



HAL
open science

Contribution à l'étude de la perméabilité des matériaux polymères multicouches pour l'optimisation des réservoirs pour carburants :

Charbel Kanaan

► To cite this version:

Charbel Kanaan. Contribution à l'étude de la perméabilité des matériaux polymères multicouches pour l'optimisation des réservoirs pour carburants :. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006. Français. NNT : 2006INPL052N . tel-01752550

HAL Id: tel-01752550

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752550>

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES INDUSTRIES CHIMIQUES

**LABORATOIRE DE CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLECULAIRE
UMR CNRS-INPL 7568**

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

**ECOLE DOCTORALE :
Sciences et Ingénierie des Ressources, Procédés, Produits, Environnement**

THESE

présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'INPL

Spécialité : Génie des Procédés et des Produits

par

Charbel KANAAN

Ingénieur ENSIC

*Contribution à l'étude de la perméabilité des matériaux
polymères multicouches pour l'optimisation des
réservoirs pour carburants.*

Directeur de thèse : Robert Clément

Soutenue publiquement le 17 Octobre 2006

JURY

Rapporteurs :

Mme Eliane ESPUCHE
M. Pierre SCHAETZEL

Examineurs :

M. Benoît BRULE
Mme Anne JONQUIERES
M. Pierre LOCHON

Remerciements

Cette thèse entre dans le cadre d'une convention Cifre et a été cofinancée par le groupe ARKEMA dont je tiens à remercier les responsables.

Ce travail de thèse a été effectué au Laboratoire de Chimie-Physique Macromoléculaire de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques dans le Groupe Polymères et Matériaux des Spécialités et je remercie Mesdames Edith DELLACHERIE et Brigitte JAMART-GREGOIRE, Directrices successives du Laboratoire, de m'y avoir accueillies.

J'ai eu la chance de travailler avec Monsieur Robert CLEMENT, Maître de Conférences à l'ENSIC, je lui dois d'avoir travaillé dans la bonne humeur pendant trois ans. Ses conseils judicieux, son enthousiasme, ses qualités humaines ainsi que ses avis critiques m'ont été très adéquats.

Je remercie chaleureusement Mme Anne JONQUIERES, Professeur à l'ENSIC, pour m'avoir co-encadré et avoir suivi la progression de mes travaux en dépit de ses nombreuses occupations.

Je remercie également Monsieur Benoît BRULE, le représentant d'ARKEMA et mon tuteur industriel, pour son encouragement durant ces trois années. Nous avons eu de nombreuses et fructueuses discussions.

Je remercie Monsieur Henri LENDA, Technicien LCPM, pour sa contribution et pour sa bonne humeur.

Je tiens à exprimer ma gratitude aux membres du jury pour le temps qu'ils ont bien voulu consacrer à examiner ce travail. Je suis heureux de compter parmi eux les deux

Remerciements

rapporteurs de ce mémoire, Monsieur Pierre SCHAETZEL et Mme Eliane ESPUCHE, ainsi que Monsieur Pierre LOCHON, Professeur émérite à l'ENSIC et Président de mon jury.

J'adresse également mes remerciements à mes deux collègues Magali HEURTEFEU et Fatiha BEZZAOUCHA (thésardes) avec qui j'ai passé des moments très agréables et sans qui la vie au laboratoire aurait été différente.

J'exprime ma sympathie à l'ensemble du personnel du LCPM qui m'a accompagné durant cette période. Parmi eux, ma pensée va plus spécialement à Jean-Marie GROSSE auprès de qui les solutions des pannes informatiques ne sont pas un secret, à Jeanine et Dominique, les deux secrétaires indissociables, à Isabelle, la thésarde du GSOB et à qui je souhaite un bon départ.

Je n'oublie pas de remercier mes amis : Ahmed, Anne, Aurélie, Barbara, Cécile, Christian, Frédéric, Jean, Jean-Marie, Jonathan, Linda, Ludovic, Mamadou, Man, Michel, Nadia, Nasser, Rabih, Sandrine, Sébastien, Suel, Thierry, Valérie, Virginie, ...

Enfin, je tiens à remercier mon père et ma mère qui ont été parmi les premiers à m'encourager dans mon travail et je n'oublie pas mes frères : Georges, Daniel et Alain.

<hr/>	
<i>Sommaire</i>	
INTRODUCTION GENERALE	1
<hr/>	
CHAPITRE I : ETAT DE L'ART SUR LA PERMEABILITE DES MATERIAUX POLYMERES DENSES	5
<hr/>	
I.1- INTRODUCTION	6
I.2- GENERALITES SUR LA PERMEABILITE DES MATERIAUX POLYMERES	7
I.2.1- LE MODELE DE SORPTION-DIFFUSION APPLIQUE A LA PERVAPORATION	7
I.2.2- LES LOIS DE TRANSFERT DE MATIERE	10
A- Loi de Fick	10
B- Loi de Fick et phénomène de convection	12
C- Modèles de Stefan-Maxwell, Spiegler et Spiegler hétérogène	15
I.2.3- LE PHENOMENE DE SORPTION	18
I.2.4- LE PHENOMENE DE DIFFUSION	21
Diffusion Fickienne	22
Diffusion non Fickienne	22
Systèmes binaires	23
Systèmes ternaires	25
I.3- PERMEABILITE DES STRUCTURES MULTICOUCHES	27
I.3.1- INTERET DES STRUCTURES MULTICOUCHES	27
I.3.2- ETAT DE L'ART SUR LA PERMEABILITE DES STRUCTURES MULTICOUCHES	29
I.4- MATERIAUX LES PLUS UTILISES DANS LES STRUCTURES MULTICOUCHES	32
I.4.1- POLYETHYLENE (PE) ET POLYAMIDE 6 (PA6)	32
I.4.2- LES ALLIAGES ORGALLOY®	33
I.4.3- COPOLYMERE ETHYLENE-VINYL-ALCOOL (EVOH)	35
I.4.4- AUTRES POLYMERES	38
I.5- CONCLUSION	39
<hr/>	
REFERENCES	40
<hr/>	
ANNEXE	47
<hr/>	
CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES	50
<hr/>	
II.1- INTRODUCTION	51
II.2- POLYMERES ET SOLVANTS MIS EN ŒUVRE	52
II.2.1- LES SOLVANTS	52
II.2.2- LES MATERIAUX POLYMERES (LA PAROI DU RESERVOIR)	53
II.2.2.1- Les matériaux constituant la paroi du réservoir	53
II.2.2.2- La mesure des épaisseurs des films étudiés	54
II.2.2.3- Mesure de la densité des matériaux polymères	56
II.3- PARTIE TECHNIQUE	58
II.3.1- CAS DES SOLVANTS PURS	58
II.3.1.1- Mesure de l'équilibre de sorption	58
II.3.1.2- Mesure de perméation différentielle	60
II.3.2- CAS DES MÉLANGES DE SOLVANTS	65

II.3.2.1- Mesure des équilibres de sorption en présence d'un mélange de solvants _____	65
(Programme « Désorption ») _____	65
II.3.2.2- Mesure des flux partiels à travers des films minces _____	70
(programme « CLB ») _____	70
II.4- CONCLUSION _____	74

REFERENCES _____	75
-------------------------	-----------

CHAPITRE III : ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION DE LA PERMEABILITE DES MONOCOUCHEs _____ **76**

III.1- INTRODUCTION _____	77
III.2- ETUDE DES SYSTEMES BINAIRES _____	78
III.2.1- SORPTION _____	78
III.2.1.1- Calcul du coefficient de diffusion limite D_0 d'après la cinétique de sorption _____	78
III.2.1.2- FT104 (Orgalloy®) _____	80
III.2.1.2- EVOH DT _____	82
III.2.1.3- PEHD [2] _____	83
III.2.1.3- Liant _____	84
III.2.2- DIFFUSION (PERMEATION DIFFERENTIELLE) _____	85
III.2.2.1- Problématiques du système EVOH DT / éthanol en perméation différentielle _____	89
III.2.2.2- Influence de la température sur la diffusion _____	90
III.2.3- RECAPITULATIF _____	91
III.3- ETUDE DE LA PERMEABILITE DES MONOCOUCHEs AUX MELANGES LIQUIDES _____	96
III.3.1- SORPTION _____	96
III.3.1.1- FT104 (Orgalloy®) _____	96
III.3.1.2- EVOH DT _____	98
III.3.1.3- PEHD _____	101
III.3.1.4- Liant _____	102
III.3.2- PERVAPORATION _____	103
III.3.2.1- FT104 (Orgalloy®) _____	104
III.3.2.2- EVOH DT _____	107
III.3.2.3- PEHD _____	108
III.3.2.4- Liant _____	111
III.4- MODELISATION _____	112
III.4.1- CONSIDERATIONS GENERALES _____	112
III.4.2- HYPOTHESES RETENUES POUR MODELISER LE TRANSFERT DE MATIERE _____	113
III.4.3- PRINCIPE DU CALCUL _____	114
III.4.3.1- Les différentes étapes du calcul numérique _____	114
III.4.3.2- Diagramme d'optimisation des paramètres décrivant les lois de diffusion _____	118
III.4.4- CHOIX DE LA LOI DE DIFFUSION _____	120
III.4.4.1- Comparaison du modèle TSVF à celui du Long généralisé _____	120
III.4.4.2- Utilité du modèle TSVF2 pour les polymères fortement gonflés _____	121
III.4.5- GRANDEURS OBTENUES PAR LA MODELISATION _____	122
III.4.5.1- Loi de diffusion _____	122
III.4.5.2- Profil de concentration _____	124
III.4.5.3- Part de la convection dans le transfert d'une espèce _____	125
III.4.5.4- Commentaires généraux sur l'applicabilité _____	126
III.4.6- RESULTATS _____	127
III.4.6.2- FT104 _____	127
III.4.6.2- EVOH DT _____	129
III.4.6.3- PEHD _____	130
III.4.6.4- Liant _____	132

III.5- CONCLUSION	134
III.6- ANNEXE	137
III.6.1- SORPTION MULTICOMPOSANT	137
III.6.2- PERMEABILITE MULTICOMPOSANT	142
III.6.3- MODELISATION SELON LE MODELE TSVF2	147

RÉFÉRENCES	149
-------------------	------------

CHAPITRE IV : MESURE ET PREVISION DE LA PERMEABILITE DES MULTICOUCHE	150
---	------------

IV.1- INTRODUCTION	151
IV.2- ETUDES EXPERIMENTALES DE LA PERMEABILITE DES BICOUCHE	152
IV.2.1- BICOUCHE : FT104/LIANT	153
IV.2.2- BICOUCHE : LIANT/EVOH DT	154
IV.2.3- BICOUCHE :EVOH DT/LIANT	155
IV.2.4- BICOUCHE :LIANT/PEHD ER 2283	156
IV.2.5- BICOUCHE : PEHD ER 2283/LIANT	159
IV.2.6- EFFET DU SENS DE TRANSFERT	160
IV.3- MODELISATION DU TRANSFERT A TRAVERS UNE STRUCTURE MULTICOUCHE	164
IV.3.1 - DONNEES INITIALES ET DISCUSSION DES HYPOTHESES DE DEPART :	165
IV.3.2- DEMARCHE SUIVIE POUR REALISER LA MODELISATION DU TRANSFERT A TRAVERS UNE STRUCTURE BICOUCHE (PROGRAMME « FLUX_BICOUCHE »)	168
IV.3.2.1- Discrétisation de la structure	168
IV.3.2.2- Initialisation du calcul	168
IV.3.2.3- Recherche de la perméabilité en régime permanent	169
IV.3.3- CONFRONTATION DES PREVISIONS ET DES MESURES	170
IV.3.3.2- Cas du Bicouche PEHD ER 2283/Liant	171
IV.4- CONCLUSION	174
IV.4- ANNEXE	176

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	183
--	------------

Liste des symboles

Symboles mathématiques

$\iint_S dS$	Intégrale de surface
$\iiint_V dV$	Intégrale de volume
∇	Opérateur tridimensionnel de divergence $(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z})$

Symboles latins

a_S	Activité du solvant S
a_w^d	Activité de l'eau à l'aval de la membrane
a_w^u	Activité de l'eau à l'amont de la membrane
C_i	Concentration molaire de l'espèce i (mol.l ⁻¹)
C_{i0}	Concentration molaire de l'espèce i à l'état standard (mol.l ⁻¹)
C_T	Concentration molaire totale (mol.l ⁻¹)
C_w	Concentration massique locale en eau (g _{eau} /cm ³ _{polymère})
D_0	Coefficient de diffusion limite (Φ_S ou $C_S = 0$) (m ² .s ⁻¹)
D_F	Coefficient de diffusion de l'eau (m ² .s ⁻¹)
D_i	Coefficient de diffusion de l'espèce i à une teneur locale définie (m ² .s ⁻¹)
D_{ij}	Coefficient de diffusion binaire (m ² .s ⁻¹)
D_i^T	Coefficient de diffusion thermique (m ² .s ⁻¹)
F	Constante de Faraday (9,65.10 ⁻⁴ C.mol ⁻¹)
f_p	Volume libre du polymère
f_S	Volume libre du solvant pur
J_i	Flux total de l'espèce i (mol.m ⁻² .s ⁻¹)
$J_{i,c}$	Flux de convection de l'espèce i (mol.m ⁻² .s ⁻¹)

$\mathbf{J}_{i,d}$	Flux de diffusion de l'espèce i ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
\mathbf{P}_i	Perméabilité de la couche i dans la structure
\mathbf{P}_M	Perméabilité moyenne de la structure multicouche
\mathbf{P}_w^M	Perméabilité d'une structure multicouche à l'eau
\mathbf{R}	Constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
\mathbf{T}	Température
\mathbf{T}_g	Température de transition vitreuse
\mathbf{U}_i	Mobilité électrique
\mathbf{u}_i	Mobilité molaire de l'espèce i
\mathbf{V}_f	Vitesse de déplacement du fluide
\mathbf{v}_i	Volume molaire du composé i ($\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$)
\mathbf{W}_i	Fraction massique de l'espèce i
\mathbf{x}_i	Fraction molaire de l'espèce i
x_i^{moyenne}	la teneur moyenne de l'espèce i dans une membrane d'épaisseur l
\mathbf{z}_i	Nombre de charge

Symboles grecs

α	Diffusivité thermique (m^2s^{-1})
$\mathbf{X}_{1,2}$	Paramètre d'interaction liquide-liquide de Flory-Huggins
\mathbf{X}_i	Paramètre d'interaction solvant-polymère de Flory-Huggins
Φ	Fraction volumique totale de l'ensemble de solvants présents dans le polymère
Φ_i	Fraction volumique de l'espèce i dans le polymère
Φ_S	Fraction volumique du solvant S dans le polymère
Φ_x	Flux thermique (W.m^2)
γ	Coefficient de plastification
γ_i	Coefficient d'activité de l'espèce i

μ_i	Potentiel chimique de l'espèce i
μ_i^0	Potentiel chimique de l'espèce i à l'état standard
ν	Viscosité cinématique (m^2s^{-1})
ν_f	Volume libre du système solvant/polymère ($\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)
ρ_i	Masse volumique ($\text{kg}\cdot\text{m}^3$)
τ_{xy}	Quantité du mouvement ($\text{Kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)

Abréviations

EVOH	Poly(Ethylène-co-vinyl alcool)
FT104	Alliage polyéthylène-polyamide (Orgalloy)
PA	Polyamide
PEBD	Polyéthylène basse densité
PEHD	Polyéthylène haute densité
PVC	Polychlorure de vinyle
PVDF	Polyvinyle difluorure

INTRODUCTION GENERALE

Répondant à un souci de sécurité, d'économie de poids et d'optimisation du volume utile, les réservoirs pour carburants sont actuellement constitués d'une paroi barrière polymère multicouche visant à limiter les émissions de vapeurs dans l'atmosphère. Ces dernières années, de nouvelles normes destinées à protéger l'environnement ont considérablement diminué le niveau admissible pour ces émissions. Un exemple particulièrement marquant est la norme PZEV (Partial Zero Emission Vehicle). Cette norme très restrictive proposée en Californie stipule que les émissions globales d'un véhicule ne doivent pas dépasser 54 mg par 24 heures. Bien que la réglementation en Europe soit à l'heure actuelle moins sévère qu'en Californie, le niveau maximal d'émissions par véhicule y a été néanmoins divisé par 10 au cours de ces douze dernières années, passant de 20 à 2 g par 24 heures.

Ces nouvelles normes particulièrement contraignantes obligent donc les constructeurs à développer des solutions technologiques innovantes pour tout le dispositif de stockage et de distribution du carburant, et tout particulièrement pour les réservoirs dont le caractère barrière doit être de plus en plus performant.

Dans ce contexte international très incitatif, être capable de prévoir la perméabilité d'un réservoir barrière multicouche à partir de celles de chacune de ses couches polymères est un véritable défi de la recherche actuelle avec des perspectives industrielles considérables. C'est dans ce cadre que s'inscrit cette thèse CIFRE réalisée en collaboration avec Arkema, notre objectif commun ultime étant de pouvoir prévoir la perméabilité d'une barrière polymère multicouches pour être en mesure d'en optimiser la structure de façon rationnelle. Une telle optimisation permettrait en effet de pouvoir déterminer rapidement la structure d'une paroi multicouche permettant de répondre à l'évolution de la composition des carburants dans le cadre des exigences fixées par les futures normes environnementales.

Fort d'une trentaine d'années d'expérience, le Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire a acquis une large expertise dans le domaine de la perméabilité des matériaux polymères, à la fois perméables et sélectifs, généralement destinés à des applications dans les procédés de séparation membranaires. Cette thèse a constitué une ouverture thématique importante pour l'équipe d'accueil qui abordait ainsi l'étude des matériaux barrières, c'est-à-dire la gamme de perméabilité diamétralement opposée aux préoccupations précédentes, mais reposant cependant sur des concepts identiques.

De manière générale, la modélisation de la perméabilité des matériaux polymères à des mélanges liquides organiques complexes, tels que les carburants, est un domaine relativement peu exploré dans la littérature. La complexité de ces systèmes rend leur modélisation particulièrement difficile car il faut tenir compte de phénomènes thermodynamiques et cinétiques très fortement non linéaires et généralement couplés.

Pour les matériaux polymères barrières, le problème se complique singulièrement et leur perméabilité multicomposant est encore plus rarement abordée dans la littérature. Les matériaux barrières présentent en effet des perméabilités si faibles que leurs mesures sont déjà de véritables défis métrologiques.

Dans le cas des matériaux barrières multicouches, la difficulté est encore amplifiée par le fait que le transfert dans une couche donnée est fortement conditionné par ceux qui se produisent dans les deux couches adjacentes. On peut donc concevoir que la gestion des phénomènes aux interfaces entre les différentes couches constitue un des verrous fondamentaux majeurs pour la modélisation de la perméabilité des matériaux multicouches.

L'objectif ultime visé dépasse largement l'ambition d'une seule thèse, tant du point de vue expérimental que de celui du développement conceptuel. Notre stratégie a donc consisté à étudier d'abord de façon systématique la perméabilité multicomposant des matériaux polymères constitutifs des différentes couches, puis à aborder l'étude de la perméabilité de matériaux barrières bicouches par le biais de l'expérience et de la modélisation. C'est en effet

une étape déterminante pour atteindre l'objectif ultime visé, un matériau multicouche pouvant être fondamentalement considéré comme une succession de bicouches élémentaires.

Une première partie très importante de cette thèse a été consacrée à la mise au point de techniques de mesure qui soient véritablement adaptées aux matériaux barrières. En effet, pour réaliser le maximum de mesures dans des délais qui restent compatibles avec la durée d'une thèse, il fallait impérativement travailler avec des films de faibles épaisseurs. Cette dernière contrainte a alors conduit, d'une part, à mesurer avec précision les masses respectives des trois solvants inclus dans de très petits échantillons (masses des films comprises entre 10 et 30 mg) et, d'autre part, à caractériser de très faibles flux pour les différentes espèces considérées qui pouvaient, de plus, se différencier par environ deux ordres de grandeur. Ces deux difficultés ont été résolues à l'aide de dispositifs spécifiques pilotés par ordinateur. Les appareils automatisés originaux développés au laboratoire ont alors permis de réaliser de très nombreuses mesures avec les matériaux polymères constitutifs des films multicouches: polyéthylène, liant (polyéthylène-greffé-anhydride maléique), Orgalloy[®]-FT104 et EVOH.

Les résultats ainsi obtenus ont permis d'analyser les propriétés de perméabilité de ces différents matériaux polymères, considérés séparément, vis-à-vis de mélanges organiques liquides associant les constituants de l'essence modèle (éthanol/i-octane/toluène). Selon le modèle de sorption-diffusion, deux étapes successives gouvernent la perméabilité d'un matériau polymère. La première étape correspond à la dissolution (aussi appelée sorption) des molécules au niveau de la face amont du matériau. La seconde étape met en jeu la diffusion des molécules à travers le matériau. Sur la base de mesures de perméabilité et de sorption réalisées pour une large gamme de compositions de l'essence modèle, la modélisation du transfert de matière des mélanges organiques à travers chaque monocouche a pu ensuite être réalisée.

Le dernier volet de la thèse ouvre considérablement le champ de l'étude en considérant des matériaux bicouches. Les propriétés de perméabilité des bicouches sont mesurées et discutées en comparaison avec celles des monocouches correspondantes. Enfin, on étudie la possibilité de prévoir par modélisation les propriétés de perméabilité des bicouches à partir de celles des monocouches.

Le manuscrit est ainsi logiquement divisé en quatre chapitres :

Le **chapitre I** est une analyse bibliographique portant sur la perméabilité des matériaux polymères. On y traite des modèles généraux décrivant la perméabilité des polymères monocouches, puis des rares travaux concernant l'étude de la perméabilité des matériaux multicouches. Afin de faciliter la lecture de la suite du manuscrit, la dernière partie de ce premier chapitre rassemble également les principales études de perméabilité portant sur les polymères les plus couramment utilisés dans la conception des réservoirs pour carburants.

Le **chapitre II** expose de façon détaillée les matériaux et méthodes expérimentales utilisés. On y développe en particulier la mise au point des appareils automatisés originaux spécifiquement adaptés à la mesure des propriétés de sorption et de perméabilité des matériaux polymères barrières monocouches ou multicouches.

Dans le **chapitre III**, on étudie les propriétés de sorption et de perméabilité des matériaux polymères monocouches qui entrent dans la structure des réservoirs qui intéressent Arkema. La première partie de ce chapitre est dédiée à la présentation et à la discussion des résultats expérimentaux. La deuxième partie expose le travail de modélisation réalisé sur les différents systèmes étudiés et montre comment il est possible d'en tirer les paramètres décrivant les lois de diffusion de l'éthanol, de l'i-octane et du toluène dans les différents polymères étudiés.

Le **chapitre IV** s'intéresse aux propriétés de perméabilité des différents films bicouches entrant dans la structure du réservoir pour carburants. Dans la première partie de ce chapitre, nous décrivons les résultats expérimentaux obtenus. Dans la seconde partie, on explore la possibilité de prévoir la perméabilité de bicouches PE/liant prises à titre d'exemples à partir des propriétés des monocouches correspondantes.

***CHAPITRE I : ETAT DE L'ART SUR LA PERMEABILITE
DES MATERIAUX POLYMERES DENSES***

1.1- Introduction

Les émissions des véhicules sont devenues un sujet compliqué avec l'apparition de normes environnementales sévères telles que la norme VPE (Véhicules à émissions partiellement nulles) ou la norme PZEV (Partial Zero Emission Vehicle ou véhicule à très faibles émissions polluantes) qui exige des émissions en dessous de 54 mg d'hydrocarbures par jour et par véhicule ou encore la norme ZEV (Zero Emission Vehicle) [1-3].

Des telles exigences posent un problème aux fabricants de véhicules qui doivent élaborer des structures de plus en plus complexes, demandant ainsi d'importants efforts de R&D. Cependant, ces normes d'émissions plus strictes présentent l'avantage de conduire à une réduction des émissions de COV, de monoxyde de carbone et d'un certain nombre de composés toxiques.

Les progrès réalisés dans ce domaine sont phénoménaux. Par exemple les émissions produites par une seule voiture de l'année 1993 équivalent à celles de douze voitures construites en 2004 [4].

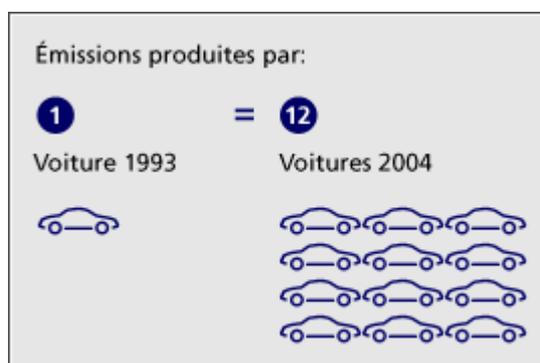


Figure 1: Progrès réalisé dans le transport en terme d'émissions produites par les véhicules.

Ce premier chapitre sera donc consacré à une présentation bibliographique faisant le point sur les connaissances relatives à la perméabilité des matériaux polymères denses aux hydrocarbures, un des facteurs agissant d'une façon directe sur les émissions. Il s'articulera en trois parties.

Dans un premier temps, l'attention sera portée sur l'étude de la perméabilité en général : modèle de transfert et lois de diffusion des espèces à travers les matériaux polymères denses. Certaines parties seront plus détaillées que d'autres, du fait qu'elles constituent la base de notre travail.

Cette présentation sera ensuite complétée par une étude de la perméabilité des structures multicouches et la mise en évidence de l'avantage de ces structures.

Enfin, une partie sera dédiée aux matériaux les plus utilisés dans les récipients de stockage des carburants et qui rentrent dans le cadre de la thèse d'une façon directe ou indirecte.

1.2- Généralités sur la perméabilité des matériaux polymères

En principe, il existe deux modèles pour étudier la perméabilité à travers les membranes neutres :

- Le modèle dit de sorption-diffusion est associé aux membranes denses. Les perméants se dissolvent dans la membrane et diffusent ensuite dans les volumes libres présents entre les chaînes de polymère sous l'effet de leur gradient de concentration.
- Le "Pore flow model" se base sur la loi de Darcy et il est utilisé pour décrire la perméabilité des membranes poreuses. D'après ce modèle, les perméants sont séparés, selon leur taille, sous l'effet d'un gradient de pression transversal [5].

Du fait qu'on travaille avec des membranes denses, ce chapitre ne traitera que le modèle solution-diffusion.

1.2.1- Le modèle de sorption-diffusion appliqué à la pervaporation

La perméation d'un mélange à travers une membrane dense, repose sur un mécanisme dit de « sorption-diffusion » (*Figure 2*) : trois étapes sont généralement prises en compte pour expliquer le transfert de matière :

- 1- la sélectivité de solvatation : la membrane gonfle d'une façon sélective face au mélange liquide adjacent. Cette différence de sélectivité est due à l'affinité du matériau formant la membrane avec les différents composés présents dans la charge, ce qui veut dire que la composition du liquide qui entre dans la membrane à la face amont peut être très différente de celle de la charge liquide.
- 2- La diffusion : étape cinétique, généralement la plus lente, assurée par le gradient d'activité de chaque espèce entre la face amont et la face aval. En général la diffusivité est considérée comme une fonction de la composition locale.
- 3- La désorption : étape finale, les molécules migrantes arrivant à la face aval se désorbent, soit sous l'influence d'une pression réduite (pervaporation sous vide) soit par balayage d'un gaz inerte (pervaporation sous balayage). Cette étape est généralement considérée comme non-sélective et sans influence sur les caractéristiques globales du transfert du perméat, si la pression partielle aval tend vers zéro.

Ce modèle de solution-diffusion a été décrit pour la première fois par Graham dans les années 1800 puis repris par Paul et al en 1970 [6] pour décrire la perméation des gaz et la pervaporation.

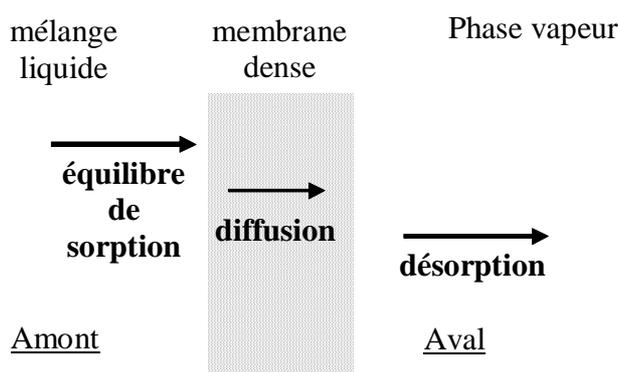


Figure 2: Schéma de principe du contrôle du transfert de matière en pervaporation (modèle de sorption-diffusion).

Quelques généralités à propos du modèle de solution-diffusion

La perméation à travers tous types de membranes est gouvernée par des forces motrices telles que les gradients de pression, de température, de concentration et les forces électromotrices. L'ensemble de ces forces motrices, qui agissent sur le transfert des différents perméants, forment le potentiel chimique [5]. Si on se limite aux gradients de concentration et de pression le potentiel chimique peut être présenté de la façon suivante :

$$d\mu_i = RTd\ln(\gamma_i C_i) + v_i dP \quad (1)$$

Où

μ_i : potentiel chimique de l'espèce i

C_i : concentration molaire de l'espèce i

γ_i : coefficient d'activité

v_i : volume molaire du composé i

P : pression

R : constante des gaz parfaits

T : Température

Le modèle de sorption-diffusion appliqué à la pervaporation suppose que, quand une pression est appliquée sur une membrane dense, la pression à travers cette membrane est constante et égale à sa valeur la plus élevée (**Figure 3**). Ce qui fait qu'à l'intérieur de la membrane, la variation du potentiel chimique sera exprimée selon le gradient de concentration [7]:

$$d\mu_i = RTd\ln(\gamma_i C_i) \quad (2)$$

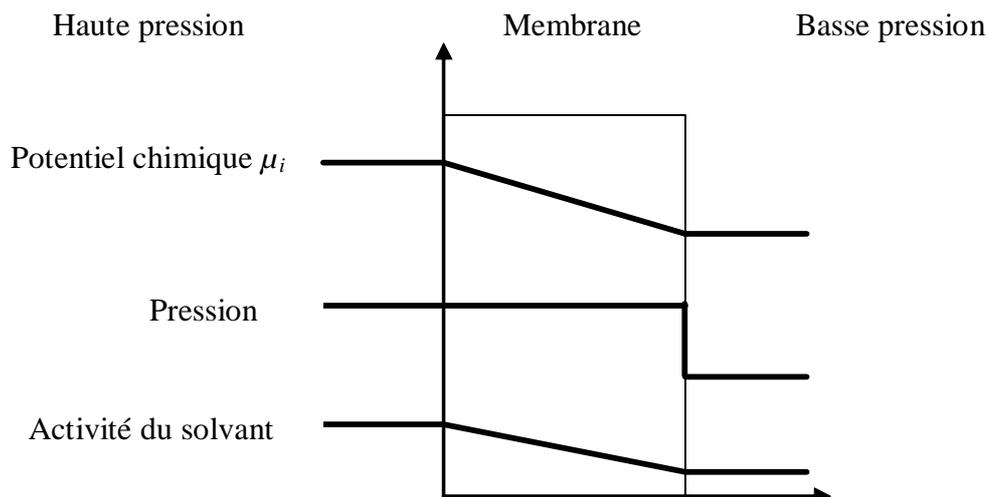


Figure 3: illustration schématique de la perméation d'un seul composé à travers une membrane dense selon le modèle de solution-diffusion [7].

I.2.2- Les lois de transfert de matière

Pour étudier le transfert selon le modèle de sorption-diffusion, il existe deux formalismes principaux :

- La loi de Fick.
- Le modèle de Stefan-Maxwell et des modèles apparentés.

Dans cette partie, on traitera en détail la loi de Fick et on présentera les grandes lignes qui caractérisent les autres modèles.

A- Loi de Fick

C'est de loin la loi de transfert la plus utilisée [5, 6, 8-14], la première loi de Fick (1855) est purement phénoménologique et s'apparente aux célèbres lois de Fourier (sur la conduction thermique (4)) et Newton (sur la quantité du mouvement (5)).

$$\text{- Fick : } F = -D \frac{d}{dx} C_i \quad (3)$$

$$\text{- Fourier : } \phi_x = -\alpha \frac{d}{dx} (\rho C_p T) \quad (4)$$

$$\text{- Newton : } \tau_{xy} = -\nu \frac{d}{dx} (\rho v_y) \quad (5)$$

Dans ces expressions ν est la viscosité cinématique (m^2s^{-1}), α la diffusivité thermique (m^2s^{-1}), T la température en Kelvin, ρ et C_p sont la masse volumique et la capacité calorifique massique à pression constante du milieu.

En effet suite à de nombreuses expériences, Fick a remarqué que le flux de matière est proportionnel au gradient de concentration.

La diffusion est le déplacement des particules chargées ou non chargées sous l'influence des différences de concentration. L'existence d'un gradient de potentiel chimique $\mu(x,t)$ pour une espèce chimique i fait que celle-ci tend à se déplacer dans le sens de l'homogénéisation du milieu dans lequel elle se trouve. On remarque que les espèces se déplacent donc dans le sens contraire du gradient de potentiel chimique. Mathématiquement, l'expression du flux de diffusion pour l'espèce i est alors donnée par:

$$\vec{J}_i = -u_i \vec{\nabla} \mu_i \quad (5)$$

Où u_i est la mobilité molaire de l'espèce i , le potentiel chimique est lié à la concentration par la relation:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i C_i / C^0 \quad (6)$$

Où μ_i^0 est le potentiel chimique de i dans l'état standard, γ_i est le coefficient d'activité. Le terme C^0 vaut $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ et sert ici uniquement à retirer les dimensions de la relation. D'où:

$$\vec{J}_i = -u_i RT \vec{\nabla} C_i = -D_i \vec{\nabla} C_i \quad (7)$$

Où $D_i = u_i RT$ est le coefficient de diffusion de l'espèce i , qui dépend de la température T .

La diffusion est thermiquement activée, et le coefficient de diffusion suit une loi d'Arrhenius :

$$D_i(T) = D_i^0 \exp(-E/RT) \quad (8)$$

Où E est l'énergie d'activation. Si on se limite à une seule dimension (cas du transfert à travers des films plans), l'équation 7 devient :

$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (9)$$

A partir de la première loi de Fick, on arrive à déterminer la concentration d'une espèce en fonction du temps et de l'espace : sa variation est décrite par la seconde loi de Fick. Celle-ci découle de l'équation de conservation de la matière. Prenons un volume de matière V délimité par une surface S . La variation dans le temps du nombre de particules de ce volume

est égale au nombre de particules rentrant à travers S moins la quantité sortant (on suppose qu'il n'y a ni création, ni disparition de matière à l'intérieur de V).

$$\iiint_V \frac{\partial C_i}{\partial t} dv = - \iint_S J_i dS \quad (10)$$

En utilisant le théorème de Gauss on peut écrire l'intégrale de surface comme une intégrale de volume:

$$\iint_S J_i dS = \iiint_V \nabla \cdot J_i dv \quad (11)$$

En reportant cette valeur dans l'expression 11 et après différenciation, on obtient :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla \cdot J_i = 0 \quad (12)$$

Pour un problème à une dimension, la seconde loi de Fick est donnée par :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \cdot (\partial^2 C_i / \partial x^2) \quad (13)$$

La diffusivité massique varie généralement avec la teneur locale en perméant dans le film polymère. Les lois décrivant cette variation seront traitées dans le paragraphe I.2.3. Introduites dans la première et la deuxième loi de Fick [6, 8, 10, 13] , ces lois permettent de décrire le transfert et de calculer les profils de concentration des différentes espèces à travers l'épaisseur du film.

B- Loi de Fick et phénomène de convection

La convection est le déplacement des particules sous l'influence du mouvement du milieu dont elles-ci font partie. Le mouvement du milieu peut être dû à un gradient thermique ou mécanique. Le flux de convection $J_{i,c}$ pour une espèce i s'exprime par le produit de la concentration molaire C_i et de la vitesse de déplacement du fluide V_f .

$$J_{i,c}^{\nu} = C_i \vec{V}_f^{\nu} = J_i^{\nu} * x_i \quad (14)$$

Pour trouver le flux total de transport J_i d'une espèce i il faut faire la somme des flux de diffusion $J_{i,d}$ et de convection $J_{i,c}$:

$$J_i^{\nu} = J_{i,c}^{\nu} + J_{i,d}^{\nu} \quad (15)$$

En remplaçant les flux par les expressions présentées ci-dessus, on obtient le flux total selon la relation de Nernst-Planck qui, en négligeant le flux de migration des espèces électro-actives, donnera:

$$J_i^{\nu} = C_i \vec{V}_f^{\nu} - D_i \vec{\nabla} C_i \quad (16)$$

En se limitant à une dimension (par exemple en se plaçant sur l'axe des x), le flux total de diffusion et de convection devient :

$$J_i = C_i V_f - D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (17)$$

En remplaçant dans l'équation 12 le flux de l'espèce i par sa valeur donnée par la relation 17 on obtient une équation aux dérivées partielles qui représente l'équation du transport de matière par diffusion et convection.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 C_i - C_i \nabla \cdot \vec{V}_f - \vec{V}_f \cdot \nabla C_i \quad (18)$$

Pour un fluide incompressible la divergence de la vitesse d'écoulement est nulle $div \vec{V}_f = \nabla \cdot \vec{V}_f = 0$ c'est à dire qu'il n'existe pas de pertes de masse par unité de volume et de temps, ce qui donne:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 C_i - \vec{V}_f \cdot \nabla C_i \quad (19)$$

Pour un problème à une dimension la concentration des espèces i ne dépend que d'une seule coordonnée, x :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \right) - V_{f,x} \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (20)$$

En absence de convection ($V_{f,x} = 0$) les équations 17 et 20 expriment respectivement la première et la deuxième loi de Fick.

Selon P. Schaetzel [15], une des raisons historiques de l'introduction du flux de convection dans l'équation de Nernst-Planck était de pouvoir rendre compte de la différence

parfois observée entre les valeurs des flux expérimentaux et calculés selon la première loi de Fick.

Importance de la convection dans le transfert

Selon Kamaruddin [10] et Crank [16], l'utilisation de la première loi de Fick se limite en effet à l'étude du transfert des corps purs à travers des polymères légèrement plastifiés. En d'autres termes la contribution de la convection est à prendre en compte surtout dans le cas d'un polymère significativement plastifié [10, 17-21].

Dans le cas d'un système binaire, le flux de convection est une fonction directe du niveau de sorption du composé pur :

$$J_{i,c} = J_i x_i \quad (21)$$

Mais cela se complique en présence d'un système ternaire et au delà parce que la convection devient le résultat de la sorption et de l'ensemble des flux des espèces mobiles :

$$J_{i,c} = (\sum_{i=1}^n J_i) x_i \quad (22)$$

Normalement cette contribution est négligée si le niveau de sorption des différents composés x_i est très faible. C'est vrai pour certains gaz comme H_2 , O_2 et N_2 . Cette hypothèse a été étendue sur une grande partie des études portant sur le transfert de gaz et de liquides dans lesquelles, la contribution de la convection est considérée comme négligeable : $J_{i,c} = 0$ équivaut à dire que le flux total d'une espèce i est confondu avec le flux de diffusion :

$$J_i = J_{i,d} = -D_i \frac{dC_i}{dx} \quad (23)$$

La contribution de la convection est surtout à prendre en compte dans le cas des membranes sélectives où le rapport des flux des deux espèces est important $r = \frac{J_A}{J_B}$ (J_A étant le flux de l'espèce la plus perméable). Kamaruddin [10] a étudié l'importance de la convection pour un mélange liquide binaire par l'expression de la fraction de flux de convection par rapport au flux total de l'espèce i :

$$\Pi_A^{conv} = \frac{(J_A + J_B)x_A^{moyenne}}{J_A} = \left(1 + \frac{1}{r}\right)x_A^{moyenne} \quad (24a)$$

$$\Pi_B^{conv} = \frac{(J_A + J_B)x_B^{moyenne}}{J_B} = (1 + r)x_B^{moyenne} \quad (24b)$$

Avec $x_i^{moyenne}$ la teneur moyenne de l'espèce i dans une membrane d'épaisseur l .

L'équation 24b montre que si $J_A \gg J_B$, la fraction de flux de convection de l'espèce B reste importante même si $x_B^{moyenne}$ est faible, ce qui fait qu'on ne peut pas le négliger. D'un autre côté, l'équation 24a montre que la part de convection de l'espèce la plus perméable est surtout influencée par son propre niveau de sorption locale.

C- Modèles de Stefan-Maxwell, Spiegler et Spiegler hétérogène

Selon ces modèles, le gradient de potentiel chimique s'appliquant à une espèce i est le résultat de chaque force différentielle agissante, pondérée par une fonction variable selon le modèle considéré.

Selon P. Schaetzel [22], ces trois modèles peuvent en effet s'écrire sous une forme unique simplifiée:

$$\sum_{j=1}^n f_{ij} \left(\frac{J_i}{C_i} - \frac{J_j}{C_j} \right) = - \frac{d\mu_i}{dx} \quad (25)$$

Avec $f_{ij} = \frac{C_j}{C} \frac{RT}{D_{ij}}$ pour Stefan-Maxwell

= $C_j K_{ij}$ pour le modèle de Spiegler

= $C_j \frac{K_{ij}}{\phi}$ pour le modèle de Spiegler hétérogène

Où μ_i est le potentiel chimique de l'espèce i , J_i le flux molaire de l'espèce i , C_i la concentration molaire de l'espèce i , D_{ij} le coefficient de diffusion binaire, R la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), T la température (K), Φ la fraction volumique totale des espèces i dans le matériau.

Stefan-Maxwell

En général, les équations de Stefan-Maxwell [20, 23] permettent de décrire la diffusion de multiples espèces gazeuses dans un milieu relativement isotrope. Ce modèle s'appelle aussi modèle du gaz poussiéreux. L'équation de Stefan-Maxwell suppose la compensation, en régime stationnaire, de la force motrice de diffusion par les forces de frottement des molécules consécutives au transfert. De manière plus complète, l'utilisation du modèle de gaz poussiéreux présenté par Mason et Malinauskas [24] permet de décrire les interactions entre molécules de gaz et parois du milieu poreux. Le modèle de Stefan-Maxwell a été étendu à l'étude du transfert à travers des membranes échangeuses d'ions [25] en se basant sur l'approximation d'un système pseudo-binaire.

L'équation générale de Stefan-Maxwell pour un transfert multicomposant est la suivante [26]:

$$C_i \nabla_{T,P} \mu_i + (\phi_i - \omega_i) \nabla P - \rho_i g_i + \omega_i \sum_j \rho_j g_j = RT \left[\sum_{j \neq i} \frac{C_i C_j}{C_T D_{ij}} (v_j - v_i) + \sum_{j \neq i} \frac{C_i C_j}{C_T D_{ij}} \left(\frac{D_j^T}{\rho_j} - \frac{D_i^T}{\rho_i} \right) \nabla(\ln T) \right]$$

Où i est une des espèces diffusantes dans le mélange, C_T est la concentration molaire totale, D_{ij} le coefficient de diffusion binaire de Stefan-Maxwell, D_i^T est le coefficient de diffusion thermique, ρ_i la masse volumique, C_i la concentration molaire de i , ϕ_i la fraction volumique, ω_i la fraction massique, μ_i le potentiel chimique, g_i représente les forces extérieures par unité de masse agissant sur les espèces i , v_i la vitesse des espèces, T et P sont la température et la pression.

Heintz et al. [18] suggèrent que pour un système multicomposant à température et pression constantes et en absence de forces extérieures, l'équation générale de Stefan-Maxwell peut se simplifier en :

$$\frac{1}{RT} \nabla_{T,P} \mu_i = \left[\sum_j \frac{\phi_j}{D_{ij}} (v_j - v_i) \right] \quad (26)$$

L'importance physique de cette équation est de montrer que, pour des molécules de tailles différentes, la fraction volumique conduit à des mesures plus réalistes que la fraction molaire.

Dans le cas d'un système binaire et dans un référentiel fixe, la présentation du flux de l'espèce mobile se simplifie en une équation de Fick :

$$J_i = -D_{ij} \nabla C_i \quad (27)$$

Qui après réarrangement et pour un système polymère (P) / solvant (S) conduit à la forme suivante [20]:

$$J_s = -\frac{C C_s}{C - C_s} D_{SP} \frac{d \ln a_s}{dx} \quad (28)$$

Avec $C = C_s + C_p$ qui représente la concentration molaire totale du système binaire.

Spiegler [27]

Cette loi décrit le transfert en supposant un équilibre mécanique local sur des entités subissant une force de friction compensant exactement la force qui les met en mouvement selon le gradient local de potentiel [28].

Cette loi a été testée dans l'étude du transfert de l'eau à travers une membrane ionique. Les valeurs de flux calculés n'étaient pas en accord avec les résultats expérimentaux.

Spiegler hétérogène

Etabli par Schaetzel et al. [22], par rapport au modèle de Spiegler, ce modèle prend en compte la fraction volumique totale Φ des différentes espèces présentes dans le matériau. L'addition de ce nouveau paramètre conduit au modèle appelé "modèle de Spiegler hétérogène" :

$$\sum_{j=1}^n \frac{C_j K_{ij}}{\phi} \left(\frac{J_i}{C_i} - \frac{J_j}{C_j} \right) = -\frac{d\mu_i}{dx} \quad (29)$$

L'application de ce modèle au transfert de l'eau à travers une membrane ionique [29] a conduit à des résultats en bon accord avec les valeurs expérimentales.

I.2.3- Le phénomène de sorption

A l'heure actuelle, il n'existe pas un modèle universel permettant de rendre compte des isothermes de sorption de manière quantitative. Les nombreux modèles proposés dans la littérature sont de deux types (tableau 1): corrélatifs ou prédictifs.

Les modèles prédictifs par exemple de type NRTL ou WILSON [30], cherchent à prédire quantitativement l'isotherme de sorption, et sont utilisés pour décrire les propriétés thermodynamiques de mélanges liquides pour lesquels on ne dispose pas de données.

Cependant, la grande majorité des modèles cherchent à représenter au mieux les données expérimentales en faisant appel à des paramètres ajustables.

Celui de FLORY-HUGGINS reste le plus connu bien que son application soit limitée aux systèmes apolaires qui ne présentent pas de fortes interactions [31, 32]

$$\ln a_s = \ln \phi_s + (1 - \phi_s) + \chi(1 - \phi_s)^2 \quad (30)$$

Dans cette expression, a_s est l'activité du solvant, Φ_s la fraction volumique du solvant dans le polymère, χ le paramètre d'interaction. Il s'agit d'une représentation simple de l'isotherme de sorption, faisant intervenir un seul paramètre ajustable ; c'est-à-dire le paramètre d'interaction χ

Pour les systèmes polaires ce paramètre n'est pas constant et peut présenter des variations importantes lorsque l'activité du solvant varie [33]. Cependant, cette variation est par exemple prise en compte par Del Nobile et al. [34] qui relie l'activité de l'eau à sa concentration locale C_w ($\text{g}_{\text{eau}}/\text{cm}^3_{\text{polymer sec}}$) par la relation suivante:

$$\ln a_s = \ln\left(\frac{C_w}{\rho_w + C_w}\right) + \left(1 - \frac{C_w}{\rho_w + C_w}\right) + (\chi_0 + \chi_1 a_w)\left(1 - \frac{C_w}{\rho_w + C_w}\right)^2 \quad (31)$$

χ_1 est une constante déterminée par fittage.

Pour un système ternaire (mélange liquide binaire et un polymère), Favre et al. [32] ont trouvé que la théorie de Flory-Huggins offre une prédiction raisonnable des fractions volumiques des solvants dans le cas d'un élastomère en présence d'un mélange liquide apolaire. En revanche, des déviations commencent à apparaître avec l'utilisation de

thermoplastiques. Ces déviations croissent avec la polarité des composants du mélange liquide même si le paramètre d'interaction liquide-liquide, χ_{1-2} , est variable.

Pour un mélange de deux solvants i et j les équations de Flory-Huggins sont les suivantes :

$$\begin{aligned} \ln a_i &= \ln \phi_i + \left(1 - \frac{V_i}{V_j}\right)\phi_j + \chi_{i-j}\phi_j^2 \\ \ln a_j &= \ln \phi_j + \left(1 - \frac{V_j}{V_i}\right)\phi_i + \chi_{i-j}\frac{V_j}{V_i}\phi_j^2 \end{aligned} \quad (32)$$

Un modèle mécanistique dénommé ENSIC (the Engaged Species Induced Clustering) [35, 36], est basé sur le principe que la molécule de vapeur ou de liquide peut être sorbée soit sur un site polymère directement, soit sur une molécule déjà sorbée et former un agrégat. Une loi de Henry élémentaire est appliquée à chacune de ces deux sorptions :

$$d\phi_s = (K_p\phi_p + K_s\phi_s)da_s \quad (33)$$

Après développement on obtient l'expression suivante :

$$\phi_s = \frac{K_p}{K_s - K_p} (\exp[(K_s - K_p)a_s] - 1) \quad (34)$$

Les deux paramètres ajustables sont :

- K_s qui traduit l'affinité du solvant pour une molécule de solvant déjà solvatée (affinité à l'agrégation)
- K_p qui traduit l'affinité du solvant à se solvater sur les sites du polymère

Repris par Schaezel et al. [11] pour un système ternaire (membrane à base de polyvinyl alcool (P) / eau (w) / éthanol (eth)) où les paramètres ajustables (K_1 , K_2) sont obtenus par fittage de l'équation ENSIC qui est utilisé sous la forme suivante :

$$\phi_w = \frac{e^{K_1 a_w} - 1}{K_2} \quad (35)$$

Avec $K_1 = K_s - K_p$

et $K_2 = (K_s - K_p) / K_p$

Le modèle de l'ENSIC est appliqué à la sorption de l'eau parce que le comportement du système étudié dépend de l'activité de l'eau. ϕ_{eth} est ensuite calculée d'après la proportionnalité qui existe avec ϕ_w dans un domaine de composition bien défini.

Du point de vue expérimental deux méthodes peuvent être utilisées pour mesurer la sorption d'un polymère dans un corps pur :

- gonflement du polymère dans une charge liquide et un suivi rigoureux de la masse absorbée en fonction du temps jusqu'à ce que la masse de l'échantillon ne varie plus.
- gonflement du polymère dans la vapeur du solvant pur. La variation de l'activité se fait en variant la pression.

L'utilisation de la 2^{ème} méthode nécessite une balance de sorption. Cette technique est utilisée pour un système binaire polymère / solvant. Cependant la première méthode peut être étendue aux systèmes ternaires et plus mais nécessite des précautions particulières (voir la partie expérimentale).

Tableau 1: Principaux modèles rendant compte de la sorption dans les polymères (d'après Favre [35]).

Type	Catégorie	Exemple	Référence
PREDICTIFS (aucun paramètre ajustable)		Prigogine, Flory & Patterson	Flory (1975) Patterson (1964)
		Unifac	Oishi & Prausnitz Tseng et al. (1986)
		Lattice fluid	Sanchez & Lacombe (1978) Horta (1979)
		Gclf - EOS	High & Danner (1990)
CORRELATIFS (1 à 3 paramètres ajustables)	Modèles de solution ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$)	Flory – Huggins et variantes	De Flory (1953) à Bitter (1991)
	Modèles d'adsorption	BET Dual mode Freundlich Polyani-Dubinin	McLaren & Rowen (1951) Sanders et al. (1992) Hayward & Trapnell (1964) Bhandarkar et al. (1992)
	Modèles de réaction	Uniquac Flory-Renon Polycondensation	Enneking et al. (1993) Prausnitz et al. (1986) Barrie & Platt (1963)
	Modèle mécanistique	ENSIC	Favre (1994)
EMPIRIQUES		Exponentiel	Rickles (1966)
		Type Arrhénius	Rautenbach (1989)

I.2.4- Le phénomène de diffusion

La diffusion est le processus responsable du déplacement de la matière d'un point d'un système vers un autre point. Pour les gaz cette diffusion est la plus rapide (environ 10^{-3} m.s^{-1}), elle diminue en passant aux liquides (environ 10^{-5} m/s^{-1}) et aux petits solutés dans les solides (environ 10^{-9} m/s^{-1}) [37].

Dans l'étude de la diffusion de solvants dans les polymères, différents comportements peuvent être observés. La diffusion du solvant est liée aux propriétés physiques du polymère et aux interactions entre le polymère et le solvant.

Alfrey et al. [38] ont proposé une classification fondée sur les vitesses relatives de diffusion et de relaxation du polymère. Selon les cas de figure, ces auteurs distinguent une diffusion soit Fickienne (Cas I), soit non Fickienne (Cas II) ou soit une diffusion anormale. La quantité de solvant absorbée par unité de surface de polymère et par unité de temps t , M_t , est représentée par :

$$M_t = Kt^n \quad (36)$$

Où K est une constante et n un paramètre relié au mécanisme de diffusion dont la valeur peut être comprise entre $1/2$ et 1 . L'équation peut être utilisée pour décrire le comportement diffusionnel du solvant pour n'importe quel système polymère / pénétrant quelles que soient la température et l'activité du pénétrant.

Diffusion Fickienne ou Cas I

Le Cas I est généralement observé quand on travaille au dessus de la température de transition vitreuse (T_g). Quand le polymère est à l'état caoutchoutique, les chaînes macromoléculaires ont une mobilité élevée qui permet une diffusion du solvant facilitée. Donc la vitesse de relaxation du polymère est supérieure à la vitesse de diffusion du solvant.

$$M_t = Kt^{1/2} \quad (37)$$

Cet exemple de diffusion peut être observé en dessous de la valeur de T_g en ajoutant un plastifiant au milieu. Grinsted et al. [39] ont étudié la diffusion du méthanol dans le poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) en fonction de la concentration de l'eau. Ils ont trouvé que la vitesse de diffusion augmentait avec l'augmentation de la concentration de l'eau et que la diffusion du méthanol passait du Cas II au Cas I à partir d'une certaine teneur en eau.

Diffusion non Fickienne

Ce cas est principalement observé pour les polymères vitreux, quand la température de l'étude est en dessous de T_g . On observe deux cas de diffusion non-Fickienne : Cas II ($n = 1$) et diffusion anormale ($1/2 < n < 1$). La principale différence entre les deux situations trouve son origine dans la vitesse de diffusion. Dans le cas II, la vitesse de diffusion est plus rapide que la vitesse de relaxation du polymère, alors que dans la diffusion anormale ces deux

vitesse sont de même ordre de grandeur. La diffusion du méthanol dans le PMMA obéit au Cas II à la température ambiante [40].

En général l'étape de diffusion est le facteur limitant dans le transfert de matière. Cette diffusion, pour une température constante, est un phénomène complexe qui dépend fortement de la concentration locale en solvant dans le film polymère et donc du degré de gonflement de ce dernier. Ce qui veut dire que le coefficient de diffusion varie à son tour entre l'amont et l'aval du film polymère. En conséquence, cela reste un défi de comprendre, prédire et contrôler la diffusion des molécules à travers un matériau polymère.

Les modèles les plus utilisés pour réaliser ce but, sont basés sur la théorie du volume libre présent dans le système polymère (P) / solvant (S) auquel la diffusion des espèces est étroitement liée [41].

Les modèles qui permettent d'étudier la diffusion des solvants organiques à travers un film polymère dense, peuvent être classés en deux types :

- Les lois de diffusion qui sont une fonction exponentielle de la composition locale.
- Les lois de diffusion dont la variation est linéaire avec la composition locale, ces dernières étant souvent des développements limités au premier ordre des précédentes.

Systèmes binaires

A- Lois linéaires

La loi la plus ancienne remonte aux années 1950 [42] et propose une variation linéaire du coefficient de diffusion en fonction de la fraction volumique du solvant :

$$D = D_0(1 + K\phi_s) \quad (38)$$

Cette loi proposée par Barrer permet de rendre compte de la diffusion d'hydrocarbures dans le caoutchouc.

Une autre loi linéaire proposée par Greenlaw [13] exprime un coefficient de diffusion directement proportionnel à la concentration du solvant C_s dans le polymère:

$$D = K_d C_s \quad (39)$$

En principe ces lois linéaires sont peu utilisées et limitées aux matériaux peu gonflés et ne reflètent pas dans certains cas la très importante variation des coefficients de diffusion.

B- Lois exponentielles

Le modèle de **Long** est le plus utilisé [19, 43-46] du fait de sa simplicité pour l'étude de la diffusion d'un composé pur.

Pour Wilkens et Long [47] la variation du coefficient de diffusion est écrite selon la relation :

$$D = D_0 \exp(\gamma_1 \phi_s - \gamma_2 \phi_s^2) \quad (40)$$

Dans laquelle D_0 est le coefficient de diffusion limite lorsque $\phi_s \rightarrow 0$ et γ est un coefficient de plastification ou d'interaction polymère solvant. Le deuxième terme de l'exponentielle est le plus souvent négligé, ce qui fait que la loi de Long est généralement utilisée sous la forme suivante :

$$D = D_0 \exp(\gamma \phi_s) \quad (41)$$

Fujita [48] a fondé son modèle sur le concept de Cohen et Turnbull (1959) qui ont défini la probabilité $P(v)$ pour trouver un trou de taille v dans un liquide formé de molécules identiques [49]. Fujita suppose que ce concept est parfois valable dans le cas d'un système binaire et a décrit la variation du coefficient de diffusion selon la relation suivante :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{B}{v_f}\right) \quad (42)$$

Où B et D_0 sont fonction de la taille et de la nature du pénétrant et v_f est le volume libre moyen par molécule.

Le modèle de Fujita est considéré comme une référence pour décrire la diffusion d'une espèce dans un polymère au-delà de sa température de transition vitreuse. Le modèle du volume libre semble aussi adéquat pour décrire la diffusion des petites molécules dans des solutions de polymères diluées ou semi-diluées et dans les gels le plus souvent obtenus à partir de systèmes organiques [50].

Les modèles cités ci-dessus (surtout Long) ont été appliqués avec succès pour les systèmes binaires Polymère (P) / Solvant (S). Par contre quand on passe aux systèmes

ternaires Polymère (P) / Solvant 1 (i) / Solvant 2 (j) l'étude du transfert en général et de la diffusion en particulier devient compliquée. Le nombre de paramètres à prendre en compte augmente, on passe ainsi de un ou deux paramètres à quatre ou six selon la loi adoptée.

Systemes ternaires

A- Lois linéaires

Greenlaw [14] a étudié le système ternaire Polyéthylène / Hexane / Heptane et a présenté la variation des coefficients de diffusion d'une façon linéaire :

$$\begin{aligned} D_i &= K_{di}(C_i + B_{ji}C_j) \\ D_j &= K_{dj}(C_j + B_{ij}C_i) \end{aligned} \quad (43)$$

Où i et j correspondent aux deux espèces constituant le mélange liquide, K_{di} et K_{dj} relient la diffusivité et la concentration des deux espèces pures i et j respectivement, B_{ji} est une constante qui dépend de la nature du perméant j et montre l'effet de la concentration de j sur la diffusion de l'espèce i, idem pour B_{ij} et C_i est la concentration molaire (mol.m^{-3}) de l'espèce i dans le polymère. Pour le mélange liquide binaire Hexane / Heptane, les auteurs posent $B_{ji} = B_{ij} = 1$, ce qui revient à présenter la variation de D en fonction de la concentration totale $C = C_i + C_j$:

$$\begin{aligned} D_i &= K_{di}(C) \\ D_j &= K_{dj}(C) \end{aligned} \quad (44)$$

Mais cela reste un cas particulier où les deux perméants sont de natures très proches. Une deuxième forme linéaire [51] se base sur le même principe que celui présenté par Greenlaw et décrit la variation de D comme suit :

$$\begin{aligned} D_i &= D_{0i} + K_{di}(C_i + B_{ji}C_j)^{k_i} \\ D_j &= D_{0j} + K_{dj}(C_j + B_{ij}C_i)^{k_j} \end{aligned} \quad (45)$$

D_{0i} , K_{di} , k_i et D_{0j} , K_{dj} , k_j sont des constantes qui dépendent des composés i et j, B_{ji} et B_{ij} ont les mêmes fonctions que dans la relation de Greenlaw. Sheldon et al. ont étudié ce modèle pour les systèmes associant soit l'hexane, l'heptane et le polyéthylène ou le toluène, l'éthanol et le polyéthylène [51].

Dans les deux cas les auteurs ont considéré : $D_{0i} = D_{0j} = 0$, $B_{ji} = B_{ij} = 1$ et $k_i = k_j = 1$ ce qui correspond à la même forme simplifiée que celle proposée par Greenlaw.

Ce type de variation linéaire ne s'applique avec succès qu'à des systèmes pour lesquels la variation de diffusivité est peu importante au sein du matériau. Dans le cas contraire, on fait appel à des lois exponentielles qui peuvent être considérées comme une extension de la relation de Long.

B- Lois exponentielles

Brun [8] a représenté la variation du coefficient de diffusion comme suit :

$$\begin{aligned} D_i &= D_{i,0} \exp(A_{ii}C_i + A_{ij}C_j) \\ D_j &= D_{j,0} \exp(A_{jj}C_j + A_{ji}C_i) \end{aligned} \quad (46)$$

Où A_{ii}, A_{ij} ont des fonctions analogues aux coefficients B de la loi de Greenlaw, $D_{i,0}$ est le coefficient de diffusion limite de l'espèce i à dilution infinie. Le coefficient de diffusion est donc une fonction de 6 paramètres qui peut se simplifier en deux cas bien particuliers :

$$a- A_i = A_j = A \Rightarrow D_i = D_{i0} \exp(AC) \text{ et } D_j = D_{j0} \exp(AC) \quad (47)$$

$$b- A_{ii} = A_{ij} = A_i \Rightarrow D_i = D_{i0} \exp(A_i C) \text{ et } D_j = D_{j0} \exp(A_j C) \quad (48)$$

Brun a limité l'étude du transfert au modèle général à 6 paramètres appliqué à des mélanges binaires d'hydrocarbures en présence de copolymères nitrile-butadiène et styrène-butadiène. Ce modèle était valable pour l'ensemble des mesures de pervaporation isothermes (technique de mesure expliquée au chapitre 2).

Récemment deux autres modèles sont apparus [11, 21]. Les auteurs expriment directement la variation de D en fonction de la fraction volumique totale de l'ensemble des solvants présents dans le polymère, selon une approche qui s'apparente à la présentation initiale de Long.

Matsui et al. [21] considère que les deux espèces du mélange binaire ont le même coefficient de plastification A et la variation du coefficient de diffusion se simplifie alors de la façon suivante :

$$\begin{aligned} D_i &= D_{i0} \exp(A\phi) \\ D_j &= D_{j0} \exp(A\phi) \end{aligned} \quad (49)$$

Avec $\phi = \phi_i + \phi_j$, la fraction volumique totale de solvants présents dans le polymère.

Le deuxième modèle est basé sur le même principe que le premier mais apparaît beaucoup plus raisonnable du fait que les paramètres impliquant l'interaction solvant / polymère dépendent de la nature de chaque solvant, soit $A_i \neq A_j$:

$$\begin{aligned} D_i &= D_{i0} \exp(A_i\phi) \\ D_j &= D_{j0} \exp(A_j\phi) \end{aligned} \quad (50)$$

Ce modèle décrit par Schaetzel et al. en 2004 [11] porte le nom TSVF (Total Solvent Volume Fraction). Il a été testé et validé pour le système ternaire eau / éthanol / acétate de cellulose. Selon ce modèle, la variation du coefficient de diffusion prend en compte un phénomène physique global qui est le gonflement. Selon ses auteurs, le modèle TSVF peut être utilisé dans deux cas : membranes très sélectives et membranes légèrement gonflées.

1.3- Perméabilité des structures multicouches

1.3.1- Intérêt des structures multicouches

Les structures multicouches sont largement mises en œuvre dans les films d'emballage (packaging). Elles permettent d'associer dans un même matériau composite des propriétés multiples telles que la tenue mécanique, l'inertie thermique et chimique, la résistance à l'abrasion, l'effet barrière contre l'humidité et les gaz. Selon le nombre de propriétés exigées la structure peut être constituée de matériaux plus ou moins nombreux.

Ce domaine est toujours en pleine expansion comme en témoigne le nombre de brevets récents sur ce sujet [52-70].

Les dépôts de brevets se focalisent surtout sur des produits contenant des matériaux ayant des propriétés d'effet barrière, vis-à-vis des gaz et de l'humidité, qui soient durables dans le temps [56]. Ce type de matériaux possède souvent des propriétés mécaniques faibles et qui se dégradent avec le temps. Ce qui fait que de nombreux espoirs reposent sur les polymères multicouches, des matériaux dont certaines formulations et assemblages offrent des propriétés combinées intéressantes et impossibles à trouver dans un seul matériau.

Durant ces deux dernières décades, les structures polymères multicouches ont été utilisées dans plusieurs applications commerciales allant des plus simples aux plus compliquées qui peuvent dépasser largement le cadre initial de l'emballage.

Exemples d'applications en dehors du domaine de l'emballage:

- En optique ces matériaux servent à fabriquer des miroirs à lumière froide qui reflètent la lumière visible mais transmettent l'infrarouge ou encore des miroirs à lumière chaude qui transmettent le visible et reflète l'IR [71].
- Dans le domaine biomédical, ces matériaux servent à fabriquer des pansements pour traiter les brûlures ou d'autres types de blessures. Ces multicouches doivent être à la fois biocompatibles, élastiques et posséder des couches absorbantes [72, 73].
- En isolation où ces matériaux offrent une excellente protection contre la chaleur, le froid [74] et les nuisances sonores [75, 76]. Ils sont mis en œuvre dans différents domaines tels que le transport ou l'habitation.
- Dans le domaine des loisirs et surtout le ski où ces matériaux doivent posséder une bonne flexion et une bonne résistance à l'impact. Ces matériaux contiennent surtout des couches de polyamide et polyuréthane ainsi qu'une résine renforcée [77].

Mais le plus grand tonnage des matériaux polymères multicouches est destiné au domaine des emballages alimentaires tels que les bouteilles, les sacs et sachets et à celui des emballages techniques tels que les conteneurs, les fûts, les réservoirs de carburants pour véhicules et les tuyaux.

Dans le paragraphe I.4, on va s'intéresser aux différents matériaux utilisés dans ce dernier type de structures et à leur perméabilité. Pour des raisons de sécurité et d'environnement, on attend que ces structures répondent aux différentes exigences telles qu'une bonne tenue aux chocs, aux basses températures (-40°C) et aux hautes températures (120°C), avec une très faible perméabilité aux carburants et à leurs additifs. Ces exigences sont difficiles à obtenir et nécessitent un important savoir de faire ainsi qu'une connaissance approfondie des propriétés des différents matériaux.

I.3.2- Etat de l'art sur la perméabilité des structures multicouches

Dans la littérature, Il n'existe que très peu de modèles pour prédire la perméabilité à travers les structures multicouches. Dans la majorité des cas, ces modèles sont réalisés dans le cadre de l'étude de la perméabilité aux gaz (CO₂, O₂, N₂) ou à la vapeur d'eau, et n'ont pas été testés, selon nos connaissances, sur des mélanges d'hydrocarbures. Pour appliquer ces modèles et prédire la perméabilité globale, les auteurs se basent sur les données obtenues dans l'étude de la perméabilité des composants monocouches.

Huang et al. ont étudié la perméabilité de deux types de structures multicouches :

- PEHD / Liant / PA6 (Liant correspond au PEHD greffé d'anhydride maléique : PEHD-g-MAH) [78]
- PEBD / Liant / PA6 (Liant correspond au PEBD greffé d'anhydride maléique : PEBD-g-MAH) [79]

Dans les deux cas, les deux couches de PE et de Liant ont été considérées comme formant une seule couche. Cette hypothèse a été adoptée par les auteurs parce que le Liant a une épaisseur très faible et qu'il est, en grande partie, de même nature que le polyéthylène qui le précède.

Selon ces auteurs la perméabilité de la structure est calculée selon le modèle des résistances en série :

$$\frac{1}{P_M} = \frac{\phi_{PEHD}}{P_{PEHD}} + \frac{\phi_{PA6}}{P_{PA6}} \quad (51)$$

$$\frac{1}{P_M} = \frac{\phi_{PEBD}}{P_{PEBD}} + \frac{\phi_{PA6}}{P_{PA6}}$$

Où P_M est la perméabilité de la tricouche, P_{PEHD} et P_{PA6} représentent la perméabilité des monocouches PEHD et PA6, ϕ est la fraction volumique du polymère considéré. Ceci conduit dans un formalisme plus général à l'expression suivante pour la perméabilité :

$$\frac{1}{P_M} = \sum \frac{\phi_i}{P_i} \quad (52)$$

D'après les auteurs il y avait un bon accord entre les résultats expérimentaux et les valeurs calculées pour prévoir la perméabilité aux gaz (CO₂, O₂, N₂) et à la vapeur d'eau des structures composites à l'aide du modèle de résistance en série.

Ce modèle très simpliste peut être suffisant pour estimer la perméabilité dans le cas de la diffusion des gaz cités et dans le cas de petites molécules organiques à l'état vapeur. Cependant, quand on passe à l'état liquide et au mélange de solvants, différents paramètres doivent être pris en compte comme les interactions du type perméant / polymère (plastification), la résistance à l'interface entre deux couches polymères et la non linéarité du gradient de concentration. Aucun de ces paramètres n'est pris en compte par le modèle de Huang.

Le problème d'interface entre les différentes couches a été pris en compte dans l'étude de la perméabilité de l'eau à travers des films multicouches Polyoléfine / EVOH / Polyoléfine par Del Nobile et al. [34], ainsi que la variation du coefficient de diffusion avec la teneur locale en soluté :

$$D_F(C_w) = A_1 \exp[A_2(C_w)^4] \quad (52)$$

Où D_F est le coefficient de diffusion de l'eau, A_i sont des constantes obtenues par fittage et C_w est la concentration massique en eau.

A la différence de Huang, Del Nobile et al. modélisent les perméabilités de chaque couche dans le composite en se plaçant en régime permanent et en admettant que l'activité de chaque espèce est une fonction continue. A titre de comparaison, dans le formalisme de Huang, la perméabilité globale peut se réécrire sous la forme équivalente suivante :

$$P_W^M(a_w^u, a_w^d) = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{1}{\frac{l_i}{l_{tot}} \frac{1}{P_{W,i}}} \quad (53)$$

Où a_w^u et a_w^d représentent l'activité de l'eau à l'amont et l'aval respectivement, $\frac{l_i}{l_{tot}}$ est le rapport de l'épaisseur de la monocouche i sur l'épaisseur totale de la multicouche, $P_{W,i}$ est la perméabilité de la couche i dans la structure multicouche.

Dans ce nouveau modèle, les perméabilités individuelles sont définies dans le domaine d'activité de fonctionnement selon la formule suivante qui correspond à l'expression de la perméabilité moyenne d'une tricouche :

$$P_W^M(a_W^u, a_W^d) = \frac{1}{\frac{l_1}{l_{tot}} \frac{1}{P_{W,1}} + \frac{l_2}{l_{tot}} \frac{1}{P_{W,2}(a_W^{1-2}, a_W^{2-3})} + \frac{l_3}{l_{tot}} \frac{1}{P_{W,3}}} \quad (54)$$

Donc pour calculer $P_W^M(a_W^u, a_W^d)$, les activités aux interfaces a_W^{1-2} et a_W^{2-3} doivent être calculées les premières (a_W^u est un point expérimental à l'amont et a_W^d est supposée nulle à l'aval) en résolvant numériquement les équations non linéaires suivantes lorsque le flux a atteint son régime permanent:

$$\begin{aligned} J &= P_{W,1} \frac{F_W^0(a_W^u - a_W^{1-2})}{l_1} \\ J &= P_{W,2}(a_W^{1-2} - a_W^{2-3}) \frac{F_W^0(a_W^{1-2} - a_W^{2-3})}{l_2} \quad (55) \\ J &= P_{W,3} \frac{F_W^0(a_W^{2-3} - a_W^d)}{l_3} \end{aligned}$$

Où F_w^0 est la pression de la vapeur d'eau et $P_{W,i}$ est donnée par la relation suivante :

$$P_{W,i}(a_w^i - a_w^{i+1}) = \frac{1}{P_{W,0}(a_w^i - a_w^{i+1})} \int_{C_w(a_w^{i+1})}^{C_w(a_w^i)} \{A_1 \exp[A_2(C_w)^4]\} dC_w \quad (56)$$

Ce modèle est valable avec un seul composé comme l'eau pour lequel il est possible de calculer une perméabilité moyenne (éq. 51) mais pas pour un mélange de solutés pour lequel la perméabilité dépendra de la composition présente dans la couche.

1.4- Matériaux les plus utilisés dans les structures multicouches

Historiquement, les conteneurs ou les réservoirs utilisés pour le stockage ou le transport des produits chimiques étaient fabriqués en métal ou en verre. Actuellement les matériaux plastiques sont les matériaux les plus utilisés. De plus, le secteur des transports cherche à alléger les véhicules, pour diminuer leurs émissions et leur consommation énergétique.

Remplacer les pièces en métal par des éléments plus légers est plus économique. Ainsi les réservoirs plastiques qui offrent un poids de 30% inférieur aux réservoirs en acier et dont la géométrie s'adapte mieux à l'espace disponible représentent une amélioration conséquente. Cependant, ces éléments légers doivent répondre aux normes d'étanchéité les plus strictes.

A l'échelle de l'Europe, le fait de remplacer dans chaque véhicule 300 kg de matériaux conventionnels par 100 kg de polymères représente une économie de 12 millions de tonnes de pétrole par an, soit 30 millions des quelques 650 millions de tonnes de CO₂ émis par les transports.

De ce fait, la paroi polymère doit avoir de bonnes propriétés barrières pour limiter le transfert massique des carburants vers l'environnement. Le mot barrière est généralement utilisé pour décrire un matériau présentant un très faible coefficient de diffusion pour les hydrocarbures liquides (inférieur à 10^{-14} m².s⁻¹) ainsi qu'une très faible perméabilité pour les gaz et les vapeurs.

1.4.1- Polyéthylène (PE) et polyamide 6 (PA6)

Le polyéthylène (PE) et le polyamide 6 (PA6) sont les polymères les plus utilisés pour la co-extrusion des structures multicouches du fait de leurs propriétés mécaniques et de leurs performances dans l'industrie d'emballage.

Le polyéthylène est largement utilisé à cause de son faible coût, sa mise en œuvre aisée et de son important effet barrière pour l'humidité. Cependant le point faible de ce type de polymère reste son importante perméabilité à la plupart des solvants organiques et gaz [63, 64, 78] (tableau 2).

Tableau 2: Perméabilité aux gaz du PE et du PA6. ($T= 23^{\circ}\text{C}$, épaisseur= $200\mu\text{m}$, humidité relative=0%) [78, 79].

Matériaux	J_i (ml. mm/(atm ⁻¹ m ²).24h)		
	N ₂	O ₂	CO ₂
PEBD	2,75	13,00	40,00
PEHD	1,26	9,28	17,41
PA6	0,55	1,73	7,5

Le polyamide 6 (PA6), à la différence du polyéthylène, possède de bonnes propriétés barrières face à l'oxygène et aux solvants organiques mais il est relativement cher et présente une aptitude barrière limitée face à l'humidité [64, 78].

Pour le packaging, il est donc raisonnable d'associer ces deux types de polymères dans une seule structure par le procédé de Co-extrusion pour former des structures multicouches aux propriétés multiples. Généralement, pour assurer la cohésion entre deux couches incompatibles, une troisième couche est ajoutée afin de lier les deux précédentes. Le liant est choisi pour sa double affinité avec les matériaux à extruder. On peut aussi ajouter un compatibilisant à l'une ou à chacune des deux couches pour améliorer l'adhésion [63, 64, 78, 79].

I.4.2- Les alliages Orgalloy®

Les alliages Orgalloy® [80] sont une spécialité d'ARKEMA. Ils sont composés d'une matrice de PA6 contenant des nodules de polyoléfines dispersées dans la masse. Ces matériaux présentent l'avantage de combiner les propriétés des deux polymères. A la place de deux couches on n'en extrude plus qu'une. Ces alliages Orgalloy® sont presque utilisés dans toutes les structures multicouches d'ARKEMA [57, 63-65, 67, 68].

Les propriétés barrières de ces alliages peuvent être encore améliorées par l'addition d'autres charges qui ont pour but de rendre la couche d'Orgalloy soit antistatique, afin de faire circuler les charges électrostatiques loin de l'essence (ces charges sont produites par friction du carburant contre la paroi du réservoir), soit d'augmenter l'effet barrière de la paroi en utilisant des nanocharges d'argile (tableau 3).

Tableau 3: Perméabilité au Styrène pour 6 types de matériaux à base de PA6. (T= 40°C, épaisseur des films= 25µm normée à 1 mm) [65].

Matériaux	J _{Styrène} (g. mm/m ² .24h)	Perméabilité
PA6	0,2	↓ réduction de 35%
PA6 nanocomposite	0,13	
Orgalloy 1	0,2	↓ réduction de 85%
Orgalloy 1 nanocomposite	0,03	
Orgalloy 2	0,25	↓ réduction de 60%
Orgalloy 2 nanocomposite	0,1	

Le PA6 nanocomposite est du polyamide 6 enrichi de nanoparticules d'argile. L'Orgalloy 1 nanocomposite est un alliage de PA6 nanocomposite et de polyéthylène basse densité. L'Orgalloy 2 nanocomposite est un alliage de PA6 nanocomposite et de polypropylène.

D'après le tableau 2, l'Orgalloy 1 nanocomposite apparait comme étant le moins perméable et présente un effet barrière 4 fois plus important que celui du PA6 nanocomposite. Le fait d'ajouter les nanoparticules d'argile au matériau réduit sa perméabilité d'au moins 35% dans l'exemple indiqué dans le tableau 2.

Cependant l'addition de 6% massique de nanotubes de carbone dans la matrice PA6 de l'Orgalloy conduit à une diminution de 22% de la perméabilité globale à l'essence M15 qui comporte 15% Vol. en méthanol, 42,5% Vol. en i-octane, 42,5% Vol. en toluène (tableau 4) [63].

Dans le tableau 4, l'Orgalloy 3 est un mélange de l'ordre de 60% de PA6, 30% de PEHD et de 10% d'un mélange de PEHD avec un copolymère éthylène-propylène EPR greffé d'anhydride maléique.

Tableau 4: Perméabilité de l'Orgalloy 3 et de ses nanocomposites à l'essence M15. ($T = 60^{\circ}\text{C}$, épaisseur des films = $150\mu\text{m}$ normée à 1 mm) [63].

Matériaux	$J_{\text{Méthanol}}$ (g.mm/m ² .24h)	$J_{\text{i-Octane}}$ (g. mm/m ² .24h)	$J_{\text{Toluène}}$ (g. mm/m ² .24h)	J_{M15}	MeOH pur
Orgalloy 3	136,2	0,343	13,1	149,6	-
Orgalloy 3 + 2% NTC	104,0	0,857	21,2	126,1	-
Orgalloy 3 + 6% NTC	87,3	3,048	25,6	116,0	-

I.4.3- Copolymère éthylène-vinyl-alcool (EVOH)

Dans le domaine de l'emballage, afin de réduire davantage la perméabilité, une troisième intervient dans la structure : c'est le copolymère éthylène-vinyl-alcool (EVOH). Ce matériau sert de barrière aux gaz, en particulier à l'oxygène. Cependant, ses propriétés barrières sont réduites en présence d'humidité et de composés oxygénés comme le méthanol. Un autre point négatif de ce matériau est sa faible tenue mécanique.

Dans le domaine des transports, pour pouvoir se conformer à des normes de plus en plus exigeantes telles que la norme californienne PZEV (Partial Zero Emission Vehicule), il devient nécessaire d'introduire des matériaux présentant un important effet barrières aux hydrocarbures [34, 54, 57, 58, 63, 64, 66, 67, 81]. C'est le cas du copolymère (éthylène-co-vinyl-alcool) ou EVOH qui est essentiellement placé au centre d'une structure multicouche protégé, côté extérieur, de l'humidité (tableau 4) par une couche de polyoléfine et précédée, côté intérieur, par une couche de polyamide 6 ou d'Orgalloy ou encore de polyoléfine pour la protection mécanique. En fait, lors d'un choc, les fissures naissent dans la couche d'EVOH d'où la nécessité de limiter cette propagation par la présence d'une des couches citées précédemment ou en modifiant l'EVOH [67].

Donc l'utilisation de l'EVOH implique une structure complexe d'au moins trois couches sans compter le Liant : Polyoléfine ou Polyamide / Liant / EVOH / Liant / Polyoléfine ou PA6 ou Orgalloy.

L'intérêt d'une telle structure est d'être à la fois barrière à de nombreux produits constituant l'essence et de présenter une bonne tenue mécanique.

Tableau 5: Perméabilité de certains polymères à l'eau. ($T= 38^{\circ}\text{C}$, épaisseur des films= $50\mu\text{m}$) [63].

Matériaux	J_{eau} (g. $50\mu\text{m}/\text{m}^2.24\text{h}$)
PEHD	3
PEBD	5
EVOH (38% en moles d'éthylène)	20
EVOH (32% en moles d'éthylène)	35
PA6	85

D'après le tableau 5 les polyoléfines sont 4 à 6 fois plus imperméables que l'EVOH à l'eau, c'est pour cette raison les polyoléfines sont utilisés habituellement pour protéger l'EVOH dans les emballages. L'EVOH a une capacité d'absorption de l'eau élevée, voisine de 11% à 30°C [63].

Concernant l'essence M15, d'après le tableau 6, l'EVOH montre une perméabilité plus importante au méthanol à l'état pur qu'au mélange M15. Ceci montre clairement que le méthanol joue un rôle plastifiant important vis-à-vis de l'EVOH qui contribue à favoriser le passage des hydrocarbures à travers ce matériau. A titre de comparaison, pour l'essence C qui ne contient pas des composés oxygénés (50% toluène, 50% i-octane en volume), les flux de ces deux hydrocarbures sont indétectables [82].

Pour le PA6, le flux du méthanol représente 97,5% du flux global. Cependant, ce sont les flux de toluène et d'i-octane qui assurent la perméabilité principale du PEHD face au mélange M15.

Tableau 6: Perméabilité à l'essence M15 à 40°C pour des films d'une épaisseur normée à 1 mm [82].
Les données entre parenthèses correspondent aux valeurs publiés par Lagaron et al. [83].

Matériaux	$J_{\text{Méthanol}}$ (g.mm/m ² .24h)	$J_{\text{i-Octane}}$ (g. mm/m ² .24h)	$J_{\text{Toluène}}$ (g. mm/m ² .24h)	J_{M15}	MeOH pur
EVOH (32%en mole éthylène)	4,5	<0,01	<0,01	4,5 (5,5)	24 (61,7)
PEHD	8,2	14,6	48	71	1,4
Nylon-6	200	0,06	5	205	360

Il est intéressant de noter que, lorsque l'on passe de l'essence M15 au méthanol pur, les performances barrières du PEHD s'améliorent et que celles du PA6 et de l'EVOH se détériorent comme dans le cas de l'eau.

Dans une structure multicouche, ces propriétés complémentaires entre les différentes couches sont très recherchées. Par exemple, les réservoirs communément utilisés sont formés d'une couche d'EVOH entourée de deux couches de polyéthylène : l'EVOH offre une excellente protection barrière tant que le méthanol est absent du carburant et le polyéthylène offre une excellente barrière dans le cas du méthanol pur.

Un exemple de l'intérêt de l'association de ces matériaux pour l'amélioration de l'effet barrière est également mis en évidence dans le tableau 7. Les deux structures bicouches étudiées ont une perméabilité largement plus faible que les monocouches constituantes. La perméabilité a été étudiée à 60°C au contact d'une essence composée de 15% en méthanol et 85% en toluène (% volumique).

Pour les bicouches, le tableau 7 montre une perméabilité plus faible quand l'EVOH est en contact avec la charge ainsi qu'une modification de la sélectivité avec la nature de la couche au contact de la charge liquide.

Tableau 7: Perméabilité à l'essence M15 / T85 à 60°C pour des films d'une épaisseur normée à 200 μm [84].

Matériaux	J_{Méthanol} (g.200 μm /m ² .24h)	J_{Toluène} (g.200 μm /m ² .24h)	J_{M15}
EVOH	301	9	310
PEHD	106	1227	1333
PEHD / EVOH (100 μm / 100 μm)	67	40	107
EVOH / PEHD (100 μm / 100 μm)	31	30	61

L'objectif de cette étude bibliographique était d'évaluer, dans ce contexte (la perméabilité), les performances des matériaux polymères les plus utilisés, et de montrer que pour bien modéliser une structure multicouche, il est important de savoir comment ce phénomène évolue à travers les différentes couches. Cette perméabilité dépend de la nature chimique et de la composition des carburants et des matériaux destinés à les contenir.

I.4.4- Autres polymères

D'autres polymères tel que le polychlorure de vinyle (PVC) sont utilisés pour leurs bonnes propriétés mécaniques et leur bonne résistance chimique. Le PVC résiste à l'alcool et aux hydrocarbures aliphatiques, mais il gonfle au contact des composés aromatiques et des hydrocarbures halogénés (tableau 5).

Tableau 8: Equilibre de sorption du polychlorure de vinyle (PVC) au contact de solvants organiques purs à 30°C [85].

Composés	Equilibre de sorption		Temps de contact (h)
	% massique,	% volumique	
Benzène	50	0,44	12
Toluène	50-60	0,45-0,49	15
Ethanol	~0,1	-	300

1.5- Conclusion

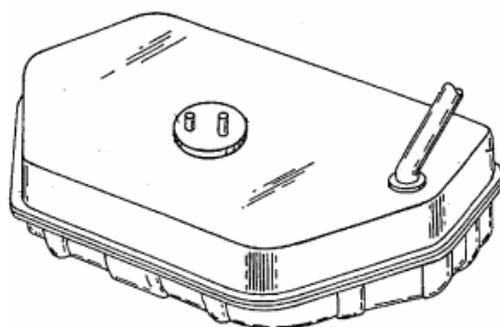
Au terme de ce chapitre, on constate que les systèmes binaires (P/S1) et ternaires (P/S1/S2) sont largement étudiés et que les lois qui les décrivent sont assez bien établies.

Cependant, pour les systèmes quaternaires (P / S1 / S2 / S3), les travaux sont très peu nombreux et se limitent à l'essence modèle M15 (15% méthanol / 42,5 % i-octane / 42,5% toluène).

Si l'on considère les multicouches, l'étude du transfert se limite à un seul composé, soit un gaz (O_2 , N_2 , CO_2), soit la vapeur d'eau, avec l'utilisation d'hypothèses et de simplifications qui ne sont acceptables que dans des cas particuliers.

On a vu aussi que pour limiter l'émission des hydrocarbures à travers les réservoirs pour carburants afin de répondre aux normes environnementales, les normes californiennes en particulier, des structures multicouches sont utilisées. L'intérêt de ces structures multicouches est principalement de pouvoir réduire les flux de fuite des différents constituants d'un carburant tout en limitant l'épaisseur des parois des réservoirs. Ce résultat est obtenu en combinant des propriétés barrières complémentaires de différents matériaux de polarités très contrastées.

Enfin, cette analyse bibliographique montre que l'étude du transfert de mélanges ternaires à travers des structures multicouches reste un important domaine de recherche à explorer pour bien comprendre les phénomènes complexes correspondants afin de pouvoir, finalement, être en mesure de prédire et optimiser la perméabilité de ces structures.



REFERENCES

- [1] <http://www.inergyautomotive.com>, *Innovative Solutions*
- [2] http://www.plasticomnium.fr/upload/communiqués/RA_Plastic_Omnium.2004.pdf,
- [3] <http://www.eval.be>, *Emission Regulations*
- [4] <http://www.cvma.ca/fra/enjeux/emissions.asp>, *Les émissions des véhicules*
- [5] J.G. Wijmans and R.W. Baker, *The solution-diffusion model: a review*, Journal of Membrane Science, 107 (1995) 1-21.
- [6] J.G. Wijmans, *The role of permeant molar volume in the solution-diffusion model transport equations*, Journal of Membrane Science, 237 (2004) 39-50.
- [7] D.R. Paul, *Diffusive transport in swollen polymer membranes*, Polymer Science and Technology (Plenum), 6 (1974) 35-48.
- [8] J.P. Brun, C. Larchet, R. Melet, and G. Bulvestre, *Modeling of the pervaporation of binary mixtures through moderately swelling, non-reacting membranes*, Journal of Membrane Science, 23 (1985) 257-283.
- [9] E.L. Cussler, *Diffusion*, Ed. Cambridge University Press, 15 (1984) 378-413.
- [10] H.D. Kamaruddin and W.J. Koros, *Some observations about the application of Fick's first law for membrane separation of multicomponent mixtures*, Journal of Membrane Science, 135 (1997) 147-159.
- [11] P. Schaetzel, C. Vauclair, Q.T. Nguyen, and R. Bouzerar, *A simplified solution-diffusion theory in pervaporation: the total solvent volume fraction model*, Journal of Membrane Science, 244 (2004) 117-127.
- [12] J.G. Wijmans and R.W. Baker, *A simple predictive treatment of the permeation process in pervaporation*, Journal of Membrane Science, 79 (1993) 101-113.
- [13] F.W. Greenlaw, W.D. Prince, R.A. Sheldon, and E.V. Thompson, *Dependence of diffusive permeation rates on upstream and downstream pressures. I. Single component permeant*, Journal of Membrane Science, 2 (1977) 141-151.
- [14] F.W. Greenlaw, R.A. Sheldon, and E.V. Thompson, *Dependence of diffusive permeation rates on upstream and downstream pressures. II. Two component permeant*, Journal of Membrane Science, 2 (1977) 333-348.

-
- [15] P. Schaetzel and B. Auclair, *The generalized multicomponent Nernst-Planck diffusion equation - diffusion and self diffusion coefficients*, *Electrochimica Acta*, 43 (1998) 3375-3377.
- [16] J. Crank, *The mathematics of diffusion*, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford, 1975.
- [17] D.R. Paul, *The solution-diffusion model for swollen membranes*, *Separation and Purification Methods*, 5 (1976) 33-50.
- [18] A. Heintz, H. Funke, and R.N. Lichtenthaler, *Sorption and diffusion in pervaporation membranes*, *Membrane Science and Technology Series*, 1 (1991) 279-319.
- [19] R. Clément, A. Jonquière, I. Sarti, M.F. Sposata, M.A. Custal Teixidor, and P. Lochon, *Original structure-property relationships derived from a new modeling of diffusion of pure solvents through polymer membranes*, *Journal of Membrane Science*, 232 (2004) 141-152.
- [20] R.B. Bird, W.E. Steward, and E.N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, Wiley, New York, 1960.
- [21] S. Matsui and D.R. Paul, *A simple model for pervaporative transport of binary mixtures through rubbery polymeric membranes*, *Journal of Membrane Science*, 235 (2004) 25-30.
- [22] P. Schaetzel and B. Auclair, *Study of a weak-acid ion exchange membrane - comparison between Spiegler's homogeneous and heterogeneous models and the Stefan-Maxwell model*, *European Polymer Journal*, 24 (1988) 623-632.
- [23] J.A. Wessling and R. Krishna, *Mass transfer*, Ellis Horwood, Chichester, 1990.
- [24] E.A. Mason and A.P. Malinauskas, *Chemical Engineering Monographs, Vol. 17: Gas Transport in Porous Media: The Dusty-Gas Model*, 1983, 194 pp.
- [25] E.M. Scattergood and E.N. Lightfoot, *Diffusional Interaction in an ion-exchange membrane*, *Trans. Faraday. Soc.*, 64 (1968) 1135-1145.
- [26] F. Fornasiero, J.M. Prausnitz, and C.J. Radke, *Multicomponent Diffusion in Highly Asymmetric Systems. An Extended Maxwell-Stefan Model for Starkly Different-Sized, Segment-Accessible Chain Molecules*, *Macromolecules*, 38 (2005) 1364-1370.
- [27] A. Jonquière, *Influence de la structure des matériaux et perméants sur les propriétés de sorption et de transfert dans des systèmes polymère/liquides organiques*, *Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire*. 1994, Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine: Nancy.

-
- [28] K.S. Spiegler, *Transport processes in ionic membranes*, Transactions of the Faraday Society, 54 (1958) 1408-1428.
- [29] P. Schaetzel, E. Favre, Q.T. Nguyen, and J. Neel, *Mass transfer analysis of pervaporation through an ion-exchange membrane*, Desalination, 90 (1993) 259-276.
- [30] R.C. Reid, J.M. Prausnitz, and B.E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, 1987, 741 pp.
- [31] P.J. Flory, *Principles of polymer chemistry*, in Cornell University Press. 1953: Ithaca, New York.
- [32] E. Favre, Q.T. Nguyen, R. Clément, and J. Neel, *Application of Flory-Huggins theory to ternary polymer-solvent equilibria: a case study*, European Polymer Journal, 32 (1996) 303-309.
- [33] Y. Cen, C. Staudt-Bickel, and R.N. Lichtenthaler, *Sorption properties of organic solvents in PEBA membranes*, Journal of Membrane Science, 206 (2002) 341-349.
- [34] M.A. Del Nobile, G.G. Buonocore, D. Dainelli, and L. Nicolais, *A new approach to predict the water-transport properties of multilayer films intended for food-packaging applications*, Journal of Food Science, 69 (2004) FEP85-FEP90.
- [35] E. Favre, *Modélisation de l'équilibre de sorption et du transfert de matière dans des membranes à base de polydiméthylsiloxane*, Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire. 1994, Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine: Nancy.
- [36] E. Favre, Q.T. Nguyen, R. Clément, and J. Néel, *The engaged species induced clustering (ENSIC) model: a unified mechanistic approach of sorption phenomena in polymers*, Journal of Membrane Science, 117 (1996) 227-236.
- [37] E.L. Cussler, *Diffusion, mass transfer in fluids systems*, 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1997.
- [38] A. Alfrey, E.F. Gurnee, and P. Lloyd, *Diffusion in glassy polymers*, J. Polym Sci, Part C, 12 (1966) 249-261.
- [39] R.A. Grinstead, L. Clark, and J.L. Koenig, *Study of cyclic sorption-desorption into poly (methyl methacrylate) rods using NMR imaging*, Macromolecules, 25 (1992) 1235-1241.
- [40] M. Ercken, P. Adriaensens, G. Reggers, R. Carleer, D. Vanderzande, and J. Gelan, *Use of magnetic resonance imaging to study transport of methanol in poly (methyl methacrylate) at variable temperature*, Macromolecules, 29 (1996) 5671-5677.

-
- [41] J. Crank and G.S. Park, *Diffusion in polymers*, Academic Press, London, 1968.
- [42] A. Aitken and R.M. Barrer, *Transport and solubility of isomeric paraffins in rubber*, Transactions of the Faraday Society, 51 (1955) 116-130.
- [43] R.W. Tock, J.Y. Cheung, and R.L. Cook, *Dioxane-water transport through nylon 6 membranes*, Separation Science, 9 (1974) 359-377.
- [44] M. Mulder, *Transport in Membranes. Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht (1991) Chapter 6, pp. 198-280.
- [45] S.N. Kim and K. Kammermeyer, *Actual concentration profiles in membrane permeation*, Separation Science, 5 (1970) 679-697.
- [46] M.H.V. Mulder and C.A. Smolders, *Mass transport phenomena in pervaporation processes*, Separation Science and Technology, 26 (1991) 85-95.
- [47] J.B. Wilkens and F.A. Long, *A free volume model for diffusion of small molecules in polymers*, Trans. Faraday. Soc., 53 (1957) 1146-1147.
- [48] H. Fujita, *Diffusion in polymer-diluent systems*, Fortschritte Hochpolymere Forschung, 3 (1961) 1-15.
- [49] M.H. Cohen and D. Turnbull, *Molecular transport in liquid and glasses*, J. Chem. Phys., 31 (1959) 1164.
- [50] L. Masaro and X.X. Zhu, *Physical models of diffusion for polymer solutions, gels and solids*, Prog. Polym. Sci., 24 (1999) 731-775.
- [51] R.A. Sheldon and E.V. Thompson, *Dependence of diffusive permeation rates and selectivities on upstream and downstream pressures*, Journal of Membrane Science, 19 (1984) 39-49.
- [52] T. Nishioka, T. Kubo, T. Yamashita, and K. Uchida, *Multilayer polyamide structures*, Patent WO2005102694, 2005.
- [53] K. Sato and Y. Kurokawa, *Polyamide resin with good heat resistance and moldability for fuel barrier and multilayer molding therefrom*, Patent JP2005314487, 2005.
- [54] M. Sato, *Thermoplastic multilayer tube with remarkably low fuel permeability for automobiles*, Patent WO2004046600, 2004.
- [55] A. Shinoda, H. Kumagai, and H. Himeki, *Multilayer container with low fuel permeability, high impact resistance and good recyclability*, EP1609595, 2005.
- [56] B.J. Bastion and R.W. Komro, *Multilayer polymeric barrier film, flexible packaging made therewith, and methods*, Patent 20060046006, 2006.

-
- [57] P. Delbarre, *Fuel tank of multilayer structure having an exposed barrier layer*, US2003198768, 2003.
- [58] N. Hayashi, H. Shindome, T. Watanabe, and N. Kataoka, *Multilayer structure and process for production thereof*, WO2005105437, 2005.
- [59] S. Inoue, *Fuel-barrier multilayer resin articles having good impact and interlayer peeling resistance*, JP2005262720, 2005.
- [60] K. Kimura, T. Mashimo, M. Fukushima, N. Osawa, and S. Komata, *Multilayer fuel-barrier plastic structures with improved interlayer adhesion for fuel tanks*, JP2005246674, 2005.
- [61] M. Sieber and R. Sieber, *Multilayer film with adjustable water vapour permeability*, EP1632345, 2006.
- [62] F.L. Wallen and S.G. Holmen, *Multilayer packaging structure having one or more microperforated layers*, US2004191476, 2004.
- [63] B. Brulé, *Permeability of polymer alloys. Barrier properties*, *Kunststoffe*, 94 (2004) 102-105.
- [64] J.-J. Flat, G. Bellet, B. Brulé, and P. Blondel, *Multilayer structure having one layer based on polyamide and HDPE*, EP1607213, 2005.
- [65] J.-J. Flat, B. Barriere, and B. Brulé, *Polyamide-polyolefin blend containing nanofillers with the polyamide being the matrix*, EP1460109, 2004.
- [66] D. Kaczmarek and S. Jacobsen, *Fire resistant multilayer film with at least one diffusion barrier layer and its use for vacuum insulation panels*, EP1607217, 2005.
- [67] G. Bellet, N. Amouroux, T. Montanari, B. Brulé, A. Bonnet, and F. Chopinez, *Multilayer structure containing an impact-modified EVOH layer*, WO2005014282, 2005.
- [68] P. Blondel, B. Brulé, N. Frenois, and J.J. Flat, *Fire retardant compositions from a polyamide and a polyolefin*, FR2841254, 2003.
- [69] K. Kimura, T. Mashimo, M. Fukushima, N. Osawa, and S. Komata, *Multilayer plastic structures with high mechanical strength for prevention of permeation of nonpolar and polar materials, and their multilayer containers and fuel tanks*, JP2005246673, 2005.
- [70] H. Kumagai and H. Himeki, *Fuel container with a fuel permeation preventing layer which has barrier-functional resin as a main component*, 2005191452, 2005.

-
- [71] L.R. Gilbert, J.M. Jonza, A.J. Ouder Kirk, C.A. Stover, and M.F. Weber, *Multilayer polymer optical film with additional coatings or layers*, WO9701440, 1997.
- [72] F.A. Makhmutov, E.V. Kozlova, V.M. Os'kin, and A.E. Kamalova, *Multilayer polymeric bandage*, RU2228768, 2004.
- [73] S.N. Boldyrev, T.S. Vasil'eva, and O.A. Subbotko, *Bandaging material with long-term therapeutic effect*, RU2169013, 2001.
- [74] A. Hesse, C. Rydin, C.-G. Ek, and T. Lindstroem, *Manufacture of single and multilayer polyolefin foam pipes with improved compression resistance*, EP1174261, 2002.
- [75] P.W. Poole, T.T. Block, and J.A. Tilton, *Multilayer acoustical and thermal insulators for vehicles*, Patent WO2002002318, 2002.
- [76] J.A. Tilton and C.E. Price, *Process for forming composite acoustic thermal insulator*, WO2002002303, 2002.
- [77] K. Myao and M. Takezawa, *Metal foil-containing multilayer ski stock shafts*, JP06190103, 1994.
- [78] C.-H. Huang, J.-S. Wu, and C.-C. Huang, *Predicting the permeability and tensile behavior of high density polyethylene/tie/polyamide 6 three-layer films*, Polymer International, 53 (2004) 2099-2106.
- [79] C.-H. Huang, J.-S. Wu, and C.-C. Huang, *Predicting the permeability and tensile properties of multilayer films from the properties of the individual component layers*, Polymer Journal (Tokyo, Japan), 36 (2004) 386-393.
- [80] <http://www.arkema-inc.com/literature/pdf/243.pdf>, ORGALLOY
- [81] M.M. Alger, T.J. Stanley, and J. Day, *Retortable food packages containing water-sensitive oxygen barrier*, ACS Symposium Series, 423 (1990) 203-224.
- [82] M. Nulman, A. Olejnik, M. Samus, E. Fead, and G. Rossi, *Fuel permeation performance of polymeric materials analyzed by gas chromatography and sorption techniques*, Society of Automotive Engineers, [Special Publication] SP, SP-1365 (1998) 41-48.
- [83] J.M. Lagaron, A.K. Powell, and G. Bonner, *Permeation of water, methanol, fuel and alcohol-containing fuels in high-barrier ethylene-vinyl alcohol copolymer*, Polymer Testing, 20 (2001) 569-577.
- [84] M. Hacquard, *Etude de la perméabilité aux solvants organiques modélisant l'essence de structures polymères multicouches utilisées dans les réservoirs d'essence et les*

tubes d'approvisionnement du moteur. 1999, Institut National des Sciences Appliquées de Rouen.

- [85] A.R. Berens, *Sorption of organic liquids and vapors by rigid PVC*, Journal of Applied Polymer Science, 37 (1989) 901-913.

ANNEXE

United States Emission Regulations

In the United States, the US Clean Air Act sets goals for clean air. There are two agencies that regulate automotive fuel emissions: the Environmental Protection Agency (EPA) and the California Air Resources Board (CARB).

In 1990, CARB adopted LEV (low emission vehicle) regulations that were mandatory in the state of California, although other states joined voluntarily. The EPA regulations, known as Tiers, are slightly different and somewhat less stringent than LEV regulations proposed by CARB.

Regulation	Regulatory Agency	Emission Allowed on Light Duty Vehicle	Tested Item	Useful Life Required
Tier 1	EPA	2000 mg/test for 3 day diurnal	Entire vehicle	100,000 miles
Tier 2	EPA	950 mg/test for 3 day diurnal	Entire vehicle	120,000 miles
LEV I	CARB	2000 mg/test for 3 day diurnal	Entire vehicle	100,000 miles
LEV II	CARB	500 mg/test for 3 day diurnal	Entire vehicle	150,000 miles
PZEV	CARB	350 mg/test for 3 day diurnal 54 mg/test for 3 day diurnal	Entire vehicle Fuel System	150,000 miles
ZEV	CARB	0 mg/test for 3 day diurnal	Entire vehicle	150,000 miles

In 2004, Tier 2 regulations by the EPA will be phased in and they are mainly aimed at tailpipe emissions. The implementation of the stringent CARB ZEV (zero emission vehicle) regulations will be phased in over time and is outlined in the chart below. Currently, the PZEV and ZEV requirements apply to vehicles under 3750 pounds. In 2007, these regulations will also be applied to vehicles over 3750 pounds, which includes sport utility vehicles and trucks.

PZEV (partial zero emission vehicle) is a method of getting ZEV credit without fully meeting the strict ZEV requirements. Currently, gas vehicles that meet PZEV requirements achieve a 1/5 credit toward ZEV regulations. Hybrid vehicles achieve higher credits toward ZEV requirements (0.3 for gas hybrids and 0.7 or 0.8 for electric hybrids).

Year	LEV II	Tier 2
2004	40%	25%
2005	80%	50%
2006	100%	75%
2007	100%	100%

Overview of required ZEV implementations

Model Year	Minimum ZEV Requirement
2005-2008	10%
2009-2011	11%
2012-2014	12%
2015-2017	14%
2018 and later	16%

The test fuel

The LEV II regulations test with MTBE or certification fuel that contains to oxygenates. It does not require testing with ethanol. Tier 2 regulations use a non-alcohol containing fuel for the soak time and 10% alcohol fuel for durability.

European Emission Regulations

In Europe, emission regulations for gasoline fuel tanks were for many years defined by only one standard used throughout most of Europe, the **ECE R34**. The ECE R34 regulation was only related to the fuel tank permeation.

A new regulation EURO 2 was set up in 1996, stating that the emission of the total vehicle, instead of just the fuel tank, should not surpass 2 gram.

In 2000, the European Community required vehicles to meet new regulations that are known as EURO 3, specified in Directive **98/69/EC** that was introduced as of January 1st, 2000 and that became fully effective for the majority of vehicles on January 1st, 2001.

This current emission regulation is based on the US regulations and limits the emission up to 2g per 24 hours for the entire vehicle.

EURO 4 limits, which are specified in Directive 98/69, will be introduced as of January 1st 2005 and become fully effective on January 1st 2007.

Similar requirements were adopted for diesel cars and light and heavy commercial vehicles.

Overview of the European emission regulations

Regulation	Date effective	Emission level
EURO 1	1993	20.0g/24 hours
EURO 2	1996	2.0g/hour
EURO 3	2000	2.0g/24 hours
EURO 4	2005	2.0g/24 hours

Test specifications

- **EURO 1:** a partially filled fuel tank was placed in an enclosed chamber of 40°C for 24 hours after which the total weight loss could not be more than 20 gram. This number is close to the permeation level of some untreated fuel tanks.
- **EURO 2:** vehicles had to pass a sealed housing evaporative determination test (SHED). The vehicle was subjected to a diurnal (1 hour 16-30°C) and hot-soak (1hour 23-31°C) emission to measure the emission of the entire vehicle. The measurement began after the engine had started and idled for 40 seconds. The limited emission value is 2 gram per test cycle, which applies to the entire vehicle and the sum of all hydrocarbons.
- **EURO 3:** the vehicle was subjected to a diurnal (24 hours 20-35°C) and hot-soak (1 hour 23-31°C) emission to measure the emission of the entire vehicle. Compared to the testing of the EURO 2, the duration of this test is extended to 24 hours and the measurement of the pollutants begins from the moment the engine starts.
- **EURO 4:** these test measurements will be based on the EURO 3, but in more severe test cycle conditions.

The test fuel

The EURO 3 test used a test fuel with an RVP between 8.1 and 8.7 psi, which is slightly lower than the test fuel that is used by the EPA (8.7 - 9.2 psi). Both test fuels limit the olefin concentration to 10 percent by volume.

The EURO 3 procedure requires the test fuel to have an aromatic concentration between 28 and 40% by volume, whereas the EPA limits the aromatic concentration to 35% by volume.

The distillation characteristics are quite similar for both test fuels. The EURO 3, the CARB LEVII and the EPA Tier 2 procedures do not use alcohol in the test fuel for determining the evaporative emissions.

EURO 3 does not require durability testing with oxygenates such as required by the EPA for the Tier 2 regulations.

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1- Introduction

Pour minimiser les pertes de carburant à travers les réservoirs en matière plastique, afin de répondre au double objectif de protection de l'environnement et d'économie d'énergie, il faut pouvoir décrire le comportement de chacun des constituants du carburant dans chaque matériau de la paroi multicouche. En effet, en vue de définir le profil idéal du composite susceptible de produire le meilleur effet barrière, la connaissance des lois décrivant les phénomènes successifs de sorption et de diffusion est indispensable pour pouvoir optimiser l'ordonnement des différentes couches ainsi que leurs épaisseurs respectives. Nous décrivons ici le premier stade de cette approche c'est à dire la partie expérimentale conduisant aux données cherchées.

Ce chapitre est divisé en deux parties :

Dans la première partie, les principales caractéristiques des solvants et matériaux utilisés sont présentées.

La deuxième partie est consacrée à la description des automates utilisés, leurs principes de fonctionnement et les performances de chacun. Vue son importance cette partie occupe la majorité du présent chapitre.

II.2- Polymères et solvants mis en œuvre

Dans cette partie, les différents matériaux qui forment la paroi du réservoir du carburant et les solvants servant à étudier la perméabilité sont décrits.

II.2.1- Les solvants

La caractérisation des matériaux polymères a été effectuée à l'aide d'une essence modèle composée de trois solvants :

- 1- l'éthanol
- 2- l'i-octane représente les hydrocarbures aliphatiques
- 3- le toluène représente les hydrocarbures aromatiques

Le choix de ces composants est en adéquation avec la composition de l'essence modèle TF1 servant de référence pour caractériser les flux de perte à travers les réservoirs commerciaux. Cette essence modèle contient 10% d'éthanol, 45% d'isooctane et 45% de toluène (pourcentage volumique). Cependant, pour accéder aux différentes lois d'équilibre de sorption et de diffusion, nous avons fait varier le pourcentage volumique en éthanol tout en conservant une proportion volumique identique entre les deux hydrocarbures.

Il faut ainsi bien remarquer que nous nous sommes limités à une seule droite de conjugaison dans le diagramme ternaire représentant le mélange liquide pour deux raisons. La première raison est d'ordre matérielle car il était impossible dans le cadre d'un travail de thèse de couvrir efficacement l'ensemble du domaine de composition. La seconde raison tient au fait que les propriétés des matériaux, selon leur polarité, sont essentiellement déterminées par la teneur locale en éthanol ou en toluène. Des essais préliminaires réalisés au CERDATO, centre de recherche d'ARKEMA, ont montré que l'isooctane avait en effet un rôle relativement secondaire.

Il faut aussi souligner l'importance de disposer de solvants d'une pureté maximale car la présence d'eau ou la présence d'autres impuretés, peut considérablement modifier les flux

de transfert de matière. Les caractéristiques des solvants que nous avons utilisés sont les suivantes (*Tableau 3*):

Tableau 3: Principales propriétés des trois solvants utilisés (constituants de l'essence modèle TF1) :

Solvant	M (g/mol)	T _{eb} (°C) atm	Densité (g/cm ³)	Pureté minimale
Toluène	92	110.6	0.865	99.8
i-Octane	114	98.5	0.692	99
EtOH absolu	46	78.5	0.7893	99.8

II.2.2- Les matériaux polymères (la paroi du réservoir)

II.2.2.1- Les matériaux constituant la paroi du réservoir

La paroi du réservoir de carburants étudiée est formée de 5 couches (*Figure 4*).

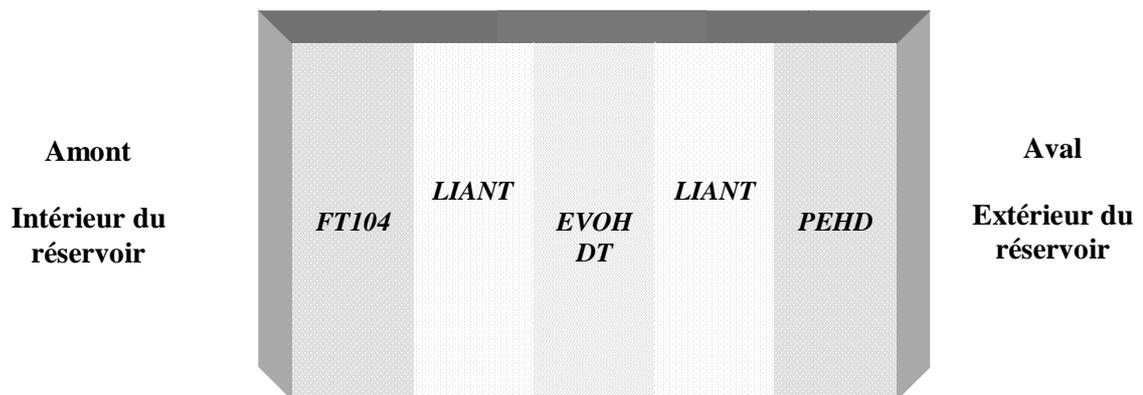


Figure 4: Représentation schématique de la paroi du réservoir de carburants.

De l'amont à l'aval cette paroi est composée de la façon suivante :

- 1- une couche de FT 104 (un grade d'Orgalloy)
- 2- une couche de Liant 18334 (PEHD modifié)
- 3- une couche d'EVOH DT
- 4- une deuxième couche de Liant 18334
- 5- une couche de PEHD

Pour le PEHD, on disposait de deux grades : MS 201 B (monocouches) et ER2283 (multicouches), le deuxième grade est plus fluide que le premier mais possède la même densité.

Ces matériaux fournis par ARKEMA se présentaient sous forme des membranes de différentes épaisseurs allant de 10 μm à 500 μm . Le fait de disposer de matériaux de différents épaisseurs nous a permis d'optimiser les mesures, à la fois en termes de durée de manipulation et aussi de se placer dans les conditions expérimentales conduisant à la meilleure sensibilité, selon les techniques mises en œuvre et les caractéristiques du matériau polymère étudié.

II.2.2.2- La mesure des épaisseurs des films étudiés

Il est important que l'épaisseur des membranes analysées soit la plus homogène possible de façon que les phénomènes de transfert soient d'amplitude identique en tout point de la section du matériau. En effet, toute zone de moindre épaisseur se traduira localement par un passage plus rapide du solvant et par la déformation de la courbe enregistrée lors du régime transitoire. Cette homogénéité rend à terme l'exploitation de la courbe impossible dans le cas de la diffusion.

A l'aide d'un micromètre, nous avons mesuré les épaisseurs en différents points de la membrane : au milieu et sur les quatre points cardinaux (les films testés se présentent sous la forme de disques d'environ 1 cm^2 pour la diffusion et 15.2 cm^2 pour la pervaporation conformément à la géométrie de chaque cellule de mesure).

Et pour avoir plus de certitude sur l'épaisseur mesurée directement:

- Pour les monocouches on a calculé l'épaisseur moyenne d'après la masse de la membrane en utilisant l'équation de la masse volumique :

$$\rho_p = \frac{m_p}{V_p} = \frac{m_p}{S_p \cdot e_p} \Rightarrow e_p = \frac{m_p}{\rho_p \cdot S_p}$$

Avec e_p l'épaisseur de la membrane en cm, ρ_p la masse volumique du polymère (g/cm^3), S_p et m_p représentent successivement la surface et la masse de la membrane en cm^2 et en g.

La valeur calculée à partir de la masse était en concordance avec la valeur mesurée directement.

- Pour les multicouches, on a comparé l'épaisseur mesurée par le micromètre avec la somme des épaisseurs de chaque couche présente dans la structure et qui ont été mesurées par microscopie optique au CERDATO (*Figure 5*).

Les membranes retenues présentaient une variabilité d'épaisseur inférieure à 5%.

L'état initial de la membrane doit être parfaitement défini (matériau parfaitement sec). Pour la perméation différentielle et la sorption des solvants purs, tous les échantillons testés ont été préalablement séchés dans une étuve sous vide à 50°C pendant une nuit.

Les membranes ne doivent présenter aucun défaut. Les trous, crevasses et impuretés peuvent donner lieu à un passage direct du solvant. Toute membrane suspecte a été écartée.

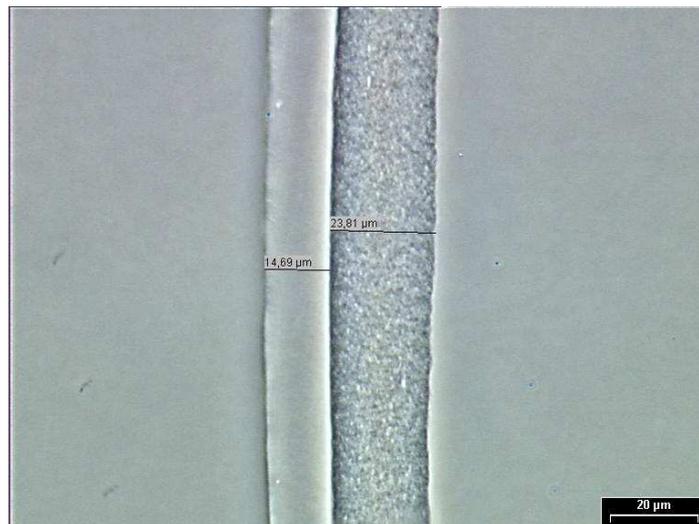


Figure 5: Cliché obtenu par microscopie optique d'une bicouche Liant 18334/FT 104 d'épaisseur $e = 38.5 \mu\text{m}$ (14,7/23,8) courtoisie du CERDATO.

Tableau 4 : Propriétés des différents matériaux polymères étudiés.

Polymère	Densité (g/ cm ³)
PEHD MS 201 B	
PEHD ER 2283	0,9426 (29°C)
EVOH DT (29% molaire en éthylène)	1.21
Liant 18334	0,914 (25°C)
FT 104	1,06 (23°C)

II.2.2.3- Mesure de la densité des matériaux polymères

L'exploitation des résultats obtenus en sorption et en diffusion ainsi que l'estimation des épaisseurs moyennes des films nécessitent la connaissance des masses volumiques des polymères. Nous avons, à cet effet, utilisé un pycnomètre à Hélium Micrométrics « AccuPyc 1330 » (*Figure 6*).

C'est une méthode très simple qui consiste à introduire un échantillon de polymère dans une enceinte où on introduit de l'hélium jusqu'à la pression P. Un certain nombre de purges sont nécessaires afin d'obtenir une atmosphère d'hélium pur. On détend ensuite la cellule dans une cellule voisine dont la température et la pression initiales sont T_a et P_a . A la fin de cette détente isotherme, la pression s'égalise dans les deux cellules à P_1 .



Figure 6: Pycnomètre Micromeritics Accupyc 1330.

Principe.

A l'état initial, la vanne entre les deux cellules est fermée. En appliquant la loi de Mariotte à chacune des cellules, on obtient

$$p(V_c - V_{éch}) = n_c RT_a$$

et

$$p_a V_e = n_e RT_a$$

Avec l'ouverture de la vanne, on obtient :

$$p_1(V_c - V_{éch} + V_e) = (n_e + n_c)RT_a = p(V_c - V_{éch}) + p_a V_e$$

La combinaison de ces trois équations donne

$$V_{écht} = V_c - \frac{p_1 - p_a}{p - p_1} V_e$$

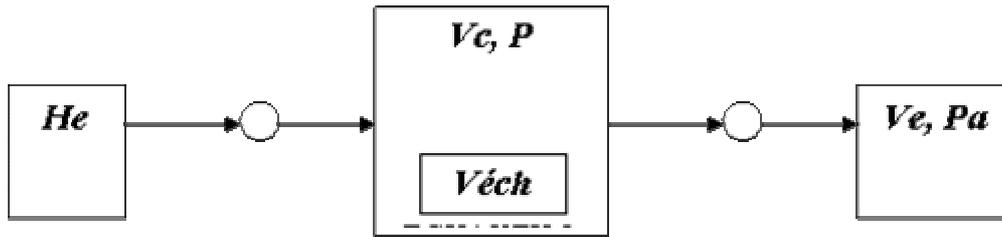


Figure 7: Schéma de principe de la méthode de pycnométrie.

Il suffit de déterminer la masse de l'échantillon par pesée et on a accès à la densité du matériau. L'hélium est utilisé parce qu'il est un gaz inerte présentant des molécules de petite taille qui purgent totalement le matériau en chassant l'air se trouvant dans les pores sinon, on ne mesurerait qu'une densité apparente.

II.3- Partie technique

Pour pouvoir décrire le transfert d'un mélange de solvants à travers un film, dense et plan, en se fondant sur le modèle dit de « solution-diffusion », il faut :

1. connaître l'équilibre de sorption qui s'établit à la face amont de la membrane.
2. établir une relation entre la composition environnante et la valeur du coefficient de diffusion local de chaque espèce en se référant aux valeurs expérimentales des flux partiels obtenus en régime stationnaire.

II.3.1- Cas des solvants purs

II.3.1.1- Mesure de l'équilibre de sorption

Principe.

L'équilibre de sorption est caractérisé par le taux de gonflement massique qui représente le gain de masse relatif à la masse du polymère sec avec :

$$G_w = \frac{m - m_0}{m_0}$$

m = masse au temps t

m_0 = masse initiale du polymère sec.

Cette cinétique est suivie en fonction du temps de contact de l'échantillon avec le liquide. Afin de pouvoir comparer le comportement d'échantillons de différentes épaisseurs, le gonflement est représenté en fonction d'une variable auxiliaire égale à la racine carrée du temps de contact divisée par l'épaisseur du film [1] (*Figure 8*).

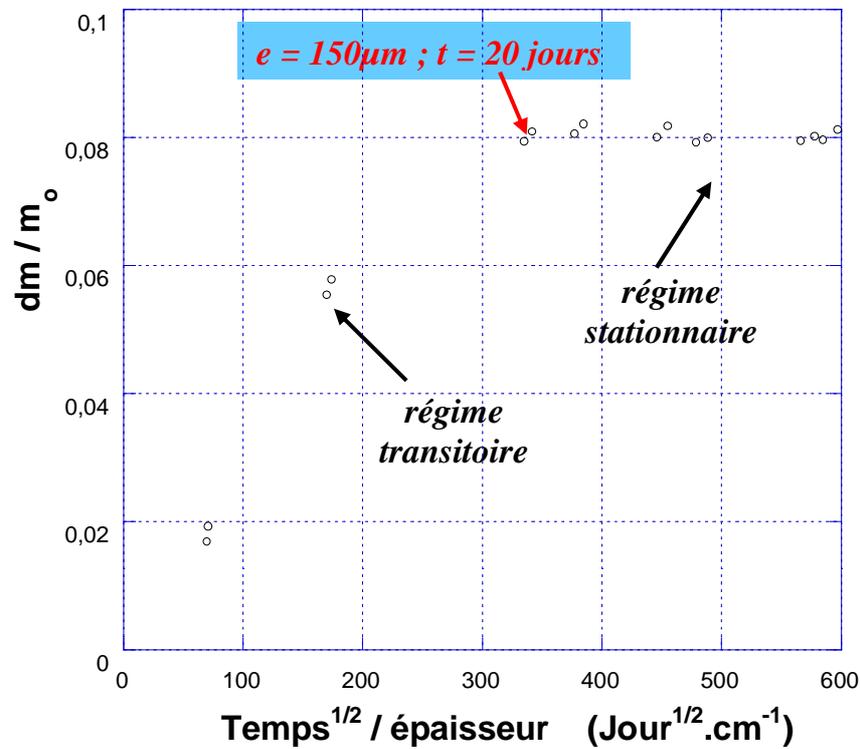


Figure 8: Exemple d'une cinétique de sorption (LE6000 avec $e = 150 \mu\text{m}$ /toluène/50°C).

Mode opératoire

Les expériences se déroulent selon un protocole rigoureux et les récipients utilisés sont fermés avec des joints en téflon, afin d'éviter l'évaporation du solvant et l'absorption d'eau atmosphérique.

Les échantillons sont préalablement mis à sécher dans une étuve sous vide pendant une nuit à une température de 50°C. Après le séchage, l'échantillon de polymère est pesé ce qui donne la masse de polymère sec (m_0).

Pour un polymère donné, cinq ou six échantillons gravés pour identification de 2 à 3 g, pesés au mg près, sont alors immergés dans le solvant étudié et le flacon est placé dans une armoire thermostatée (étuve).

Pour mesurer la masse du polymère gonflé, l'échantillon est retiré du flacon et essuyé rapidement à l'aide de papier filtre afin d'éliminer l'excès du solvant non absorbé à la surface. On détermine, ensuite, la masse du polymère gonflé en l'introduisant dans un récipient fermé et préalablement taré. Cette procédure est répétée dans le temps jusqu'à l'obtention d'une réponse stable.

II.3.1.2- Mesure de perméation différentielle

La diffusion de solvants purs à travers les films a été étudiée à l'aide de la technique de perméation différentielle (**Figure 9**). Cette technique consiste à placer une membrane parfaitement sèche au contact du liquide à tester et à évacuer les vapeurs qui parviennent à l'aval au moyen d'un balayage gazeux. Le flux de matière transférée est suivi au moyen d'un détecteur à ionisation de flamme qui donne un signal qui lui est proportionnel [2].

Cette technique est divisée en deux parties : obtention du signal par l'automate et traitement de ce dernier par le logiciel DIFFPUR.

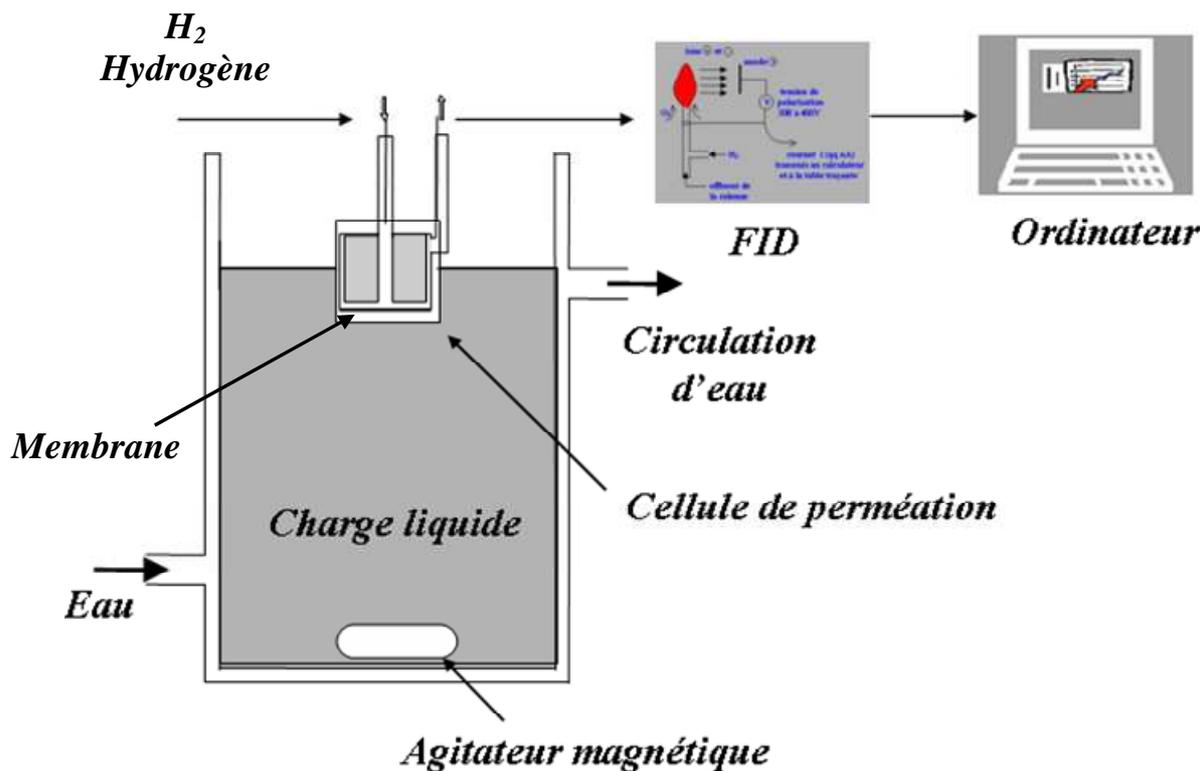


Figure 9: Automate de perméation différentielle utilisé dans le cadre des composés purs.

Paramètres à prendre en compte durant les mesures

La membrane est déposée sur la cellule de perméation entre deux joints pour assurer l'étanchéité : un joint en silicone téflonné côté liquide et un joint en téflon côté gaz (la membrane est séchée au préalable dans une étuve sous vide à une température de 50°C).

Après la mise en marche du thermostat, le solvant à tester est mis en place au moins 15 minutes avant le début de la mesure.

Selon la forme géométrique de la cellule, le gaz vecteur préalablement chauffé à la température de mesure entre dans la cellule par un tube central et balaie radialement les molécules de solvant présentes à la face aval de la membrane vers un détecteur chromatographique (FID) où un signal proportionnel au flux de matière est obtenu.

Le signal détecté par le FID est ensuite capté par l'ordinateur, via une carte d'acquisition, puis stocké sous forme d'un fichier contenant un tableau (temps, signal).

Un des principaux avantages de cette méthode est la rapidité d'acquisition des données en temps réel grâce au couplage du détecteur avec l'ordinateur.

Le programme *diff2000*, écrit en BASIC par Z. Ping et R. Clément, permet de suivre et de représenter les signaux en fonction du temps. En plus du signal, le fichier créé mémorise également les principaux facteurs que sont l'épaisseur moyenne de la membrane et la température à laquelle l'expérience est conduite.

Après chaque mesure, la cellule est sortie du solvant, essuyée puis séchée sous un courant d'air chaud afin d'éviter d'éventuelles condensations de solvant dans la partie interne du système de mesure qui risqueraient de se produire lors du remplacement ultérieur de la membrane. Les joints utilisés sont systématiquement séchés à l'étuve sous vide avant une nouvelle utilisation.

Tableau 5: Caractéristiques des principaux éléments de l'automate de perméation en régime transitoire.

Eléments de l'automate	Caractéristiques
Chromatographe	Schimadzu GC-14A
	Four
	T = 150°C
Gaz porteur	Hydrogène (H ₂)
	<u>Débit (ml.min⁻¹)</u> H ₂ = 120 - 260
Détecteur	Détecteur à Ionisation de Flamme (FID)
	<u>Pression (bar)</u> H ₂ = 0,5 ; Air comprimé = 0,3
	T = 150°C
Cellule de diffusion	Inox
Bain thermostaté	Température de mesure
Carte d'acquisition	SOF30380

Traitement du signal

Le signal obtenu en perméation différentielle est traité par le logiciel DIFFPUR.
Le but est d'estimer les deux valeurs limites du coefficient de diffusion (D^* et D_{\max}) déduites de la loi de Long [2, 3]:

$$D = D^* \exp(\gamma C)$$

Avec γ = le coefficient de plastification

$$C = \text{teneur massique locale en solvant} \left(\frac{dm}{m_0 + dm} \right)$$

Les deux extrémités de la membrane, amont et aval, correspondent aux valeurs extrêmes de la valeur du coefficient de diffusion. En particulier, le coefficient de diffusion à dilution infinie, D^* , est utile à déterminer pour la comparaison avec d'autres valeurs obtenues dans le cas des mélanges de solvants.

$$\begin{aligned} C = C_s &\Rightarrow D = D_{\max} && \text{(en amont de la membrane)} \\ C = 0 &\Rightarrow D = D^* && \text{(en aval de la membrane)} \end{aligned}$$

Cette loi permet de prendre en compte un cas particulier où la plastification est inexistante:

$$\gamma = 0 \Rightarrow D = D^* = cte$$

A cette fin, le signal obtenu en régime transitoire est modélisé par application de la deuxième loi de Fick. Dans le cas d'un coefficient de diffusion variant avec le teneur massique locale en solvant, il n'y a pas de solution analytique à la deuxième loi de Fick qui doit donc être résolue par un calcul numérique. Le principe du calcul est basé sur les points suivants :

- La membrane est virtuellement divisée en $n+1$ tranches égales (**Figure 10**).
- A l'instant initial (contact avec le liquide) la membrane est parfaitement sèche ($C(i) = 0$).
- La face amont s'équilibre instantanément avec le liquide au contact ($C(0) = C_s$)

- La face aval est complètement évacuée par le balayage gazeux ($P_{\text{soluté aval}} = 0$ & $C(n)=0$)
- Le transfert est considéré comme étant parfaitement isotherme (gradient de T négligé). Condition vérifiée pour des membranes de faibles épaisseurs
- Le calcul du gonflement volumique de l'ensemble (polymère + soluté) est réalisé en faisant l'hypothèse de l'additivité des volumes de chaque composant.
- La convection est prise en compte selon une approche récemment décrite au laboratoire [4].

Le calcul est basé sur la comparaison entre la courbe expérimentale (flux de matière vs temps en régime transitoire) et la courbe simulée (obtenue par la recherche des paramètres de la loi de Long). Pour avoir un profil de concentration continu et plus proche de ce qui se passe dans le polymère, la membrane est initialement découpée en $n+1$ tranches infinitésimales (**Figure 10**) et le temps est incrémenté par paliers suffisamment faibles (avec un pas variable au cours du temps) pour que le niveau de concentration dans toute tranche quelconque de la membrane ne varie pas de plus de $1/1000$ de la différence qui existait antérieurement avec la tranche qui précède.

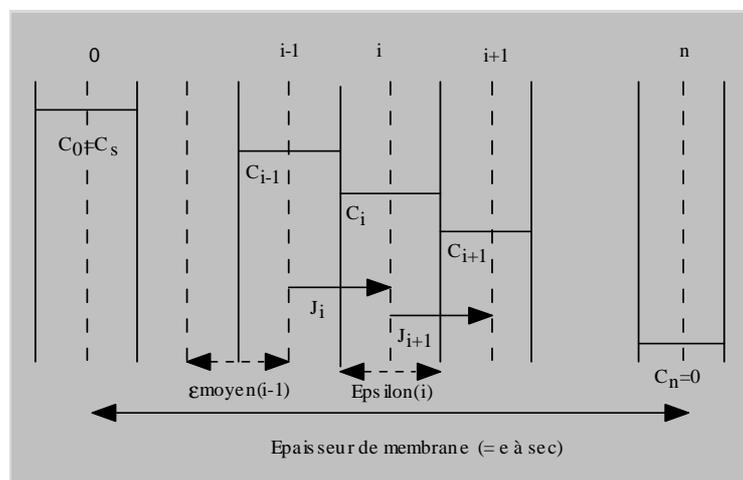


Figure 10: Schéma du principe de découpage de la membrane en n tranches.

II.3.2- Cas des Mélanges de solvants

II.3.2.1- Mesure des équilibres de sorption en présence d'un mélange de solvants

(Programme « Désorption »)

II.3.2.1-a : La position du problème

La mise en équilibre de sorption dans toute son épaisseur d'un film maintenu au contact d'un liquide isotherme est un phénomène relativement lent, cinétiquement contrôlé par la diffusion des espèces dans le milieu polymère. Or, certains films sont très peu perméables à l'état sec et leur mise en équilibre peut donc demander beaucoup de temps. Il peut, en effet, y avoir un ou deux ordres de grandeurs entre le coefficient de diffusion limite, observé à dilution infinie, et celui qui est mesuré dans le matériau parvenu à l'équilibre de solvation.

De plus, il faut aussi noter que la durée de demi-sorption augmente comme le carré de l'épaisseur du film (**Figure 11**) et que les matériaux barrières sont à la fois peu perméables et peu aptes à solvater de grandes quantités de solvant. Par exemple, nous avons pu observer qu'un film d'EVOH de 500 μm d'épaisseur exige plus de 2 mois pour s'équilibrer dans l'éthanol à 50°C.

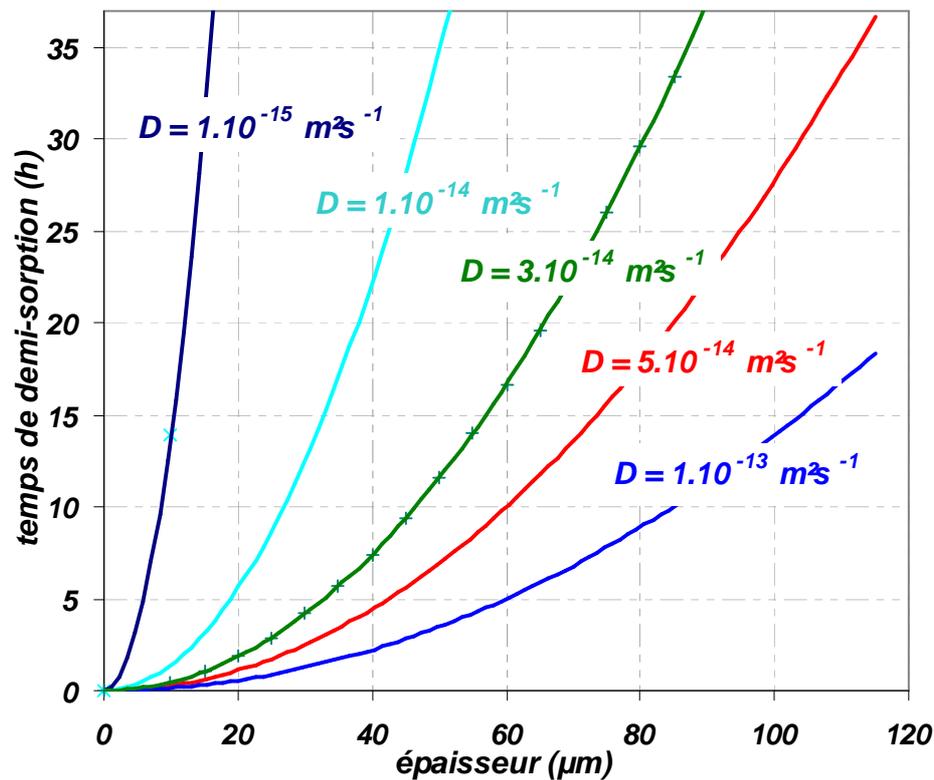


Figure 11: Effet de l'épaisseur sur la durée de mise en régime pour différentes valeurs du coefficient de diffusion (courbes simulées).

Une nouvelle difficulté apparaît lorsqu'il s'agit de connaître la composition du liquide sorbé car l'opération inverse de désorption exige encore plus de temps que le processus direct du fait que le chemin inverse se fait nécessairement dans un milieu de moins en moins solvaté donc de moins en moins perméable. Cette dernière difficulté est réduite en élevant la température de désorption, cependant l'allure de la cinétique de désorption reste défavorable à l'obtention d'un processus total rapide.

On se trouve donc en face d'une problématique qui consiste à concilier, d'une part, une estimation fiable, impliquant de réaliser la mesure sur une masse de matière conséquente, et, d'autre part, une durée d'expérimentation raisonnable, donc une faible épaisseur de film ; ce qui conduirait à opter pour une grande surface de membrane mince. Il faut bien remarquer que la dernière option n'est pas pratique à mettre en oeuvre car une grande surface de membrane n'est pas facile à manipuler (conditionnement homogène, essuyage rapide, pesage en atmosphère confinée,...).

Une deuxième considération entre en compte pour un film barrière; à savoir la difficulté d'analyser la composition du mélange de liquides absorbés par le polymère. La méthode classique consiste à désorber les composants liquides par transfert sur parois froides, peser le condensat obtenu, puis à déterminer sa composition par chromatographie en phase gazeuse. Or, en présence d'un faible gonflement, on est amené à recueillir une faible quantité de liquide dans un piège de volume relativement grand par rapport au volume du condensat. Il y a donc un fort risque qu'une partie de ce liquide se trouve vaporisée et que la composition de ce dernier soit ainsi modifiée. Ce problème est encore amplifié lors du prélèvement, réalisé pour analyser la composition, qui nécessite l'ouverture du piège.

II.3.2.1-b : La solution retenue : AUTOMATE DE SORPTION

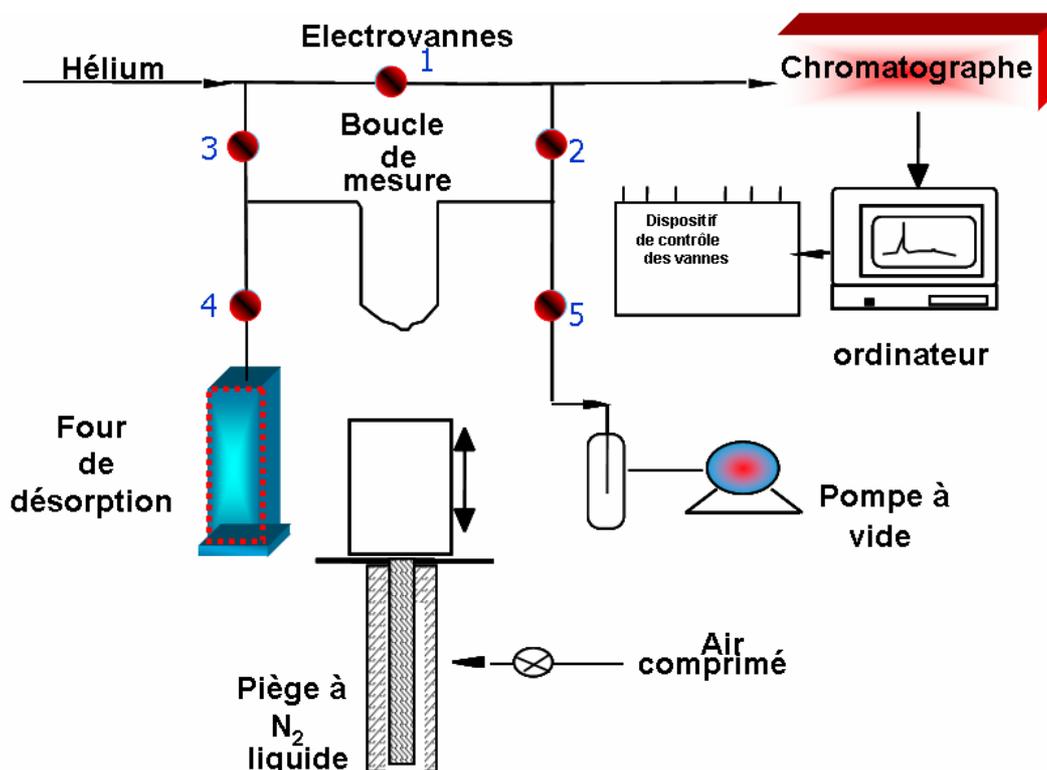


Figure 12: Schéma de principe de l'automate de sorption multicomposant, technique de mesure du gonflement des matériaux barrières.

Pour obtenir des délais de mise en équilibre qui se limitent à quelques semaines et des durées de désorption quantitative qui soient de l'ordre de quelques heures, à la température maximale que puisse supporter le matériau, nous avons l'obligation d'utiliser des films minces. Cependant, afin de minimiser la part de la perte par évaporation, qui peut se produire

lors du court instant d'introduction de l'échantillon de polymère dans la chambre de désorption, nous avons, dans la mesure du possible, adapté l'épaisseur du film vers les valeurs supérieures en fonction de la diffusivité des espèces sorbées. Pratiquement, des films de 10 à 150 microns ont été mis en œuvre selon que la diffusivité était faible ou grande, respectivement.

De plus, pour éviter toute perte de matière durant la désorption, nous avons opté pour un dispositif entièrement fermé (*Figure 12*) dans lequel la chambre de désorption (mini four) est directement reliée au chromatographe en phase gazeuse, via un système d'électrovannes pilotées par ordinateur. Cette dernière méthode d'analyse impose de n'injecter, à chaque cycle de mesure, qu'une quantité compatible avec les performances de la technique, soit une masse maximale de l'ordre de 0.2 à 0.3 mg avec une colonne remplie de 1/8^{ème} de pouce de diamètre. Cette dernière contrainte a été résolue en élevant progressivement la température du four à partir de la température ambiante et en limitant la surface (donc la masse) de l'échantillon testé (*Figure 13*). Tout cela nous a conduit à travailler avec des échantillons de masse comprise entre 10 et 30 mg et de surface limitée à quelques cm².

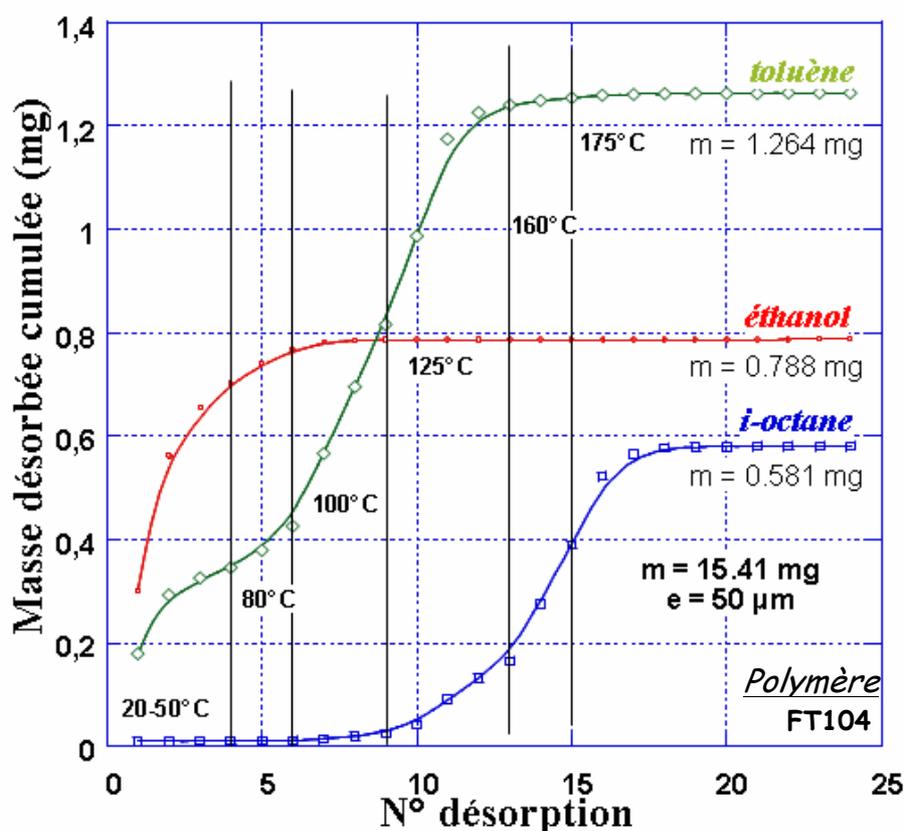


Figure 13: Exemple de cinétique de désorption des 3 composés (éthanol/i-octane/toluène) pour une composition volumique (15/42.5/42.5). Cas du FT104.

Il faut bien remarquer que la petite taille des échantillons constitue plutôt un avantage lors de l'étape de mise en équilibre de sorption. En effet, typiquement, cinq échantillons représentant globalement moins de 100 mg de polymère sont immergés dans un volume de liquide d'environ 15 ml. Le gonflement massique ne dépassant généralement pas 20%, l'emprunt de masse au mélange liquide n'est donc que de l'ordre de 20 mg sur environ 12 g de charge. En conséquence, on peut donc négliger la variation de composition de la charge au cours de ce processus, ce qui évite de renouveler le milieu liquide.

La chromatographie en phase gazeuse est parfaitement adaptée à l'analyse des faibles masses désorbées par chauffage sous pression réduite et, de plus, en utilisant plusieurs niveaux de gain au cours des cycles successifs de désorption, nous avons pu facilement descendre, avec ce dispositif, à des limites de détection inférieures à 0.1 μg (*Figure 14*).

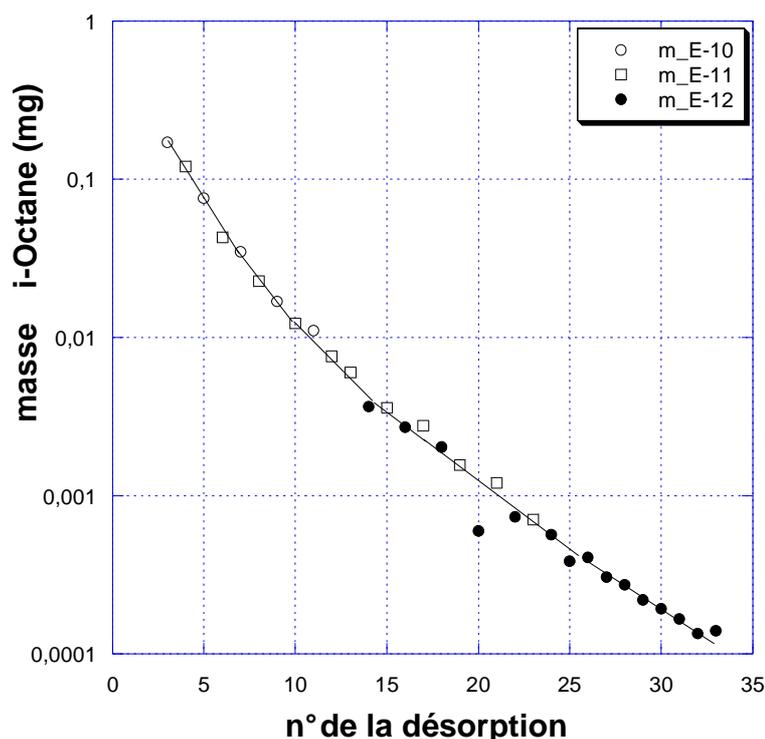


Figure 14: Précision de la mesure obtenue avec l'automate de sorption par changement de gain.

De façon complémentaire, la pesée des échantillons de polymère, suite à leur désorption quasi-totale, à l'aide d'une balance au 1/100^{ème} de mg nous a permis d'obtenir des mesures de gonflement satisfaisantes et d'autant plus reproductibles que le matériau testé est peu perméable. Par exemple, la variabilité absolue du gonflement massique partiel du

composé majoritaire est environ de (ou inférieur à) 0,1% pour l'EVOH contre 0,3% pour le Liant, espèce la plus perméable et présentant la plus grande capacité d'absorption parmi les matériaux dont on dispose.

Tableau 6: Caractéristiques des principaux éléments de l'automate de sorption.

Eléments de l'automate	Caractéristiques
Chromatographe	INTERSMAT
	Colonne imprégnée de silicone SE 30
	T = 55°C L = 1m 50
Gaz porteur	Hélium (He) Pression = 0,4 bar
DéTECTEUR	DéTECTEUR à Ionisation de Flamme (FID)
	Pression (bar) H ₂ = 1,3 ; Air comprimé = 1
	T = 100°C
Vannes	Bacosol (inox-polymère fluoré)
Four de désorption	Inox
Pompe à vide	ALCATEL
Carte d'acquisition	KPCI-3107 16 Ch Analog I/O

II.3.2.2- Mesure des flux partiels à travers des films minces
(programme « CLB »)

La deuxième étape de la démarche consiste à mesurer les flux partiels qui traversent un film maintenu sous pression réduite à sa face aval tandis que sa face amont est maintenue au contact d'une charge liquide de composition connue dont la température est stabilisée à la valeur choisie.

II.3.2.2-a : Contexte de la mesure

De façon analogue au cas de la mesure des équilibres de sorption, nous nous trouvons ici en face d'une difficulté qui consiste à mesurer de faibles flux de matière à travers des matériaux très peu perméables à l'état sec. L'établissement du régime permanent sera donc d'autant plus long, et le flux global plus faible, que le film sera plus épais. Ces considérations nous orientent donc également vers la caractérisation de films minces, l'objectif visé étant d'atteindre le régime de transfert permanent sur une durée n'excédant pas la journée. Cependant, dans certains cas, les mesures ont été poursuivies sur plusieurs jours consécutifs pour pouvoir atteindre un régime stable ou pour vérifier qu'il était bien obtenu.

II.3.2.2-b : La réalisation technique

Le montage de base (*Figure 15*) est celui qui a servi de canevas pour construire l'automate de désorption décrit dans le paragraphe précédent. Il combine, via un dispositif d'électrovannes, une boucle d'accumulation du perméat, un chromatographe en phase gazeuse, une carte électronique d'acquisition servant à l'enregistrement du signal de CPG et à la commande des électrovannes ainsi qu'un logiciel qui contrôle l'ensemble.

La surface utile de la membrane et le volume de la boucle d'échantillonnage sont choisis de telle sorte que la quantité de perméat condensé puisse y être totalement vaporisée et que la masse de matière piégée soit compatible avec la capacité maximale d'injection en CPG. Ce dernier point est géré par le programme qui adapte le délai de piégeage de la vapeur en fonction de la masse récupérée lors du cycle de mesure précédent. Enfin un étalonnage préalable du chromatographe permet de définir une constante de réponse propre à chaque solvant de façon à pouvoir associer une masse à chaque surface de pic chromatographique. Connaissant les masses récupérées, le délai de piégeage et la surface utile de membrane, il est facile de calculer les différents flux partiels.

Le gain du chromatographe a été bloqué à une valeur moyenne compatible avec des réponses linéaires permettant d'enregistrer des masses absolues allant jusqu'à 0,3 mg tout en laissant la possibilité d'accéder à des flux inférieurs de l'ordre d'une fraction de mg/h/m².

Dans ce contexte un des paramètres clés de fonctionnement est la masse maximale admissible qui est collectée par la boucle d'accumulation à chaque échantillonnage. En revanche la durée du piégeage est flottante mais limitée par l'expérimentateur à une valeur supérieure (généralement 300 secondes).

Avec des délais de commutation des électrovannes voisins de 0,1 seconde et des durées de piégeage de l'ordre de la minute, l'automate conduit à des mesures de flux parfaitement répétables en régime stationnaire.

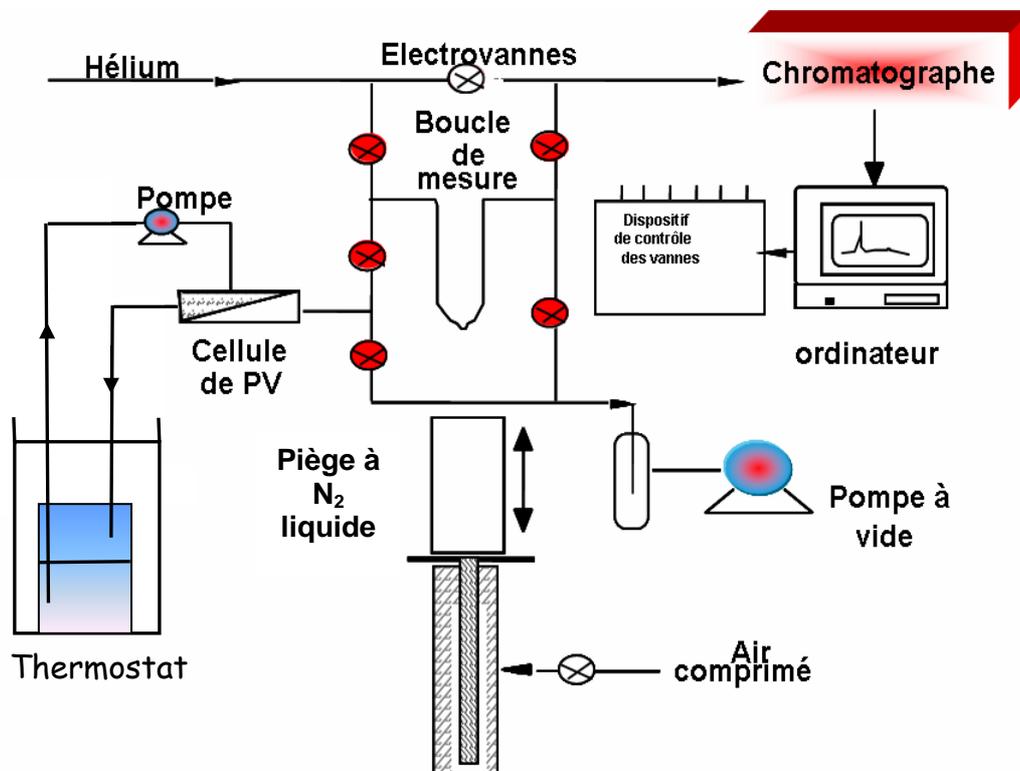


Figure 15: Schéma de base de la pervaporation automatisée, technique de mesure des flux partiels à travers des membranes barrières.

Avec des durées de cycle d'analyse variables de 15 à 20 minutes, selon la durée de piégeage, il est possible d'observer la stabilisation des flux sur une durée minimale d'environ une heure en notant l'obtention d'au moins 3 ou 4 réponses consécutives stables. Par ailleurs, la faible surface utile de membrane mise en jeu (8.4 cm^2) associée à une charge circulante supérieure ou égale à 150 ml permet généralement un fonctionnement pendant une journée de travail sans que le bilan de matière ne conduise à une variation de composition significative de la charge. Dans le cas contraire, la composition est corrigée ou la charge est renouvelée.

II.3.2.2-c : Traitement des données expérimentales

Le traitement des différents signaux obtenus est réalisé de façon analogue à celle qui a été présentée pour le composé pur (Cf. II-3-1-2). A la différence de cette dernière procédure, plusieurs lois de diffusion ont été testées et la convection a également été prise en compte. Le détail de la modélisation sera donné dans le chapitre suivant.

Tableau 7: *Caractéristiques des principaux éléments nécessaires au fonctionnement de l'automate de pervaporation.*

Eléments de l'automate	Caractéristiques	
Chromatographe	Schimadzu GC 8A	
	Colonne imprégnée de silicone SE 30	
	T = 65°C	L = 1m 50
Gaz porteur	Hélium (He) Pression = 1 bar	
DéTECTEUR	DéTECTEUR à Ionisation de Flamme (FID)	
	<u>Pression (bar)</u> H ₂ = 0,4 ; Air comprimé = 0,25	
	T = 100°C	
Vannes	Bacosol (inox-polymère fluoré)	
Cellule de pervaporation	Inox	
Pompe à vide	ALCATEL	
Carte d'acquisition	SOF30380	

II.4- Conclusion

Les matériaux clés utilisés dans les structures barrières se caractérisent par de faibles niveaux de gonflement lorsqu'ils sont mis au contact des essences, et par une mobilité réduite des petites molécules dans la matrice polymère. Ceci impose des délais de mise en équilibre très longs pour les structures industrielles multicouches, de l'ordre de l'année. Typiquement, il s'agit donc de mesurer des caractéristiques de faibles amplitudes et en outre l'étude expérimentale de ces phénomènes nécessite d'accumuler de nombreuses mesures. Ces considérations nous ont donc conduit à réaliser ces caractérisations à partir de films beaucoup plus minces que ceux qui sont mis en œuvre dans les parois de réservoirs. En effet, chaque fois que l'épaisseur d'un film est divisée par deux, son délai de demi sorption/désorption est divisé par quatre et le flux de matière est amplifié par un facteur deux. Les faibles amplitudes à mesurer nous ont également amené à mettre au point des techniques de mesure plus sensibles que les méthodes classiques.

Une des originalités importantes de ce travail a donc été la mise au point de deux dispositifs expérimentaux automatisés adaptés aux matériaux barrières et qui permettent d'accéder à la détermination des équilibres de sorption multi composants réalisés à partir de films minces (20 à 150 microns) et à la mesure de flux partiels très faibles (jusqu'au $1/100^{\text{ème}}$ de gramme par heure et par mètre carré avec une surface utile d'échantillon de 8,4 cm²).

REFERENCES

- [1] J. Crank, *The mathematics of diffusion*, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford, 1975.
- [2] Q.T. Nguyen, R. Gref, R. Clément, and H. Lenda, Differential permeation - Part I: A method for the study of solvent diffusion through membranes, *Colloid & Polymer Science*, 271 (1993) 1134-1142.
- [3] R. Clement, Q.T. Nguyen, J.M. Grosse, and P. Uchytil, Simulation and modeling of transient permeation of organic solvents through polymer films in the case of a concentration dependent diffusion coefficient, *Macromolecular Theory and Simulations*, 4 (1995) 921-933.
- [4] R. Clément, A. Jonquière, I. Sarti, M.F. Sposata, M.A. Custal Teixidor, and P. Lochon, Original structure-property relationships derived from a new modeling of diffusion of pure solvents through polymer membranes, *Journal of Membrane Science*, 232 (2004) 141-152.

***CHAPITRE III : ETUDE EXPERIMENTALE ET
MODELISATION DE LA PERMEABILITE DES
MONOCOUCHEs***

III.1- Introduction

Ce présent chapitre fait le point sur les travaux effectués sur les matériaux monocouches.

La perméabilité à travers des structures multicouches étant un phénomène complexe, cette étude débutera par la caractérisation des phénomènes de sorption et de diffusion des solvants purs. Puis elle sera étendue aux cas des mélanges de solvants. Dans ce deuxième cas, les équilibres de sorption et les flux de transfert seront mesurés pour chaque polymère considéré seul en présence de différentes compositions liquides.

La deuxième partie de ce chapitre, consistera à modéliser, pour chaque matériau, les lois de diffusion de chaque composant du mélange liquide afin de rendre compte des flux partiels expérimentaux, l'objectif étant de disposer de ces lois de diffusion pour rendre compte ultérieurement du transfert de charges de différentes compositions à travers des structures multicouches.

La procédure suivie pour atteindre cet objectif se décompose en plusieurs étapes qui sont :

- 1) La caractérisation de chaque matériau au contact de chaque composant de la charge liquide pris à l'état pur. (sorption, diffusion et perméation)
- 2) La détermination des équilibres de sorption qui caractérisent chaque matériau mis au contact de différentes charges liquides.
- 3) La mesure des flux partiels issus de charges liquides contenant les trois composants (éthanol, i-octane et toluène) à travers chaque matériau.
- 4) La modélisation du transfert des mélanges liquides à travers chaque matériau polymère.

D'un point de vue pratique, l'ensemble de ces travaux est réalisé sur des films d'épaisseurs adaptées aux contraintes inhérentes à chaque système étudié. Dans la mesure du possible, les équilibres de sorption, déterminés pour les liquides purs, ont été effectués avec des films de 150 à 600 μm afin de garantir la meilleure précision relative. Au contraire les mesures de flux partiels ont été réalisées avec des films plus minces (10 à 150 μm) pour pouvoir plus facilement apprécier la variabilité des réponses et minimiser les durées de mise en régime. Pour des raisons analogues, cette dernière gamme d'épaisseurs a été utilisée pour

mesurer les équilibres de sorption propres aux matériaux purs mis au contact de différents mélanges liquides.

Le lecteur trouvera dans ce chapitre un bilan portant sur les résultats expérimentaux et la modélisation qui correspondent aux quatre étapes énoncées ci-dessus.

En résumé, ces mesures sont destinées, en premier lieu, à préciser les valeurs limites des coefficients de diffusion de chaque constituant liquide et à disposer de suffisamment de données quantitatives pour réaliser, en deuxième lieu, tenter une modélisation globale du transfert des différents mélanges liquides à travers chaque barrière individuelle.

III.2- Etude des systèmes binaires

III.2.1- Sorption

Ainsi que nous l'avons vu au chapitre II, le but de cette mesure est d'estimer le gonflement du polymère en régime stationnaire. L'étude a été faite pour les 4 matériaux polymères impliqués dans les multicouches des réservoirs étudiés. Pour certains polymères, l'équilibre de sorption est atteint assez rapidement tandis que pour d'autres, le régime transitoire dure plusieurs jours, voire plusieurs semaines, selon la nature et l'épaisseur de l'échantillon testé.

L'étude de la cinétique de sorption a principalement été limitée aux températures de 40 et 50°C par manque du temps.

III.2.1.1- Calcul du coefficient de diffusion limite D_0 d'après la cinétique de sorption

L'intérêt de la cinétique de sorption, à part la mesure du taux de gonflement, est de permettre le calcul du coefficient de diffusion limite D_0 pour certains polymères barrières pour lesquels nous n'avons pas obtenu de signal lors des mesures de perméation différentielle.

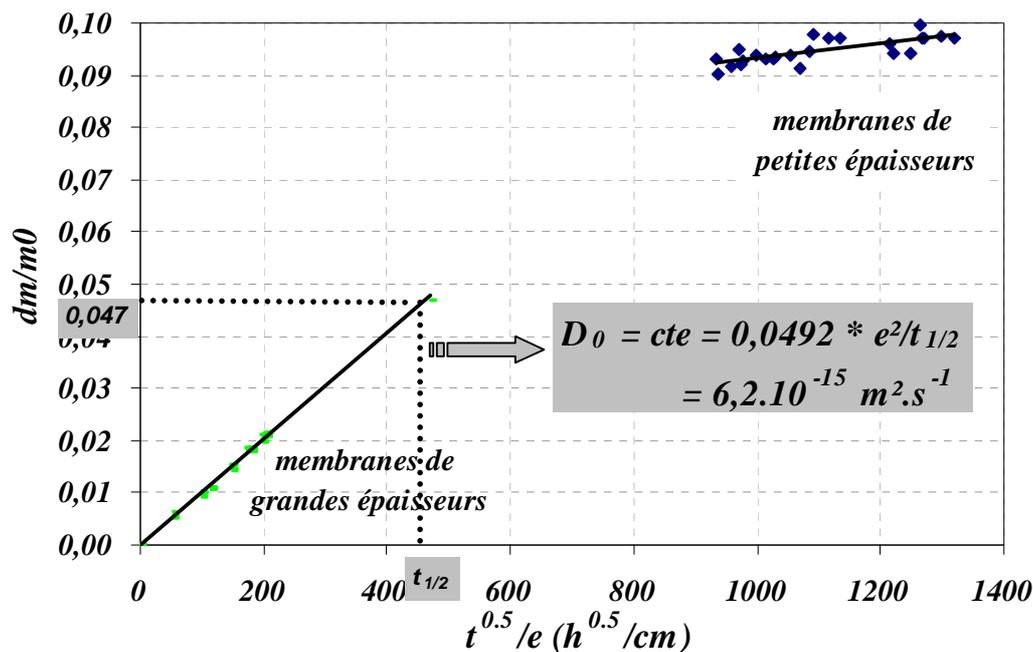


Figure 16: Calcul du coefficient de diffusion limite du toluène d'après la cinétique de sorption de FT104 au contact du toluène à 50°C pour 2 épaisseurs $e_1 = 150 \mu\text{m}$; $e_2 = 600 \mu\text{m}$.

Cependant l'inconvénient de cette méthode est qu'elle demande un temps relativement long (qui peut dépasser un mois, voire deux, pour les matériaux barrières) et ne permet d'obtenir que le coefficient de diffusion limite D_0 .

Un exemple de calcul est présenté ci-dessus (**Figure 16**). Il a pour but d'expliquer d'une façon rapide la manière dont il faut procéder.

Pour contourner le problème de la longue durée, on utilise deux épaisseurs différentes. Par exemple, avec FT104, une faible épaisseur, d'environ 150, μm et une grande épaisseur, d'environ 600 μm ont été utilisées.

Les membranes de faibles épaisseurs permettent d'atteindre le palier du régime permanent en un temps relativement rapide ; ce qui permet de déterminer le taux de gonflement à l'équilibre.

Les membranes de grandes épaisseurs nous permettent de suivre point par point le début du régime transitoire.

Pour calculer D_0 , selon Cranck [1], on utilise l'équation suivante : $D_0 = 0,0492 \cdot \frac{e^2}{t_{1/2}}$

Avec e = épaisseur moyenne de la membrane

$t_{1/2}$ = temps au bout duquel la moitié de la masse du solvant est sorbée ; soit pour $dm = \frac{dm_{\infty}}{2}$

Pour une bonne résolution, le calcul est réalisé en utilisant la pente à l'origine, obtenue à partir des premiers points du régime transitoire (cela dépend de la fréquence des mesures) pour éviter les problèmes liés à une évolution de microstructure parfois observés avec certaines membranes. Cette procédure est destinée à estimer correctement le coefficient de diffusion à dilution infinie.

III.2.1.2- FT104 (Orgalloy®)

Les cinétiques de sorption de FT104 pour les deux solvants (Ethanol et toluène) à 40 et 50°C sont présentées par les deux *Figure 17a et 2b*

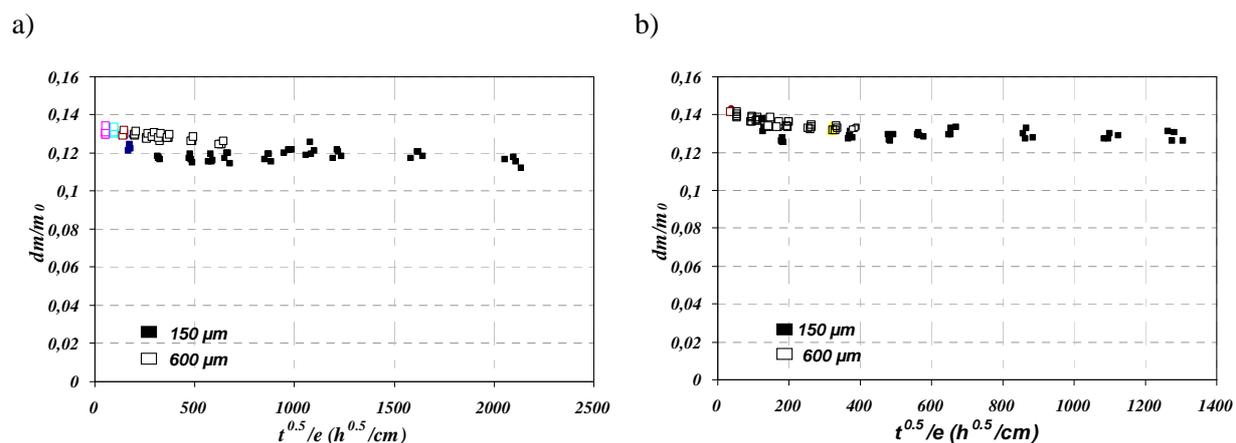


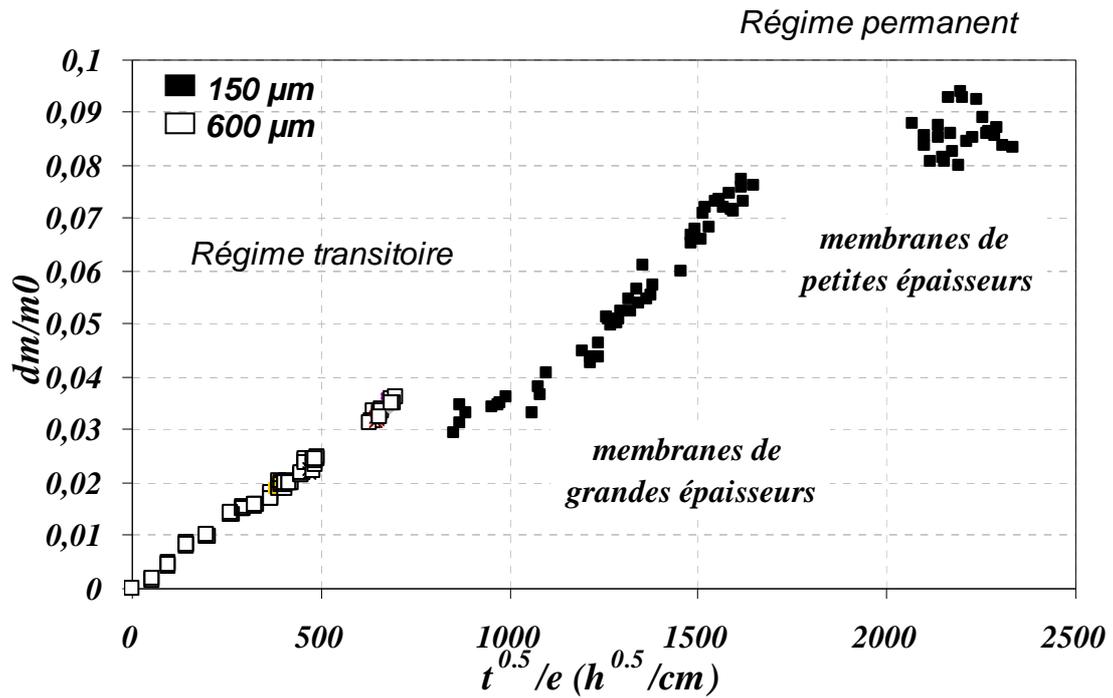
Figure 17: Sorption du FT104 au contact de l'éthanol (FT104/Ethanol) pour deux épaisseurs $e_1 = 150 \mu\text{m}$; $e_2 = 600 \mu\text{m}$ a) 40°C; b) 50°C.

Le régime permanent de l'éthanol est atteint en moins de 6 heures et le niveau de sorption pour les deux températures est pratiquement le même, de l'ordre de $G_w = 0,12 \text{ g/g}$.

La sorption de l'i-octane est pratiquement négligeable pour les deux températures avec $G_{w40} = 0,0026 \text{ g/g}$ et $G_{w50} = 0,0049 \text{ g/g}$ à 40°C et 50°C respectivement. Ces gonflements sont obtenus avec difficulté vu la très faible quantité d'i-octane absorbée.

Par contre la sorption du toluène par le FT104 montre bien une cinétique à deux régimes (transitoire et permanent) à 40 et 50°C dont l'allure est montrée par la *Figure 18*.

a)



b)

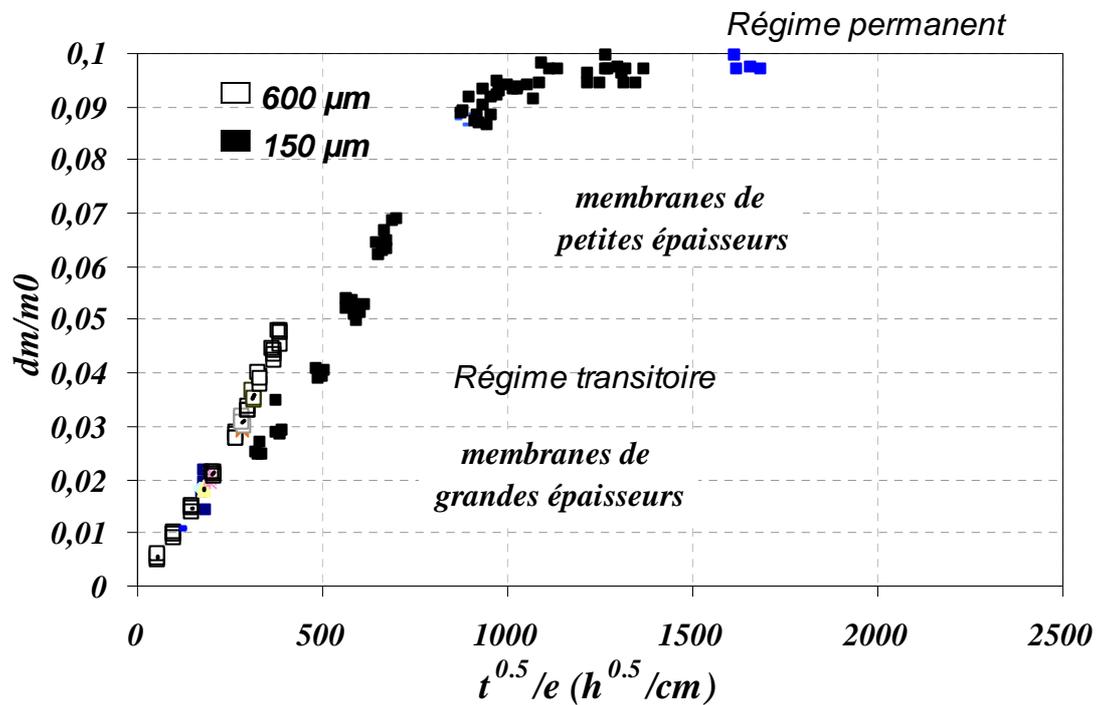


Figure 18: Sorption du FT104 au contact du toluène (FT104/Toluène) pour deux épaisseurs $e_1 = 150 \mu m$; $e_2 = 600 \mu m$ a) 40°C; b) 50°C.

Comme dans le cas de l'éthanol le niveau de sorption du FT104 par le toluène aux deux températures est à peu près le même mais la cinétique à 50°C est nettement plus rapide qu'à 40°C (comme le montre une comparaison des pentes à l'origine des deux courbes de *Figure 18*). Il s'en suit que le coefficient de diffusion limite $D_{0,50}$ est plus grand que $D_{0,40}$ (Cf. III.2.3). Le même niveau de sorption est du probablement à la variation de l'activité qui est très faible lorsque la température varie de 10°C.

III.2.1.2- EVOH DT

La cinétique de sorption de l'éthanol par l'EVOH DT est présentée sur la *Figure 19*. A 40° et 50°C les niveaux de sorption sont très proches, cependant, la cinétique de diffusion est plus rapide à 50°C qu'à 40°C ; ce qui se traduit par des coefficients de diffusion limites différents :

$$D_{0,50} = 1,7 \cdot 10^{-14} > D_{0,40} = 1,64 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2\text{s}^{-1}.$$

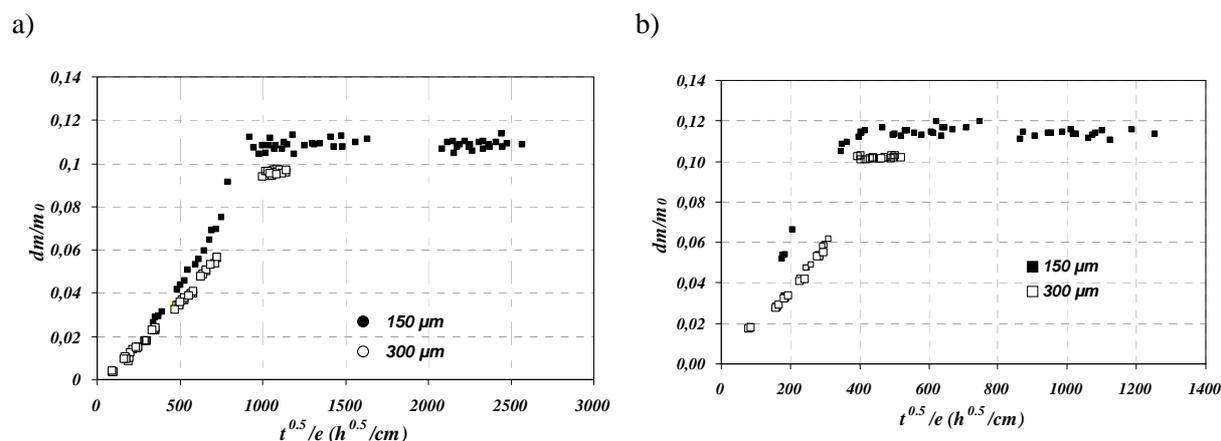


Figure 19: Sorption de l'EVOH DT au contact de l'éthanol (EVOH DT/Ethanol) pour deux épaisseurs $e_1 = 150 \mu\text{m}$; $e_2 = 300 \mu\text{m}$ a) 40°C; b) 50°C.

Dans le cas des deux hydrocarbures (toluène ou i-octane au contact de l'EVOH DT), le régime stationnaire était rapidement atteint (quelques heures) et avec un niveau de sorption très faible. Par exemple, à 40°C, les taux de sorption ont été mesurés à $C_s = 0,3 \%$ et de $C_s = 0,17 \%$ pour le toluène et l'i-octane respectivement.

III.2.1.3- PEHD [2]

Les mesures de sorption du PEHD ont été réalisées au cours du DEA de M. Traoré précédant la thèse [2].

L'étude de la cinétique de sorption des trois solvants montre que le palier de régime stationnaire est rapidement atteint (quelques heures) et que le PEHD gonfle le plus avec le toluène suivi de l'i-octane et de l'éthanol qui ne gonfle pratiquement pas le PEHD (*Figure 20*).

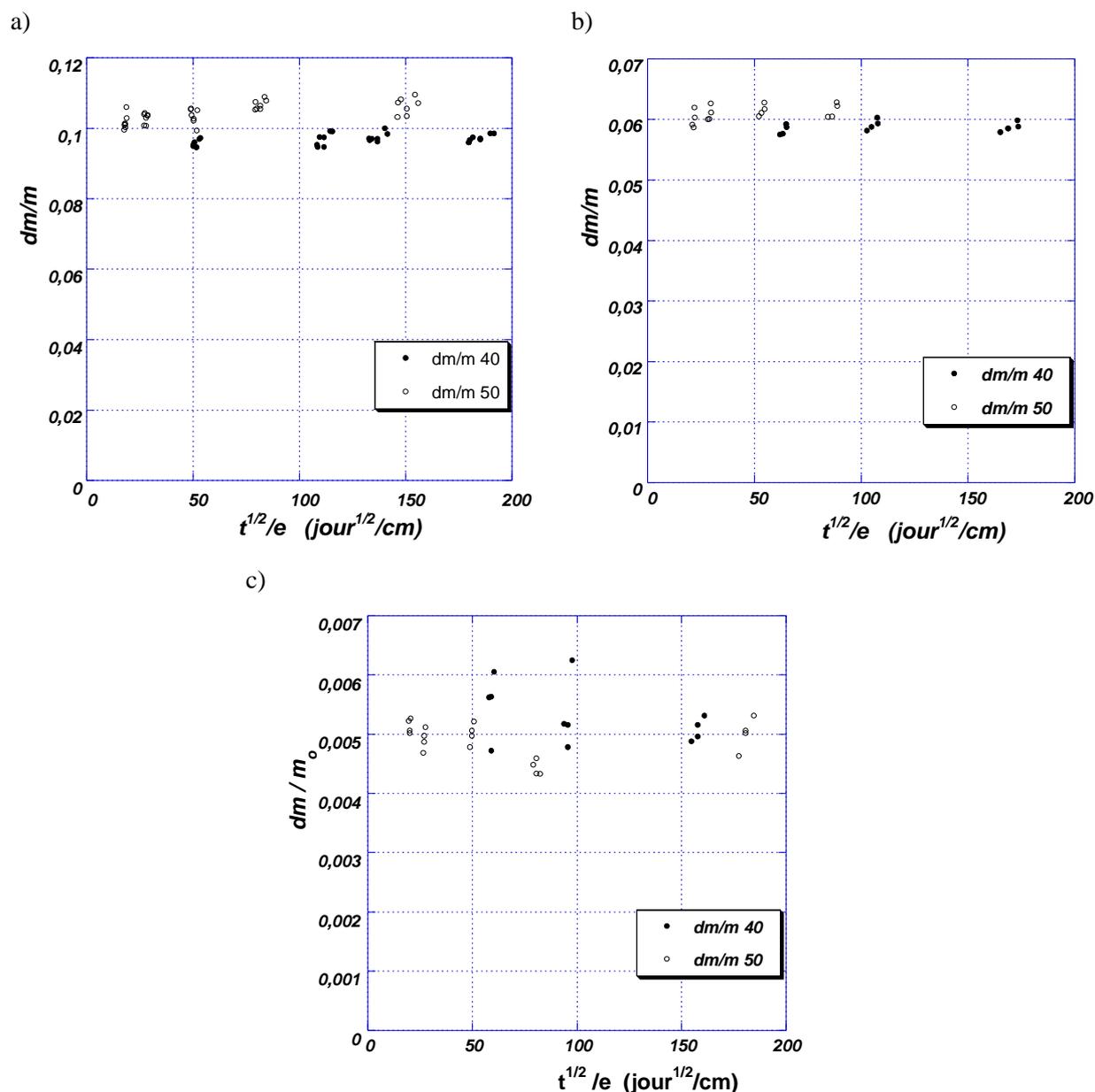


Figure 20: Sorption du PEHD MS en présence de solvants purs à 40 et 50°C. Epaisseur moyenne des échantillons : voisine de 500 µm a) Toluène ; b) i-Octane ; c) Ethanol.

On observe les mêmes remarques au sujet du niveau de sorption mesuré aux deux températures. Pour le toluène, le niveau de sorption atteint à 50°C (10,7 %) est très proche de celui obtenu à 40°C (9,7 %). Pour l'i-octane, le gonflement à l'équilibre à 40°C est de 5,9 % tandis qu'à 50°C, il est de 6,2 %. En revanche, le gonflement à l'équilibre en présence de l'éthanol est très faible par rapport au cas des hydrocarbures (i-octane et toluène). Il est de l'ordre de 5 pour mille à 40°C comme à 50°C.

III.2.1.3- Liant

Le Liant est un polyéthylène modifié, il possède la même affinité que le polyéthylène c'est-à-dire le même ordre décroissant de sorption (toluène > i-octane > éthanol) mais avec des niveaux de sorption environ deux fois plus importants pour le toluène et l'i-octane qui atteignent, à 50°C, 23 % pour le toluène et 13 % pour l'i-octane. Cependant, pour l'éthanol, le gonflement du liant reste très faible, voisin de 3 pour mille.

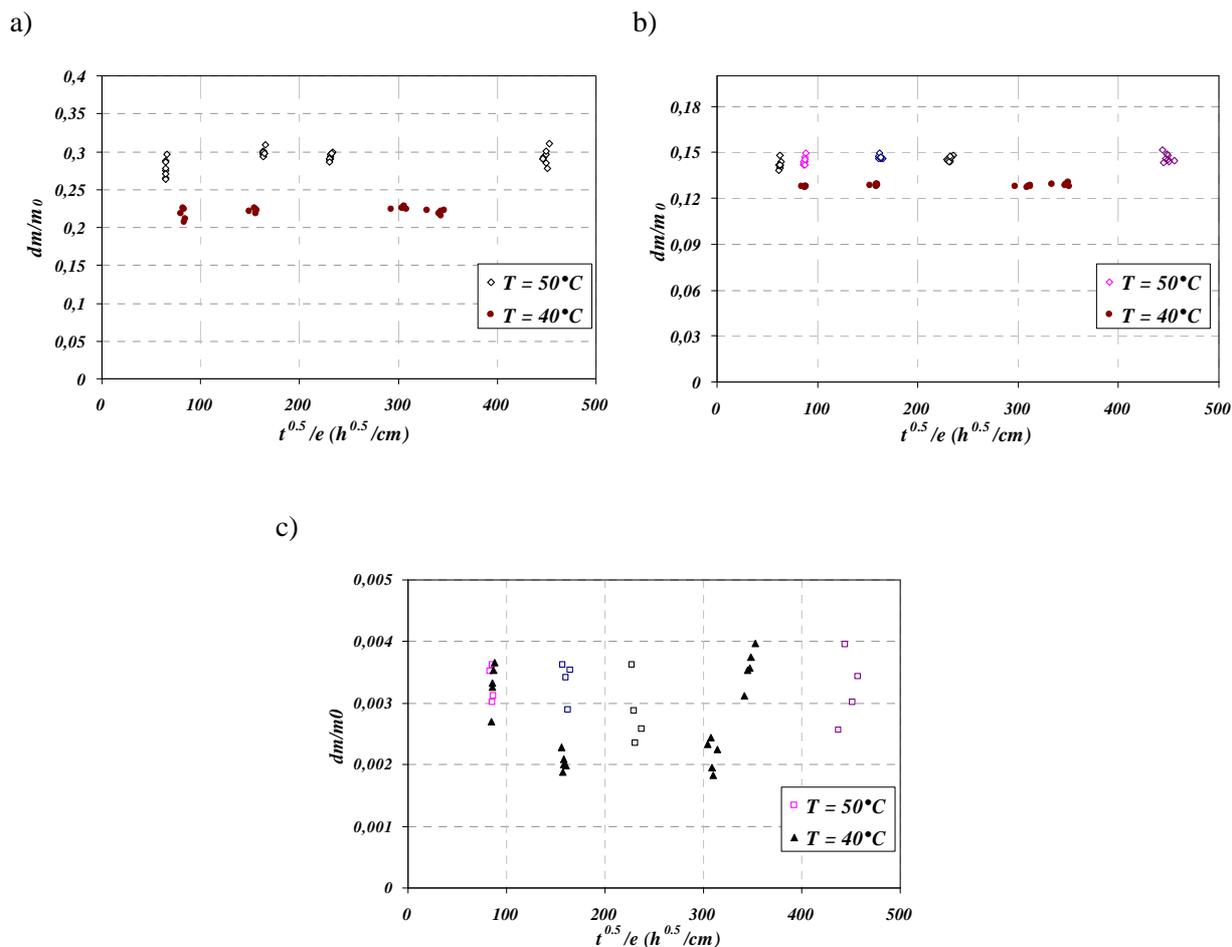


Figure 21: Sorption du PEHD à 40 et 50°C a) Toluène ; b) i-Octane; c) Ethanol (épaisseur moyenne des échantillons voisine de 315 μm).

III.2.2- Diffusion (perméation différentielle)

Disposant d'une description expérimentale du flux de matière en régime transitoire, obtenue par perméation différentielle, et des taux de gonflement massique à l'équilibre C_s , le calcul repose sur la recherche des paramètres de la loi de LONG. Cet objectif est réalisé au moyen d'une méthode d'optimisation numérique « Diffpur » conduisant à la courbe de perméation simulée qui rend le mieux compte des données expérimentales (Figure 22).

Avec

$$C_s = \frac{dm}{dm + m_0} = \frac{G}{G + 1}$$

Le modèle de LONG utilisé dans Diffpur exprime D de la façon suivante :

$$D = D^* \exp(\gamma C)$$

Donc il s'agit d'un modèle qui prend en compte la variation du coefficient de diffusion en fonction de la teneur massique locale en solvant dans le polymère $C_{(i)}$ et du facteur de plastification γ . D_{\max} est calculée à partir des valeurs de D^* , γ et C_s selon l'équation de LONG :

$$D_{\max} = D^* \exp(\gamma C_s)$$

Dans ce modèle, nous prenons aussi en compte l'effet du gonflement et celui de la convection selon une approche récemment décrite par R. Clément et al. [3].

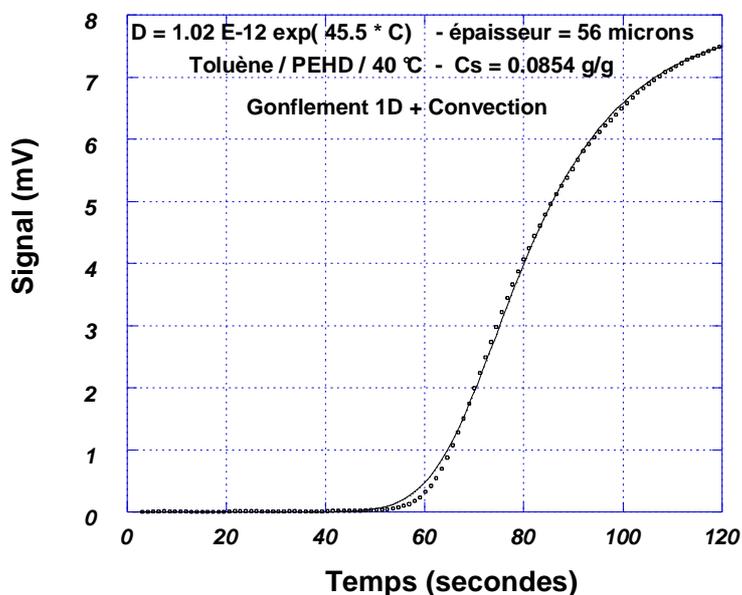


Figure 22: Courbe de fittage du signal obtenue lors de la diffusion du toluène dans du PEHD à 40°C.

Une des façons les plus pratiques pour démontrer l'effet de la plastification sur la diffusivité est de comparer D_{\max} à D_0 en calculant leur rapport (*Tableau 8*).

Tableau 8: Valeurs du rapport des coefficients de diffusion D_{max} et D_0 . Cas de la diffusion du toluène, de l'i-octane et de l'éthanol à travers le PEHD.

T (°C)	<i>Toluène</i>	<i>i-Octane</i>	<i>Ethanol</i>
30	47,2	96	~ 1
40	43,5	88	1
50	21,8	69,5	~ 1
<i>PEHD</i>			

D'après ce tableau, on constate que l'éthanol ne peut pas être considéré comme un plastifiant pour le PEHD (on parle du phénomène de plastification par analogie avec les traitements qui consistent à ajouter des adjuvants dans les polymères pour en modifier les propriétés mécaniques) car $D_{max} = D_0$. Ceci n'est pas le cas du toluène ni de l'i-octane qui affichent une très grande différence entre les deux valeurs limites du coefficient de diffusion. A noter que D_{max} est le coefficient de diffusion du solvant dans la partie amont de la membrane tandis que D^* est celui qui correspond à la partie aval où le solvant est infiniment dilué dans le polymère.

Des exemples des signaux obtenus par perméation différentielles sont présentés dans la *Figure 23*.

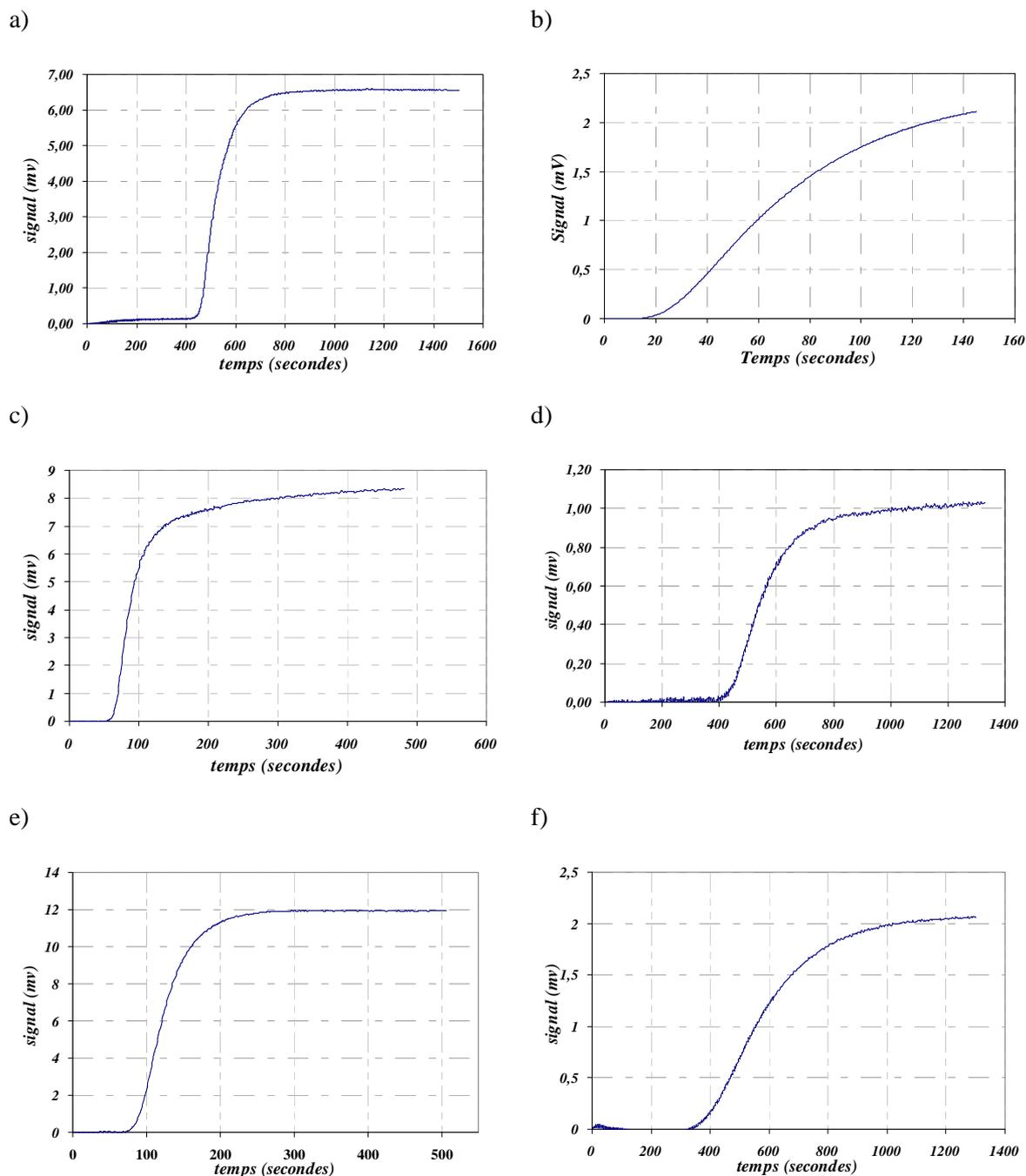


Figure 23: Exemples de signaux obtenus par perméation différentielle à 40°C a) FT104/Ethanol ($e = 47 \mu\text{m}$); b) PE/Ethanol ($e = 25 \mu\text{m}$); c) PE/toluène ($e = 50 \mu\text{m}$); d) PE/i-Octane ($e = 50 \mu\text{m}$); e) Liant/Toluène ($e = 150 \mu\text{m}$); f) Liant/i-Octane ($e = 150 \mu\text{m}$).

Pour une épaisseur connue, plus le matériau est perméable plus l'amplitude du signal est importante (proportionnalité entre signal et flux de matière). A 40°C et d'après le rapport signal/temps, le FT104 est nettement plus perméable à l'éthanol que le PE. L'EVOH DT et le FT104 ont donné un signal nul en présence de toluène et d'i-octane, les deux matériaux ont

des effets barrières face aux hydrocarbures. Cependant la comparaison des signaux obtenus pour les autres matériaux dans le cas du toluène et de l'i-octane montre que le premier diffuse toujours plus vite que le second et que la diffusion de ces deux hydrocarbures est plus importante à travers le Liant relativement aux autres matériaux.

III.2.2.1- Problématiques du système EVOH DT / éthanol en perméation différentielle

Présentant une affinité particulière pour l'éthanol, l'EVOH DT a révélé, en perméation différentielle, un comportement différent de celui des autres polymères.

Les différentes mesures réalisées en perméation différentielle avec le couple EVOH DT/Ethanol n'ont conduit qu'à des mesures non reproductibles à la fois en intensité et en termes de temps de retard. De plus, d'importants phénomènes de relaxation ont pu être mis en évidence (*figure 9b*). Ces résultats laissent penser que l'EVOH doit être le siège d'une évolution de microstructure, en présence d'éthanol, dont la cinétique ne semble pas très reproductible. De plus, à 30°C on n'observe pas de temps de retard bien que le flux augmente ensuite dans le temps. A cette température, le polymère sec semble être microporeux, tandis qu'il deviendrait dense en présence d'éthanol.

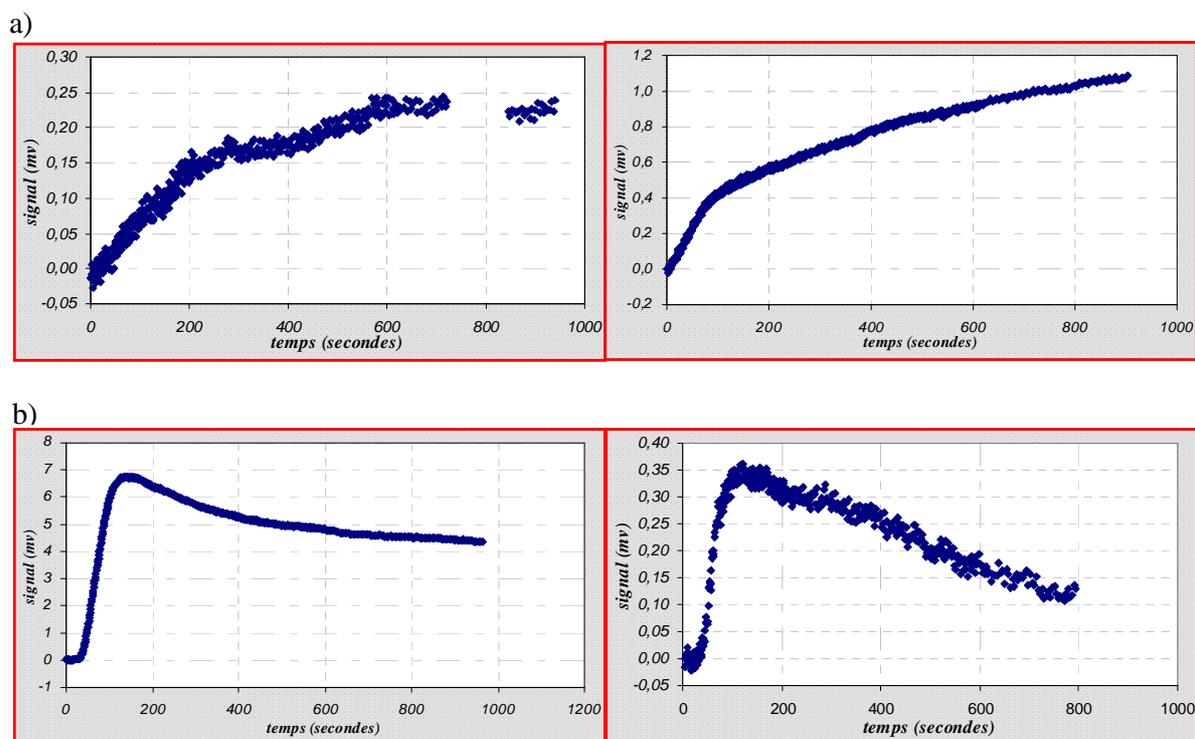


Figure 24: Signaux de diffusion de l'éthanol à travers l'EVOH DT obtenus à deux températures a) 30°C; b) 50°C (épaisseur moyenne de 50 μm).

Ces comportements résultent probablement de la nature même de l'EVOH, qui est un matériau semi-cristallin dont les liaisons hydrogène peuvent être perturbées par la présence de l'éthanol.

III.2.2.2- Influence de la température sur la diffusion

Pour étudier l'influence de la température sur la diffusivité on a représenté la variation des coefficients de diffusion D_0 et D_{max} en fonction de la température selon une relation d'Arrhenius. La **Figure 25** illustre les comportements observés pour le Liant en présence de toluène ou d'i-octane.

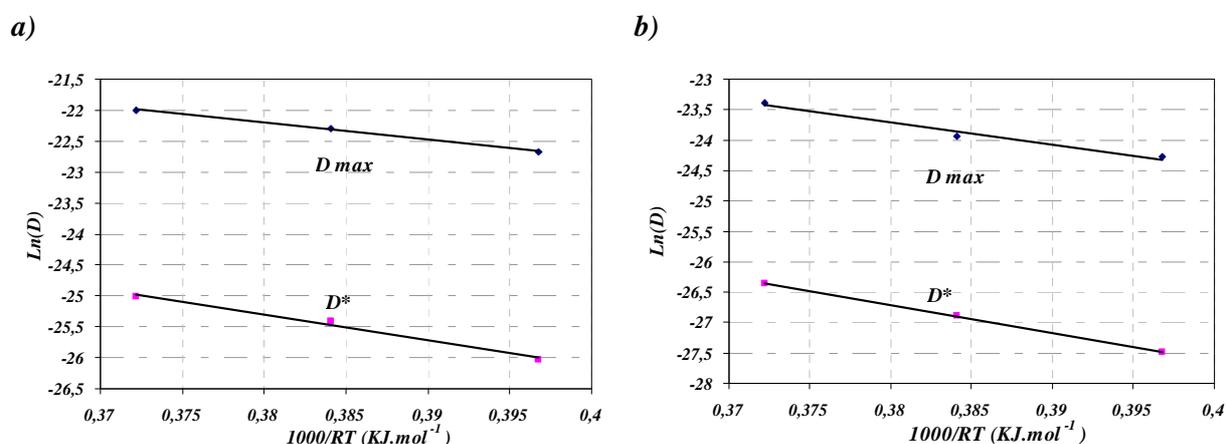


Figure 25: Variation des deux valeurs limites des coefficients de diffusion D_{max} et D^* selon Arrhenius. a) toluène/LIANT ; b) i-octane/LIANT

Pour tracer les droites de la figure 8 on a utilisé l'équation suivante :

$$\ln(D) = -Ea \cdot \frac{1000}{RT} + \ln(A)$$

Avec Ea = énergie d'activation

A = facteur préexponentiel

Les énergies d'activations obtenues sont les suivantes :

<i>i - octane/Liant</i>	>	<i>toluène/Liant</i>
$E_{D_{max}} = 36,5 \text{ KJ / mol}$		$E_{D_{max}} = 27,4 \text{ KJ / mol}$
$E_{D_0} = 45,9 \text{ KJ / mol}$		$E_{D_0} = 41,9 \text{ KJ / mol}$

On constate que pour chaque couple $E_{D_{max}} < E_{D_0}$. Cela exprime que plus le polymère est gonflé moins l'effet de température, sur la diffusion du solvant, est important.

La comparaison des énergies d'activation relatives aux deux solvants toluène et i-octane nous montre que l'influence de la température sur la diffusion du toluène est moins importante que sur celle de l'i-octane ($E_{D_{max} \text{ Toluène}} < E_{D_{max} \text{ i-Octane}}$).

Cette observation rend compte du fait que le polymère est beaucoup plus solvato par le toluène ($0,16 < C_s < 0,23$) que par l'i-octane ($0,10 < C_s < 0,13$). Ce qui se traduit par une mobilité supérieure du toluène et par un plus grand gain de mobilité de l'i-octane avec l'augmentation de la température. L'ensemble des énergies d'activation relatives aux différents systèmes binaires est résumé dans le **Tableau 9**. L'EVOH n'est pas représenté dans le **Tableau 9** en raison des problèmes particuliers rencontrés avec ce matériau qui ont déjà été exposés dans la page précédente.

Tableau 9: Energies d'activation ($KJ.mol^{-1}$) des différents systèmes binaires.

		EtOH	i-Octane	Toluène
FT104	<i>Ea D*</i>	66,6	–	–
	<i>Ea Dmax</i>	48,8	–	–
PEhd	<i>Ea D*</i>	22,5	62,1	51,2
	<i>Ea Dmax</i>	22,5	63,0	20,3
LIANT	<i>Ea D*</i>	(pas de membrane assez fine)	45,9	41,9
	<i>Ea Dmax</i>	(pas de membrane assez fine)	36,5	27,4

III.2.3- Récapitulatif

Les valeurs des paramètres décrivant la loi de Long pour les trois solvants modèles, en présence des quatre matériaux ainsi que les valeurs de sorption et de certaines mesures de flux (normés pour une épaisseur de référence de 1000 μm) réalisées par pervaporation classique (non automatisée) sont présentées dans les tableaux 3 à 6. ($T = 30, 40$ et $50^\circ C$)

Tableau 10: Bilan des mesures réalisées avec le FT104 (en perméation différentielle et en sorption) avec l'éthanol, l'i-octane et le toluène à l'état pur.

Système	Perméation différentielle ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	Gonflement $C_s = \text{dm}/(\text{dm} + \text{m}_0)$	Flux de Pdiff $J_{1000}(\text{g}/\text{j}/\text{m}^2)$
FT104 / Toluène 30°C	Pas de réponse	$0,02 \pm 0,005$	Flux nul
FT104 / Toluène 40°C	$D^* = 2,1 \cdot 10^{-15}$ (cinétique de sorption)	$0,075 \pm 0,0004$	Flux nul
FT104 / Toluène 50°C	$D^* = 6,2 \cdot 10^{-15}$ (cinétique de sorption)	$0,085 \pm 0,001$	Flux nul
FT104/ i-Octane 30°C	Pas de réponse	$0,011 \pm 0,004$	Flux nul
FT104/ i-Octane 40°C	Pas de réponse	$0,0049 \pm 0,0001$	Flux nul
FT104/ i-Octane 50°C	Pas de réponse	$0,0026 \pm 0,0005$	Flux nul
FT104/Ethanol 30°C	$D^* = (1,1 \pm 0,08) \cdot 10^{-14}$ $\gamma = 46,1 \pm 1,6$ $D_{\text{max}} = (2,67 \pm 0,3) \cdot 10^{-12}$	$0,119 \pm 0,007$	$5,5 \pm 0,5$
FT104/ Ethanol 40°C	$D^* = (3,7 \pm 0,7) \cdot 10^{-14}$ $\gamma = 44,2 \pm 2,4$ $D_{\text{max}} = (7,2 \pm 0,8) \cdot 10^{-12}$	$0,120 \pm 0,001$	$14,4 \pm 0,8$
FT104/ Ethanol 50°C	$D^* = (5,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-14}$ $\gamma = 42,5 \pm 0,1$ $D_{\text{max}} = (8,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-12}$	$0,124 \pm 0,001$	$18,6 \pm 0,8$

Tableau 11: Bilan des mesures réalisées avec l'EVOH DT (en perméation différentielle et en sorption) avec l'éthanol, l'i-octane et le toluène à l'état pur.

Système	Perméation différentielle ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	Gonflement $C_s = \frac{dm}{(dm+m_0)}$	Flux de Pdiff $J_{1000}(\text{g}/\text{j}/\text{m}^2)$
EVOH DT/Toluène 30°C	Pas de réponse	0,009±0,003	Flux nul
EVOH DT/Toluène 40°C	Pas de réponse	0,0029±0,0006	Flux nul
EVOH DT/Toluène 50°C	Pas de réponse	0,003	Flux nul
EVOH DT/i-Octane 30°C	Pas de réponse	0,0033±0,0001	Flux nul
EVOH DT/i-Octane 40°C	Pas de réponse	0,0017±0,001	Flux nul
EVOH DT/i-Octane 50°C	Pas de réponse	0,0026±0,0003	Flux nul
EVOH DT/Ethanol 30°C	Réponse non reproductible	0,043±0,005	Réponse non reproductible
EVOH DT/Ethanol 40°C	$D^* = 1,6 \cdot 10^{-15}$ (cinétique de sorption)	0,099±0,0005	Réponse non reproductible
EVOH DT/Ethanol 50°C	$D^* = 1,7 \cdot 10^{-14}$ (cinétique de sorption)	0,103±0,0003	Réponse non reproductible

Tableau 12: Bilan des mesures réalisées avec le PEHD (en perméation différentielle, sorption et pervaporation classique) avec l'éthanol, l'i-octane et le toluène à l'état pur.

Système	Perméation différentielle ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	Gonflement $C_s = \frac{dm}{(dm+m_0)}$	Flux de Pdiff $J_{1000}(\text{g}/\text{j}/\text{m}^2)$	PV classique PV Auto*
PEhd/Toluène 30°C	$D^* = (7,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-13}$ $\gamma = 40,7 \pm 1,6$ $D_{\max} = (3,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-12}$	$0,0947 \pm 0,003$	66 ± 9	
PEhd/Toluène 40°C	$D^* = (1,08 \pm 0,1) \cdot 10^{-12}$ $\gamma = 44,1 \pm 1,3$ $D_{\max} = (7,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-11}$	$0,0947 \pm 0,003$	85 ± 6	131 ± 4
PEhd/Toluène 50°C	$D^* = (2,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-12}$ $\gamma = 32 \pm 0,8$ $D_{\max} = (5,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-11}$	$0,0963 \pm 0,0002$	144 ± 10	265 ± 1
PEhd/i-Octane 30°C	$D^* = (5,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-14}$ $\gamma = 68,5 \pm 1,6$ $D_{\max} = (3,4 \pm 0,17) \cdot 10^{-12}$	$0,061 \pm 0,004$	$3,9 \pm 0,2$	$1,25 \pm 0,06$
PEhd/ i-Octane 40°C	$D^* = (1,0 \pm 0,11) \cdot 10^{-13}$ $\gamma = 84,2 \pm 3,4$ $D_{\max} = (1,7 \pm 0,25) \cdot 10^{-11}$	$0,061 \pm 0,004$	$8,5 \pm 1$	$14,6 \pm 0,2$
PEhd/ i-Octane 50°C	$D^* = (2,3 \pm 0,25) \cdot 10^{-13}$ $\gamma = 73 \pm 1,1$ $D_{\max} = (1,96 \pm 0,2) \cdot 10^{-11}$	$0,061 \pm 0,004$	$17,3 \pm 1,4$	$17,3 \pm 1,4$
PEhd/Ethanol 30°C	$D^* = (8,8 \pm 0,6) \cdot 10^{-13}$ $\gamma = 0,37 \pm 0,004$ $D_{\max} = (8,8 \pm 0,6) \cdot 10^{-13}$	$0,005 \pm 0,0003$	$0,4 \pm 0,04$	$0,12 \pm 0,03$
PEhd/ Ethanol 40°C	$D^* = (1,1 \pm 0,07) \cdot 10^{-12}$ $\gamma = 0,27 \pm 0,016$ $D_{\max} = (1,1 \pm 0,7) \cdot 10^{-12}$	$0,005 \pm 0,0003$	$0,5 \pm 0,03$	$0,4$ $0,44 \pm 0,09^*$
PEhd/ Ethanol 50°C	$D^* = (1,5 \pm 0,11) \cdot 10^{-12}$ $\gamma = 0,13 \pm 0,01$ $D_{\max} = (1,5 \pm 0,11) \cdot 10^{-12}$	$0,005 \pm 0,0003$	$0,7 \pm 0,05$	$0,6 \pm 0,1$ $1,68 \pm 0,04^*$

Tableau 13: Bilan des mesures réalisées avec le Liant (en perméation différentielle, sorption et pervaporation classique) avec l'éthanol, l'i-octane et le toluène à l'état pur.

Système	Perméation différentielle	Gonflement $C_s = dm / (dm + m_0)$	Flux de Pdiff $J_{1000} (g/j/m^2)$	PV classique
LIANT/Toluène 30°C	$D^* = (4,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-12}$ $\gamma = 20,9 \pm 0,4$ $D_{max} = (1,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-10}$	0,160 ± 0,004	522 ± 32	
LIANT/Toluène 40°C	$D^* = (9,2 \pm 1) \cdot 10^{-12}$ $\gamma = 16,9 \pm 0,8$ $D_{max} = (2,06 \pm 0,1) \cdot 10^{-10}$	0,184 ± 0,001	920 ± 48	
LIANT/Toluène 50°C	$D^* = (13,8 \pm 0,07) \cdot 10^{-12}$ $\gamma = 13,2 \pm 0,4$ $D_{max} = (2,79 \pm 0,3) \cdot 10^{-10}$	0,230 ± 0,006	1600 ± 145	
LIANT/i-Octane 30°C	$D^* = (1,15 \pm 0,1) \cdot 10^{-12}$ $\gamma = 32,6 \pm 1,8$ $D_{max} = (2,8 \pm 0,26) \cdot 10^{-11}$	0,099 ± 0,004	66,7 ± 3,2	
LIANT/i-Octane 40°C	$D^* = (2,09 \pm 0,3) \cdot 10^{-12}$ $\gamma = 26,1 \pm 1,6$ $D_{max} = (4,0 \pm 0,34) \cdot 10^{-11}$	0,113 ± 0,000	115 ± 7	
LIANT/i-Octane 50°C	$D^* = (3,55 \pm 0,19) \cdot 10^{-12}$ $\gamma = 23,3 \pm 0,7$ $D_{max} = (7,02 \pm 0,3) \cdot 10^{-11}$	0,130 ± 0,002	230 ± 11	
LIANT/Ethanol 30°C	Pas de réponse (membrane trop épaisse)	0,0045 ± 0,001	Flux nul	0,85 ± 0,2
LIANT/ Ethanol 40°C	Pas de réponse (membrane trop épaisse)	0,003 ± 0,0003	Flux nul	3,05 ± 0,2
LIANT/ Ethanol 50°C	Pas de réponse (membrane trop épaisse)	0,003 ± 0,0008	Flux nul	10 ± 0,4

Densité des matériaux utilisés (g/cm^3) :

$$\rho_{\text{liant}} = 0,9144 \text{ (25}^\circ\text{C)}$$

$$\rho_{\text{FT104}} = 1.0559 \text{ (23}^\circ\text{C)}$$

$$\rho_{\text{EVOH DT}} = 1.21 \text{ (Serquigny)}$$

$$\rho_{\text{PE}} = 0,9426 \text{ (26}^\circ\text{C)}$$

Note : chacune des valeurs des tableaux précédents est la moyenne d'au moins 6 mesures.

III.3- Etude de la perméabilité des monocouches aux mélanges liquides

III.3.1- Sorption

Les mesures d'équilibre de sorption des matériaux constituant les monocouches ont été faites en présence de mélanges liquides composés d'éthanol, d'i-octane et de toluène dans lesquels le rapport volumique des deux hydrocarbures a été conservé alors que la fraction d'éthanol a varié. Les différents matériaux polymères ont été étudiés à 40 et 50°C.

La teneur massique partielle, C_{si} de chaque constituant issu du mélange liquide initial est définie selon la relation suivante dans laquelle dm_i est le gain de masse dû au solvant i et m_0 est la masse du polymère sec :

$$\text{Avec } C_{si} = \frac{dm_i}{\sum dm_i + m_0}$$

III.3.1.1- FT104 (Orgalloy®)

Les mesures de sorption du FT104 sont faites à 40 et 50 °C. Le FT104 est un composite formé d'une matrice de PA6 et de nodules de PE. Lors de la mise en équilibre ces paramètres entrent en compte, le PA6 étant un polymère hydrophile favorisant l'éthanol et le PE (Cf. III.3.1.3) est un polymère hydrophobe favorisant les hydrocarbures (i-octane et toluène). Les mesures (*Figure 26-a et b*) révèlent une très légère variation des taux de sorption partielle en fonction de la variation de la composition en éthanol dans la charge de conditionnement.

Cependant, ce composite présente un taux de sorption très important en toluène relativement à ceux de l'éthanol et de l'i-octane qui sont à peu près du même ordre. Cette préférence pour le toluène peut être expliquée par la présence de nodules de PE qui jouent le rôle de réservoirs stockant ainsi le toluène.

Les taux de sorption partielle des trois composés (éthanol/i-octane/toluène) augmentent lorsque l'activité de l'éthanol augmente dans la charge. Cette variation croissante est due à la plastification du polymère par l'éthanol et conduit ainsi à une augmentation de la quantité d'hydrocarbures absorbée.

En fait, la combinaison des données obtenues pour les deux polymères formant le composite FT104 selon leur proportion volumique conduit à des résultats de sorption très proches (à 10-20% près) des valeurs expérimentales (cf. III.3.1.3 & 3.2.1) :

$$C_{s,i_{FT104}} = \sum C_{s,ij} * X_j$$

$C_{s,i_{FT104}}$ est la sorption du composé i dans FT104, $C_{s,ij}$ représente la sorption partielle du composé i dans le matériau j présent dans l'alliage avec la fraction massique X_j .

La composition exacte de ce composite étant confidentielle, nous ne pouvons pas donner de valeurs chiffrées correspondantes.

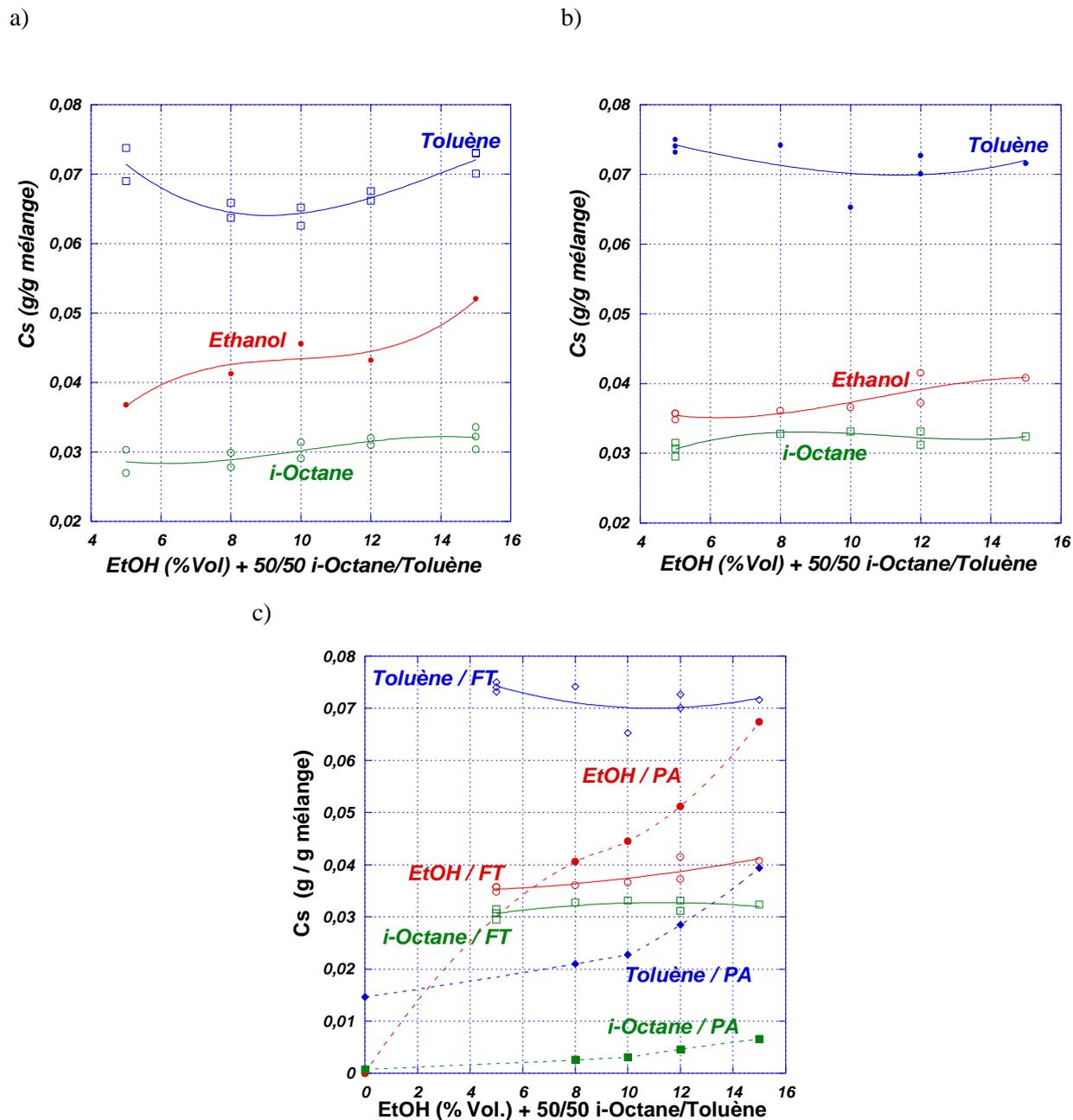


Figure 26: Variation des taux partiels de sorption (à l'équilibre) des 3 composés (Ethanol/i-Octane/Toluène) obtenus à a) 40 et b) 50°C dans le cas FT104; c) comparaison des taux de sorption partielle du FT104 et du polyamide (PA) de base ($T = 50^{\circ}\text{C}$).

III.3.1.2- EVOH DT

Il s'agit d'un polymère très polaire, caractéristique qui est due à la forte présence des groupements hydroxyle. D'après la **Figure 27-a**, l'augmentation de l'activité de l'éthanol dans la charge conduit à une diminution des taux de sorption partielle en toluène et i-octane dans le

domaine de composition étudié, cependant la quantité d'éthanol absorbé reste pratiquement constante jusqu'à une fraction volumique de 85% en éthanol dans la charge. Cette observation est valable pour les deux températures étudiées. Comme dans le cas du FT104, l'i-octane reste le produit le moins absorbé dans l'EVOH DT et la quantité d'éthanol absorbée est 6 à 10 fois supérieure à celle du toluène (selon la composition de la charge). Cette différence dans la sorption des différents solvants s'explique par le fait que l'éthanol est un produit polaire et qui a plus d'affinité avec l'EVOH DT que les deux hydrocarbures (toluène et i-octane).

En reportant la composition du sorbat en fonction de la composition en éthanol de la charge (*Figure 27-b*), nous constatons que l'éthanol est le composé majoritaire dans le mélange et que la composition du sorbat évolue de façon monotone en fonction de la composition.

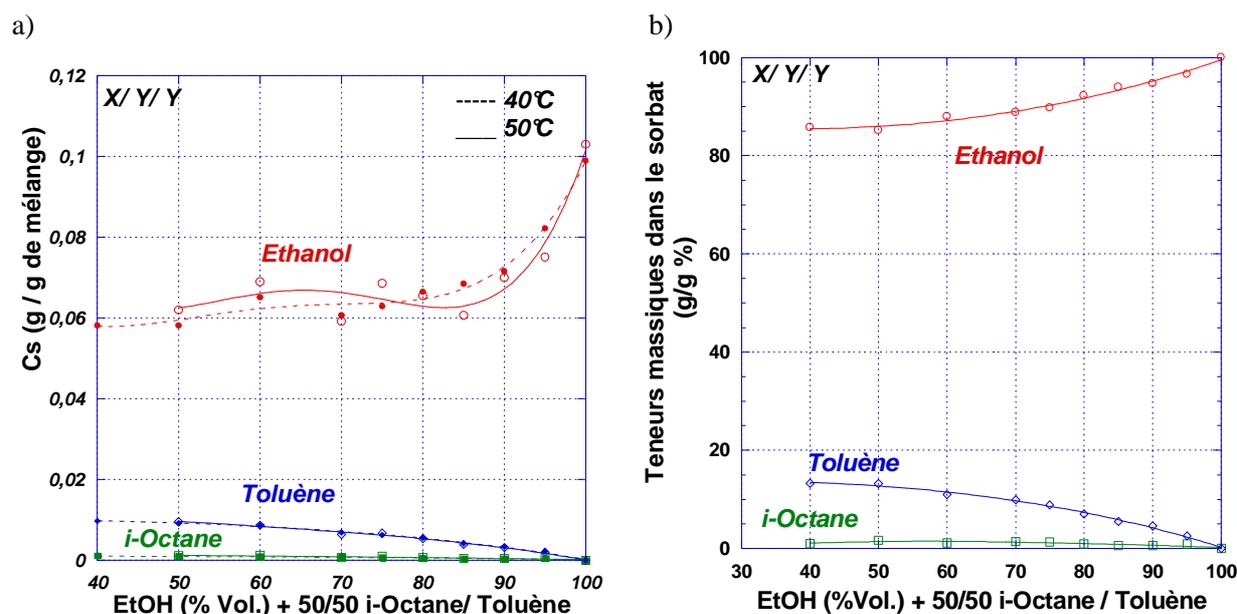


Figure 27: Variation des taux partiels de sorption (à l'équilibre) des 3 composés (Ethanol/i-Octane/Toluène) dans le cas de l'EVOH DT en présence d'une charge liquide de composition $x/y/y$.

Pour obtenir plus d'information et au lieu de répéter l'étude de l'équilibre de sorption de l'EVOH DT avec des compositions $X/Y/Y$, l'équilibre de sorption a été étudié à 40 et 50°C avec des compositions $X/Y/3Y$ (dans ces mélanges, la fraction volumique de toluène est trois fois plus grande que celle de l'i-octane). Ce changement de composition de la charge ne

doit pas en général affecter la sorption de l'éthanol parce qu'il est le produit qui a le plus d'affinité avec l'EVOH et aussi parce que la sorption du toluène, d'après la **Figure 27**, est d'amplitude relativement faible par rapport à celle de l'éthanol.

D'après la **Figure 28**, les taux de sorption partielle obtenus à 40 et 50°C sont très proches. Cependant, en comparant les données obtenues avec les compositions X/Y/Y (**Figure 27**) on trouve qu'avec les mélanges de compositions X/Y/3Y le taux de sorption partielle de l'éthanol augmente plus régulièrement avec l'activité de ce dernier dans la charge. Malgré l'augmentation de l'activité de toluène dans la charge, on n'a pas obtenu une modification significative de son taux de sorption cependant ce changement a légèrement abaissé la sorption de l'i-octane.

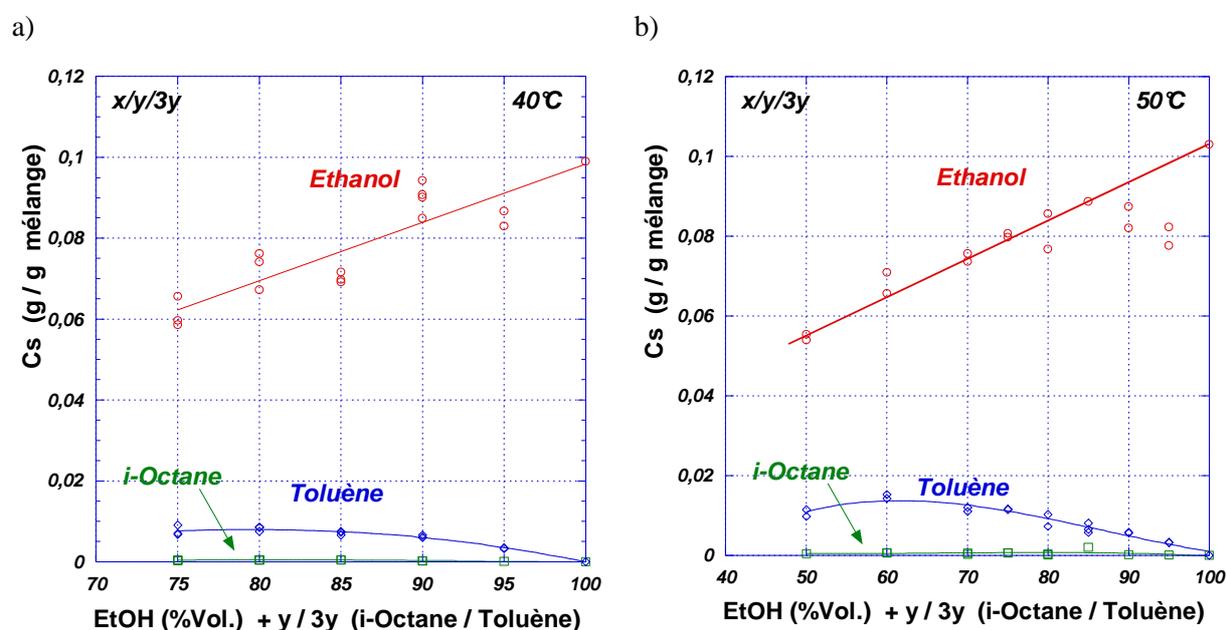


Figure 28: Variation des taux partiels de sorption (à l'équilibre) des 3 composés (Ethanol/i-Octane/Toluène) dans l'EVOH DT avec une charge liquide de composition $x/y/3y$.

Les points portés sur la **Figure 27** sont des moyennes de plusieurs données expérimentales. En principe les taux de sorption partielle en éthanol pour les compositions X/Y/Y devaient être voisins de ceux obtenus pour la composition X/Y/3Y (l'activité de l'éthanol doit être voisine dans les deux cas). Aussi pour avoir plus de précision, on a rassemblé les deux ensembles de données sur un même graphique ce qui a conduit à un nuage de points limité par deux droites (**Figure 29**). Ce domaine d'incertitude provient principalement de la difficulté à réaliser la désorption des solvants inclus dans l'EVOH.

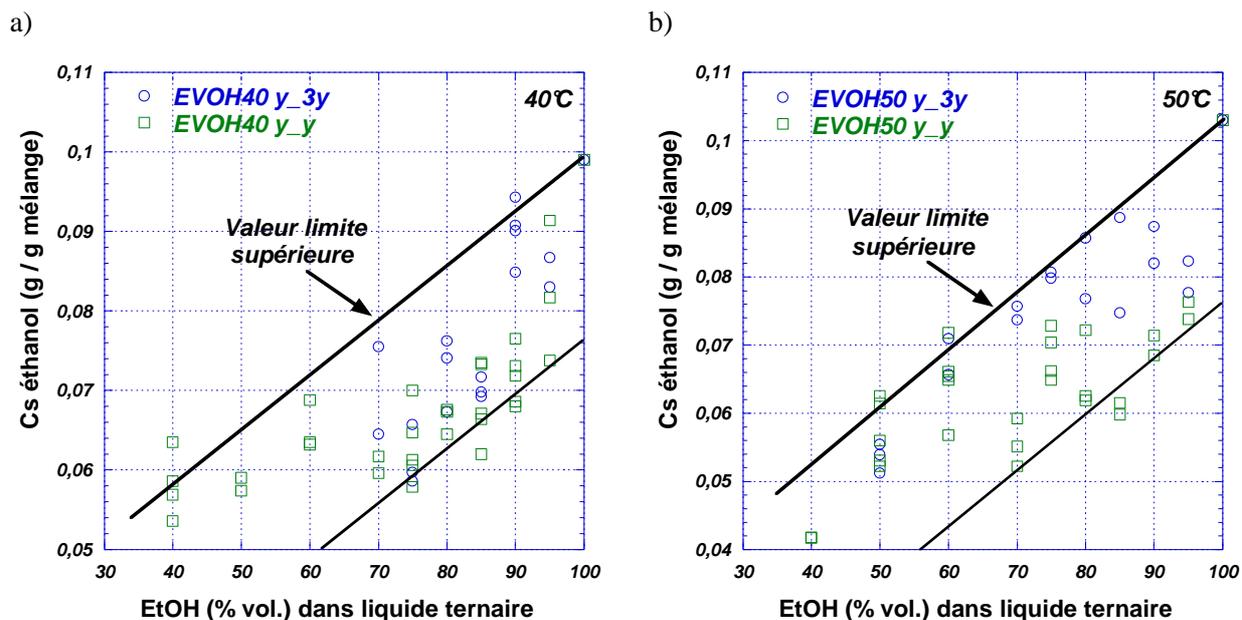


Figure 29: Variation des taux partiels de sorption (à l'équilibre) de l'éthanol dans l'EVOH DT mesurés à 40 et 50°C.

Cette difficulté nous a obligé à chauffer fortement les échantillons ($T = 160^{\circ}\text{C}$) avec le risque de produire des fuites sur le micro four dont le joint en téflon pouvait se déformer sous contrainte (vide) à ces températures élevées. Compte tenu de l'origine de cette incertitude nous avons retenu la limite supérieure de C_s pour décrire la sorption de l'éthanol dans l'EVOH dans les modélisations qui suivront. Cela nous permettra d'estimer des perméabilités par léger excès plutôt que par défaut, ce qui serait préjudiciable à l'optimisation de la structure réelle d'un réservoir multicouche.

III.3.1.3- PEHD

La **Figure 30-a** rassemble les mesures de sorption réalisées à 40°C dans toute la plage de composition en éthanol. La **Figure 30-b** correspond à la mesure équivalente à 50°C .

D'après les données de sorption, le toluène est l'hydrocarbure le plus absorbé suivi de l'i-octane, alors que l'éthanol présente un niveau de sorption très faible. Les quantités de toluène et d'i-octane absorbées par le PEHD diminuent logiquement avec l'augmentation de l'activité de l'éthanol dans la charge alors que le niveau de sorption de ce dernier montre une variation très faible, ce qui est dû au caractère apolaire du PEHD.

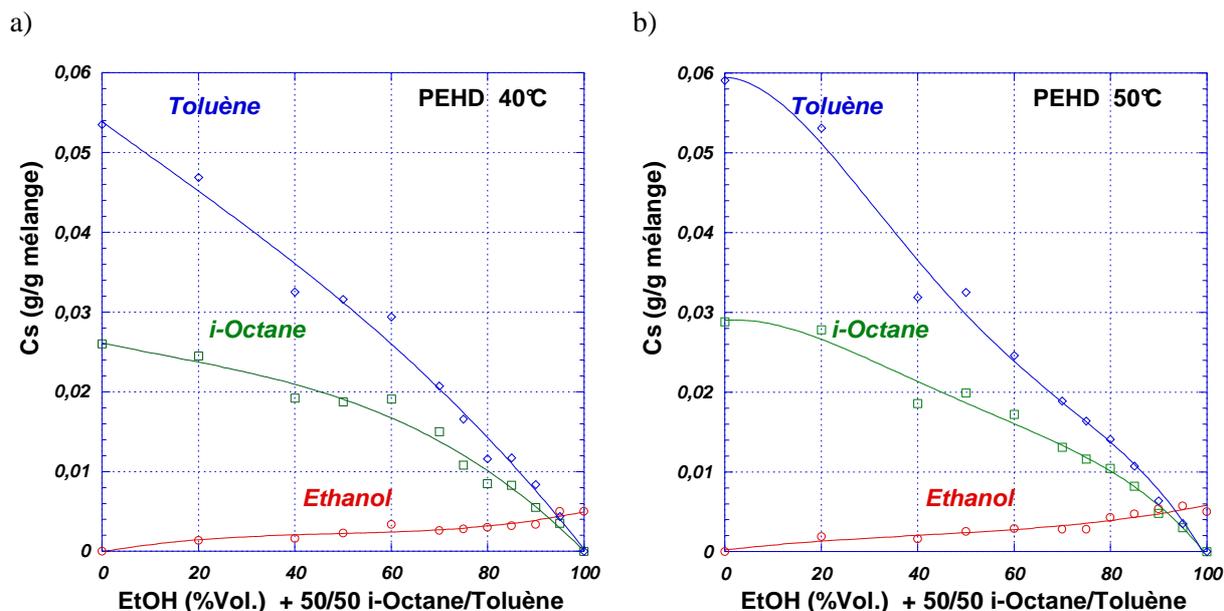


Figure 30: Variation des taux de sorption partielle (à l'équilibre) des trois composés (Ethanol/i-Octane/Toluène) dans le PEHD MS 201B et PEHD ER 2283 a) 40 ; b) 50°C.

Les mesures de sorption pour des mélanges liquides de 0 à 20% en éthanol sont faites avec le PEHD ER 2283, le reste de mesures avec le PEHD MS 201 B. le polymère PEHD MS 201 B nous avait été fourni dans un premier temps et avait donné lieu à des premières expériences de sorption. C'est cependant un polyéthylène légèrement différent, le PEHD ER 2283, qui a été utilisé pour la formulation des bicouches dans la suite de ce travail. Nous avons donc réalisé les dernières mesures avec ce nouveau polymère.

III.3.1.4- Liant

De même nature que le PEHD, ce matériau est rendu légèrement moins apolaire et plus perméable par la présence d'anhydride maléique. Comme pour les autres matériaux testés, la variation des amplitudes de sorption entre 40 et 50°C est très faible. Dans les deux cas, le toluène est le solvant le plus sorbé suivi de l'i-octane. Cette sorption diminue lorsque l'activité de l'éthanol augmente dans la charge, alors que la sorption de l'éthanol reste pratiquement constante.

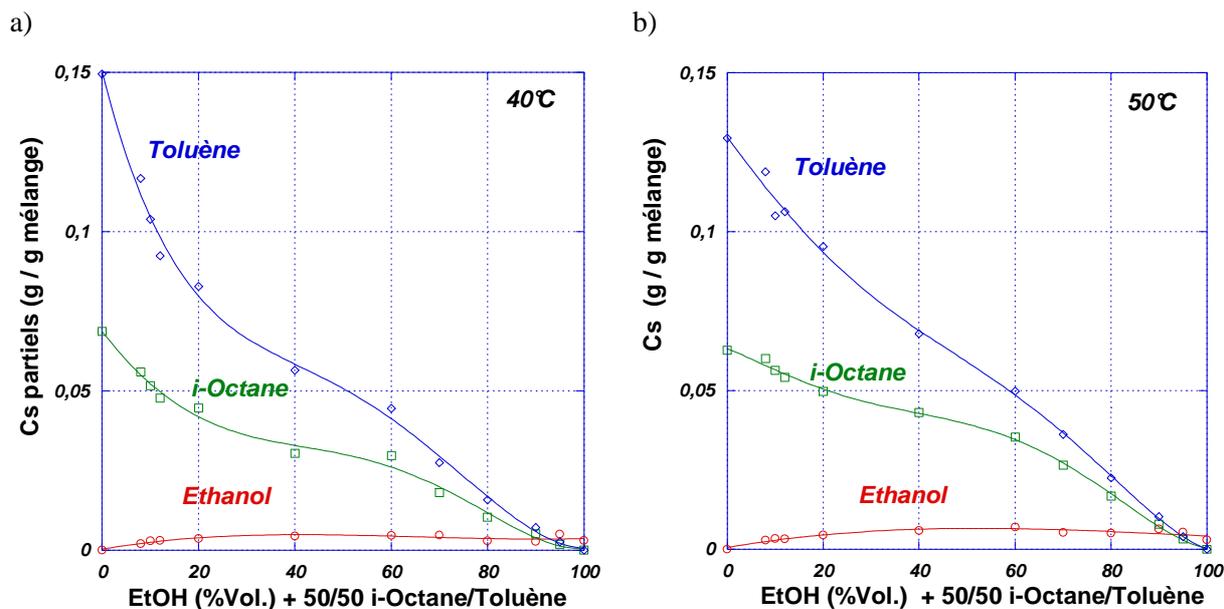


Figure 31: Variation des taux de sorption partielle (à l'équilibre) des trois composés (Ethanol/i-Octane/Toluène) dans le Liant a) $T = 40^{\circ}\text{C}$; b) $T = 50^{\circ}\text{C}$.

III.3.2- Pervaporation

On a mesuré la perméabilité multicomposant (par pervaporation automatisée) des quatre matériaux constituant la paroi du réservoir de carburant. Celle-ci est composée d'une stratification de trois matériaux principaux placés de l'amont à l'aval : **FT104/EVOH DT/PE**. Chacune de ces couches est liée à l'autre par un liant (PE modifié).

L'objectif visé est de pouvoir décrire les lois de transfert dans les barrières monocouches afin de pouvoir rendre compte du comportement des bicouches et finalement être en mesure de prévoir les flux partiels à travers une structure stratifiée, de composition et de géométrie connues, à partir des caractéristiques des matériaux individuels.

Afin de pouvoir déterminer les modèles de transfert, il est nécessaire de disposer de données de flux partiels dans un domaine de composition qui encadre correctement le domaine de composition de travail.

Nous avons, dans la mesure de possible, limité l'étude aux zones de composition susceptibles d'être en contact avec les films étudiés. Par exemple la charge de départ qui est en contact avec la couche de FT104 (l'amont du réservoir), est une essence modèle composée d'éthanol/i-octane/toluène en proportion volumique de 10/45/45. Dans cet objectif, les

mesures, avec ce matériau, ont été réalisées avec des mélanges équivolumiques d'hydrocarbures contenant de 0 à 20 % en volume d'éthanol. (*Figure 32*)

III.3.2.1- FT104 (Orgalloy®)

(1^{ère} couche du réservoir de carburant en contact avec la charge)

Les résultats obtenus sont présentés sur la *Figure 32*. Nous avons choisi de représenter la variation des flux selon une échelle logarithmique afin de bien mettre en évidence les grandes différences d'amplitudes observées entre les différentes espèces transférées.

A partir des flux partiels, obtenus aux deux températures étudiées (40 et 50°C), il est possible d'interpoler les flux partiels qui correspondent à l'essence modèle (*Tableau 14*).

Tableau 14: Flux partiels (g/j/m²) obtenus avec l'essence modèle (10/45/45) à travers FT104 (flux normés pour une épaisseur de 1 mm).

<i>T °C</i>	<i>Ethanol (g/j/m²)</i>	<i>i-Octane (g/j/m²)</i>	<i>Toluène (g/j/m²)</i>
40	22,2	0,026	3,27
50	57,9	0,7	9,2

Puisque le niveau d'entrée de chaque espèce dans la membrane définit le point d'entrée du profil de concentration et par conséquent influence les flux partiels de chaque espèce, il est évident que les performances de la membrane vont être fonction de la composition de la charge et de la température.

Plus la température augmente, plus la membrane est perméable (*Figure 32*). Il est intéressant de remarquer la monotonie que gardent les courbes représentant les différents flux partiels, même pour les produits les moins perméables.

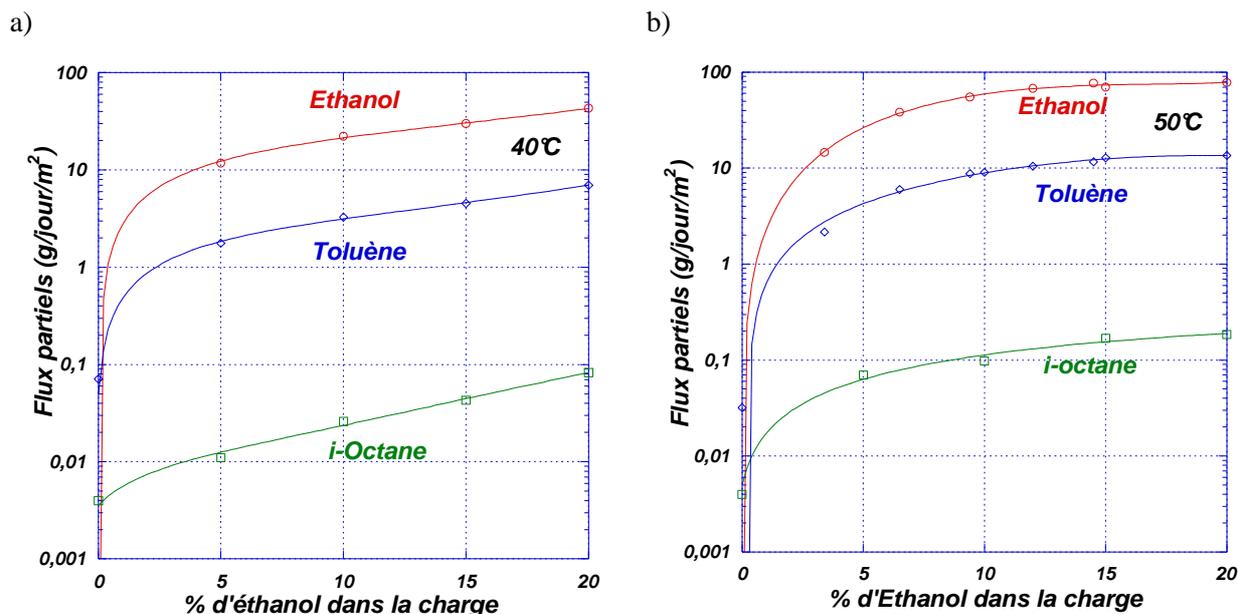


Figure 32: Flux partiels, en fonction de la fraction volumique d'éthanol dans la charge mesurés à travers le FT104 ($e = 51 \mu\text{m}$ et $25 \mu\text{m}$) pour différentes compositions de la charge ($x/y/y$) et une épaisseur e normée à 1 mm. a) $T = 40^\circ\text{C}$; b) $T = 50^\circ\text{C}$.

Un autre aspect remarquable est la synergie positive qu'on peut observer en présence du mélange ternaire. En présence d'éthanol, la membrane est plastifiée et devient plus perméable aux deux hydrocarbures qui passent cependant avec des flux très différenciés. Un autre point à prendre en compte dans le cas de la perméabilité de FT 104 est que les flux mesurés concordent plutôt avec les données de sorption du PA (constituant la matrice). En effet, les amplitudes de sorption des différents solvants dans le PA se placent dans le même ordre que les flux à travers le composite (éthanol > toluène > i-octane) contrairement au comportement en sorption du PEHD (**Figure 33**). Cette similitude montre que la perméabilité du PA semble intervenir de manière principale dans la matrice de FT104 et que les nodules de PE jouent plutôt le rôle d'obstacles.

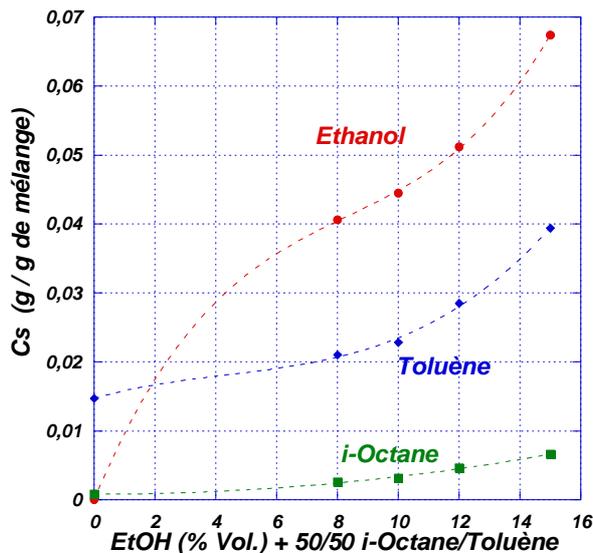


Figure 33: Variation des taux partiels de sorption (à l'équilibre) des 3 composés (Ethanol/i-Octane/Toluène) mesurés dans le PA de base ($T = 50^{\circ}\text{C}$).

Enfin, fait remarquable, la teneur du pervaporat en éthanol reste proche de 87% en éthanol quelle que soit la composition de la charge et pour les trois températures étudiées (30, 40 et 50°C).

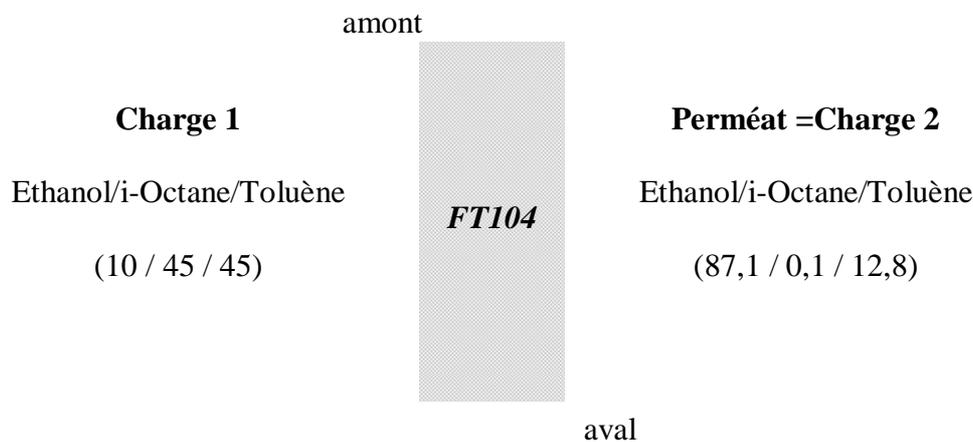


Figure 34: Représentation schématique de l'invariance de la composition du perméat issu du film de FT104. Composition de la charge de 0 à 15% vol en éthanol. $T = 30, 40$ et 50°C .

III.3.2.2- EVOH DT

(2^{ème} couche du réservoir de carburant sans compter le liant)

La mesure de la perméabilité de la couche de FT104 a permis d'identifier un perméat de composition massique constante de l'ordre de 87% en éthanol qui va alimenter l'amont de la couche d'EVOH DT. Pour ces expériences on procède comme précédemment. C'est à dire que l'on a fait varier la composition de la charge autour de 87% en éthanol, point de fonctionnement du deuxième matériau. Puisque les deux hydrocarbures (toluène et i-octane) diffusent très peu et se trouvent en faible quantité, on a travaillé avec un pourcentage équimolaire en toluène/i-octane. Les différents flux obtenus sont présentés dans la *Figure 35*.

Pour accélérer la mise en équilibre et par conséquent réduire les durées des mesures, les membranes d'EVOH DT ont été conditionnées dans les mélanges à mesurer pendant plusieurs jours et à haute température (50°C). Sans conditionnement, ces membranes demandent plusieurs jours de traitement avec l'automate de pervaporation avant de donner une réponse stable (épaisseur : environ 10 µm).

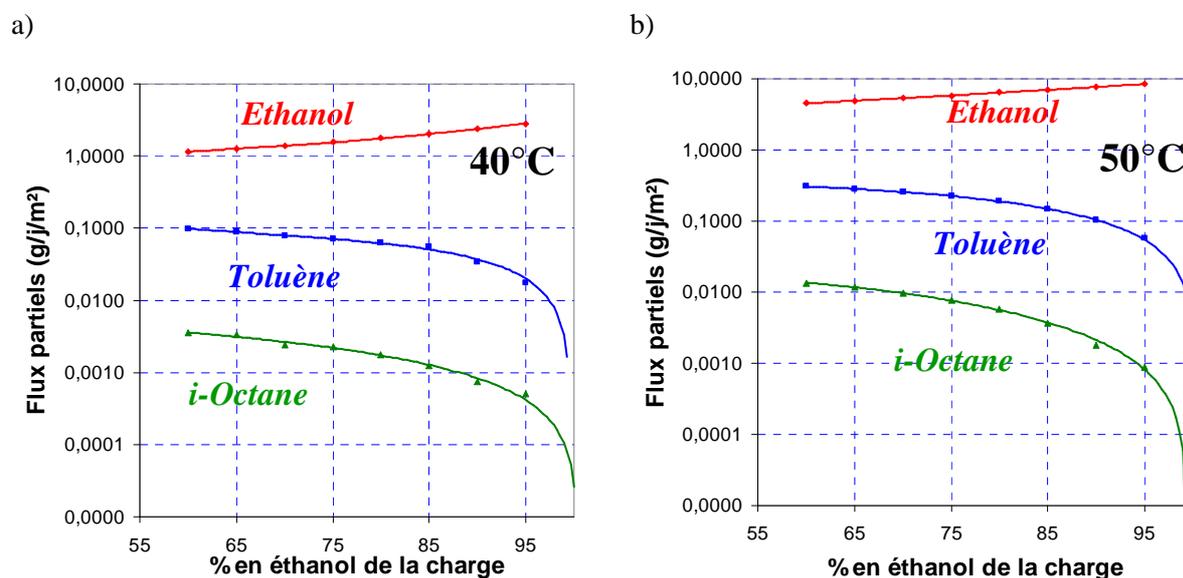


Figure 35: Flux partiels, en fonction de la fraction volumique d'éthanol dans la charge, à travers l'EVOH DT pour différentes compositions de la charge (x/y/y) et une épaisseur e normée à 1 mm a) échantillon de 9,2 µm et $T = 40^{\circ}\text{C}$; b) échantillon de 8,7 µm et $T = 50^{\circ}\text{C}$.

Pour les deux températures et les différentes compositions, les flux partiels de toluène et d'i-octane sont très faibles d'où, de nouveau, une représentation graphique en échelle logarithmique.

L'EVOH DT s'est avéré moins perméable à l'éthanol que le FT104. Le flux d'alcool est presque divisé par 10 pour un domaine de composition 8 fois plus riche en éthanol.

D'après la *Figure 35*, la perméation à travers l'EVOH DT est de 3 à 4 fois plus importante à 50°C qu'à 40°C et marquée par trois observations :

- 1) Le flux de l'éthanol double sa valeur lorsque la charge varie de 60 à 95% en éthanol.
- 2) Les flux des deux hydrocarbures (toluène et i-octane) diminuent lorsque l'activité de l'éthanol augmente dans la charge. Cette diminution est sensiblement plus importante pour l'i-octane. A titre d'illustration, nous pouvons noter qu'à 50°C, lorsque la composition de la charge varie de 60 à 95% en éthanol, le flux de toluène est divisé par 5 alors que celui d'i-octane est réduit par un facteur de 15. En revanche, à 40°C, les flux correspondants ne sont réduits que par des facteurs 5,6 et 7 respectivement.

A l'aval du film d'EVOH DT et quelle que soit la température, on obtient une composition très riche en éthanol (environ 93 à 99% selon la composition de la charge et la température). L'i-octane n'est présent qu'à l'état de traces et le toluène est dosé autour de 0,6 à 8%.

III.3.2.3- PEHD

(3^{ème} et dernière couche du réservoir de carburant sans compter le liant)

On disposait de deux grades de PEHD, le MS 201 B (monocouches) et ER2283 (mono et multicouches), le deuxième grade est plus fluide que le premier mais possède la même densité.

Soumis à des mesures de pervaporation, les deux types de PEHD ont montré une synergie positive pour l'éthanol en présence de toluène.

On a observé une augmentation suivie d'une diminution des flux d'éthanol lorsque la teneur en toluène diminue dans la charge. En fait les courbes décrivant les flux partiels d'éthanol passent par un optimum qui, d'après la *Figure 37* semble se situer vers 50% en éthanol. Ce qui confirme l'hypothèse de plastification par le toluène mise en évidence en perméation différentielle par application de la loi de LONG.

Pourquoi le toluène et pas l'i-octane ?

Pour les mêmes proportions volumiques dans la charge, le flux de toluène est environ 4 fois plus grand que celui de l'i-octane (*Figure 36*). Dans l'intervalle de composition allant de 60 à 100% volumique en éthanol, le flux de ce composant reste supérieur au flux d'i-octane. Cette observation est vérifiée avec les deux grades de PEHD. Cette observation peut sembler surprenante a priori car le matériau est organophile et devrait se montrer favorable au transfert de l'i-octane. Cependant à partir de l'état fortement plastifié par la présence de toluène, le PEHD devient perméable à l'éthanol. En effet, cette molécule de petite taille diffuse facilement à travers le PEHD tandis que l'i-octane, de taille supérieure et très ramifiée, doit avoir une mobilité limitée. En se référant aux équilibres de sorption (*Figure 30*), on peut facilement identifier que le paramètre limitant le transfert de l'i-octane est la diffusion.

D'après les *Figure 36* et *22* et pour une charge proche de 100% en éthanol en amont du PEhd, on vérifie bien que les flux d'hydrocarbures tendent vers zéro. En absence de plastification par les hydrocarbures, l'éthanol pur présente des flux très faibles que l'on a pu mesurer aux deux températures de référence 40 et 50°C et normer pour un film de 1 mm d'épaisseur (*Tableau 8*).

Tableau 15: Comparaison entre les deux types de PEHD, 201 B et ER2283 à une composition proche de 100% en éthanol.

	PEHD 201 B	PEHD ER2283
40°C $J_{\text{éthanol}}$ (g/j/m ²)	0,44±0,08	0,70±0,01
50°C $J_{\text{éthanol}}$ (g/j/m ²)	1,68±0,03	2,10±0,03

D'après ces données expérimentales, le grade ER2283 est approximativement 40% plus perméable que le grade 201 B aux deux températures considérées. D'autre part, de façon générale, la perméabilité du PEHD est à peu près doublée lorsque la température augmente de 10°C.

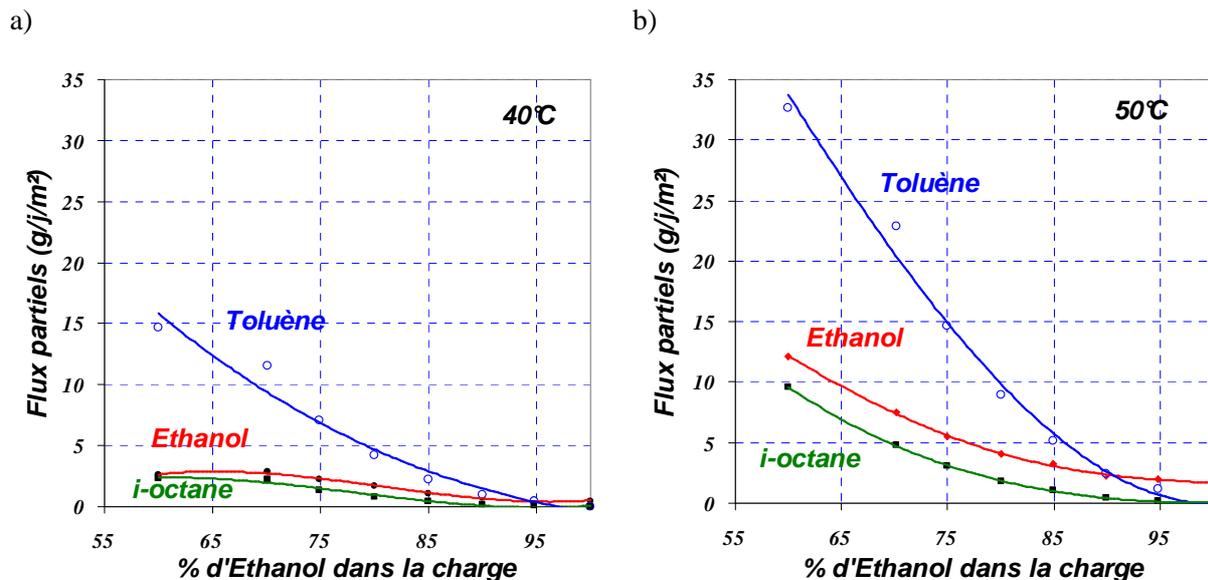


Figure 36: Flux partiels, en fonction de la fraction volumique d'éthanol dans la charge, à travers le PEHD (201 B) pour différentes compositions de la charge (x/y/y). Flux normés pour une épaisseur de 1 mm à partir d'échantillons de 55 μm . a) 40°C ; b) 50°C.

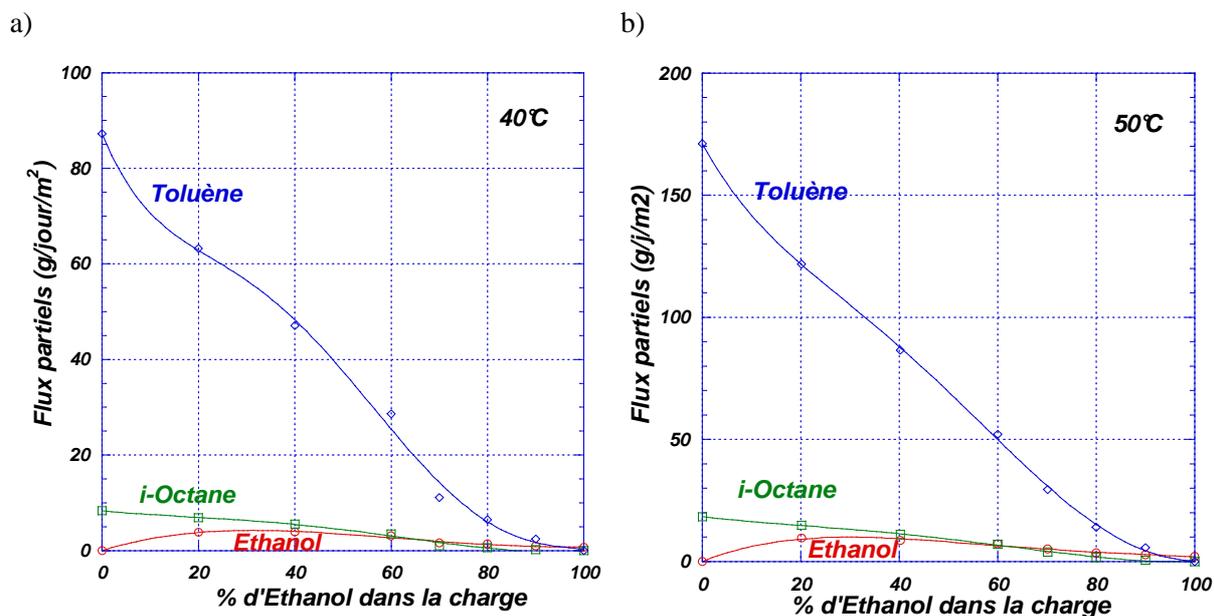


Figure 37: Flux partiels, en fonction de la fraction volumique d'éthanol dans la charge, à travers le PEHD (ER2283) pour différentes compositions de la charge (x/y/y) et une épaisseur normée à 1 mm. Epaisseur des échantillons : environ 195 μm a) $T = 40^\circ\text{C}$; b) $T = 50^\circ\text{C}$.

III.3.2.4- Liant

(couche servant de colle pour lier les autres matériaux du réservoir)

Il s'agit de PE greffé d'anhydride maléique. Le but de ce matériau est de servir de colle entre les différentes couches du réservoir. Donc en principe il ne devrait pas améliorer les propriétés d'étanchéité du matériau multicouche.

Etant moins dense que le PE ($\rho_{\text{LIANT}} = 0,9144 < \rho_{\text{PE}} = 0,9426 \text{ g/cm}^3$), le liant devrait être plus perméable. Dans la mesure où le liant sera intercalé entre les différentes couches, en contact avec des charges ayant des compositions différentes en éthanol, nous avons étudié la perméabilité pour des mélanges liquides sur tout le domaine allant de 0 à 100% en éthanol (*Figure 38*) en gardant à chaque fois un mélange équivolumentaire en toluène/i-octane.

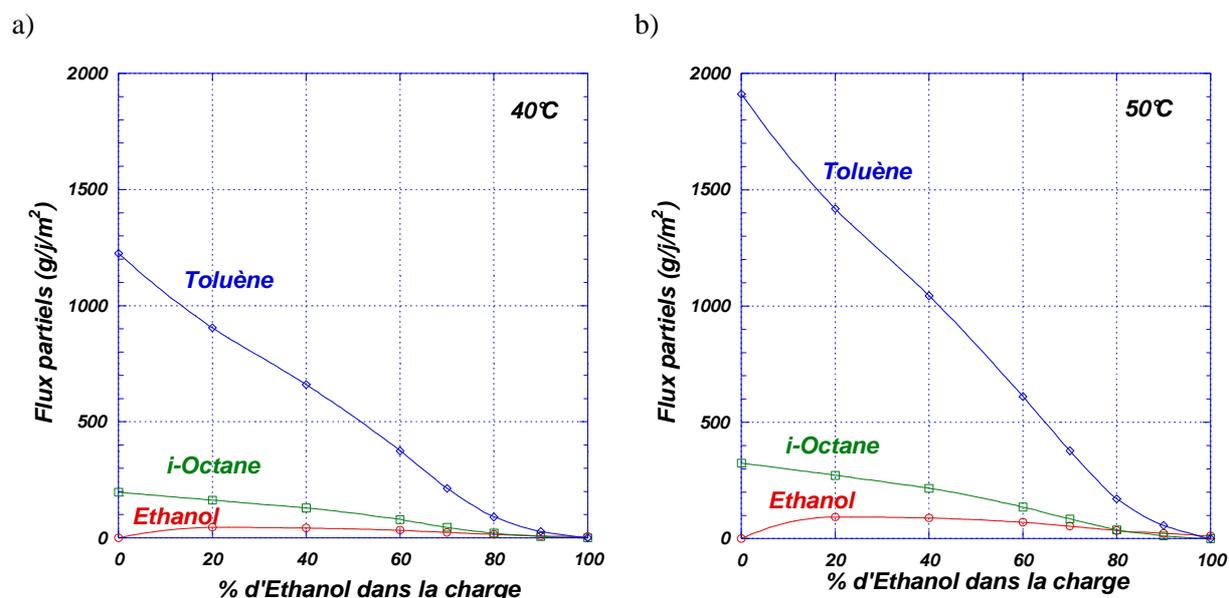


Figure 38: Flux partiels, en fonction de la fraction volumique d'éthanol dans la charge, à travers le Liant pour différentes compositions de la charge (x/y/y) et une épaisseur normée à 1 mm. Epaisseur des échantillons : environ 330 μm a) $T = 40^\circ\text{C}$; b) $T = 50^\circ\text{C}$.

D'après les essais de pervaporation et la *Figure 38* qui en dérive, tout comme dans le cas du PEHD, on observe une synergie positive. Le passage de l'éthanol est facilité par la présence du toluène qui plastifie le liant. Il s'agit d'un flux décroissant en fonction de la composition en éthanol. En d'autres termes plus la composition en toluène diminue plus le flux de l'éthanol diminue en passant d'abord par un optimum qui est de 93,6 g/j/m² à une composition de 20% en éthanol à 12,6 g/j/m² pour 100% en éthanol dans la charge et pour une

température de 50°C. Ce comportement est tout à fait proche de celui qui vient d'être décrit avec le PEHD, mais avec des flux plus importants.

En effet, en ce qui concerne le toluène, on a trouvé que le LIANT est de treize à quinze fois plus perméable que le PE et que les flux d'i-octane à travers le liant sont à peu près 20 fois supérieurs à ceux qui caractérisent le PEHD et cela, à compositions et températures identiques. Cette comparaison est faite par référence au PEHD ER2283 qui se trouve dans les bicouches qui seront étudiées plus loin. Ainsi, le Liant ne sera pas neutre dans le transfert global et limitera les propriétés barrières des réservoirs multicouches.

III.4- Modélisation

III.4.1- Considérations générales

Le but de la modélisation des flux mesurés en présence des monocouches est de déterminer les paramètres qui décrivent les lois de diffusion permettant de prévoir la perméabilité des multicouches. En prenant en compte la convection, le flux d'une espèce i s'exprime selon :

$$J_i = J_{i,c} + J_{i,d} = J_{total} * X_i - D_i \nabla C_i \text{ avec } J_{total} = \sum J_i$$

Où J_i est le flux global de transport d'une espèce i égal à la somme des flux de diffusion $J_{i,d}$ et de convection $J_{i,c}$ et X_i est la fraction massique de l'espèce i dans le mélange à l'intérieur du matériau. En se limitant à une dimension (par exemple, en se plaçant sur l'axe des x), la somme des flux de diffusion et de convection devient :

$$J_i = X_i J_{total} - D_i \frac{\partial C_i}{\partial x}$$

D_i est le coefficient de diffusion de l'espèce i qui varie avec la teneur massique locale. La deuxième loi de Fick, qui est une discrétisation de la teneur massique de l'espèce i dans l'espace et le temps, est utilisée pour le calcul des concentrations le long de l'épaisseur de la membrane :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \cdot \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \right) - J_{total} \frac{\partial X_i}{\partial x}$$

Pour définir les paramètres décrivant le coefficient de diffusion D_i on procède à une modélisation numérique selon trois modèles de lois de diffusion. Le modèle de Brun ou de Long généralisé [4], le modèle TSVF sans [5] et avec un terme correctif (TSVF1 et TSVF2 successivement).

$$\text{Brun ou Long généralisé : } D_i = D_{i,0} \exp(\sum \gamma_{ij} C_j)$$

$$\text{TSVF1 : } D_i = D_{i,0} \exp(K_i \phi_{s,Total})$$

$$\text{TSVF2 : } D_i = D_{i,0} \exp(K_i \phi_{s,Total} - K'_i \phi_{s,Total}^2)$$

Où $D_{i,0}$ est le coefficient de diffusion limite en aval de la membrane ($m^2.s^{-1}$), γ_{ij} est le coefficient de plastification impliquant l'effet de plastification causé par l'espèce i sur le transfert de l'espèce j , C_i est le taux de gonflement ou la concentration massique locale en espèce organique i , $\phi_{s,Total}$ est la fraction volumique totale occupée par l'ensemble des solvants présents localement dans le polymère, K_i et K'_i sont des constantes qui dépendent du couple polymère/solvant.

Le modèle TSVF avec terme correctif (TSVF2) correspond à l'expression originale proposée par Long [6].

III.4.2- Hypothèses retenues pour modéliser le transfert de matière

La sorption à la face amont définit les concentrations au point d'entrée dans la membrane pour chaque constituant. Il est généralement admis que cette étape n'a pas de rôle limitant dans la cinétique de transfert et nous admettrons aussi que la composition mesurée en régime permanent reste valable en régime dynamique ($C_i(0) = C_{si}$).

La deuxième hypothèse admise est que la diffusion locale d'une espèce varie avec les teneurs locales en solutés, espèces qui contribuent à plus ou moins plastifier le matériau. Tout se passe donc comme si le film était constitué d'une succession de couches infinitésimales et parallèles de différents matériaux dont les perméabilités varient d'une face à l'autre de la membrane. Pour expliciter cette variation de perméabilité nous avons adopté des lois de diffusion, dérivée de l'expression de Long et analogues aux modèles exponentiels à six

coefficients proposé par Brun et Coll. [4], et à quatre coefficients proposé par Schaetzel [5] pour modéliser le transfert de mélanges binaires. Dans notre cas, les lois de diffusion retenues pour chaque espèce sont des fonctions exponentielles de trois compositions locales contre seulement deux compositions dans les deux modèles précédents.

La loi de Fick n'ayant pas de solution analytique lorsque le coefficient de diffusion est une fonction de la composition locale, les calculs sont donc menés par voie numérique et discrétisation de l'espace et du temps. Deux améliorations ont été apportées à ce calcul de base (selon une approche récemment publiée pour un transfert monocomposant [3]) . Il s'agit, d'une part, de la prise en compte du phénomène de gonflement qui tend à diminuer les gradients de concentration, du fait de l'élargissement des tranches. Il s'agit, d'autre part, du phénomène de convection qui peut avoir un rôle non négligeable dans le transfert d'espèces peu mobiles lorsque le flux global est important relativement au flux de Fick propre à ces espèces lentes. Il faut bien remarquer que ce dernier phénomène est surtout à prendre en compte si les films sont minces et si une espèce est peu mobile alors que son niveau de sorption est significatif ; ce qui a été observé avec certaines de nos études. Dans ce dernier cas, la part de convection peut représenter jusqu'à plus de 50 % du flux partiel d'une espèce. Il est donc utile de bien identifier cette contribution si l'on souhaite extraire les paramètres intrinsèques relatifs au processus de diffusion.

III.4.3- Principe du calcul

On dispose des lois décrivant les compositions internes s'établissant à la face amont de la membrane en fonction de la composition de la charge liquide et cela pour une température donnée. La deuxième donnée est un ensemble de groupes de flux partiels, mesurés face à différents mélanges et à cette même température, normés relativement à un film d'épaisseur de 1 mm.

III.4.3.1- Les différentes étapes du calcul numérique

- a) Pour chaque composition de la charge, la membrane de 1 mm d'épaisseur est découpée en 50 tranches selon deux zones. La zone amont contient les tranches les plus larges (30 tranches) et la zone aval est découpée en tranches plus étroites (20

tranches) afin de mieux décrire les gradients de concentration dans cette partie où les profils de concentrations sont les plus abrupts. La pondération entre les épaisseurs globales de ces deux zones peut être modulée selon l'allure des profils obtenus ultérieurement.

Partie amont : $e_i = 0.001 * \alpha / 30$

Partie aval : $e_i = 0.001 * (1 - \alpha) / 20$

Où α est la proportion de la partie amont (fixée implicitement à 0,8) et $(1 - \alpha)$ est la proportion d'épaisseur de membrane concernée par le découpage aval, la proportion α peut être modulée selon les besoins et permet d'obtenir un découpage beaucoup plus fin à l'aval du film, ce qui autorise une plus grande finesse dans la définition des gradients de composition dans une zone où ces derniers peuvent varier fortement.

Le temps est incrémenté par paliers suffisamment faible (avec un pas variable au cours du temps) pour que le niveau de concentration dans toute la tranche quelconque de la membrane ne varie pas de plus de 1/1000 de la différence qui existait antérieurement avec la tranche qui précède. L'incrémentation du temps est prise comme telle :

$$temps_{total} = temps_{total} + dt$$

Si le critère précédent est vérifié, dt est multiplié par 1,01, sinon dt est divisé par deux et le test est réitéré.

$$dt = dt * 1,01$$

- b) La composition d'entrée (amont) est fixée en fonction de la composition de la charge et des profils linéaires sont préalablement établis pour initialiser le calcul. La composition de la dernière tranche (dont le centre correspond à l'interface aval) est maintenue nulle pour simuler une pression partielle aval nulle. Lors des itérations suivantes, les profils curvilignes sont initialisés à partir des profils précédemment mémorisés (*Figure 39*).
- c) En fonction de chaque composition locale, l'extension (monodirectionnelle) d'épaisseur de chaque tranche est calculée sur la base de l'additivité des volumes de chaque entité présente. Cela permet de prendre en compte l'influence du gonflement et de recalculer les gradients en conséquence.

d) Ensuite, selon les valeurs des paramètres définissant les lois de diffusion, le calcul du transfert est effectué dans chaque tranche jusqu'à ce que les trois flux partiels soient stationnaires sur l'ensemble de l'épaisseur du film (flux de Fick + convection). A cette fin, les profils de concentration (compositions et épaisseurs) sont modifiés à chaque incrémentation du temps en appliquant des bilans de matière de proche en proche sur l'ensemble de la membrane. Pour que la stabilité des profils de composition soit conservée, l'incrément de temps est contrôlé de façon à ce que la variation des compositions locales ne dépasse pas une fraction fixée de la différence existante entre deux tranches consécutives. Cette proportion est variable avec le niveau de continuité des flux partiels. Une variation de 20% est possible lorsque les profils ne sont pas établis et, à l'inverse, cette proportion est limitée à 1‰ en fin de calcul.

e) Lorsque les trois flux partiels sont stables : $\left[\sum \frac{\Delta J_i}{J_{ref}^i} < \varepsilon \right]$, ils sont mémorisés et le groupe de flux partiels, correspondant à la composition liquide suivante, est testé.

f) Dès que l'ensemble des groupes de flux partiels a été testé, une fonction d'erreur est calculée pour l'ensemble des points expérimentaux disponibles :

$$Er = \frac{1}{N} \sum \left[\frac{(F_{\text{expérimental}} - F_{\text{calculé}})}{F_{\text{moyen}}} \right]^2$$

et les paramètres décrivant les lois de diffusion sont modifiés selon un algorithme de type Rosenbrock^(*).

g) Quand la fonction d'erreur n'est plus améliorable, le calcul s'arrête et un affichage comparatif des flux expérimentaux et calculés permet de juger visuellement de l'avancement du calcul.

h) Une relance du calcul est éventuellement possible, sinon un bilan chiffré peut être imprimé et différentes caractéristiques sauvegardées (lois de diffusion, flux partiels, profils de concentration).

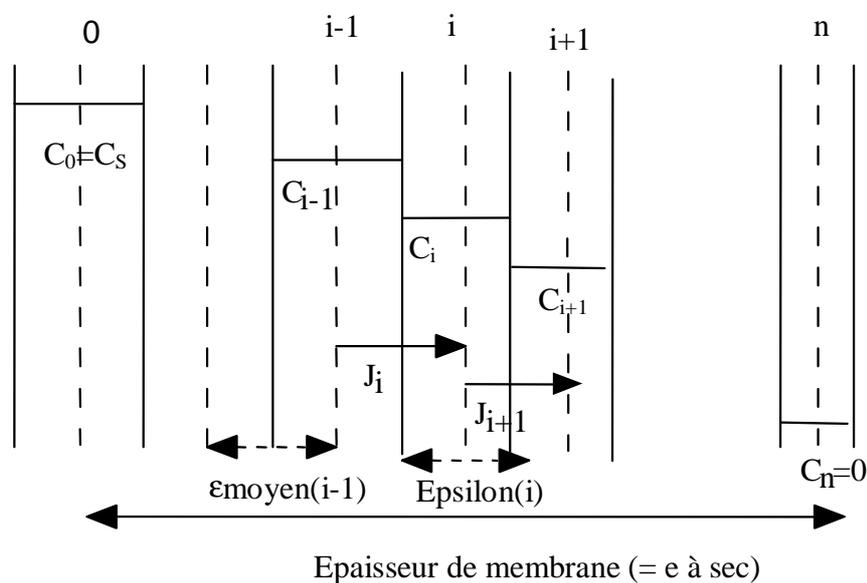


Figure 39: Schéma de principe du découpage de la membrane en n tranches.

(*) Le calcul est basé sur un algorithme de recherche très stable d'ordre 0 qui n'exige pas de dériver la fonction cible bien qu'il s'approche d'une méthode de gradient. Donc il combine les avantages des stratégies d'ordre 0 et 1.

La première itération est une simple recherche d'ordre 0 dans les directions des vecteurs de base d'un système de coordonnées à n dimensions. En cas de succès, un essai fournissant une nouvelle valeur minimale de la fonction cible, la longueur de pas est augmentée, tandis que dans le cas d'un échec elle est diminuée et on essaye la direction opposée. Une fois qu'un succès a été trouvé et exploité dans chaque direction de la base, le système de coordonnées est réorienté pour que le premier vecteur de base soit dans la direction du gradient. Toutes les longueurs de pas sont réinitialisées et le processus est répété en utilisant le nouveau système de coordonnée. En initialisant les longueurs de pas à des valeurs plutôt grandes, on permet à la stratégie de laisser de côté des optimums locaux et de continuer la recherche de minimums plus globaux.

III.4.3.2- Diagramme d'optimisation des paramètres décrivant les lois de diffusion

L'ensemble de la procédure numérique suivie pour l'optimisation des paramètres décrivant les lois de diffusion peut être schématisé par le diagramme à blocs suivant tandis que le **Tableau 16** montre un exemple du fichier de sortie principal généré par le programme de calcul utilisé.

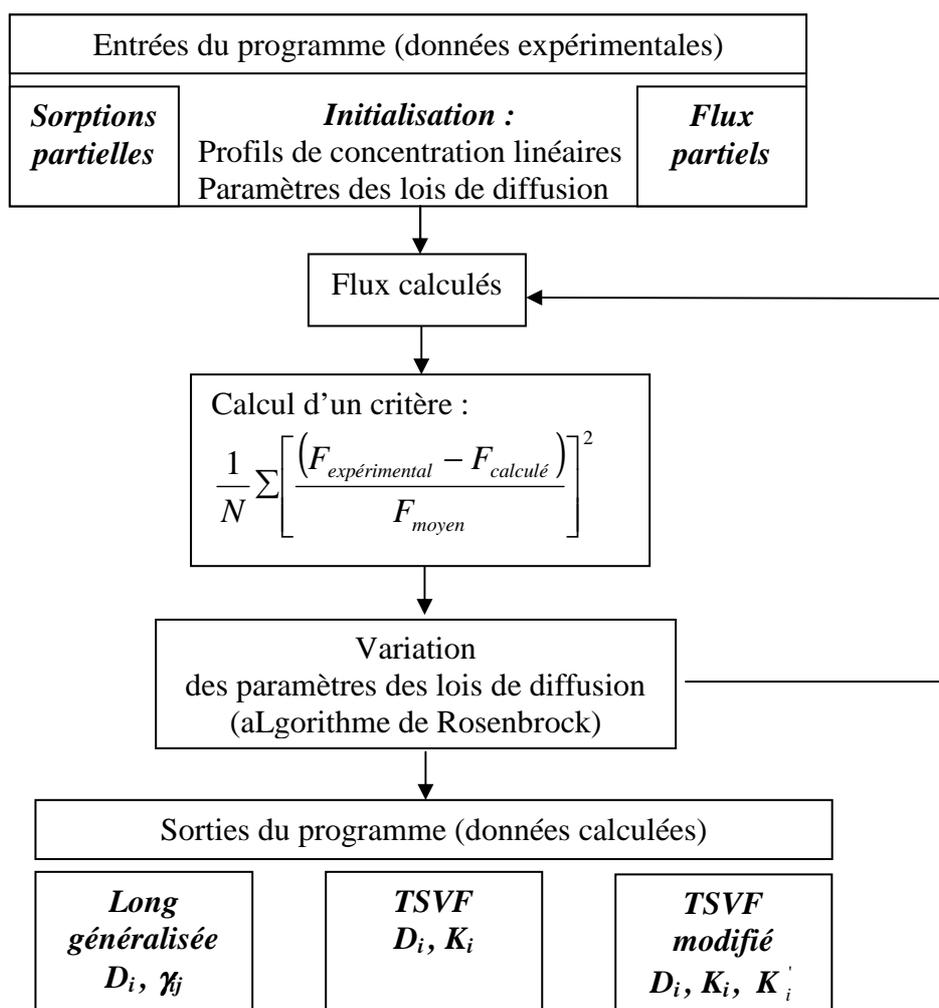


Tableau 16: Exemple de types de données obtenues à la fin du traitement numérique (cas du Liant à 40°C).

	Ethanol	i-Octane	Toluène		
D _{0i}	3,1E-11	1,7E-11	5,4E-11		
K _i	24,7	18,2	20,1		
K' _i	-27,4	-23,5	-51,0		
Flux expérimentaux et calculés+ (% de convection) (g/jour/m ²) pour e = 1 mm					
n°	Ethanol	i-Octane	Toluène	(Charge liquide – en % Vol.)	Sorption amont (g/g)
1 ^(*)	0,0000	197,3000	1225,0000	(0 / 50 / 50)	0 / .0687 / .1501
Calcul	0,0000	360,6698	1526,6100	- inactif -	(Fr. Vol. amont : .2418)
Conv. (%)	(0,00)	(35,32)	(17,22)		
2 ^(*)	45,7000	162,9000	905,0000	(20 / 40 / 40)	.0039 / .0419 / .0798
Calcul	44,4532	174,7715	938,7838	+ actif +	(Fr. Vol. amont : .1414)
Conv. (%)	(9,86)	(27,37)	(9,64)		
3 ^(*)	42,6000	128,9000	660,0000	(40 / 30 / 30)	.0049 / .0329 / .0584
Calcul	47,9933	114,0314	610,1098	+ actif +	(Fr. Vol. amont : .1091)
Conv. (%)	(7,76)	(21,96)	(7,26)		
4 ^(*)	32,9000	79,3000	375,7000	(60 / 20 / 20)	.0044 / .0261 / .0413
Calcul	32,8451	73,9279	362,7702	+ actif +	(Fr. Vol. amont : .0822)
Conv. (%)	(6,26)	(16,33)	(5,25)		
5 ^(*)	23,9000	45,7000	213,8000	(70 / 15 / 15)	.004 / .0199 / .0296
Calcul	22,0155	47,0602	218,2324	+ actif +	(Fr. Vol. amont : .0615)
Conv. (%)	(5,15)	(11,92)	(3,83)		
6 ^(*)	15,2000	20,8000	91,1000	(80 / 10 / 10)	.0036 / .0118 / .017
Calcul	13,0062	22,4104	98,3509	+ actif +	(Fr. Vol. amont : .0375)
Conv. (%)	(3,69)	(6,92)	(2,27)		
7 ^(*)	8,9300	6,2600	27,9000	(90 / 5 / 5)	.0035 / .0039 / .0059
Calcul	7,6005	6,0268	26,7002	+ actif +	(Fr. Vol. amont : .0154)
Conv. (%)	(1,80)	(2,58)	(0,88)		
8 ^(*)	5,0700	0,0000	0,0000	(100 / 0 / 0)	.0036 / 0 / 0
Calcul	6,0135	0,0000	0,0000	+ actif +	(Fr. Vol. amont : .0042)
Conv. (%)	(0,35)	(0,00)	(0,00)		
Fonction d'erreur : $\frac{1}{N} \sum \left[\frac{(F_{\text{expérimental}} - F_{\text{calculé}})}{F_{\text{moyen}}} \right]^2 = 0,0163$ (7,9% / point)					

(*) les chiffres représentent les flux expérimentaux, « Calcul » correspond aux flux calculés, « conv. (%) » est le pourcentage du flux de convection par rapport au flux total.

Dans le tableau le point « inactif » est un point qui n'est pas pris en compte lors de la modélisation.

III.4.4- Choix de la loi de diffusion

Il existe très peu d'études qui cherchent à rendre compte des flux de mélanges liquides ternaires à travers des films polymères. Chronologiquement nous avons donc commencé par tester la loi de diffusion la plus commune ; c'est la loi de Long initialement généralisée par Brun et col. [4]. Puis nous avons cherché à rendre compte de la diffusivité sur la base d'un concept plus global en considérant l'état de gonflement du matériau ; ce qui nous a conduit à tester le modèle TSVF. Enfin, pour tenir compte des effets des gonflements très importants, nous avons également testé le modèle TSVF avec terme correctif (TSVF2).

III.4.4.1- Comparaison du modèle TSVF à celui du Long généralisé

Une des différences importantes entre les modèles de long généralisé et TSVF est le nombre de paramètres nécessaires pour décrire les lois de diffusion qui sont de douze (quatre par composant) dans le premier cas et de six (deux par composant) seulement pour le modèle TSVF.

$$\text{Long généralisé : } D_i = D_{i,0} \exp(\gamma_{ii}C_i + \gamma_{ij}C_j + \gamma_{ik}C_k)$$

$$\text{TSVF : } D_i = D_{i,0} \exp(K_i\phi_{s,Total})$$

Si le modèle de Long permet de tenir compte de l'influence individuelle de chaque composant présent dans le polymère sur la diffusivité de chaque espèce, il présente aussi de très nombreux degrés de liberté qui peuvent poser problème.

Tout d'abord, ce modèle à douze paramètres, impose de disposer d'un plus grand nombre de points expérimentaux. Cependant, même si on dispose d'un nombre de points expérimentaux suffisants, le risque que les paramètres optimisés n'aient pas beaucoup de sens physique reste important. Cela peut résulter de la combinaison des incertitudes expérimentales avec la difficulté d'initialiser correctement les paramètres à optimiser.

Tableau 17: Paramètres décrivant les 2 lois de diffusion dans le cas de PEHD 201 B à 50°C. a) loi de Long généralisée ; b) modèle TSVF sans terme correctif (intervalle de composition de 70 à 100% en fraction volumique d'éthanol).

Paramètres	Ethanol (a)	i-Octane (b)	Toluène (c)
D_{0i} (m ² .s ⁻¹)	1,93.10 ⁻¹²	5,17.10 ⁻¹³	2,76.10 ⁻¹²
γ_{ai} (g/g)	139,53	0,00	0,00
γ_{bi} (g/g)	0,00	49,01	37,22
γ_{ci} (g/g)	281,34	167,64	128,13
12 paramètres			
$D_i = D_{0i} \exp(\gamma_{ai} C_a + \gamma_{bi} C_b + \gamma_{ci} C_c)$			
Er = 0.0099			

a)

Paramètres	Ethanol (a)	i-Octane (b)	Toluène (c)
D_{0i} (m ² .s ⁻¹)	1,77.10 ⁻¹²	3,69.10 ⁻¹³	1,94.10 ⁻¹²
K_i	126,26	100,42	80,84
6 paramètres			
$D_i = D_{0i} \exp(K_i \phi_{S\ totale})$			
Er = 0.0101			

b)

La comparaison entre ces deux modèles montre que TSVF présente l'avantage du moindre nombre de paramètres soit 2N paramètres contre 4N pour Long généralisée (N étant le nombre de composés présents dans la charge). Le modèle TSVF présente donc à la fois l'avantage de rendre compte du comportement du matériau en fonction de son gonflement volumique global et aussi celui de permettre des optimisations plus rapides à conduire tout en évitant de produire des paramètres dont le sens physique serait très discutable. Ceci est réalisé tout en donnant des fonctions d'erreurs qui sont très proches de celles qui sont calculées avec le modèle de Long qui possède pourtant des degrés de liberté supplémentaires (*Tableau 17*). Toutes ces observations nous ont conduits à préférer le modèle TSVF.

III.4.4.2- Utilité du modèle TSVF2 pour les polymères fortement gonflés

Le modèle TSVF peut être utilisé dans deux cas : lorsque les membranes sont très sélectives et/ou légèrement gonflées [5]. Par contre, la modélisation du comportement de membranes présentant un fort gonflement ne peut plus être réalisée dans les domaines les plus riches en solvant, d'où la nécessité d'introduire un terme correctif. En effet, on conçoit bien que l'effet du gonflement doit être modéré par l'effet de résistance mécanique du matériau. Cet effet de limitation est d'autant plus prépondérant que l'amplitude du gonflement devient important. Dans le cas contraire, le système évoluerait vers une dissolution du matériau. C'est le cas du Liant et du PEHD qui présentent des fractions volumiques totales en solvants assez importantes. Par exemple le Liant exposé à une charge de 0/50/50 (Ethanol/Toluène/i-Octane)

conduit à un gonflement de 24%. L'addition du terme correctif $(-K'_i\phi^2)$ permet alors la modélisation du transfert dans le cas général des membranes peu ou fortement gonflées. Mais parfois, pour accélérer le calcul, on a intérêt à utiliser le modèle TSVF sans terme correctif pour les membranes peu gonflées parce que le nombre de paramètres à calculer est plus faible (six paramètres pour TSVF contre neuf paramètres pour TSVF2). En tout cas, les résultats présentés dans le reste de ce chapitre correspondent au modèle le plus général, soit TSVF2 :

$$D_i = D_{i,0} \exp(K_i \phi_{s,Total} - K'_i \phi_{s,Total}^2)$$

III.4.5- Grandeurs obtenues par la modélisation

Le modèle général mis œuvre tient compte du gonflement amont du matériau, de l'effet de gonflement produit sur chaque tranche, afin de calculer des gradients de composition les plus proches possible de la réalité. Ce modèle englobe également, dans le calcul des flux, l'influence locale du phénomène de convection. Nous pouvons donc espérer pouvoir bien distinguer les différents processus mis en jeu lors du transfert multicomposant à travers les différents matériaux purs ainsi testés.

III.4.5.1- *Loi de diffusion*

La loi de diffusion utilisée est celle du modèle TSVF2, qui peut être présentée de la façon suivante pour les trois composés du mélange liquide:

L'éthanol est représenté par la lettre a : $D_a = D_{a,0} \exp(K_a \phi_{s,Total} - K'_a \phi_{s,Total}^2)$

L'i-octane est représenté par la lettre b : $D_b = D_{b,0} \exp(K_b \phi_{s,Total} - K'_b \phi_{s,Total}^2)$

Le toluène est représenté par la lettre c : $D_c = D_{c,0} \exp(K_c \phi_{s,Total} - K'_c \phi_{s,Total}^2)$

Les expressions des lois de diffusion ainsi obtenues correspondent donc à des valeurs à la fois intrinsèques, car dissociées des phénomènes annexes, mais aussi locales car dépendantes de la composition de la membrane gonflée. Ces précautions, étaient indispensables car nous avons souvent travaillé avec des membranes minces pour lesquelles ces phénomènes peuvent être importants (voir chapitre 2).

Le modèle TSVF2 est la forme la plus générale du modèle TSVF et il permet en particulier d'apprécier, selon les matériaux, l'importance de la résistance au transfert induite par la résistance mécanique du matériau. En effet, selon les matériaux et les solvants, nous avons vu que le coefficient K' pouvait soit tendre vers zéro soit au contraire être supérieur à K .

Nous avons ainsi pu obtenir une description fine des coefficients de diffusion de chaque espèce entre l'amont, partie la plus gonflée par les solvants, et l'aval de la membrane qui est une zone quasi vide de solvants (*Figure 40*). On peut alors penser que valeurs ainsi obtenues pourront valablement être appliquées à la modélisation de structures multicouches.

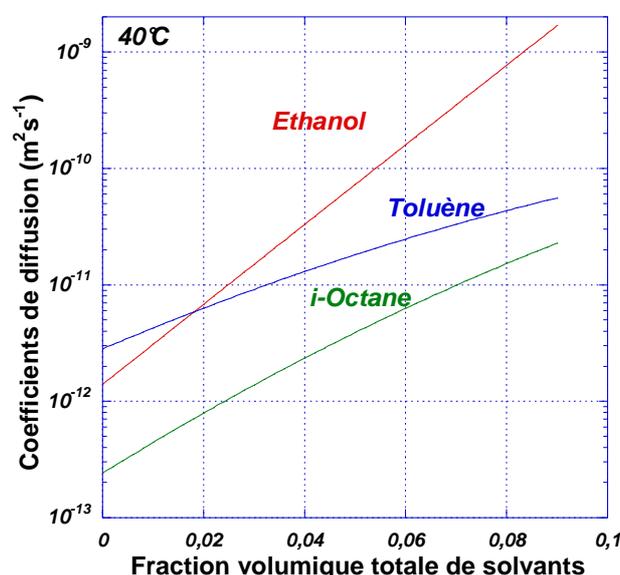


Figure 40: Variation des coefficients de diffusion des différents solvants dans le PEHD ER 2283 à 40°C .

L'exemple de la *Figure 40* montre la variation du coefficient de diffusion global des trois composés dans un intervalle de 0 à 0,09 en fraction volumique totale de solvant dans le polymère (ce qui correspond au domaine de notre étude du transfert de matière). Pour l'éthanol et l'i-octane, les deux coefficients de diffusion varient de 2 décades alors que celui de toluène, le composé le plus sorbé, ne montre qu'une variation d'une décade. Dans le cas de l'éthanol et l'i-octane, cette variation est importante parce qu'elle est liée à la plastification du polymère par le toluène.

III.4.5.2- Profil de concentration

Une des conséquences de la modélisation des lois de diffusion que nous avons réalisée est que, pour tous les systèmes étudiés, nous avons pu obtenir une description des profils de composition à travers le film. Sur la simple base des allures de profil, plus ou moins curvilignes, il devient alors possible de comprendre de façon qualitative que certains matériaux puissent avoir des comportements assez différents selon qu'ils sont considérés dans un domaine riche ou pauvre en agent gonflant. En particulier, si le transfert résulte principalement du fort gradient de composition (faible diffusivité, *Figure 41-aval*), l'augmentation de l'épaisseur du matériau concerné sera très efficace pour réduire la perméabilité de l'ensemble. Au contraire, si le matériau est inclus dans une structure en un point où la composition est assez riche en solvants pour que le coefficient de diffusion y varie peu, l'effet de l'augmentation d'épaisseur du film concerné risque d'être proche de la variation prévue par la loi intégrale de Fick $\left(-D \frac{\Delta C}{l}\right)$ (*Figure 41-amont-a*).

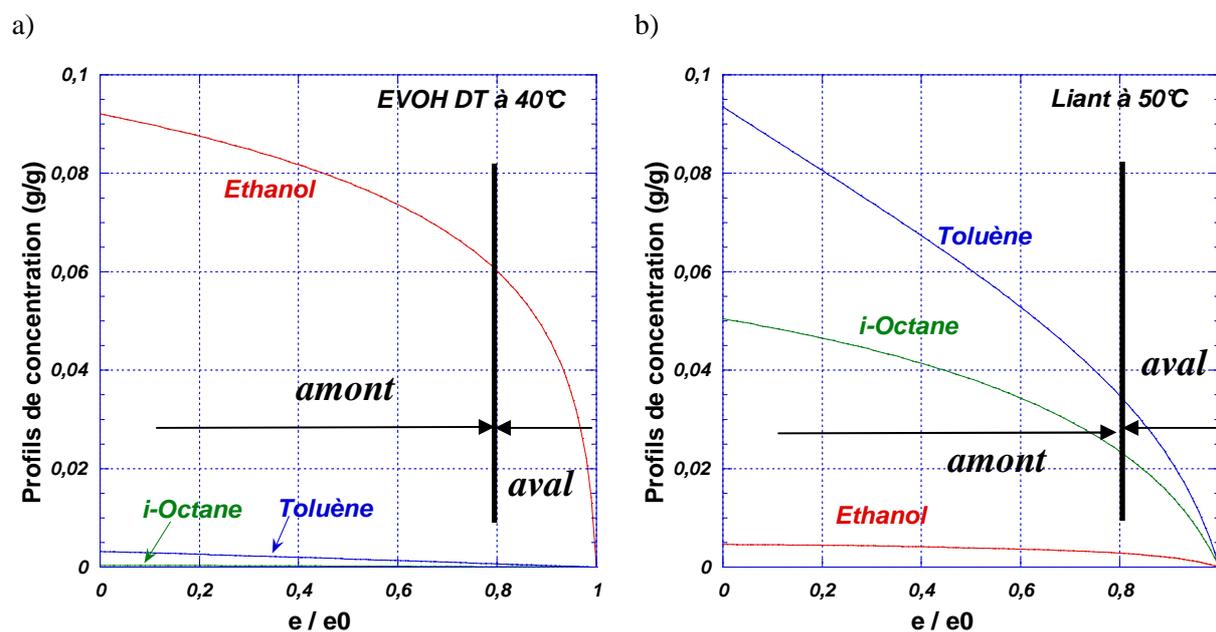


Figure 41: Profils de concentration des trois composés Ethanol/ i-Octane/ Toluène à travers deux types de matériaux a) EVOH DT à 40°C; b) Liant à 50°C.

III.4.5.3- Part de la convection dans le transfert d'une espèce

La part de convection d'un solvant dépend principalement de trois paramètres :

- L'amplitude du flux total (global)
- Le niveau de composition local de l'espèce considérée
- Sa mobilité naturelle (coefficient de diffusion)

Si le coefficient de diffusion est faible, la part de convection sera d'autant plus importante que son niveau de sorption sera élevé.

$$J_{i,c} = (\sum_{i=1}^n J_i) C_i$$

Dans le cas du transfert de deux solvants, Kamaruddin et al. [7] ont montré que la fraction du flux de convection pourrait être reliée au rapport du flux de l'espèce la plus perméable (J_A) à celui de l'espèce la moins perméable (J_B) soit $r = \frac{J_A}{J_B}$. Ceci est explicitement montré par les

relations suivantes :

$$\begin{aligned} \Pi_A^{conv} &= \frac{(J_A + J_B) C_A^{moyenne}}{J_A} = (1 + \frac{1}{r}) C_A^{moyenne} \\ \Pi_B^{conv} &= \frac{(J_A + J_B) C_B^{moyenne}}{J_B} = (1 + r) C_B^{moyenne} \end{aligned}$$

Avec $C_i^{moyenne}$ la teneur moyenne de l'espèce i dans une membrane d'épaisseur l.

L'équation ci-dessus montre que si $J_A \gg J_B$, la fraction de flux de convection de l'espèce B reste importante même si $C_B^{moyenne}$ est faible, ce qui fait qu'on ne peut pas le négliger. D'un autre côté, la part de convection de l'espèce la plus perméable est surtout influencée par son propre niveau de sorption locale.

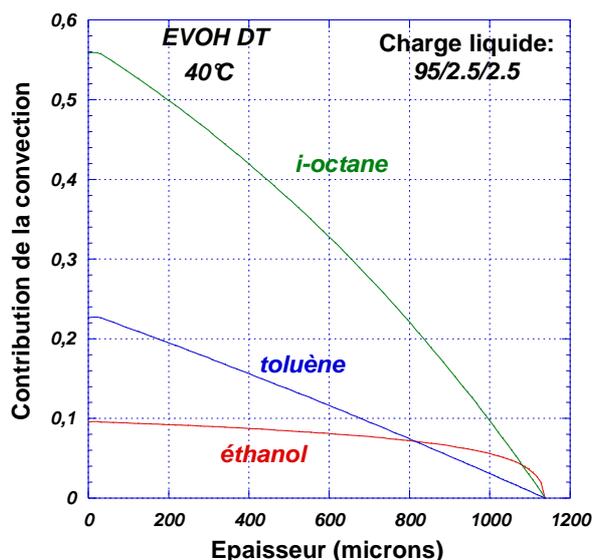


Figure 42: Profil de convection à travers un film d'EVOH DT pour une charge liquide de 95/2,5/2,5 à 40°C.

La **Figure 42** montre l'importance de la part de convection sur le flux de l'espèce la moins mobile, l'i-octane, par rapport à son flux total à travers l'EVOH à 40°C et pour une charge liquide de 95% en éthanol. Cependant, cette contribution devient beaucoup moins importante ($\approx 10\%$) pour le flux de l'espèce la plus mobile (dans cet exemple il s'agit de l'éthanol).

III.4.5.4- Commentaires généraux sur l'applicabilité

Le fait de considérer le flux total comme étant le résultat de la convection et la diffusion nous donne accès aux vrais coefficients de diffusion (intrinsèques) indépendants des phénomènes extérieurs. Dans le cas des membranes minces, la part de convection est assez importante. En revanche, quand on passe à des matériaux épais, cette participation devient négligeable. Pour accéder à une modélisation prédictive, on a besoin de ce type de coefficient de diffusion qui rend compte de l'affinité intrinsèque entre matériau et solvant et qui n'est pas une moyenne globale obtenue en négligeant les contributions de la convection et du gonflement lors de la modélisation (le travail est réalisé avec des membranes minces).

Un autre point à signaler est que l'affinité qui peut exister entre le solvant et le matériau conduit à une plastification plus ou moins importante ; ce qui fait varier la vitesse de

diffusion. La diffusion est plus importante dans la partie solvatée qui est en contact de la charge. Cette caractéristique est prise en compte par l'adoption des lois de diffusion exprimant la variation des coefficients de diffusion en fonction de la teneur massique locale. Le calcul du profil de concentration à travers le matériau peut être utile pour comprendre l'effet de cette interaction sur la perméabilité et de mieux la gérer à notre profit.

III.4.6- Résultats

III.4.6.2- FT104

La modélisation du FT104 à 40°C conduit à une fonction d'erreur acceptable $Er = 3,00$ (40°C). Il s'agit d'une fonction d'erreur qui n'est pas normée par la moyenne des flux $Er = \frac{1}{N} \sum [(F_{\text{expérimental}} - F_{\text{calculé}})^2]$ compte tenu du faible niveau des flux d'i-octane. La modélisation à 40°C a permis de bien calculé les flux d'éthanol et de toluène cependant à 50°C la modélisation présente une fonction d'erreur assez importante et qui est de l'ordre de 29 ce qui nécessite de revoir les données expérimentales (flux et sorption) pour arriver à résoudre ce problème.

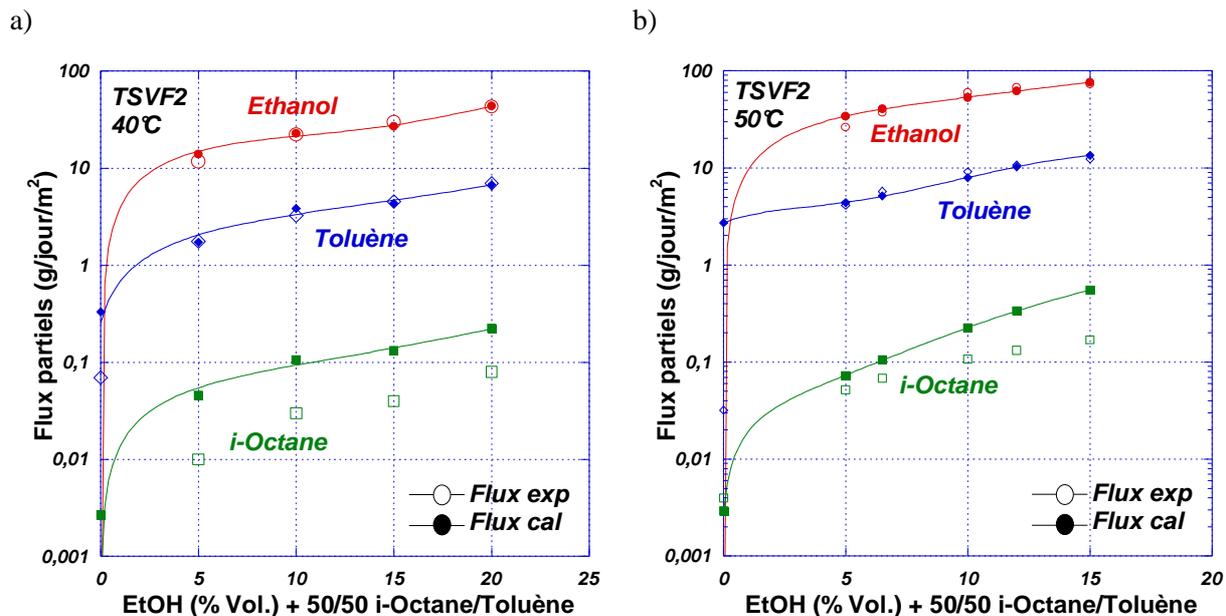


Figure 43: Comparaison entre flux partiels modélisés et flux expérimentaux en fonction de la composition de la charge, à travers le FT104 selon TSVF2 a) 40°C ; b) 50°C.

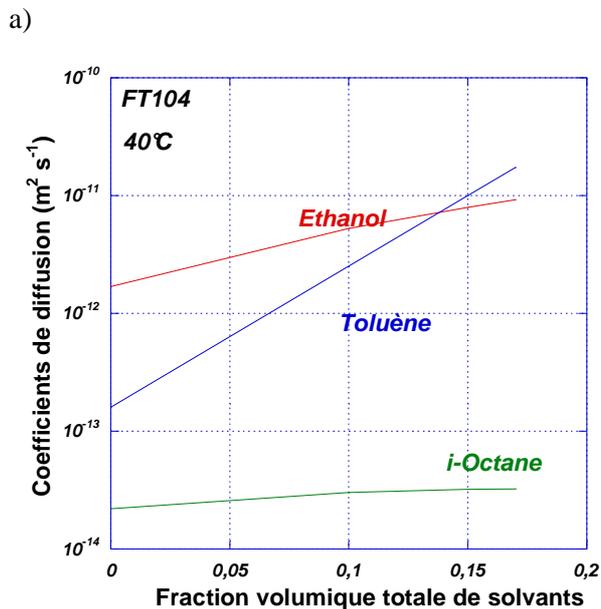


Figure 44: Variation des coefficients de diffusion des trois composants (éthanol, i-octane et toluène) à travers le FT104 selon le modèle TSVF2 à 40°C.

III.4.6.2- EVOH DT

La modélisation de l'EVOH DT selon TSVF2 a conduit aux valeurs présentées dans le **Tableau 30**. A 40° et 50°C les flux d'éthanol et de toluène étaient bien calculés. Cependant, les flux d'i-octane calculés s'écartaient des flux expérimentaux (**Figure 45**), cette difficulté de calcul est due au très faible niveau de flux expérimentaux mesurés (on prélevait, par échantillon et par cycle de mesure, une masse de l'ordre de 2 µg) et qui peuvent manquer de précisions. Pour s'affranchir de cette difficulté, on a choisi de travailler avec une fonction d'erreur qui ne prend en compte que la différence entre le flux calculé et expérimental de chaque composé :

$$Er = \frac{1}{N} \sum \left[(F_{\text{expérimental}} - F_{\text{calculé}})^2 \right]$$

Cette fonction d'erreur n'est donc plus normée par la valeur moyenne des flux comme décrit auparavant et permet une optimisation des paramètres même dans le cas des erreurs relativement élevées pour les très faibles valeurs des flux de l'i-octane. $Er = 0,008$ (40°C) et $Er = 0,007$ (50°C)

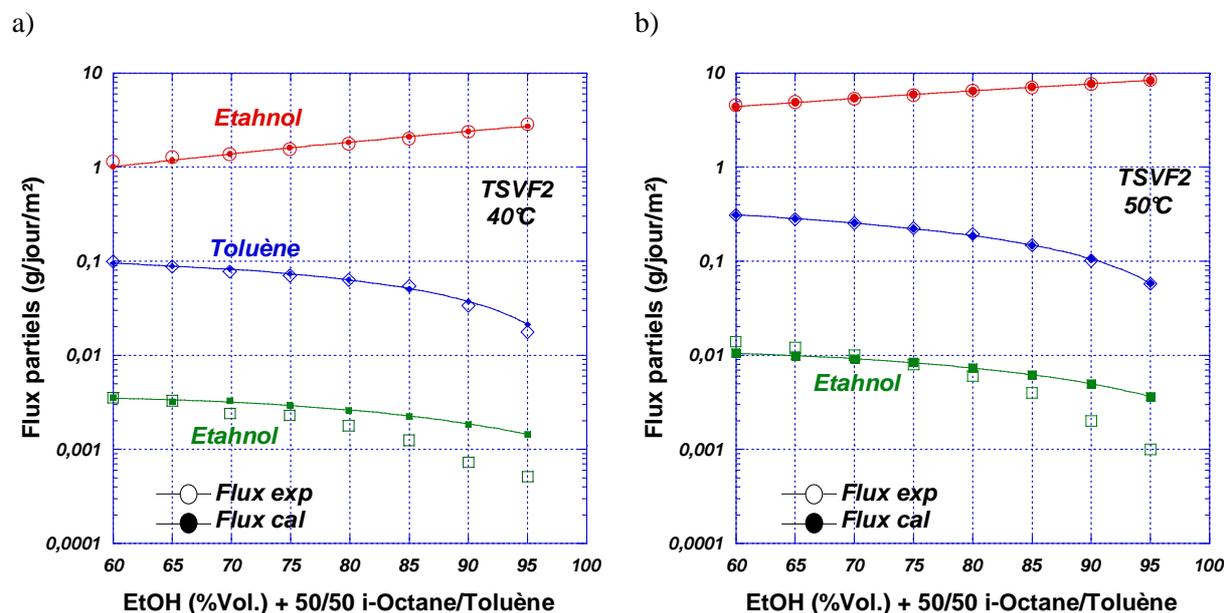


Figure 45: Comparaison entre flux partiels modélisés et flux expérimentaux en fonction de la composition de la charge, à travers l'EVOH selon TSVF2 a) 40°C ; b) 50°C.

La variation des coefficients de diffusion des trois composés à travers l'EVOH DT est montrée par la **Figure 46**. A 40° et 50°C et pour un gonflement global entre 12% et 15%

(gonflement qui correspond à la composition des charges liquides étudiées), les coefficients de diffusion de l'i-octane et du toluène sont presque constants et ne varient pas avec le gonflement, ce qui n'est pas le cas de l'éthanol dont le coefficient de diffusion augmente avec le gonflement du matériau. Les valeurs des paramètres qui nous ont permis de calculer cette variation sont décrites dans le **Tableau 30** donné en Annexe.

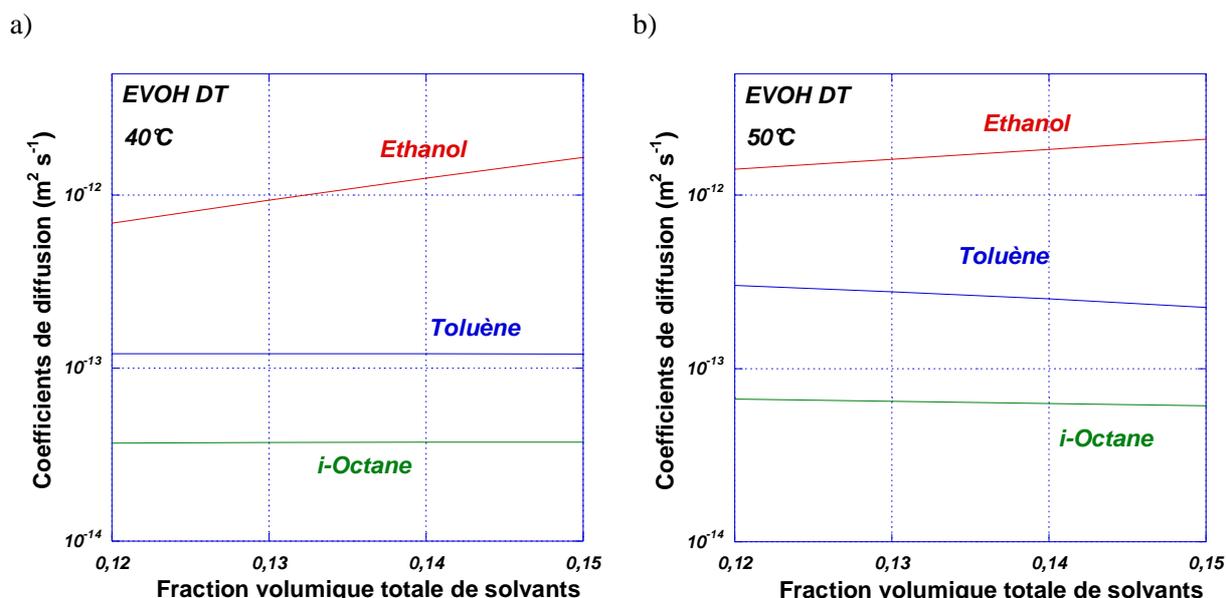


Figure 46: Variation des coefficients de diffusion des trois composants (éthanol, i-octane et toluène) à travers l'EVOH selon le modèle TSVF2 a) 40°C; b) 50°C.

III.4.6.3- PEHD

L'avantage du terme correctif apporté au modèle TSVF est mis en évidence par l'étude du transfert du mélange ternaire à travers le PEHD ER2283 (le PEHD est un polymère qui gonfle assez bien en présence du toluène) pour des charges présentant une composition allant de 0 à 100% en éthanol (**Figure 47**). Le critère d'erreur obtenu avec le modèle TSVF2 est : $Er = 0,073$ (40°C) et $Er = 0,079$ (50°C).

L'intérêt du modèle TSVF2 est la correction apportée qui compense efficacement la première partie exponentielle surtout pour les compositions qui correspondent à un fort gonflement. Par exemple pour une épaisseur de 1 mm et une composition de 0/50/50, un gonflement amont de 0,998 et un flux expérimental partiel en toluène de 171 g/jour/m², le modèle TSVF1 conduit à une réponse de 195,1 g/jour/m² contre 174,5 g/jour/m² pour le

modèle TSVF2. Cet exemple illustre l'intérêt d'utiliser le modèle TSVF2 dans le cas des polymères fortement gonflés.

Une part des données de sorption utilisées pour réaliser la modélisation du transfert à travers le PEHD ER2283 provenaient de mesures réalisées avec le PEHD 201B (composition comprises entre 60 et 100% volumique en éthanol). Or ce premier est plus perméable et légèrement plus apte au gonflement que le grade 201B. Il aurait donc été souhaitable de disposer d'un ensemble complet de données expérimentales pour le PEHD ER 2283 mais nous n'avons pas pu réaliser les mesures complémentaires par manque de temps.

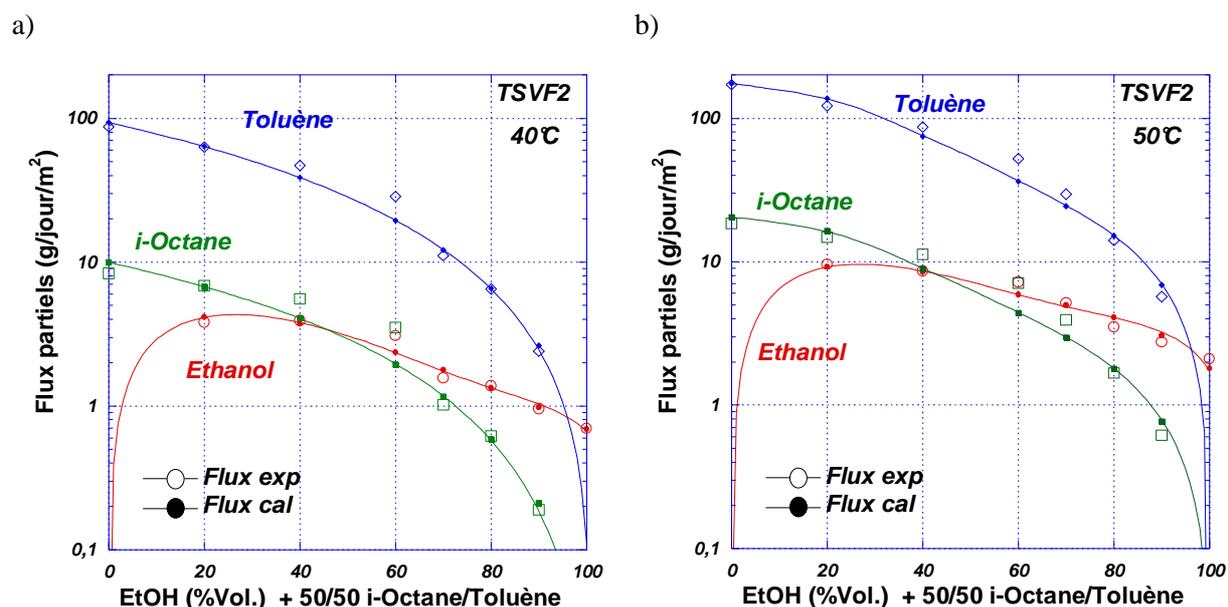


Figure 47: Comparaison entre flux partiels modélisés et flux expérimentaux en fonction de la composition de la charge, à travers le PEHD ER 2283 selon TSVF2 a) 40°C ; b) 50°C.

La variation des coefficients de diffusion des trois composés (éthanol, i-octane, toluène) est plus importante à 50°C qu'à 40°C surtout pour l'éthanol. En effet, le coefficient de diffusion de l'éthanol varie à peu près de trois et trois décades et demie à 40 et 50°C respectivement (**Figure 48**) suivi de l'i-octane et du toluène avec une variation d'environ une décade. D'après les ordres de grandeurs, on constate que lorsque le matériau est gonflé, le composé qui diffuse le plus vite est l'éthanol (la plus petite molécule) et celui qui diffuse le moins est l'i-octane (la molécule la plus encombrée du mélange liquide).

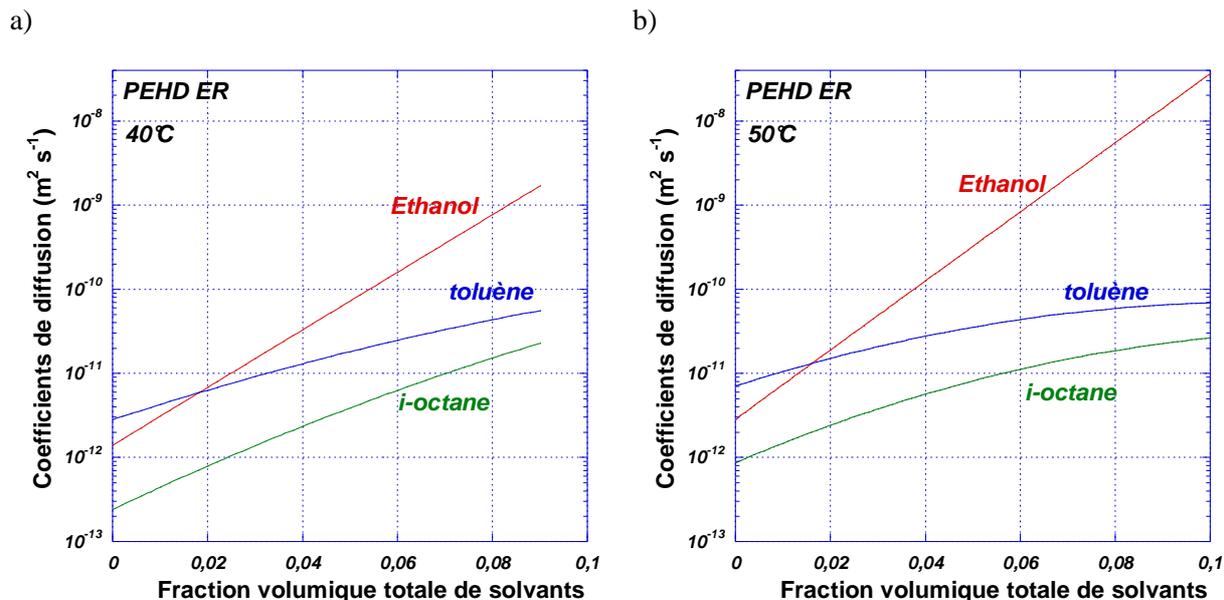


Figure 48: Variation des coefficients de diffusion des trois composants (éthanol, i-octane et toluène) à travers le PEHD ER 2283 selon le modèle TSVF2 a) 40°C; b) 50°C.

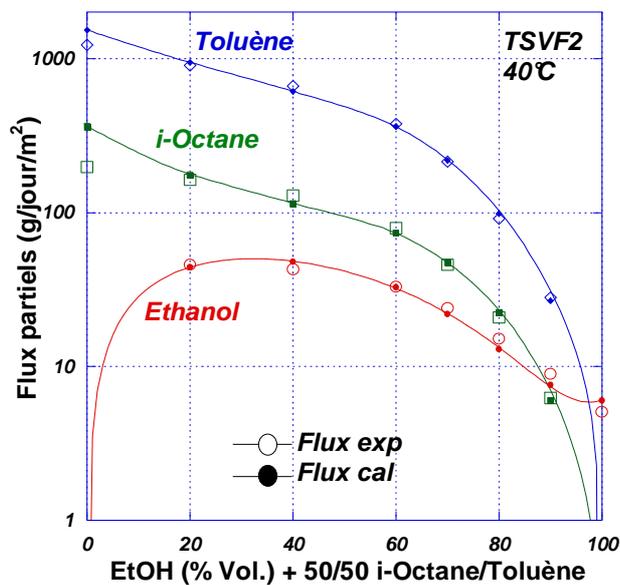
III.4.6.4- Liant

La modélisation du transfert à travers le liant à deux températures a conduit à de bons résultats exprimés par des critères d'erreur très faibles.

$$E_r(40^\circ\text{C}) = 0.0163 \text{ et } E_r(50^\circ\text{C}) = 0.0204.$$

Dans le cas de l'i-octane le flux de convection joue un rôle important puisqu'il est de l'ordre de 27% (**Tableau 16**) par rapport au flux total de cette espèce pour une composition du mélange liquide de 20/40/40, ce qui n'est pas négligeable. Et puisque le liant a plus d'affinité pour le toluène, donc c'est ce produit qui présente la plus grande amplitude de flux ; ce qui explique pourquoi le pourcentage de son flux de convection reste relativement faible. La part de la convection dans le cas de l'éthanol est plus faible que celle de l'i-octane sachant que l'éthanol est le produit qui a le moins d'affinité pour ce matériau. En fait cette différence au niveau de la convection est due au niveau de sorption qui est plus important pour l'i-octane (environ 10 fois plus important) et à un coefficient de diffusion faible.

a)



b)

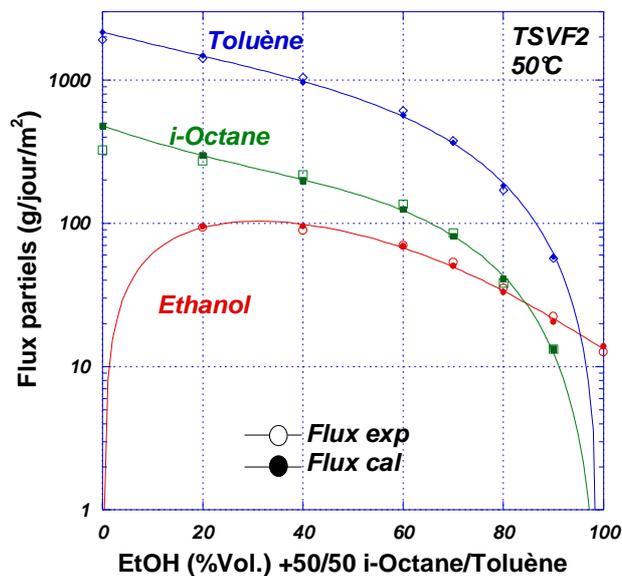


Figure 49: Comparaison entre flux partiels modélisés et flux expérimentaux en fonction de la composition de la charge, à travers le Liant selon TSVF2 a) 40°C ; b) 50°C.

Selon les paramètres calculés par le modèle TSVF2 (*Tableau 32*), la variation du coefficient de diffusion de l'éthanol est plus importante que celle des deux autres composés (*Figure 38*). L'i-octane reste le produit qui diffuse le moins. Par contre dès que le Liant est bien plastifié, le coefficient de diffusion de l'éthanol devient plus important que celui du toluène, le composé le plus perméable.

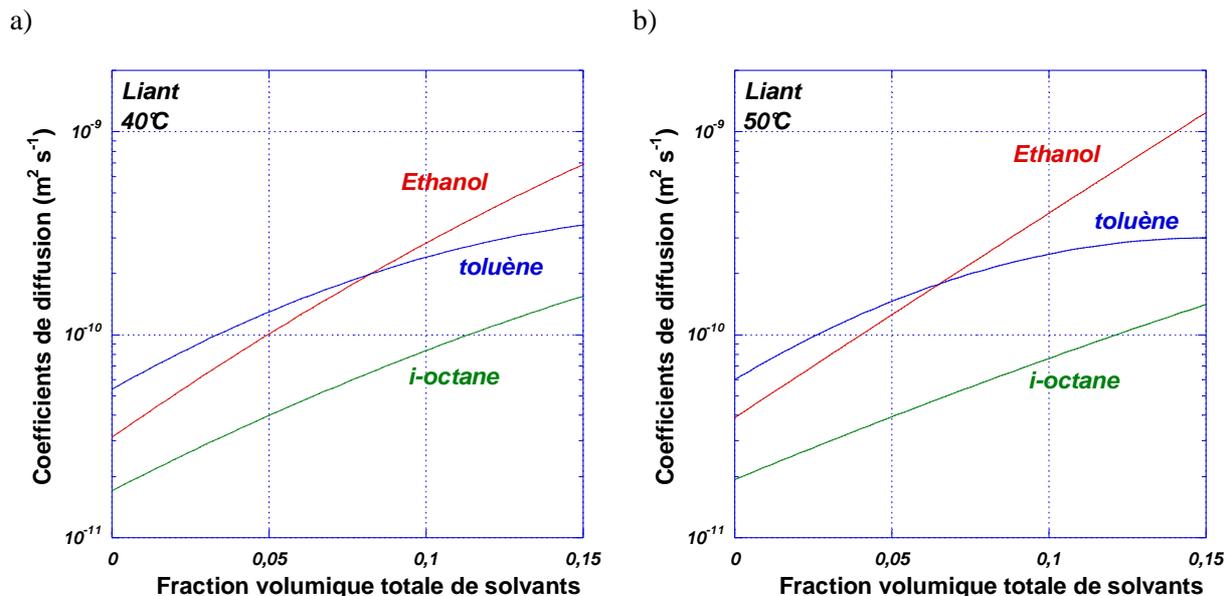


Figure 50: Variation des coefficients de diffusion des trois composants (éthanol, i-octane et toluène) à travers le Liant selon le modèle TSVF2 a) 40°C; b) 50°C.

III.5- Conclusion

Afin de pouvoir estimer les performances de structures stratifiées composées de polymères de natures différentes, il était nécessaire de caractériser les propriétés de transfert des matériaux de base.

Dans le cadre du modèle dit de « solution-diffusion », nous avons donc cherché à définir les lois décrivant la diffusion des espèces, en fonction de la composition locale, dans chaque matériau. Des études préliminaires, réalisées sur des systèmes simples associant un solvant pur et un film polymère nous ont permis d'estimer quelques coefficients de diffusion limites à dilution infinie. Cette série de mesures a été obtenue soit par perméation en régime transitoire, soit par cinétique de sorption.

Ensuite nous nous sommes intéressés au transfert de mélanges liquides à travers chaque matériau de base. Pour obtenir une description des phénomènes qui soit la plus exhaustive possible, il aurait fallu réaliser un nombre d'expériences matériellement impossible à réaliser dans le temps normalement dévolu à une thèse. Nous avons donc du procéder à une approche pragmatique de la problématique ; ce qui nous a amené à faire un certain nombre de simplifications. En effet, à cause du grand nombre de données à acquérir,

l'étude de la composition du mélange liquide composée de trois solvants modèles (éthanol, i-octane, toluène) a été limitée à un pseudo binaire composé d'un mélange équivolumique des hydrocarbures et d'une fraction volumique d'alcool variable (X/Y/Y). De même, devant la difficulté d'établir des relations simples et bijectives entre les activités des composants du mélange liquide et les compositions sorbées dans le matériau, nous nous sommes limités à des relations empiriques reliant la composition de la charge liquide et les niveaux de sorption.

A partir de ces simplifications, nous avons pu décrire les variations des équilibres de sorption des différents composés liquides dans chaque matériau selon des expressions polynômiales. Le travail expérimental correspondant a été effectué à partir de films assez minces (10 à 200 μm) de façon à réduire les durées de mise en équilibre ainsi que les durées de désorption. Cette dernière phase expérimentale a été conduite à l'aide d'un appareil automatisé (Cf. partie expérimentale) permettant d'apprécier de très faibles quantités de solvant (jusqu'à 0,1 μg).

Ensuite les propriétés de transfert des différents films polymères, utilisés à l'état pur, ont pu être quantifiées dans de larges domaines de composition de la charge liquide amont. Nous avons ainsi pu observer de nombreux effets de synergie lorsque les solvants sont utilisés en mélange relativement à leur comportement à l'état pur face au même matériau. Comme on pourrait s'y attendre, l'éthanol possède un fort effet plastifiant sur les polymères polaires (EVOH et FT104) tandis que le toluène joue un rôle symétrique en présence des polymères peu polaires (PEHD et Liant). En conséquence, nous avons pu observer que des espèces présentant peu d'affinité avec un matériau donné pouvaient conduire à un flux de matière mesurable lorsqu'elles sont en présence d'une autre espèce apte à gonfler le polymère. Cependant, l'i-octane présente des flux qui restent toujours inférieurs à ceux du toluène, quel que soit le matériau testé.

Enfin, en combinant les données expérimentales de sorption et de transfert nous avons modélisé les lois de diffusion afin de décrire, par calcul, les flux partiels dans l'ensemble du domaine de composition étudié. Nous avons tout d'abord considéré une loi de diffusion dérivée du modèle proposé par Brun dans laquelle quatre paramètres caractérisent la diffusivité d'une espèce. Puis nous avons testé un modèle plus global (TSVF1) qui exprime le coefficient de diffusion d'une espèce en fonction de la fraction volumique totale des solvants

présents au point considéré. Ce dernier modèle, valable lorsque le gonflement du polymère est modéré, rend aussi bien compte de la variation des flux partiels mesurés en fonction de la composition de la charge liquide que le précédent modèle alors qu'il ne compte plus que la moitié de paramètres. Cependant, pour rendre compte des flux de matière à travers les matériaux plus gonflés par les solvants et dans un large domaine de composition, nous avons dû ajouter un terme correctif antagoniste dépendant du carré de la fraction volumique totale de solvants. Moyennant cette adaptation, nous avons finalement pu décrire de façon satisfaisante tous les cas de figures rencontrés (modèle TSVF2) :

$$D_i = D_0 \exp(K_i \phi - K_i' \phi^2)$$

Il faut également préciser que les lois de diffusion obtenues ont été le résultat d'une modélisation qui tenait compte des phénomènes de convection et de gonflement. Cette précaution devrait nous permettre de disposer de relations relativement intrinsèques pour l'ensemble des coefficients de diffusion que l'on devrait pouvoir valablement introduire dans des modèles destinés à prédire le transfert à travers des structures multicouches.

III.6- Annexe

III.6.1- Sorption multicomposant

Tableau 18: Taux de sorption partielle des trois composants (éthanol, i-octane et toluène) et leurs compositions massiques dans le FT104 (pour des compositions X/Y/Y).

Compos. Charge (%vol)			T°C	Cs (g/g) *100						Composition massique (%)		
EtOH	i-Oct.	Tol.		Cs _{EtOH}	±Cs	Cs _{iOct.}	±Cs	Cs _{Tol.}	±Cs	EtOH	i-Oct	Tol
5	47,5	47,5	40	3,3	0,2	2,9	0,2	7,1	0,3	24,8%	21,8%	53,4%
8	46	46	40	3,9	0,0	2,9	0,1	6,5	0,2	29,3%	21,8%	48,9%
10	45	45	40	3,2	0,0	3,0	0,2	6,4	0,2	25,4%	23,8%	50,8%
12	44	44	40	3,9	0,6	3,2	0,1	6,7	0,1	28,3%	23,2%	48,6%
15	42,5	42,5	40	4,4	0,1	3,2	0,2	7,2	0,2	29,7%	21,6%	48,6%
5	48	48	50	3,5	0,1	3,1	0,1	7,4	0,1	25,2%	22,2%	52,6%
8	46	46	50	3,6	0,0	2,8	0,7	6,4	1,5	28,3%	22,0%	49,7%
10	45	45	50	3,6	0,6	3,0	0,4	6,2	0,5	27,9%	23,7%	48,4%
12	44	44	50	4,2	0,6	3,1	0,2	7,0	0,3	29,2%	21,9%	49,0%
15	42,5	42,5	50	3,9	0,3	3,0	0,2	6,6	0,7	28,9%	22,3%	48,8%

Tableau 19: Taux de sorption partielle des trois composants (éthanol, i-octane et toluène) et leurs compositions massiques dans le PA du composite FT104 (pour des compositions X/Y/Y).

Compos. Charge (%vol)			T°C	Cs (g/g) *100						Composition massique (%)		
EtOH	i-Oct.	Tol.		Cs _{EtOH}	±Cs	Cs _{iOct.}	±Cs	Cs _{Tol.}	±Cs	EtOH	i-Oct	Tol
0	50	50	40	0,00	0,00	0,12	0,03	1,66	0,19	0,0%	6,7%	93,3%
5	47,5	47,5	40	4,73	0,34	0,29	0,06	2,60	0,27	62,1%	3,8%	34,1%
8	46	46	40	5,75	0,05	0,42	0,01	3,32	0,21	60,6%	4,4%	35,0%
10	45	45	40	6,25	0,06	0,53	0,01	3,82	0,21	59,0%	5,0%	36,0%
12	44	44	40	5,95	0,16	0,48	0,06	3,64	0,04	59,1%	4,8%	36,1%
15	42,5	42,5	40	6,97	0,43	0,42	0,02	3,56	0,14	63,7%	3,8%	32,5%
0	50	50	50	0,00	0,00	0,08	0,02	1,47	0,16	0,0%	5,2%	94,8%
5	48	48	50	4,46	0,22	0,27	0,04	2,48	0,23	61,9%	3,7%	34,4%
8	46	46	50	4,06	0,35	0,26	0,03	2,10	0,10	63,2%	4,0%	32,7%
10	45	45	50	4,45	0,09	0,31	0,01	2,28	0,06	63,2%	4,4%	32,4%
12	44	44	50	5,12	0,31	0,46	0,04	2,85	0,35	60,7%	5,5%	33,8%
15	42,5	42,5	50	6,74	0,10	0,66	0,24	3,94	0,28	59,4%	5,8%	34,7%

Tableau 20: Taux de sorption partielle des trois composants (éthanol, i-octane et toluène) et leurs compositions massiques dans l'EVOH DT (pour des compositions X/Y/Y).

Compos. Charge (%vol)			T°C	Cs (g/g) *100						Composition massique (%)		
EtOH	i-Oct.	Tol.		Cs _{EtOH}	±Cs	Cs _{iOct.}	±Cs	Cs _{Tol.}	±Cs	EtOH	i-Oct	Tol
40	30	30	40	5,8	0,4	0,11	0,01	0,98	0,12	84,2%	1,6%	14,2%
50	25	25	40	5,8	0,1	0,10	0,01	0,92	0,02	85,1%	1,5%	13,5%
60	20	20	40	6,5	0,3	0,09	0,03	0,87	0,10	87,2%	1,2%	11,6%
70	15	15	40	6,1	0,2	0,08	0,01	0,69	0,03	88,7%	1,2%	10,1%
75	12,5	12,5	40	6,3	0,5	0,07	0,02	0,63	0,04	90,0%	1,0%	9,0%
80	10	10	40	6,7	0,2	0,06	0,01	0,56	0,04	91,5%	0,8%	7,7%
85	7,5	7,5	40	6,9	0,5	0,04	0,01	0,34	0,05	94,7%	0,6%	4,7%
90	5	5	40	7,2	0,4	0,04	0,01	0,34	0,05	95,0%	0,5%	4,5%
95	2,5	2,5	40	8,3	0,9	0,05	0,03	0,22	0,04	96,8%	0,6%	2,6%
100	0	0	40	9,9	0,0	0,00	0,00	0,00	0,20	100,0%	0,0%	0,0%
40	30	30	50	4,2	0,0	0,05	0,00	0,65	0,01	85,7%	1,0%	13,3%
50	25	25	50	6,2	0,1	0,12	0,01	0,96	0,01	85,2%	1,6%	13,2%
60	20	20	50	6,9	0,4	0,09	0,01	0,86	0,07	87,9%	1,1%	11,0%
70	15	15	50	7,4	0,1	0,12	0,01	0,83	0,05	88,7%	1,4%	9,9%
75	12,5	12,5	50	6,9	0,1	0,10	0,01	0,68	0,01	89,8%	1,3%	8,9%
80	10	10	50	7,3	0,0	0,07	0,04	0,56	0,00	92,1%	0,9%	7,0%
85	7,5	7,5	50	6,1	0,1	0,04	0,01	0,34	0,08	94,1%	0,6%	5,3%
90	5	5	50	8,7	0,0	0,06	0,01	0,43	0,02	94,7%	0,7%	4,7%
95	2,5	2,5	50	7,5	0,2	0,07	0,01	0,20	0,04	96,5%	0,9%	2,6%
100	0	0	50	10,3	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00	100,0%	0,0%	0,0%

Tableau 21: Taux de sorption partielle des trois composants (éthanol, i-octane et toluène) et leurs compositions massiques dans l'EVOH DT (pour des compositions X/Y/3Y).

Compos. Charge (%vol)			T°C	Cs (g/g) *100						Composition massique (%)		
EtOH	i-Oct.	Tol.		Cs _{EtOH}	± Cs	Cs _{iOct.}	± Cs	Cs _{Tol.}	± Cs	EtOH	i-Oct	Tol
50	12,5	37,5	40	5,4	0,9	0,05	0,01	1,14	0,20	81,9%	0,8%	17,4%
60	10	30	40	6,8	0,1	0,05	0,02	1,24	0,09	84,1%	0,6%	15,3%
70	7,5	22,5	40	7,0	0,6	0,05	0,01	1,14	0,09	85,5%	0,6%	13,9%
75	6,25	18,75	40	6,1	0,4	0,04	0,01	0,76	0,13	88,5%	0,6%	11,0%
80	5	15	40	7,3	0,5	0,04	0,01	0,82	0,06	89,4%	0,5%	10,1%
85	3,75	11,25	40	7,0	0,1	0,04	0,01	0,71	0,05	90,3%	0,5%	9,1%
90	2,5	7,5	40	9,0	0,4	0,03	0,01	0,62	0,03	93,3%	0,3%	6,4%
95	1,25	3,75	40	8,5	0,3	0,05	0,01	0,34	0,01	95,6%	0,6%	3,8%
100	0	0	40	9,9	0,0	0,00	0,00	0,00	0,20	100,0%	0,0%	0,0%
50	12,5	37,5	50	5,4	0,2	0,04	0,02	1,07	0,08	82,8%	0,6%	16,6%
60	10	30	50	6,8	0,4	0,07	0,01	1,48	0,07	81,5%	0,8%	17,7%
70	7,5	22,5	50	7,5	0,1	0,05	0,02	1,15	0,07	86,2%	0,6%	13,3%
75	6,25	18,75	50	8,0	0,1	0,07	0,01	1,15	0,01	86,8%	0,8%	12,4%
80	5	15	50	8,1	0,6	0,03	0,00	0,88	0,21	89,9%	0,3%	9,7%
85	3,75	11,25	50	8,2	1,0	0,04	0,01	0,73	0,11	91,4%	0,4%	8,2%
90	2,5	7,5	50	8,5	0,4	0,03	0,01	0,57	0,01	93,4%	0,3%	6,3%
95	1,25	3,75	50	8,0	0,3	0,01	0,00	0,33	0,01	95,9%	0,1%	4,0%
100	0	0	50	10,3	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00	100,0%	0,0%	0,0%

Tableau 22: Taux de sorption partielle des trois composants (éthanol, i-octane et toluène) et leurs compositions massiques dans le PEHD (pour des compositions X/Y/Y).

Compos. Charge (%vol)			T°C	Cs (g/g) *100						Composition massique (%)		
EtOH	i-Oct.	Tol.		Cs _{EtOH}	±Cs	Cs _{iOct.}	±Cs	Cs _{Tol.}	±Cs	EtOH	i-Oct	Tol
0	50	50	40	0,00	0,00	2,60	0,09	5,35	0,26	0,0%	32,7%	67,3%
20	40	40	40	0,14	0,01	2,45	0,09	4,69	0,11	1,9%	33,7%	64,4%
40	30	30	40	0,16	0,01	1,92	0,06	3,25	0,01	3,0%	36,0%	61,0%
50	25	25	40	0,23	0,08	1,87	0,59	3,16	0,57	4,4%	35,6%	60,1%
60	20	20	40	0,50	0,01	1,91	0,18	2,94	0,31	9,3%	35,7%	55,0%
70	15	15	40	0,26	0,05	1,50	0,24	2,07	0,29	6,8%	39,2%	54,0%
75	12,5	12,5	40	0,28	0,05	1,08	0,10	1,66	0,06	9,3%	35,8%	55,0%
80	10	10	40	0,30	0,06	0,85	0,04	1,16	0,02	13,0%	36,8%	50,2%
85	7,5	7,5	40	0,32	0,07	0,83	0,23	1,17	0,24	13,8%	35,8%	50,4%
90	5	5	40	0,34	0,06	0,55	0,02	0,84	0,05	19,7%	31,8%	48,6%
95	2,5	2,5	40	0,50	0,21	0,35	0,02	0,44	0,05	38,8%	27,1%	34,1%
0	50	50	50	0,00	0,00	2,88	0,06	5,91	0,19	0,0%	32,8%	67,2%
20	40	40	50	0,19	0,00	2,78	0,12	5,31	0,06	2,3%	33,6%	64,1%
40	30	30	50	0,16	0,02	1,86	0,05	3,19	0,11	3,1%	35,7%	61,2%
50	25	25	50	0,25	0,01	1,99	0,04	3,25	0,06	4,6%	36,2%	59,2%
60	20	20	50	0,29	0,04	1,72	0,01	2,46	0,15	6,5%	38,5%	55,0%
70	15	15	50	0,28	0,02	1,31	0,02	1,89	0,01	8,0%	37,6%	54,3%
75	12,5	12,5	50	0,28	0,04	1,16	0,11	1,64	0,14	9,1%	37,7%	53,2%
80	10	10	50	0,64	0,29	1,16	0,13	1,68	0,13	18,4%	33,3%	48,3%
85	7,5	7,5	50	0,47	0,08	0,82	0,04	1,07	0,02	19,9%	34,7%	45,3%
90	5	5	50	0,54	0,06	0,48	0,09	0,64	0,08	32,5%	28,9%	38,6%
95	2,5	2,5	50	0,57	0,07	0,30	0,01	0,35	0,01	46,7%	24,6%	28,7%

Tableau 23: Taux de sorption partielle des trois composants (éthanol, i-octane et toluène) et leurs compositions massiques dans le Liant (pour des compositions X/Y/Y).

Compos. Charge (%vol)			T°C	Cs (g/g) *100						Composition massique (%)		
EtOH	i-Oct.	Tol.		Cs _{EtOH}	±Cs	Cs _{iOct.}	±Cs	Cs _{Tol.}	±Cs	EtOH	i-Oct	Tol
0	50	50	40	0,00	0,00	6,88	0,07	14,95	0,57	0,0%	31,5%	68,5%
8	46	46	40	0,20	0,04	5,60	0,04	11,68	0,01	1,1%	32,0%	66,8%
10	45	45	40	0,29	0,01	5,17	0,14	10,39	0,33	1,8%	32,6%	65,6%
12	44	44	40	0,31	0,00	4,77	0,20	9,24	0,21	2,2%	33,3%	64,5%
20	40	40	40	0,37	0,01	4,46	0,07	8,28	0,16	2,8%	34,0%	63,2%
40	30	30	40	0,44	0,04	3,04	0,10	5,65	0,10	4,8%	33,3%	61,9%
60	20	20	40	0,46	0,06	2,97	0,10	4,45	0,04	5,8%	37,7%	56,5%
70	15	15	40	0,47	0,09	1,80	0,27	2,75	0,24	9,4%	35,9%	54,8%
80	10	10	40	0,29	0,00	1,03	0,00	1,57	0,04	10,0%	35,6%	54,3%
90	5	5	40	0,27	0,00	0,51	0,11	0,71	0,06	18,1%	34,2%	47,7%
95	2,5	2,5	40	0,50	0,02	0,18	0,05	0,26	0,04	53,2%	19,1%	27,7%
0	50	50	50	0,00	0,00	6,26	0,08	12,94	0,34	0,0%	32,6%	67,4%
8	46	46	40	0,29	0,06	6,00	0,01	11,89	0,76	1,6%	33,0%	65,4%
10	45	45	40	0,35	0,02	5,64	0,11	10,50	0,64	2,1%	34,2%	63,7%
12	44	44	40	0,33	0,08	5,42	0,44	10,63	0,92	2,0%	33,1%	64,9%
20	40	40	50	0,45	0,04	4,97	0,44	9,53	0,89	3,0%	33,2%	63,7%
40	30	30	50	0,60	0,04	4,31	0,55	6,79	0,90	5,1%	36,8%	58,0%
60	20	20	50	0,70	0,02	3,53	0,13	4,98	0,24	7,6%	38,3%	54,1%
70	15	15	50	0,53	0,06	2,66	0,08	3,62	0,18	7,8%	39,1%	53,2%
80	10	10	50	0,51	0,04	1,68	0,02	2,25	0,01	11,5%	37,8%	50,7%
90	5	5	50	0,65	0,05	0,79	0,02	1,03	0,03	26,3%	32,0%	41,7%
95	2,5	2,5	50	0,54	0,21	0,33	0,11	0,41	0,10	42,2%	25,8%	32,0%

III.6.2- Perméabilité multicomposant

Tableau 24: Flux partiels des trois composants (éthanol, i-octane et toluène) et leurs écarts-type à travers le FT104 pour une épaisseur $e = 1$ mm.

Compos. Charge (%vol)			T °C	Flux (g/jour/m ²) pour e=1 mm					
EtOH	i-Oct.	Tol.		J _{EtOH}	± J	J _{i-Oct.}	± J	J _{Tol.}	± J
0,0	50,0	50,0	40	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,00
5,0	47,5	47,5	40	11,80	0,15	0,01	0,00	1,76	0,04
10,0	45,0	45,0	40	22,20	0,12	0,03	0,00	3,27	0,02
15,0	42,5	42,5	40	29,90	0,01	0,04	0,00	4,53	0,00
20,0	40,0	40,0	40	43,10	0,37	0,08	0,00	7,00	0,10
0,0	50,0	50,0	50	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00
3,4	48,3	48,3	50	14,60	0,30			2,16	0,02
5,0	47,5	47,5	50			0,08	0,01		
6,5	46,8	46,7	50	38,40	0,40			6,00	0,20
9,4	45,4	45,2	50	54,80	0,80			8,70	0,10
10,0	45,0	45,0	50			0,87	0,02		
12,0	44,1	43,9	50	67,50	0,30	0,54	0,00	10,50	0,20
14,5	42,9	42,6	50	76,90	0,80	0,53	0,00	11,60	0,10
15,0	42,5	42,5	50			0,17	0,00		
20,0	40,0	40,0	50			0,19	0,00		

Tableau 25: Flux partiels des trois composants (éthanol, i-octane et toluène) et leurs écarts-type à travers l'EVOH DT pour une épaisseur $e = 1$ mm.

Compos. Charge (%vol)			T°C	Flux (g/j/m ²) pour e=1 mm						sélectivité		
EtOH	iOct.	Tol.		J _{EtOH}	± J	J _{i-Oct.}	± J	J _{Tol.}	± J	% EtOH	%i-Oct	%Tol
100	0	0	40			0,0000	0,00000	0,000	0,000	100,00%	0,00%	0,00%
95	2,5	2,5	40	2,82	0,00	0,0005	0,00000	0,018	0,000	99,36%	0,02%	0,62%
90	5	5	40	2,38	0,04	0,0007	0,00001	0,034	0,001	98,57%	0,03%	1,40%
85	7,5	7,5	40	2,00	0,01	0,0013	0,00010	0,055	0,000	97,28%	0,06%	2,66%
80	10	10	40	1,76	0,02	0,0018	0,00012	0,063	0,001	96,42%	0,10%	3,48%
75	12,5	12,5	40	1,55	0,01	0,0023	0,00022	0,070	0,002	95,52%	0,14%	4,33%
70	15	15	40	1,37	0,00	0,0024	0,00009	0,077	0,001	94,52%	0,17%	5,32%
65	17,5	17,5	40	1,27	0,00	0,0033	0,00044	0,088	0,009	93,26%	0,24%	6,50%
60	20	20	40	1,15	0,02	0,0035	0,00005	0,099	0,004	91,79%	0,28%	7,93%
100	0	0	50			0,0000	0,00000	0,000	0,000	100,00%	0,00%	0,00%
95	2,5	2,5	50	8,47	0,09	0,0009	0,00001	0,057	0,002	99,32%	0,01%	0,67%
90	5	5	50	7,65	0,13	0,0018	0,00035	0,102	0,001	98,66%	0,02%	1,32%
85	7,5	7,5	50	6,98	0,02	0,0037	0,00033	0,148	0,002	97,87%	0,05%	2,08%
80	10	10	50	6,50	0,06	0,0058	0,00006	0,194	0,003	97,01%	0,09%	2,90%
75	12,5	12,5	50	5,83	0,03	0,0077	0,00026	0,225	0,001	96,17%	0,13%	3,70%
70	15	15	50	5,35	0,03	0,0096	0,00005	0,253	0,001	95,32%	0,17%	4,51%
65	17,5	17,5	50	4,90	0,03	0,0118	0,00008	0,282	0,004	94,34%	0,23%	5,43%
60	20	20	50	4,56	0,04	0,0136	0,00030	0,308	0,005	93,41%	0,28%	6,31%

Tableau 26: Flux partiels des trois composants (éthanol, i-octane et toluène) et leurs écarts-type à travers le PEHD 201B pour une épaisseur $e = 1$ mm.

Compos. Charge (%vol)			T °C	Flux (g/jour/m ²) pour e=1 mm						sélectivité		
EtOH	i-Oct.	Tol.		J _{EtOH}	± J	J _{i-Oct.}	± J	J _{Tol.}	± J	% EtOH	%i-Oct	%Tol
70,11	14,93	14,96	30	0,73	0,15	0,65	0,01	3,91	0,08	13,81%	12,28%	73,91%
74,92	12,52	12,56	30	0,94	0,05	0,61	0,01	3,31	0,02	19,27%	12,63%	68,10%
79,99	10,00	10,01	30	0,56	0,07	0,33	0,01	1,84	0,05	20,38%	12,05%	67,56%
84,95	7,52	7,53	30	0,40	0,08	0,17	0,01	0,88	0,03	27,53%	11,85%	60,62%
89,95	5,02	5,03	30	0,18	0,03	0,07	0,01	0,47	0,02	24,45%	9,56%	65,99%
94,79	2,61	2,60	30	0,15	0,02	0,04	0,00	0,21	0,01	37,61%	9,48%	52,91%
100,00	0,00	0,00	30	0,12	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00%	0,00%	0,00%
70,12	14,93	14,95	40	2,88	0,24	2,24	0,02	11,54	0,08	17,29%	13,46%	69,25%
74,93	12,52	12,55	40	2,25	0,21	1,37	0,02	7,03	0,15	21,09%	12,89%	66,02%
80,00	10,00	10,00	40	1,66	0,17	0,78	0,01	4,19	0,08	25,02%	11,81%	63,17%
84,95	7,52	7,52	40	1,05	0,16	0,42	0,01	2,22	0,04	28,41%	11,30%	60,29%
89,95	5,02	5,03	40	0,75	0,17	0,18	0,02	1,00	0,03	38,83%	9,44%	51,73%
94,79	2,61	2,60	40	0,54	0,08	0,09	0,01	0,46	0,02	49,83%	8,25%	41,92%
100,00	0,00	0,00	40	0,44	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00%	0,00%	0,00%
70,13	14,93	14,94	50	7,50	0,36	4,80	0,06	22,85	0,11	21,33%	13,67%	65,00%
74,95	12,52	12,53	50	5,48	0,27	3,07	0,03	14,69	0,08	23,59%	13,20%	63,21%
80,01	10,00	10,00	50	4,03	0,14	1,77	0,04	8,93	0,06	27,36%	12,02%	60,62%
84,96	7,52	7,52	50	3,29	0,11	1,05	0,01	5,20	0,05	34,54%	10,98%	54,49%
89,95	5,02	5,03	50	2,24	0,11	0,44	0,02	2,47	0,02	43,50%	8,59%	47,90%
94,79	2,61	2,60	50	1,95	0,18	0,20	0,01	1,13	0,02	59,33%	6,13%	34,54%
100,00	0,00	0,00	50	1,68	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00%	0,00%	0,00%

Tableau 27: Flux partiels des trois composants (éthanol, i-octane et toluène) et leurs écarts-type à travers le PEHD ER2283 pour une épaisseur e = 1 mm.

Compos. Charge (%vol)			T °C	Flux (g/jour/m2) pour e=1 mm						sélectivité		
EtOH	i-Oct.	Tol.		J _{EtOH}	± J	J _{i-Oct.}	± J	J _{Tol.}	± J	% EtOH	%i-Oct	%Tol
0	50	50	40	0,00	0,00	8,36	0,14	87,20	1,7	0,00%	8,75%	91,25%
20	40	40	40	3,82	0,07	6,87	0,10	63,20	0,70	5,17%	9,30%	85,53%
40	30	30	40	3,91	0,09	5,55	0,05	47,10	0,70	6,91%	9,81%	83,27%
60	20	20	40	3,07	0,04	3,51	0,08	28,60	0,30	8,73%	9,98%	81,30%
70	15	15	40	1,57	0,07	1,02	0,06	11,10	0,40	11,47%	7,45%	81,08%
80	10	10	40	1,38	0,02	0,62	0,01	6,50	0,10	16,24%	7,29%	76,47%
90	5	5	40	0,96	0,01	0,19	0,01	2,40	0,00	27,04%	5,35%	67,61%
100	0	0	40	0,70	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00%	0,00%	0,00%
0	50	50	50	0,00	0,00	18,40	0,30	171,10	1,90	0,00%	9,71%	90,29%
20	40	40	50	9,60	0,20	14,80	0,10	121,90	1,30	6,56%	10,12%	83,32%
40	30	30	50	8,60	0,20	11,20	0,00	86,60	0,70	8,08%	10,53%	81,39%
60	20	20	50	7,20	0,30	7,10	0,10	52,10	1,00	10,84%	10,69%	78,46%
70	15	15	50	5,15	0,08	3,93	0,04	29,50	0,30	13,35%	10,19%	76,46%
80	10	10	50	3,51	0,06	1,68	0,02	14,10	0,20	18,20%	8,71%	73,09%
90	5	5	50	2,75	0,06	0,62	0,17	5,70	0,10	30,32%	6,84%	62,84%
100	0	0	50	2,10	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00%	0,00%	0,00%

Tableau 28: Flux partiels des trois composants (éthanol, i-octane et toluène) et leurs écarts-type à travers le LIANT pour une épaisseur $e = 1$ mm.

Compos. Charge (%vol)			T °C	Flux (g/jour/m2) pour e=1 mm						sélectivité		
EtOH	i-Oct.	Tol.		J _{EtOH}	± J	J _{i-Oct.}	± J	J _{Tol.}	± J	% EtOH	%i-Oct	%Tol
0	50	50	40	0,0	0,0	197,3	1,6	1225,0	6,9	0,00%	13,87%	86,13%
20	40	40	40	45,7	1,3	162,9	2,6	905,0	7,9	4,10%	14,63%	81,27%
40	30	30	40	42,6	0,6	128,9	0,9	660,0	2,3	5,12%	15,50%	79,37%
60	20	20	40	32,9	0,6	79,3	0,9	375,7	3,2	6,74%	16,25%	77,00%
70	15	15	40	23,9	0,3	45,7	0,4	213,8	1,2	8,43%	16,13%	75,44%
80	10	10	40	15,2	0,3	20,8	0,2	91,1	0,8	11,96%	16,37%	71,68%
90	5	5	40	8,9	0,1	6,3	0,0	27,9	0,2	20,72%	14,53%	64,75%
100	0	0	40	5,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	100,00%	0,00%	0,00%
0	50	50	50	0,0	0,0	325,1	1,3	1912,0	8,3	0,00%	14,53%	85,47%
20	40	40	50	93,6	1,2	272,8	1,6	1418,0	8,6	5,25%	15,29%	79,47%
40	30	30	50	89,2	1,9	217,3	2,9	1044,0	9,4	6,60%	16,09%	77,30%
60	20	20	50	70,4	0,6	136,3	1,7	611,5	3,3	8,60%	16,66%	74,74%
70	15	15	50	53,7	0,2	85,5	0,2	378,0	1,3	10,38%	16,53%	73,09%
80	10	10	50	35,3	0,5	38,2	0,6	170,7	1,4	14,46%	15,64%	69,90%
90	5	5	50	22,4	0,2	13,2	0,1	56,9	0,4	24,22%	14,27%	61,51%
100	0	0	50	12,6	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	100,00%	0,00%	0,00%

III.6.3- Modélisation selon le modèle TSVF2

Tableau 29: Paramètres décrivant les 2 lois de diffusion dans le cas de FT104 a) 40°C ; b) 50°C.

Paramètres	Ethanol (a)	i-Octane (b)	Toluène (c)	Paramètres	Ethanol (a)	i-Octane (b)	Toluène (c)
D_{0i} (m ² .s ⁻¹)	1,7.10 ⁻¹²	2,2.10 ⁻¹⁴	1,6.10 ⁻¹³	D_{0i} (m ² .s ⁻¹)	5,8.10 ⁻¹²	2,2.10 ⁻¹⁵	1,7.10 ⁻¹²
K_i	13,0	4,4	27,6	K_i	27,9	145,7	19,6
K'_i	17,7	19,4	0	K'_i	179	9,1	81,9
40°C				50°C			
$D_i = D_{0i} \exp(K_i \phi_{S\ totale} - K'_i \phi_{S\ totale}^2)$				$D_i = D_{0i} \exp(K_i \phi_{S\ totale} - K'_i \phi_{S\ totale}^2)$			
Er = 3,0				Er = 29,37			

Tableau 30: Paramètres décrivant les 2 lois de diffusion dans le cas d'EVOH DT a) 40°C ; b) 50°C.

Paramètres	Ethanol (a)	i-Octane (b)	Toluène (c)	Paramètres	Ethanol (a)	i-Octane (b)	Toluène (c)
D_{0i} (m ² .s ⁻¹)	7,7.10 ⁻¹⁵	3,5.10 ⁻¹⁴	1,2.10 ⁻¹³	D_{0i} (m ² .s ⁻¹)	2,6.10 ⁻¹³	7,5.10 ⁻¹⁴	3,4.10 ⁻¹³
K_i	44,0	0,6	0,4	K_i	14,7	0,5	5,9
K'_i	54,7	1,1	2,5	K'_i	5,1	12,5	57,4
40°C				50°C			
$D_i = D_{0i} \exp(K_i \phi_{S\ totale} - K'_i \phi_{S\ totale}^2)$				$D_i = D_{0i} \exp(K_i \phi_{S\ totale} - K'_i \phi_{S\ totale}^2)$			
Er = 0,008				Er = 0,0075			

Tableau 31: Paramètres des 2 lois de diffusion dans le cas de PEHD 2283 a) 40°C ; b) 50°C.

Paramètres	Ethanol (a)	i-Octane (b)	Toluène (c)	Paramètres	Ethanol (a)	i-Octane (b)	Toluène (c)
D_{0i} (m ² .s ⁻¹)	1,4.10 ⁻¹²	2,4.10 ⁻¹³	2,8.10 ⁻¹²	D_{0i} (m ² .s ⁻¹)	2,8.10 ⁻¹²	9,2.10 ⁻¹³	7,3.10 ⁻¹²
K_i	79,3	61,9	43,3	K_i	97,1	52,0	39,9
K'_i	4,6	126,1	101,5	K'_i	0,00	201,8	174,5
40°C				50°C			
$D_i = D_{0i} \exp(K_i \phi_{S\ totale} - K'_i \phi_{S\ totale}^2)$				$D_i = D_{0i} \exp(K_i \phi_{S\ totale} - K'_i \phi_{S\ totale}^2)$			
Er = 0,0726				Er = 0,0787			

Tableau 32: Paramètres décrivant les 2 lois de diffusion dans le cas de LIANT a) 40°C ; b) 50°C.

Paramètres	Ethanol (a)	i-Octane (b)	Toluène (c)	Paramètres	Ethanol (a)	i-Octane (b)	Toluène (c)
D_{0i} (m ² .s ⁻¹)	3,1.10 ⁻¹¹	1,7.10 ⁻¹¹	5,4.10 ⁻¹¹	D_{0i} (m ² .s ⁻¹)	3,9.10 ⁻¹¹	2,0.10 ⁻¹¹	6,1.10 ⁻¹¹
K_i	24,7	18,2	20,1	K_i	24,4	12,9	21,5
K'_i	27,4	23,5	51,0	K'_i	2,7	11,8	77,8
40°C				50°C			
$D_i = D_{0i} \exp(K_i \phi_{S\ totale} - K'_i \phi_{S\ totale}^2)$				$D_i = D_{0i} \exp(K_i \phi_{S\ totale} - K'_i \phi_{S\ totale}^2)$			
Er = 0,0163				Er = 0,0204			

RÉFÉRENCES

- [1] J. Crank, *The mathematics of diffusion*, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford, 1975.
- [2] M. Traoré, *Etude préliminaire de la perméabilité de matériaux barrières multicouches : Transfert des solvants purs à travers les différents composants.*, LCPM. 2003, DEA: Nancy.
- [3] R. Clément, A. Jonquière, I. Sarti, M.F. Sposata, M.A. Custal Teixidor, and P. Lochon, *Original structure-property relationships derived from a new modeling of diffusion of pure solvents through polymer membranes*, Journal of Membrane Science, 232 (2004) 141-152.
- [4] J.P. Brun, C. Larchet, R. Melet, and G. Bulvestre, *Modeling of the pervaporation of binary mixtures through moderately swelling, non-reacting membranes*, Journal of Membrane Science, 23 (1985) 257-283.
- [5] P. Schaetzel, C. Vauclair, Q.T. Nguyen, and R. Bouzerar, *A simplified solution-diffusion theory in pervaporation: the total solvent volume fraction model*, Journal of Membrane Science, 244 (2004) 117-127.
- [6] J.B. Wilkens and F.A. Long, *A free volume model for diffusion of small molecules in polymers*, Trans. Faraday. Soc., 53 (1957) 1146-1147.
- [7] H.D. Kamaruddin and W.J. Koros, *Some observations about the application of Fick's first law for membrane separation of multicomponent mixtures*, Journal of Membrane Science, 135 (1997) 147-159.

***CHAPITRE IV : MESURE ET PREVISION DE LA
PERMEABILITE DES MULTICOUCHES***

IV.1- Introduction

Ce présent chapitre fait le point sur les travaux effectués sur les matériaux bicouches.

La compréhension du mécanisme qui contrôle la perméabilité d'un mélange à travers une structure composée de deux couches successives, constituées de matériaux polymères de natures différentes, est essentielle pour pouvoir ensuite prévoir le comportement d'une structure multicouche.

Dans cet objectif de travail, il faut pouvoir gérer plusieurs points délicats de façon globale. Le premier point est que l'interface génère une discontinuité des profils de composition de chaque espèce. Le deuxième point provient de la variation des coefficients de diffusion avec la composition locale ; ce qui induit des profils plus ou moins fortement curvilignes et peut également donner lieu à de fortes variations de la perméabilité selon le domaine de composition dans lequel on se place. Le troisième point est de savoir si le deuxième matériau B est limitant pour le transfert d'une espèce donnée et, si c'est le cas, il faut encore être en mesure de savoir si la limitation est d'ordre cinétique et/ou d'ordre thermodynamique. En clair, est-ce le niveau d'entrée du profil, à l'amont de B qui va générer un gradient de composition limitant ou est-ce la mobilité de l'espèce, principalement dans la partie aval, qui sera responsable de la limitation ?

Dans cette partie, nous nous proposons de caractériser la perméabilité de structures bicouches, mises en œuvre dans les deux sens du transfert, et ensuite de calculer les flux de chaque espèce sur la base des données issues de la caractérisation des films simples (sorption et diffusion). Ces calculs seront, lors de cette première approche, uniquement réalisés sur la base d'une limitation cinétique.

Du point de vue expérimental, nous avons étudié des structures bicouches extraites de la structure multicouches composant la paroi du réservoir qui est à l'origine de cette étude (*Figure 51*). Nous avons donc caractérisé les différentes structures bicouches, listées dans le *Tableau 33*, à deux températures, 40 et 50°C. Puis nous avons essayé d'en prévoir les performances...

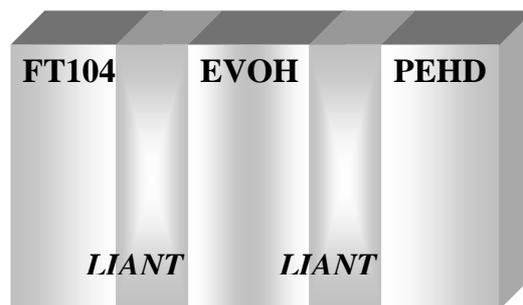


Figure 51: Structure de la paroi du réservoir.

Tableau 33: Structures bicouches étudiées dans les deux^(*) sens du transfert.

Matériau amont	↓ FT104	↓ LIANT ↑	↓ LIANT ↑	↓ LIANT ↑
Matériau aval	LIANT	EVOH	PEHD	PEHD
Epaisseur amont (μm)	24	9	8	10
Epaisseur aval (μm)	15	25	45	24

(*) sauf FT104/LIANT.

Précisons que dans toutes les structures bicouches qui suivent, le premier matériau nommé est celui qui se trouve au contact de la charge liquide. Par exemple, dans la bicouche dénommée « Liant/EVOH » le Liant est à l'amont et l'EVOH est à l'aval.

IV.2- Etudes expérimentales de la perméabilité des bicouches

Contrairement aux études réalisées sur les monocouches, les flux mesurés à travers les structures bicouches n'ont pas été normalisés et les épaisseurs réelles des différentes couches ont été conservées afin de réaliser la modélisation du transfert de matière sur des structures identiques à celles qui ont été utilisées pour réaliser les expériences. Une certaine incertitude expérimentale provient cependant de la difficulté, premièrement, d'obtenir des films d'épaisseurs régulières et, deuxièmement, de déterminer les épaisseurs de chaque couche avec assez de précision (les épaisseurs ont été mesurées par ARKEMA par Microscopie optique).

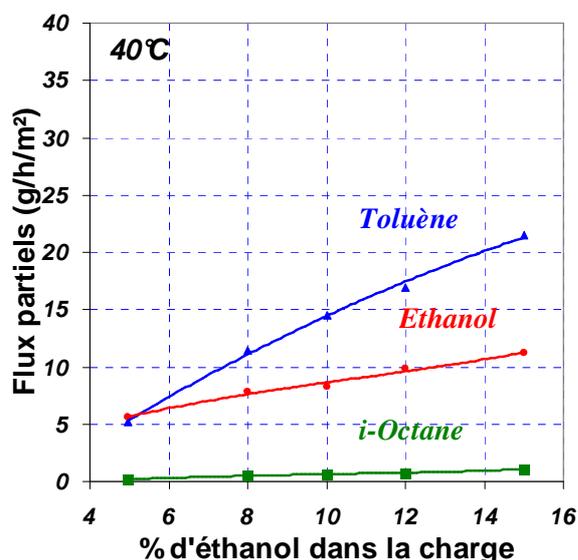
Ces deux paramètres agissant directement sur les niveaux de flux de matière, il peut en résulter une imprécision d'autant plus grande que ceux-ci sont difficiles à maîtriser.

Cette partie débutera par une étude comparative des flux obtenus aux deux températures testées, soit 40° et 50°C, suivie d'une étude de l'influence du sens du transfert à travers la bicouche sur les perméabilités résultantes.

IV.2.1- Bicouche : FT104/LIANT

Exposée à des charges de compositions allant de 5 à 15% en éthanol, la bicouche FT104/Liant conduit à des flux environ deux fois plus importants à 50°C qu'à 40°C. Si l'on compare la sélectivité du bicouche à celle du FT104 seul, il apparaît que la structure composite favorise le passage du toluène relativement à celui de l'éthanol. Le flux d'i-octane reste faible, ainsi que cela est observé avec les deux polymères de base. La perméabilité de la bicouche augmente avec la teneur en éthanol dans la charge, ce dernier étant le plastifiant du FT104.

a)



b)

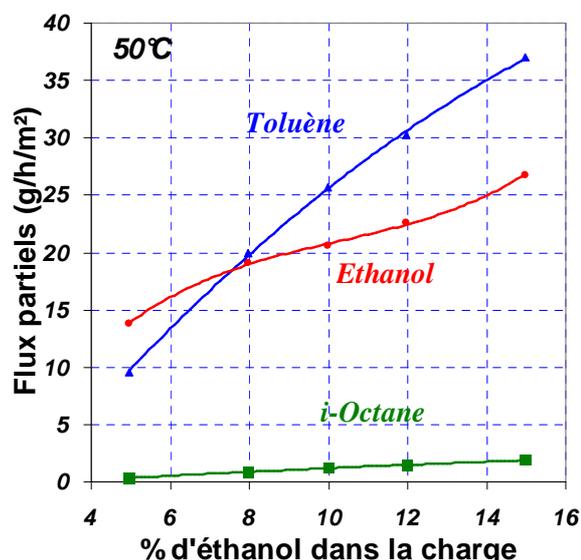


Figure 52: Flux partiels, en fonction de la fraction volumique en éthanol dans la charge, à travers une bicouche FT104 (23.8 μm) /LIANT (14.7 μm) pour des charges (x/y/y) a) T = 40°C ; b) T = 50°C.

En comparant les flux partiels ou totaux, issus de la structure bicouche et ceux qui sont issus des matériaux qui la constituent, on trouve que le fait de passer des monocouches vers les bicouches induit une diminution de la perméabilité et le **Tableau 34** illustre un exemple de comparaison réalisée pour une composition de la charge liquide de 10/45/45 et à 40°C. En effet le fait de combiner des matériaux de perméabilités différentes augmente l'effet barrière. Un autre facteur qui favorise la baisse des flux observée avec la bicouche vient aussi du fait, qu'à composition identique, les espèces mobiles présentent une moindre activité à l'interface comparativement à leurs valeurs dans la charge liquide. Les performances des autres bicouches traitées nous fourniront plus d'explication.

Tableau 34 : Flux calculés et mesurés pour une composition de 10/45/45 et une température de 40°C (flux des matériaux simples calculés pour une épaisseur de $23,8 + 14,7 = 38,5 \mu\text{m}$).

	Flux_{éthanol}	Flux_{i-octane}	Flux_{toluène}	ΣFlux (g/h/m²)
FT104	24,03	0,03	3,54	27,60
Liant	37,9	193,6	1140,6	1372,08
FT104/Liant	8,30	0,67	14,50	23,47

IV.2.2- Bicouche : LIANT/EVOH DT

L'étude de la perméabilité de la bicouche LIANT/EVOH DT, lorsque le Liant est en contact avec la charge, ne nous a pas permis de détecter le flux d'i-octane et nous a montré que le flux de l'éthanol est environ 100 fois plus important que celui du toluène.

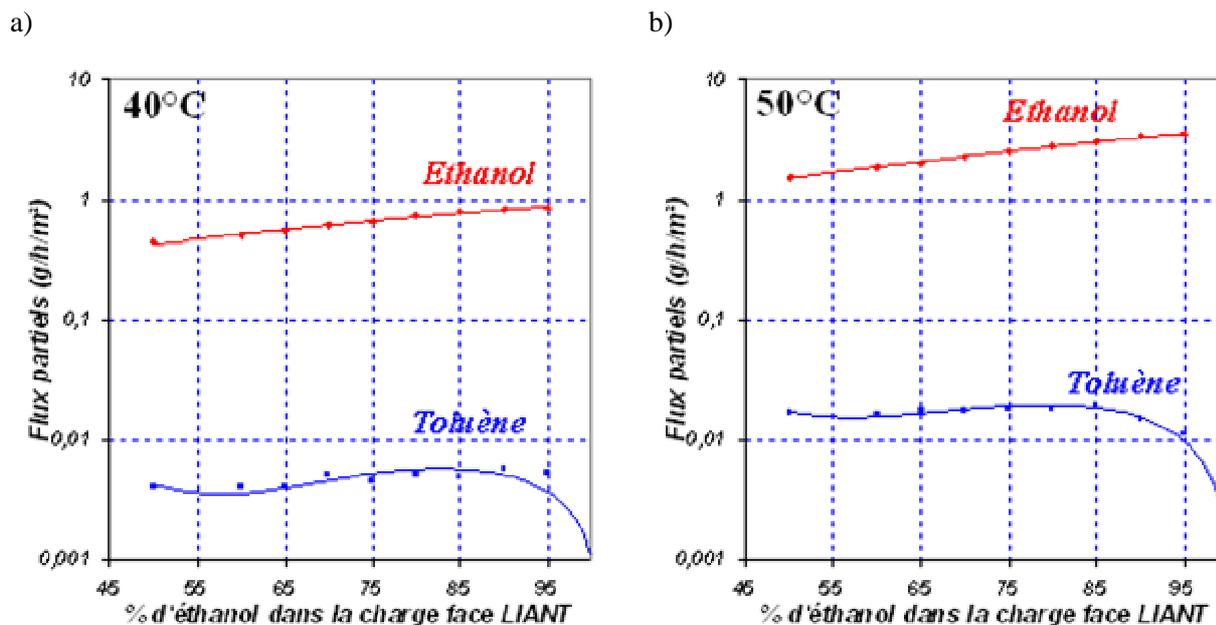


Figure 53: Flux partiels, en fonction de la fraction volumique en éthanol dans la charge, à travers des bicouches de LIANT (9 μm) /EVOH (25 μm) pour des charges (x/y/y) a) $T = 40^\circ\text{C}$; b) $T = 50^\circ\text{C}$.

La bicouche LIANT/EVOH DT est plus perméable à 50°C qu'à 40°C et donne lieu à des variations de flux partiels analogues.

IV.2.3- Bicouche :EVOH DT/LIANT

Il s'agit de la même bicouche que la précédente mais elle est orientée de façon à ce que l'EVOH se trouve en contact de la charge. L'étude est réalisée à 40 et 50°C (Figure 54). On constate que la perméabilité augmente avec la température (les flux d'éthanol ont une amplitude environ 3 fois plus importante à 50°C qu'à 40°C). De même que lorsque la face Liant est exposée à la charge, le flux d'i-octane n'est pas détectable dans cette orientation de la bicouche.

Les flux d'éthanol augmentent avec l'activité de celui-ci dans la charge, cependant, les flux de toluène conservent l'allure d'un palier. Il semble donc que le gain de plastification par l'éthanol soit compensé par la diminution de la solubilité du toluène ; ce qui expliquerait la constance du flux de ce dernier.

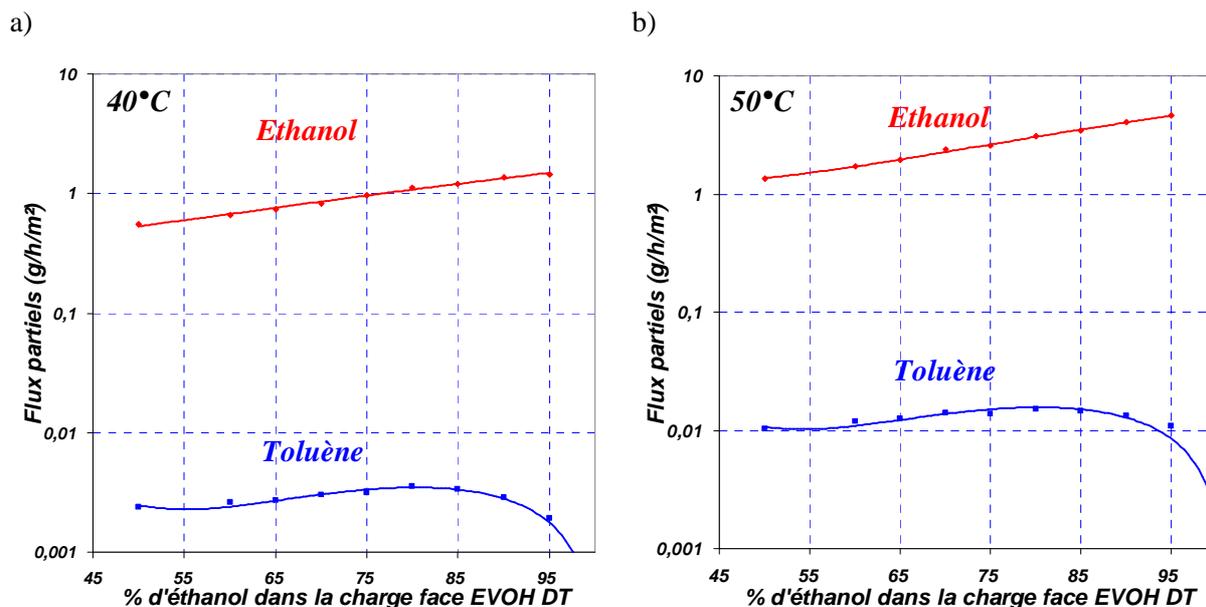


Figure 54: Flux partiels en fonction de la fraction volumique en éthanol dans la charge, à travers des bicouches EVOH (25 µm)/LIANT (9 µm) pour des charges (x/y/y) a) $T = 40^{\circ}\text{C}$; b) $T = 50^{\circ}\text{C}$.

IV.2.4- Bicouche :LIANT/PEHD ER 2283

La perméabilité de la bicouche Liant/PEHD a été étudiée à 40 et 50°C pour des compositions des charges liquides allant de 50 à 100% en éthanol. A 50°C, les flux d'éthanol sont une fois et demie supérieurs aux flux obtenus à 40°C et les flux d'éthanol et d'i-octane sont à peu près de même ordre de grandeur.

Pour les deux températures, on observe une diminution de la perméabilité de la bicouche avec l'augmentation de l'activité de l'éthanol dans la charge ; ce phénomène est valable pour les trois composés (éthanol, i-octane et toluène). Le composé clé qui assure la perméabilité est le toluène qui peut être considéré comme le plastifiant majeur. En diminuant son activité dans la charge liquide, on rend ainsi la membrane de moins en moins perméable aux deux autres composés.

Cette étude a été réalisée pour deux structures bicouches qui se différencient par leurs épaisseurs (LIANT (8 µm) /PEHD (45 µm), **Figure 55** et LIANT (10 µm) /PEHD (24 µm), **Figure 56**). Cette diversité a été introduite afin d'étudier l'influence des épaisseurs de chacune

des couches et également afin de disposer d'un plus large ensemble de données en vue de la modélisation du transfert de matière.

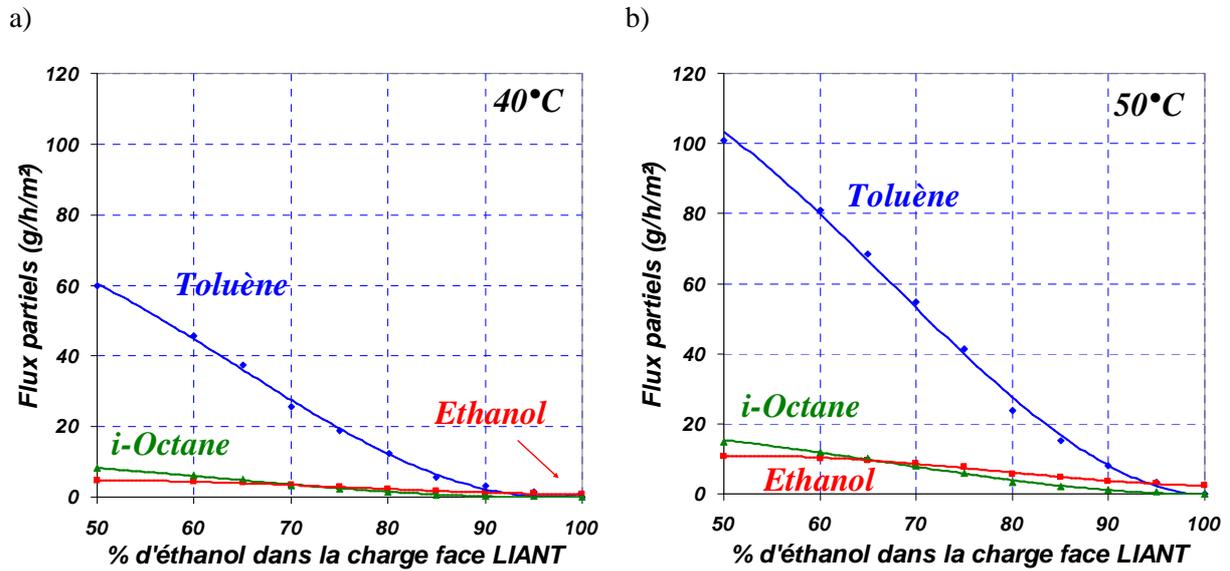


Figure 55: Flux partiels en fonction de la fraction volumique en éthanol dans la charge, à travers des bicouches LIANT (8 µm) /PEHD (45 µm) pour des charges (x/y/y) a) T = 40°C ; b) T = 50°C.

Les deux bicouches présentent des caractéristiques analogues concernant l'allure des flux des trois composés en fonction de la composition de la charge et les sélectivités (annexe).

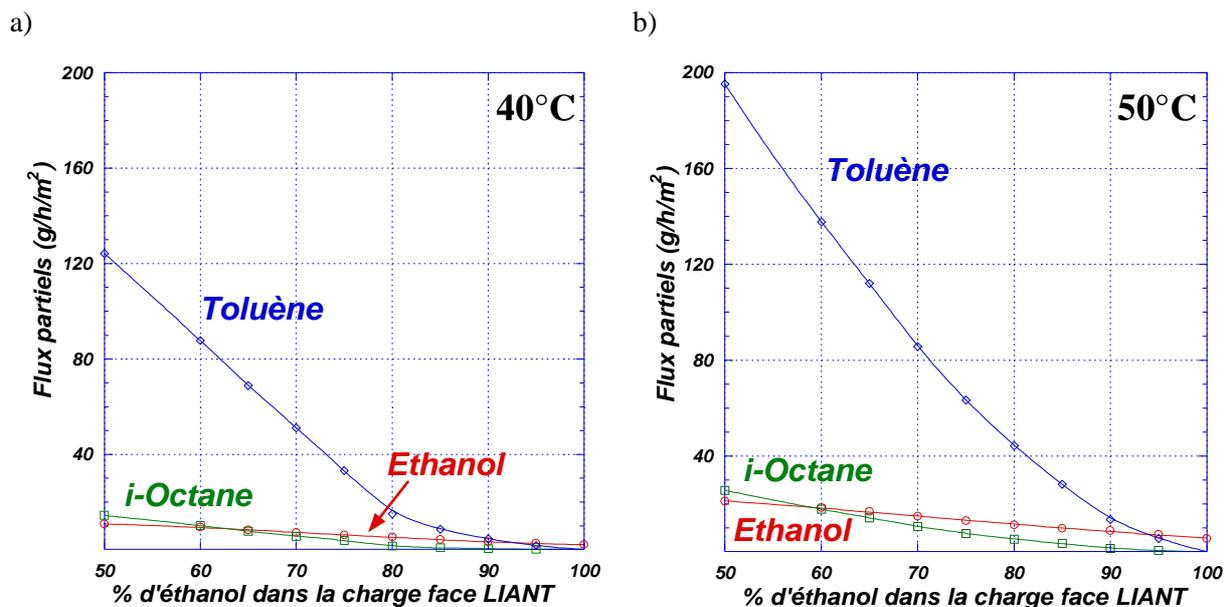


Figure 56: Flux partiels en fonction de la fraction volumique en éthanol dans la charge, à travers des bicouches LIANT (10 µm) /PEHD (24 µm) pour des charges (x/y/y) a) $T = 40^{\circ}\text{C}$; b) $T = 50^{\circ}\text{C}$.

Pour comparer les performances des deux géométries de bicouches (8/45) et (10/24), nous avons calculé la moyenne des rapports des flux partiels obtenus à chaque composition de la charge liquide et nous les avons reportés dans le **Tableau 35**. La bicouche la plus mince ne se caractérise pas par des flux strictement homothétiques. En effet, pour les deux températures étudiées, il apparaît que les amplifications obtenues sont spécifiques de chaque composant. Il apparaît donc un certain effet de sélectivité lorsque le rapport des épaisseurs change dans la bicouche.

Tableau 35: Rapports des perméabilités moyennes observées entre les deux bicouches Liant/PEHD (10/24 et 8/45) à deux températures 40 et 50°C.

Température (°C)	Ethanol	I-Octane	Toluène
40	$2,3 \pm 0,2$	$1,4 \pm 0,4$	$1,7 \pm 0,3$
50	$2,0 \pm 0,3$	$1,4 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,1$

IV.2.5- Bicouche : PEHD ER 2283/LIANT

Pour tester l'influence du sens de transfert à travers les bicouches, nous avons reproduit les mêmes mesures avec les bicouches précédentes, mais en les exposant à la charge liquide par l'intermédiaire du PEHD.

Les résultats enregistrés sont représentés sur les *Figure 57* et *8*. Il apparaît que les courbes obtenues présentent des allures semblables aux *Figure 55* et *6*. Cependant, les flux de toluène sont, dans tous les cas, inférieurs à ceux qui ont été mesurés avec la première orientation symétrique de la bicouche étudiée (Liant au contact de la charge). Les flux d'éthanol et d*i*-octane semblent être moins sensibles au sens du transfert, surtout pour la bicouche la plus mince.

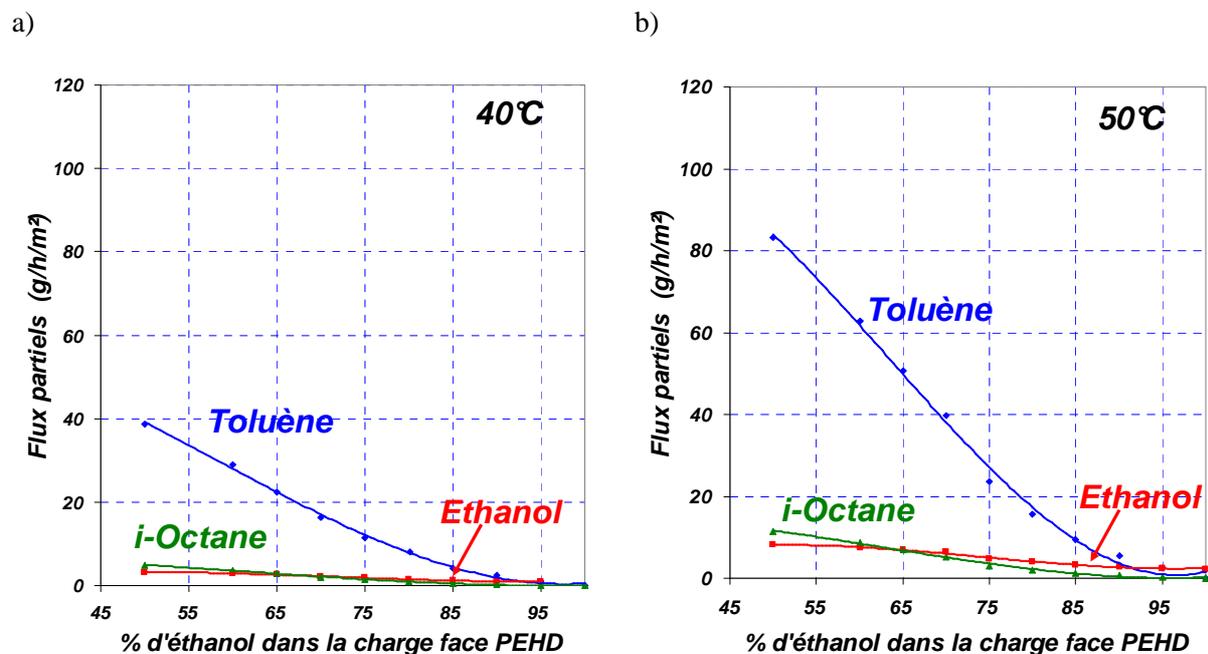


Figure 57: Flux partiels en fonction de la fraction volumique en éthanol dans la charge, à travers des bicouches de PEHD (45 µm) /LIANT (8 µm) pour des charges (x/y/y) a) T = 40°C ; b) T = 50°C.

L'étude de la perméabilité de la bicouche à 50°C montre qu'elle est deux fois et demie plus perméable qu'à une température de 40°C.

Lorsque l'épaisseur du PEHD est divisée par deux dans la bicouche, les perméabilités moyennes augmentent par un facteur proche de 2,5. Contrairement au cas précédent, il ne

semble pas y avoir de sélectivité induite lorsque le Liant est placé à l'aval de la structure composite (Tableau 36).

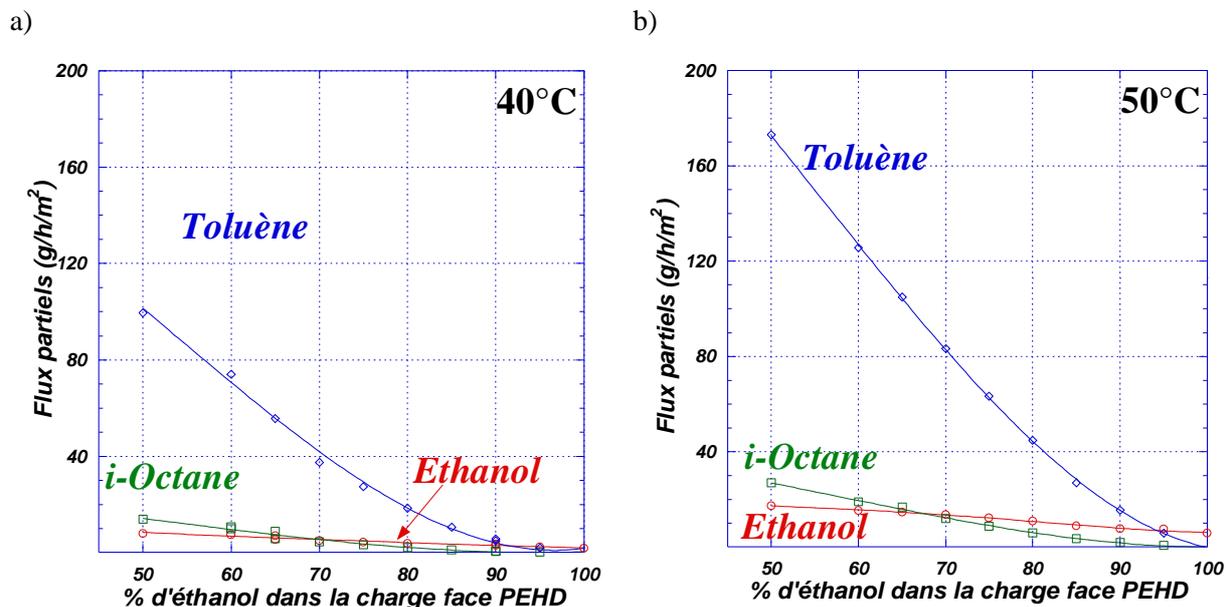


Figure 58: Flux partiels en fonction de la fraction volumique en éthanol dans la charge, à travers des bicouches de PEHD (24 µm) /LIANT (10 µm) pour des charges (x/y/y) a) T = 40°C ; b) T = 50°C.

Tableau 36: Rapports des perméabilités moyennes observées entre les deux bicouches PEHD/Liant (24/10 et 45/8) à deux températures 40 et 50°C.

Température (°C)	Ethanol	I-Octane	Toluène
40	2,7 ± 0,5	2,4 ± 0,5	2,4 ± 0,3
50	2,4 ± 0,4	2,5 ± 0,4	2,4 ± 0,4

IV.2.6- Effet du sens de transfert

Bicouches Liant/EVOH et EVOH/Liant

Quand l'EVOH est placé en amont de la structure, la bicouche conduit à des flux sensiblement plus importants en éthanol et moindres en toluène. Cette observation peut directement être effectuée au regard des Figure 53 et 54. Pour quantifier cette observation, nous avons calculé le rapport moyen des flux de chaque espèce pour les deux orientations de

la bicouche : $\frac{\text{Flux}(i)_{\text{EVOH} / \text{Liant}}}{\text{Flux}(i)_{\text{Liant} / \text{EVOH}}}$ pour les mêmes compositions des charges liquides (de 50 à 95% en éthanol). Les moyennes de ces rapports sont présentées dans le **tableau 37**

Tableau 37: *Rapports moyens des perméabilités observées pour la bicouche EVOH/Liant (25/9) selon le sens du transfert. Calcul réalisé par référence au cas où le Liant est au contact de la charge liquide.*

Température (°C)	Ethanol	I-Octane	Toluène
40	1,5 ± 0,2	-	0,6 ± 0,1
50	1,1 ± 0,2	-	0,8 ± 0,1

Dans ce type de bicouches, on a deux matériaux d'affinités différentes ; l'EVOH est plus favorable au passage de l'éthanol et le Liant est plus favorable au passage du toluène, ce qui fait que l'évolution des flux partiels selon le sens du transfert ne sera pas la même (une augmentation pour l'un et une diminution pour l'autre).

Epaisseur équivalente du matériau barrière (EVOH) donnant les mêmes flux que les bicouches correspondantes

L'intérêt de certaines bicouches peut être mis en évidence par une comparaison avec les monocouches barrières entrant dans la structure de la membrane.

Tableau 38: Estimation de l'épaisseur de la monocouche d'EVOH conduisant à des flux identiques à ceux obtenus avec la bicouche EVOH/Liant (25/9 µm) testée dans les deux sens du transfert.

T = 50°C	EVOH (g/j/m2) 1mm			(g/h/m2) EVOH_Liant (25/9)			(µm) Epaisseur EVOH équ. (monocouche)			(g/h/m2) Liant_EVOH (9/25)			(µm) Epaisseur EVOH équ. (monocouche)			
	Charge Liq (%Vol.)	EtOH	iOct	Tol	EtOH	iOct	Tol	EtOH	iOct	Tol	EtOH	iOct	Tol	EtOH	iOct	Tol
95/2,5/2,5	8,5	0,0	0,1	4,7	0,0	0,0	75,6	217,9	3,4	0,0	0,01	105,3	212,1			
90/5/5	7,7	0,0	0,1	4,1	0,0	0,0	78,5	322,0	3,3	0,0	0,01	96,3	287,2			
85/7,5/7,5	7,0	0,0	0,1	3,4	0,0	0,0	85,0	419,5	3,1	0,0	0,02	95,4	321,2			
80/10/10	6,5	0,0	0,2	3,1	0,0	0,0	88,2	538,9	2,7	0,0	0,02	98,8	449,1			
75/12,5/12,5	5,8	0,0	0,2	2,6	0,0	0,0	94,5	684,3	2,5	0,0	0,02	97,6	523,7			
70/15/15	5,4	0,0	0,3	2,4	0,0	0,0	92,9	747,6	2,3	0,0	0,02	98,2	602,4			
65/17,5/17,5	4,9	0,0	0,3	2,0	0,0	0,0	104,7	925,2	2,0	0,0	0,02	101,1	695,3			
60/20/20	4,6	0,0	0,3	1,7	0,0	0,0	111,1	1078,4	1,9	0,0	0,02	101,6	792,2			
épaisseurs moyennes donnant les mêmes flux que la bicouche correspondante							91,3	616,7				99,3	485,4			

La bicouche EVOH/Liant contient deux matériaux d'affinités différentes ce qui influence la perméabilité de la membrane. Du fait de son caractère polaire l'EVOH, une fois exposé à des charges liquides, conduit à des compositions à l'interface amont de plus en plus riches en alcool et comme le liant est au contraire d'une nature peu polaire, il joue alors le rôle d'une barrière et participe à la diminution de la perméabilité. Cet avantage est mis en évidence par l'estimation de l'épaisseur équivalente de la monocouche d'EVOH DT donnant des flux identiques (**Tableau 38**). D'après ce tableau, on constate que la monocouche barrière donnant des flux équivalents à ceux de la bicouche doit posséder une épaisseur largement supérieure à celle de la bicouche en question. Les mêmes observations peuvent être réalisées lorsque la bicouche est utilisée dans le sens Liant/EVOH.

Bicouches Liant/PEHD et PEHD/Liant

Selon le sens du transfert à travers la structure bicouche Liant/PEHD (8/45) nous observons que la perméabilité est plus élevée si le Liant est au contact de la charge liquide. L'effet d'amplification semble quasi homogène pour les trois solvants (**Tableau 39**). Cette

observation peut s'expliquer par le fait que les deux matériaux, bien que de perméabilités différentes, possèdent des caractéristiques semblables. Dans ce cas, la différence de comportement semble donc provenir de la position de la résistance principale au transfert dans la structure composite. Or le Liant conduit à des flux plus élevés et de compositions plus riches en hydrocarbures que le PEHD, ce qui peut expliquer que la bicouche soit plus perméable dans le sens Liant/PEHD qu'en sens inverse.

Tableau 39 : Rapporst moyens des perméabilités observées pour la bicouche Liant/PEHD (8/45) selon le sens du transfert. Calcul réalisé par référence au cas où le PEHD est au contact de la charge liquide.

Température (°C)	Ethanol	I-Octane	Toluène
40	1,5 ± 0,1	1,6 ± 0,1	1,5 ± 0,1
50	1,4 ± 0,2	1,6 ± 0,2	1,4 ± 0,1

Epaisseur équivalente du matériau barrière (EVOH) donnant les mêmes flux que les bicouches correspondantes

Tableau 40: Estimation de l'épaisseur de la monocouche de PEHD conduisant à des flux identiques à ceux obtenus avec la bicouche PEHD/Liant(45/8 µm) testée dans les deux sens du transfert.

T = 50°C	PE (g/j/m2) 1mm			(g/h/m2)			(µm)			(g/h/m2)			(µm)		
	EtOH	iOct	Tol	PE_Liant (45/8)			Epaisseur PE équ.			Liant_PE (8/45)			Epaisseur PE équ.		
EtOH Liq %Vol	EtOH	iOct	Tol	EtOH	iOct	Tol	EtOH	iOct	Tol	EtOH	iOct	Tol	EtOH	iOct	Tol
60/20/20	7,2	7,1	52,1	7,53	8,6	62,73	39,8	34,4	34,6	10,12	12,01	80,87	29,6	24,6	26,8
70/15/15	5,2	3,9	29,5	6,4	5,3	39,8	33,6	30,8	30,9	8,8	8,1	54,9	24,5	20,3	22,4
80/10/10	3,5	1,7	14,1	4,0	2,0	15,7	37,0	35,0	37,3	5,8	3,3	23,9	25,4	21,5	24,6
90/5/5	2,8	0,6	5,7	2,8	0,7	5,6	40,3	38,6	42,8	3,7	1,1	7,9	30,8	24,4	30,0
épais. Moyennes donnant les mêmes flux que la bicouche correspondante							37,7	34,7	36,4				27,6	22,7	26,0

Le calcul des épaisseurs équivalentes de PEHD en monocouche (*Tableau 39*), montre que les deux bicouches PE/Liant et Liant/PE sont plus perméables que le PEHD seul, ce qui peut être expliqué par le manque de résistance à l'interface entre PE et Liant qui conduit ainsi une perméabilité supérieure. De plus, dans ces bicouches, les matériaux sont de natures très proches et présentent pratiquement les mêmes affinités face à la charge liquide avec cependant une perméabilité du Liant nettement supérieure à celle du PE. Cette variation de la perméabilité entre le PE et les deux bicouches, exprimée pour de matériaux de même épaisseur, est reportée dans la *Figure 59*.

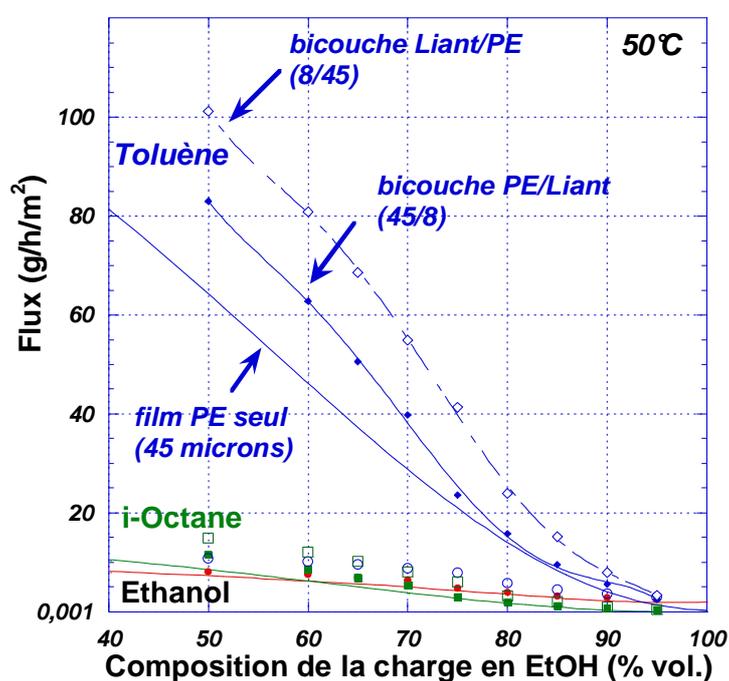


Figure 59: Comparaison des flux obtenus à 50°C avec la structure bicouche PE/Liant et le PE seul d'épaisseur identique à celle incluse dans le film bicouche.

IV.3- Modélisation du transfert à travers une structure multicouche

L'objectif est ici de tester la possibilité d'utiliser les caractéristiques de transfert décrivant le comportement de films simples pour rendre compte du comportement d'un matériau bicouche. L'idée est bien sûr de pouvoir prédire le comportement d'une telle structure à partir de la seule connaissance des lois attachées à ses composants de base. Dans

l'impossibilité de réaliser toutes les mesures qui permettraient d'obtenir une description fine de tous les phénomènes en présence, des simplifications s'imposent.

IV.3.1 - Données initiales et discussion des hypothèses de départ :

Pour chaque matériau caractérisé à une température donnée, on dispose de la description de l'isotherme de sorption multi composants et des lois de diffusion établies dans un assez large intervalle de composition de la charge liquide appliquée à l'amont.

Tout comme dans le cas d'un film simple, on admettra que l'équilibre de sorption s'établit instantanément à l'amont du film d'entrée et qu'une pression réduite très proche de zéro assure une composition pratiquement nulle à l'interface aval de la deuxième barrière.

La difficulté principale à résoudre dans le cadre de notre problématique est la description des phénomènes se produisant à l'interface reliant les deux films.

Nous avons fait l'hypothèse qu'il n'y avait pas de résistance additive particulière à cette interface. Nous avons aussi admis l'hypothèse classique selon laquelle les flux partiels étaient constants (conservatifs) à travers tout le système lorsque la bicouche a atteint son régime permanent.

Il s'en suit que le calcul doit être mené de telle sorte que les flux sortant de la première couche doivent tendre à être identiques à ceux qui entrent dans la deuxième. Tant que cette condition n'est pas remplie, le calcul numérique basé sur les bilans de matière (accumulation ou consommation des solvants dans les tranches limitrophes) aura pour effet de modifier les profils de concentration afin de se rapprocher de cette condition essentielle.

Pour mener à bien ce calcul, il faut aussi tenir compte des équilibres de sorption préalablement déterminés sur la deuxième couche considérée seule. En effet, le niveau maximal de sorption de chaque composé, qui correspond à l'équilibre thermodynamique, ne saurait être dépassé à l'entrée dans le deuxième polymère.

Concernant cette dernière limitation, et devant la difficulté de définir une activité à travers un système comportant plusieurs phases en équilibre dynamique, plusieurs options peuvent être examinées :

- a) Tout d'abord, il n'est pas correct d'admettre que le deuxième film soit exposé à une composition identique à celle de la charge liquide présente en

amont de la première couche car on sait que le transfert à travers celle-ci joue le rôle de transformateur de composition.

- b) La composition qui s'établit en fin de parcours dans la première couche, considérée seule, n'est pas plus représentative, bien au contraire. Les deux cas limites qui suivent le montrent simplement. Si la deuxième couche présente un effet barrière important pour une espèce donnée, le profil de cette espèce dans la première couche va s'aplatir, avec accumulation de matière et réduction du gradient de concentration, jusqu'à ce que le flux donné par cette couche soit réduit au flux de la deuxième. Si, de façon symétrique, la deuxième couche est bien plus perméable à une espèce que ne l'est la couche amont, le profil de cette espèce dans la couche amont va devenir très pentu pour répondre à l'épuisement créé par la seconde couche et la teneur de cette espèce à l'amont de la jonction sera donc très faible.

- c) Pour définir les niveaux maxima de composition à l'entrée de la deuxième barrière, il est plus logique d'admettre que la composition produite par les flux sortant de la couche qui précède soit prise comme valeur de la composition en contact avec la suivante. Cependant là encore il apparaît une limitation car les activités des solvants à l'interface aval du premier polymère et celles de ces mêmes solvants prises dans un milieu liquide de même composition ne sont pas identiques. Il est donc délicat d'appliquer directement les lois de sorption préalablement obtenues en plaçant le polymère directement au contact d'une charge liquide.

- d) Ne disposant pas à l'heure actuelle de relation bijective simple entre l'activité de chaque espèce et sa concentration locale tout au long de son parcours dans le matériau multicouche, nous avons fait l'approximation grossière que les niveaux de sorption sont le résultat de l'équilibre qui résulterait de la mise en contact avec le liquide, dont la composition est donnée par les flux entrants, atténués par les rapports de composition (aval/amont) correspondante dans le matériau qui précède. A ce stade, il faut bien remarquer que l'idéal serait de disposer, pour chaque matériau et pour

chaque température, d'un descriptif du diagramme ternaire qui associe à chaque composition liquide de la charge (et donc aux activités correspondantes) les valeurs des niveaux de sorption dans le matériau.

- e) Une autre façon de procéder, pour améliorer la procédure, pourrait consister à définir un solvant « pilote » dans chaque matériau. Selon cette approche, le solvant « pilote » serait celui qui contrôle de manière principale la perméabilité dans un matériau donné. Sa nature dépendrait donc du matériau considéré. Ainsi, ce serait l'éthanol pour l'EVOH (matériau polaire) alors le toluène remplirait ce rôle pour le PEHD et le Liant (matériaux respectivement apolaire et peu polaire). Il serait alors certainement plus judicieux d'exprimer les compositions à l'équilibre en fonction de la teneur en solvant « pilote » dans la charge pour chacune des couches considérées, cette simplification devenant particulièrement utile à l'interface entre deux couches de polymère.

C'est la procédure (d) qui sera retenue pour réaliser le calcul des flux partiels qui seront confrontés aux données expérimentales. Il faut bien remarquer que cette limitation thermodynamique en composition n'intervient que si la limitation dynamique tend à fixer le niveau de sorption à un niveau plus élevé. Dans le cas contraire, tant que les niveaux d'entrée seront inférieurs aux limites ainsi définies, les profils seront simplement contrôlés par l'application des lois de diffusion.

Dans le cadre de ce travail et pour des raisons pratiques, les isothermes de sorption ainsi que les flux partiels ont uniquement été mesurés en faisant varier la composition volumique de la charge sur une droite de conjugaison ; à savoir la proportion i-octane/toluène est restée fixée à l'unité tandis que la fraction volumique d'éthanol était le paramètre variable. Les mélanges liquides ayant servi à l'étude sont donc du type X/Y/Y pour représenter la composition volumique en éthanol, i-octane et toluène respectivement. Cette restriction ne permet pas de mettre en œuvre la procédure (e) qui implique une description des propriétés de sorption plus large que celle indiquée ci-dessus.

IV.3.2- Démarche suivie pour réaliser la modélisation du transfert à travers une structure bicouche (programme « Flux Bicouche »)

Rappelons que l'objectif de la démarche est de tester la possibilité de prévoir le comportement en transfert d'une structure bicouche à partir de la connaissance des performances des matériaux de base. Pour conduire ce calcul, les paramètres décrivant les équilibres de sorption et les lois de diffusion des trois solvants dans les deux matériaux doivent donc être connus.

IV.3.2.1- Discrétisation de la structure

- a) Le film bicouche est virtuellement découpé en tranches assez nombreuses (2 x 50 tranches) pour que le calcul numérique puisse être effectué correctement.
- b) Chaque matériau constitue un système propre limité par des tranches extrêmes définissant les conditions aux limites (compositions d'entrée et de sortie).
- c) Les tranches extrêmes de chaque matériau qui définissent leur jonction sont toutes les deux centrées sur cette limite et correspondent en fait à deux demi-tranches réelles situées de part et d'autre de l'interface.
- d) L'épaisseur réelle de chaque film est comprise entre le centre de la première tranche virtuelle et le centre de la dernière.
- e) Chaque matériau est caractérisé par des profils de concentration et une rupture des profils se produit à leur interface.

IV.3.2.2- Initialisation du calcul

- a) Grace à la connaissance des équilibres de sorption, les niveaux de sorption sont fixés à l'entrée dans la première tranche amont et les compositions de la dernière tranche aval sont prises égales à zéro.

- b) Les profils de concentration sont linéarisés de l'entrée à la sortie afin de remplir le bicouche et réduire les délais de calcul nécessaires pour atteindre le régime permanent du transfert.
- c) Compte tenu des compositions locales, les épaisseurs de chaque tranche sont recalculées (expansion monodirectionnelle due au gonflement) et les nouveaux gradients de chaque espèce sont alors estimés.

IV.3.2.3- Recherche de la perméabilité en régime permanent

- a) Pour chaque interface entre deux tranches virtuelles, l'application de la première loi de Fick permet de calculer le flux de diffusion propre à chaque espèce.
- b) Une procédure itérative est mise en œuvre pour tenir compte des flux de convection. Le flux global est calculé en faisant la somme des flux de Fick et des flux de convection. Les flux partiels de convection sont déduits des compositions locales et du flux global et l'itération est arrêtée lorsque la variation des flux partiels est négligeable.
- c) Les flux partiels à l'interface entre les deux matériaux font l'objet d'un calcul annexe. Pour tendre vers l'équilibre, chaque flux est obtenu en prenant la moyenne entre le flux qui arrive dans la dernière tranche amont et celui qui sort de la première tranche aval.
- d) L'application de la deuxième loi de Fick est réalisée en choisissant un incrément de temps dt qui fasse varier les concentrations locales selon une fraction contrôlée de la différence de niveau entre deux tranches consécutives. Cet incrément de temps est limité par la plus forte variation relative détectée.
- e) Les compositions dans les tranches limitrophes de l'interface sont modifiées sur le même principe mais, en fonction de la composition du liquide définie par les flux sortants, les niveaux de sorption maxima sont calculés dans la tranche d'entrée et

les compositions d'entrée dans le deuxième matériau sont éventuellement limitées à ces niveaux.

NB : Lors de l'étape d'initialisation, si le niveau de sorption doit être abaissé, le profil de concentration aval est modifié en conséquence (C inférieur ou égal à C limite)

- f) Les nouvelles compositions de chaque tranche sont mises à jour et les épaisseurs correspondantes sont ajustées pour tenir compte de l'expansion (modification dans l'espace des profils de composition).
- g) Un test est effectué pour vérifier si les flux sont conservatifs à travers toute la structure.
- h) En cas de réponse négative au test précédent, le calcul reboucle en IV.3.2.3a, sinon le calcul s'arrête et les grandeurs calculées sont disponibles. (flux partiels, part de convection, profils de composition).

IV.3.3- Confrontation des prévisions et des mesures

IV.3.3.1- Etat d'avancement du travail et possibilités actuelles

Suite à l'analyse initiale effectuée dans le paragraphe IV-3-1, il ressort qu'il faut distinguer deux cas de figures lorsque l'on cherche à prévoir par le calcul les performances d'un film bicouche. En effet, selon que la limitation imposée par la deuxième couche sera d'ordre purement cinétique ou d'ordre partiellement thermodynamique, le calcul sera respectivement plus ou moins simple.

Dans le premier cas, la vitesse de diffusion des espèces dans le second matériau sera suffisamment grande pour que l'accumulation de chaque espèce à l'entrée de la deuxième couche ne puisse jamais conduire aux concentrations maximales autorisées par l'équilibre de sorption et le transfert sera alors principalement contrôlé par les lois de diffusion.

En revanche dans le second cas, ce sont en partie ou en totalité les niveaux maxima de sorption à l'entrée de la deuxième couche qui vont limiter les flux de matière en plafonnant les gradients de concentration dans la couche aval. Pour réaliser le calcul de façon rigoureuse,

il faut alors premièrement pouvoir décrire la variation des activités à travers toute la structure lors de son fonctionnement et deuxièmement connaître la correspondance entre les activités et les compositions locales maximales permises par l'équilibre de sorption.

Or au stade d'avancement actuel du travail, notre connaissance de l'équilibre de sorption est limitée à une seule droite de conjugaison dans le diagramme ternaire, qui ne permet pas d'établir la correspondance activité/composition dans tout le domaine de composition. Nous ne sommes donc pas pour l'instant en mesure de mettre en œuvre la démarche exposée dans le paragraphe précédent.

En conséquence, nous avons décidé de limiter nos essais de simulation de la perméabilité des bicouches au cas de la structure PE/Liant qui correspond bien au premier cas de figure analysé ci-dessus. En effet, le liant est beaucoup plus perméable que le polyéthylène et, de plus, l'épaisseur de cette couche est toujours beaucoup plus faible que celle du polyéthylène. Il est donc certain qu'avec cette disposition les concentrations maximales de sorption ne seront jamais atteintes à la face amont de la deuxième couche et que la limitation sera d'ordre cinétique.

IV.3.3.2- Cas du Bicouche PEHD ER 2283/Liant

Sur la base du modèle « Flux_Bicouche » décrit plus haut, les différents flux partiels issus de bicouches PE/Liant ont été calculés à deux températures (40 et 50°C) et pour les deux structures disponibles, soit 45/8 et 24/10 microns.

Ce calcul prédictif constitue un premier pas vers la compréhension des phénomènes de transfert à travers des systèmes multicouches et surtout à travers l'interface entre deux couches successives.

La comparaison des flux calculés avec les données expérimentales (**tableau 9-12**) montre que les valeurs calculées sous-estiment systématiquement les flux réels, avec une erreur qui dépend du solvant et de l'épaisseur de la membrane. Cette différence est relativement faible avec une moyenne totale des rapports entre flux calculés et expérimentaux de 0,93 pour la bicouche (45/8) à 40°C contre 0,79 pour la même bicouche à 50°C. Dans le cas du matériau bicouche plus mince (24/10), l'erreur réalisée sur le calcul prédictif augmente avec un rapport moyen entre les flux calculés et expérimentaux similaires aux deux températures et encore plus éloignés de l'unité (environ 0.6).

Tableau 41: Flux partiels des trois composants (éthanol, i-octane et toluène) calculés et expérimentaux et leurs rapports pour une bicouche du type PE/Liant ($e = 45/8 \mu\text{m}$) à 40°C .

X/Y/Y	Ethanol			i-Octane			Toluène		
	Calcul	mesure	Calc./Mes.	Calcul	mesure	Calc./Mes.	Calcul	mesure	Calc./Mes.
50/25/25	3,15	3,20	0,98	3,03	4,90	0,62	29,42	38,72	0,76
60/20/20	2,43	2,90	0,84	1,99	3,70	0,54	20,00	29,04	0,69
65/17,5/17,5	2,12	2,59	0,82	1,56	2,86	0,55	15,95	22,49	0,71
70/15/15	1,83	2,23	0,82	1,18	2,03	0,58	12,38	16,23	0,76
75/12,5/12,5	1,57	1,92	0,82	0,85	1,40	0,61	9,27	11,54	0,80
80/10/10	1,28	1,40	0,91	0,59	0,95	0,62	6,46	8,06	0,80
85/7,5/7,5	0,89	1,18	0,75	0,51	0,41	1,24	3,83	4,07	0,94
90/5/5	0,72	1,04	0,69	0,31	0,23	1,35	2,56	2,36	1,08
95/2,5/2,5	1,31	0,90	1,46	0,36	0,12	3,00	1,43	1,09	1,31
Moyenne des rapports	0,90			1,01					
Moyenne Totale							0,93		

Tableau 42: Flux partiels des trois composants (éthanol, i-octane et toluène) calculés et expérimentaux et leurs rapports pour une bicouche du type PE/Liant ($e = 24/10 \mu\text{m}$) à 40°C .

X/Y/Y	Ethanol			i-Octane			Toluène		
	Calcul	mesure	Calc./Mes.	Calcul	mesure	Calc./Mes.	Calcul	mesure	Calc./Mes.
50/25/25	5,74	7,89	0,73	5,75	13,84	0,42	54,04	99,46	0,54
60/20/20	4,45	7,32	0,61	3,77	10,25	0,37	36,79	73,92	0,50
65/17,5/17,5	3,88	6,20	0,63	2,94	7,31	0,40	29,38	55,60	0,53
70/15/15	3,36	4,94	0,68	2,22	4,46	0,50	22,82	37,49	0,61
75/12,5/12,5	2,89	4,34	0,67	1,61	3,15	0,51	17,09	27,32	0,63
80/10/10	2,48	3,75	0,66	1,10	2,09	0,53	12,21	18,52	0,66
85/7,5/7,5	2,12	4,33	0,49	0,70	1,11	0,63	8,13	10,58	0,77
90/5/5	1,81	3,39	0,53	0,39	0,56	0,70	4,80	5,64	0,85
95/2,5/2,5	1,52	2,41	0,63	0,16	0,15	1,07	2,16	2,00	1,08
100/0/0	1,24	1,79	0,69						
Moyenne des rapports	0,63			0,57					
Moyenne Totale							0,63		

Tableau 43: Flux partiels des trois composants (éthanol, i-octane et toluène) calculés et expérimentaux et leurs rapports pour une bicouche du type PE/Liant ($e = 45/8 \mu\text{m}$) à 50°C .

X/Y/Y	Ethanol			i-Octane			Toluène		
	Calcul	mesure	Calc./Mes.	Calcul	mesure	Calc./Mes.	Calcul	mesure	Calc./Mes.
50/25/25	5,57	8,11	0,69	6,18	11,55	0,54	50,80	83,30	0,61
60/20/20	4,76	7,53	0,63	4,30	8,60	0,50	35,03	62,73	0,56
65/17,5/17,5	4,43	6,89	0,64	3,56	6,88	0,52	28,92	50,59	0,57
70/15/15	4,12	6,39	0,64	2,90	5,32	0,55	23,66	39,80	0,59
75/12,5/12,5	3,82	4,79	0,80	2,31	3,06	0,75	18,98	23,57	0,81
80/10/10	3,48	3,95	0,88	1,75	2,00	0,88	14,67	15,74	0,93
85/7,5/7,5	3,10	3,20	0,97	1,23	1,18	1,04	10,57	9,54	1,11
90/5/5	2,62	2,84	0,92	0,74	0,67	1,10	6,60	5,55	1,19
95/2,5/2,5	2,06	2,49	0,83	0,31	0,31	1,00	2,83	2,55	1,11
Moyenne des rapports			0,78			0,76			0,83
Moyenne Totale									0,79

Tableau 44: Flux partiels des trois composants (éthanol, i-octane et toluène) calculés et expérimentaux et leurs rapports pour une bicouche du type PE/Liant ($e = 24/10 \mu\text{m}$) à 50°C .

X/Y/Y	Ethanol			i-Octane			Toluène		
	Calcul	mesure	Calc./Mes.	Calcul	mesure	Calc./Mes.	Calcul	mesure	Calc./Mes.
50/25/25	10,55	17,25	0,61	11,66	26,90	0,43	91,98	173,10	0,53
60/20/20	9,10	15,29	0,60	8,08	19,05	0,42	63,48	125,60	0,51
65/17,5/17,5	8,43	14,62	0,58	6,68	15,64	0,43	52,47	105,00	0,50
70/15/15	7,77	13,51	0,58	5,44	12,00	0,45	42,96	83,26	0,52
75/12,5/12,5	7,14	12,25	0,58	4,32	8,77	0,49	34,51	63,25	0,55
80/10/10	6,45	10,78	0,60	3,28	5,96	0,55	26,70	44,85	0,60
85/7,5/7,5	5,75	8,84	0,65	2,29	3,42	0,67	19,26	26,95	0,71
90/5/5	4,86	7,65	0,64	1,38	1,91	0,72	12,04	15,41	0,78
95/2,5/2,5	3,82	7,43	0,51	0,57	0,63	0,90	5,16	5,85	0,88
Moyenne des rapports			0,59			0,56			0,62
Moyenne Totale									0,59

Bien que ces premiers résultats puissent sembler décevants au premier abord en particulier pour la seconde bicouche, on peut cependant remarquer que les sous-estimations observées sont sensiblement homogènes dans presque tout l'intervalle de composition, soit 0,8 à 0,9 pour le bicouche (45/8) et 0,6 à 0,7 pour le bicouche (24/10).

Cependant, une des raisons de cette sous-estimation pourrait trouver son origine dans le fait que le travail de caractérisation a été réalisé avec deux grades différents de

polyéthylène. En effet, la plupart des données de sorption relatives au polyéthylène ont été obtenues à partir d'un polyéthylène de viscosité supérieure à celle du polymère finalement intégré dans les structures bicouches. Il est donc très probable que les niveaux de sorption amont soient plus importants que ceux qui ont été utilisés pour réaliser la modélisation. Dans ce cas, nous avons systématiquement sous-estimé les gradients de composition et donc les flux correspondants. Cette erreur devrait alors encore se renforcer dans le cas du film bicouche contenant la plus faible épaisseur de polyéthylène, ce qui est parfaitement en accord avec le plus grand écart observé dans ce dernier cas.

Cette éventualité n'a pu être vérifiée par manque de temps mais laisse supposer une bonne marge d'évolution pour la prédiction de la perméabilité de ces bicouches à partir des propriétés des monocouches correspondantes.

IV.4- Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons réalisé une première analyse de la perméabilité de films bicouches présents dans la structure du réservoir pour carburants étudié.

Le travail expérimental réalisé dans la première partie de ce chapitre a conduit à une gamme importante de données décrivant les flux partiels du toluène, de l'i-octane et de l'éthanol à travers quatre structures bicouches, testées à 40 et 50 °C. En plus de constituer des valeurs de références qui permettent d'apprécier la validité d'un calcul prédictif, ces données expérimentales ont permis de mettre en évidence l'influence de la nature des matériaux associés, des épaisseurs de chacune des couches ainsi que du sens du passage du perméat sur la perméabilité des bicouches étudiées.

Cette étude a ainsi permis de quantifier les différences de perméabilité qui existent entre les bicouches et les monocouches. Les bicouches FT104/Liant, EVOH/Liant et Liant/EVOH présentent des perméabilités globales inférieures à celles des matériaux barrières constitutifs de la bicouche et dont les épaisseurs sont identiques à celle de la structure composite. Ces effets de barrière s'accompagnent également d'importantes variations de sélectivité, relativement à celles des monocouches correspondantes. A titre d'exemple, si avec la bicouche FT104/Liant placée face à l'essence TF1 le flux d'éthanol, majoritaire, est divisé

par trois, au contraire, celui de toluène est multiplié par quatre, relativement aux performances obtenues avec le FT104 seul.

Si l'on s'intéresse à l'influence du sens du transfert, on observe dans le cas de la bicouche EVOH/Liant que l'effet barrière est plus grand pour une espèce donnée lorsque le matériau le plus perméable à cette espèce est placé à l'aval de la structure (cas des couples EVOH/éthanol et Liant/toluène). Cet effet peut se comprendre en remarquant que, dans ce cas, on minimise de façon très importante le coefficient de diffusion correspondant. En effet, à l'aval de la deuxième couche le matériau est pratiquement sec.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons proposé une méthodologie globale pour l'estimation prédictive des flux partiels des bicouches à partir des données caractéristiques de sorption et de diffusion des monocouches. L'approche développée considère deux cas de figure selon que la deuxième couche imposera ou non une limitation d'ordre thermodynamique pour le transfert de matière global. Par manque de données permettant de résoudre tous les cas de figure, nous avons dû nous limiter au cas le plus simple où la seconde couche n'impose pas de limitation d'ordre thermodynamique. Dans ce cas, le transfert s'établit selon un régime cinétique dynamique qui peut être calculé avec les données dont nous disposons.

Ainsi, pour les bicouches PE/liant, les valeurs de perméabilité prédites sont systématiquement sous-évaluées avec des erreurs qui diminuent lorsque les épaisseurs des couches augmentent. A ce stade, une analyse de l'ensemble des résultats obtenus montre néanmoins que les valeurs prédites sont certainement pénalisées par un changement de matériau (PE) survenu au cours de l'étude. En effet, le grade du PE utilisé pour les mesures de sorption ne correspond pas à celui finalement impliqué dans les bicouches étudiées. Dans ce contexte, il est clair que de nouvelles mesures de sorption devraient à l'avenir permettre d'affiner la prédiction de la perméabilité des bicouches à partir des propriétés des monocouches correspondantes.

IV.4- Annexe

Tableau 45: Flux partiels des trois composants (éthanol, i-octane et toluène) et leurs écarts-type à travers la bicouche FT104/Liant ($e = 23,8/14,7 \mu\text{m}$).

Compos. Charge (%vol)			T °C	Flux (g/h/m ²) pour e=23,8/14,7						sélectivité		
EtOH	i-Oct.	Tol.		J EtOH	± J	J i-Oct.	± J	J Tol.	± J	% EtOH	%i-Oct	%Tol
5	47,5	47,5	30	1,59	0,09	0,09	0,01	1,73	0,08	46,7	2,7	50,6
8	46	46	30	2,22	0,06	0,13	0,01	3,29	0,03	39,4	2,3	58,3
10	45	45	30	3,28	0,09	0,32	0,01	7,23	0,07	30,3	2,9	66,8
12	44	44	30	3,53	0,22	0,42	0,02	8,90	0,08	27,5	3,2	69,3
15	42,5	42,5	30	5,27	0,10	0,70	0,01	13,74	0,22	26,7	3,6	69,7
5	47,5	47,5	40	5,61	0,26	0,18	0,02	5,17	0,17	51,2	1,7	47,2
8	46	46	40	7,84	0,09	0,49	0,02	11,42	0,07	39,7	2,5	57,8
10	45	45	40	8,27	0,38	0,67	0,04	14,53	0,15	35,2	2,8	61,9
12	44	44	40	9,84	0,36	0,75	0,03	16,98	0,13	35,7	2,7	61,6
15	42,5	42,5	40	11,22	0,05	1,08	0,02	21,49	0,07	33,2	3,2	63,6
5	47,5	47,5	50	13,82	0,23	0,35	0,01	9,59	0,10	58,2	1,5	40,4
8	46	46	50	19,09	0,36	0,85	0,04	19,91	0,23	47,9	2,1	50,0
10	45	45	50	20,54	0,68	1,22	0,08	25,70	0,24	43,3	2,6	54,1
12	44	44	50	22,57	0,79	1,46	0,07	30,29	0,26	41,5	2,7	55,8
15	42,5	42,5	50	26,79	0,60	1,88	0,08	37,01	0,28	40,8	2,9	56,3

Tableau 46: Flux partiels des trois composants (éthanol, i-octane, toluène) pour une composition de 10/45/45 dans le cas de la bicouche FT104/Liant (23,8/14,7 μm).

FT104 face à la charge

Compos. Charge (%vol)			T °C	Flux (g/h/m ²) pour e=23,81/14,69						Σ (g/h/m ²)	sélectivité		
EtOH	i-Oct.	Tol.		J EtOH	± J	J i-Oct.	± J	J Tol.	± J		% EtOH	%i-Oct	%Tol
10	45	45	30	3,28	0,09	0,32	0,01	7,23	0,07	10,82	30,3	2,9	66,8
10	45	45	40	8,27	0,38	0,67	0,04	14,53	0,15	23,47	35,2	2,8	61,9
10	45	45	50	20,54	0,68	1,22	0,08	25,70	0,24	47,47	43,3	2,6	54,1

Tableau 47: Flux partiels des trois composants (éthanol, i-octane et toluène) et leurs écarts-type à travers la bicouche Liant/EVOH ($e = 9/25 \mu\text{m}$).

Compos. Charge (%vol)			T °C	Flux (g/h/m ²) pour e=9/25 μm						sélectivité		
EtOH	i-Oct.	Tol.		J EtOH	$\pm J$	J i-Oct.	$\pm J$	J Tol.	$\pm J$	% EtOH	%i-Oct	%Tol
95	2,5	2,5	30	0,29	0,004	0,00	0,00	0,00193	0,0002	99,34%	0,00%	0,66%
90	5	5	30	0,25	0,012	0,00	0,00	0,00103	0,0001	99,59%	0,00%	0,41%
85	7,5	7,5	30	0,16	0,003	0,00	0,00	0,00122	0,0001	99,26%	0,00%	0,74%
80	10	10	30	0,15	0,007	0,00	0,00	0,00078	0,0001	99,46%	0,00%	0,54%
75	12,5	12,5	30	0,12	0,008	0,00	0,00	0,00069	0,0002	99,44%	0,00%	0,56%
70	15	15	30	0,13	0,005	0,00	0,00	0,00097	0,0001	99,26%	0,00%	0,74%
65	17,5	17,5	30	0,06	0,004	0,00	0,00	0,00103	0,0001	98,42%	0,00%	1,58%
60	20	20	30	0,06	0,006	0,00	0,00	0,00087	0,0001	98,57%	0,00%	1,43%
50	25	25	30	0,03	0,003	0,00	0,00	0,00074	0,0001	97,43%	0,00%	2,57%
95	2,5	2,5	40	0,86	0,014	0,00	0,00	0,00535	0,0001	99,38%	0,00%	0,62%
90	5	5	40	0,85	0,013	0,00	0,00	0,00567	0,0002	99,34%	0,00%	0,66%
85	7,5	7,5	40	0,79	0,009	0,00	0,00	0,00496	0,0001	99,38%	0,00%	0,62%
80	10	10	40	0,74	0,010	0,00	0,00	0,00504	0,0001	99,32%	0,00%	0,68%
75	12,5	12,5	40	0,65	0,005	0,00	0,00	0,00455	0,0001	99,31%	0,00%	0,69%
70	15	15	40	0,61	0,004	0,00	0,00	0,00510	0,0006	99,17%	0,00%	0,83%
65	17,5	17,5	40	0,55	0,003	0,00	0,00	0,00409	0,0001	99,26%	0,00%	0,74%
60	20	20	40	0,50	0,010	0,00	0,00	0,00406	0,0002	99,20%	0,00%	0,80%
50	25	25	40	0,45	0,007	0,00	0,00	0,00399	0,0003	99,12%	0,00%	0,88%
95	2,5	2,5	50	3,35	0,060	0,00	0,00	0,0112	0,0005	99,67%	0,00%	0,33%
90	5	5	50	3,31	0,091	0,00	0,00	0,0148	0,0003	99,56%	0,00%	0,44%
85	7,5	7,5	50	3,05	0,011	0,00	0,00	0,0192	0,0001	99,37%	0,00%	0,63%
80	10	10	50	2,74	0,015	0,00	0,00	0,0180	0,0006	99,35%	0,00%	0,65%
75	12,5	12,5	50	2,49	0,037	0,00	0,00	0,0179	0,0005	99,29%	0,00%	0,71%
70	15	15	50	2,27	0,022	0,00	0,00	0,0175	0,0007	99,23%	0,00%	0,77%
65	17,5	17,5	50	2,02	0,063	0,00	0,00	0,0169	0,0007	99,17%	0,00%	0,83%
60	20	20	50	1,87	0,019	0,00	0,00	0,0162	0,0003	99,15%	0,00%	0,85%
50	25	25	50	1,54	0,020	0,00	0,00	0,0165	0,0005	98,94%	0,00%	1,06%

Tableau 48: Flux partiels des trois composants (éthanol, i-octane et toluène) et leurs écarts-type à travers la bicouche EVOH/Liant ($e = 25/9 \mu\text{m}$).

Compos. Charge (%vol)			T °C	Flux (g/h/m ²) pour e=25/9 μm						sélectivité		
EtOH	i-Oct.	Tol.		J EtOH	± J	J i-Oct.	± J	J Tol.	± J	% EtOH	%i-Oct	%Tol
95	2,5	2,5	40	1,45	0,034	0,00		0,00192	0,0003	99,87%	0,0	0,13%
90	5	5	40	1,38	0,048	0,00		0,00284	0,0010	99,79%	0,0	0,21%
85	7,5	7,5	40	1,21	0,032	0,00		0,00334	0,0003	99,73%	0,0	0,27%
80	10	10	40	1,11	0,022	0,00		0,00355	0,0003	99,68%	0,0	0,32%
75	12,5	12,5	40	0,98	0,004	0,00		0,00310	0,0001	99,68%	0,0	0,32%
70	15	15	40	0,82	0,030	0,00		0,00300	0,0003	99,64%	0,0	0,36%
65	17,5	17,5	40	0,73	0,012	0,00		0,00270	0,0001	99,63%	0,0	0,37%
60	20	20	40	0,67	0,012	0,00		0,00259	0,0001	99,61%	0,0	0,39%
50	25	25	40	0,55	0,008	0,00		0,00240	0,0001	99,57%	0,0	0,43%
95	2,5	2,5	50	4,67	0,019	0,00		0,0109	0,0010	99,77%	0,0	0,23%
90	5	5	50	4,06	0,022	0,00		0,0132	0,0010	99,68%	0,0	0,32%
85	7,5	7,5	50	3,42	0,043	0,00		0,0147	0,0010	99,57%	0,0	0,43%
80	10	10	50	3,07	0,050	0,00		0,0150	0,0010	99,51%	0,0	0,49%
75	12,5	12,5	50	2,57	0,004	0,00		0,0137	0,0010	99,47%	0,0	0,53%
70	15	15	50	2,40	0,072	0,00		0,0141	0,0010	99,42%	0,0	0,58%
65	17,5	17,5	50	1,95	0,021	0,00		0,0127	0,0010	99,35%	0,0	0,65%
60	20	20	50	1,71	0,021	0,00		0,0119	0,0002	99,31%	0,0	0,69%
50	25	25	50	1,35	0,020	0,00		0,0102	0,0004	99,25%	0	0,75%

Tableau 49: Flux partiels des trois composants (éthanol, i-octane et toluène) et leurs écarts-type à travers la bicouche Liant/PEHD ER 2283 ($e = 8/45 \mu\text{m}$).

Compos. Charge (%vol)			T °C	Flux (g/h/m ²) pour e=8/45 μm							sélectivité		
EtOH	i-Oct.	Tol.		J EtOH	± J	J i-Oct.	± J	J Tol.	± J	ΣJ	% EtOH	%i-Oct	%Tol
100				0,75	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,75	100,0%	0,0%	0,0%
95	2,5	2,5	40	1,10	0,01	0,16	0,00	1,42	0,01	2,68	41,1%	6,0%	52,9%
90	5	5	40	1,32	0,04	0,36	0,01	3,24	0,07	4,92	26,8%	7,4%	65,8%
85	7,5	7,5	40	1,63	0,03	0,65	0,07	5,63	0,06	7,91	20,6%	8,2%	71,2%
80	10	10	40	2,31	0,08	1,60	0,04	12,33	0,29	16,24	14,2%	9,9%	75,9%
75	12,5	12,5	40	2,98	0,02	2,43	0,01	18,97	0,05	24,37	12,2%	10,0%	77,8%
70	15	15	40	3,48	0,12	3,32	0,07	25,83	0,50	32,63	10,7%	10,2%	79,2%
65	17,5	17,5	40	4,01	0,03	5,00	0,02	37,43	0,14	46,43	8,6%	10,8%	80,6%
60	20	20	40	4,37	0,04	6,18	0,02	45,70	0,29	56,25	7,8%	11,0%	81,3%
50	25	25	40	4,80	0,08	8,14	0,07	59,99	0,47	72,92	6,6%	11,2%	82,3%
100	0	0	50	2,34	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	2,34	100,0%	0,0%	0,0%
95	2,5	2,5	50	2,96	0,03	0,45	0,01	3,32	0,04	6,73	44,0%	6,7%	49,3%
90	5	5	50	3,72	0,09	1,06	0,03	7,92	0,16	12,69	29,3%	8,3%	62,4%
85	7,5	7,5	50	4,74	0,03	2,06	0,01	15,18	0,04	21,98	21,6%	9,4%	69,1%
80	10	10	50	5,75	0,02	3,26	0,02	23,89	0,10	32,90	17,5%	9,9%	72,6%
75	12,5	12,5	50	7,84	0,03	5,97	0,05	41,34	0,51	55,15	14,2%	10,8%	75,0%
70	15	15	50	8,77	0,08	8,06	0,04	54,90	0,22	71,73	12,2%	11,2%	76,5%
65	17,5	17,5	50	9,57	0,10	10,18	0,08	68,59	0,35	88,34	10,8%	11,5%	77,6%
60	20	20	50	10,12	0,05	12,01	0,02	80,87	0,17	103,00	9,8%	11,7%	78,5%
50	25	25	50	10,73	0,15	14,89	0,12	101,02	0,89	126,64	8,5%	11,8%	79,8%

Tableau 50: Flux partiels des trois composants (éthanol, i-octane et toluène) et leurs écarts-type à travers la bicouche PEHD ER 2283/Liant ($e = 45/8 \mu\text{m}$).

Compos. Charge (%vol)			T °C	Flux (g/h/m ²) pour $e=45/8 \mu\text{m}$							sélectivité		
EtOH	i-Oct.	Tol.		J EtOH	± J	J i-Oct.	± J	J Tol.	± J	ΣJ	% EtOH	%i-Oct	%Tol
100	0	0	40			0,00	0,000	0	0,00		100,0%	0,0%	0,0%
95	2,5	2,5	40	0,90	0,04	0,12	0,007	1,09	0,03	2,12	42,7%	5,7%	51,6%
90	5	5	40	1,04	0,04	0,23	0,007	2,36	0,04	3,64	28,6%	6,4%	65,0%
85	7,5	7,5	40	1,18	0,03	0,41	0,006	4,07	0,09	5,66	20,8%	7,3%	71,9%
80	10	10	40	1,40	0,07	0,95	0,003	8,06	0,05	10,41	13,4%	9,1%	77,4%
75	12,5	12,5	40	1,92	0,04	1,40	0,024	11,54	0,13	14,86	12,9%	9,4%	77,7%
70	15	15	40	2,23	0,03	2,03	0,012	16,23	0,16	20,48	10,9%	9,9%	79,2%
65	17,5	17,5	40	2,59	0,02	2,86	0,025	22,49	0,20	27,94	9,3%	10,2%	80,5%
60	20	20	40	2,90	0,08	3,70	0,058	29,04	0,39	35,63	8,1%	10,4%	81,5%
50	25	25	40	3,20	0,01	4,93	0,010	38,72	0,14	46,85	6,8%	10,5%	82,7%
100	0	0	50			0,00	0,000	0,00	0,00		100,0%	0,0%	0,0%
95	2,5	2,5	50	2,49	0,06	0,31	0,006	2,55	0,04	5,35	46,6%	5,8%	47,6%
90	5	5	50	2,84	0,02	0,67	0,005	5,55	0,01	9,05	31,3%	7,4%	61,3%
85	7,5	7,5	50	3,20	0,15	1,18	0,042	9,54	0,30	13,91	23,0%	8,5%	68,6%
80	10	10	50	3,95	0,09	2,00	0,046	15,74	0,19	21,69	18,2%	9,2%	72,6%
75	12,5	12,5	50	4,79	0,02	3,06	0,023	23,57	0,13	31,42	15,2%	9,7%	75,0%
70	15	15	50	6,39	0,03	5,32	0,008	39,80	0,10	51,51	12,4%	10,3%	77,3%
65	17,5	17,5	50	6,89	0,14	6,88	0,104	50,59	0,45	64,37	10,7%	10,7%	78,6%
60	20	20	50	7,53	0,06	8,60	0,019	62,73	0,17	78,86	9,5%	10,9%	79,5%
50	25	25	50	8,11	0,16	11,55	0,115	83,30	0,90	102,96	7,9%	11,2%	80,9%

Tableau 51: Flux partiels des trois composants (éthanol, i-octane et toluène) et leurs écarts-type à travers la bicouche Liant/PEHD ER 2283 ($e = 10/24 \mu\text{m}$).

Compos. Charge (%vol)			T °C	Flux (g/h/m ²) pour e=10/24 μm							sélectivité		
EtOH	i-Oct.	Tol.		J EtOH	$\pm J$	J i-Oct.	$\pm J$	J Tol.	$\pm J$	ΣJ	% EtOH	%i-Oct	%Tol
100	0	0	40	1,91	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	1,91	100,0%	0,0%	0,0%
95	2,5	2,5	40	2,57	0,01	0,11	0,00	1,75	0,02	4,43	58,1%	2,5%	39,4%
90	5	5	40	3,23	0,04	0,39	0,00	4,56	0,05	8,18	39,5%	4,7%	55,8%
85	7,5	7,5	40	4,26	0,06	0,80	0,02	8,66	0,17	13,71	31,1%	5,8%	63,1%
80	10	10	40	5,41	0,07	1,47	0,00	14,91	0,09	21,79	24,8%	6,8%	68,4%
75	12,5	12,5	40	6,15	0,18	3,91	0,08	33,21	0,17	43,27	14,2%	9,0%	76,8%
70	15	15	40	7,19	0,14	5,75	0,09	51,06	0,62	64,00	11,2%	9,0%	79,8%
65	17,5	17,5	40	8,29	0,17	7,80	0,12	68,89	0,84	84,98	9,8%	9,2%	81,1%
60	20	20	40	9,34	0,12	10,07	0,13	87,73	1,44	107,14	8,7%	9,4%	81,9%
50	25	25	40	10,87	0,17	14,39	0,14	124,18	1,11	149,44	7,3%	9,6%	83,1%
100	0	0	50	5,49	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	5,49	100,0%	0,0%	0,0%
95	2,5	2,5	50	7,12	0,08	0,55	0,01	5,59	0,07	13,26	53,7%	4,1%	42,2%
90	5	5	50	8,92	0,07	1,40	0,01	13,49	0,12	23,81	37,5%	5,9%	56,6%
85	7,5	7,5	50	9,75	0,20	3,38	0,08	28,14	0,40	41,27	23,6%	8,2%	68,2%
80	10	10	50	11,26	0,21	5,28	0,07	44,31	0,25	60,85	18,5%	8,7%	72,8%
75	12,5	12,5	50	12,95	0,16	7,66	0,09	63,31	0,59	83,93	15,4%	9,1%	75,4%
70	15	15	50	14,85	0,30	10,58	0,10	85,65	0,60	111,08	13,4%	9,5%	77,1%
65	17,5	17,5	50	16,75	0,21	14,19	0,10	112,03	0,66	142,97	11,7%	9,9%	78,4%
60	20	20	50	18,38	0,06	17,76	0,06	137,63	0,79	173,77	10,6%	10,2%	79,2%
50	25	25	50	21,15	0,34	25,60	0,32	195,27	1,32	242,02	8,7%	10,6%	80,7%

Tableau 52: Flux partiels des trois composants (éthanol, i-octane et toluène) et leurs écarts-type à travers la bicouche PEHD ER 2283/Liant ($e = 24/10 \mu\text{m}$).

Compos. Charge (%vol)			T °C	Flux (g/h/m ²) pour e=24/10 μm							sélectivité		
EtOH	i-Oct.	Tol.		J EtOH	± J	J i-Oct.	± J	J Tol.	± J	ΣJ	% EtOH	%i-Oct	%Tol
100	0	0	40	1,79	0,07	0,00	0,001	0,00	0,00		100,00%	0	0,00%
95	2,5	2,5	40	2,41	0,16	0,15	0,014	2,00	0,04	4,56	52,83%	3,3%	43,91%
90	5	5	40	3,39	0,05	0,56	0,008	5,64	0,04	9,58	35,35%	5,8%	58,81%
85	7,5	7,5	40	4,33	0,06	1,11	0,012	10,58	0,05	16,02	27,05%	6,9%	66,04%
80	10	10	40	3,75	0,06	2,09	0,028	18,52	0,24	24,36	15,39%	8,6%	76,04%
75	12,5	12,5	40	4,34	0,07	3,15	0,036	27,32	0,23	34,80	12,46%	9,0%	78,50%
70	15	15	40	4,94	0,08	4,46	0,046	37,49	0,30	46,89	10,54%	9,5%	79,94%
65	17,5	17,5	40	6,99	0,14	8,81	0,107	63,22	0,60	79,02	8,84%	11,2%	80,00%
60	20	20	40	7,31	0,19	9,84	0,084	73,03	0,59	17,74	41,21%	55,5%	3,32%
50	25	25	40	7,89	0,04	13,84	0,051	99,46	0,38	22,10	35,68%	62,6%	1,71%
100	0	0	50	5,87	0,05	0,00	0,000	0,00	0,0	5,87	100,00%	0,0%	0,00%
95	2,5	2,5	50	7,43	0,05	0,63	0,01	5,8	0,0	13,91	53,42%	4,5%	42,1%
90	5	5	50	7,66	0,14	1,91	0,03	15,4	0,3	24,98	30,65%	7,7%	61,7%
85	7,5	7,5	50	8,84	0,08	3,42	0,02	26,9	0,1	39,20	22,54%	8,7%	68,7%
80	10	10	50	10,78	0,11	5,96	0,07	44,8	0,3	61,59	17,51%	9,7%	72,8%
75	12,5	12,5	50	12,25	0,20	8,77	0,11	63,2	0,7	84,27	14,53%	10,4%	75,1%
70	15	15	50	13,51	0,19	12,00	0,15	83,3	0,7	108,77	12,42%	11,0%	76,5%
65	17,5	17,5	50	14,62	0,11	16,65	0,09	105,0	0,8	136,25	10,73%	12,2%	77,1%
60	20	20	50	15,29	0,21	19,05	0,18	125,6	1,0	159,92	9,56%	11,9%	78,5%
50	25	25	50	17,25	0,45	26,90	0,46	173,1	4,0	217,20	7,94%	12,4%	79,7%

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

La résolution de la problématique posée au départ de ce travail mené en collaboration avec Arkema correspond à un besoin très important, exprimé par les équipementiers automobiles et imposé par les normes environnementales internationales, qui vise à minimiser les fuites de carburant émis par les réservoirs barrières multicouches des véhicules. A terme, le travail entrepris a pour objectif le calcul prédictif des flux simultanés de composés liquides constitutifs d'une essence modèle à travers cette structure multicouches afin d'en optimiser les paramètres pour répondre à la norme imposée : natures et dispositions des matériaux dans la structure, épaisseur de chaque couche, masse et résistance mécanique du réservoir.

Le challenge posé par cette problématique est très ambitieux car il impose de lever des verrous qui sont à la fois d'ordre expérimental et d'ordre conceptuel. Le premier verrou pose en particulier des problèmes métrologiques sérieux liés aux faibles valeurs de perméabilité mesurées et à la lenteur des phénomènes de transfert qui caractérisent les matériaux barrières. Ces problèmes métrologiques sont d'autant plus importants qu'il est nécessaire de collecter de très nombreuses données expérimentales pour que les lois extraites présentent un domaine de validité suffisant. Un autre verrou, très important sur le plan fondamental, concerne la gestion des transferts de matière aux interfaces et nécessite, en particulier, de mettre au point une procédure générale de calcul qui vérifie bien que les conditions thermodynamiques imposées par les équilibres de sorption soient correctement prises en compte. Ainsi, notre démarche ne peut pas prétendre résoudre toutes les questions fondamentales non résolues à ce jour, mais elle doit plutôt être considérée comme une approche pragmatique qui tend à disposer d'une description du phénomène qui soit la plus fidèle possible.

L'étude bibliographique décrite dans le **Chapitre I** a montré que plusieurs modèles ont été développés pour rendre compte du transfert de composés purs ou de mélanges à travers des films simples. D'une façon générale, les différents modèles retenus se distinguent par le formalisme des lois décrivant la variation des coefficients de diffusion des espèces en fonction de la composition locale. Parmi ces lois, le modèle exponentiel paraît être le plus adapté, car tout en rendant compte des fortes variations du coefficient de diffusion avec la

composition locale, il permet aussi, dans ses expressions limites, d'une part de tenir compte de l'éventuel effet limitant induit par la résistance mécanique du matériau pour les taux de sorption les plus élevés, et d'autre part, d'exprimer l'éventuelle constance du coefficient de diffusion.

En revanche, les modèles de transfert existant dans le domaine des structures multicouches sont encore très rares et permettent uniquement de rendre compte du passage d'un composé pur tel que de l'eau ou un gaz permanent. L'extension de ces modèles à des mélanges de solvants est quasi impossible car ils reposent soit sur un concept de résistances en série qui ne prend pas en compte la non linéarité des lois élémentaires, soit sur le principe d'une perméabilité moyenne seulement acceptable pour un composé pur. En effet, dans le cas des mélanges, la perméabilité sera fonction de la teneur des différentes espèces présentes dans le matériau et résultera de phénomènes couplés qui ne peuvent être simplement linéarisés ou moyennés.

Du point de vue expérimental et dans le domaine qui nous intéresse, les principaux résultats publiés concernent le transfert de l'essence M15 (composition volumique : 15% de méthanol, 42.5% d'i-octane et 42.5% de toluène) à travers différents matériaux. Ces études montrent premièrement que l'EVOH seul est plus perméable au méthanol qu'aux hydrocarbures alors que l'effet inverse est observé à travers le PEHD. Le deuxième fait expérimental remarquable est que lorsque ces matériaux sont associés en bicouche la perméabilité aux hydrocarbures est légèrement augmentée tandis que le passage du méthanol est bien moindre que ce qui est observé avec l'EVOH pris seul et à la même épaisseur, alors que l'effet inverse est observé à travers le PEHD. De plus, selon que l'EVOH ou que le PEHD est placé au contact de la charge liquide, la perméabilité globale du film bicouche est respectivement trois ou cinq fois moins importante que celle du matériau barrière pris seul (EVOH). Cependant, la prévision rationnelle de ces performances à partir de celles des matériaux constitutifs reste pour l'instant une difficulté non résolue dans la littérature.

Afin de construire un modèle global qui repose sur des données les plus objectives possibles et pour acquérir des connaissances dans ce domaine relativement peu exploré, la première étape de notre stratégie a consisté à rassembler le plus grand nombre de caractéristiques propres aux différents matériaux de base. Lorsque l'on s'appuie sur le concept

de sorption-diffusion pour rendre compte et prévoir la perméabilité d'une paroi polymère simple ou composite, la connaissance des lois de sorption et de diffusion apparaît en effet comme étant le premier objectif à atteindre.

La caractérisation de matériaux barrières pose cependant un double problème qui est de mesurer des phénomènes qui sont à la fois lents et de faibles amplitudes. Cet important aspect métrologique nous a amené à perfectionner certaines méthodes de mesure présentes au laboratoire et à en développer d'autres (**Chapitre II**).

En premier lieu, pour réduire les délais de mise en équilibre des systèmes, il fallait utiliser des films aussi minces que possible. En effet, les modèles classiques développés pour décrire le comportement des solvants purs montrent que les délais utiles pour atteindre la demi-sorption des films plans augmentent comme le carré de l'épaisseur de ces derniers. Un deuxième aspect crucial pour cette étude concernait la sensibilité des appareils de mesure développés qui devait être très élevée pour permettre de caractériser avec précision les faibles quantités de matière mises en jeu. Un couplage en ligne des cellules de mesure avec des appareils de chromatographie en phase gazeuse a permis de bénéficier de la grande sensibilité de cette technique pour une analyse précise et fiable des propriétés mesurées.

La mesure de l'équilibre de sorption des solvants purs a été réalisée à l'aide de la méthode gravimétrique classique avec des échantillons de différentes épaisseurs qui ont permis de bien cerner la cinétique initiale et de disposer de valeurs stables caractéristiques du palier d'équilibre. Les coefficients de diffusion des liquides purs ont été estimés par modélisation numérique des flux obtenus en régime transitoire par la méthode de perméation différentielle. Cette méthode, antérieurement mise au point au laboratoire, permet d'accéder aux paramètres décrivant la loi de diffusion et en particulier au coefficient limite de diffusion du solvant considéré à dilution infinie dans le matériau polymère. En permettant un suivi des flux pendant le régime transitoire, cette méthode expérimentale présente également l'intérêt de révéler le cas échéant des phénomènes annexes tels que la relaxation du matériau mis au contact du solvant ou encore l'existence de comportements peu reproductibles ou sensibles à l'histoire du matériau, comme cela a pu être mis en évidence pour l'EVOH dans le cadre de cette étude.

Les propriétés de sorption et de perméabilité des matériaux purs ont ensuite été mesurées, pour différents mélanges liquides éthanol/i-octane/toluène, à l'aide de deux appareillages originaux qui reposent sur le même principe général. Dans chacun des cas, l'appareil est entièrement automatisé et la boucle de mesure est directement reliée à un chromatographe en phase gazeuse qui permet une analyse en ligne de la composition du désorbat ou du perméat. Les cycles d'acquisition sont entièrement pilotés par ordinateur de manière à optimiser la sensibilité des mesures pour chaque composition analysée.

L'avantage de ce type de dispositif sur les méthodes classiques est que, outre le fait que de faibles quantités deviennent mesurables avec cette méthode, l'ensemble de la chaîne de mesure est réalisée avec un circuit de vapeur entièrement clos sur lui-même, ce qui limite considérablement les risques de pertes généralement observées avec les procédures manuelles classiquement mises en œuvre dans le cas de matériaux beaucoup plus perméables.

A l'aide de ces nouveaux dispositifs de mesure il a ainsi été possible de doser des masses aussi faibles que 0.1 μg dans une vapeur provenant de la désorption multicomposant d'un échantillon mince pesant quelques dizaines de mg ou de mesurer des flux partiels aussi faibles que 10 mg par heure et par mètre carré à partir d'un film de moins de 10 cm^2 de surface utile.

L'étude expérimentale des systèmes binaires solvant pur/polymère (**Chapitre III**) a permis d'accéder à la plupart des coefficients de diffusion à *dilution infinie* et aux équilibres de sorption. A partir des mesures réalisées par perméation différentielle, il a été possible de caractériser les systèmes suivants : hydrocarbures/PEHD, hydrocarbures/liant et éthanol/Orgalloy-FT104. Ces systèmes correspondent aux perméabilités les plus élevées, les matériaux étant fortement plastifiés par le liquide considéré, avec un effet de plastification d'autant plus marqué que l'on opère à basse température. Cet effet de plastification a un très fort impact sur le coefficient de diffusion de l'espèce transférée qui, à titre d'exemple, diminue de près de deux ordres de grandeur pour les hydrocarbures dans le PEHD et le liant entre l'amont et la face aval du film.

Pour les plus faibles perméabilités, comme dans le cas du système toluène/FT104, la perméation différentielle a montré ses limites, les signaux mesurés étant trop faibles pour

permettre une exploitation valable. Un autre cas particulier concerne le transfert d'éthanol à travers l'EVOH pour lequel les courbes obtenues en perméation différentielle sont non reproductibles, avec des allures erratiques sans doute dues à une évolution microstructurale de ce matériau semi-cristallin. Dans ces derniers cas de figure, les coefficients de diffusion ont néanmoins pu être déterminés en réalisant une étude cinétique de la sorption sur de très longues durées.

Enfin, nous avons pu montrer que la variation en fonction de la température des diffusivités extrêmes, qui correspondent à la face amont et à la face aval du film, obéit à une relation d'Arrhenius pour les systèmes hydrocarbures/PEHD ou liant et éthanol/PEHD ou FT104. Les énergies d'activation correspondantes sont comprises entre 20 et 67 KJ.mol^{-1} et elles sont d'autant plus faibles que le matériau polymère est plastifié par le liquide considéré, évolution conforme à l'état de l'art antérieur.

Dans la deuxième partie du Chapitre III, la perméabilité des films monocouches a ensuite été étudiée pour des mélanges liquides des trois composants de l'essence modèle TF1 (10% volumique en éthanol, 45% en i-octane et 45% en toluène) qui sert de référence lors des tests de validation des réservoirs. Une étude antérieure, réalisée par l'industriel, a montré que l'i-octane n'est que très faiblement présent dans les processus de transfert. De façon complémentaire, les matériaux polymères polaires (EVOH et Orgalloy) ou apolaire ou faiblement polaire (PEHD et Liant) interagissent préférentiellement avec deux solvants majeurs, à savoir respectivement l'éthanol et le toluène. A partir de ces données et pour limiter le nombre – déjà très important – de mesures à réaliser, nous avons donc choisi de faire varier la composition des mélanges liquides sur une seule droite de conjugaison du diagramme ternaire correspondant, cette droite étant délimitée par les deux bornes que sont l'éthanol pur et le mélange équivolumique i-octane/toluène.

Un premier volet de cette étude a concerné la détermination expérimentale des propriétés de sorption et des perméabilités partielles. Une modélisation de ces propriétés de transfert a ensuite été réalisée sur la base du modèle de sorption-diffusion afin de déterminer les paramètres caractéristiques des lois de diffusion de chacune des espèces considérées (éthanol, i-octane et toluène) pour l'ensemble des matériaux étudiés.

Les équilibres de sorption caractéristiques de chacun des polymères testés ont pu être mesurés à l'aide de l'automate de sorption développé dans le cadre de cette thèse. Les mesures ont été effectuées pour de larges intervalles de composition à 40 et à 50°C. Selon une approche très pragmatique, les isothermes partielles obtenues ont ensuite fait l'objet de régressions polynômiales, afin de disposer d'une description mathématique simple de l'ensemble des valeurs de sorption qui est nécessaire pour la modélisation ultérieure de la perméabilité.

Un automate de pervaporation a ensuite permis de déterminer les perméabilités de ces matériaux, conduisant aux valeurs des flux partiels du toluène, de l'i-octane et de l'éthanol pour différentes compositions du mélange liquide. Un fait particulièrement marquant de cette étude est que certains composés facilitent fortement le passage d'autres espèces à travers un matériau barrière. Cet effet de synergie conduit à une diminution du caractère barrière, par rapport à ce que pouvaient laisser prévoir les flux des espèces pures, car les flux de ces espèces en mélange sont alors nettement augmentés. C'est par exemple le cas de l'éthanol qui passe de façon perceptible à travers le PEHD ou le Liant en présence d'hydrocarbures alors que le flux de ce composé pur est quasi nul pour ces deux matériaux. Un autre exemple correspond au transfert des hydrocarbures à travers l'Orgalloy-FT104. Dans ce dernier cas, on observe en effet qu'en présence d'éthanol, les flux d'hydrocarbures augmentent lorsque leurs activités dans le mélange liquide diminuent, ce qui témoigne encore d'un effet de synergie à mettre en rapport avec un effet de plastification induit par l'éthanol.

Une modélisation des lois de diffusion de chaque espèce à travers chaque matériau monocouche a ensuite été réalisée à partir des perméabilités expérimentales et des équilibres de sorption mesurés à l'aide des deux automates développés au laboratoire. Lors de ce calcul numérique, plusieurs modèles ont été testés pour les lois de diffusion en prenant comme base une variation exponentielle en fonction de la composition. Parmi les différentes expressions testées, le modèle TSVF2 – qui englobe la totalité des fractions volumiques des espèces mobiles locales dans une variable unique – a été retenu. Ce modèle nous a permis de décrire correctement les flux expérimentaux pour tous les matériaux à l'aide d'une loi de diffusion décrite par seulement trois paramètres contre quatre dans le modèle de Long généralisé qui ne conduit cependant pas à une amélioration significative. Le modèle TSVF2 possède également plus de sens physique et évite, mieux que le modèle de Long, les artefacts d'ajustement. En

outre, ce modèle permet éventuellement de rendre compte de l'évolution atténuée du coefficient de diffusion, résultant des contraintes mécaniques induites pour les taux de gonflement les plus élevés. Par ailleurs, les modélisations réalisées ont également permis d'apprécier la part de convection dans le transfert global de chaque solvant et d'obtenir les descriptions des profils de compositions caractéristiques de chaque système.

La perméabilité de films bicouches, correspondant à celles présentes dans la structure du réservoir pour carburants, a ensuite été étudiée à 40 et 50°C (**Chapitre IV**). Les principaux résultats obtenus ont confirmé que l'association de deux monocouches dans une structure bicouche permet d'augmenter l'effet barrière de façon importante. Mais, fait remarquable, la diminution globale de la perméabilité ne s'accompagne pas d'une diminution de chaque flux partiel dans les mêmes proportions. En effet, cette diminution concerne les espèces les plus mobiles dans les matériaux monocouches correspondants, alors qu'on observe au contraire une augmentation des flux des espèces les moins mobiles. Ces études ont également montré que, pour une composition donnée de la charge liquide, le sens du transfert avait une influence importante sur la perméabilité. Ainsi, pour augmenter l'effet barrière vis-à-vis d'une espèce donnée, il est important de placer à l'aval de la bicouche le matériau qui lui est le plus perméable.

Enfin, nous avons développé une approche originale qui nous a permis de prévoir les performances de deux bicouches PE/Liant (45/8 et 24/10 microns) à partir des caractéristiques des deux monocouches correspondantes. Bien qu'imparfaite, cette simulation nous a montré que les flux calculés étaient du même ordre de grandeur que les perméabilités mesurées expérimentalement, laissant ainsi bien augurer des possibilités futures dans ce domaine.

Au terme de ce travail, d'importants progrès ont donc déjà été réalisés vers la compréhension de la perméabilité de structures multicouches. Il apparaît cependant à ce stade qu'une très bonne connaissance des différents équilibres thermodynamiques de sorption dans tout le domaine de composition sera une étape fondamentale pour la résolution générale de ce problème complexe. Cette connaissance sera en effet nécessaire pour une bonne prise en compte des phénomènes de transfert et en particulier de ceux qui interviennent aux interfaces. Associée à un développement des méthodes numériques de résolution, la méthodologie

proposée ouvre ainsi la perspective du calcul prédictif de la perméabilité de matériaux multicouches à partir des propriétés des monocouches correspondantes.

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Madame Eliane ESPUCHE, Professeur, LMPB, Université de Lyon1, Villeurbanne

Monsieur Pierre SCHAETZEL, Professeur, LPM, IUT, Caen

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur KANAAN Charbel

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Contribution à l'étude de la perméabilité des matériaux polymères multicouches pour
l'optimisation des réservoirs pour carburants"**

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Génie des procédés et des produits** »

Fait à Vandoeuvre, le 04 octobre 2006

Le Président de l'IN.P.L.,

L. SCHUFFENECKER



NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX