

Trois principales stratégies peuvent être envisagées, soit l'élaboration de films ayant une fonction de détection, une augmentation des propriétés barrières ou l'incorporation d'un effet bactéricide. Les films possédant une fonction de détection permettent de prévenir la consommation d'aliments périmés, tandis que les deux autres stratégies ont le potentiel d'augmenter la durée de vie des aliments. Plus spécifiquement, de bonnes propriétés barrières préviennent le transfert de gaz au travers de l'emballage. Par exemple, une augmentation du coefficient de diffusion de l'oxygène préviendra la croissance des pathogènes pour lesquelles il constitue une nécessité. Bien que l'utilisation d'un détecteur soit une technologie intéressante au niveau de la sécurité, son coût élevé ne peut être justifié pour un aliment ayant une courte durée de vie. Par ailleurs, les détecteurs et l'augmentation de la barrière des films profiteraient grandement de l'intégration de la propriété bactéricide qui leur est complémentaire. Diverses méthodes permettent l'incorporation de molécules ayant une fonction bactéricide, entre autres : le revêtement, le mélange en solution ou le mélange à l'état fondu. Parmi ces méthodes, le mélange à l'état fondu a été choisi pour les avantages qu'elle présente, tel que la facilité de mise en forme et les coûts impliqués pour son implantation à l'échelle industrielle. En parallèle à cette question du développement de films bactéricides, un partenaire industriel a suscité notre intérêt à propos de l'effet de certains additifs sur l'amélioration des cadences de production. Pour répondre à ce besoin, un aspect du projet a

été consacré à l'optimisation du contenu en agents de glissement dans les films, ce qui est très peu documenté dans la littérature.

Dans ce mémoire, une revue des applications reliées au projet sur les films bactéricides est présentée en premier. Elle est suivie d'une évaluation de divers agents antibactériens. Une attention particulière est portée aux oxydes métalliques nanométriques. Nous présentons ensuite la proposition de recherche (objectifs généraux et spécifiques) suivie par la présentation des matériaux, de la méthodologie utilisée pour caractériser les films produits. Enfin, les résultats obtenus sont présentés et discutés avant de conclure sur l'issue de ce projet.

1.2 REVUE DE LITTÉRATURE

Différentes technologies ont été développées récemment, afin de rendre stérile la surface de certains objets qui nous entourent. Cela, soit en rendant cette surface hydrophobe [6, 7], ou encore en y ajoutant un additif chimique spécialement conçu pour posséder des propriétés antibactériennes. [8-10] Ce type d'application est très en vogue, particulièrement dans le domaine des textiles.[11, 12] Dans un contexte industriel, il est important de considérer les coûts rattachés à l'implantation de la solution en entreprise. L'ajout d'une étape de production imposerait une charge financière supplémentaire substantielle. Ainsi, l'ajout d'un additif par une étape de procédé déjà existante est une approche intéressante. De plus, dans un contexte de sécurité alimentaire, il est primordial de tenir compte des dangers que peut poser le contact de substances chimiques avec les aliments. Ainsi, l'ajout d'additifs antibactériens doit être abordé avec précaution. Plusieurs substances antibactériennes développées présentent un certain risque à jauger. [13-17]

Il est possible de catégoriser les agents antibactériens dans deux catégories, soit : organiques ou inorganiques. Les agents organiques englobent des produits chimiques divers synthétisés par la chimie organique, ainsi que les huiles essentielles. Les composés procurant la propriété antibactérienne peuvent également être isolés et utilisés sous forme de molécule pure. D'autre part, les agents antibactériens inorganiques sont constitués principalement de métaux et céramiques. De manière plus générale, les composés inorganiques pourraient se présenter sous diverses structures, n'étant pas basés sur des liens carbone-carbone. Les particules nanométriques d'oxyde métallique ont spécifiquement été sélectionnées pour leur capacité bactéricide élevée, leur stabilité thermique et leur mécanisme d'action. Celles-ci sont commercialement disponibles à des prix relativement abordables. Les divers agents antibactériens, organiques ou non sont présentés et discutés dans les premiers paragraphes. Une section est ensuite consacrée à la descriptions des diverses méthodes de test antibactériens disponibles. À la suite de cette revue, la méthode de test de type statique a été sélectionnée pour son aptitude à évaluer la qualité de la dispersion des oxydes métalliques. Les paragraphes suivants traitent de la mise en forme des films, qui inclue la compatibilisation et qui est explorée par des notions

de polarité et de tension de surface. La compréhension de ces notions mène au choix d'un agent qui permettra d'améliorer la compatibilité particule-matrice. Finalement, le détail des procédures de mise en forme, et leur impact sur la qualité du produit final sont exposés.

1.2.1 AGENTS INORGANIQUES

1.2.1.1 MONTMORILLONITE

La montmorillonite possède une structure par couches tétraédriques dont les liaisons sont fortes selon les axes cristallographiques a et b, mais faible dans le plan (001), ce qui lui permet une expansion suivant l'axe cristallographique c. La structure peut donc être exfoliée sous forme de feuillets de dimension nanométrique, intégré à une matrice de polymère, ces feuillets augmentent la tortuosité du chemin de diffusion. Cette caractéristique est d'ailleurs exploitée dans la réduction de la perméabilité des films,[18, 19] la perméabilité à l'oxygène étant un critère important dans la poursuite de l'augmentation de la durée de vie des aliments. La réduction de la présence d'oxygène dans l'emballage prévient l'oxydation des aliments et la prolifération de pathogènes. De plus, M.J. Galotto [20] a préparé une montmorillonite exfoliée et fonctionnalisée avec du cuivre sous forme ionique (Cu^{2+}). Celle-ci possède un effet bactériostatique à partir d'une concentration de 95 ppm. L'incorporation de cuivre est possible jusqu'à une teneur de saturation légèrement supérieure à 3 %. Les particules modifiées ont été mélangées à du polyéthylène de basse densité (LDPE) en utilisant une extrudeuse bi-vis *DSM Xplore micro compounder* de 15 mL à 200°C. Les tests antibactériens ont été effectués en suivant la procédure décrite dans la norme ASTM E2149 (voir section 1.4.2), laquelle a depuis été retirée. Ces tests montrent que le film de polyéthylène, ayant une concentration de particules d'au moins 2 % (masse particule/masse totale), réduit le nombre de bactéries viables. La méthode utilisée implique une période de contact dynamique. Le film antibactérien est introduit dans un tube contenant le milieu de croissance et agité dans l'incubateur (37°C). Dans un contexte d'emballage, cette condition d'expérimentation n'est pas représentative de la réalité. Cependant, les données expérimentales donnent une indication claire de l'effet antibactérien du film. Elles ne permettent toutefois pas d'obtenir d'information sur les performances « sur les étagères » d'un tel film. D'autres substitutions du même genre ont été testées et donnent des propriétés antibactériennes significatives.[21, 22] Toutefois, le mode d'action d'une telle structure implique la diffusion des métaux hors de la structure de la montmorillonite, ce qui présente un risque sur la santé non négligeable.

1.2.1.2 OXYDE DE CUIVRE

Une étude portant sur l'élaboration d'un nouveau matériau [23] indique qu'une pré-oxydation des particules de cuivre en surface permet l'augmentation de l'affinité avec le polymère. Cette procédure de pré-oxydation des particules a été utilisée avant l'incorporation au polyéthylène de basse densité (LDPE). Elle peut

avoir influé sur leur réactivité. Comme l'étude ne comporte pas d'évaluation des propriétés antibactériennes, il est impossible d'évaluer l'incidence de l'oxydation sur cette propriété. L'imagerie par microscope électronique à balayage (MEB) d'un mélange contenant 15 % de nanoparticules (en poids) de cuivre dans du LDPE montre la présence d'agrégats. Malgré une mauvaise dispersion, l'analyse de l'échantillon par MEB (équipé d'un détecteur d'énergie dispersive et d'un analyseur de composition élémentaire) indique que la distribution de ces agrégats à la surface est satisfaisante.

Mahapatra O. [24] rapporte que des particules de CuO préparées en mélangeant de l'hydroxyde de sodium et de l'hydroxyde de carbonate de cuivre ($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$), forment des particules d'oxyde de cuivre dont la taille varie avec la concentration d'hydroxyde de carbonate de cuivre. La taille des particules variait entre 80 et 160 nanomètres (nm). Cette étude fournit quelques observations particulières. D'une part, une solution des particules de cuivre et d'eau dé-ionisée ne provoquerait pas d'aggrégations ni de décantation des particules. D'autre part, la toxicité observée dans le cas des cellules eucaryotes d'origine cancéreuse (HeLa) ne semble pas être principalement due à une internalisation des particules. Cette dernière observation est avancée selon le test de bleu de Trypan. Le bleu de Trypan colore les cellules mortes en pénétrant la membrane cellulaire. La fonctionnalité des membranes de cellules viables exclut son intrusion, permettant la distinction entre les cellules viables et mortes. La taille des particules agit comme principal facteur dans le mécanisme d'internalisation. Il est donc surprenant qu'une faible quantité de cellules aient été confirmées mortes, malgré l'effet d'inhibition prononcé. Par ailleurs, sans pouvoir donner d'indication quant à la concentration minimale inhibitrice (CMI), un effet bactéricide important a été observé pour quatre souches bactériennes au test de zone d'inhibition. Les souches bactériennes testées étaient : *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella pneumoniae*, *Salmonella paratyphi* et *Shigella*. Ces observations sont pertinentes à la compréhension des mécanismes qui donnent aux oxydes métalliques leur propriété antibactérienne.

La diminution de la perméabilité à l'eau est un avantage notable pour l'utilisation dans l'industrie de l'emballage alimentaire. Même si cette étude portait sur le cuivre élémentaire, il est probable que cette propriété soit généralisable à une variété de particules métalliques nanométriques. En effet, les matériaux nanométriques sont, à cause de leur taille, d'excellents sites de nucléation. La nucléation est un phénomène par lequel la présence d'une perturbation thermodynamique initie le mécanisme de la cristallisation. Famà et al. [25] rapporte d'ailleurs une diminution de la perméabilité d'un polymère à base d'amidon de moitié, à la suite à l'addition de 0,04 % de nanotubes de carbone. Ils spécifient que la tortuosité du chemin ne peut être la seule explication, en raison de la faible quantité de particules ajoutées. Ainsi, cette amélioration est due, en partie, à un changement de la température de transition vitreuse, et du volume libre.[26] L'utilisation des particules nanométriques d'oxydes métalliques comporte ainsi un avantage supplémentaire en comparaison avec les agents bactéricides organiques.

La présence des particules de cuivre diminue également le coefficient de diffusion, de l'ordre de 2,5 fois pour 5 % de microparticules et de 6 fois dans le cas de nanoparticules.[23] La modification du trajet de diffusion augmente la distance nette que le gaz doit parcourir lors de la diffusion dans le film. Comme le montre les données tirées d'un article de Xia et al. [23], le coefficient de diffusion dépend de la teneur en particules, ainsi que de la taille des particules. À une concentration de 5% massique, les particules nanométriques (diamètre = 50 nm) ont un coefficient de diffusion de $38,6 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ pour la vapeur d'eau, comparativement aux particules micrométriques (diamètre = cinq micromètres (μm)) qui ont un coefficient de diffusion de $103,1 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, soit près de trois fois. Ceci pourrait comporter un avantage complémentaire considérable, dans l'optique globale de conservation des aliments.

1.2.1.3 OXYDE DE ZINC

Les propriétés antibactériennes du ZnO ont été étudiées par L.L. Zhang [27]. Il a évalué l'effet de la stabilisation d'une suspension colloïdale de ZnO dans l'eau, l'implication des cations Zn^{2+} et de la taille des particules de ZnO sur les propriétés antibactériennes. Il propose un mécanisme de l'effet bactéricide de ces particules. Des particules d'une taille moyenne de 93 nm et la bactérie *Escherichia coli* DH5 α (*E. coli*) ont servi à l'étude. Les particules ont subi 30 minutes de sonication et broyées durant quatre heures. Suite à une incubation de 48 h à 37°C d'une solution de $1,25 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, le nombre d'unités bactériennes formant une colonie (UFC) était de l'ordre $1 \cdot 10^3$, comparativement à $1 \cdot 10^9$ pour l'échantillon témoin. Ce qui correspond à une diminution de nombre d'unités formant une colonie dite « *log 6* », c'est-à-dire qu'une bactérie sur un million survit au traitement. L'ajout de polyéthylène glycol (PEG, de masse molaire 400 et 2000) améliore la stabilité des suspensions. Toutefois, selon des mesures de densités optiques, ils ont un très faible (PEG400) à faible (PEG2000) effet néfaste sur les propriétés antibactériennes. Du ZnCl_2 a également été testé afin de valider l'implication des ions Zn^{2+} dans le mécanisme d'action. Jusqu'à une concentration de $7.3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, les ions Zn^{2+} n'ont aucun effet sur la croissance des bactéries. De plus, la variation du pH induite par la présence du ZnCl_2 est négligeable vis-à-vis de l'augmentation observée pour les particules de ZnO. En supposant qu'une augmentation du pH de la solution est due à la perte de pyridine ou de protons par les vésicules lipidiques de *E. coli*, ces mesures corroborent encore une fois le fait que les ions Zn^{2+} ne sont pas directement impliqués dans le mécanisme antibactérien.

Les particules sans sonication ni broyage ont également été testées. Celles-ci avaient une taille de particules moyenne de 2 micromètres. Les tests montrent une diminution de l'effet antibactérien, l'UFC étant un peu plus de deux décades supérieur à celui observé pour les particules de 93 nm. Selon les observations au microscope électronique à balayage (MEB) et au microscope électronique à transmission, plusieurs mécanismes suggérés ont pu être exclus. Soit l'obstruction des voies de transport de nutriments, l'interaction des particules à la suite de l'internalisation ou encore l'interaction directe entre les particules et la membrane par un mécanisme

électrostatique. Pour ce qui est des mécanismes impliquant une réaction chimique, les tests de pH ont permis de rejeter l'activité des ions Zn^{2+} . Selon le même test, l'écoulement de la vésicule lipidique ne semble pas être dû à la présence de peroxyde d'hydrogène. Le peroxyde d'hydrogène est une espèce réactive oxygénée (ERO) produit par l'activité catalytique du ZnO, qui aurait dû causer une variation de pH. Il est donc fort probable que d'autres EROs sont mis en cause dans l'endommagement de la structure des bactéries.

Par ailleurs, la production d'ERO est affectée par l'activité photo-catalytique des particules. En ce sens, Adams et coll. ont comparé l'activité bactéricide du ZnO, TiO_2 et SiO_2 nanométriques dans des conditions éclairées ou non. [28] L'activité bactéricide des particules de TiO_2 , SiO_2 et ZnO était améliorée par l'exposition à la lumière du soleil pour *E. coli* et *B. subtilis* sauf pour le ZnO en contact avec *B. subtilis*. Dans quel cas l'effet était à la limite d'être significativement adverse. Les particules de ZnO présentent plus d'interaction avec la lumière bleue (400nm-500nm) qui favorise la production de radicaux hydroxyles et d'oxygène singulet.[29] Mosnier et al. ont également montré des différences de composition de couches minces de ZnO, suite à une rétro-exposition à une lumière UVA (365 nm). Les caractérisations au spectromètre à dispersion photo-électronique (XPS) et la microscopie à force atomique ont permis de mettre en évidence la formation d'une rugosité accrue de la surface, ainsi qu'une augmentation du ratio d'espèces oxygénées. La formation de lacunes en oxygène favorise l'effet catalytique du matériaux et conséquemment la création d'ERO.[30]

La surface spécifique des particules est un critère important dans l'identification de leur activité catalytique. La taille peut être un facteur indirect vaguement lié à la surface spécifique. Osamu Y. [31] a d'ailleurs analysé l'impact de la taille des particules de ZnO sur leurs propriétés bactéricides par la méthode conductimétrique indirecte (voir l'Annexe A1). L'influence de la taille des particules était plus marquée pour la bactérie *Escherichia coli* que pour *Staphylococcus aureus*. La première possède une membrane cellulaire externe composée d'une couche de lipopolysaccharides lié à la couche de peptidoglycane par des lipoprotéines, tandis que la membrane de *S. aureus* est seulement composée de peptidoglycanes. Dans le cas de *S. aureus*, la couche de peptidoglycanes est beaucoup plus épaisse que pour les bactéries dites « gram négatives », telles qu'*Escherichia coli*. Ces différences structurales au niveau de la membrane cellulaire sont en grande partie responsables de la susceptibilité spécifique de chaque bactérie aux espèces réactives oxygénées, tels que le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) mentionné par Osamu Y. [31].

Dans une étude par Chaurasia [32], des particules d'oxyde de zinc ont été formées in situ par processus hydrothermique à l'intérieur d'un film d'acétate de cellulose. Les étapes de synthèses sont : à une solution de 0,2 % (w/v) d'acétate de cellulose dans du diméthylformamide, ajouter du ZnCl_2 , puis mettre au four à 80°C durant 12 h. Le film ainsi formé est introduit dans une solution de 0,02 M d'hydroxyde de sodium. Le film doit être maintenu dans la solution durant 4 h avant d'être transféré dans un four à 70°C afin de compléter la réaction de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ en ZnO. Le film ainsi produit avait une taille de particule moyenne de 1,2 μm . Cette taille élevée de particules n'a permis qu'une faible inhibition, soit environ 40 % de réduction par rapport au contrôle. C'est

toutefois un résultat intéressant, étant donné qu'il s'agit d'un film antibactérien, et non d'une suspension colloïdale. En comparant ces résultats à ceux obtenus par L.L. Zhang [27] avec des particules d'une taille légèrement supérieure, il est évident que l'incorporation dans un film a réduit significativement l'impact des particules sur la viabilité des bactéries. Passant d'une réduction de $\log 4$ pour les particules en suspension à seulement 40% de réduction pour le film.

1.2.1.4 OXYDE DE MAGNÉSIUM

Sawai et al. [33] ont utilisé la méthode « conductimétrique » indirecte, afin d'évaluer le potentiel antibactérien de différents oxydes métallique. La méthode consiste à suivre la conductivité d'une solution de NaOH en contact indirect avec la solution bactérienne. Le tout étant dans une enceinte fermée, le CO_2 émanant de l'activité bactérienne modifiera la conductivité électrique de la solution. (Voir l'Annexe 1) L'étude a démontré un effet antibactérien important des particules de MgO , d'une taille de $3,7 \mu\text{m}$, pour plusieurs cellules bactériennes et fongiques : *Escherichia coli* 745, *Staphylococcus aureus* 9779, *Rhizopus stolonifer* IFO4781, *Aspergillus niger* IFO4067, *Candida albicans* IFO1060 et *Saccharomyces cerevisiae* IFO1950. Les concentrations minimales inhibitrice équivalente (CMIE) étant de l'ordre de 1,58 à 5,58 mg/mL.

Une étude menée par A.M. Ferrari [34], met en évidence le rôle des lacunes en oxygènes sur la réactivité de l'oxyde de magnésium vis-à-vis du monoxyde de carbone (CO). Plusieurs modèles de type « cluster » ou pôle ont permis une analyse numérique poussée de l'adsorption de la molécule de CO , selon la nature de la lacune présente à la surface de l'oxyde de magnésium. Les lacunes diamagnétiques neutres (F_s), diamagnétiques doublement chargées (F_s^{2+}) et paramagnétiques (F_s^+) constituent les types de lacunes considérés. Les sites F_s et F_s^+ sont d'un intérêt particulier car les électrons "libres" leur confèrent une forte réactivité. L'implication de ces sites actifs dans la formation de molécule paramagnétique telle le CO^- y a été confirmée et une description des mécanismes probables effectuée. En outre, le CO^- est considéré métastable et réagira spontanément vers un état stable. Les résultats de l'étude ne permettent pas de conclure sur le bilan énergétique et une telle réaction ne peut être qualifiée d'endothermique ou exothermique. De plus, une étude antérieure a permis de démontrer l'implication des mêmes sites dans la formation d'ions et du O_2^- . Ceux-ci, réagissent spontanément avec les sites F_s et F_s^+ et la réaction est exothermique.

Par ailleurs, M. Xu et al. [35] ont effectué l'analyse de l'état de valence du CuO et du ZnO , dopés ou non, par la méthode de spectrométrie photo-électronique à rayon X. Leurs résultats montrent que les matériaux ayant une densité d'états électroniques plus élevés avaient un effet bactéricide plus prononcé. Le dopage des oxydes métalliques avec du Al_2O_3 avait dans l'un ou l'autre des cas un effet opposé. Cette étude, en conjonction

avec celle d'A.M. Ferrari [34], montre l'importance de la nature de l'élément et de la présence d'impuretés sur l'interaction électronique avec les molécules d'oxygène.

1.2.1.5 OXYDE DE CALCIUM et OXYDE FERRIQUE

Sawai et al. [33] a également étudié le potentiel antibactérien du CaO avec la méthode « conductimétrique » indirecte. Il rapporte la spécificité de l'effet antibactérien par rapport à l'espèce pathogène et l'influence de la température sur le mécanisme d'action. Les tests effectués sur les mêmes souches cellulaires que pour l'oxyde de magnésium (voir la section précédente) ont révélé des CMIEs de 5,08 mg/mL. Ces CMIEs représentent une très bonne performance au niveau de l'inhibition. Les auteurs indiquent toutefois une susceptibilité accrue pour *E. coli* vis-à-vis *S. aureus*. De plus, les taux bactéricides ont été comparés aux taux bactéricides de solutions de NaOH. À pH équivalent, les solutions de CaO avaient un effet bactéricide plus élevé que pour les solutions alcalines. Ceci confirme l'effet de stress oxydatif supplémentaire causé par les particules en plus de son caractère alcalin. Finalement, l'effet de la température sur le taux bactéricide a été étudié. Un point d'inflexion apparaît à environ 22°C pour les deux souches testées. Ce changement de pente, représentant une baisse d'efficacité bactéricide, est expliqué par un changement de phase gel-liquide cristallin au niveau de la membrane de phospholipides des cellules *E. coli*. L'activité métabolique plus faible de la cellule diminuerait donc sa susceptibilité au CaO. Bien que *S. aureus* possède une membrane dite gram positive, un phénomène semblable est probable, vue la similarité de la température de transition et la présence d'une composante lipidique dans sa membrane cellulaire.

Une étude menée par Karlsson et al. [36] montre que, bien que le Fe_2O_3 n'ait qu'un effet bactéricide proche d'être significatif, les particules de $\text{CuZnFe}_2\text{O}_4$ ont causées un dommage important à l'ADN des bactéries. Par ailleurs, le stress oxydatif et les lésions causées par celui-ci étaient comparable à ceux observés pour le CuO et le ZnO. Par contre, le nombre de bactéries non-viables était demeuré relativement faible. Ces résultats laisse entrevoir la possibilité d'une certaine synergie entre les oxydes métalliques.

1.2.1.6 OXYDE D'ARGENT

L'argent est largement utilisé sous sa forme élémentaire (Ag). Toutefois, le mécanisme généralement accepté de ce type de particules implique la libération d'ions.[37] Cependant, compte tenu des risques de toxicité pour l'humain, son utilisation dans des produits en contact avec des aliments est limitée. Par ailleurs, Grandcolas et al. [38] ont synthétisé des nanoparticules d'oxyde d'argent à la surface de nanotubes de TiO_2 , puis appliqué ceux-ci comme revêtement sur du verre. Ils ont ensuite évalué leur efficacité bactéricide à 95,4 % et 96,8 % (% des bactéries détruites), dans le noir et à la lumière, respectivement. Ils suggèrent que la différence est due à une absorption de la radiation du domaine visible. Toutefois, cette différence entre les deux tests n'est

pas significative. L'effet bactéricide est plus prononcé que pour les films d'acétate de cellulose/ZnO, malgré cela l'oxyde de zinc demeure plus intéressant d'un point de vu économique.

1.3 AGENTS ORGANIQUES

1.3.1 CHITOSANE

Le chitosane est une molécule provenant de la dé-acétylation de la chitine. La chitine peut provenir de l'exosquelette des arthropodes (crabe, crevette, homard, etc.) ou encore de l'endosquelette des céphalopodes (calmar, pieuvre, etc.). Takahashi et al. ont montré l'influence positive du degré de dé-acétylation du chitosane sur l'amélioration de ses propriétés antibactériennes.[39] Cependant, dans une revue de littérature par Kong et al., les auteurs mettent en évidence l'influence du caractère hydrophobe du chitosane comme étant un obstacle à son efficacité bactéricide.[40] En effet, la présence d'eau permet à l'agent antibactérien d'effectuer plus aisément un transfert de charge. Toutefois, il semble qu'un certain équilibre doit être maintenu. Le caractère hydrophobe-lipophile lui confère une meilleure interaction avec la membrane cellulaire, tandis que le caractère hydrophobe diminue sa solubilité dans l'eau, milieu de croissance privilégié des bactéries. À l'inverse, la densité de charges positives favorise l'effet bactéricide. Celle-ci peut être promue par un degré de substitution d'un groupement disaccharide ou autres, tel l'ajout d'une fonctionnalité fumaryle. Le degré de substitution optimal se situe entre 30 % et 40 % quelque soit la fonctionnalité.[41] Également, bien que plusieurs études démontrent une influence du poids moléculaire, les résultats ne concordent pas et il est difficile d'en tirer une conclusion. Une manière d'augmenter l'efficacité bactéricide de cette molécule est par la formation de chélates, soit une coordination entre au moins deux groupes fonctionnels du chitosane avec un atome métallique, favorisé par un milieu acide.[42] Il est également possible de lier par des liens chimiques faibles certaines molécules pour former des complexes, par exemple avec la nisine.[43]

1.3.2 PYRIDINE

La pyridine est un cycle aromatique insaturé de formule chimique C_5H_5N . La pyridine peut être utilisée directement comme agent antibactérien. Certaines modifications ont également donné lieu à la création de composés antibactériens brevetés, tels que la pyrithione de zinc (*Zinc Omadine*TM).[44] La compagnie détentrice du brevet conseille le mélange de la pyrithione de zinc directement avec le polymère. Une concentration massique de 0,05% dans un polyéthylène est suffisante pour obtenir *log* 4,5 de réduction du nombre de bactéries en seulement une heure. Malgré son action rapide, son caractère polaire et son faible poids moléculaire laissent entrevoir que cette molécule migrera hors de la matrice. Ceci constitue un désavantage majeur pour l'industrie alimentaire en mettant en péril la sécurité du consommateur, par la présence d'agent antibactérien dans l'aliment.

De plus, sa durabilité dépendra de la compatibilité avec la matrice. Afin d'éviter la migration de l'agent hors du matériau, ce qui entraînerait une perte des propriétés, sa fixation à la surface par liaison covalente serait plus utile. Yao et al. ont modifiés la surface de fibres de polyuréthane mises en forme par filage électrostatique. [45] Un traitement au plasma, suivi d'une exposition à l'air permet l'oxydation de la surface, qui favorisera par la suite, la fonctionnalisation de la surface avec le poly(4-vinyl pyridine). La fonction pyridine ainsi copolymérisée permet l'alkylation du polymère par le 1-bromohexane. Plusieurs études se sont d'ailleurs penchées sur la fonctionnalisation des surfaces dans le but d'y créer des liens covalents avec des molécules bactéricides.[46, 47] Lewis et al. fait ressortir l'importance d'obtenir une surface hydrophile pour maximiser la surface de contact du polymère avec les microorganismes.[8]

1.3.3 ACIDE DE HOUBLON

Le houblon contient deux groupes d'acides : alpha (humulones) et bêta (lupulones). Dans le procédé de brassage de la bière, les acides alpha sont connus pour leurs propriétés antibiotiques et bactériostatiques qui

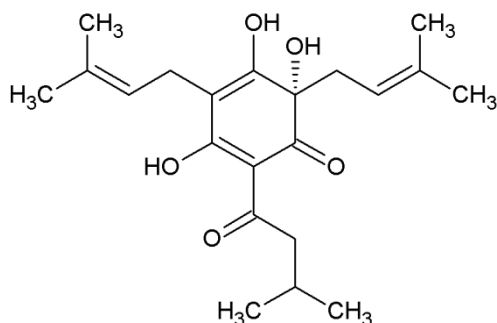


Figure 1-1: Structure chimique de l'humulone

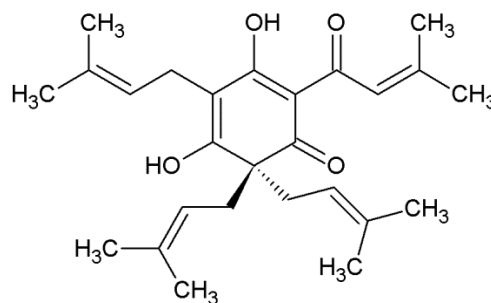


Figure 1-2: Structure chimique de la lupulone

aident à la sélectivité des microorganismes du procédé. Quant aux acides bêta, ils sont généralement utilisés afin d'ajuster la saveur du produit. Plusieurs brevets concernent l'utilisation des acides de houblons pour leurs propriétés antibactériennes.[48-50] Par ailleurs, les acides de houblons et leurs dérivés sont inclus dans les formulations de déodorants ou encore de produits d'hygiène dentaire.[48]

1.3.4 HUILES ESSENTIELLES

De nombreuses études se sont intéressées à la composition des huiles essentielles extraites des plantes, particulièrement celles ayant des propriétés antibactériennes.[51-55] De la multitude des plantes existantes, le thym et l'origan semblent ressortir du lot avec leurs propriétés antibactériennes particulièrement élevées. Une étude de Gutierrez et al. permet de comparer le thym, l'origan, la marjolaine et la citronnelle vis-à-vis de quatre microorganismes dans divers milieux simulant un type de nourriture.[56] L'origan ressort comme étant la plante ayant l'huile essentielle avec la plus faible CMI, dans tous les milieux simulant, suivie par celle du thym. Karaman et al, pointe les composés phénoliques, plus précisément le thymol et le carvacrol, comme étant les

composés principalement responsable des propriétés antibactériennes des huiles essentielles. Hu et al. ont d'ailleurs utilisé le thymol pour compléter les propriétés du chitosane.[57] Dans la même optique, Chen et al. ont greffé de l'eugénol et du carvacrol à du chitosane, pour obtenir des propriétés antibactériennes similaires à celle du chitosane pur, dû au remplacement du groupement actif par ces composés.[58]

L'efficacité antibactérienne des composés chimiques provenant des huiles essentielles est publiée dans le *Handbook of medicinal spices*. [59] Le Tableau 1-1 résume les concentrations minimales d'inhibition (en g/L) de composés sélectionnés. En analysant ce tableau rapidement, le carvacrol et le thymol ressortent du lot avec leurs concentrations minimales d'inhibition particulièrement basses. Rien de surprenant puisqu'ils sont reconnus pour donner aux huiles essentielles leurs propriétés antibactériennes. Karaman et al. [52] rapporte qu'une huile essentielle de *Thymus Revolutus Celak* contient 43.13% de carvacrol et 4.62% de thymol. D'autre part, Baranauskiene et al. [53] a effectué l'analyse d'une huile essentielle d'origan. Les concentrations en carvacrol et thymol étaient dans ce cas de 26,8% et 6,7%, respectivement. L'utilisation des composés actifs isolés permettent donc d'utiliser une quantité minimale d'additif pour obtenir un fort effet antibactérien.

Tableau 1-1 : Concentration minimale inhibitrice (CMI) pour divers composés chimiques issus des huiles essentielles contre 4 souches bactériennes (g/L)

Composé	Bactérie			
	E. coli	S. typhimurium	S. aureus	L. monocytogenes
a-Terpineol	0.450- >0.9	0.225	0.9	>0.9
Carvacrol	0.225– 5	0.225– 0.25	0.175– 0.450	0.375– 5
Citral	0.5	0.5	0.5	0.5
Eugenol	1.0	0.5	-	>1.0
Geraniol	0.5	0.5	-	1.0
Perillaldehyde	0.5	0.5	-	1.0
Thymol	0.225– 0.45	0.056	0.140– 0.225	0.450

Il est évident que les composés phénoliques tels le thymol et le carvacrol, en raison de leur structure polaire, auront une certaine incompatibilité avec la matrice de polyéthylène. De plus, selon leur petite taille, ils pourront migrer facilement à la surface de la matrice. Ce phénomène est d'ailleurs bien connu dans le domaine des agents de glissement.[60] Leur présence à la surface permettra d'exploiter largement leurs propriétés dans la région ciblée.

1.4 TESTS ANTIBACTÉRIENS

Quatre méthodes de tests visant la caractérisation des propriétés antibactériennes des films ont été considérées. Chacune d'elle est décrite sommairement, soit : la zone d'inhibition, une méthode dynamique, une méthode statique et l'analyse conductimétrique indirecte. Cette dernière est présentée à la section : « Annexes - A.1 Analyse conductimétrique indirecte », puisqu'elle n'est utile qu'à la compréhension de la méthodologie d'articles contenus dans la revue de littérature. Finalement, une section détaille le dénombrement, étape importante pour les méthodes : statique et dynamique.

1.4.1 TEST DE LA ZONE D'INHIBITION

Ce type de test consiste à préparer un pétri contenant un milieu de croissance adéquat, puis à étaler un bouillon bactérien sur la surface, avant d'y disposer le matériau à tester en son centre. Le pétri sera, par la suite, introduit dans un incubateur réglé à une température et une composition atmosphérique appropriées à la

croissance de l'inoculum choisi. Le pétri restera à l'incubateur pour une durée suffisante à la formation de colonies à sa surface. Finalement, le pétri est retiré de l'incubateur et la région entourant le matériau exempt de bactérie, identifié comme la « zone d'inhibition », est mesurée. Cette région peut ensuite être comparée à celle d'un antibiotique connu, afin de caractériser son efficacité. Le milieu de croissance doit être sous forme de gel afin de fournir un certain support au produit à tester. Un milieu liquide permettrait trop facilement la diffusion, par exemple, d'un composé chimique sous forme liquide, et la zone d'inhibition ne pourrait être adéquatement différentiable d'un composé à l'autre. Généralement, l'utilisation d'agar Luria Bertani (LB), comme substrat nutritif, sera adéquate pour ce test. De plus, la concentration du bouillon à étaler doit être choisie de sorte que la surface du milieu de croissance soit totalement recouverte de bactéries à la suite de la phase d'action, en l'absence d'un agent actif.

1.4.2 TEST DYNAMIQUE : ASTM E2149 (STANDARD AMÉRICAIN)

Cette méthode est basée sur une mise en contact du système substrat-antibactérien à tester avec un inoculum de manière dynamique. Le test vise un matériau traité dont l'agent antibactérien ne diffuse pas. Un contrôle négatif est effectué avec le substrat non traité, c'est-à-dire qu'il ne contient pas d'agent antibactérien. La méthode suggère une heure de contact, durée qui peut être modifiée.    la suite de laquelle une série de dilutions est effectuée afin de déterminer le nombre de bactéries viables restantes. Ce résultat peut être comparé à un contrôle positif, ainsi qu'au contrôle négatif. L'objectif de l'aspect dynamique est d'augmenter la reproductibilité du test antibactérien par rapport à une méthode statique développée pour l'industrie du textile. La contrepartie est que l'on perd une certaine représentativité au niveau des conditions réelles d'utilisation du produit. Dans une optique de commercialisation d'un film antibactérien dans l'industrie alimentaire, il est évident qu'un test dans des conditions d'agitation de type « brassé à la main » n'est pas représentatif des conditions statiques des aliments dans leur emballage.

1.4.3 TEST STATIQUE : JIS Z2801 (STANDARD JAPONAIS)/ISO 22196 (INTERNATIONAL STANDARD ORGANISATION)

Ce test est assez semblable au test dynamique. Toutefois, une différence majeure le distingue : le type de contact lors de la phase d'action. Le test statique met en contact l'inoculum entre deux couches de matériau. Ceci améliore le contact pour les matériaux hydrophobes, en particulier certains polymères, dont le polyéthylène. On procède également à un contrôle négatif pour la comparaison. La base comparative s'effectue avec un dénombrement à la suite d'une dilution en série.

1.4.4 DÉNOMBREMENT BACTÉRIEN

Les deux méthodes standardisées requièrent que l'on effectue un dénombrement des bactéries, avant et à la suite du test. La méthode employée peut être décrite comme suit : L'inoculum de départ, ayant passé une nuit à l'incubateur à 37°C, contiendra approximativement 10^9 UFC/mL. Avant d'effectuer le test antibactérien, cet inoculum sera dilué sur une base de 1 volume dans 10 volumes, 3 fois. C'est-à-dire que si l'on désire 1 mL ayant 10^6 UFC/mL, on utilisera 100 μ L du bouillon à 10^9 UFC/mL que l'on ajoutera à 900 μ L de LB stérile. Suite à une centrifugation visant une uniformisation de la concentration bactérienne, on utilisera ce dernier bouillon, maintenant à 10^8 UFC/mL et on répètera l'opération deux autres fois.

Une fois le test antibactérien terminé, la même procédure est utilisée afin d'effectuer le dénombrement. Il est nécessaire, cette fois, de diluer au moins 5 fois, plutôt que 3, afin de couvrir tout le spectre de concentration bactérienne possible. Pour chaque dilution, de l'échantillon initial, correspondant à 10^6 UFC/mL, jusqu'à 5 dilutions, correspondant à 10 UFC/mL, trois microgouttelettes (10 μ L) sont appliquées sur un pétri d'agar de type LB. Le pétri est par la suite placé dans l'incubateur jusqu'à ce que chaque bactérie ait formé une colonie visible. La concentration bactérienne au moment de la dilution peut ensuite être déterminée. Par exemple, si un inoculum de départ contient 10^6 UFC/mL et qu'il est possible de compter de 1 à 10 bactéries pour les microgouttelettes de la 3^e dilution. Alors, cette situation correspond à une réduction du nombre de bactéries de 99,9 % (communément identifié comme une réduction *log* 3).

1.5 MISE EN FORME

1.5.1 EXTRUSION BI-VIS

La mise en forme d'un polymère a une incidence directe sur ses propriétés. Selon une étude menée par Ashter et al. [61], l'emplacement de l'alimentation des particules a un impact direct et important sur la qualité de leur dispersion dans une matrice polymère. En analysant l'asymétrie de la distribution statistique des particules, l'auteur a pu discriminer la dispersion selon le lieu et le type d'alimentation : simple ou bi-vis. Lorsque l'alimentation est effectuée dans la zone d'alimentation de l'extrudeuse, la dispersion est meilleure par rapport à une alimentation faite en aval, soit dans la zone où le polymère est fondu. Par ailleurs, l'utilisation d'un appareil d'alimentation de type bi-vis procure une meilleure distribution comparativement à un simple vis.[62] Dans une extrudeuse bis-vis le polymère emprunte un trajet tortueux qui procure un excellent transfert thermique, un cisaillement important et élimine les zones mortes. Ceci offre un travail de mélange nettement supérieur à l'extrusion simple vis. Finalement, le débit d'alimentation affecte la dispersion. Ceci peut être attribué au facteur d'échelle de l'appareil d'alimentation : une plus grande quantité nécessite une vitesse de vis plus élevée, entraînant une désaggrégation accrue des particules, une vitesse trop élevée, pourrait avoir l'effet adverse de

diminuer le temps de résidence et ainsi réduire les bris d'agglomérats. Une vitesse trop élevée peut également causer la dégradation du polymère. Pour prévenir ceci, l'utilisation d'un broyeur peut être utilisée dans une étape préliminaire pour réduire les agrégats. Finalement, Fiori et al. indique que bien que l'effet de la température de procédé soit bénéfique à la dispersion, elle peut avoir un effet adverse sur les agents antibactériens organiques.[63] Ceci est donc un aspect important à considérer dans l'élaboration d'un composite antibactérien.

1.5.2 AGENT COMPATIBILISANT

Les agents compatibilisants sont des molécules permettant d'augmenter l'affinité entre deux structures chimiques. Généralement, la faible affinité entre les deux structures peut être caractérisée par leur énergie de surface. L'angle de contact entre une certaine structure et un solvant, dont l'indice de polarité est connu, peut être un outil simple pour déterminer si deux structures sont compatibles. Plus spécifiquement, l'énergie de surface peut être discriminée selon sa nature: dispersive et polaire. La partie dispersive est liée aux moments dipolaires temporaires tandis que la partie polaire est la contribution des dipôles permanents causés par un déséquilibre d'électronégativité dans la structure moléculaire.

1.5.3 COMPATIBILITÉ : PARTICULE – MATRICE

1.5.3.1 ZnO

Les particules nanométriques de ZnO de forme sphérique sont polaires et présentent un comportement hydrophile.[64] L'angle de contact pour des particules autour de 20 nm est de 40° avec l'eau. Cette mesure a été effectuée selon la méthode de la plaque de Wilhelm à l'aide d'un tensiomètre dynamique. En contrepartie, une surface lisse, obtenue par nébuliseur ultrasonique d'un mélange à 0,1 M d'acétate de zinc (précurseur) permet d'obtenir un angle de contact de 104,5° avec une goutte d'eau. [65] Un nébuliseur ultrasonique utilise un courant électrique pour exciter une plaque de quartz, à des fréquences ultrasoniques. Ces fréquences excitent le liquide et forme des micros gouttellettes, typiquement de l'ordre de quelques dixièmes à cinq micromètres. Par ailleurs, le traitement au plasma permet de réduire temporairement le caractère hydrophobe d'une telle surface, en passant à 42,8°. Après trois jours de vieillissement, l'angle est de retour à environ 80°. Berger et al. rapporte une valeur similaire de 110° d'angle de contact avec l'eau, pour une topologie plutôt plane et dépourvue d'aspérité.[6] Cette étude montre que l'angle de contact peut être augmenté en réduisant la concentration de précurseur à l'étape de la synthèse. À partir de 0,02 M d'ions de zinc et pour des concentrations plus faibles, la structure cristalline croît en forme de tiges. Leur taille peut être ajustée selon la concentration de précurseur. Ces nanostructures rendent

la surface hautement hydrophobe. L'angle de contact maximal de 140° est obtenu avec 0,005 à 0,01M d'ions de zinc. À ces concentrations, la surface présente des tubes hexagonaux creux d'un diamètre de $0,25\mu\text{m}$. À la plus faible concentration, les tubes sont généralement orientés perpendiculairement à la surface. Tandis qu'à 0,01M un effet de nucléation a lieu, les tubes forment alors des amas.

Ces différences peuvent être expliquées d'une part par des considérations géométriques, ou si l'on préfère, une certaine porosité des surfaces qui les rend hydrophobes. D'autre part, la structure d'un cristal de ZnO présente un plan polaire (002) et un autre non polaire (100). Un article de Li et al. présente un classement de différentes structures selon la proportion de chaque plan (polaire ou non) présent à sa surface, selon leur spectre XRD.[66] La structure en forme de disque présente le ratio $I_{(002)}/I_{(100)}$ le plus élevé, suivie par l'écrou, l'anneau et finalement la tige. Les couches minces d'oxyde déposées par nébuliseur ultrasonique présentent donc le plan (100) qui est hydrophobe, tandis que les particules sphériques, étant des structures beaucoup moins ordonnées, présentent les différents plans, ce qui leur confère, leur caractère hydrophile.

1.5.3.2 POLYÉTHYLÈNE

DuToit et al. rapporte un angle de contact avec l'eau de 102° pour le polyéthylène. Cet angle est très similaire à l'angle de contact entre le ZnO et l'eau sous forme de couche mince. Ceci peut être, en partie, attribué à des interactions dispersives accrues au niveau du polyéthylène, vis-à-vis du ZnO, pour lequel la contribution polaire à l'énergie de surface est plus importante. Sprang et al., dans une étude concernant le traitement de surface par plasma, attribue au polyéthylène des valeurs avant traitement d'environ 20 mN/m et 30 mN/m pour la partie polaire et dispersive, respectivement. Par ailleurs, tel que discuté précédemment, il est important de distinguer les particules sphériques de ZnO, des surfaces planaires, ou encore des microstructures tubulaires. Celles-ci ont en ordre de mention un caractère hydrophobe croissant, leur particules sphériques étant relativement hydrophiles.

1.5.4 CHOIX DU DISPERSANT

Comme il est difficile de se procurer des particules ayant une structure précise, il est nécessaire d'augmenter la compatibilité entre les particules d'oxyde métallique sphérique (hydrophiles) et la matrice de polyéthylène. Ceci est possible en traitant la surface des particules pour la rendre moins polaire. Un traitement de surface fréquent consiste en la déposition d'une couche de silane sur les particules d'oxyde métallique. M. Murariu et al. ont utilisé cette méthode avec succès, afin de diminuer les réactions de dégradation du polylactide (PLA), ayant lieu en présence des oxydes métalliques.[11] Il a été également démontré que le traitement au triéthoxycaprylsilane améliore la dispersion des particules dans la matrice et permet une meilleure rétention

des propriétés mécaniques, voir une certaine amélioration. Dans une autre étude, la qualité hydrophobe accrue que procure une couche d'aminopropyltriéthoxysilane (APTES) permet la synthèse d'un nanocomposite par miniémulsion. L'APTES, le méthanol et les particules subissent un traitement à l'ultrason. Ensuite, la solution réagit à reflux durant 4h avant d'être diluée dans 4 à 5 volumes de n-propanol pour être centrifugée. Finalement, le dépôt contenant les particules est séché à 40°C sous vide.

Finalement, l'ajout d'un copolymère possédant un monomère très semblable à la matrice et un autre étant polaire, peut également améliorer grandement l'interface entre un polymère et des particules ayant peu d'affinité. Cette technique, largement utilisée dans le domaine des composites et des films multicouches est simple et peu coûteuse.[67-72] Le prix d'un LDPE-g-MA est au plus de 3\$/kg et doit être ajouté à une teneur a

1.6 CONCLUSION DE LA REVUE DE LITTÉRATURE ET OBJECTIFS (PROPOSITION DE RECHERCHE)

Les nanoparticules, en tant qu'agents antibactériens, présentent plusieurs avantages. L'un des plus notables est leur capacité d'agir sans intrusion dans les cellules par la production d'espèces réactives oxygénées. Bien que certaines études très récentes ont démontrée l'efficacité antibactérienne d'un nanocomposite de nanoparticules d'oxyde métallique/polymère, [11] les applications ont généralement été limitées au domaine des textiles.[73] La plupart des quelques autres applications présentent des techniques de mise en forme, qui ne sont pas applicables aux polyoléfines. Les polyoléfines, largement utilisées comme couche de scellant dans le domaine alimentaire, ne sont pas solubles. Malheureusement, plusieurs méthodes de préparations utilisent la solubilité pour former une mince couche du polymère actif, notamment un revêtement de chlorure de polyvinyle (PVC)[74] et de polyuréthane [75]. D'autres méthode relativement complexes ont également été utilisées, soit la formation des particules *in situ* au film d'acétate de cellulose[32] ou encore le processus simultané de génération et de revêtement des particules sur un support de textile.[76] Bien que ces méthodes présentent un rendement intéressant, elles ont été développées pour traiter des surfaces ou des objets de travail. En somme, l'élaboration d'une nouvelle méthode applicable au domaine alimentaire doit être entreprise. Pour ce faire, le principal défi à surmonter afin d'aboutir à un matériau ayant les propriétés antibactériennes de l'additif est l'occurrence d'une interface particules-bactéries à la surface des films. Ceci sera réalisable en procurant une bonne dispersion de particules et en s'assurant de leur présence à la surface du film. La bonne dispersion des particules sera atteignable en rassemblant à la fois de bonnes conditions de mélange et une bonne compatibilité entre l'additif et la matrice. À cela s'ajoutent les critères de sélection des particules soit : leur nature, leur composition et leur surface spécifique. Chacun de ces facteurs affectera significativement la production d'ERO et conséquemment la performance bactéricide des films.

D'autre part, les huiles essentielles présentent un effet antibactérien important. En raison de leur nature polaire et de leur faible poids moléculaire, celles-ci migreront à la surface des polyoléfines, ce qui, combiné à l'efficacité persistante des nanoparticules, pourrait présenter une technologie robuste pour l'industrie alimentaire.

L'objectif général de ce projet de maîtrise sera donc d'explorer le développement des films antibactériens à base de polyéthylène de basse densité et de différents additifs ayant des propriétés antibactériennes.

Plus spécifiquement, nous évalueront :

- l'efficacité bactéricide de particules nanométriques commerciales, particulièrement le ZnO, CaO et Fe₂O₃.
- l'efficacité bactéricide du thymol.
- l'impact d'un agent de compatibilisation sur la dispersion des nanoparticules.
- le potentiel pour l'application à l'industrie alimentaire en tant qu'emballage actif ayant des propriétés antibactériennes de films élaborés à base de LDPE et d'une charge d'agent antibactérien, par mélange à l'état fondu.

CHAPITRE 2 : MATÉRIAUX ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Ce chapitre présente les méthodes expérimentales et les matériaux utilisés pour la mise en forme des films et de leur caractérisation tant au niveau de leurs propriétés antibactériennes que de leur morphologie. Les méthodes de caractérisation antibactériennes incluent la méthode par zone d'inhibition et par contact statique. Une description de la méthode utilisée pour le dénombrement bactérien est faite, étape critique dans la quantification de l'effet bactéricide du produit analysé. D'abord les matériaux et procédés utilisés pour la mise en forme sont présentés. Ensuite, la caractérisation de la morphologie des films et les détails de leur caractérisation antibactérienne font chacun l'objet d'une section descriptive. Pour terminer, les matériaux et les caractérisations effectués pour l'aspect portant sur les agents de glissement sont présentés.

2.1 MATÉRIAUX UTILISÉS

Le polymère utilisé est un polyéthylène base densité (LDPE), le grade est 133A produit par Dow Chemical, sa densité est de 0.923 g/cm^3 et son indice de fluidité de $0,25 \text{ g/10 min}$ ($190^\circ\text{C}/2,16\text{kg}$).

Le copolymère compatibilisant utilisé est un LDPE avec une fonctionnalité anhydride maléique greffée à une teneur de 1 % massique. Son indice de fluidité est de $0,8 \text{ g/10 min}$ ($230^\circ\text{C}/2,16\text{kg}$). Il a été fourni par *Jianqiao Plastic co. Ltd.(Shanghai, Chine)*.

Deux grades de nanoparticules d'oxyde de zinc ont été fournis par *SkySpring Nanomaterials Inc.* (Houston, TX, USA). Leurs diamètres moyens, spécifiées par le fournisseur, sont de 20 nm (ZnO(1)) et 200 nm (ZnO(2)). La surface spécifique des particules est de 5 à $10 \text{ m}^2/\text{g}$ et de 30 à $50 \text{ m}^2/\text{g}$ pour les particules de 200 nm et 20 nm respectivement. Deux Fe_2O_3 ont été fournis par *SkySpring Nanomaterials Inc.* : alpha et gamma. Les particules des deux types d'oxyde ferrique ont un diamètre moyen de 30 nm et une surface spécifique de 30 à $40 \text{ m}^2/\text{g}$ et 40 à $60 \text{ m}^2/\text{g}$ pour les alpha et gamma, respectivement. De plus, la structure alpha consiste en un arrangement rhomboédrique et possède des propriétés antiferromagnétiques. La forme gamma possède une structure cubique et des propriétés ferromagnétiques. Les particules de CaO ont été fournies par Strem Chemicals Inc, leur diamètre moyen était $\leq 40 \text{ nm}$ et leur surface spécifique $\geq 20 \text{ m}^2/\text{g}$.

Les tests antibactériens ont été effectués avec les souches bactériennes *Escherichia coli DH5 α* , *Staphylococcus aureus* et *Salmonella typhimurium*. Dans le but d'alléger le texte, à moins d'indication contraire, la souche bactérienne utilisée pour les tests antibactérien est *E. coli*. Le milieu Luria-Bertani (LB) en liquide ou solide (gélose) a été utilisé pour la croissance des bactéries.

2.2 PROCÉDÉS DE MISE EN FORME

Certains mélanges ont été préparés en utilisant un mélangeur interne de marque Brabender. La chambre de mélange utilisée étant de 30 cm³. Les paramètres de mélanges optimums obtenus étaient une température de 200°C, une vitesse de rotation de 100 rpm et une durée de 10 minutes. Ces paramètres permettaient une dispersion optimale des particules de ZnO. Des températures et vitesses de rotations inférieures ont donnés des performance antibactériennes moindres. La durée de mélange permettait une stabilisation de la température et du couple moteur. Par la suite, les échantillons ont été mis en forme par moulage par compression à la même température pour obtenir des films de 100 µm. Finalement, les échantillons ont été coupés en disques de 49 mm de diamètre. Cette dimension, ayant été déterminée par soucis de convenance au niveau des tests antibactériens, soit faciliter les manipulations effectuées et de sorte à avoir une surface active intéressante .

Deux procédures de mélange ont été utilisées. La première consistait à alimenter les particules nanométriques à l'entrée de l'extrudeuse bi-vis en continu, avec le polymère et le polyéthylène à greffons d'anhydride maléique (PE-g-AM). Ces deux derniers, ayant été préalablement mélangés physiquement sous forme granulaire. Le mélange résultant de cette étape fut extrudé et granulé, puis utilisé comme mélange maître pour la production des films par extrusion au travers d'une filière planaire.

La deuxième procédure visait l'accroissement de la qualité du mélange en ajoutant une étape à la procédure. Suite à la production du mélange maître, une étape de mélange des concentrations cibles fut ajoutée. Par la suite, les films furent mis en forme, comme dans la première méthode. Ainsi, la seconde procédure consistait en trois étapes de mélange plutôt que deux pour la première. Toutefois, pour tenter d'améliorer la régularité de l'alimentation en nanoparticules et accroître le niveau de sécurité du laboratoire, les particules furent alimentées par une vis intimement connectée avec l'extrudeuse bi-vis, au segment de fusion du polymère (zone médiane). En procédant ainsi, la dispersion des particules peut être affectée négativement.

Dans les deux cas, les films ont été extrudés à l'aide d'une machine de marque Leistritz (NJ, États-Unis) modèle ZSE 18HP-40D et d'une filière planaire ayant une obturation ajustable, fixé à 500 µm. Par ailleurs, le profil de température présenté au Tableau 2-1 a été utilisé. La température de consigne de la filière était maintenue à 270°C, toutefois, la température réelle enregistrée à l'extrémité de sortie de la filière se situait autour de 180°C. Ceci est dû au flot continu d'air provenant des buses de refroidissement, placées très près de la sortie de la filière. La vitesse de rotation des vis a été fixée à 150 rotations par minute. Les éléments de mélange sont présentés au Tableau 2-2. Le film a été produit avec une épaisseur de 100 micromètres. Le grade de polyéthylène utilisé ne permettait pas d'atteindre des épaisseurs plus faibles, dues à sa haute viscosité. Effectivement, ce grade est voué à l'utilisation dans un procédé de soufflage de film, où l'indice de fluidité doit être plus faible.

Tableau 2-1 : Profil de température par zone pour l'extrusion

Zone	Alimentation	1	2	3	4	5	6	7	8	Filière
Température (°C)	15	180	185	190	195	200	205	210	210	270

Tableau 2-2 : Configuration des éléments de l'extrudeuse bi-vis

Alimentation		Direction d'extrusion →			Direction d'extrusion →	
Type d'élément	Fileté court/large	Mélange	Mélange	Fileté court	Mélange	Fileté court/large
Angle	Normal	45	60	Inversé	45	Normal
Direction d'extrusion →		Direction d'extrusion →			Filière	
Type d'élément	Mélange	Fileté court/large	Mélange	Mélange	Fileté court/large	
Angle	60	Normal	90	60	Normal	

2.3 MORPHOLOGIE

Un microscope électronique à balayage Hitachi S4700 a été utilisé afin d'obtenir des images, dans un premier temps, de sections d'échantillons, puis de leur surface. Un module dit « EDS » a également été utilisé, afin d'obtenir la composition élémentaire de la surface des échantillons. Les surfaces pour observation de section ont été préparées par coupe au couteau de diamant en deçà de -100°C, puis recouvertes d'une couche d'or-platine. L'appareil a été opéré à 2 kV et 10µA.

Un appareil à dispersion de photon avec source à rayon X (XPS) VG ESCALAB 3 MKII de Vacuum Generator (Royaume-Uni) a servi à l'analyse élémentaire en surface des films. La source utilisée est de type « DUAL » non monochromatique. Les radiations de type Mg K_{α} à un courant de 20 mA et une énergie de 300 W, la pression dans le spectromètre étant inférieure à 10^{-9} mbar. L'analyseur hémisphérique, dont la résolution est de 0.7 eV, est positionné normal à la surface de l'échantillon. La calibration de l'échelle d'énergie est basée sur des standards d'Au, de Cu et d'Ag. La correction de charge des échantillons est basée sur le pic de C1s à 285.0 eV. Finalement, la soustraction du bruit de fond applique la méthode de Shirley.

2.4 TESTS ANTIBACTÉRIENS

Pour la réalisation des tests antibactériens dynamiques, les films à tester furent d'abord lavés à l'éthanol et séchés. La concentration de départ pour la contamination des films a été fixée autour de 10^6 UFC/mL. Cette valeur est basée sur la dilution 1 dans 10, jusqu'à dilution finale de 1 dans 1000, d'un milieu saturé, soit à 10^9 UFC/mL. La contamination implique 200 μ L du milieu à 10^6 UFC/mL, qui est méticuleusement déposé entre deux films, l'un vierge, et l'autre actif. Les deux films sont frottés l'un contre l'autre, afin que toute la surface des films soit mouillée. Les films sont introduits à l'incubateur à une température de 37°C pour une durée de 24 h. Ils sont ensuite lavés dans une éprouvette à l'aide de 2 mL d'une solution saline (PBS), ayant un pH de 7,4. La solution saline est ensuite soumise à une dilution en série, décrite au deuxième paragraphe de la section « dénombrement bactérien » de la revue de littérature.

2.5 AGENTS DE GLISSEMENT

2.5.1 MATÉRIAUX

Le même grade de LDPE a été utilisé pour l'étude sur les propriétés de glissement que pour la section antibactérienne. À celui-ci s'ajoute un polyéthylène de basse densité linéaire (LLDPE). Ce dernier était fourni par Nova Chemicals et identifié comme étant le grade TF-Y534-IP. Il a un indice de fluidité de 0,75 g/10 min et une densité de 0,934 g/cm³. Les agents de glissement utilisés étaient l'érucamide et l'oléamide. Ils ont été fournis par *Croda* avec les noms de marque *Crodamide E* et *Crodamide O* respectivement.

2.5.2 MISE EN FORME

Les mélanges ont été préparés à l'aide d'un mélangeur interne de Brabender GmbH & Co. KG (Duisburg, Allemagne). Le volume de la chambre de mélange était de 30 cm³. Les mélanges ont été effectués durant une période de 10 minutes, à une vitesse de rotor de 100 rotations par minute et une température de 200°C. Après le mélange, le polymère a été pressé sous forme de feuille de 500 micromètres d'épaisseur en utilisant une presse à chaud, la température de la presse étant de 200°C. Les échantillons étaient refroidi immédiatement après la formation de la feuille dans une autre presse à 15°C. Les concentrations préparées sont présentées au Tableau 2-3.

Tableau 2-3 : Concentrations en agent de glissement des films de LDPE et LLDPE

Concentration Polymère				
	200ppm	400ppm	600ppm	1000ppm
LDPE	Érucamide/ Oléamide		Érucamide/ Oléamide	
LLDPE	Érucamide	Érucamide	Érucamide	Érucamide

Concentration Polymère				
	2000 ppm	6000 ppm	8000 ppm	10000 ppm
LDPE	Érucamide/ Oléamide	Érucamide/ Oléamide		Érucamide/ Oléamide
LLDPE	Érucamide	Érucamide	Érucamide	Érucamide

2.5.3 CARACTÉRISATION

Un spectromètre infrarouge utilisant la méthode de la transformée de Fourier a été utilisé pour la détermination de la concentration en agent de glissement à la surface des feuilles. L'appareil utilisé était un Spotlight 200 de Perkin Elmer (Waltham, MA), équipé d'un cristal ATR en Germanium. Les mesures ont été effectuées avec une résolution de 4 cm⁻¹ et une accumulation de 16 balayages. À la suite de l'acquisition des données spectrométriques, chaque spectre infrarouge a été décomposé en utilisant le logiciel *Peak Fit V4*. La décomposition permet de segmenter le spectre, en courbes gaussiennes individuelles. La courbe d'intérêt, soit celle du lien C=O du groupement amide est centré à la fréquence 1645 cm⁻¹. Celle-ci a servi, puisqu'elle définit le groupe carbonyle-amide, à quantifier l'agent de glissement à la surface du film.[77]

De plus, les propriétés thermiques des films ont été analysées à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (DSC) Q 1000, de TA Instruments (New-Castle, DE). Les échantillons ont été préalablement chauffés de 50 à 220°C et 250 °C pour le LDPE et le LLDPE, respectivement, avant les mesures. Le taux de chauffe utilisé pour ces tests était de 5°C/min.

CHAPITRE 3 : RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX SUR LES FILMS ANTIBACTÉRIENS

3.1 TESTS PRÉLIMINAIRES

3.1.1 ZONE D'INHIBITION

Les premiers tests antibactériens furent effectués à l'aide de la méthode de la zone d'inhibition. Les films préparés pour cet essai contenaient 2 % en poids (poids additif/poids total) de particules ZnO(2) (200 nm). Différentes conditions de mélange ont été testées. Les échantillons ont été préparés au mélangeur interne, à des températures de 150°C et 200°C, des vitesses de rotation de 50 et 100 tours par minute et une durée de 5 minutes. Les résultats sont présentés à la Figure 3-1. On constate que seul le contrôle positif contenant l'antibiotique kanamycine à 50 µg/mL dans un papier-filtre de 6 mm de diamètre présente une zone d'inhibition. Il est possible que l'absence de zone d'inhibition ne soit due qu'à la localité de l'effet antibactérien, soit l'absence de diffusion de l'agent hors de la matrice. Ainsi, il est possible qu'en contact direct avec le film, l'effet voulu ait lieu. À ce point, il est difficile de se prononcer définitivement sur la raison de l'absence de zone d'inhibition. Un test de vérification a donc été entrepris, afin de valider l'efficacité des particules en elles-mêmes.

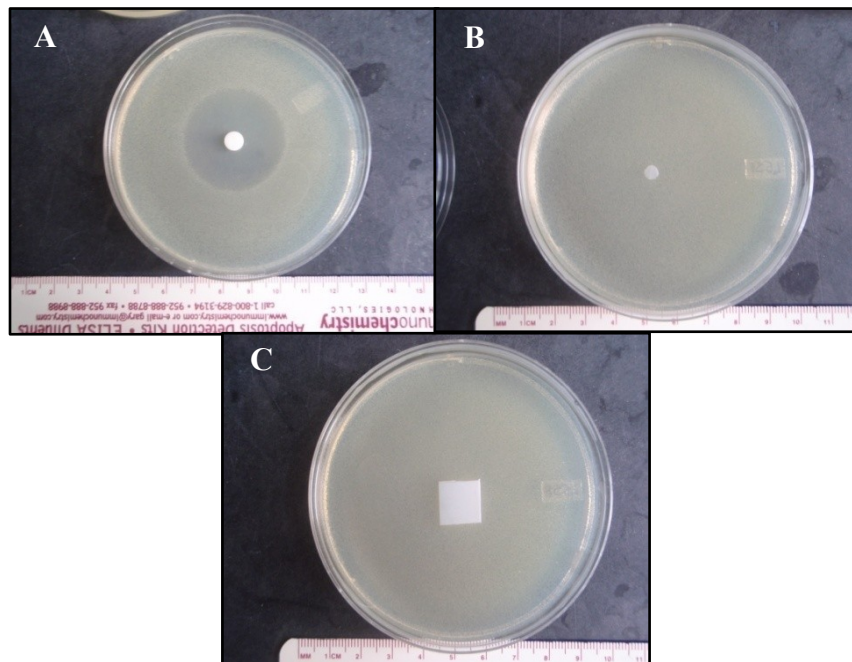


Figure 3-1 : Tests de zone d'inhibition : (A) Control positif kanamycine, (B) Film d=5mm/2% ZnO(2)/200°C/100rpm, (C) Film de 1 cm carré/2% ZnO(2)/200°C/100rpm

3.1.2 VALIDATION DE L'ACTIVITÉ DES PARTICULES

L'absence de zone d'inhibition laisse poindre une défaillance au niveau de la méthode de test. Toutefois, il est important, d'abord, de valider l'efficacité des particules. Des essais mettant les particules en contact direct avec le milieu, en solution aqueuse, permettent de comparer l'efficacité des particules avec celles synthétisées dans d'autres études. Les particules ZnO(2) ont donc été mises en solution aqueuse, puis, mises en contact dans des puits de 1 mL, à différentes concentrations, avec un inoculum de *E. coli*. L'inoculum ayant une concentration initiale de 10^6 UFC/mL. Un puits ne contenant pas de particule a été considéré comme contrôle négatif. Chaque concentration, incluant le contrôle, a été préparée en triplicata. Les inoculums ont été agités durant la nuit. Le lendemain, la densité optique a pu être mesurée pour chaque puits et comparée à celle du contrôle négatif. Les résultats sont présentés à la Figure 3-2. Une densité optique plus élevée que le contrôle indique une croissance du milieu, tandis qu'une diminution correspond plutôt à réduction du nombre de bactéries viable. Conséquemment, une réduction de la densité optique montre qu'une activité antibactérienne est présente. Le puits de contrôle avait une densité optique de 0,472. Les résultats montrent avec netteté que les particules ont un effet bactéricide à partir d'une concentration d'environ 50 à 100 mg/L. De plus, fait particulier, à concentration très faible, soit environ 6 mg/L, les particules adoptent le rôle d'oligo-élément, c'est à dire, de catalyseur métabolique. Il semblerait qu'à cette échelle de concentration, les particules agissent de manière à favoriser les fonctions métaboliques cellulaires de *E. coli*.

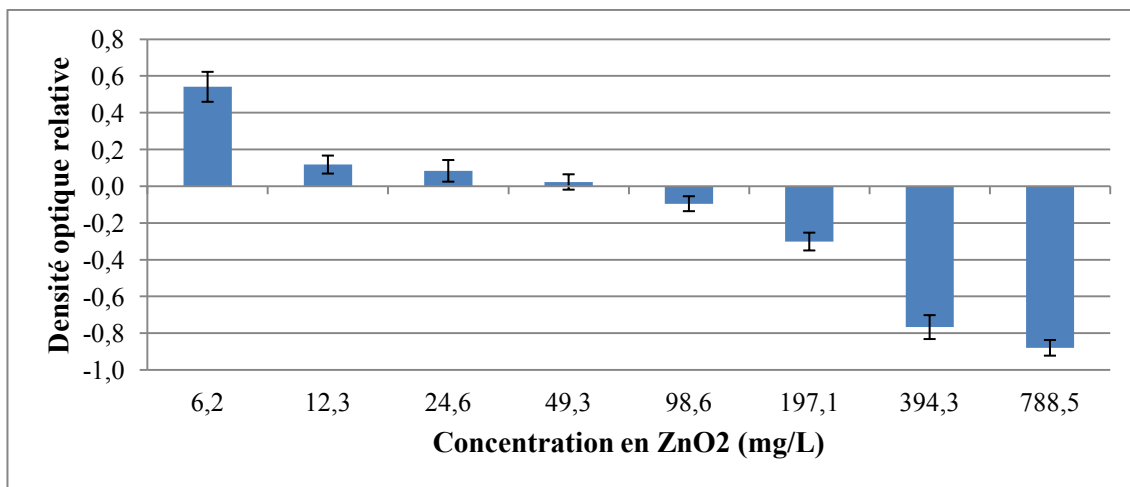


Figure 3-2 : Densité optique relative en fonction de la concentration en ZnO(2)

3.1.3 CONTACT DIRECT

L'efficacité des particules ayant été validée, il est utile d'essayer une méthode à contact direct, afin de pouvoir comparer l'efficacité de films ayant différentes concentrations de particules. Deux choix s'imposent, soit la méthode statique, soit la méthode dynamique. En considérant les conditions de transport et de

stockage des aliments, il est plus consistant d'effectuer des tests statiques, en considérant le domaine d'application de la technologie. Effectivement, la méthode dynamique n'étant pas représentative de l'application, elle fut écartée à cette étape de l'étude.

Tableau 3-1 : Composition des mélanges de la première série de tests

Identification	ZnO (m/m %)	Thymol (m/m %)	Polyéthylène avec anhydride maléique greffé (m/m %)	Température de mise forme (°C)	Vitesse rotor (rpm)	Taille de particule (nm)
S ₃	2	0	0	150	50	200
S ₄	2	0	2	150	50	200
S ₅	2	0	0	200	100	200
S ₆	10	0	0	200	100	20
S ₇	1	0	1	200	100	20
S ₈	2	0	2	200	100	20
S ₉	5	0	5	200	100	20
S ₁₀	2	2	7	200	100	20

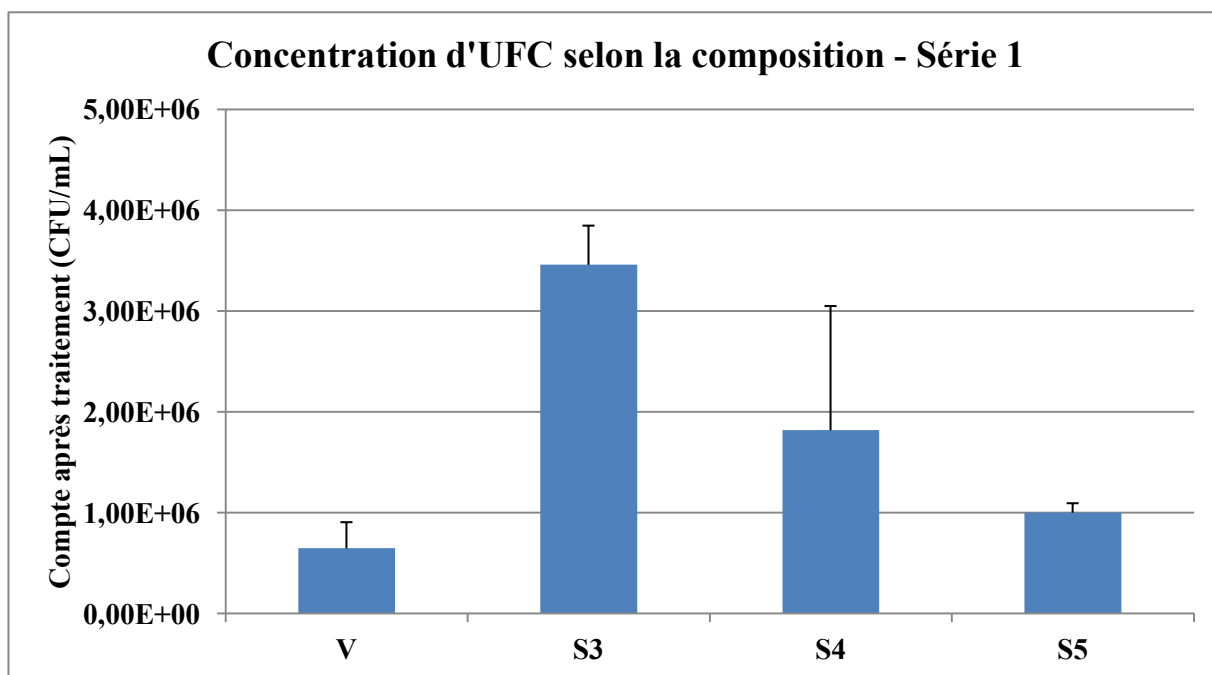


Figure 3-3 : Compte bactérien suivant une période d'action de 24 h en incubateur à 37°C - série 1

La première série de tests a été effectuée sur des films dont la composition est définie au Tableau 3-1 : Composition des mélanges de la première série de tests. Afin d'alléger le texte, l'identification des échantillons que présente ce tableau sera utilisée. Ces mélanges ont été préparés au mélangeur interne également. Il est important de noter qu'à ce jour la réglementation de la « Food and Drug Administration » (FDA) permet l'utilisation de l'oxyde de zinc en contact avec la nourriture, à condition que des tests d'extraction aboutissent à une concentration inférieure à 0,5 milligramme d'oléate de zinc. Ceci implique que des tests d'extraction devront être effectués préalablement à l'étape de commercialisation. Les premiers essais de dénombrement effectués selon la section 2.4 ont donné les résultats présentés à la Figure 3-3. Il est évident que l'effet antibactérien n'est pas observé pour toutes les compositions. Toutefois, selon ses résultats, l'ajout du polyéthylène avec anhydride maléique greffé (PE-g-AM) dans un rapport 1:1 avec les particules de ZnO(2) augmente l'efficacité antibactérienne (S_4) en comparaison avec l'échantillon n'en contenant pas (S_3). De plus, l'échantillon S_5 montre bien l'effet des paramètres de mélange sur les propriétés antibactériennes des films de polyéthylène. La vitesse plus importante du rotor et la température de mélange accrue ont un effet positif sur celles-ci. Finalement, il est important de constater que les films antibactériens ont eu un impact semblable à des concentrations en solution inférieures à 50 mg/L, c'est-à-dire un effet bénéfique sur la croissance des bactéries.

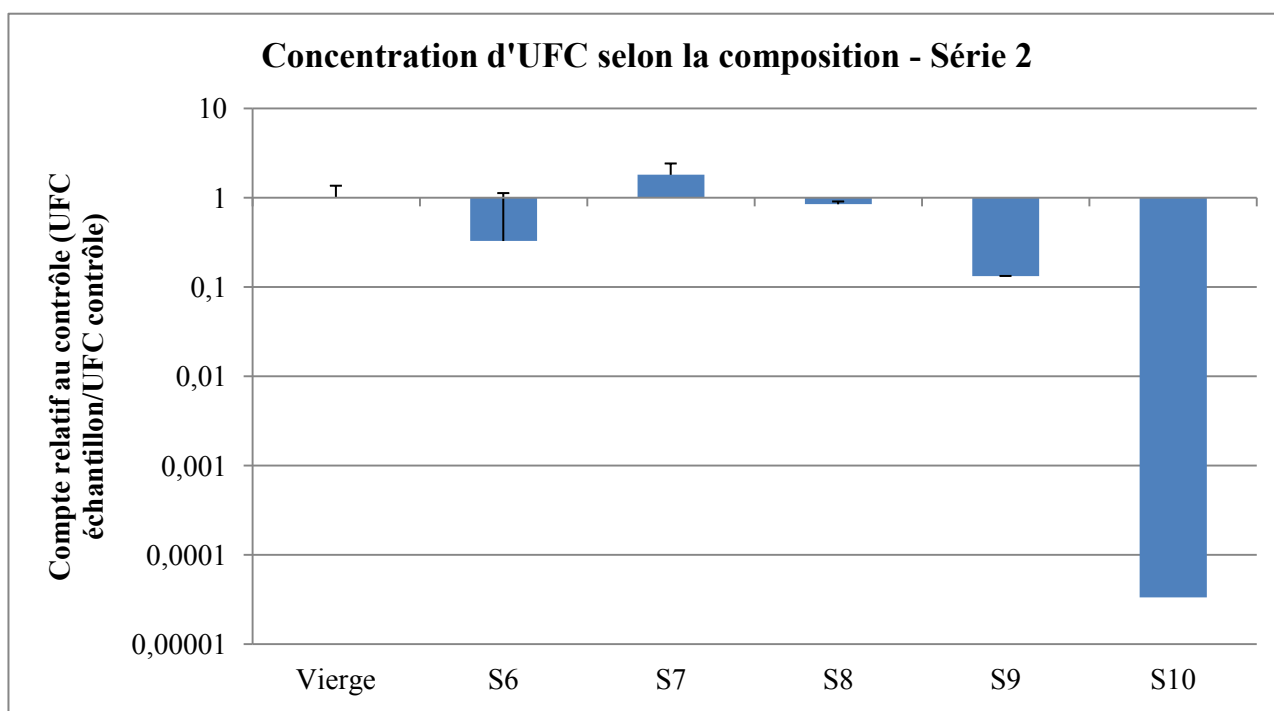


Figure 3-4 : Compte bactérien suivant une période d'action de 24 h en incubateur à 37°C série 2

La seconde série de tests a impliqué les particules de ZnO(1), soit ayant le plus petit diamètre et ayant une surface spécifique plus élevée, soit de 3 à 10 fois plus grande que les particules de ZnO(2). N'ayant pas eu de résultat probant, avec une concentration de 2 % de ZnO(2), en plus d'aller vers des particules de plus petite taille, un échantillon avec une concentration très élevée a été préparé. Des échantillons ayant des concentrations plus faibles de ZnO que la première série de tests ont également été préparés, afin d'avoir un aperçu de l'échelle de concentration nécessaire à un effet bactéricide utile. La Figure 3-4 montre les résultats pour cette série d'analyses. L'échantillon S₆ est moins performant comparativement à S₉, ce qui illustre une fois de plus l'effet bénéfique du PE-g-AM, cette fois, à une concentration bactéricide. De plus, il est intéressant de voir que la concentration de l'échantillon S₉ est la moitié de celle du S₆. Ce résultat est important d'un point de vue économique, puisqu'en ajoutant une faible quantité d'un polymère à peine plus coûteux que le matériau usuel, il est possible d'obtenir une meilleure performance que si l'on avait deux fois plus de particules nanométriques, relativement dispendieuses. Aussi, on constate qu'en passant d'une concentration de 1 % à 2 % de ZnO(1) (échantillons S₇ et S₈), la concentration bactéricide critique est atteinte. Si l'on voulait faire une analogie avec la concentration critique en solution, on pourrait considérer qu'une concentration légèrement en deçà de 2 %, avec 1:1 de PE-g-AM par rapport aux particules, et dans les conditions de mélange de la présente étude, correspond à 50 mg/L des mêmes particules en solution aqueuse.

Finalement, un essai a été également effectué avec 2 % de thymol. L'effet antibactérien de cet échantillon (S₁₀) est très marqué. En effet, avec cette concentration massique de 2%, l'absence totale de bactérie est constatée pour une période d'action de 24 h. Cette efficacité remarquable peut être expliquée, d'une part, par l'efficacité bactéricide importante du thymol, et d'autre part, par son aptitude à migrer à la surface du polymère, et donc d'avoir un contact direct avec les bactéries.

3.1.4 DISPERSION

Les propriétés antibactériennes étant dépendantes de la surface spécifique des particules de ZnO, il est attendu qu'une meilleure dispersion des particules dans la matrice ou à sa surface aboutisse à de meilleures propriétés du produit final. Il est donc nécessaire de confirmer que l'augmentation des performances bactéricides est bien due à une meilleure dispersion des particules, lors de l'ajout de PE-g-AM et de la modification des paramètres de mise en forme. Pour ce faire, des images obtenues par microscope électronique à balayage (MEB) ont été analysées. La comparaison avec et sans PE-g-AM est faite pour des mélanges contenant 2% massique de ZnO(2), la teneur en PE-g-AM étant également de 2% massique. D'abord, la Figure 3-5 permet de constater le nombre plus restreint d'agglomérats dans l'échantillon contenant le PE-g-AM (image B), comparativement à l'échantillon n'en contenant pas (image A). De plus, des lacunes (zone très sombres) sont observables lorsque le processus de coupe par microtome sépare les particules de la matrice. Lorsque le

déplacement des particules est plus faible, une démarcation blanchâtre est observée à la frontière de la particule. Ces lacunes et démarcations sont moins nombreuses dans l'échantillon contenant le PE-g-AM (image D), comparativement à l'échantillon S3 (image C). L'espace moindre créée par le processus de coupe montre que les particules présentent une meilleure cohésion avec la matrice en présence de PE-g-AM. Il est possible de parler de particules, puisque la taille à grossissement de 20 000 est de l'ordre de 200 à 400 nm (voir l'image E de la Figure 3-5). La plus grande affinité des particules pour la matrice contenant l'agent de compatibilité s'explique par la nature polaire de l'anhydride maléique. Les particules de ZnO possède un plan cristallographique polaire avec lequel les groupements anhydride maléique ont beaucoup d'affinité. La présence de l'agent de compatibilité (PE-g-AM) n'est donc pas suffisant à l'atteinte d'une bonne cohésion particule-matrice. En ce sens, un mélange efficace aura pour effet de favoriser le contact de l'agent de compatibilité avec les particules. Ainsi, de bonnes conditions de mélanges agiront de concert avec le PE-g-AM pour l'obtention d'une bonne dispersion.

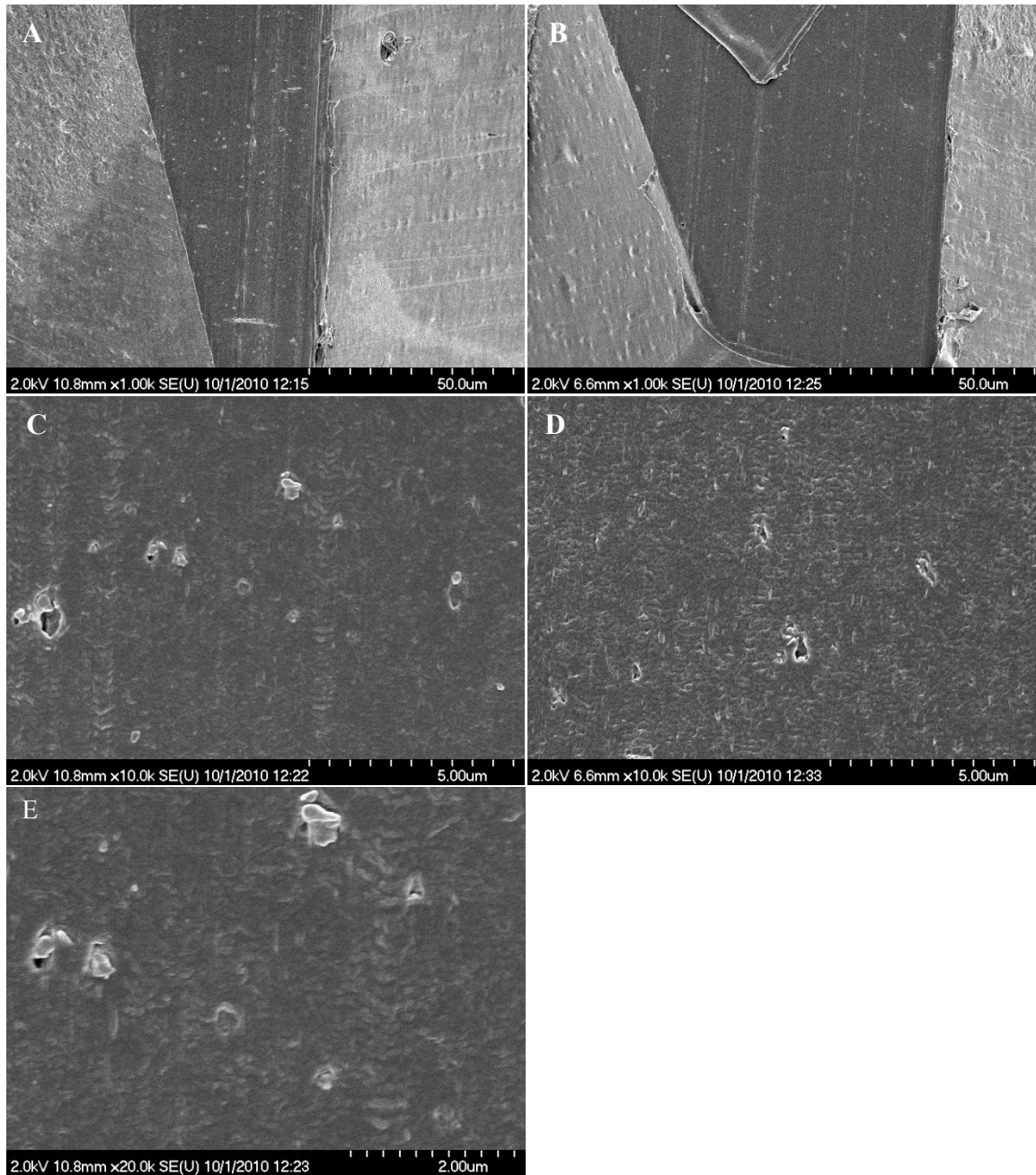


Figure 3-5 : Images MEB de (A) et (C) S3 à des grossissements de 1k et 10k, (B) et (D) S4 aux mêmes grossissements, (E) S3 à 20k.

3.2 FILMS EXTRUDÉS

3.2.1 PARTICULES DE ZnO

Les tests ont été effectués selon la méthode statique décrite précédemment (voir sections 1.4 et 2.4). Les résultats, présentés à la Figure 3-6, montrent un effet antibactérien accru comparativement aux films préparés au

mélangeur interne. À une concentration de 2 % ZnO/2% PE-g-AM, la réduction du nombre de bactéries est supérieure à 99,9 % (figure 3-6). Alors que, pour l'échantillon S₉ préparé au mélangeur interne avec une teneur de 5 % en ZnO(1) et 5% en PE-g-AM, la réduction était seulement de 90 %. En d'autres termes, ces réductions correspondent à *log* 3 CFUs en comparaison à une réduction de *log* 1 CFUs pour S₉.

Afin de vérifier la précision de la teneur en ZnO(1) réelle par rapport à la teneur cible, des échantillons d'une masse d'environ 5 g, pesés avec exactitude, ont été brûlés dans un four à plus de 400°C durant 24 h. Les métaux étant déjà sous forme d'oxyde, il est raisonnable de considérer que leur contact avec l'air à des températures modérées n'a pas affecté leur composition. De plus, ce même domaine de température en présence d'oxygène est un milieu fort agressif sur le polyéthylène. Selon des mesures effectuées avec un appareil d'analyse thermogravimétrique, ce dernier a une perte de masse avoisinant 10 % à 435°C et de 50 % à 445°C, en imposant un taux de chauffe de 20°C/min. Il est donc évident qu'une petite masse de ce polymère, sujet à une température semblable, aura été totalement oxydée après une exposition de plusieurs heures. La dégradation du polyéthylène ayant lieu par combustion, le CO₂ s'échappera de l'échantillon sous forme gazeuse pour ne laisser que les éléments à haute température de fusion, soit les oxydes métalliques. La masse résiduelle a donc été considérée comme étant la teneur en métaux des films. Toutes les validations de teneur présentées subséquemment ont été effectuées suivant cette méthode. Les résultats présentés au Tableau 3-2 montrent un écart maximal de 20 % pour la teneur de 1 %. Ceci, en conjonction avec un manque d'uniformité de la distribution des particules en surface, peut expliquer les résultats bactéricides du film de 1 % et celui de 0,5 %.

Tableau 3-2 : Teneur en ZnO(1) mesurée des films de la procédure 1

Teneur cible (%)	Teneur mesurée (%)	Écart (%)
0,5	0,51	1,5
1	0,79	21
2	1,72	14

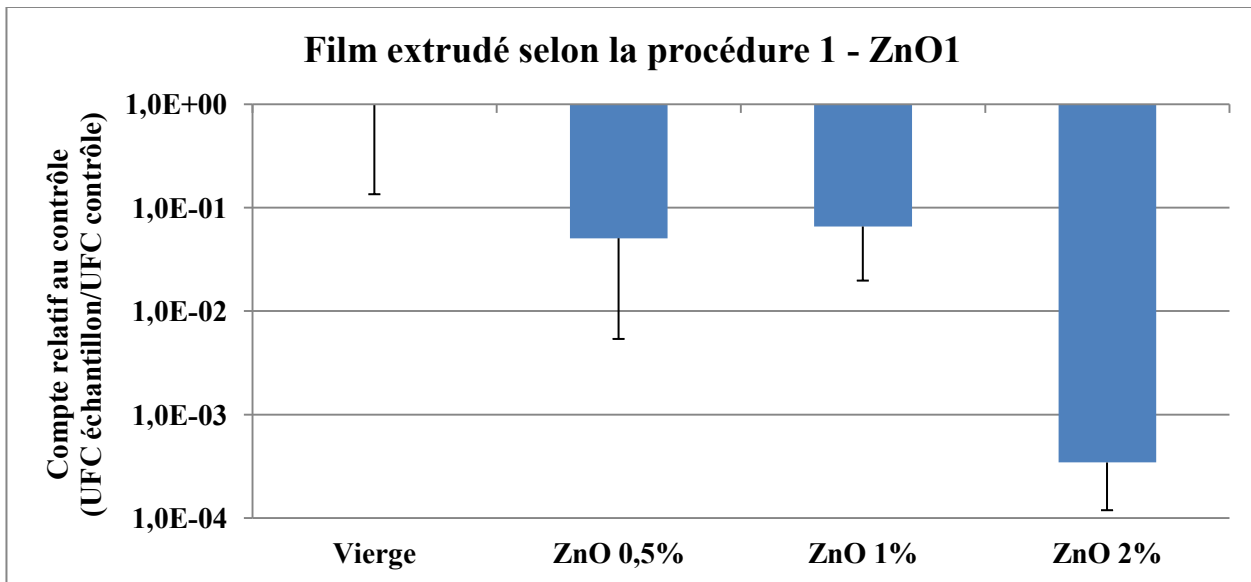


Figure 3-6 : Compte bactérien suivant une période d'action de 24 h en incubateur à 37°C pour les films LDPE/ZnO(1) ayant été extrudés selon la procédure 1

Comme mentionnée précédemment, la seconde procédure de mélange visait à améliorer la qualité du mélange et, ainsi tenter de réduire la CMI. La teneur de chaque film préparé a également été validée par destruction thermogravimétrique, les teneurs en ZnO(1) ainsi obtenues, sont présentées au Tableau 3-3. La valeur la plus éloignée est celle du film à 0,5 %, pour lequel la valeur mesurée est de 0,79 %. Ainsi, au niveau des propriétés bactéricides, les deux films devraient montrer des performances semblables. L'écart de la teneur réelle vis-à-vis la teneur cible est attribuable à un manque d'uniformité de l'additif. C'est-à-dire, que la distribution des particules est pauvre à une échelle macrométrique. Par ailleurs, les résultats des tests antibactériens pour ces films sont exposés à la Figure 3-7. Ceux-ci montrent que le film de 1 % est plus efficace que celui de 0,5 %, ce qui fait pencher la balance pour une erreur expérimentale dû à l'humidité ambiante. De plus, la Figure 3-7 montre un effet antibactérien accru des films produit suivant la procédure 2 par rapport à la procédure 1. Pour une concentration de 1 %, la réduction de bactéries viables est passée de *log 1* dans le cas de la procédure 1, à *log 4* pour la procédure 2. Toutefois, il est constaté que l'écart type pour ces résultats passe à des valeurs bien supérieures à ce qui usuellement est acceptable. Alors que pour les tests de la procédure 1 l'écart type relatif était situé entre 65 % et 87 %, ceux pour les tests de la procédure 2 varient entre 120 % et 173 %. Afin de cerner l'efficacité réelle de ces films, une série de tests supplémentaire a été faite.

Tableau 3-3 : Teneur en ZnO(1) mesurée dans les films de la procédure 2

Teneur cible (%)	Teneur mesurée (%)	Écart (%)
0,5	0,79	58,3
1	0,75	24,9
5	5,05	0,95

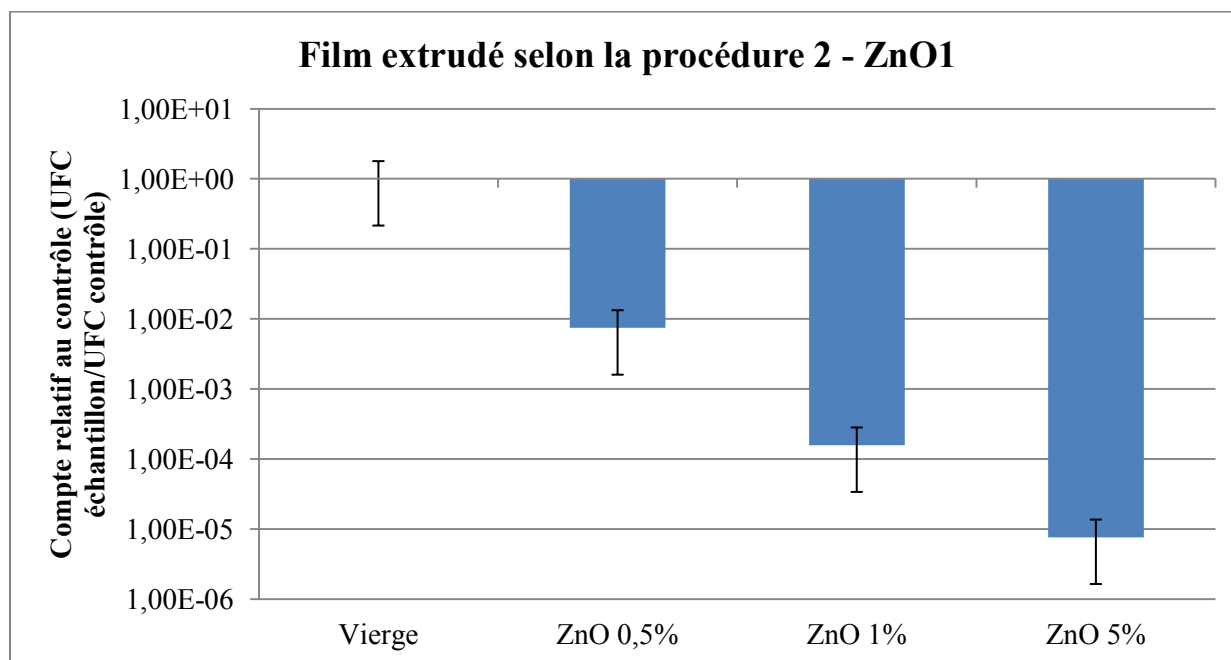


Figure 3-7 : Compte bactérien suivant une période d'action de 24 h en incubateur à 37°C pour les films LDPE/ZnO(1) ayant été extrudés selon la procédure 2

Les tests supplémentaires ont montré, consécutivement, des performances diminuant avec le temps ; passant de *log 4* de réduction pour un film de 2 %, un mois après la production, à aucun effet, 4 mois après la production des films. Ce phénomène a suscité un intérêt particulier. Une section distincte lui a donc été consacrée, soit la sous-section 3 de ce chapitre : « 3.3 Investigation de la perte des propriétés antibactériennes », afin d'élucider les changements structuraux impliqués dans cette perte de propriétés.

3.2.2 PARTICULES DE CaO ET Fe₂O₃

Dans le but de comparer un type de particule ayant une efficacité bactéricide semblable à celle du ZnO, des films contenant un autre oxyde minéral, le CaO, ont été préparés. La procédure 2 détaillée dans la section « Particules de ZnO(1) » a été utilisée pour la préparation des films avec du CaO. Pour les mélanges contenant du Fe₂O₃, nous avons utilisé le mélangeur interne, suivi d'un pressage à chaud pour la mise en forme des feuilles. L'addition du Fe₂O₃ avait pour objectif de tester une possible synergie entre les particules d'oxyde métallique,

en particulier une possible contribution du caractère hydrophile du Fe_2O_3 . Les résultats des tests antibactériens pour les films contenant du CaO sont présentés à la Figure 3-8. En comparaison avec les mélanges contenant les particules de ZnO(1), ces films présentent une efficacité moindre. Ces résultats sont en accord avec les performances rapportées pour chacune des particules, pour lesquelles des CMI de 0,99 mg/mL et 5mg/mL ont été rapportées pour le ZnO et la CaO respectivement.[78] La confirmation de la teneur de deux films sélectionnés au hasard a également été effectuée par thermogravimétrie. Les résultats sont présentés au Tableau 3-4.

Tableau 3-4 : Teneur mesurée des films de CaO (procédure 2)

Teneur cible (%)	Teneur mesurée(%)	Écart
2	2,25	13%
4	3,8	5%

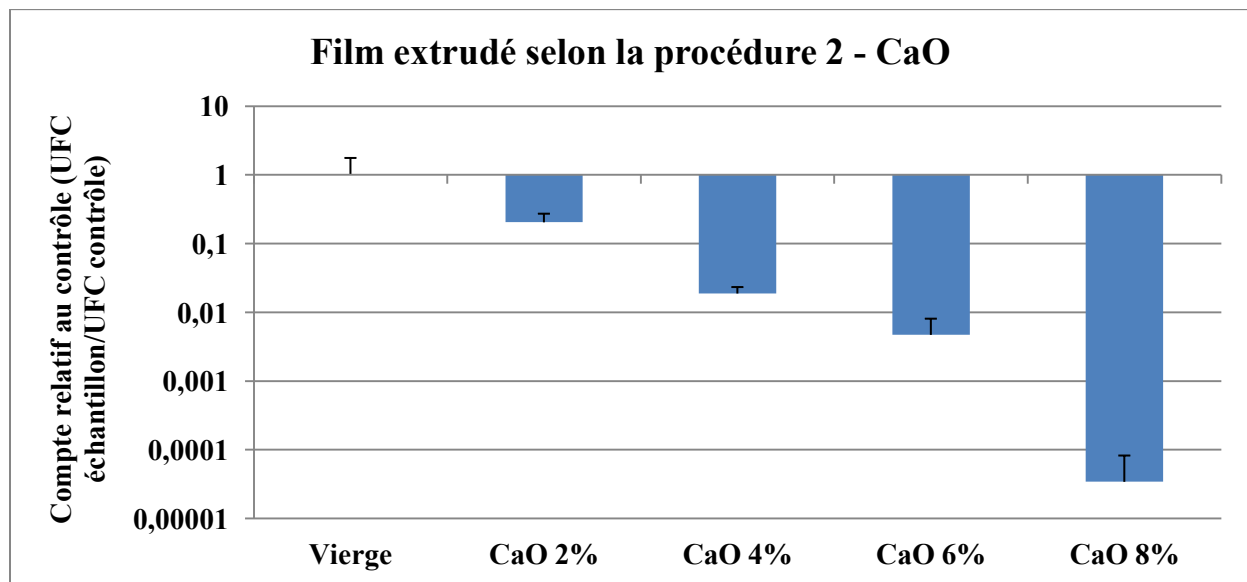


Figure 3-8 : Compte bactérien suivant une période d'action de 24 h en incubateur à 37°C pour les films de LDPE/CaO ayant été extrudés selon la procédure 2

Par ailleurs, il était intéressant de voir s'il y avait un effet synergistique possible entre différents types de particules. Comme une quantité imposante des combinaisons sont possibles, deux n'impliquant que des particules inorganiques, ont été testés. Dans un premier temps, la CaO a été combiné à deux formes cristallographiques de Fe_2O_3 pour ses propriétés hydrophiles.[79] Deuxièmement, la CaO et le ZnO(1) ont été ajoutés dans un même mélange pour évaluer toute synergie possible.

Le mélangeur interne à 200°C et 100 rotations par minute a servi à préparer ces compositions. Les mélanges suivants ont d'abord été préparés, 4 % CaO , 4%CaO/4% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et 4%CaO/4% $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Les

résultats des tests antibactériens sur ces films sont présentés à la Figure 3-9. En comparant ces résultats avec ceux du CaO 4 % préparé selon la procédure 2, il est évident que la qualité du mélange est moindre. Effectivement, la performance antibactérienne de cette teneur est quasi nulle, alors que pour le mélange extrudé, une réduction avoisinante $\log 2$ a été observée. De plus, l'ajout de 4 % de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ne semble pas avoir d'effet significatif sur les propriétés bactéricides du CaO. Toutefois, l'addition de 4 % de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ semble avoir un effet bénéfique, sur les propriétés antibactériennes du mélange. Cet effet est susceptible de provenir, comme attendu, des propriétés hydrophiles des particules de Fe_2O_3 , puisqu'un faible effet antibactérien est rapporté pour ces particules, par Karlsson et al..[36]

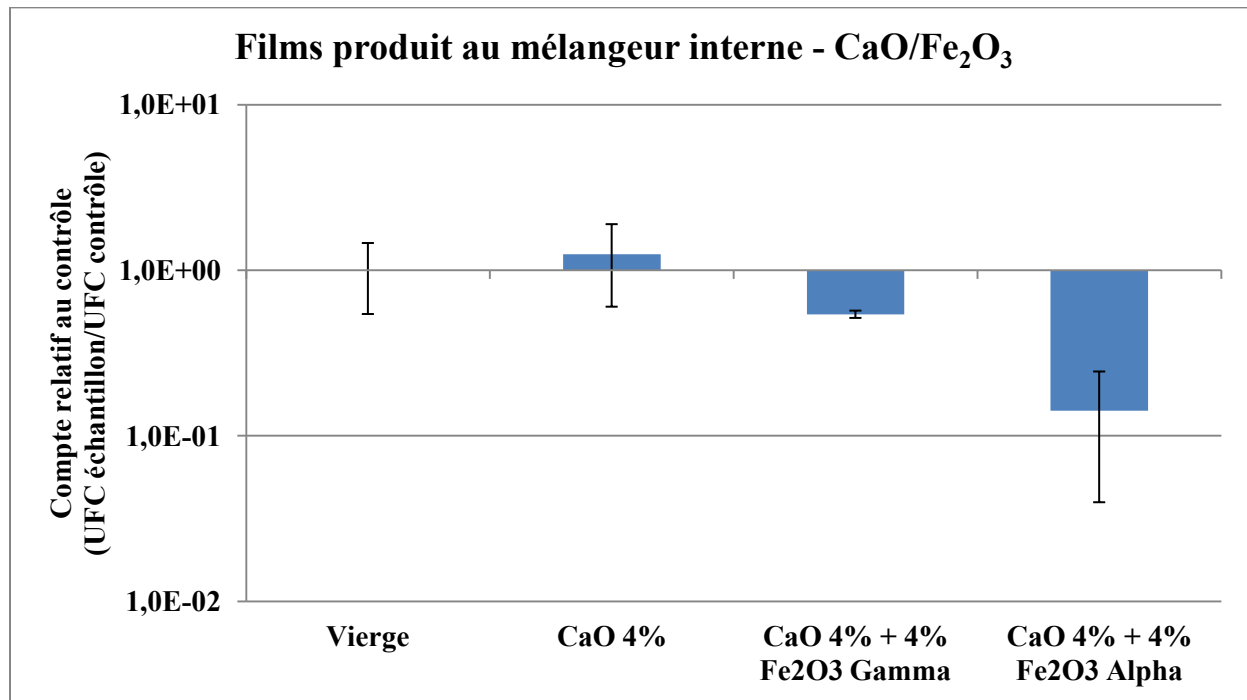


Figure 3-9 : Compte bactérien suivant une période d'action de 24 h en incubateur à 37°C pour les films de LDPE/CaO/Fe₂O₃

Ensuite, suivant la même procédure que pour les mélanges CaO/Fe₂O₃, des mélanges de ZnO(1)/CaO ont été effectués, puis testés à l'aide de la méthode statique en contact avec *E. coli*. Les résultats sont présentés à la Figure 3-10. En comparant les mélanges contenant 4 % ZnO/1% CaO avec celui ayant 2,5 % ZnO/ 2,5 % CaO, il semble que plus la teneur en ZnO(1) est élevée, plus l'efficacité antibactérienne est élevée. La CaO et le ZnO ne montrent donc pas d'effet synergique entre eux.

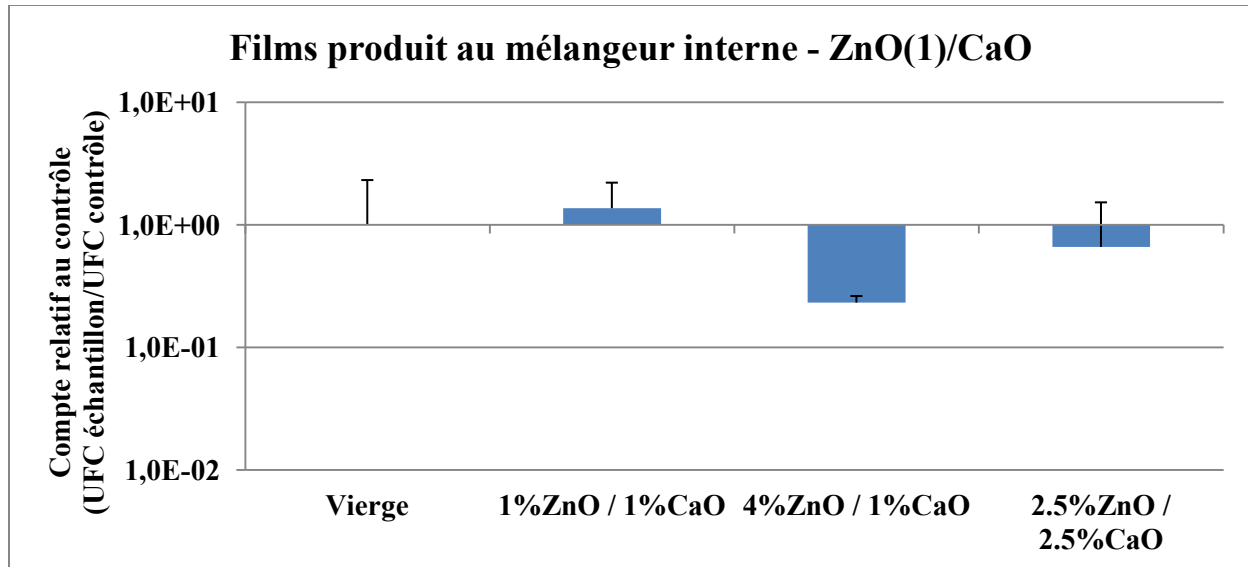


Figure 3-10 : Compte bactérien suivant une période d'action de 24 h en incubateur à 37°C pour les films de LDPE/ZnO/CaO

3.2.3 THYMOL ET ZnO

L'échantillon S₁₀ ayant donné des résultats très intéressants, une série de tests a été entreprise, afin de mieux cerner les concentrations de thymol viables à l'utilisation comme bactéricide alimentaire. D'abord, des films contenant 1 % et 2 % de thymol avec 1:1 massique de PE-g-AM, ont été préparés au mélangeur interne, puis testés. Leur effet très prononcé a requis que l'on diminue la teneur en thymol. Par ailleurs, le thymol avait été ajouté afin de voir son effet sur le temps de migration du thymol. Toutefois, les tests n'ont pu être complétés. Les nouveaux films, également préparés au mélangeur interne et aux conditions expérimentales usuelles, avec une concentration de 0,005 % (m/m) en thymol se sont avérés avoir une efficacité antibactérienne remarquable. Finalement, des tests combinant le ZnO et le thymol ont été effectués, afin d'identifier de possibles synergies. Les détails de ces tests sont présentés dans les paragraphes ci-dessous.

3.2.3.1 FILMS AVEC THYMOL

Étant donné l'effet prononcé du thymol contre la souche de *E. coli*, des tests visant à évaluer la sélectivité de l'effet antibactérien ont été effectués. Des films contenant 2 % de thymol et 2 % de PE-g-AM ont donc été testés contre une souche bactérienne dite gram-positif, soit *Staphylococcus aureus*. La Figure 3-11 montre une réduction de plus de $\log 6$. Ceci permet de valider l'efficacité du thymol contre les bactéries du type gram-positif, aussi bien que gram-négatif, tel l'*Escherichia coli*. Par ailleurs, ces films ont été testés contre la *Salmonella typhimurium*, une bactérie d'un genre causant des intoxications. Encore une fois, la réduction en nombre est majeure. Une réduction totale du nombre de bactéries est observée. Bien que ceci démontre l'efficacité contre ces différents genres bactériens, l'absence totale de bactérie viable empêche de distinguer le

potentiel bactéricide de chaque additif. Une concentration plus faible pourrait être viable sur le plan de la réduction du nombre de bactéries, tout en étant plus économiquement intéressante. Pour ce faire, une concentration de 0,005 % (m/m) de thymol a été testée. Cette concentration a été choisie, suivant les réglementations en vigueur à l'agence de réglementation des États-Unis (FDA).

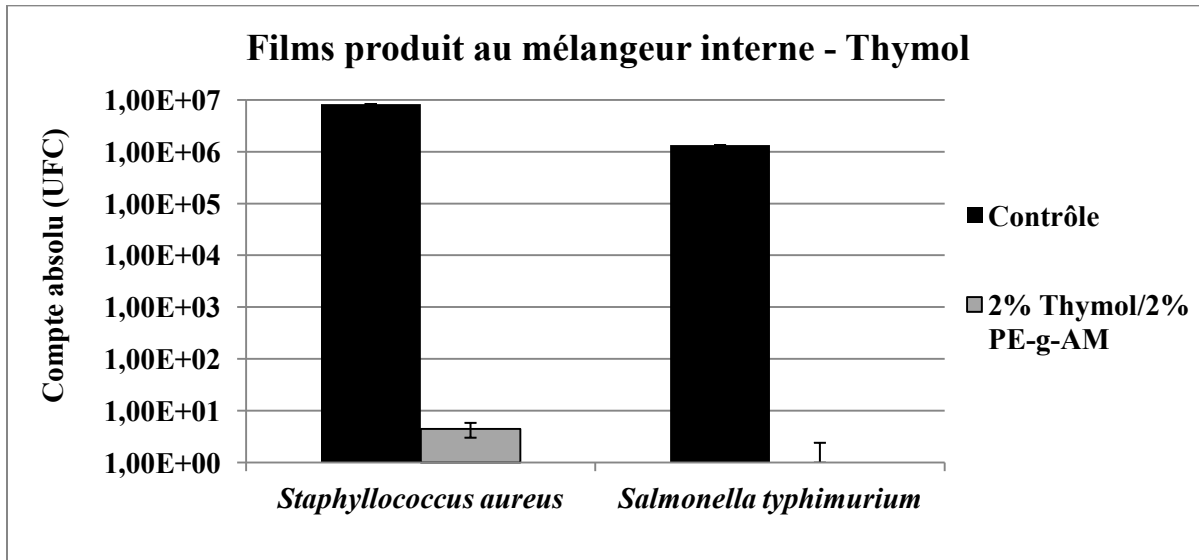


Figure 3-11 : Compte bactérien suivant une période d'action de 24 h en incubateur à 37°C pour les films de LDPE/Thymol contre deux genres bactériens

3.2.3.2 FILMS AVEC THYMOL ET ZNO

La faible concentration de 0,005 % de thymol s'est avérée avoir un effet antibactérien significatif. Les résultats des tests antibactériens sont présentés à la Figure 3-12. Cela est probablement dû à une migration du thymol à la surface, causant une concentration élevée sur la zone cible. Un mélange de thymol et de ZnO(1) a également été préparé, afin d'évaluer les interactions possibles. Une baisse de l'effet bactéricide a été observée, vis-à-vis du thymol seul (Figure 3-12). Ceci est probablement attribuable à une interaction entre les deux agents possédant une certaine polarité. Cette interaction présente un potentiel exploitable au niveau de la durabilité de l'effet bactéricide du thymol. En interagissant avec le ZnO(1) dû à leur caractère polaire, la migration du thymol à la surface du polymère est retardée. Ceci permettrait d'augmenter la charge dans le mélange, tout en respectant les limites sécuritaires de ce produit, en contact avec l'aliment. Ceci, couplé à un effet bactéricide prolongé du ZnO(1), présente une technologie d'intérêt pour le secteur alimentaire.

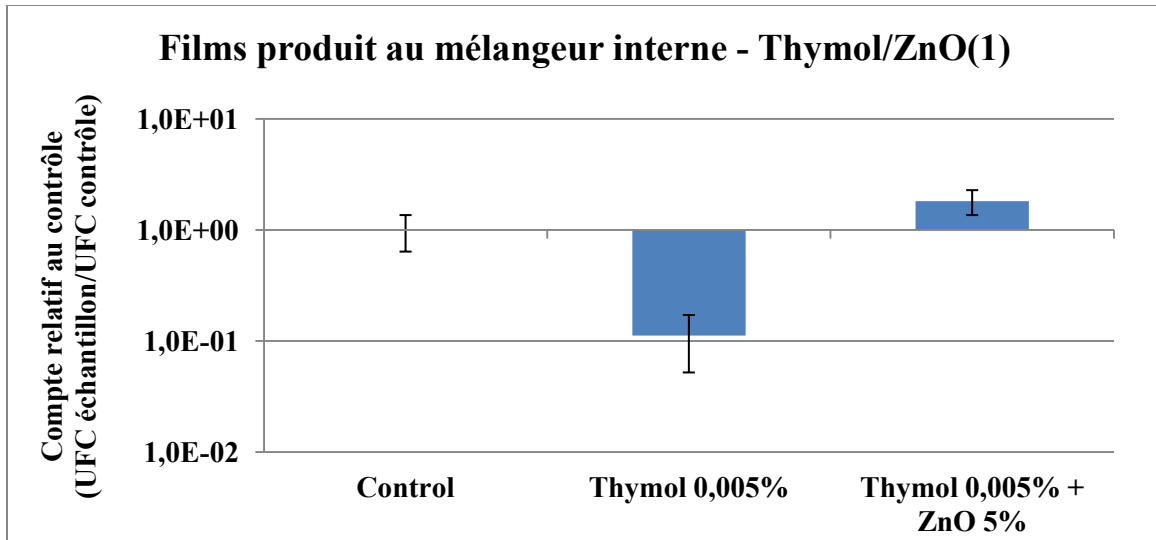


Figure 3-12 : Compte bactérien suivant une période d'action de 24 h en incubateur à 37°C pour les films de LDPE/Thymol et LDPE/ZnO/Thymol

3.3 INVESTIGATION DE LA PERTE DES PROPRIÉTÉS ANTIBACTÉRIENNES

3.3.1 LOCALISATION DES PARTICULES

Lors du procédé de mise en forme, une concentration de contrainte a lieu près des parois de la filière. Cette concentration de contraintes, appliquée sur le polyéthylène, entraîne un gradient de viscosité dans le matériau. La viscosité du polymère sera donc plus faible là où les contraintes sont maximales, soit près des parois. Comme la viscosité près des parois est plus faible, il est probable que les particules aient tendance à se déplacer vers cette zone. Plus de particules près des parois de la filière signifient aussi plus de particules à sa surface, donc une meilleure performance antibactérienne. Afin de valider une telle hypothèse, des sections transversales d'un échantillon à haute teneur en ZnO(1) ont été observées au MEB. Ces images sont présentées à la Figure 3-13. En comparant les images A et B, il n'est pas aisé, d'après le contraste seul, de constater que la section près de la surface du film présente plus de particules que celle près du centre. C'est pourquoi une analyse à l'aide d'un logiciel de traitement d'image a été effectuée. Les images de ces films ont été prises 28 jours après leur production. Les images C et D montrent les mêmes films à un plus fort grossissement. À partir de celles-ci, il est possible de valider la nature des hauts contrastes, apparaissant sur les images à faible agrandissement. En effet, il s'agit des particules de ZnO(1), deux observations permettent de l'affirmer. D'une part, des lignes de déformations apparaissent à la frontières de ces mêmes amas. Cette observation permet d'affirmer que les amas ont une rigidité de loin plus élevée à celle de la matrice. Le processus de coupe avec lame au diamant aurait

donc entraîné les amas, en déformant la matrice, ayant une rigidité beaucoup plus faible. D'autre part, la perte de cohésion partielle entre les amas à haut contraste (particules) et la matrice montre une incompatibilité entre les deux matières. Ce qui permet d'exclure qu'il s'agirait de zone cristallines qui sont de même nature que les zones amorphes et donc possèdent une bonne affinité.

Afin de quantifier une telle différence dans la localisation des particules, un traitement d'image a été effectué à l'aide du logiciel *ImageJ*. Lors de l'acquisition d'image au MEB, vu la nature du matériau, il est préférable de travailler à bas voltage. Toutefois, dû à la faible intensité du faisceau incident, il arrive que les récepteurs manquent d'information pour compléter l'image. À ce moment, des pixels « surexposés » apparaissent. Pour compenser, une augmentation du contraste et une légère diminution de la luminosité permettent de faire disparaître la majorité du bruit, soit les pixels « surexposés ». Une fois la neige retirée, une transformation de l'image sous forme binaire, permet au logiciel de délimiter le nombre et la surface occupée par les particules. Les statistiques relatives à cette procédure sont présentées au Tableau 3-5. En se fiant simplement aux résultats obtenus par le logiciel, il semble que le nombre de particules soit le même pour les deux sections, avec moins de 1% d'écart. Toutefois, en approfondissant l'analyse, on constate que la taille minimale des particules est la même, soit $0,038 \mu\text{m}^2$. En remettant cette valeur sur une dimension, soit un rayon et en supposant une particule sphérique, ce rayon est estimé comme étant $0,11 \mu\text{m}$, soit la dimension d'un pixel. Comme il est impossible de discriminer une particule d'un simple bruit, il est logique de retirer ces valeurs, puisqu'elles correspondent à la limite de résolution. Le résultat de cette opération est assez surprenant. Le nombre de particules pour la section centrale chute d'un facteur 9,3, alors que, pour la section en surface ce n'est que d'un facteur 1,8. Cette observation supporte donc l'hypothèse de départ, menant à une concentration de particules plus élevée en surface de la structure.

Malgré ce résultat probant, il doit être noté que les mélanges ne contenant pas de PE-g-AM ont des interactions particulières, émanant de leur incompatibilité avec le polymère. L'ajout de ce dernier pourrait donc considérablement modifier l'ampleur du phénomène. En contrepartie, la mise en forme de l'échantillon ayant été effectuée à la presse à chaud, les contraintes impliquées sont considérablement plus faibles que lors d'une extrusion à travers une filière. Les propriétés rhéofluidifiantes du polymère pourraient favoriser la présence des particules près de la frontière à contrainte maximale, soit les parois de la filière, puisqu'à cet endroit la viscosité sera la plus faible. Ceci pourrait donc favoriser d'avantage la présence des particules près de la surface, malgré la présence du PE-g-AM.

Tableau 3-5 : Statistiques liées au traitement des images à grossissement 1k des films de 10 % ZnO(1)

Variable	Section centrale	Section en surface
Données brutes		
Nombre de particules	2136	2119
Surface moyenne (μm^2)	0,124	0,69
Écart type (μm^2)	0,672	1,05
Surface minimale (μm^2)	0,038	0,04
Surface maximale (μm^2)	30,219	17,11
Surface modale (μm^2)	0,038	0,04
Valeurs minimales retirées		
Nombre de particules	230	1162

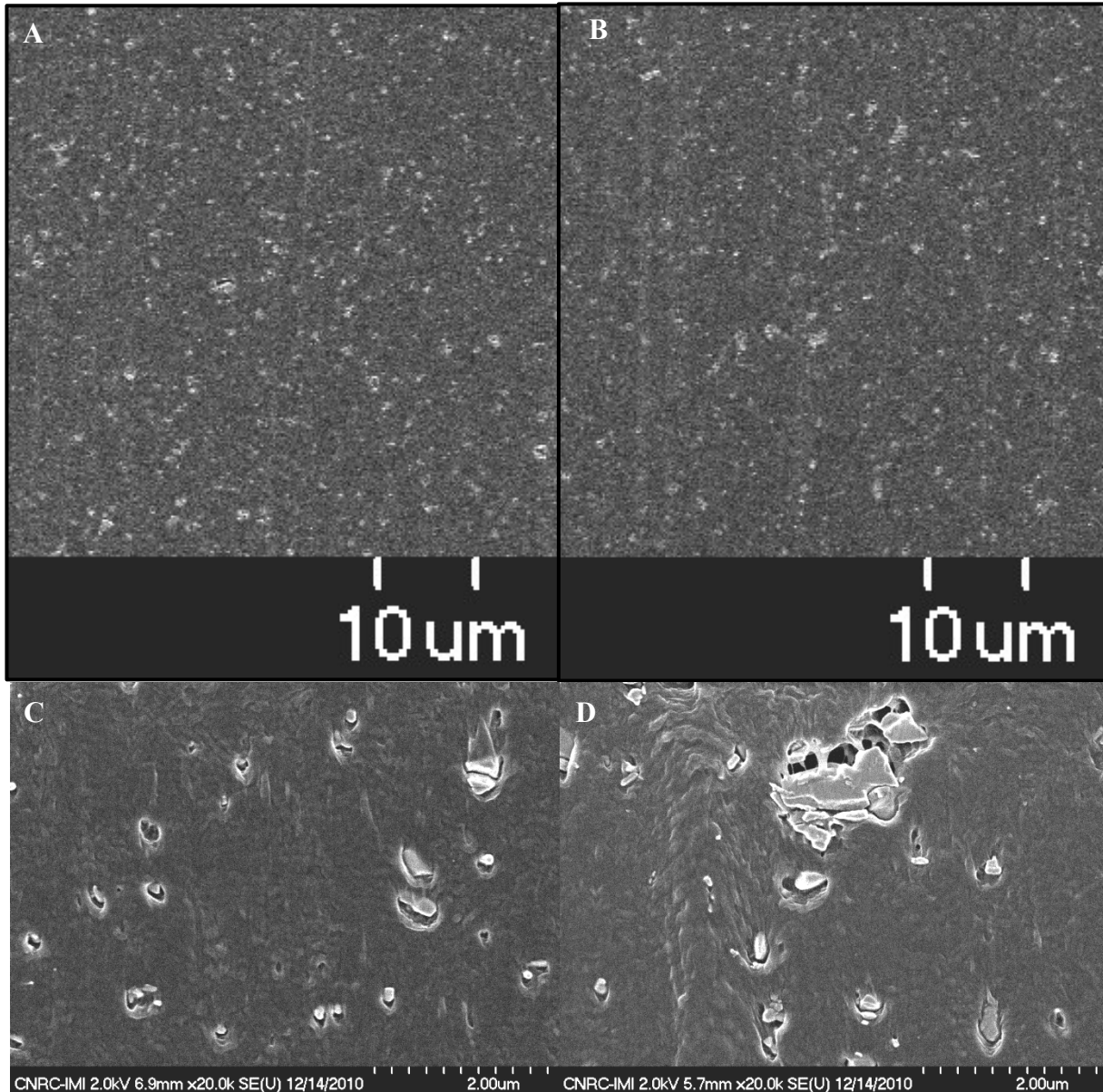


Figure 3-13 : Images MEB à 500x en (A) et (C) une section près de la surface du film à x500 et x20k et en (B) une section près du centre du film aux mêmes grossissement

3.3.2 PRÉSENCE EN SURFACE

Bien que le nombre de particules soit plus grand près de la surface du polymère à l'échelle du micromètre, ceci n'explique pas la baisse de performance des films. En effet, il semblerait que la surface locale (échelle micrométrique) des films ne soit pas représentative de la surface immédiate (échelle nanométrique). De plus, suite à une perte des propriétés antibactériennes, il semblerait que la surface immédiate subisse un vieillissement. Dans le but d'obtenir de l'information sur la surface en contact avec les bactéries, soit quelques nanomètres, une série de balayages ont été effectués à l'aide d'un MEB, équipé, cette fois, d'un appareil d'analyse élémentaire EDS (spectroscopie à énergie dispersive). Les résultats en termes de pourcentage

atomique et massique sont présentés au Tableau 3-6. Par ailleurs, quelques analyses de surfaces ont été effectuées à l'aide d'un appareil XPS.

Ces analyses ont été effectuées au même moment pour les films ayant été mis en forme selon les deux procédures. Ceci implique que les films de la procédure 1 (P1) avaient été produits 65 jours au préalable, et que cette période a été de 42 jours pour les films de la procédure 2 (P2). Dans l'éventualité où il y aurait eu un changement structural, ou même chimique de la surface, l'effet devrait donc être plus important sur le film P1. De plus, tous les échantillons contiennent le PE-g-AM dans un rapport 1 :1 avec le ZnO(1). Il est évident que les échantillons P1 possèdent une concentration plus élevée en oxygène. Il importe de comprendre à quoi est due cette différence. Les particules d'oxyde de zinc sont connues pour agir comme catalyseur et qu'en présence d'oxygène, ils génèrent des espèces réactives oxygénées. Sachant cela, il est très probable que les films, mis en contact avec l'air ambiant, aient réagi avec les espèces réactives oxygénées (ERO). Les réactions potentielles entre les ERO et la surface du polymère résulteraient donc en une modification de la composition de la surface.

D'autre part, en l'absence de toute réaction avec son environnement immédiat, la composition d'oxygène et de zinc devrait correspondre à un rapport 1:1. Toutefois, le rapport est plutôt de 4,3 et 6,1 pour les échantillons P1, tandis que l'échantillon P2 montre 1,7 fois le pourcentage atomique du zinc pour un échantillon, et l'absence totale dans l'autre. De plus, comme le pourcentage de zinc observé à la surface des échantillons P1 est plus élevé que pour les échantillons P2, la différence de composition en oxygène peut être, au moins en partie, due à la proportion des particules étant exposée à la surface du matériau. Moins de particules de zinc créent moins d'ERO. Les particules utilisées étant sphériques, elles ont un rapport des axes cristallographiques $a/c = 1$. En comparaison, une structure en plaquette aura $a/c > 1$ et une structure de forme cylindrique aura un rapport $a/c < 1$. Plus spécifiquement, dans le cas du ZnO une structure hexagonale donnera un rapport d'axes $a/c < 1$. [80-82] La Figure 3-14 montre la structure de type wurtzite, structure cristalline la plus fréquente de l'oxyde de zinc. Le schéma met en évidence les axes cristallographiques : a et c . Évidemment, pour le ZnO les cations et anions sont Zn^{2+} et O^{2-} , respectivement. Ainsi, selon le type de structure sphérique, autant la surface polaire, que la surface non polaire peuvent être exposées. La surface polaire étant constituée en alternance de zinc et d'oxygène, tandis que la surface non polaire présentera l'un ou l'autre, mais pas les deux. Pour le balayage 2 de l'échantillon P2, il semblerait que seuls les plans non polaires étaient exposés, puisqu'il y a absence totale d'oxygène. Ce qui n'est pas surprenant, puisqu'en présence de PE-g-AM, les particules devraient avoir une propension à exposer leur surface non polaire, de sorte que la surface polaire soit en contact avec le PE-g-AM. Ceci pourrait avoir pour effet de diminuer l'efficacité antibactérienne, puisque les plans polaires sont nécessaires à la production d'EROs.

Tableau 3-6 : Composition de la surface des films extrudés selon l'analyse MEB-EDS

Échantillon		C	O	ZnO
5% ZnO – Procédure 1 – balayage 1	% massique	40,58	1,02	0,98
	% atomique	97,72	1,85	0,43
5% ZnO – Procédure 1 – balayage 2	% massique	40,82	1,43	0,95
	% atomique	97,04	2,55	0,42
5% ZnO – Procédure 2 – balayage 1	% massique	39,75	0,82	1,99
	% atomique	97,6	1,51	0,9
5% ZnO – Procédure 2 – balayage 2	% massique	36,56	-	1,42
	% atomique	99,32	-	0,71

Également, la plus forte teneur de oxygène des films P1 et leur plus faible concentration de zinc en surface peut être attribuable à un réarrangement des particules dans la matrice. Les particules d'oxyde de zinc ont une très grande surface spécifique, ce qui peut donner lieu à de forte répulsions avec des molécules ayant peu d'affinité avec ces particules, soit l'air et le LDPE. Le copolymère PE-g-AM a été ajouté spécifiquement pour son affinité avec les particules. Il est donc trivial que les particules aient cette propension à diminuer leur surface de contact avec l'air et à augmenter celle avec le PE-g-AM.

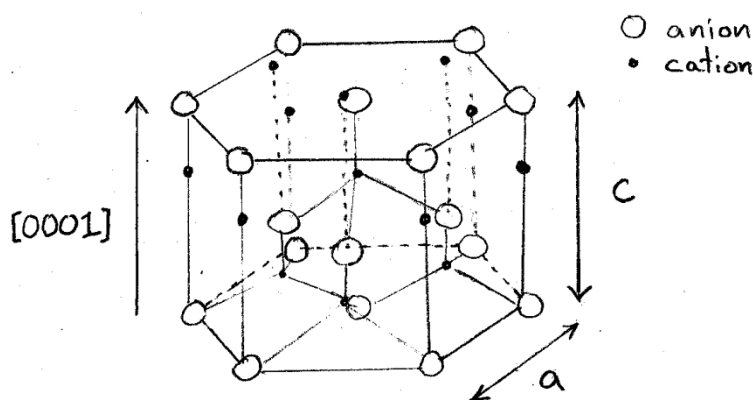


Figure 3-14 : Structure de type Wurtzite

Pour conclure, les analyses XPS, présentées aux figures 3-15 et 3-16, correspondent respectivement à la surface d'un film contenant 39% massique de ZnO et aux particules de ZnO 20nm. Le pic correspondant au

Zinc situé à 1025 eV, n'apparaît pas du tout sur l'analyse du film contenant 39% de ZnO. Pour une analyse ayant une profondeur de l'ordre de 10 nm, ces résultats mettent en évidence l'absence des particules de ZnO à la surface du polymère. En considérant un temps de demi-vie de l'ordre des nano à micro-secondes pour les ERO, il est plausible que les particules accusent un manque de proximité. Cette distance trop grande entre les particules et la surface d'action, peut expliquer l'efficacité réduite des particules du point de vue antibactérien.

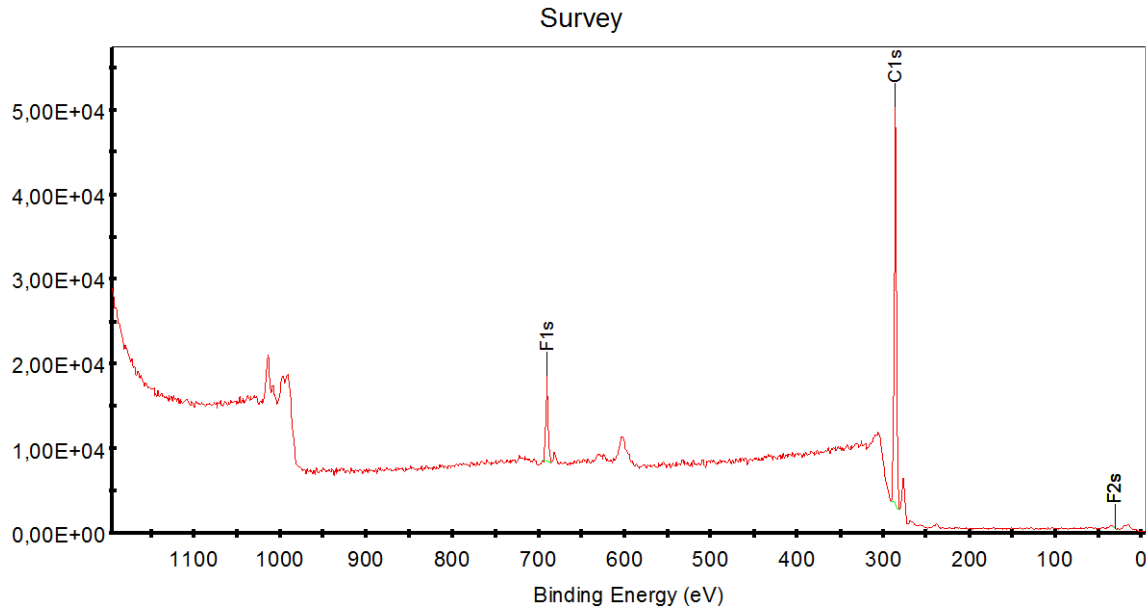


Figure 3-15 : Analyse XPS de la surface d'un film de LDPE 39% ZnO 20nm et 39% de PE-g-AM

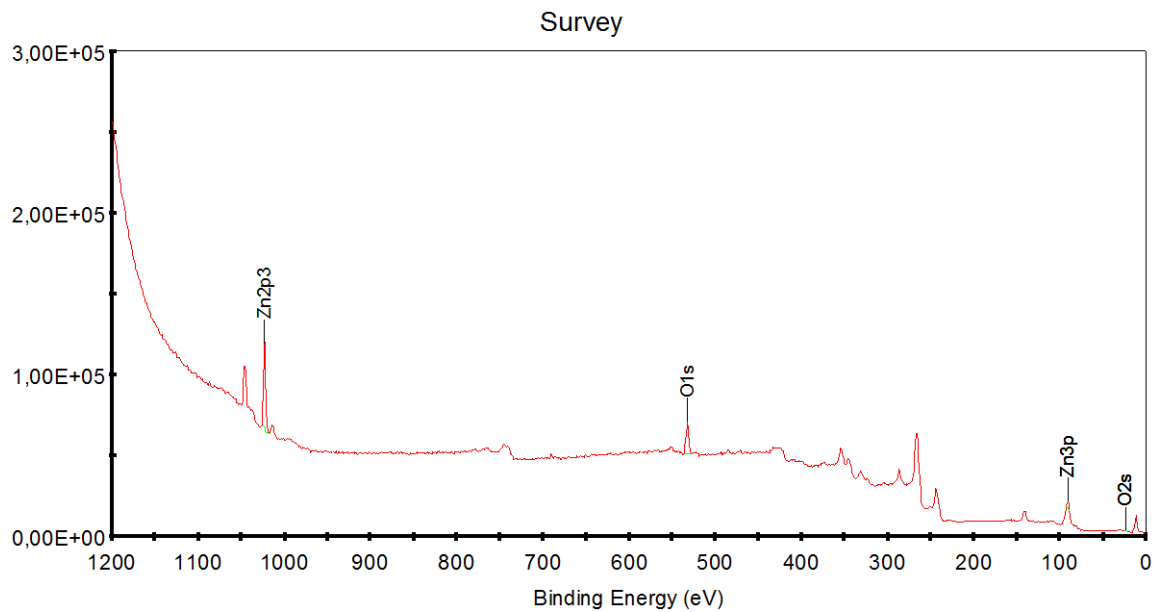


Figure 3-16 : Analyse XPS de la surface du ZnO 20nm pur sous forme de poudre

CHAPITRE 4 : RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX SUR LA MIGRATION DES AGENTS DE GLISSEMENT

4.1 INTRODUCTION

La migration de l'érucamide est régit par l'incompatibilité entre l'agent et la matrice de polymère. Ceci implique des principes thermodynamiques relativement complexes (paramètres d'interaction, diagramme de phase, etc) et, couplé à la structure moléculaire élaborée des polymères, il serait difficile de développer un modèle sur la base de ces principes. Le but étant de connaître l'évolution de la concentration de l'additif à la surface dans un court laps de temps, l'élaboration d'une courbe d'étalonnage apparaissait comme une solution intéressante. Nous avons donc étudié deux systèmes d'un intérêt particulier, soit l'érucamide/LDPE et l'érucamide/LLDPE, qui sont des polyoléfinés très largement utilisées comme couche de scellant dans les emballages multicouches. D'abord, quelques observations sommaires concernant divers aspects sont présentées. Ensuite, une comparaison avec un agent de glissement ayant un poids moléculaire un peu plus faible, soit l'oléamide est faite. Pour plus de détails, le lecteur intéressé pourra se référer à la publication faite à la conférence ANTEC 2012, également incluse en annexe, à la section « A2.2 AGENTS DE GLISSEMENT – Compte rendu (Anglais) ».

D'abord, il a été constaté que l'absorbance mesurée en réflexion à la surface des films à l'aide de l'appareil FTIR atteint des valeurs plateau plus élevées pour le LLDPE que pour le LDPE. Aussi, le LLDPE semble posséder une concentration critique entre 600 et 2000 ppm, au-delà de laquelle une migration quasi-instantanée est observée. Les variations dans la cristallinité des PE pour les différentes concentrations d'érucamide n'étaient pas significatives. Par contre, la cristallinité plus importante obtenue pour le LLDPE vis-à-vis du LDPE peut expliquer, de par l'incompatibilité marquée qu'elles procurent, le taux de migration plus élevé observé dans le cas de la matrice LLDPE. Les deux systèmes présentaient un taux de migration accru, directement proportionnel à la concentration d'érucamide. C'est-à-dire que pour une concentration d'érucamide plus élevée, une concentration en surface donnée est atteinte plus rapidement. Pour illustrer ces propos, quelques résultats importants sont présentés en annexe, à la section « A2.1 AGENTS DE GLISSEMENT ».

4.2 OLÉAMIDE VERSUS ÉRUCAMIDE

Des mélanges de LLDPE et de chacun des agents de glissement ont été préparés. Puis, des balayages avec l'appareil FTIR ont été effectués consécutivement à un intervalle de temps, afin d'observer l'augmentation de la couche d'agent de glissement à la surface des films. La molécule d'oléamide possède une chaîne d'hydrocarbure de 18 atomes de carbones, tandis que l'érucamide en possède 24. Cette différence peut influencer

sur le caractère polaire de la molécule. De plus, un double lien est présent au carbone 9 de l'oléamide, tandis qu'il est situé au carbone 15 sur la chaîne de l'érucamide. Cette différence, due à la rigidité du double lien, peut influencer sur la mobilité de la chaîne à l'intérieur de la matrice de polymère. La Figure 4-1 illustre bien la différence entre le taux de migration de l'érucamide et de l'oléamide. À un temps de migration faible, l'absorbance pour les deux échantillons est très semblable. Par ailleurs, environ 100 heures sont nécessaires avant qu'une distinction nette soit observable. L'échantillon de 200 ppm montre bien que, même à de faibles teneurs, l'érucamide a une plus forte propension à migrer hors du LLDPE. Cette distinction est accentuée par les échantillons ayant des concentrations plus élevées. La différence de position du double lien ne semble donc pas être à l'origine d'un encombrement stérique significativement différent. C'est plutôt l'effet de polarité accrue que procurent les 6 atomes de carbones additionnels qui favorisent la migration de l'érucamide hors du LLDPE. Les figures 4-2 et 4-3 montrent les résultats pour des échantillons de 600 ppm et 10000 ppm, respectivement. En comparant 200 ppm et 600 ppm, on constate qu'après 100 heures de migration, l'absorbance à la surface du film pour l'oléamide est très semblable. Même pour le film de 10000 ppm, l'absorbance est à peine le double de celle observée à 200 ppm. En contrepartie, l'érucamide additionnel se reflète par une augmentation de la quantité à la surface du film. Ainsi, l'augmentation de la teneur en érucamide peut se refléter directement comme une diminution du temps pour atteindre un coefficient de friction suffisamment faible. Par contre, il est plus risqué d'ajouter un excédent de ce produit, ce qui nuira aux performances du film, en favorisant l'occurrence de transfert sur la couche d'abus. La couche d'abus sert aux propriétés mécaniques d'un emballage multicouche; elle constitue la couche externe. Effectivement, la nature polaire des polymères utilisés comme couche externe des films alimentaires favorise leur compatibilité avec les agents de glissement contenant une fonction amide. Lorsque les films sont roulés pour entreposage, les couches internes et externes sont en contact, ce qui donne l'opportunité à l'agent de glissement de transférer sur le film de nature plus polaire. Typiquement, la couche d'abus est faite de polyéthylène téréphtalate, de nylon ou encore de polypropylène. Le polypropylène, étant une polyoléfine, constitue le matériau le moins problématique. Finalement, l'ajout du triple de la teneur d'érucamide de 200 ppm à 600 ppm procure un peu plus de 60% d'avantage d'érucamide à la surface du film, tandis qu'une augmentation semblable est observée pour près de dix-sept fois la teneur (600 ppm à 10000 ppm). Ces résultats renforcent l'importance de l'optimisation de cet additif.

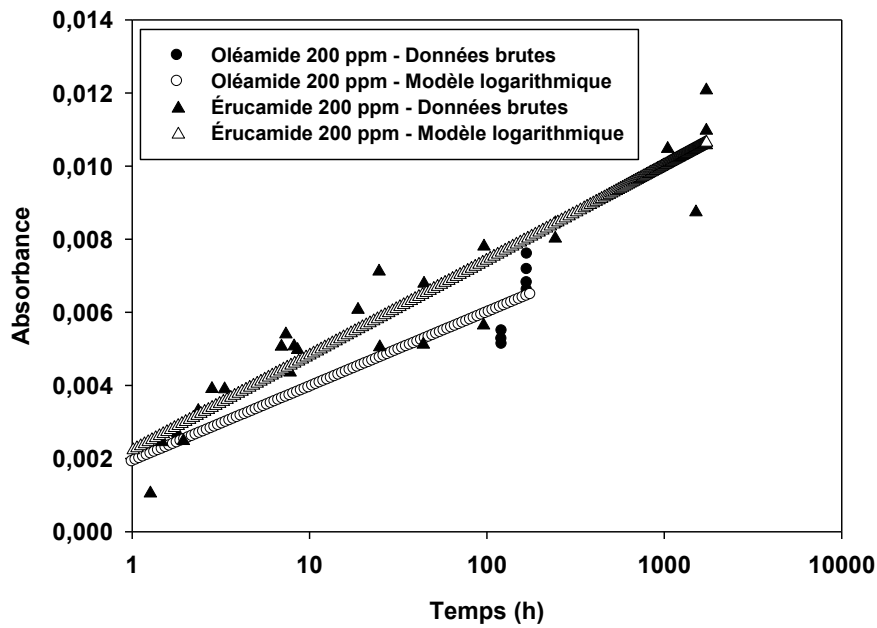


Figure 4-1 : Absorbance en fonction du temps pour 200 ppm d'érucamide et d'oléamide

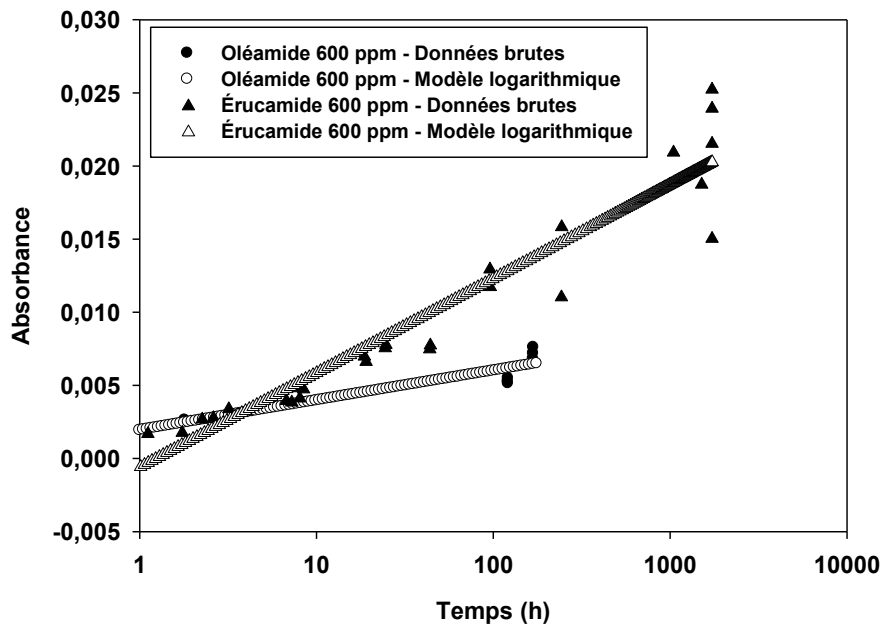


Figure 4-2 : Absorbance en fonction du temps pour 600 ppm d'érucamide et d'oléamide

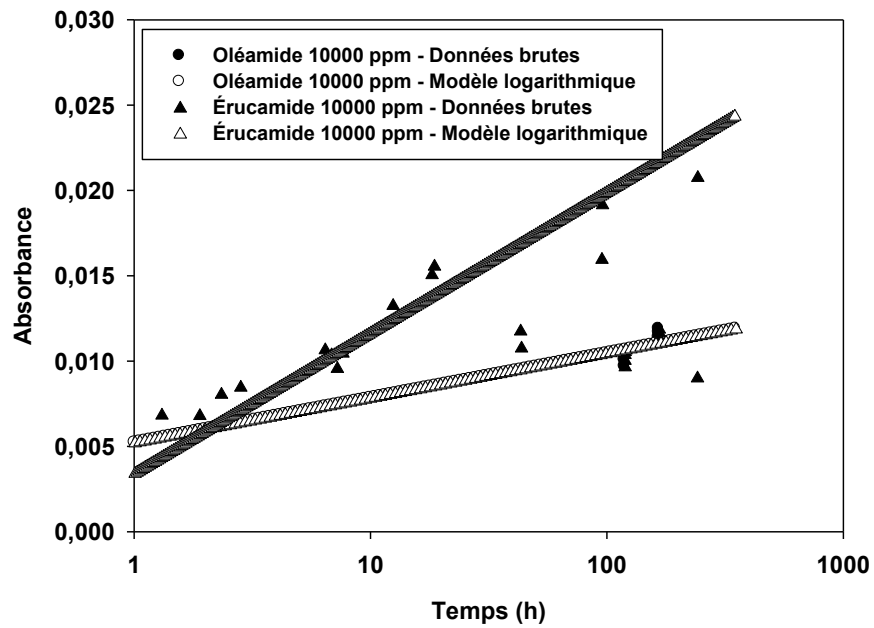


Figure 4-3 : Absorbance en fonction du temps pour 10000 ppm d'érucamide et d'oléamide

CHAPITRE 5 : CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

5.1 CONCLUSIONS

Des films antibactériens impliquant l'utilisation de nanoparticules d'oxyde métallique, ont été produits, et leur efficacité a été démontrée. Tel qu'attendu, les particules de plus petite taille possédaient une meilleure activité antibactérienne. L'utilisation du PE-g-AM dans un rapport 1 :1 avec les particules de ZnO, en tant que comptabilisant, a permis d'améliorer la dispersion des particules dans le mélange, ainsi que l'efficacité bactéricide des films. Que ce soit en effectuant la procédure d'extrusion de deux étapes avec l'ajout des particules dans la zone d'alimentation, ou encore en effectuant le mélange en trois étapes avec l'alimentation des particules dans la zone médiane, dans les deux cas, la CMI se trouvait en deçà de 0,5%. De plus, l'effet bactéricide était important à partir de concentrations avoisinant 2% de ZnO ayant une taille de 20 nm. Les particules de CaO se sont avérées légèrement moins efficace, avec une concentration critique de près de 2%, et un effet bactéricide important à partir de 6%. L'ajout de Fe_2O_3 au CaO n'a pas permis une augmentation intéressante de l'effet antibactérien. Pour ce qui est de la combinaison ZnO/CaO, cela a simplement confirmé que plus haute était la concentration en ZnO, meilleures étaient les performances. Aucune synergie n'a été observée lors de ces essais combinatoires. Par ailleurs, il a été démontré qu'à la surface des films, une quantité accrue de particules étaient présentes. Ceci a été attribué à la méthode de mise en forme. Finalement, l'analyse élémentaire de la surface des films extrudés a permis de constater une modification au fil du temps, causé par un réarrangement des particules en surface. Ce réarrangement en surface est attribuable au problème de compatibilité. La lacune au niveau de la compatibilité engendre donc une dualité dispersion-disponibilité. D'une part, une bonne compatibilité permettra l'atteinte d'une dispersion satisfaisante. En contrepartie, la bonne compatibilité entre la matrice et les particules favorise leur surface de contact, ce qui diminue la surface libre des particules. Conséquemment, une bonne dispersion n'est pas nécessairement gage d'une bonne efficacité antibactérienne. Au mieux de nos connaissances, ces travaux constituent les premiers efforts à l'élaboration d'un film de polyoléfine préparé par mélange à l'état fondu, ayant des propriétés antibactériennes.

5.2 RECOMMANDATIONS

Le manque de compatibilité entre les oxydes métalliques et la matrice non polaire constitue le principal défi à l'obtention d'un film antibactérien efficace. L'utilisation de diverses méthodes afin de concentrer les particules à la surface du polymère augmenterait significativement leur efficacité. Ceci permettrait de diminuer la charge requise. Par exemple, en dopant l'oxyde de zinc d'un élément magnétique à une teneur de 1 à 10 %,

des propriétés ferromagnétiques peuvent être obtenues. Il est également possible d'obtenir un résultat similaire en synthétisant les particules de manière à encapsuler un matériau ferromagnétique. Ceci permettrait de focaliser la localisation des particules à la surface du film, par l'application d'un champ magnétique externe.

Par ailleurs, la compatibilisation des particules par un revêtement au silane a permis à Murariu M. [11] de prévenir la dégradation des fibres de polylactide (PLA). Toutefois, l'évaluation des performances antibactériennes a été effectuée avec un tissu contenant les particules non traitées. Il est donc très difficile de croire en la viabilité d'une telle technologie, puisque l'activité catalytique des particules sera grandement réduite, suite au revêtement au silane. Preuve suffisante de cette réduction d'activité est la diminution de la dégradation de la matrice, dû à la présence des nanoparticules. Un compatibilisant ayant une moins grande polarité que l'anhydride maléique pourrait donc constituer une piste intéressante. L'effet de désagrégation étant légèrement moins prononcée, il est possible que la stabilité du mélange au film du temps en soit accrue.

Finalement, les huiles essentielles constituent un groupe d'agents antibactériens qui gagnerait à être maîtrisé. Un aspect important est l'aptitude à contrôler le taux de diffusion de l'agent hors du film de polymère. En raison de leur nature, les agents sont portés à être expulsés rapidement à l'extérieur des films de polyoléfine. Le greffage de ces agents sur des alcanes ayant une vingtaine de carbones ou plus devrait permettre un ajustement du temps de migration. Ceci est envisageable, suivant le fait que l'affinité avec le polymère augmente avec la longueur de la chaîne.

RÉFÉRENCES

- [1] (2012, 21-03-2012). *CDC Estimates of Foodborne Illness in the United States*. Available: <http://www.cdc.gov/foodborneburden/2011-foodborne-estimates.html>
- [2] (2010, 10-04-2012). *New strategy to tackle food poisoning bug*. Available: <http://www.food.gov.uk/news/newsarchive/2010/jul/campyresearch>
- [3] (2012). *Causes of Food Poisoning*. Available: <http://www.inspection.gc.ca/food/consumer-centre/food-safety-tips/causes-of-food-borne-illness/eng/1331151916451/1331152055552>
- [4] S. Weatherill, C. Cl  roux, and P. Gaudet. (2009, 21-03-2012). *Révision sur l'enquête relative à la listériose*. Available: http://www.listeriosis-listeriose.investigation-enquete.gc.ca/index_f.php?s1=rpt&page=chap03
- [5] (2011, 21-03-2012). *Renforcement du système de salubrité des aliments*. Available: <http://www.inspection.gc.ca/au-sujet-de-l-acia/salle-de-nouvelles/communiques/renforcement-du-systeme-de-salubrite-des-aliments/fra/1324326473903/1324326506808>
- [6] J. Berger, B. Englert, Z. Lingbo, and C. P. Wong, "Formation of Tunable Zinc Oxide Structures via Solution Method for use in Self-Cleaning Applications," in *Advanced Packaging Materials: Processes, Properties and Interface, 200611th International Symposium on*, 2006, pp. 93-97.
- [7] F.-M. Chang, S.-L. Cheng, S.-J. Hong, Y.-J. Sheng, and H.-K. Tsao, "Superhydrophilicity to superhydrophobicity transition of CuO nanowire films," *Applied Physics Letters*, vol. 96, pp. 114101-3, 2010.
- [8] K. Lewis and A. M. Klibanov, "Surpassing nature: rational design of sterile-surface materials," *Trends in Biotechnology*, vol. 23, pp. 343-348, 2005.
- [9] G. Applerot, R. Abu-Mukh, A. Irzh, J. Charmet, H. Keppner, E. Laux, G. Guibert, and A. Gedanken, "Decorating Parylene-Coated Glass with ZnO Nanoparticles for Antibacterial Applications: A Comparative Study of Sonochemical, Microwave, and Microwave-Plasma Coating Routes," *Acs Applied Materials & Interfaces*, vol. 2, pp. 1052-1059, Apr 2010.
- [10] C. Piccirillo, S. Perni, J. Gil-Thomas, P. Prokopovich, M. Wilson, J. Pratten, and I. P. Parkin, "Antimicrobial activity of methylene blue and toluidine blue O covalently bound to a modified silicone polymer surface," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 19, pp. 6167-6171, 2009.
- [11] M. Murariu, A. Doumbia, L. Bonnaud, A. L. Dechief, Y. Paint, M. Ferreira, C. Campagne, E. Devaux, and P. Dubois, "High-Performance Polylactide/ZnO Nanocomposites Designed for Films and Fibers with Special End-Use Properties," *Biomacromolecules*, vol. 12, pp. 1762-1771, 2011/05/09 2011.

- [12] T. Yuranova, R. Mosteo, J. Bandara, D. Laub, and J. Kiwi, "Self-cleaning cotton textiles surfaces modified by photoactive SiO₂/TiO₂ coating," *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, vol. 244, pp. 160-167, Feb 1 2006.
- [13] C. Hanley, A. Thurber, C. Hanna, A. Punnoose, J. Zhang, and D. Wingett, "The Influences of Cell Type and ZnO Nanoparticle Size on Immune Cell Cytotoxicity and Cytokine Induction," *Nanoscale Research Letters*, vol. 4, pp. 1409-1420, 2009.
- [14] R. Brayner, "The toxicological impact of nanoparticles," *Nano Today*, vol. 3, pp. 48-55.
- [15] K. Ohkura, A. Sukeno, H. Nagamune, and H. Kourai, "Bridge-linked bis-quaternary ammonium anti-microbial agents: relationship between cytotoxicity and anti-bacterial activity of 5,5'-[2,2'-(tetramethylenedicarbonyldioxy)-diethyl]bis(3-alkyl-4-methylthiazonium iodide)s," *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, vol. 13, pp. 2579-2587, 2005.
- [16] P. Rivalland, K. Vié, L. Coiffard, and Y. De Roeck-Holtzhauer, "Cytotoxicity tests of antibacterial agents on human fibroblasts cultures," *Pharmaceutica Acta Helvetiae*, vol. 69, pp. 159-162, 1994.
- [17] F. Kautzky, A. Hartinger, L. D. Köhler, and H.-J. Vogt, "In vitro cytotoxicity of antimicrobial agents to human keratinocytes," *Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology*, vol. 6, pp. 159-166, 1996.
- [18] B. Alexandre, D. Langevin, P. Médéric, T. Aubry, H. Couderc, Q. T. Nguyen, A. Saiter, and S. Marais, "Water barrier properties of polyamide 12/montmorillonite nanocomposite membranes: Structure and volume fraction effects," *Journal of Membrane Science*, vol. 328, pp. 186-204, 2009.
- [19] (2001, 22-03-2012). *A Laboratory Manual for X-Ray Powder Diffraction*. Available: <http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/htmldocs/clays/smc.htm>
- [20] M. J. Galotto, J. E. Bruna, A. Guarda, F. Rodriguez, and J. Miltz, "Effect of Copper-Modified Clay in Polyethylene as an Active Antimicrobial Agent," presented at the 17th IAPRI World Conference on Packaging, Tianjin, China, 2010.
- [21] Y.-B. Wang, J.-T. Yang, Z.-D. Fei, F. Chen, and M.-Q. Zhong, "Preparation and antibacterial performance of zinc pyrithione/montmorillonite," *Wuji Cailiao Xuebao/Journal of Inorganic Materials*, vol. 25, pp. 512-516, 2010.
- [22] F. Ohashi, S. Ueda, T. Taguri, S. Kawachi, and H. Abe, "Antimicrobial activity and thermostability of silver 6-benzylaminopurine montmorillonite," *Applied Clay Science*, vol. 46, pp. 296-299, 2009.

- [23] X. P. Xia, S. Z. Cai, J. H. Hu, and C. S. Xie, "Water absorption characteristics of novel Cu/LDPE nanocomposite for use in intrauterine devices," *Journal of Biomedical Materials Research Part B-Applied Biomaterials*, vol. 79B, pp. 345-352, Nov 2006.
- [24] O. Mahapatra, M. Bhagat, C. Gopalakrishnan, and K. D. Arunachalam, "Ultrafine dispersed CuO nanoparticles and their antibacterial activity," *Journal of Experimental Nanoscience*, vol. 3, pp. 185 - 193, 2008.
- [25] L. Famá, P. G. Rojo, C. Bernal, and S. Goyanes, "Biodegradable starch based nanocomposites with low water vapor permeability and high storage modulus," *Carbohydrate Polymers*, vol. 87, pp. 1989-1993, 2012.
- [26] Z. F. Wang, B. Wang, N. Qi, X. M. Ding, and J. L. Hu, "Free volume and water vapor permeability properties in polyurethane membranes studied by positrons," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 88, pp. 212-216, 2004.
- [27] L. L. Zhang, Y. H. Jiang, Y. L. Ding, N. Daskalakis, L. Jeuken, M. Povey, A. J. O'Neill, and D. W. York, "Mechanistic investigation into antibacterial behaviour of suspensions of ZnO nanoparticles against E. coli," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 12, pp. 1625-1636, Jun 2010.
- [28] L. K. Adams, D. Y. Lyon, and P. J. J. Alvarez, "Comparative eco-toxicity of nanoscale TiO₂, SiO₂, and ZnO water suspensions," *Water Research*, vol. 40, pp. 3527-3532, Nov 2006.
- [29] A. Lipovsky, Z. Tzitrinovich, H. Friedmann, G. Applerot, A. Gedanken, and R. Lubart, "EPR Study of Visible Light-Induced ROS Generation by Nanoparticles of ZnO," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, pp. 15997-16001, Sep 10 2009.
- [30] J. P. Mosnier, R. J. O'Haire, E. McGlynn, M. O. Henry, S. J. McDonnell, M. A. Boyle, and K. G. McGuigan, "ZnO films grown by pulsed-laser deposition on soda lime glass substrates for the ultraviolet inactivation of Staphylococcus epidermidis biofilms," *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 10, pp. -, Aug 2009.
- [31] O. Yamamoto, "Influence of particle size on the antibacterial activity of zinc oxide," *International Journal of Inorganic Materials*, vol. 3, pp. 643-646, 2001.
- [32] V. Chaurasia, N. Chand, and S. K. Bajpai, "Water Sorption Properties and Antimicrobial Action of Zinc Oxide Nanoparticles-Loaded Cellulose Acetate Films," *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, vol. 47, pp. 309 - 317, 2010.
- [33] J. Sawai and T. Yoshikawa, "Quantitative evaluation of antifungal activity of metallic oxide powders (MgO, CaO and ZnO) by an indirect conductimetric assay," *Journal of Applied Microbiology*, vol. 96, pp. 803-809, 2004.

- [34] A. M. Ferrari and G. Pacchioni, "Surface reactivity of MgO oxygen vacancies: electrostatic mechanisms in the formation of O-2(-) and CO- species," *Journal of Chemical Physics*, vol. 107, pp. 2066-2078, Aug 8 1997.
- [35] M. Xu, D. Fujita, S. Kajiware, T. Minowa, X. Li, T. Takemura, H. Iwai, and N. Hanagata, "Contribution of physicochemical characteristics of nano-oxides to cytotoxicity," *Biomaterials*, vol. 31, pp. 8022-8031, 2010.
- [36] H. L. Karlsson, P. Cronholm, J. Gustafsson, and L. Möller, "Copper Oxide Nanoparticles Are Highly Toxic: A Comparison between Metal Oxide Nanoparticles and Carbon Nanotubes," *Chemical Research in Toxicology*, vol. 21, pp. 1726-1732, 2008.
- [37] C. Marambio-Jones and E. Hoek, "A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 12, pp. 1531-1551, 2010.
- [38] M. Grandcolas, J. Ye, and N. Hanagata, "Combination of photocatalytic and antibacterial effects of silver oxide loaded on titania nanotubes," *Materials Letters*, vol. 65, pp. 236-239, 2011.
- [39] T. Takahashi, M. Imai, I. Suzuki, and J. Sawai, "Growth inhibitory effect on bacteria of chitosan membranes regulated with deacetylation degree," *Biochemical Engineering Journal*, vol. 40, pp. 485-491, 2008.
- [40] M. Kong, X. G. Chen, K. Xing, and H. J. Park, "Antimicrobial properties of chitosan and mode of action: A state of the art review," *International Journal of Food Microbiology*, vol. 144, pp. 51-63, 2010.
- [41] T.-C. Yang, C.-C. Chou, and C.-F. Li, "Antibacterial activity of N-alkylated disaccharide chitosan derivatives," *International Journal of Food Microbiology*, vol. 97, pp. 237-245, 2005.
- [42] S. Chen, G. Wu, and H. Zeng, "Preparation of high antimicrobial activity thiourea chitosan-Ag⁺ complex," *Carbohydrate Polymers*, vol. 60, pp. 33-38, 2005.
- [43] C. Jun, Y. Jianhong, W. Changgao, H. Ying, L. Jianguo, and F. Lihong, "Structural characterization and antimicrobial activity of chitosan (CS-40)/nisin complexes," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 116, pp. 3702-7, 2010.
- [44] (2012, 10-04-2012). *ZINC OMADINE® Fine Particle Size (FPS) Fungicide-Algaecide Dispersion (zinc pyrithione)*. Available: <http://www.archchemicals.com/Fed/PC/Products/AntiDandruff/ZincOmandineFPS.htm>
- [45] C. Yao, X. Li, K. G. Neoh, Z. Shi, and E. T. Kang, "Surface modification and antibacterial activity of electrospun polyurethane fibrous membranes with quaternary ammonium moieties," *Journal of Membrane Science*, vol. 320, pp. 259-267, 2008.
- [46] V. Samaryk, A. Voronov, I. Tarnavchyk, S. Varvarenko, N. Nosova, O. Budishevskaya, A. Kohut, and S. Voronov, "Formation of coatings with tailored properties on polyperoxide-modified polymeric surfaces," *Progress in Organic Coatings*.

- [47] J. M. Goddard and J. H. Hotchkiss, "Polymer surface modification for the attachment of bioactive compounds," *Progress in Polymer Science*, vol. 32, pp. 698-725, 2007.
- [48] M. C. E. G. Barney, WI, US), Ryder, David S. (Mequon, WI, US), Seabrooks, John R. (Richfield, WI, US), "Antibacterial packaging material including hop acids," United States Patent, 2003.
- [49] J. L. B. Owades, MA), "Method for producing a deodorant," United States Patent, 1979.
- [50] P. K. W. Sreenivasan, NJ), Nabi, Nuran (Cranbury, NJ), Gaffar, Abdul (Princeton, NJ), "Stable hydrogenated lupulone antibacterial oral compositions," United States Patent, 2000.
- [51] M. Sokovic, P. D. Marin, D. BrkiC, and L. J. L. D. v. Griensven, "Chemical Composition and Antibacterial Activity of Essential Oils of Ten Aromatic Plants against Human Pathogenic Bacteria," *Food Additives and Contaminants*, vol. 1, 2007.
- [52] S. Karaman, M. Digrak, U. Ravid, and A. Ilcim, "Antibacterial and antifungal activity of the essential oils of *Thymus revolutus* Celak from Turkey," *Journal of Ethnopharmacology*, vol. 76, pp. 183-186, 2001.
- [53] R. Baranauskiene, P. R. Venskutonis, K. Dewettinck, and R. Verhe, "Properties of oregano (*Origanum vulgare* L.), citronella (*Cymbopogon nardus* G.) and marjoram (*Majorana hortensis* L.) flavors encapsulated into milk protein-based matrices," *Food Research International*, vol. 39, pp. 413-425, 2006.
- [54] E. Vagi, B. Simandi, A. Suhajda, and E. Hethelyi, "Essential oil composition and antimicrobial activity of *Origanum majorana* L. extracts obtained with ethyl alcohol and supercritical carbon dioxide," *Food Research International*, vol. 38, pp. 51-57, 2005.
- [55] V. Krishna Kumar and S. Potty, "Marjoram," in *Handbook of Herbs and Spices*. vol. null, ed: CRC Press, 2010.
- [56] J. Gutierrez, C. Barry-Ryan, and P. Bourke, "Antimicrobial activity of plant essential oils using food model media: Efficacy, synergistic potential and interactions with food components," *Food Microbiology*, vol. 26, pp. 142-150, 2009.
- [57] Y. Hu, Y. Du, X. Wang, and T. Feng, "Self-aggregation of water-soluble chitosan and solubilization of thymol as an antimicrobial agent," *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, vol. 90A, pp. 874-881, 2009.
- [58] F. Chen, Z. Shi, K. G. Neoh, and E. T. Kang, "Antioxidant and antibacterial activities of eugenol and carvacrol-grafted chitosan nanoparticles," *Biotechnol Bioeng*, vol. 104, pp. 30-9, Sep 1 2009.
- [59] J. A. Duke, M. J. Bogenschutz-Godwin, J. duCellier, and P.-A. K. Duke, *CRC Handbook of medicinal spices*: CRC Press, 2003.

- [60] J. Chen, J. Li, T. Hu, and B. Walther, "Fundamental study of erucamide used as a slip agent," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 25, pp. 886-892, Jul-Aug 2007.
- [61] A. Ashter, S. J. Tsai, J. S. Lee, M. J. Ellenbecker, J. L. Mead, and C. F. Barry, "Effects of Nanoparticle Feed Location During Nanocomposite Compounding," *Polymer Engineering and Science*, vol. 50, pp. 154-164, Jan 2010.
- [62] P. G. Lafleur and M.-C. Heuzey, *Procédés d'extrusion : Quatrième édition révisée*: Presses Internationales Polytechnique, 2006.
- [63] M. A. Fiori, M. M. S. Paula, L. da Silva, M. F. Santos, E. Angioletto, H. G. Riella, and M. G. N. Quadri, "Extrusion Effects with Bactericidal Additives in Polymer Wood Composites," *International Polymer Processing*, vol. 24, pp. 414-420, Nov 2009.
- [64] E. Tang and S. Dong, "Preparation of styrene polymer/ZnO nanocomposite latex via miniemulsion polymerization and its antibacterial property," *Colloid & Polymer Science*, vol. 287, pp. 1025-1032, 2009.
- [65] D. P. Subedi, D. K. Madhup, A. Sharma, U. M. Joshi, and A. Huczko, "Study of the wettability of ZnO nanofilms," *International Nano Letters*, vol. 1, pp. 117-122, July 2011 2011.
- [66] G. R. Li, T. Hu, G. L. Pan, T. Y. Yan, X. P. Gao, and H. Y. Zhu, "Morphology–Function Relationship of ZnO: Polar Planes, Oxygen Vacancies, and Activity," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, pp. 11859-11864, 2008/08/01 2008.
- [67] T. E. Motaung and A. S. Luyt, "Effect of maleic anhydride grafting and the presence of oxidized wax on the thermal and mechanical behaviour of LDPE/silica nanocomposites," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 527, pp. 761-768, 2010.
- [68] M. Pöllänen, U. Pelz, M. Suvanto, and T. T. Pakkanen, "Effective method for dispersing SiO₂ nanoparticles into polyethylene," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 116, pp. 1218-1225, 2010.
- [69] L. Yang, F. Zhang, T. Endo, and T. Hirotsu, "Structural characterization of maleic anhydride grafted polyethylene by ¹³C NMR spectroscopy," *Polymer*, vol. 43, pp. 2591-2594, 2002.
- [70] S. C. Tjong and Y. Z. Meng, "Preparation and characterization of melt-compounded polyethylene/vermiculite nanocomposites," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 41, pp. 1476-1484, 2003.
- [71] C. Poisson, V. Hervais, M. F. Lacrampe, P. Krawczak, T. Falher, C. Gondard, and V. Ferreiro, "Optimization of Polyethylene/Binder/Polyamide Extrusion Blow-Molded Films. III. Slippability Improvement with Fatty Acid Amides," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 115, pp. 2332-2345, Feb 15 2010.

- [72] B. Lu and T. C. Chung, "Synthesis of maleic anhydride grafted polyethylene and polypropylene, with controlled molecular structures," *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 38, pp. 1337-1343, 2000.
- [73] R. Dastjerdi and M. Montazer, "A review on the application of inorganic nano-structured materials in the modification of textiles: Focus on anti-microbial properties," *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces*, vol. 79, pp. 5-18, Aug 1 2010.
- [74] X. H. Li, Y. Xing, Y. H. Jiang, Y. L. Ding, and W. L. Li, "Antimicrobial activities of ZnO powder-coated PVC film to inactivate food pathogens," *International Journal of Food Science and Technology*, vol. 44, pp. 2161-2168, 2009.
- [75] J. H. Li, R. Y. Hong, M. Y. Li, H. Z. Li, Y. Zheng, and J. Ding, "Effects of ZnO nanoparticles on the mechanical and antibacterial properties of polyurethane coatings," *Progress in Organic Coatings*, vol. 64, pp. 504-509, 2009.
- [76] I. Perelshtein, G. Applerot, N. Perkas, E. Wehrschetz-Sigl, A. Hasmann, G. M. Guebitz, and A. Gedanken, "Antibacterial properties of an in situ generated and simultaneously deposited nanocrystalline ZnO on fabrics," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 1, pp. 361-6, Feb 2009.
- [77] N. B. Joshi and D. E. Hirt, *Applied Spectroscopy*, vol. 53, pp. 11-16, 1999.
- [78] J. Sawai, "Quantitative evaluation of antibacterial activities of metallic oxide powders (ZnO, MgO and CaO) by conductimetric assay," *Journal of Microbiological Methods*, vol. 54, pp. 177-182, 2003.
- [79] T. Gordon, B. Perlstein, O. Houbara, I. Felner, E. Banin, and S. Margel, "Synthesis and characterization of zinc/iron oxide composite nanoparticles and their antibacterial properties," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 374, pp. 1-8, 2011.
- [80] M. Andrés-Vergés and M. Martínez-Gallego, "Spherical and rod-like zinc oxide microcrystals: morphological characterization and microstructural evolution with temperature," *Journal of Materials Science*, vol. 27, pp. 3756-3762, 1992.
- [81] A. J. Reddy, M. K. Kokila, H. Nagabhushana, J. L. Rao, C. Shivakumara, B. M. Nagabhushana, and R. P. S. Chakradhar, "Combustion synthesis, characterization and Raman studies of ZnO nanopowders," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 81, pp. 53-58, 2011.
- [82] F. A. Sigoli, M. R. Davolos, and M. Jafelicci Jr, "Morphological evolution of zinc oxide originating from zinc hydroxide carbonate," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 262-263, pp. 292-295, 1997.

ANNEXE 1

A2. ANALYSE CONDUCTIMÉTRIQUE INDIRECTE

Ce type d'analyse est principalement utile pour la caractérisation des propriétés antibactériennes d'un produit chimique ou d'une particule en elle-même. Le puits est fait d'un matériau isolant électrique et le fond est recouvert d'un agar de croissance (1). L'inoculum possédant une concentration bactérienne connue, ainsi que l'agent antibactérien, est ensuite introduit dans le puits (4), lui-même isolé dans une enceinte fermée (5). Sous le puits, sont situées deux électrodes (2), rattachées au système de mesure de conductivité. Les électrodes et le puits sont immergés dans une solution absorbante de NaOH (pH = 12,0) (3). La croissance bactérienne produit du dioxyde de carbone, qui est absorbé par la solution de NaOH, et induit une diminution de sa conductivité électrique. La méthode ne permet pas de quantification précise, mais est très utile sur une base comparative. De plus, le montage expérimental exige de solubiliser la dite substance dans un milieu aqueux, ce qui peut être limitant pour des particules peu solubles. La méthode, de par son principe indirect et sa nature semi-quantitative permet de déterminer aisément une concentration minimale inhibitrice à l'aide d'un critère de croissance/non-croissance lié à la conductivité. J.Sawai et al. ont développé cette méthode d'analyse en l'an 2000 et s'en sont par la suite servi pour caractériser différents oxydes métalliques nanométriques. [33]

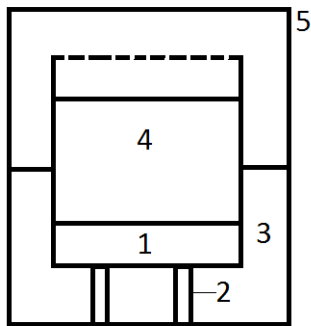


Figure 5-1 : Montage pour analyse conductimétrique indirecte (1) Milieu de croissance en gel (agar), (2) Électrodes, (3) Solution absorbante de NaOH, (4) Mélange de l'inoculum et de la substance antibactérienne, (5) Enceinte fermée.

ANNEXE 3

A 4.1 AGENTS DE GLISSEMENT

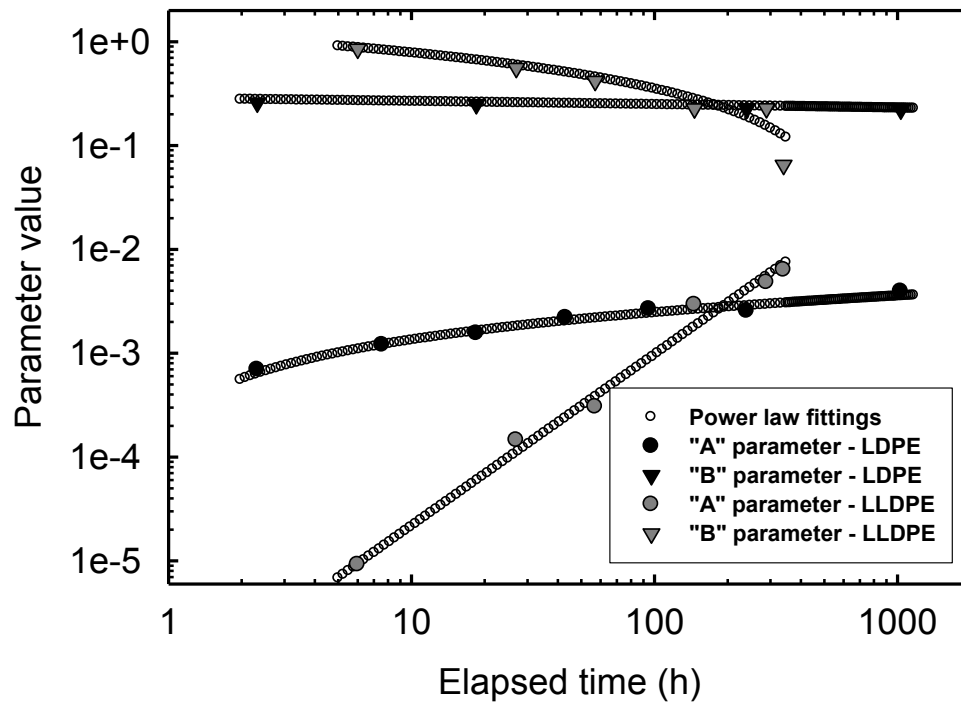


Figure 5-2 : Paramètres " α " and " β " de la courbe d'étalonnage

Tableau A-1 : Paramètres des courbes d'étalonnage

Système	Paramètres	Coefficient de détermination
LLDPE	$\alpha = 4.75 \cdot 10^{-07} \cdot t^{1.65}$	0,986
LDPE	$\alpha = 4.76 \cdot 10^{-04} \cdot \ln(t) + 2.27 \cdot 10^{-4}$	0,944
LLDPE	$\beta = -0.184 \ln(t) + 1.1961$	0,965
LDPE	$\beta = -7.81 \cdot 10^{-03} \cdot \ln(t) + 2.81 \cdot 10^{-1}$	0,737

A5.2 AGENTS DE GLISSEMENT – COMPTE RENDU (ANGLAIS)

Study of the kinetics of slip agent migration in polyethylene sheets

Richard James Silverwood, B.Eng École Polytechnique de Montréal, Montréal, QC

Farhad Sadeghi, PhD École Polytechnique de Montréal, Montréal, QC

Abdellah Ajji, PhD, École Polytechnique de Montréal, Montréal, QC

Abstract

Erucamide is used in film packaging as slip agent to facilitate film passage during converting and packaging processes. In this work, blends of polyethylene with erucamide were prepared and further shaped into sheets to study migration kinetics. FTIR is used to quantify the amount of erucamide migrating on the surface of the sheets. It was found that, by scanning a sample film for the 1645 cm^{-1} peak on FTIR, this film's erucamide content can be quantified, and further improvement regarding slip content is easily achievable for a film manufacturer. The focus of this research was to develop a tool which could be used to rapidly characterise the amount of slip agent in a polyethylene film sample. A model of the kinetics of erucamide migration in LDPE and LLDPE was developed, which takes into account the specificity of migration in each polymer system, namely: the concentration dependent migration coefficient, the erucamide amorphous zone saturation threshold in LLDPE and the effect of crystallinity. This model can further be used to determine the erucamide content of a sample polyethylene film.

Introduction

Widely used for filling of heat sealed film in the food industry is the vertical form fill seal (VFFS). This type of machine pulls a continuous band of polymer film around a tube where the food product is introduced. Both edges are joined by a hot metallic bar, while both ends of the final packaging are joined with a sealing jaw. The previous top seal is used as the bottom of the next bag, and so on. Using such an equipment allows one food manufacturer to package the product in a continuous and rapid way. To do so, it is of prime importance for the film's sealable layer to have a low coefficient of friction (CoF), since it will be in contact with the tube where the food is filled. Oppositely, the abuse layer, which is used to pull the film down the tube using conveyer belts, must have a high CoF. Slip additives have been used in the film industry for several decades to aid in this matter. Early, fatty acid amides were introduced, more specifically erucamide and oleamide. These have been two of the most used slip agents since then. Early advances in the field can be traced back to a 1972 patent, from The Dow Chemical Company, where the lack of sustained performance was addressed by adding slip additive in a core layer of a multilayer film.[1] Knowledge of the material and

additives' interactions is crucial to the understanding and fast turnaround in a plant.

Fatty acid amides need to undergo a migration process. The desired CoF reduction will only be achieved following a certain period of time. Multiple articles have reported this migration and its effect on the COF of the studied polymer.[2-5]. Diffusion of erucamide has been studied in further detail by Quijada-Garrido et al. [6, 7], in two distinct polymers. It was shown that the diffusion of erucamide through Nylon 12 follows Fick's law.[7] Whereas for iso-tactic polypropylene (i-PP) a two diffusion coefficient model must be used. The distinct behaviour of the i-PP was well exposed by the higher Flory-Huggins interaction parameter of the i-PP/erucamide system, which is based on the difference in solubility parameters of each component. These studies show the importance of incompatibility between the matrix and slip agent, free volume of the matrix and crystalline structure as being important factors affecting diffusion. Regarding the polymer of interest, it has been shown that erucamide migrates fairly rapidly to the surface of polyolefins, causing the COF to drop dramatically over a couple of hours and reaching a plateau value after a 10 to 500 hours time span.[5]

The presence of excessive amounts of slip agent on a film's surface can have adverse effects on various processing steps, such as printing, product filling, lamination and coating of the film. To address these issues, some film manufacturers have developed specific formulations, such as Applied Extrusion Technologies, Inc. which combines migratory slip agents (MSA) and non-migratory slip

agents (NMSA) to attain a consistent COF over an extended period of time, without the use of high amount of MSA. [8] W.E. Wood mentions the capability of a polar compound, such as a cyclodextrin, to enhance the lubricity of polymer by favouring the migration of the polar slip agents.[9] Such novel systems can get rapidly expensive, as they impose adding an increased charge of additives, which can lower the mechanical properties of the films produced. It is also important for food quality to ensure low levels of unsaturated amides, which can react with oxygen species to produce aldehydes.[9] These chemicals can alter the food's taste at levels as low as 0.002 ppm, and more commonly in the range of 0.05 to 0.5 ppm.[10] They can also be detected by odor, at levels ranging from 0.01 to 150 ppm.[10] Developing a method that does not require any additional additive, and reduces the use of fatty acid amides, is therefore more viable. The understanding of erucamide/LDPE and erucamide/LLDPE systems is essential in attaining high production rates in filling steps of the food packaging industry. Developing a method to rapidly analyse the amount of erucamide on the surface of the film, will allow one to get target erucamide contents. These concentrations, being viable for procuring enough slip, without compromising the high coefficient of friction needed on the film's layer in contact with the VFFS's conveyer belts surface. The use of the FTIR-ATR apparatus and the developed migration model, will allow one to get such information within minutes.

Experimental

Material

Two types of polyethylene: LDPE and LLDPE were used to study the effect of matrix. The LDPE is from Dow Chemical (133A), it has a density of 0.923 g/cm^3 and a melt index of 0.25 g/10 min ($190^\circ\text{C}/2.16\text{kg}$). The LLDPE was supplied by Nova Chemical (TF-Y534-IP), it has a melt index of 0.75 g/10 min ($190^\circ\text{C}/2.16\text{kg}$), and a density of 0.934 g/cm^3 . The fatty acid amide additives were erucamide and oleamide supplied by Croda with trademark of *Crodamide E* and *Crodamide O*, respectively.

Sample preparation

The blends were prepared using an internal mixer having a volume of 30 cm^3 , from Brabender GmbH & Co. KG (Duisburg, Germany). Blending was performed during 10 minutes, at a speed of 100 rotations per minute (rpm) and a temperature of 200°C . After blending, the polymer was flattened into 500 microns thick sheets, using a hot press at a temperature of 200°C and immediately cooled with a press at a temperature of 15°C . The concentrations prepared are presented in Table 1.

Characterization

Fourier transform infrared experiments were performed using a Spotlight 200 FTIR instrument, mounted with a Germanium crystal ATR, from Perkin Elmer (Waltham, MA), with a resolution of 4 cm^{-1} and an accumulation of 16 scans. Following the acquisition of spectroscopic data, Peak Fit V4 was used to de-convolute each spectrum individually. The de-convolution allows to fit a Gaussian curve to each individual sub-peaks of a spectrum. The

intensity of the C=O sub-peak at 1645 cm^{-1} was used to quantify the amount of slip agent as it represents the carbonyl-amide.[11]

Thermal properties of the films were acquired using a differential scanning calorimeter (DSC) Q 1000, from TA Instruments (New-Castle, DE). The sample films were heated from 50 to 220°C for LDPE and up to 250°C for LLDPE, both at a heating rate of 5°C/min .

Results and Discussion

Absorbance data was collected for all the blends presented in Table 1 with FTIR-ATR. These data were first plotted against time for each concentration to analyse the migration kinetics of the slip agent. Figure 1 illustrates a typical change in absorbance peak intensity over time, for the carbonyl-amide. According to Fick's first law of diffusion, a system which is composed of a high concentration of a given compound, would migrate to a lower concentration area, until an equilibrium is reached. This driving force is not the only one present in this system, in which case, the surface concentration would correspond to the blends' concentration. Thus, from incompatibility of the additive and matrix, as well as the increase in concentration on the surface layer, it is obvious that both driving forces would compete until an equilibrium is attained.

The diffusion coefficient describing this system is expected to be dependent on the concentration of slip additive present in the film. Because of the complexity of developing such a physically representative model, the data was

analysed using the model which procured the best fit. Further analysis and computing is planned and will be presented in further publication. As such, the logistics model was chosen as the best model to represent the absorbance as a function of time on a logarithmic scale. The mathematical formula of this model is:

$$A = \frac{a}{[1+b*\exp(-c*t)]} \quad (1)$$

Where A is the absorbance, a, b and c are constants, and t is time. Set on a log scale will yield:

$$A = \frac{a}{[1+b*\exp(-c*log(t))]} \quad (2)$$

The model was first fitted to the data on a semi-log scale (time axis). The initial result was then simplified to yield such a form:

$$A = \frac{a}{[1+b*t^{-c2}]} \quad (3)$$

Where $C2=c/\ln(10)$ and the other parameters are the same as for equation (1). Figure 2 shows the logistics model fit for the 600ppm erucamide/LLDPE and 600ppm erucamide/LDPE blends. The 600ppm concentration has been chosen as a usual low erucamide content. Figure 2 illustrates well the differences in migration kinetics between LDPE and LLDPE. The initial migration rate, below one hour, is slightly higher for LDPE, which is in accordance with A. Maltby's results published in 1998.[5] Between 1 hour and 100 hours, the rate in LLDPE and LDPE are very similar. Finally, around 200 hours, LLDPE's erucamide surface content reaches values very close to LDPE's. Maltby reported CoF values of the same time window in the

0.1 range for 400ppm of erucamide in LDPE. For LLDPE, a similar value of 0.15 was attained by using 1000ppm of the same additive. Absorbance data readily shows the increased amount of erucamide needed to attain good slip properties for LLDPE. The absorbance value at coefficient of friction stability (~ 500h) for 1000ppm erucamide/LLDPE is 80% higher than 600ppm erucamide/LDPE. According to an atomic force microscopy study ran by Jiaying, the surface of a 1 mil LLDPE film blended with 750ppm of erucamide, is completely covered by a thin layer of pure erucamide, following two weeks of aging at room temperature.[12] This shows that COF decrease occurs more slowly for LLDPE, but that it isn't required that all of the additive migrates out of the film. It is good to note that pure erucamide was scanned assess the range of surface concentration detectable. A straight line represents this value and corresponds to the saturation of the detection thickness in erucamide. Though the absorbance value does not reach pure erucamide values, it is thought that the total amount migrating to the surface will be affected by the film's thickness. As refinement of this work, study of the impact of the film's thickness on the final migrating amount is of concern. This step is thought to help is building a reliable tool. It is important to notice that the absorbance for LDPE is reaching a convergence at migration times of about 2000 hours, which is well under the maximum detectable response.

Thermal history data was acquired using DSC with a 5 °C/min heating rate. Heat of fusion peaks were integrated between 115°C and 128°C for

LLDPE and between 95°C and 115°C for LDPE samples. Crystalline fraction of LLDPE and LDPE samples are reported in Table 2. Crystalline fractions are reported in % units and are calculated according to the equation:

$$X_c (\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} * 100 \quad (4)$$

Where ΔH_m and ΔH_m^0 are the enthalpy of fusion for the sample and the enthalpy of fusion for a purely crystalline polyethylene (100%). The value of $\Delta H_m^0 = 293 \text{ J/g}$ for purely crystalline polyethylene was taken from literature.[13, 14] The experimental crystallinity data has a standard deviation of 3,4% and 0,65% for LLDPE and LDPE respectively. This statistical value, and the lack of correlation between crystalline fraction and erucamide content suggests there is no relation between these two parameters. Also, one would expect that a film processed through die casting would yield a higher crystallinity, due to increased cooling rate. The crystalline fraction of the extruded sample tells us otherwise, since it is very close to the pressed samples'. This may indicate that the crystallisation occurred in a time lapse too large for processing parameters to have any particular effect on crystalline content. As previously reported [7], crystalline regions are very dense regions where molecular movement is very restricted. Thus, erucamide migrates only through amorphous regions. It is thought that the steric hindrance, caused by the additional crystalline regions, counter the increase in incompatibility at intermediate times. Figure 2 illustrates well this phenomenon, resulting in a similar migration rate in intermediate migration

times for the same concentration of erucamide in LDPE and LLDPE. By comparing Figure 2 and Figure 3, it can be seen that the net absorbance is higher for LDPE at low erucamide content (here 600ppm), which can account for the faster decrease in COF observed by Maltby on it compared to LLDPE.[5] This observation is reversed between 600ppm and 2000ppm, and all contents higher than 2000ppm will have a higher initial absorbance in LLDPE. Also, contents of 600ppm and below, the total amount in LLDPE, will catch up to the one in LDPE. This phenomenon is observed around 150h for 200ppm and 300h for 600ppm. The higher initial absorbance values for 2000ppm and up in LLDPE can be related to the crystalline fraction by means of the free volume. Free volume in crystalline regions is close to nil and will thus expulse the slip agent to available space.[15] The only two options is the migration of excess erucamide to amorphous regions, where free volume may still be available, or migration to the surface. At some erucamide content between 600ppm and 2000ppm, the amount of erucamide is believed to reach a saturation point in amorphous regions and will immediately come out of the polymer during or right after its processing. According to this phenomenon, the increased crystalline fraction of LLDPE can explain the existence of a threshold in erucamide content. Also, as can be seen in Figure 2 and Figure 3, the increased crystalline fraction of LLDPE affects directly the total amount of erucamide migrating to the surface, resulting in higher erucamide contents for LLDPE at long migration times.

Figure 4 shows the absorbance as a function of time, for various erucamide contents in LLDPE. These results show that the absorbance peak related to erucamide on the surface, of high blended contents, rapidly attains higher amounts than the smaller contents. This suggests that the driving force due to incompatibility between the matrix and additive increases with concentration of the additive. It also supports the hypothesis that the diffusion coefficient of the system is dependent on concentration of additive.

Using the time evolution data for each concentration prepared, and extracting the absorbance for a specific time, a curve of absorbance against concentration was drawn. After performing a curve fitting on each of those specific time curves, the “A” and “B” parameters of the power law fitted on them were compiled. These were in turn plotted to give the time evolution of the “A” and “B” parameters. Such curves can then be utilised to evaluate the slip content of a produced or supplier provided sample, given the migration time.

The Figure 5 shows typical migration data for various concentrations at a given time. A power law was fitted for each distinctive pre-determined time, and the fittings were compiled. The equation governing these fittings is defined as:

$$A = \alpha * C^\beta \quad (5)$$

Where A is the absorbance, C the concentration of erucamide blended, α and β are constants. These parameters are presented in Table 3. To easily determine the blended erucamide concentration, the data has been fitted adequately.

As can be seen in Table 3, the fittings are logarithmic functions, except for one of them. This can be attributed to the fact to that the LLDPE was subject to slightly lower migration times and did not have the required time to attain its inflexion point. LDPE attained the inflexion point between 100 to 1000 hours at a concentration of 600ppm. These correlation functions can be used to rapidly and efficiently estimate an unknown erucamide content of a sample film. The procedure being to measure the 1645 cm^{-1} peak's intensity, using an FTIR spectrometer. Then, determine the migration time of the film and, from the equations presented in Table 3, calculate the parameters “ α ” and “ β ”. And finally to calculate the concentration based on the two variables. Figure 6 shows the fittings for “ α ” and “ β ” parameter of LDPE/Erucamide and LLDPE/Erucamide.

Conclusion

The migration of erucamide in LLDPE and LDPE has been characterised in respect to FTIR absorbance data. It was observed that LLDPE reaches increased absorbance values compared to LDPE. LLDPE also shows a threshold at an concentration between 600ppm and 2000ppm that promotes immediate migration of the erucamide. The migration kinetics were modeled according to absorbance responses for a broad spectrum of erucamide concentrations. Crystalline fraction differences within each polymer system were insignificant. In comparing LDPE and LLDPE in terms of crystalline fraction, the increased incompatibility with crystalline zones increased the migration rate of erucamide in LLDPE. Also, the

migration rate increased with higher concentrations. Those qualitative observations are then translated into two sets of content identification data, which can be used to characterise the erucamide content of an LDPE or LLDPE sample film.

References

- [1] A. T. Widiger and D. H. Moore, "Method for providing multilayer films having improved slip properties," United States of America Patent 3,645,822, 1972.
- [2] C. A. Shuler, *et al.*, "Fate of erucamide in polyolefin films at elevated temperature," *Polymer Engineering & Science*, vol. 44, pp. 2247-2253, 2004.
- [3] C. Poisson, *et al.*, "Optimization of Polyethylene/Binder/Polyamide Extrusion Blow-Molded Films. III. Slippability Improvement with Fatty Acid Amides," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 115, pp. 2332-2345, Feb 15 2010.
- [4] A. Malthy and P. Ruxton, "Use of fatty acid amides as combined slip and anti-block additives," *Polymers & Polymer Composites*, vol. 7, pp. 537-543, 1999.
- [5] A. Maltby and R. E. Marquis, "Slip Additives for Film Extrusion," *Journal of Plastic Film and Sheeting*, vol. 14, pp. 111-120, 1998.
- [6] I. Quijada-Garrido, *et al.*, "Diffusion of Erucamide (13-cis-Docosenamide) in Isotactic Polypropylene†," *Macromolecules*, vol. 29, pp. 7164-7176, 1996/01/01 1996.
- [7] I. Quijada-Garrido, *et al.*, "Fickian diffusion of erucamide (13-cis-docosenamide) in poly(lauro lactam) (Nylon 12) (PA-12)," *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 201, pp. 375-381, 2000.
- [8] K. J. Longmoore and E. K. Bullock, "Slip agents and polypropylene films prepared therefrom," United States of America Patent US 6,497,965 B1, 2002.
- [9] W. E. Wood, "Enhanced lubrication in polyolefin closure with polyolefin grafted cyclodextrin," United States of America Patent 7,385,004, 2005.
- [10] P. Meijboom, "Relationship between molecular structure and flavor perceptibility of aliphatic aldehydes," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 41, pp. 326-328, 1964.
- [11] N. B. Joshi and D. E. Hirt, *Applied Spectroscopy*, vol. 53, pp. 11-16, 1999.
- [12] C. Jiaying, *et al.*, "Aging Dependent Slip Agent Surface Morphology of LLDPE Films," in *ANTEC 2011*, Boston, USA, 2011, pp. 921-924.
- [13] B. Wunderlich, *Macromolecular Physics*, Academic Press ed. vol. 3. New York, 1973.
- [14] F. A. Quinn and L. Mandelkern, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 80, pp. 3178-3182, 1958.
- [15] T. M. Letcher, *Thermodynamics, solubility and environmental issues*, First Ed. ed.: Elsevier, 2007.

Figures and Tables

Table 1: Concentrations of erucamide blends prepared for LDPE and LLDPE matrix

Erucamide Polymer	200 ppm	400 ppm	600 ppm	1000 ppm
LDPE	X		X	
LLDPE	X	X	X	X
Erucamide Polymer	2000 ppm	6000 ppm	8000 ppm	10000 ppm
LDPE	X	X		X
LLDPE	X	X	X	X

Table 2: Crystallinity for various erucamide concentrations in LLDPE and LDPE

System	Erucamide (ppm)	Processing history	Crystallini ty (%)
LLDPE	200	Hot/Cold press	25.4
LLDPE	600	Hot/Cold press	24.5
LLDPE	1000	Hot/Cold press	25.4
LLDPE	2000	Hot/Cold press	25.2
LLDPE	6000	Hot/Cold press	22.5
LLDPE	8000	Hot/Cold press	25.4

LLDPE	10000	Hot/Cold press	26.1
LLDPE	1000	Hot/Cold press + Heat/Cool/He at DSC cycle @ 5°C/min	27.0
LDPE	600	Hot/Cold press	18.5
LDPE	2000	Hot/Cold press	18.6
LDPE	6000	Hot/Cold press	18.4
LDPE	10000	Hot/Cold press	18.3
LDPE	0	Cast Film	19.6

Table 3: Parameter fittings

System	Parameter Fitting	R ² factor
LLDPE	$\alpha = 4.75 \cdot 10^{-07} \cdot t^{1.65}$	0,986
LDPE	$\alpha = 4.76 \cdot 10^{-04} \cdot \ln(t) + 2.27 \cdot 10^{-4}$	0,944
LLDPE	$\beta = -0.184 \ln(t) + 1.1961$	0,965
LDPE	$\beta = -7.81 \cdot 10^{-03} \cdot \ln(t) + 2.81 \cdot 10^{-1}$	0,737

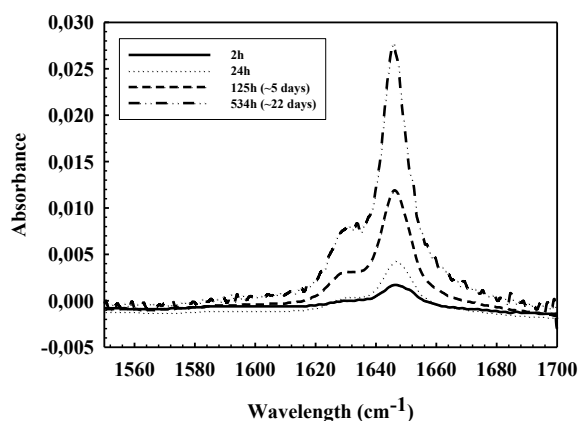


Figure 1: Evolution of absorbance for 2000ppm erucamide/LLDPE

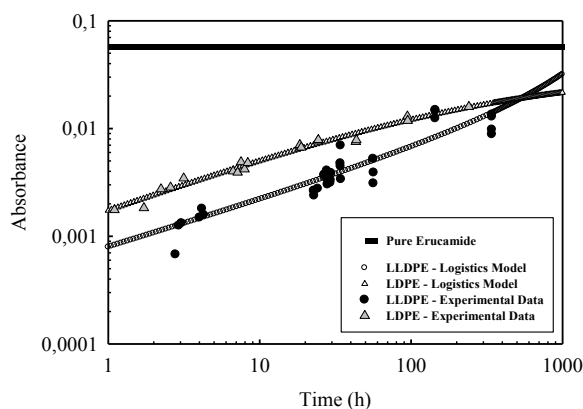


Figure 2: Absorbance for 600ppm erucamide in LDPE and LLDPE as a function of time

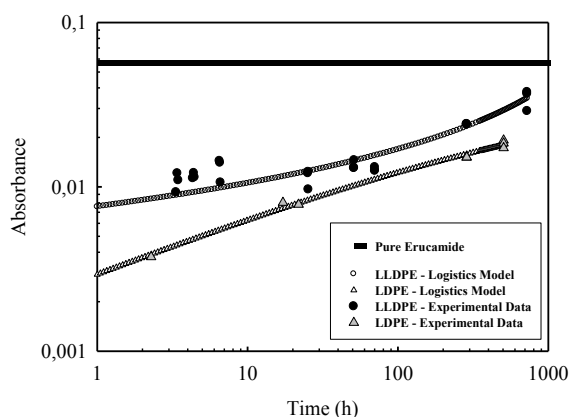


Figure 3: Absorbance for 2000ppm erucamide in LDPE and LLDPE as a function of time

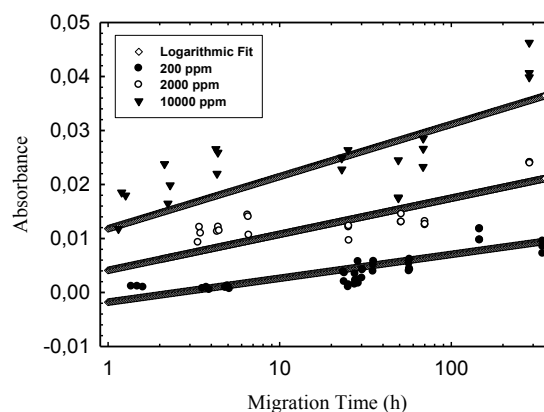


Figure 4: Absorbance as function of time for various erucamide contents in LLDPE

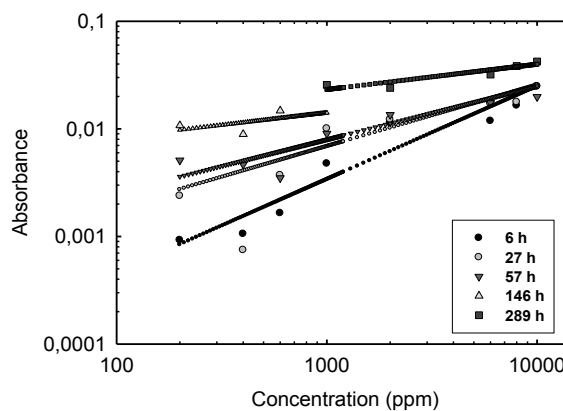


Figure 5: Absorbance as a function of erucamide concentration blended to LLDPE

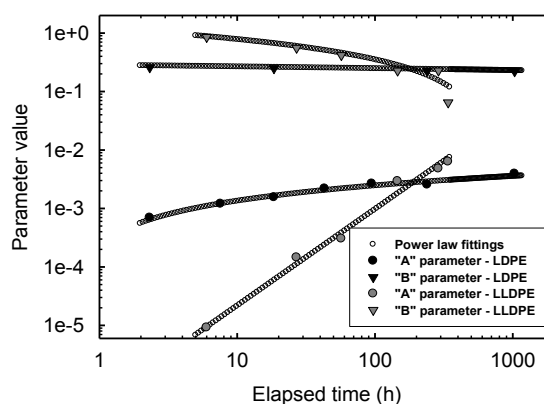


Figure 6: "α" and "β" parameter of the power law fit as a function of time for blends of erucamide with LDPE or LLDPE

Keywords: Erucamide, Sealant, LDPE, LLDPE, Slip Agent, FTIR, migration.