

CARMA : Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés  
Région Provence-Alpes-Côte d'Azur

**Matériaux faiblement perméables : quelques domaines d'applications**

L'emballage alimentaire

Le packaging électronique

L'implantation médicale

« Emballages - Films multicouches »

ISITV, La Valette du Var, 15 octobre 2004

CARMA : Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés  
Région Provence-Alpes-Côte d'Azur

**Matériaux faiblement perméables : pourquoi**

L'emballage alimentaire

Le packaging électronique

L'implantation médicale

- Amélioration des conditions de conservation,
- Diminution des épaisseurs
- Bon isolement, électrique
- Étanchéité (polymères)
- Herméticité (céramiques, métaux)

pot de yaourt :  
6,5 g en 1968  
3,3 g en 1991

- Dans le cas des surmoulages de l'électronique, protection vis à vis de la stérilisation (oxyde d'éthylène et vapeur d'eau)

- Dans le cas d'implants (ballons, prothèses mammaires, réduction de la diffusion de certains produits (gaz, gel pour prothèses mammaires))

ISITV, La Valette du Var, 15 octobre 2004

CARMA : Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés  
Région Provence-Alpes-Côte d'Azur

**La perméabilité des polymères**

Emballage ou surmoulage (packaging) :  
barrière aux gaz (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O vapeur)

**La perméabilité : eau/vapeur eau**

matériau poreux : perméable à l'eau (l'eau liquide traverse la membrane)

matériau non poreux : perméable à la vapeur d'eau (l'eau ne traverse la membrane que sous sa forme gazeuse (vapeur d'eau)).

ISITV, La Valette du Var, 15 octobre 2004

CARMA : Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés  
Région Provence-Alpes-Côte d'Azur

**La perméabilité des polymères**

Membranes

Matériaux de surmoulage

**monocouches** (thermoplastiques extrudés et extrudés soufflés ou élastomères vulcanisés)

**monocouches composites** (nanoparticules d'argiles)

**multicouches** (thermoplastiques coextrudés ou coextrudés soufflés)

**membranes revêtues** (enduction, dépôts sous vide (aluminium, alumine, silice, carbone))

**monocouches** (résines thermodurcissables)

**multicouches** (résines thermodurcissables ou résine sur membranes élastomères ou complexes)

**monocouches revêtues** (dépôts sous vide métal, parylène)

ISITV, La Valette du Var, 15 octobre 2004

CARMA : Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés  
Région Provence-Alpes-Côte d'Azur

**Les polymères de l'emballage**

Polymères non barrière :

**PS (polystyrène) :** barquettes, boîtes à œufs, bûchers, bouteilles, films, flacons, gobelets plats, plateaux, pots de yaourts

**PEHD (Polyéthylène haute densité) :** bouteilles (lait), flacons (cosmétique), tubes, bouchons, bidons (huile moteur, prod. chim.), réservoir (essence, eau) fûts et conteneurs, caisses et casiers, canalisations (gaz et eau) films pour routage, bouchons vissés, sacs, tuyaux et tubes, gaines isolantes, bouchons, couvercles

**PP (Polypropylène) :** emballages, seringues, flacons barquettes (beurre, margarine) barquettes pour micro-ondes, pots de yaourts, conteneurs

ISITV, La Valette du Var, 15 octobre 2004

CARMA : Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés  
Région Provence-Alpes-Côte d'Azur

**Les polymères de l'emballage**

Polymères moyenne barrière :

**PVC (polychlorure de vinyle) :** emballages, canalisations d'eau, barquettes, boîtes alimentaires, bouteilles d'eau minérale, flacons, gouttières, tuyaux

**PET (Polyéthylène téréphthalate) :** boîtes (viandes, pâtisserie), blisters (plaquettes médicaments), boîtes à œufs, bouteilles (boissons gazeuses), emballages de cosmétique, gants

**PA (Polyamide) :** emballages de produits alimentaires

ISITV, La Valette du Var, 15 octobre 2004

CARMA : Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés  
Région Provence-Alpes-Côte d'Azur

### Les polymères de l'emballage

**Polymères haute barrière :**  
**EVOH** (éthylène-alcool vinylique) : formule chimique  $-(CH_2-CH_2)_m-((CH_2-CH(OH))-CH_2)_n-$

**PVDC** (polychlorure de vinylidène) : formule chimique  $(CH_2-CCl_2)_n$

**PAN** (polyacrylonitrile) : formule chimique  $(CH_2=CH-CN)_n$

**PA amorphe** : formule chimique  $-(NH-(CH_2)_x-CO)-$  (avec x entier naturel)  
canalisation carburants, emballages de produits alimentaires, mécanismes des compteurs d'alimentation en eau, gaz, électricité

ISITV, La Valette du Var, 15 octobre 2004

CARMA : Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés  
Région Provence-Alpes-Côte d'Azur

### Les polymères de l'emballage

**EVOH** (copolymère éthylène-alcool vinylique) :

**Formule chimique**  
**PE** (résistant à l'eau)  $-(CH_2-CH_2)_m-$   
**PVOH** (barrière aux gaz)  $-(CH_2-CH(OH))-CH_2)_n-$

**Applications :**  
emballages pour nourritures lyophilisées.

« 2005 : 81260 MT »

**L'EVOH est un polymère unique qui combine les propriétés barrières du PVOH (alcool polyvinylique) et la facilité de mise en œuvre du PE.**

**Propriétés barrières excellentes mais influencées par l'humidité**

**Recyclage possible.**

ISITV, La Valette du Var, 15 octobre 2004

« Emballages nourriture lyophilisée (NASA) »

CARMA : Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés  
Région Provence-Alpes-Côte d'Azur

### Les polymères de l'emballage

**PVDC** (Polychlorure de vinylidène) :

**Formule chimique**  
**PVDC** (Polychlorure de vinylidène) :

**Propriétés barrières non influencées par l'humidité**  
**Peut être extrudé ou mis en œuvre sous forme de latex ou de solution**  
**Propriétés barrières sensibles à la température**  
**Fourchette de températures de mise en œuvre étroite**  
**Difficilement recyclable**

ISITV, La Valette du Var, 15 octobre 2004

CARMA : Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés  
Région Provence-Alpes-Côte d'Azur

### Les polymères de l'emballage

**PAN** (Poly acrylonitrile) :

**Formule chimique**  
**PAN** (Poly acrylonitrile) :

« Fibres PAN pour ultra filtration »

**Applications :** fibres, fil à tricoter, vestes, pull-overs, rideaux, meubles, tapis, couvertures

ISITV, La Valette du Var, 15 octobre 2004

CARMA : Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés  
Région Provence-Alpes-Côte d'Azur

### Les polymères de l'emballage

#### Comparaison propriétés mécaniques

Polymères	Rigide ou Souple (R ou S)	ρ (Kg/dm³)	Résistance à la traction (daN/mm²)	Module élastique (daN/mm²)	Allongement (%)	Tenue choc	Transmission lumineuse
PEBD	S	0,92	0,5 à 1,6	6 à 40	90 à 800	Excellente	Moyenne
PEHD	SR ou R	0,95	2 à 4	40 à 180	20 à 130	Excellente	Moyenne
PP	SR ou R	0,9	3 à 5,5	200 à 600	100 à 600	Moyenne	Moyenne
EVOH	S	1,2	5	400	15 à 50	Moyenne	Moyenne
PVC	R	1,4	4 à 6	200 à 350	2 à 80	Faible ou nulle	Moyenne
PVDC	S	1,65	2 à 3,5	40 à 80	> 250	Faible ou nulle	Excellente
PS	R	1,05	3,5 à 6	270 à 320	1 à 2	Moyenne	Excellente
PAN	R	1,15	6 à 6,5	300 à 350	30 à 40	Moyenne	Moyenne
PET	R	1,35	6 à 8	240 à 340	50 à 300	Moyenne	Excellente
PA	R	1,05	5 à 10	80 à 300	5 à 300	Excellente	Moyenne

ISITV, La Valette du Var, 15 octobre 2004

Source: T1 « Emballages plastiques par Maurice Reyne »

CARMA : Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés  
Région Provence-Alpes-Côte d'Azur

### Les polymères de l'emballage

#### Comparaison perméabilité à la vapeur d'eau

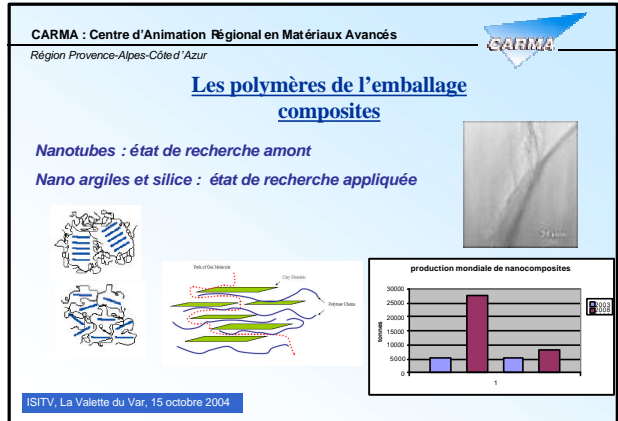
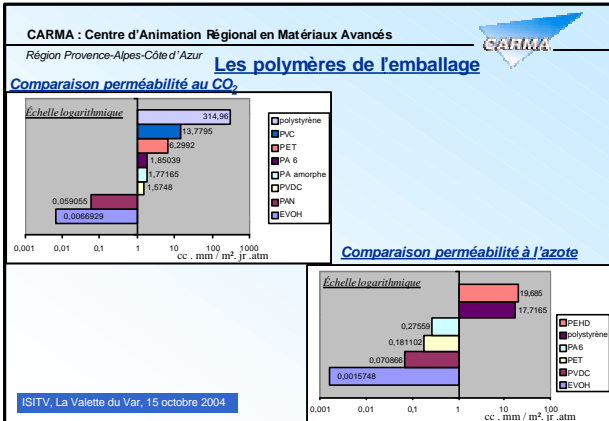
g. mm / m². jr

Ref. : perméabilité aluminium : 1,73 E-06 g.mm / m².jr

#### Comparaison perméabilité à l'oxygène

cc¹⁰⁰mm / m². jr. atm

ISITV, La Valette du Var, 15 octobre 2004



CARMA : Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés  
Région Provence-Alpes-Côte d'Azur

### Les polymères de l'emballage : multicouches

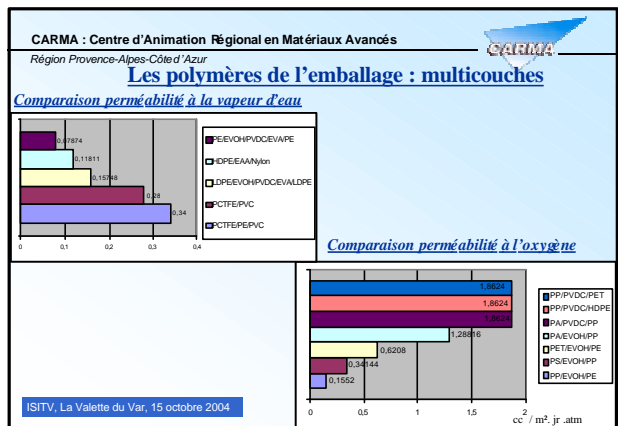
secteur en forte croissance :

Présentation de quelques complexes :

PP/EVOH/PE (emballage pâtes fraîches, fruits, salades, pizza...)  
 PS/EVOH/PP (sauce tomates, produits de boulangerie avec PH neutre etc.) OU ENCORE  
 PET/EVOH/PE, PA/EVOH/PP, PA/PVDC/PP, PP/PVDC/PE, PP/PVDC/PET, PE/EVOH/PVDC/EVA/PE

Procédés de mise en oeuvre :  
Co-lamination, co-extrusion

ISITV, La Valette du Var, 15 octobre 2004



CARMA : Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés  
Région Provence-Alpes-Côte d'Azur

### Les polymères de l'emballage

#### Les polymères biodégradables :

PLA (acide polylactique)

PHA (polyhydroxyalcanoate) produit par les microbes

Complexe PLA/PHA plus intéressant :

- facilité de mise en oeuvre ;
- résistance à l'hydrolyse ;
- meilleure effet barrière.

ISITV, La Valette du Var, 15 octobre 2004

CARMA : Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés  
Région Provence-Alpes-Côte d'Azur

### Les polymères de l'emballage revêtus

Les dépôts sous vide de couches inorganiques :

revêtement	fournisseur	procédé
Carbone	AMCOR	PECVD
Carbone amorphe	SIDEL	ACTIS
SiOx	ALCAN	Evaporation réactive
	MTSUBISHI	Evaporation réactive
	TETRAPACK	PECVD
AlOx	AMCOR	Evaporation réactive
	DAI NIPPON	Evaporation réactive
	TOYO METALLIZING	Evaporation réactive
SiOx/AlOx	TOYOBO	Evaporation réactive
Alu métallique		Condensation de vapeur sous vide

ISITV, La Valette du Var, 15 octobre 2004

CARMA : Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés  
Région Provence-Alpes-Côte d'Azur

### Les polymères du packaging électronique

**-Présentation des technologies employées :**



Dam and Fill



Glob Top



Surmoulage de carte

ISITV, La Valette du Var, 15 octobre 2004

CARMA : Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés  
Région Provence-Alpes-Côte d'Azur

### Les polymères du packaging électronique

**-Présentation des polymères employés :**

Principalement trois familles :

- résines époxydes
- polyuréthanes
- silicones

ISITV, La Valette du Var, 15 octobre 2004

CARMA : Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés  
Région Provence-Alpes-Côte d'Azur

### Les polymères du packaging électronique

	vapeur d'eau E-7 g.m/m <sup>2</sup> .s.bar	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
silicone	10	300 000	50 000	45 000
polyuréthane	3 à 10	3 000	2 00	-
caoutchouc naturel	1	-	-	-
polychloroprène	0,5	-	-	-
époxyde	0,1 à 0,7	8	5 à 10	110
parlyène C	0,2 à 0,6	8	7	110
aluminium	E-7	-	-	-

ISITV, La Valette du Var, 15 octobre 2004

CARMA : Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés  
Région Provence-Alpes-Côte d'Azur

### Les polymères dans le secteur du médical

**-Applications :**

- Prothèse vasculaire en PET (Dacron)
- Ballonnet en silicone d'un cathéter neuro-endoscopique
- Prothèse mammaire en silicone
- Joints d'étanchéité de filtres à sang en TPV
- Préservatif (PU, caoutchouc, SEBS)







ISITV, La Valette du Var, 15 octobre 2004

CARMA : Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés  
Région Provence-Alpes-Côte d'Azur

### Les polymères dans le secteur du médical

- polyuréthane (cœur artificiel, cathéter) ;
- silicone (anneau et ballon gastrique, prothèse bronchique, épithèse faciale) ;
- copolymères styréniques (joints de filtre à sang, tubes) ;
- PEHD (cupule de prothèse de hanche) ;
- PET (prothèse vasculaire) ;
- parlyène (revêtement pour l'électronique des prothèses auditives, pour des aiguilles hypodermiques, pour des stimulateurs cardiaques).

ISITV, La Valette du Var, 15 octobre 2004

CARMA : Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés  
Région Provence-Alpes-Côte d'Azur

### Les polymères dans le secteur du médical

	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
Parylene C	2,8	0,4	3	43	0,08
Parylene D	12	1,8	5	94	0,1
Parylene N	15	3	84	213	0,6
HDPE	73	17	228	n.d.	0,12
PS	138	23	400	n.d.	3,5
PTFE	223	133	n.d.	516	n.d.
LDPE	140	80	700	n.d.	0,6
PC	124	22	827	n.d.	1,5
PEP	295	126	657	381	0,16
Silicone	19000	n.d.	118000	17000	3

NORMALISED PERMEABILITY OF GASSES THROUGH POLYMER MATERIALS.  
H<sub>2</sub>O in cm<sup>3</sup>.mm/m<sup>2</sup>.day.atm. All gasses in g.mm/m<sup>2</sup>.day Ref.12.

ISITV, La Valette du Var, 15 octobre 2004



### Les polymères dans le secteur du médical

Polymer	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	Moisture Vapor Transmission (b)
Parylene N	7,7	39	214	540	1,5
Parylene C	1,0	7,2	7,7	110	0,21
Parylene D	4,5	32	13 ©	240	0,25
Epoxies	4	5-10	8	110	1,79 - 2,38 ©
Silicones	-	50 000	300 000	45 000	4,4 - 7,9
Urethanes	80	200	3,000	-	2,4 - 8,7