



**HAL**  
open science

# Étude des aspects cinétiques et thermodynamiques gouvernant la perméabilité de modèles d'essence à l'interface de deux matériaux polymères barrières : application à l'optimisation de réservoirs pour carburants

Jing Zhao

► **To cite this version:**

Jing Zhao. Étude des aspects cinétiques et thermodynamiques gouvernant la perméabilité de modèles d'essence à l'interface de deux matériaux polymères barrières : application à l'optimisation de réservoirs pour carburants. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2010. Français. NNT : 2010INPL088N . tel-01754561

**HAL Id: tel-01754561**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01754561v1>**

Submitted on 30 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](mailto: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.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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

**INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**  
ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES INDUSTRIES CHIMIQUES  
ECOLE DOCTORALE :  
Sciences et Ingénierie des Ressources, Procédés, Produits, Environnement  
LABORATOIRE DE CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLECULAIRE

## **THÈSE**

Présentée pour l'obtention du grade de

**Docteur de l'INPL**

**Spécialité : Génie des Procédés et des Produits**

par

**Jing ZHAO**

*Ingénieur ENSIC*

**Étude des aspects cinétiques et thermodynamiques  
gouvernant la perméabilité de modèles d'essence à  
l'interface de deux matériaux polymères barrières :  
application à l'optimisation de réservoirs pour  
carburants**

**Directeur de thèse : Anne Jonquières**

Soutenue à huis clos le 14 décembre 2010

**Confidentiel pour une durée de 5 ans après soutenance**

**Composition du jury :**

Rapporteurs :	M. Pierre AIMAR	LGC, Toulouse
	M. Pierre SCHAETZEL	LPM, Caen
Examineurs :	M. Benoît BRULE	Arkema, Serquigny
	Mme. Anne JONQUIERES	INPL, Nancy
Invité :	M. Robert CLEMENT	retraité

*« Au fond, on ne sait que lorsqu' on sait peu;  
avec le savoir croît le doute. »*

**-- Johann Wolfgang von Goethe**

**À mes parents pour leur amour et soutien inconditionnel.**

**À mon amie pour sa présence constante.**

**À mes amis.**

**À tous ceux qui me sont chers.**

**À la mémoire de mon grand-père...**

# REMERCIEMENT

Cette thèse CIFRE est de fait le fruit de presque huit ans de travaux réalisés au **Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire** en collaboration avec le centre de recherche CERDATO d'Arkema dont je tiens à remercier les responsables pour m'avoir fait confiance et pour les soutiens financiers.

Je remercie également la directrice puis le directeur qui se sont succédés au LCPM de l'**Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques**, Madame Brigitte JAMART-GREGOIRE et Monsieur Alain DURAND, de m'avoir accueilli dans leur laboratoire.

Je remercie très chaleureusement mon directeur de thèse Mme Anne JONQUIERES, professeur à l'ENSIC pour ses conseils judicieux, son soutien et le suivi du travail, et sa disponibilité. J'ai eu la chance d'être son doctorant, ce personnage exceptionnel m'a enseigné non seulement des connaissances scientifiques mais aussi des qualités indispensables pour réussir dans la vie professionnelle.

Sans Monsieur Robert CLEMENT, cette thèse n'aurait pu voir le jour, ancien co-directeur de la thèse. Sa grande maîtrise et sa passion pour les calculs numériques, sa capacité à résoudre des problèmes complexes par une approche « simple », son enthousiasme ainsi que ses qualités humaines m'ont beaucoup touché. J'ai particulièrement apprécié son soutien continu même après son départ à la retraite en 2008.

Je remercie également Monsieur Benoît BRULE, ingénieur du CERDATO d'Arkema et mon tuteur industriel pour ses précieux conseils, encouragements et nombreuses études de caractérisation sans lesquelles cette thèse aurait été très incomplète.

Je tiens à remercier Pierre AIMAR, Directeur de Recherche au CNRS, et le Professeur Pierre SCHAETZEL pour avoir accepté d'examiner mon travail en étant les rapporteurs de cette thèse.

Je remercie les personnels techniques du laboratoire et tout particulièrement Monsieur Henri LENDA, technicien, et Monsieur Jean-Claude SIVault, assistant ingénieur, pour leurs contributions pour les mesures réalisées avec grand soin et le développement des aspects d'instrumentation automatisée liés au projet etc.

J'exprime ma sympathie à l'ensemble du personnel du laboratoire qui lui confère une ambiance chaleureuse. J'adresse plus particulièrement mes remerciements aux deux « nouvelles » maîtres de conférences de l'équipe d'Anne JONQUIERES : Halima ALEM-MARCHAND et Carole ARNAL-HERAULT qui ont toujours su animer cette équipe de recherche déjà très dynamique.

Je n'oublie pas les anciens doctorants ou post-doctorants du bureau : Magali, Paola, Fatiha et Ismail, avec lesquels j'ai passé des moments très agréables, particulièrement avec Ismail sans qui les trois ans n'aurait pas été aussi enrichissants. Je remercie également mes amis du laboratoire : Sébastien, Ludovic, Rudy, Hervé, Charlotte, Khalid, Maxime(les deux), Hicham, Florent, Zhou, Cheng, Ralf, Pasquale, Emelyne, Man, Anne-Sophie, Mélanie.

Je remercie aussi mon compatriote Wei LI, doctorant du LRGP, pour sa profonde amitié durant ces années passées ensemble. Et je lui souhaite le meilleur pour sa fin de thèse.

Enfin, je tiens à remercier mes parents qui me font confiance et m'encouragent tout le temps ; et mon amie Can pour m'avoir supporté pendant la thèse et son soutien au quotidien.

## **Etude des aspects cinétiques et thermodynamiques gouvernant la perméabilité de modèles d'essence à l'interface de deux matériaux polymères barrières : application à l'optimisation de réservoirs pour carburants**

### ***Résumé***

Répondant à une forte demande de sécurité, d'économie de poids et d'optimisation du volume utile, les réservoirs pour carburants sont actuellement généralement constitués d'une paroi barrière polymère multicouche visant à limiter les émissions de vapeurs dans l'atmosphère. Etre capable de prédire les perméabilités est primordial pour l'optimisation de telles structures. Grâce à des automates conçus au laboratoire, les mesures de sorption et de perméabilité ont été réalisées pour trois polymères leaders du domaine (PEHD, Liant et EVOH) et des mélanges modèles de carburants composés d'éthanol, d'*iso*-octane et de toluène. Les propriétés de sorption ont été modélisées par UNIQUAC et un nouveau modèle inédit SORPFIT. Les paramètres des lois de diffusion, de type TSVF2 ou Long généralisé, ont aussi été optimisés pour chaque polymère malgré une difficulté particulière pour l'EVOH. Une méthodologie originale a été ensuite proposée pour la prédiction des flux partiels des multicouches à partir des paramètres caractéristiques des monocouches correspondantes. Selon la nature et la disposition de chaque couche, deux cas de figures ont été identifiés : la limitation cinétique et la limitation thermodynamique du transfert, cette dernière étant estimée à partir des modèles de sorption initialement optimisés. La confrontation des calculs avec les mesures expérimentales réalisées pour des films bicouches et tricouches d'Arkema montre des prédictions très satisfaisantes. Cette approche est finalement étendue à la simulation de la perméabilité de structures multicouches plus complexes et plus représentatives des réservoirs pour carburants industriels.

**Mots clés:** Perméabilité, sorption, matériaux barrières, essence, transfert multicomposant, UNIQUAC, SORPFIT, films multicouches, réservoir de carburants

## **Study of the kinetic and thermodynamic aspects controlling the permeability of gasoline models at the interface of two polymeric barrier materials: application to the optimization of fuel tanks**

### ***Abstract***

Responding to a strong demand for security, weight reduction and volume optimization, the fuel tanks are currently usually made of polymer multi-layer barriers in order to limit vapour emissions into the atmosphere. The prediction of their permeability remains a world-wide critical challenge for the multi-layer optimization. Thanks to original semi-automated experimental set-ups, sorption and permeability measurements were carried out for three leading polymer materials (HDPE, EVOH and Binder) and model fuel mixtures of ethanol, *iso*-octane and toluene. The modelling of the sorption properties was successfully achieved by the UNIQUAC model and a new model called SORPFIT. The parameters of the diffusion laws according to the TSVF2 or the generalized Long models were also optimized for each polymer despite some difficulty with EVOH. An original methodology was then proposed for predicting the partial fluxes of polymer multi-layers from the characteristic parameters of the corresponding mono-layers. Depending on the nature and disposition of each layer, two scenarios were identified: the kinetics limitation and the thermodynamics limitation of mass transfer, the latter being estimated from the sorption models initially optimized. The comparison of the calculated fluxes with the experimental data obtained for bi-layer and tri-layer films provided by the world-wide industrial company Arkema showed that the predictions were very satisfying. This approach was then extended to the simulation of the permeability of more complex multi-layer structures which are more representative of commercial fuel tanks.

**Key words:** Permeability, sorption, barrier materials, gasoline, multi-component transfer, UNIQUAC, SORPFIT, multi-layer films, fuel tank

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I L'ETAT DE L'ART SUR LA PERMEABILITE DE MATERIAUX BARRIERES.....</b>	<b>4</b>
I.1 INTRODUCTION .....	4
I.2 PRESENTATION GENERALE DES SYSTEMES ETUDIES .....	6
I.2.1 <i>Les matériaux polymères monocouches étudiés</i> .....	7
1.2.1.1 PEHD ER2283 .....	7
1.2.1.2 Liant 18334 .....	7
1.2.1.3 EVOH DT .....	7
I.2.2 <i>Les matériaux polymères bicouches étudiés</i> .....	8
I.2.3 <i>Les matériaux polymères multicouches étudiés</i> .....	8
I.2.4 <i>Les mélanges modèles de carburants étudiés</i> .....	9
I.3 INTRODUCTION A LA PERMEABILITE DES MATERIAUX POLYMERES DENSES .....	10
I.3.1 <i>Le modèle de « sorption-diffusion »</i> .....	10
La force motrice du transfert de matière .....	12
I.3.2 <i>Généralités sur la sorption</i> .....	13
I.3.3 <i>Généralités sur la diffusion</i> .....	15
1.3.3.1 La loi de Fick .....	15
1.3.3.2 La loi de Fick thermodynamique .....	17
1.3.3.3 Modèles de Stefan-Maxwell et Spiegler .....	18
1.3.3.4 Approche par la thermodynamique des processus irréversibles.....	20
1.3.3.5 Diffusions Fickienne et non-Fickienne .....	21
I.3.4 <i>Diffusion d'un solvant pur</i> .....	22
1.3.4.1 Description des lois de diffusion.....	22
1.3.4.2 Le transfert par la convection.....	23
I.3.5 <i>Diffusion d'un mélange de solvants</i> .....	24
1.3.5.1 Description des lois de diffusion.....	24
1.3.5.2 Le transfert par la convection pour les mélanges .....	26
I.4 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES PROPRIETES DE PERMEABILITE DES MATERIAUX POLYMERES BARRIERES ETUDIES ET APPARENTES .....	28
I.4.1 <i>Introduction</i> .....	28
I.4.2 <i>Propriétés de perméabilité des films barrières monocouches</i> .....	28
1.4.2.1 Polyéthylène et polyéthylènes modifiés .....	28
1.4.2.2 EVOH .....	30
1.4.2.3 Autres polymères barrières monocouches.....	31
I.4.3 <i>Propriétés de perméabilité des films barrières multicouches</i> .....	32
1.4.3.1 Introduction.....	32
1.4.3.2 Perméabilité des films multicouches et modélisation .....	32
I.5 CONCLUSION .....	37
I.6 REFERENCES.....	38
<b>CHAPITRE II MESURES ET MODELISATION DU GONFLEMENT DE MATERIAUX POLYMERES BARRIERES DANS DES MELANGES MODELES DE CARBURANTS.....</b>	<b>45</b>
II.1. INTRODUCTION .....	45
II.2. ETUDE EXPERIMENTALE DE LA SORPTION PARTIELLE DE MELANGES MODELES DE CARBURANTS DANS DES MATERIAUX BARRIERES.....	47
II.2.1. <i>Introduction</i> .....	47
II.2.2. <i>Polyéthylène Haute Densité (PEHD ER2283)</i> .....	50
II.2.3. <i>Poly(éthylène-co-alcool vinylique) (EVOH DT)</i> .....	52
II.2.4. <i>Liant 18334</i> .....	55
II.3. MODELISATION DES RESULTATS DE SORPTION.....	57
II.3.1 <i>Considérations générales sur les modélisations</i> .....	57



<i>II.3.2 Introduction des modèles</i> .....	58
II.3.2.1 Modèles fondés sur la théorie des réseaux .....	58
Modèle de Flory-Huggins .....	58
Modèle « ENSIC » .....	59
II.3.2.2 Modèles fondés sur la théorie de pseudo-réaction : UNIQUAC .....	61
<i>II.3.3 Modélisation à partir du modèle UNIQUAC</i> .....	63
II.3.3.1 Paramétrage du modèle UNIQUAC .....	63
Paramètres UNIQUAC relatifs aux corps purs : $r_i$ et $q_i$ .....	63
Paramètres d'interaction binaire $\tau_{ij}$ et $\tau_{ji}$ .....	66
II.3.3.2 Calcul des activités pour les mélanges modèles de carburants éthanol/ <i>iso</i> -octane/ toluène .....	68
II.3.3.3 Principe de la modélisation par UNIQUAC des propriétés de sorption dans les matériaux polymères barrières .....	69
II.3.3.4 Résultats de modélisation par UNIQUAC des propriétés de sorption de mélanges modèles de carburants dans des matériaux barrières .....	72
II.3.3.4.1. Polyéthylène Haute Densité (PEHD ER2283) .....	72
Comparaison entre les activités dans les mélanges modèles de carburants et les activités calculées dans le polymère à l'aide du modèle UNIQUAC .....	72
Valeurs des paramètres UNIQUAC d'interaction binaire optimisés pour le PEHD .....	74
Calcul des activités à partir des fractions volumiques de solvants dans le PEHD gonflé .....	75
PEHD ER2283 : Bilan des activités estimées par UNIQUAC dans les deux phases liquide et polymère gonflé, pour les deux droites de conjugaison .....	77
II.3.3.4.2. Liant 18334 .....	78
Comparaison entre les activités dans les mélanges modèles de carburants et les activités calculées dans le polymère à l'aide du modèle UNIQUAC .....	78
Valeurs des paramètres UNIQUAC d'interaction binaire optimisés pour le Liant .....	79
Calcul des activités à partir des fractions volumiques de solvants dans le Liant gonflé .....	79
Liant : Bilan des activités estimées par UNIQUAC dans les deux phases liquide et polymère gonflé, pour les deux droites de conjugaison .....	81
II.3.3.4.3. EVOH DT .....	82
Comparaison entre les activités dans les mélanges modèles de carburants et les activités calculées dans le polymère à l'aide du modèle UNIQUAC .....	82
Valeurs des paramètres UNIQUAC d'interaction binaire optimisés pour l'EVOH DT .....	83
Calcul des activités à partir des fractions volumiques de solvants dans l'EVOH gonflé .....	84
EVOH DT : Bilan des activités estimées par UNIQUAC dans les deux phases liquide et polymère gonflé, pour les deux droites de conjugaison .....	86
II.3.4 Modélisation des propriétés de sorption à partir d'un nouveau modèle .....	87
II.3.4.1 Présentation du nouveau modèle .....	87
II.3.4.2 Premier test du modèle sur des données expérimentales de sorption déjà publiées .....	90
II.3.4.3 Mise en œuvre de SORPFIT : Détermination des paramètres .....	92
II.3.4.3.1. PEHD ER 2283 .....	93
II.3.4.3.2. Liant 18334 .....	95
II.3.4.3.3. EVOH DT .....	97
II.4. CONCLUSION .....	101
II.5. RÉFÉRENCES .....	103
ANNEXE II.1 : CALCUL DES ACTIVITES SELON LE MODELE UNIQUAC POUR LE PEHD ER 2283 .	108
ANNEXE II.2 : CALCUL DES ACTIVITES SELON LE MODELE UNIQUAC POUR LE LIANT .....	109
ANNEXE II.3 : CALCUL DES ACTIVITES SELON LE MODELE UNIQUAC POUR L'EVOH DT .....	110
ANNEXE II.4 : CALCUL DES ACTIVITES SELON LE MODELE SORPFIT POUR UN PU SELON LES DONNEES DE LA LITTERATURE .....	111
ANNEXE II.5: CALCUL DES FRACTIONS VOLUMIQUES ET MASSIQUES DES SOLVANTS DANS LE POLYMERE GONFLE SELON LE MODELE SORPFIT POUR LE PEHD ER 2283 ET LES DEUX DROITES DE CONJUGAISON DE L'ETHANOL ET DU TOLUENE .....	113
ANNEXE II.6 : CALCUL DES FRACTIONS VOLUMIQUES ET MASSIQUES DES SOLVANTS DANS LE POLYMERE GONFLE SELON LE MODELE SORPFIT POUR LE LIANT 18334 ET LES DEUX DROITES DE CONJUGAISON DE L'ETHANOL ET DU TOLUENE .....	115
ANNEXE II.7 : CALCUL DES FRACTIONS VOLUMIQUES ET MASSIQUES DES SOLVANTS DANS LE POLYMERE GONFLE SELON LE MODELE SORPFIT POUR L'EVOH DT ET LES DEUX DROITES DE CONJUGAISON DE L'ETHANOL ET DU TOLUENE .....	117

## **CHAPITRE III MESURE ET MODELISATION DES PROPRIETES DE PERMEABILITE DES MATERIAUX POLYMERES BARRIERES MONOCOUCHEES ..... 119**

III.1 INTRODUCTION.....	119
III.2 ETUDE EXPERIMENTALE DE LA PERMEABILITE DES MATERIAUX POLYMERES.....	120
III.3 LES RESULTATS DE PERMEABILITE DES FILMS MONOCOUCHEES AUX MELANGES LIQUIDES ...	124
III.3.1 Polyéthylène Haute Densité (PEHD ER2283).....	124
III.3.2 Liant 18334.....	127
III.3.3 EVOH DT .....	128
III.4 LA MODELISATION DE LA PERMEABILITE DES FILMS MONOCOUCHEES .....	131
III.4.1 Considérations générales .....	131
III.4.2 Principe de calcul.....	132
III.4.2.1 Double discrétisation du système.....	133
III.4.2.2 Processus de calcul .....	134
III.4.3 Résultats de modélisation pour le PEHD ER2283 .....	136
III.4.3.1 Optimisation de la loi de diffusion pour le PEHD ER .....	136
III.4.3.2 Profils de concentrations pour le PEHD ER2283 .....	138
III.4.3.3 Contribution de la convection au transfert global pour le PEHD ER2283.....	138
III.4.4 Résultats de modélisation pour le Liant .....	139
III.4.4.1 Optimisation de la loi de diffusion pour le Liant .....	139
III.4.4.2 Profils de concentrations pour le Liant .....	141
III.4.4.3 Contribution de la convection au transfert global pour le Liant.....	141
III.4.5 Résultats de modélisation pour l'EVOH.....	142
III.4.5.1 Nécessité de faire appel à une nouvelle loi de diffusion pour l'EVOH .....	142
III.4.5.2 Les résultats de modélisation pour l'EVOH .....	143
III.4.5.2.1 Optimisation de la loi de diffusion.....	143
III.4.5.2.2 Profils de concentration .....	145
III.4.5.2.3 Contribution de la convection .....	146
III.4.5.3 Discussion des résultats pour l'EVOH.....	148
III.4.5.3.1 Analyse par Calorimétrie Différentielle à Balayage (Differential Scanning Calorimetry DSC).....	148
III.4.5.3.2 Analyse thermomécanique dynamique (Dynamic Mechanical Thermal Analysis DMTA) .....	150
III.4.5.3.3 Diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) .....	153
III.5 CONCLUSION .....	156
III.6 RÉFÉRENCES.....	158
ANNEXE III.1 : COMPARAISON DES FLUX SIMULES ET MESURES POUR LE PEHD ER 2283 A 50°C	160
ANNEXE III.2 : COMPARAISON DES FLUX SIMULES ET MESURES POUR LE LIANT 18334 A 50°C....	161
ANNEXE III.3 : COMPARAISON DES FLUX SIMULES ET MESURES POUR L'EVOH DT A 50°C.....	162

## **CHAPITRE IV MESURE ET PREDICTION DES PROPRIETES DE PERMEABILITE DES MATERIAUX POLYMERES BARRIERES MULTICOUCHEES ..... 163**

IV.1 INTRODUCTION.....	163
IV.2 ÉTUDE EXPERIMENTALE DE LA PERMEABILITE DES MULTICOUCHEES.....	164
IV.2.1 Les perméabilités des structures bicouches .....	165
IV.2.1.1 La bicouche EVOH/Liant .....	165
IV.2.1.2 La bicouche PEHD/Liant.....	166
IV.2.2 Les perméabilités des structures tricouches La tricouche PEHD/Liant/EVOH .....	168
IV.3 MODELISATION DU TRANSFERT A TRAVERS UNE STRUCTURE MULTICOUCHE .....	170
IV.3.1 Considérations générales.....	170
IV.3.2 Principe de calcul et présentation du logiciel développé intitulé « Flux Multicouches »	171
IV.3.2.1 Hypothèses de calcul.....	172
IV.3.2.2 Discrétisation de la structure.....	172
IV.3.2.3 Initialisation du calcul.....	173
IV.3.2.4 Processus de calcul et considérations particulières pour le calcul des flux partiels à travers des films multicouches.....	174
IV.3.2.5 Le logiciel « Flux Multicouches » .....	177

<i>IV.3.3 Application à la prédiction des flux partiels pour les films bicouches et tricouche étudiés</i>	179
IV.3.3.1 La bicouche EVOH/Liant	179
IV.3.3.2 La bicouche Liant/EVOH	182
IV.3.3.3 La bicouche PEHD/Liant	184
IV.3.3.4 La bicouche Liant/PEHD	186
IV.3.3.5 La tricouche EVOH/Liant/PEHD	187
IV.3.3.6 La tricouche PEHD/Liant/EVOH	189
<i>IV.3.4 La prédiction de la perméabilité pour des structures multicouches utilisées dans les réservoirs pour carburants</i>	191
IV.3.4.1 La prédiction pour des films multicouches théoriques	191
IV.3.4.2 La prédiction pour des multicouches de réservoirs pour carburants	193
IV.3.4.3 Influence de l'épaisseur de chacune des couches	194
IV.3.4.4 Influence de la composition du mélange modèle de carburants	197
IV.3.4.5 Influence de la structure du film multicouche	199
<b>IV.4 CONCLUSION</b>	<b>200</b>
<b>IV.5 REFERENCES</b>	<b>201</b>
<b>ANNEXE IV.1 : COMPARAISON DES FLUX PREDITS ET MESURES POUR LES BICOUCHES EVOH/LIANT ET LIANT/EVOH</b>	<b>202</b>
<b>ANNEXE IV.1 : COMPARAISON DES FLUX PREDITS ET MESURES POUR LES BICOUCHES EVOH/LIANT ET LIANT/EVOH</b>	<b>202</b>
<b>ANNEXE IV.2 : COMPARAISON DES FLUX PREDITS ET MESURES POUR LES BICOUCHES LIANT/PEHD ET PEHD/LIANT</b>	<b>204</b>
<b>ANNEXE IV.3 : COMPARAISON DES FLUX PREDITS ET MESURES POUR LES TRICOUCHES EVOH/LIANT/PEHD ET PEHD/LIANT/EVOH</b>	<b>205</b>
<b>ANNEXE IV.4 : LES FLUX PARTIELS ET GLOBAUX PREDITS POUR UNE MULTICOUCHE PEHD/LIANT/EVOH/LIANT/PEHD</b>	<b>206</b>
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>207</b>
<b>LISTE DES FIGURES</b>	<b>211</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX</b>	<b>216</b>

# LISTE DES SYMBOLES

## **Symboles mathématiques**

$\iint_S dS$	Intégrale de surface
$\iiint_V dV$	Intégrale de volume
$\vec{\nabla}$	Opérateur tridimensionnel de divergence

## **Symboles latins**

$A_{ij}$	Paramètres UNIQUAC décrivant l'influence de la température
$a_i$	Activité du composé i
$c_i$	Concentration molaire de l'espèce i (mol.l <sup>-1</sup> )
$c_{i0}$	Concentration molaire de l'espèce i à l'état standard (mol.l <sup>-1</sup> )
$c_T$	Concentration molaire totale (mol.l <sup>-1</sup> )
$C_w$	Concentration massique locale en eau (g <sub>eau</sub> /cm <sup>3</sup> <sub>polymère</sub> )
$C_s$	Teneur massique du composé I (g solvant I / g mélange)
$D_0$	Coefficient de diffusion limite ( $\Phi_s$ ou $C_s = 0$ ) (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
$D_T$	Coefficient de diffusion thermodynamique (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
$D_i$	Coefficient de diffusion de l'espèce i à une teneur locale définie (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
$D_{ij}$	Coefficient de diffusion binaire (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
$e$	Epaisseur de membrane (μm)
$E_{0,i}$	Energie d'activation (kJ/mol)
$E'$	Module de conservation (Mpa)
$E''$	Module de perte (Mpa)
$g^E$	Enthalpie libre d'excès
$J_i$	Flux total de l'espèce i (mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> ou autre unité précisée)
$J_{i,c}$	Flux de convection de l'espèce i (mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> ou autre unité précisée)
$J_{i,d}$	Flux de diffusion de l'espèce i (mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> ou autre unité précisée)
$K_{ij}$	Coefficient de friction pour le modèle Spiegler
$K_{0,i}$	Equivalent de la constante de Henry pour l'espèce i (SORPFIT)
$K_i, K'_i$	Coefficient de pondération pour TSVF2
$L_i$	Coefficient de proportionnalité du composé i
$L_{ij}$	Coefficient de transport, rend compte l'effet de couplage
$m_0$	Masse de polymère à l'état sec (g)
$M_t$	Masse absorbée au temps t

$M_{\infty}$	Masse absorbée à l'équilibre
$p^0$	Pression à l'état standard
$p$	Pression
$P_i$	Perméabilité de la couche $i$ dans la structure
$P_M$	Perméabilité moyenne de la structure multicouche
$P_w^M$	Perméabilité d'une structure multicouche à l'eau
$R$	Constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )
$r_i$	Volume moléculaire de Van der Waals
$q_i$	Surface moléculaire de Van der Waals
$R_k$	Paramètre de contribution de groupe de volume
$Q_k$	Paramètre de contribution de groupe de surface
$T$	Température
$T_g$	Température de transition vitreuse
$T_{\alpha}$	Température de transition principale $\alpha$
$u_{ij}$	Energie d'interaction entre molécule $i$ et $j$
$U_{ij}$	Facteur de contribution de l'espèce $j$ à la sorption de $i$ (SORPFIT)
$v_i$	Vitesse de déplacement de l'espèce $i$
$w_i$	Fraction massique de l'espèce $i$
$Z$	Nombre de coordination

### ***Symboles grecs***

$\alpha$	Diffusivité thermique ( $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ )
$\chi$	Paramètre d'interaction de Flory-Huggins
$\Phi_{\text{total}}$	Fraction volumique totale de l'ensemble de solvants présents dans le polymère
$\Phi_i$	Fraction volumique de l'espèce $i$ dans le polymère
$\Phi_s$	Fraction volumique du solvant $S$ dans le polymère
$\phi_G$	Flux de dissipation de l'énergie libre
$\theta_i$	Fraction surfacique du composé $i$
$\tau_{ij}$	Paramètre d'interaction binaire d'UNIQUAC
$\tan\delta$	Facteur d'amortissement
$\gamma$	Coefficient de plastification
$\gamma_i$	Coefficient d'activité de l'espèce $i$
$\mu_i$	Potentiel chimique de l'espèce $i$
$\mu_i^0$	Potentiel chimique de l'espèce $i$ à l'état standard
$v_i$	Volume molaire du composé $i$
$v_f$	Volume libre du système solvant/polymère ( $\text{m}^3\text{.mol}^{-1}$ )
$v^{\neq}$	Vitesse volumique moyenne du solvant
$\rho_i$	Masse volumique de $i$ ( $\text{kg.m}^3$ )

$\omega_i$  Fraction massique de l'espèce  $i$  dans le modèle de Koros

### ***Abréviations***

<b>EVOH</b>	Poly(Ethylène-co-alcool vinylique)
<b>Liant</b>	Polyéthylène greffé anhydride maléique
<b>PA6</b>	Polycaprolactame
<b>PEBD</b>	Polyéthylène basse densité
<b>PEHD</b>	Polyéthylène haute densité
<b>PVC</b>	Polychlorure de vinyle
<b>PVDF</b>	Poly(fluorure de vinlydidène)
<b>PET</b>	Poly(téréphtalate d'éthylène)
<b>PVA</b>	Poly(alcool vinylique)
<b>Fuel C</b>	Mélange équivolumique de toluène et d' <i>iso</i> -octane
<b>TF1</b>	Mélange modèle d'essence 10% éthanol 45% <i>iso</i> -octane 45% toluène en volume

## **INTRODUCTION GENERALE**





## INTRODUCTION GENERALE

Répondant à une demande 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. 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.

De manière générale, la perméation de mélanges liquides organiques à travers des matériaux polymères est un **processus complexe** qui associe des phénomènes thermodynamiques et cinétiques fortement non-linéaires et souvent couplés. Le problème se complique encore pour les matériaux polymères barrières en raison des difficultés de mesure de **très faibles flux**.

L'enjeu de ce travail de recherche réalisé dans le cadre d'un contrat CIFRE avec Arkema est particulièrement important pour les matériaux barrières, à la fois en termes de métrologie pour la mesure de très faibles flux et de modélisation de phénomènes de transfert particulièrement complexes. Le cas des films barrières multicouches apporte encore une complexité supplémentaire, très peu abordée dans la littérature internationale où les approches restent encore largement expérimentales, liée à la présence des interfaces entre des couches polymères dont les propriétés de transfert sont très différentes.

Notre **objectif ultime** dans cette thèse est de pouvoir prévoir la perméabilité d'une barrière polymère multicouche pour être en mesure d'en **optimiser la structure** de façon rationnelle. Une telle optimisation permettrait notamment de répondre à l'évolution de la composition des carburants fixée par les futures normes environnementales. Notre stratégie consiste 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 multicouches de complexité croissante par le biais de l'expérience et de la modélisation. Dans ce contexte, l'étude de matériaux bicouches est une étape clé pour celle des matériaux multicouches car un matériau multicouche peut être fondamentalement considéré comme une succession de bicouches élémentaires.

Dans une thèse CIFRE-Arkema précédente à caractère principalement expérimental, la thèse de Charbel Kanaan soutenue le 17 octobre 2006 à Nancy, la métrologie avait fait l'objet de développements importants. Cependant, par manque de temps, les mesures avaient dû être limitées à un domaine de composition spécifique pour des mélanges ternaires éthanol/ iso-octane / toluène qui sont des modèles de carburants largement utilisés dans l'industrie pour l'évaluation des propriétés de ces matériaux. Il s'agissait plus précisément de la droite de conjugaison

correspondant à des mélanges équivolumiques de toluène et d'*iso*-octane avec des proportions croissantes en éthanol.

Faisant suite à cette première thèse, cette nouvelle thèse se propose donc d'étendre le champ des données expérimentales à un domaine de composition permettant une modélisation globale et surtout d'élaborer un modèle général rendant compte du transfert du carburant dans les structures multicouches. La modélisation demande de lever **deux verrous essentiels** :

- Le premier est **la mise en œuvre de modèles de sorption et de diffusion généralisables** sur l'ensemble du domaine de composition pour chacun des polymères considérés en tant que monocouches.
- Le second est de pouvoir **décrire correctement les compositions au niveau des interfaces entre deux matériaux polymères successifs** pour pouvoir rendre compte du transfert à travers des bicouches, des tricouches puis des multicouches encore plus complexes.

La thèse est structurée en 4 chapitres qui marquent chacun une étape dans la démarche que nous avons adoptée pour la modélisation globale de la perméabilité de multicouches complexes.

Le **chapitre I** présente de façon détaillée le contexte de l'étude, les matériaux polymères et les mélanges modèles de carburants étudiés. Il expose ensuite les principes généraux permettant de décrire la perméabilité de matériaux polymères denses selon le modèle de « sorption-diffusion ». Enfin, il réalise **un état de l'art** sur la perméabilité de matériaux polymères barrières, monocouches et multicouches, qui permet d'apprécier le caractère novateur et les principaux enjeux du sujet développé.

Le **chapitre II** s'intéresse aux **propriétés de sorption** (ou de gonflement) de trois matériaux polymères leaders sur ce marché (le PEHD, le Liant et l'EVOH) au contact de mélanges modèles de carburants. L'étude de la sorption est fondamentale car elle détermine les compositions à l'entrée de chaque couche polymère, ce qui est indispensable pour le calcul rigoureux de la perméabilité. La modélisation des propriétés de sorption est également développée sur la base d'un premier modèle de type UNIQUAC puis d'un nouveau modèle qui apporte des avantages spécifiques qui seront détaillés.

Le **chapitre III** décrit les **propriétés de diffusion** pour les trois matériaux précédents et les mêmes domaines de composition de mélanges modèles de carburants. Sur la base d'un nouvel automate de perméation, les études expérimentales réalisées par C. Kanaan sont étendues à un nouveau domaine de composition, conduisant ainsi à un nombre total important de données plus représentatives du diagramme ternaire éthanol/*iso*-octane/toluène. La modélisation de ces données de perméabilité est ensuite développée pour conduire à des **lois de diffusion**. Ces lois décrivent la variation des coefficients de diffusion de l'éthanol, du toluène et de l'*iso*-octane en fonction de la composition locale pour chacun des polymères étudiés et leur détermination est une étape critique pour atteindre notre objectif ultime.

Le **chapitre IV** est principalement consacré à l'étude expérimentale et théorique de la perméabilité de matériaux polymères bicouches et tricouches. Il propose une **nouvelle méthodologie de calcul** de la **perméabilité de structures polymères multicouches** sur la base des propriétés thermodynamiques (sorption) et cinétiques (diffusion) des monocouches correspondantes qui ont

fait l'objet des chapitres II et III. Cette nouvelle méthodologie est évaluée pour la prédiction des propriétés de perméabilité des matériaux bicouches et tricouches modèles fournis par Arkema. La dernière partie du chapitre IV étend finalement cette première approche à la simulation de la perméabilité de structures multicouches plus complexes et plus représentatives des réservoirs pour carburants industriels.

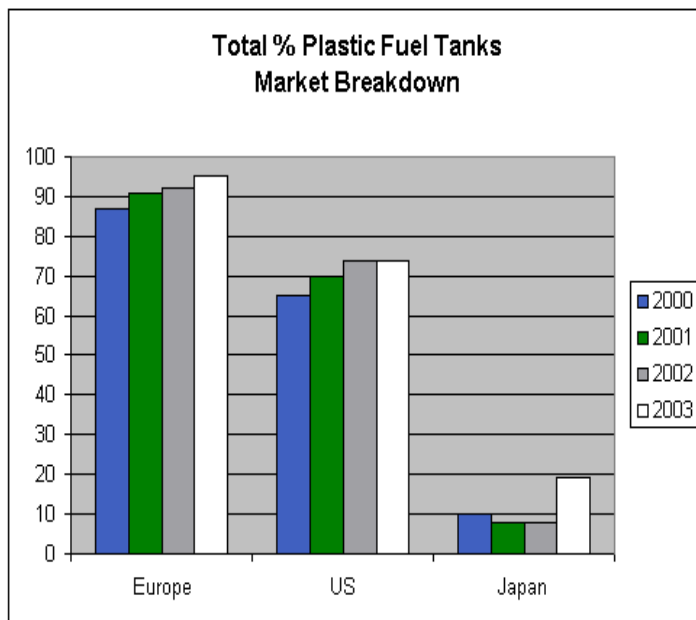
## **CHAPITRE I**

# **L'ETAT DE L'ART SUR LA PERMEABILITE DE MATERIAUX BARRIERES**



## I.1 INTRODUCTION

Les réservoirs de carburants en plastique sont déjà largement utilisés dans l'industrie automobile (**Figure I. 1**) et selon des prédictions de marché pour 2012, ils ne cessent d'augmenter. La raison pour laquelle cette popularité est mondiale est qu'ils combinent des avantages déterminants. La légèreté des matériaux polymères permet de réduire considérablement le poids total du système de stockage et de distribution de carburant et donc de baisser la consommation. De plus, les matériaux polymères résistent aux frottements abrasifs et à la corrosion, tout en conduisant à un prix de fabrication très favorable. La grande flexibilité géométrique autorisée par ces matériaux facilite également beaucoup l'utilisation des espaces utiles dans un véhicule. Mais plus important encore, les réservoirs en plastique ne cassent pas en cas de choc brutal ou d'accident contrairement aux réservoirs en métal, ce qui est crucial pour éviter le feu à cause de fuites de carburants et assurer la sécurité de tous.



**Figure I. 1** : Marché des réservoirs de carburants en plastique selon Automotive Fuel System – ITB Group

Mais leurs producteurs sont confrontés à des problèmes très sérieux liés à l'émission des COVs (Composés Organiques Volatils) par évaporation depuis la mise en place de normes environnementales très sévères. Ces différentes normes européennes ou américaines font généralement appel à une méthode de mesure de ces émissions appelée « **Sealed Housing for Evaporative Determination** ». Cette méthode impose la mesure pour un véhicule entier à moteur coupé dans une enceinte fermée. Les COVs émis sont analysés par un détecteur à ionisation de flamme à la sortie d'un circuit de collecte par circulation d'air.

Depuis presque 20 ans, la communauté internationale a mis en place une série de normes (ou standards) afin de limiter l'émission des véhicules par évaporation. Le **Tableau I. 1** récapitule l'évolution de ces normes en Europe et aux Etats-Unis. En Europe, depuis la première norme apparue en Juillet 1993, le niveau d'émission autorisé a considérablement été réduit. La norme Euro 5 est le standard actuel depuis septembre 2009, il limite l'émission à 2.0g par test (ces tests peuvent durer jusqu'à 36h). En comparant avec la norme Euro 1 de 1993, la réduction correspond à

plus de 90% et elle est donc très importante. Aux Etats-Unis, les différentes agences environnementales ont chacune leurs propres standards correspondant à des niveaux d'émission très réduits. A titre d'exemple, en Californie, la norme PZEV (Partial Zero Emission Vehicle) limite à 0,35g les émissions par test de 3 jours pour le véhicule entier, et la norme ZEV (Zero Emission Vehicle) qui devrait s'appliquer en 2010 prévoit même une émission nulle pour environ 10% des véhicules.

**Tableau I. 1** : Les normes et standards d'émissions de carburants en Europe et aux Etats-Unis [1-6]

Standard	Date effective	Emission	Standard	Date effective	Emission
Europe			USA		
EURO 1	Jul 1993	20.0g / 24 h	Tier I (EPA)		2g / test
EURO 2	Jan 1996	2.0g / h	<b>Tier II(EPA)</b>	<b>100% à 2007</b>	<b>0.95g / test</b>
EURO 3	Jan 2000	2.0g / 24 h	LEV I(CARB)		2.0g / test
EURO 4	Jan 2005	2.0g / 24 h	<b>LEV II(CARB)</b>	<b>100% à 2007</b>	<b>0.5g / test</b>
<b>EURO 5 *</b>	<b>Sep 2009</b>	<b>2.0g / 36h</b>	PZEV(CARB)		0.35g / test
EURO 6 *	Sep 2014	2,0g / 36h.	ZEV(CARB)	11% à 2010	0g / test

EPA : Environmental Protection Agency

CARB : California Air Resources Board – Durée du test : 3 jours

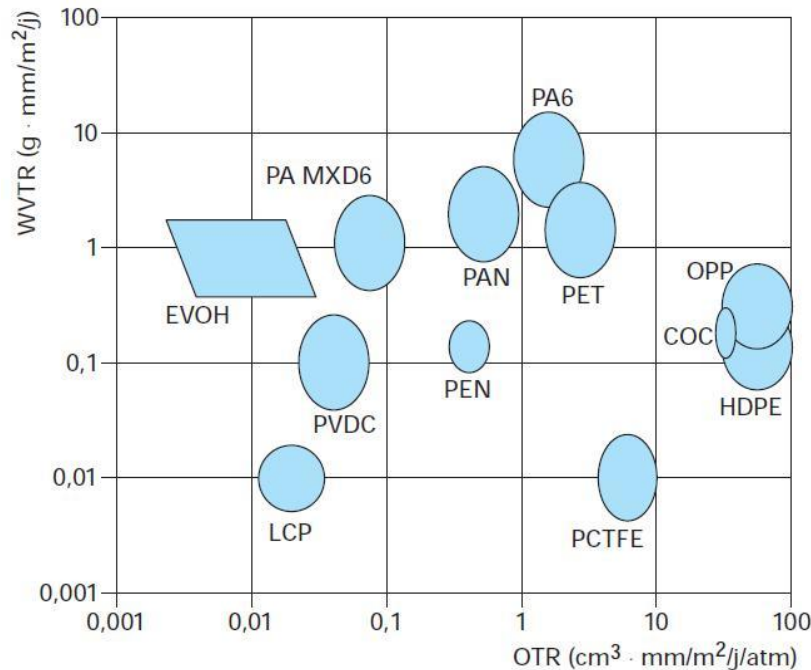
Des telles exigences obligent les constructeurs automobiles à s'adapter à ces contraintes de plus en plus fortes. Des solutions innovantes et une optimisation des structures de réservoirs multicouches sont devenus les principaux défis à relever. C'est la raison pour laquelle les matériaux barrières polymères sont largement utilisés dans ce contexte, et des structures multicouches permettent d'améliorer les performances barrières et la tenue mécanique tout en gardant des avantages vis-à-vis des réservoirs en métal.

Cependant, de telles structures complexes sont difficiles à étudier, et tout particulièrement leurs propriétés de sorption et perméabilité. En effet, en raison de l'effet barrière qui limite considérablement les niveaux de sorption et de perméabilité, ces grandeurs sont très difficiles à déterminer. Par ailleurs, le transfert de matière dans de tels milieux complexes qui impliquent de fortes interactions et la problématique particulière des interfaces dans les multicouches sont particulièrement difficiles à appréhender. C'est probablement la raison pour laquelle il existe jusqu'à présent très peu d'études concernant ces réservoirs déjà très utilisés dans notre vie quotidienne. De plus, les politiques actuelles visant à développer des biocarburants en tant qu'alternatives aux carburants fossiles imposent un nouveau défi dans ce domaine car la diversité de ces biocarburants oblige à élargir la gamme des carburants étudiés, ce qui augmente encore considérablement le nombre de mesures à réaliser.

Ce premier chapitre présente une étude bibliographique sur les matériaux barrières polymères utilisés dans les réservoirs pour carburants étudiés et introduit les connaissances fondamentales des phénomènes de perméation, sorption et diffusion qui seront essentielles dans la suite de notre travail.

## I.2 PRESENTATION GENERALE DES SYSTEMES ETUDIES

Les polymères barrières sont à l'état semi-cristallin, et la phase cristalline peut être considérée comme imperméable. Des propriétés barrières intéressantes sont obtenues lorsque la structure perméable (phase amorphe) possède une densité cohésive importante liée à sa nature chimique et à une faible fraction de volume libre.



**Figure I. 2** : Perméabilité à l'eau (WVTR – Water Vapor Transmission Rate) et à l'oxygène (OTR – Oxygen Transmission Rate) des principaux polymères barrières utilisés [7]

La **Figure I. 2** indique les perméabilités à l'eau et à l'oxygène des principaux polymères barrières. Parmi ces polymères barrières, on trouve des polymères de grande consommation comme le polyéthylène haute densité (HDPE) et le poly(téréphtalate d'éthylène) (PET) mais aussi des polymères techniques comme des polyamides et d'autres polyesters. Des polymères chlorés (PVC, PVDC) ou fluorés (PCTFE) présentent souvent des propriétés barrières améliorées. Des polymères cristaux liquides (LCP) sont également connus pour leurs propriétés barrières exceptionnelles. Leur morphologie unique permet d'obtenir des solubilité et diffusivité très réduites mais ils sont chers à cause du prix élevé des monomères. Certains copolymères poly(éthylène-co-alcool vinylique) (EVOH) présentent enfin également des propriétés barrières excellentes vis-à-vis des hydrocarbures et de l'oxygène, mais ils sont sensibles à l'humidité.

Dans la suite de cette partie, les différents systèmes étudiés dans la thèse vont être présentés en commençant par les différents systèmes polymères monocouches, bicouches et multicouches puis en s'intéressant aux mélanges modèles de carburants étudiés.



## I.2.1 Les matériaux polymères monocouches étudiés

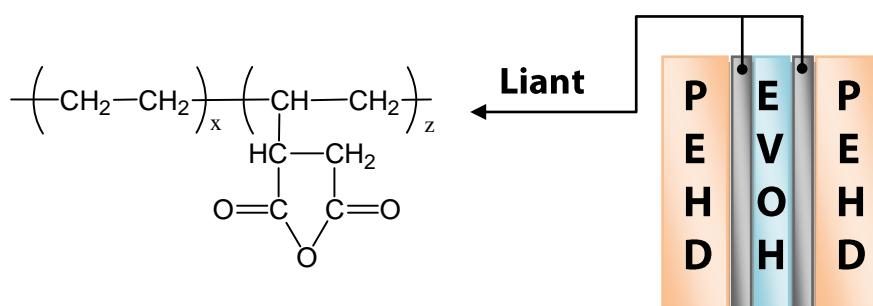
### 1.2.1.1 PEHD ER2283

Le polyéthylène est le polymère le plus simple, le moins cher, et le plus utilisé au monde. Sa synthèse est faite à partir de produits issus de la pétrochimie et, selon les procédés de production, il existe plusieurs grades de polyéthylène, comme le PEBD (polyéthylène basse densité), le PEHD (haute densité), PEUHPM (à masse molaire très élevée), PEBDL (basse densité linéaire) etc.

Nous disposons d'un grade de polyéthylène haute densité ER2283 qui est fourni par Arkema. Il se présente sous forme de films de différentes épaisseurs allant de 10 µm à 500 µm. Le fait de disposer de plusieurs épaisseurs nous permet d'optimiser les conditions de mesure, à la fois la durée de manipulation et la sensibilité qui est liée à l'erreur relative des mesures.

### 1.2.1.2 Liant 18334

Jouant le rôle de couches intermédiaires dans une structure multicouche, le liant 18334 est un PEBDL modifié (**Figure I. 3**). En fait, il s'agit d'un PEBDL greffé par de l'anhydride maléique, grade développé pour la co-extrusion des films barrières multicouches. Il offre une excellente adhésivité entre le polyéthylène, le polyamide et l'EVOH. Le liant 18334 est un produit commercialisé par Arkema sous la marque déposée OREVAC® [8].



**Figure I. 3 :** Présentation schématique d'un film multicouche et de la place du liant

### 1.2.1.3 EVOH DT

C'est un copolymère poly(éthylène-co-alcool vinylique) obtenu par copolymérisation d'éthylène et d'acétate de vinyle suivie d'une étape de modification chimique permettant d'obtenir les groupes hydroxyle (hydrolyse ou alcoolise basique). Il présente d'excellentes propriétés barrières à l'oxygène, idéales pour allonger la durée de conservation des aliments, ou aux hydrocarbures. Il est donc très couramment utilisé dans l'emballage alimentaire et dans les réservoirs de carburants pour automobiles.

Typiquement, dans un réservoir pour carburant multicouche, l'EVOH est co-extrudé au milieu d'un autre plastique. Les copolymères EVOH sont définis par leur taux d'éthylène. Le grade qui contient le moins d'éthylène possède de meilleures propriétés barrières, en revanche, il a une température d'extrusion plus élevée. Le choix de la composition d'un copolymère EVOH pour une application barrière résulte donc d'un compromis.

Le copolymère EVOH de la marque déposée Soarnol® impliqué dans la structure multicouche étudiée par Arkema contient 29 mol.% d'éthylène [9]. Comme le montre la **Figure I. 3**, il se trouve en position centrale au milieu de deux couches de liant. Pour les raisons indiquées précédemment, nous disposons de différentes épaisseurs pour les films d'EVOH allant de 10 µm à 300 µm.

Quelques propriétés physiques et chimiques des trois polymères barrières étudiés sont finalement récapitulées dans le **Tableau I. 2**.

**Tableau I. 2** : Les propriétés des polymères barrières monocouches étudiés [8-10]

	<b>PEHD ER2283</b>	<b>Liant 18334</b>	<b>EVOH DT (29 mol.% d'éthylène)</b>
<b>Densité (g/cm<sup>3</sup>)</b>	0,9426 (29°C)	0,9144 (25°C)	1,21
<b>T de fusion (°C)</b>	133	125	188
<b>T de cristallisation (°C)</b>	-	-	163
<b>T de ramollissement (°C)</b>	130	95	-
<b>Tg (°C)</b>	≈ -115	-	62

### I.2.2 Les matériaux polymères bicouches étudiés

Le multicouche le plus simple est une membrane bicouche qui est fabriquée par co-extrusion de deux polymères, un polymère barrière et un autre polymère (ici le liant). Nous avons à notre disposition deux séries de bicouches PEHD/Liant et EVOH/Liant avec des épaisseurs différentes. Les épaisseurs de chaque couche ont été déterminées par microscopie optique, au Centre de Recherche d'Arkema à Serquigny (le CERDATO).

Par convention, le premier polymère dans l'appellation d'une bicouche correspond au polymère à la face interne du rouleau fourni par Arkema.

**Tableau I. 3.** Les différents films multicouches étudiés

	<b>Épaisseurs (µm)</b>	<b>Mesurées optiquement</b>
<b>PEHD/Liant</b>	25/10	24/10
	50/10	45/8
<b>EVOH/Liant</b>	20/10	25/9
<b>PEHD/Liant/EVOH</b>	50/10/10	48/10/10
	25/10/10	25/11/10

### I.2.3 Les matériaux polymères multicouches étudiés

Nous avons également étudié un seul film multicouche d'ordre supérieur, limité à 3 couches seulement, en raison des durées des mesures correspondantes qui sont exceptionnellement longues. Le film tricouche étudié est le système PEHD/Liant/EVOH dont le **Tableau I. 3** résume les caractéristiques en termes d'épaisseurs des différentes couches.

### I.2.4 Les mélanges modèles de carburants étudiés

Les carburants sont généralement des mélanges très complexes et pour faciliter la caractérisation des réservoirs pour carburants, la littérature et les pratiques industrielles font généralement appel à des **mélanges modèles de carburants**.

De la même manière, nous avons choisi des mélanges modèles de carburants qui contiennent les **trois principaux solvants iso-octane, toluène et éthanol**, en adéquation avec le mélange modèle de référence le plus largement utilisé pour caractériser les réservoirs dans l'industrie. Ce mélange appelé TF1 associe 10 vol.% d'éthanol, 45 vol.% d'iso-octane et 45 vol.% de toluène. Dans les mélanges étudiés, l'iso-octane représente les alcanes qui constituent environ 40 à 70% de l'essence, et le toluène les aromatiques qui représentent 20 à 50%.

Dans les mélanges modèles étudiés, il est impératif de prendre en compte les composés selon leur ordre d'importance dans les carburants mais également selon leur capacité à induire un gonflement des matériaux barrières considérés. Ainsi, bien qu'il soit à l'heure actuelle très minoritaire dans les carburants en Europe, l'éthanol joue un rôle important car la plupart des matériaux barrières sont sensibles à des composés oxygénés et c'est tout particulièrement le cas de l'EVOH DT étudié. Dans les mélanges modèles de carburants, l'éthanol représente les biocarburants qui sont issus de ressources renouvelables et son introduction dans les formulations de carburants a un impact important sur la perméabilité des réservoirs comme nous le verrons par la suite.

Par manque de temps, nous avons été dans l'impossibilité d'étudier l'intégralité du diagramme ternaire correspondant aux mélanges modèles de carburants associant l'iso-octane, le toluène et l'éthanol. Des travaux antérieurs réalisés dans le cadre de la thèse de Charbel Kanaan[11] ont cependant déjà montré que parmi les trois solvants étudiés seulement deux jouent un rôle déterminant pour les polymères barrières étudiés: il s'agit de l'éthanol et du toluène qui ont été appelés « solvants pilotes ».

Dans la thèse antérieure, les travaux s'étaient concentrés sur une droite de conjugaison spécifique, correspondant à une composition équi-volumique en toluène et iso-octane (le mélange 50/50 correspond au modèle d'essence Fuel C selon le document technique SAE J1681 publié par l'organisme de certification américain appelé « Gasoline, Alcohol, and Diesel Fuel Surrogates for Material Testing » et disponible en ligne[12]) dans laquelle la part de l'éthanol variait de 0 à 100% en volume. Cette première droite de conjugaison, appelée par souci de simplicité **droite de conjugaison de l'éthanol**, a permis d'évaluer l'impact de l'addition de composés oxygénés sur les réservoirs pour carburants. Nous avons également réalisé des mesures avec cette droite de conjugaison afin de compléter l'étude précédente.

Dans cette nouvelle thèse, nous avons également effectué des séries de nouvelles mesures avec une nouvelle droite de conjugaison qui correspond à une composition équi-volumique en éthanol et iso-octane, avec cette fois-ci une teneur en toluène variant entre 0 et 100%. L'étude sur cette nouvelle droite de conjugaison, appelée **droite de conjugaison du toluène** par souci de simplicité, complète nos données expérimentales par rapport au deuxième « solvant pilote » ce qui est nécessaire pour la modélisation des propriétés de sorption et de perméabilité. (cf. Chapitre II.3).

### I.3 INTRODUCTION A LA PERMEABILITE DES MATERIAUX POLYMERES DENSES

La perméation à travers un matériau solide est un phénomène de migration d'un perméant (ex. liquide, gaz ou vapeur) sous l'effet d'un gradient de force motrice qui peut être de nature multiple. La perméabilité, qui est un paramètre intrinsèque, définit la capacité de transfert de matière du matériau. Selon la nature du solide, il peut y avoir plusieurs types de transports comme la diffusion de Knudsen dans un matériau poreux ou microporeux, la diffusion à travers une membrane polymère dense ou bien encore la diffusion des ions ou des protons à travers une membrane ionique.

Dans notre travail, nous nous limiterons à l'étude de la perméation à travers des **matériaux polymères denses** dont le principe va être développé à la suite.

La perméation liquide à travers une membrane dense la plus couramment utilisée aujourd'hui est la pervaporation. Il s'agit d'une technique de séparation membranaire qui permet de fractionner un mélange liquide en le vaporisant partiellement à travers une membrane polymère perméable. La force motrice du transfert est un gradient de potentiel chimique qui est assuré par la vaporisation des espèces transférées à la face aval du film. La force motrice est maintenue par un balayage de gaz inerte ou par un environnement sous vide à la face aval.[13]

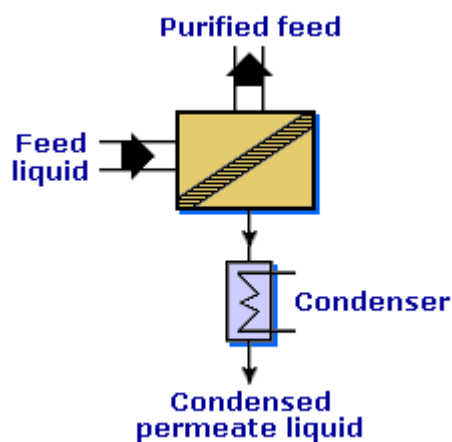


Figure I. 4 : Principe de la pervaporation

A l'aide d'une haute sélectivité de la membrane, la pervaporation peut compléter la distillation conventionnelle en se substituant à d'autres techniques complexes ou coûteuses en énergie comme la distillation sous vide ou la distillation en présence d'un tiers corps (entraîneur ou extractant) [14]. Dans le cadre de notre étude, la pervaporation est aussi une excellente technique de mesure de la perméabilité mono ou multicomposant avec des conditions aux limites très bien définies et reproductibles pour le transfert de matière étudié.

#### I.3.1 Le modèle de « sorption-diffusion »

Contrairement à un simple transfert de matière, la perméation est ici plus complexe en mettant en jeu un film de polymère capable d'interagir avec les composés du mélange et de modifier de façon

conséquente la sélectivité du transfert. Ce processus complexe de transfert de matière a été décrit en général par un modèle de « solution-diffusion » ou « sorption-diffusion » [15-19].

Ce modèle décrit le processus de perméation par trois étapes successives comme indiqué dans la Figure I. 5:

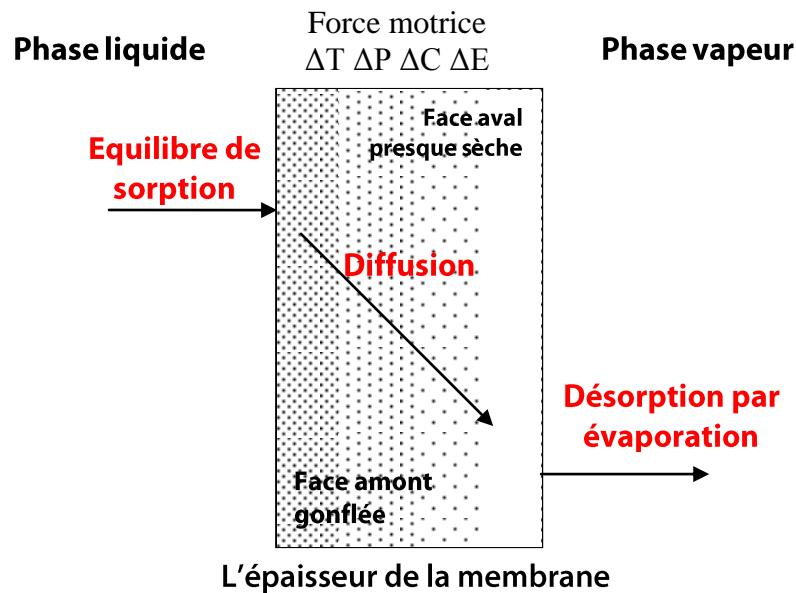


Figure I. 5 : Schéma du modèle « sorption-diffusion »

- A l'amont de la membrane, une étape d'équilibre de **sorption**, aussi appelée dissolution. Il s'agit d'une étape thermodynamique où la membrane gonfle de façon sélective au contact du mélange liquide. Cette sélectivité de sorption est conditionnée par les affinités respectives des différents solvants avec la membrane. Chaque espèce absorbée contribue à modifier les propriétés intrinsèques du matériau de manière plus ou moins significative selon la nature de la membrane. Cette influence correspond à un phénomène de plastification ou, beaucoup plus rarement, d'anti-plastification.
- A la suite de la première étape, les espèces absorbées dans le film dense diffusent vers l'aval selon la force motrice assurée par les gradients de potentiels chimiques de chacune des espèces transférées. Lors de cette étape de **diffusion**, la composition locale, et donc la teneur locale en solvants absorbés, joue un rôle sur la mobilité des solvants au sein du film. Par conséquent, la diffusivité des différentes espèces ne peut généralement pas être considérée constante dans l'épaisseur du film. La dépendance des coefficients de diffusion avec les concentrations de solvants locaux est décrite par des **lois de diffusion**. De plus, si le gonflement est important, le flux d'entraînement produit par les espèces en mouvement (phénomène de **convection**) doit également être pris en considération pour rendre compte du transfert de matière. Dans le cas de mélanges binaires ou d'ordres supérieurs, si tous les composés exercent un effet de plastification sur le matériau polymère, des phénomènes de **synergie** peuvent également être observés, avec une augmentation de la mobilité des espèces en raison de la présence des autres espèces dans le matériau. Enfin, dans plupart des cas, cette étape cinétique est l'**étape lente** du transfert de matière qui est donc contrôlé par la mobilité des différents solvants.

- La dernière étape consiste en une **désorption**, sous pression réduite ou par balayage d'un gaz inerte, des molécules parvenues à la face aval. L'évacuation par évaporation de perméat est en général considérée rapide, non-sélective si la pression partielle de chaque solvant à l'aval est maintenue très faible. A cette condition-là, la pression est suffisamment basse (plus basse que la pression de vapeur saturante de chaque solvant) pour que la vitesse d'évaporation soit grande, et ne présente pas de résistance pour le transfert de matière.

### La force motrice du transfert de matière

Dans la littérature, les applications du modèle de « solution-diffusion » sont diverses, notamment en osmose reverse, pervaporation ou perméation gazeuse [18]. Des dimensionnements et optimisations de ces procédés ont tous besoin de décrire le phénomène de perméation de façon précise.

Le point de départ pour la description mathématique de la diffusion dans la membrane est la détermination, faisant appel à la thermodynamique, de la force motrice du transfert de matière qui peut être liée à une différence de concentrations, pressions partielles, températures, ou de combinaisons de plusieurs forces. Pour une raison pratique, la force motrice globale induisant la migration des perméants est généralement décrite par un gradient de potentiel chimique. Selon ce formalisme, le flux diffusionnel d'un composé  $i$  est décrit par une simple équation :

$$J_i = -L_i \frac{d\mu_i}{dx} \quad (I. 1)$$

où  $d\mu_i/dx$  est le gradient de potentiel chimique du composé  $i$ , et  $L_i$  un coefficient de proportionnalité qui dépend du composé  $i$ . La relation (I. 1) est très utile pour une application industrielle car beaucoup de procédés impliquent l'action combinée de plusieurs paramètres (concentrations, pression, température etc.) et ce formalisme permet alors de rendre compte de manière simple des différentes forces motrices correspondantes.

Le formalisme du potentiel chimique est donné par l'équation suivante en considérant un système non chargé :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \cdot \ln a_i + v_i(p - p_i^0) \quad (I. 2)$$

où  $\mu_i^0$  est le potentiel chimique de composé pur  $i$  à l'état de référence à la pression  $p_i^0$

Pour la phase incompressible, tel que le liquide ou la membrane dense, le volume molaire ne change pas avec la pression, et donc la dérivée devient :

$$d\mu_i = RT \cdot d \ln a_i + v_i dp \quad (I. 3)$$

avec  $a_i$  l'activité du composé  $i$ ,  $p$  la pression et  $v_i$  le volume molaire de  $i$ .

A ce stade, des hypothèses sont nécessaires pour définir le modèle de perméation. La première est de considérer que les composés de chaque côté du film sont en équilibre instantané avec le polymère membranaire à l'interface. Cette **première hypothèse**, capitale pour tout calcul de perméabilité, implique donc que le profil de potentiel chimique est continu d'amont à l'aval de membrane. Comme mentionné précédemment, les vitesses de sorption et désorption sont en effet

généralement bien plus élevées que la diffusion à travers la membrane. Cette première hypothèse est valable dans presque tous les procédés membranaires, à l'exception de ceux qui impliquent des réactions chimiques. La **deuxième hypothèse** concerne le gradient de pression à travers la membrane. Le modèle de « sorption-diffusion » suppose que la pression soit appliquée à travers une membrane dense incompressible et donc que la pression soit constante dans l'épaisseur du film [18, 20, 21]. Dans ces conditions, le gradient de potentiel chimique d'un composé  $i$  se simplifie et se limite à celui imposé par son profil d'activité selon l'équation (I. 4) :

$$d\mu_i = RT \cdot d \ln a_i = RT \cdot d \ln(\gamma_i x_i) \quad (\text{I. 4})$$

### I.3.2 Généralités sur la sorption

Dans de très nombreuses situations, un matériau polymère est au contact d'un liquide ou d'une vapeur. Dans tous ces cas, le matériau polymère absorbe généralement une partie de la vapeur ou du liquide à son contact et ce gonflement peut avoir des répercussions très importantes sur la conception d'un procédé ou les performances du matériau. Les exemples les plus courants concernent l'influence de la vapeur d'eau sur les propriétés mécaniques (ex : résines époxy) des matériaux polymères. Mais certaines techniques de purification des polymères, des procédés de séparation par membrane et les applications des polymères en tant que matériaux barrières sont aussi directement concernés. Il est donc très important de comprendre et de pouvoir décrire le gonflement d'un matériau polymère dans des conditions données.

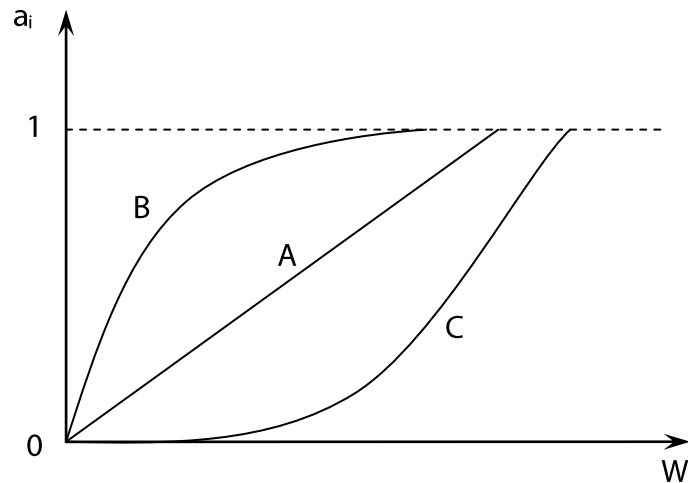
Selon le modèle de « sorption-diffusion », la sorption est l'un des éléments clés pour comprendre et prédire le transfert de matière à travers une membrane. L'hypothèse de base de ce modèle est l'existence d'un équilibre thermodynamique de sorption. La compréhension du phénomène de sorption à la face amont est un point pré-requis pour séparer les aspects thermodynamiques et cinétiques du transfert de matière. Notons que la modélisation de la perméation nécessite également la connaissance de cet équilibre, les concentrations des différentes espèces absorbées à l'entrée de la membrane correspondant à des conditions limites pour l'intégration numérique.

La sorption est un processus thermodynamique complexe, avec des paramètres souvent couplés et des phénomènes fortement non linéaires. Ces difficultés sont beaucoup plus contraignantes pour des systèmes d'ordre supérieur (comme ceux considérés dans le cadre de cette thèse) dont les effets de couplage sont particulièrement importants pour des composés de natures très différentes.

De manière générale, **trois principaux types de sorption** ont été décrits (**Figure I. 6**). Pour le cas le plus simple d'un système idéal, on considère que la sorption d'un composé ne dépend pas d'effets de plastification. Elle est donc simplement proportionnelle à sa concentration dans la phase liquide et suit une *loi de Henry* comme la montre la droite A de la **Figure I. 6**. Le type B représente le cas le plus couramment observé pour les élastomères. Différentes théories classiques décrivant les solutions de polymère, notamment la théorie de Flory-Huggins [22], prédit généralement bien ce type de sorption, ainsi que des approches empiriques. Le type C correspond au modèle de Langmuir généralement limité à la sorption des gaz dans des polymères vitreux. Enfin, il existe

aussi une variété de types intermédiaires, pour lesquels il n'existe pas de modèle général et dont l'étude doit être effectuée au cas par cas.

En général, un niveau de sorption important s'accompagne aussi d'une diffusivité plus élevée à cause de trois raisons principales. Premièrement, une augmentation des teneurs en solvants dans le polymère gonflé peut accroître la rotation libre des segments polymères, ce qui réduira l'énergie d'activation pour la diffusion. Deuxièmement, le volume libre dans le polymère est plus disponible pour la diffusion car la phase amorphe a été gonflée par le solvant. Enfin, la diffusion est plus rapide dans le liquide que dans un solide polymère [23].



**Figure I. 6 :** Les 3 principaux types de sorption isotherme dans une membrane polymère [23]

La modélisation des isothermes de sorption est le plus souvent complexe et, dans la littérature, de nombreux modèles ont été proposés pour rendre compte de la sorption dans les matériaux polymères. Parmi ces modèles résumés dans le **Tableau I. 4**, on peut distinguer deux grandes catégories :

- Première catégorie : des **modèles « prédictifs »** qui ne possèdent pas de paramètres ajustables. Ils sont majoritairement utilisés pour la prédiction des systèmes qui ne disposent pas de données [24].
- Deuxième catégorie : des **modèles « corrélatifs »** faisant appel à un certain nombre de paramètres ajustables qui doivent être obtenus à partir de données expérimentales.

Une étude bibliographique plus approfondie sur les différents modèles de sorption sera présentée de façon détaillée dans le chapitre II consacré à l'étude des propriétés de sorption des matériaux barrières PEHD, EVOH DT et Liant.



**Tableau I. 4** : Les principaux modèles utilisés pour la description des isothermes de sorption dans les matériaux polymères selon E.Favre [25]

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.3.3 Généralités sur la diffusion

#### 1.3.3.1 La loi de Fick

La diffusion est un phénomène de transport irréversible qui se traduit par une migration d'espèces chimiques dans un milieu. Sous l'effet de l'agitation thermique (le mouvement brownien), on observe un déplacement des constituants des zones de plus grande concentration vers celles de faible concentration (ou plus exactement de plus faible potentiel chimique). Ce phénomène est décrit phénoménologiquement par la loi de Fick qui partage le même formalisme que ceux de la loi de Fourier sur la conductivité thermique et la loi de Newton sur la quantité de mouvement.

**La première loi de Fick** énonce que le flux de diffusion est proportionnel au gradient de concentration. Inspirée par la loi de Fourier, la loi de Fick s'exprime mathématiquement comme :

$$J_i = -D_i \frac{dC_i}{dx} \quad (I. 5)$$

où  $D_i$  est le coefficient de diffusion de l'espèce  $i$ , en  $m^2/s$ ,  $C_i$  la concentration de l'espèce  $i$ , le signe négatif signifiant que le sens de diffusion est inverse au gradient de concentration.

De manière plus générale, et en prenant en compte le gradient de potentiel chimique :

$$J_i = -D_i \cdot \nabla \mu_i \quad (1.6)$$

Bien évidemment, si on limite le transfert à une seule direction (cas d'un film plan) et que l'on considère un système incompressible et idéal au sens de la thermodynamique, l'équation (1.6) se simplifie et nous pouvons retrouver l'équation (1.5).

A partir de la première loi de Fick, on peut faire un bilan de matière pour un volume infinitésimal  $dV$  délimité par une surface  $S$ , en supposant que dans ce volume  $dV$  il n'y ait ni création ni disparation de matière (pas de réaction chimique). Dans ce cas, le changement de la concentration d'une espèce  $i$  dans ce volume  $dV$  est directement lié à son flux à travers la surface  $S$ , ce qui conduit à l'équation différentielle suivante :

$$-\frac{\partial}{\partial t} \iiint_V C_i \cdot dV = \iint_S \vec{J}_i \cdot d\vec{S} \quad (1.7)$$

Selon le théorème de flux-divergence :

$$\iint_S \vec{J}_i \cdot d\vec{S} = \iiint_V \vec{\nabla} \vec{J}_i \cdot dV \quad (1.8)$$

En introduisant l'équation (1.8) dans l'équation (1.7), on obtient :

$$-\frac{\partial}{\partial t} \iiint_V C_i \cdot dV = \iiint_V \vec{\nabla} \vec{J}_i \cdot dV \quad (1.9)$$

Donc

$$-\frac{\partial C_i}{\partial t} = \vec{\nabla} \vec{J}_i \quad (1.10)$$

Si l'on se limite à une seule dimension et que l'on combine avec l'équation (1.5), on obtient :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{dJ_i}{dx} = D_i \cdot \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \quad (1.11)$$

L'équation (1.11) est la **seconde loi de Fick** qui nous révèle la variation de concentration avec le temps et l'espace. Il faut noter que les développements précédents ont été exposés pour un simple système binaire (solvant+polymère) mais que cette loi reste applicable pour des systèmes plus complexes, en tenant compte éventuellement de certains phénomènes particuliers comme le transport par convection.

Le deuxième point important à noter est qu'à l'origine, dans la deuxième loi de Fick, le coefficient de diffusion  $D$  est supposé constant. Cette hypothèse est généralement valable pour le transfert de gaz à travers un polymère vitreux peu gonflé et pour lequel la variation de  $D$  peut être négligée. En revanche, le gonflement peut atteindre jusqu'à 30% voire davantage pour certains systèmes polymère/solvant. Dans ce cas, le coefficient de diffusion dépend de la concentration locale du solvant et une **loi de diffusion** est nécessaire pour rendre compte cette dépendance. Les lois de diffusion font l'objet du paragraphe 1.3.4 et 1.3.5.

Par ailleurs, la diffusion est généralement un phénomène thermiquement activé et le coefficient de diffusion obéit alors à une loi de type Arrhenius :

$$D_i(T) = D_i^0 \exp\left(-\frac{E_{0,i}}{RT}\right) \quad (\text{I. 12})$$

où  $E_{0,i}$  est l'énergie d'activation.

### 1.3.3.2 La loi de Fick thermodynamique

Un autre formalisme pour décrire le processus de diffusion introduit un effet de friction [13, 26] et conduit à un modèle également applicable à des systèmes déviant fortement de l'idéalité. Dans ce cadre, les molécules absorbées diffusent à travers la membrane avec une vitesse  $v$  à cause d'un gradient de potentiel chimique. Cette force motrice est nécessaire pour assurer la diffusion en dépit de la résistance de la membrane, définie par un coefficient  $f$ . La vitesse de propagation peut alors s'exprimer selon :

$$v = -\frac{1}{f} \cdot \frac{\partial \mu}{\partial x} \quad (\text{I. 13})$$

Si on considère le coefficient de mobilité  $m=1/f$ , le flux de diffusion devient donc :

$$v = -m \cdot \frac{\partial \mu}{\partial x} \quad , \quad J = v \cdot C = -m \cdot C \cdot \frac{\partial \mu}{\partial x} \quad (\text{I. 14})$$

Le coefficient de diffusion de Fick thermodynamique est défini par la suite selon :

$$D_T = m \cdot RT \quad (\text{I. 15})$$

En exprimant le potentiel chimique en fonction de l'activité dans l'équation (I. 14), on obtient l'équation aux dérivées partielles suivantes :

$$J = -\frac{D_T}{RT} \cdot c \cdot \frac{\partial \ln a}{\partial \ln x} = -D_T \cdot \frac{\partial \ln a}{\partial \ln C} \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{I. 16})$$

En combinant avec la loi de Fick (I. 5), on obtient finalement une relation entre le coefficient de diffusion de Fick issu du premier formalisme et le coefficient de diffusion de Fick thermodynamique :

$$D = D_T \cdot \frac{d \ln a}{d \ln C} = D_T \cdot \left(1 + \frac{d \ln \gamma}{d \ln C}\right) \quad (\text{I. 17})$$

On peut noter que, pour un système idéal,  $d \ln \gamma / d \ln C$  est égal à zéro et donc  $D=D_T$ . Dans ce cas seulement, l'équation (I. 16) se réduit à la simple loi de Fick. Cependant, pour des systèmes non-idéaux, l'activité devrait donc être théoriquement utilisée. Selon ce nouveau formalisme, la variation de  $D_T$  peut finalement être considérée comme une indication de la non idéalité du

système polymère/solvant et de la modification des propriétés de la membrane en présence de solvant.

Par ailleurs, Fujita [27] a montré le lien existant entre le coefficient de diffusion de Fick thermodynamique et la théorie du volume libre selon la relation suivante :

$$D_T = RT \cdot A_f \cdot \exp\left(-\frac{B}{v_f}\right) \quad (\text{I. 18})$$

où  $v_f$  est la fraction de volume libre entre les chaînes macromoléculaires. Le paramètre pré-exponentiel  $A_f$  dépend de la taille et la forme du solvant, et le paramètre  $B$  est relié au minimum de volume libre nécessaire pour effectuer un déplacement. L'équation **(I. 18)** montre aussi que le coefficient de diffusion  $D_T$  diminue pour une molécule plus grande qui correspond à une valeur de  $B$  plus élevée.

Notons également que, dans la littérature, la fraction volumique (à la place de la concentration) reste une variable de choix pour la résolution de l'équation thermodynamique de Fick. En effet, depuis les travaux de Flory et Huggins, elle intervient de manière classique pour décrire la variation de l'activité du solvant dans un système polymère/solvant, comme le montrent les deux équations suivantes issues de la loi thermodynamique de Fick et de la théorie de sorption de Flory-Huggins [13] :

$$D = D_T \cdot \frac{d \ln a_i}{d \ln \phi_i} \quad ; \quad \frac{d \ln a_i}{d \ln \phi_i} = 1 - \left(2\chi + 1 - \frac{V_i}{V_p}\right) \cdot \phi + 2\chi\phi^2 \quad (\text{I. 19})$$

Finalement, dans le cas d'un système binaire simple, le bilan différentiel donné par l'équation **(I. 16)** a le mérite de montrer clairement les **deux étapes indispensables** à la description quantitative du transfert d'un solvant à travers une membrane dense en fonction de l'activité de l'espèce transférée :

- La détermination d'une **modèle de sorption** reliant l'activité du solvant à sa concentration ou à sa fraction volumique dans le polymère gonflé, à partir de l'équilibre thermodynamique de sorption (chapitre II),
- La détermination d'une **loi de diffusion** permettant de rendre compte de la variation du coefficient de diffusion du solvant en fonction de sa concentration ou de sa fraction volumique dans le polymère gonflé (chapitre III).

En fait, cette méthodologie ne dépend pas du système considéré. En effet, elle peut être généralisée aux cas de systèmes ternaires ou quaternaires, comme ceux qui font l'objet de cette thèse.

### 1.3.3.3 Modèles de Stefan-Maxwell et Spiegler

Le modèle de Stefan-Maxwell permet de décrire la perméabilité pour des systèmes multicomposants. L'équation qui décrit le transfert de matière a été développée de façon indépendante et en parallèle par James Clerk Maxwell pour les gaz dilués et par Josef Stefan pour les fluides. L'hypothèse de base de ce modèle est que les forces motrices de diffusion et celles

résultant des frottements moléculaires engendrés par la diffusion se compensent en régime stationnaire [28-30]. Particulièrement bien adapté aux systèmes complexes polymère/solvants, ce modèle a été décrit dans la littérature pour rendre compte des propriétés de divers systèmes membranaires [31-35].

Un modèle de Stefan-Maxwell généralisé a été proposé par Crutiss et al. [36] puis adopté par Fornasiero [37].

$$c_i \nabla_{T,p} \mu_i + (\phi_i - \omega_i) \nabla p - \rho_i \mathbf{g}_i + \omega_i \sum_j \rho_j \mathbf{g}_j = RT \left[ \sum_{j \neq i} \frac{c_i c_j}{c_T \tilde{D}_{ij}} (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j) + \sum_{j \neq i} \frac{c_i c_j}{c_T \tilde{D}_{ij}} \left( \frac{D_j^T}{\rho_j} - \frac{D_i^T}{\rho_i} \right) \nabla (\ln T) \right] \quad (\text{I. 20})$$

où  $D_{ij}$  est le coefficient de diffusion binaire de Stefan-Maxwell relatif aux espèces  $i$  et  $j$ ,  $D_i^T$  le coefficient de diffusion thermique de l'espèce  $i$ ,  $c_T$  la concentration molaire totale,  $c_i$  la concentration molaire de l'espèce  $i$ ,  $\rho_i$  sa masse volumique,  $\phi_i$  sa fraction volumique,  $\omega_i$  sa fraction massique, et  $\mu_i$  son potentiel chimique. Dans cette équation généralisée,  $\mathbf{g}_i$  représente la force externe par unité de masse qui s'exerce sur l'espèce  $i$  et  $\mathbf{v}_i$  est la vitesse de déplacement de cette espèce.

Pour un système polymère/solvant non chargé, sans force externe, et pour des température et pression données, l'équation (I. 20) se simplifie de façon importante pour conduire à [29] :

$$\nabla_{T,p} \mu_i = RT \left[ \sum_{j \neq i} \frac{c_j}{c_T \tilde{D}_{ij}} (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j) \right] = RT \left[ \sum_{j \neq i} \frac{c_j}{c_T \tilde{D}_{ij}} \left( \frac{J_i}{c_i} - \frac{J_j}{c_j} \right) \right] \quad (\text{I. 21})$$

D'après la littérature, l'une des difficultés les plus importantes pour l'application de ce modèle reste la détermination de la concentration molaire du polymère qui est en général difficile à calculer car le volume molaire du polymère est le plus souvent inconnu. A titre d'exemple, E. Favre[25] ont pu obtenir un bon accord entre des valeurs expérimentales et celles issues de l'optimisation des paramètres du modèle de Stefan-Maxwell mais la valeur optimisée pour le volume molaire du polymère variait de façon importante pour différents systèmes et n'avait manifestement pas le sens physique escompté. Dans le même ordre d'idées, Heintz et al.[38] suggèrent que l'utilisation de fractions volumiques et non molaires est plus réaliste pour les systèmes polymère/solvant. Plus récemment, Fornasiero et al. [37] proposent l'alternative d'utiliser le volume molaire du segment polymère pour résoudre ce problème et obtiennent des coefficients de diffusion calculés du même ordre de grandeur que les coefficients de diffusion de Fick pour différents types de systèmes polymère/solvant.

Le modèle de Spiegler est un modèle apparenté au précédent qui a été établi pour le transport dans les membranes ioniques en supposant également un équilibre mécanique local sur des entités subissant une force de friction caractérisée par un coefficient de friction  $K_{ij}$  compensant exactement la force de diffusion qui les met en mouvement en régime stationnaire [39].

$$\nabla_{T,p} \mu_i = - \sum_{j \neq i} c_j K_{ij} \left( \frac{J_i}{c_i} - \frac{J_j}{c_j} \right) \quad (\text{I. 22})$$

En comparant avec l'expression (I. 21), on peut identifier la relation suivante entre le coefficient de diffusion binaire de Stefan-Maxwell et le coefficient de friction de Spiegler :

$$\tilde{D}_{ij} = \frac{RT}{c_T \cdot K_{ij}} \quad (\text{I. 23})$$

Le modèle de Spiegler hétérogène a ensuite été introduit par Schaetzel et al. [40]. Ce nouveau modèle considère que le transfert de matière ne peut avoir lieu que dans la phase gonflée de la membrane dense. Le flux a été donc calculé en prenant en compte **la fraction volumique totale** des différents solvants présents dans le matériau  $\phi$  selon l'équation :

$$\nabla_{T,P} \mu_i = - \sum_{j \neq i} \frac{c_j K_{ij}}{\phi} \left( \frac{J_i}{c_i} - \frac{J_j}{c_j} \right) \quad (\text{I. 24})$$

Ce nouveau modèle conduit à un bon accord entre les flux d'eau mesurés par pervaporation et calculés à travers des membranes ioniques [41].

#### 1.3.3.4 Approche par la thermodynamique des processus irréversibles [13, 42]

Dans la description du transport membranaire par la thermodynamique des processus irréversibles, la membrane est considérée comme une « boîte noire » et aucune information n'est requise sur la structure de la membrane. Cependant, l'avantage de cette approche est la mise en évidence des effets de couplage existant entre les flux et les différentes forces motrices [13].

Selon cette approche qui s'intéresse à des régimes stationnaires hors équilibre, le transport à travers une membrane ne peut être considéré que comme un processus thermodynamique irréversible. Contrairement à l'équilibre thermodynamique, l'énergie libre est alors dissipée de façon continue à condition qu'une force motrice soit imposée. Le flux de dissipation de l'énergie libre est :

$$\phi_G = T \cdot \frac{dS}{dt} = \sum_i J_i \cdot X_i \quad (\text{I. 25})$$

où  $J_i$  est le flux (de manière générale, flux de matière, chaleur ou électricité) sous la force motrice  $X_i$ .

Pour des systèmes proches de l'équilibre comme ceux le plus souvent rencontrés dans les procédés de séparation membranaire [13], on fait généralement l'hypothèse d'une relation linéaire entre le flux et les forces motrices impliquées selon l'équation **(I.26)** :

$$J_i = \sum_j L_{ij} \cdot X_j \quad (\text{I. 26})$$

où intervient le coefficient de transport  $L_{ij}$ , qui rend compte de l'effet de couplage.

Des exemples d'application de la thermodynamique des phénomènes irréversibles à la description des phénomènes de transport sont décrits dans la littérature, notamment dans le domaine de la perméation à travers des membranes denses [42, 43].

### 1.3.3.5 Diffusions Fickienne et non-Fickienne

Au-delà des cas d'école que nous avons décrits jusqu'à présent, pour de nombreux polymères, les résultats expérimentaux mentionnés dans la littérature montrent que le phénomène de diffusion ne peut pas toujours être décrit de façon adéquate par la simple loi de Fick avec des conditions limites constantes. Ceci est particulièrement vrai dans le cas où les solvants engendrent des gonflements très significatifs.

Ce phénomène « anormal » est généralement observé pour des polymères vitreux alors que pour les élastomères, la diffusion est en général Fickienne car les chaînes sont très mobiles et peuvent répondre rapidement à un changement de conditions [44]. Bien que les mécanismes physiques à l'origine de cette déviation à la loi de Fick ne soient pas tous connus, la plupart des scientifiques estime que le stress viscoélastique est l'un des facteurs dominants. Ce dernier est lié au temps de relaxation du polymère, qui est très court pour les élastomères et très long pour les polymères à l'état vitreux [45].

Selon Crank et Alfrey et al. [44, 46], une classification du comportement en diffusion a été proposée selon les vitesses relatives de diffusion et de relaxation de polymère :

- Cas I ou diffusion Fickienne, pour lequel la vitesse de diffusion est beaucoup plus lente que celle de la relaxation, donc le transport est contrôlé par la loi de Fick.
- Cas II ou diffusion non-Fickienne, pour lequel la vitesse de diffusion est beaucoup plus rapide que celle de la relaxation, ou les deux sont comparables.

Le type de comportement en diffusion peut être facilement déterminé en considérant la loi de variation de gonflement d'un échantillon en fonction du temps [44] :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = K \cdot t^n \quad (I. 27)$$

où  $M_t$  est la masse absorbée au temps  $t$ ,  $M_\infty$  est la masse absorbée à l'équilibre.  $K$  est une constante. Pour la diffusion Fickienne,  $n=0.5$ , pour la diffusion non-Fickienne  $0.5 < n \leq 1$ .

D'après la littérature, la diffusion des molécules organiques dans les matériaux polymères est souvent non-Fickienne parce que le gonflement est important et que la présence des molécules organiques peut considérablement faire varier les caractéristiques thermomécaniques de ces matériaux. On notera par exemple que les molécules organiques absorbées peuvent abaisser la  $T_g$  de façon parfois très importante [47]. Chao et al. [48] ont par exemple mis en évidence une diffusion non-Fickienne pour différents solvants organiques (y compris le toluène) pour une géomembrane en PEHD. Sammon et al. [47] ont par ailleurs étudié la diffusion de l'eau et du méthanol dans des films de PET. Ils ont montré que la diffusion de l'eau suit la loi de Fick, tandis que la diffusion du méthanol est non-Fickienne dans les mêmes conditions. On notera cependant que la

diffusion de l'eau peut également devenir non-Fickienne pour d'autres matériaux polymères comme cela a été par exemple démontré dans le cas d'un polyimide sulfoné [49].

La nature de la diffusion peut également changer pour un même matériau polymère selon la concentration en solvant. Ainsi, Hallinan et Elabd [50] ont par exemple montré que la diffusion de l'eau dans le Nafion est non-Fickienne à faible humidité mais devient Fickienne à humidité modérée. Ces auteurs ont également mis en évidence que non seulement la concentration en solvant mais aussi le gradient de concentration déterminent le type de diffusion observée. Ainsi, un changement rapide de gradient de concentration s'accompagne d'une diffusion non-Fickienne [51].

Malgré les nombreux modèles proposés [44, 45, 52], la description de la diffusion non-Fickienne reste un domaine très mal connu à cause de la complexité liée à l'évolution des matériaux polymères sous l'effet d'un gonflement.

### 1.3.4 Diffusion d'un solvant pur

#### 1.3.4.1 Description des lois de diffusion

Selon le paragraphe 1.3.3.2, la deuxième étape de la description quantitative de la diffusion d'un solvant à travers un matériau polymère dense consiste à déterminer un modèle pour rendre compte de la variation du coefficient de diffusion en fonction de la fraction volumique du solvant dans le matériau. Ces modèles, qui sont des relations  $D=D(\phi)$  aussi appelées **lois de diffusion**, sont en général de deux types.

Les premières lois sont purement empiriques et ont été appliquées à la description du transfert dans des systèmes ne présentant pas de fortes interactions. La loi la plus ancienne a été proposée par Barrer en 1955 [53] et prévoit une variation linéaire du coefficient de diffusion en fonction de la fraction volumique du solvant :

$$D = D_0 \cdot (1 + K\phi_s) \quad (I. 28)$$

Cette loi simple a été utilisée pour rendre compte de la diffusion d'hydrocarbures dans le caoutchouc, mais son utilisation est limitée au domaine des faibles concentrations.

Greenlaw et al. [54] ont également proposé une autre relation empirique en supposant une variation linéaire du coefficient de diffusion en fonction de l'activité du solvant dans des polymères peu gonflés :

$$D = K_d \cdot C \quad ; \quad C = K_c \cdot a \quad (I. 29)$$

où  $K_d$  et  $K_c$  sont des paramètres empiriques,  $C$  est la concentration du solvant, et  $a$  son activité. En utilisant une simple loi de Fick, ils expriment alors le flux de diffusion comme :

$$J = \frac{K}{L} \cdot (1 - a_{aval}^2) \quad \text{avec} \quad K = \frac{1}{2} K_d K_c^2 \quad (I. 30)$$



où  $L$  est l'épaisseur de membrane. Cette approximation est acceptable pour le système n-hexane / polyéthylène à faible gonflement. Néanmoins, cette loi ne reflète pas la variation très importante de la diffusivité souvent observée pour des matériaux fortement gonflés.

Aussi, les lois les plus utilisées à l'heure actuelle font appel à la théorie du volume libre qui considère que la diffusion ne peut s'opérer que dans l'espace « vide » laissé par les chaînes macromoléculaires en perpétuel mouvement [13]. Etablie par Wilkens et Long sur la base d'une relation exponentielle, cette loi est souvent appelée « le modèle de Long » [55] :

$$D = D_0 \cdot \exp(\gamma_1 \phi_s - \gamma_2 \phi_s^2) \quad (I. 31)$$

Pour un système binaire simple ayant un taux de gonflement peu élevé, le second terme est souvent négligé. Dans le modèle de Long,  $D_0$  est le coefficient de diffusion intrinsèque qui peut être corrélé à la taille du solvant. Par exemple,  $D_0$  est grand pour les petites molécules comme l'eau, en revanche, pour le benzène il est nettement plus faible dans les mêmes conditions [13]. Le coefficient de diffusion est également très influencé par le coefficient de plastification  $\gamma$  et la fraction volumique  $\phi$ . Le coefficient de plastification  $\gamma$  rend compte de l'effet de plastification induit par la présence de solvant dans le matériau polymère. Dans le cas du transfert de molécules de gaz, cet effet de plastification est généralement négligé à juste titre et donc  $\gamma=0$ .

Une autre approche basée sur le volume libre a été développée par Fujita [27], comme déjà mentionné à propos de l'équation (I. 18). Cette théorie est fondée sur le concept de Cohen et Turnbull [56] qui considère une redistribution de volume libre suffisamment importante pour autoriser un déplacement de molécules et donc leur diffusion. On peut écrire de la façon suivante :

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{B}{v_f}\right) \quad (I. 32)$$

Une dernière approche également basée sur le modèle du volume libre a été décrite par Vrentas et Duda [57, 58] qui font appel à la relation de Flory-Huggins pour décrire l'équilibre de sorption. Un net avantage de ce dernier modèle est qu'il est semi-prédictif, et que l'estimation de ses paramètres ne nécessite qu'un faible nombre de données expérimentales [59]. Mais en toute rigueur, ce modèle reste limité aux systèmes apolaires, de plus ce modèle multiplie le nombre de paramètres à déterminer. C'est la raison pour laquelle le modèle de Long est très souvent préféré dans la littérature privilégiant le choix de la simplicité et de la précision.

#### 1.3.4.2 Le transfert par la convection

Le transfert de matière par la convection correspond au déplacement des molécules sous l'influence du milieu auquel elles appartiennent. Ce transfert convectif peut s'effectuer sous gradient chimique ou thermique. En général, le flux par convection est considéré comme proportionnel à la concentration locale et à la vitesse de déplacement des molécules :

$$J_c = C \cdot \mathbf{v}_f \quad (I. 33)$$

avec  $C$  la concentration molaire du solvant, et  $v_f$  a vitesse de déplacement des molécules. Le flux de convection peut également s'exprimer en fonction du flux global qui résulte de la contribution du flux diffusionnel  $J_d$  et du flux convectif  $J_c$  selon l'expression suivante :

$$J_c = J \cdot x \quad \text{avec} \quad J = J_d + J_c \quad (\text{I. 34})$$

$x$  est la fraction molaire de solvant,  $J_d$  est le flux de diffusion Fickienne.

Le flux de convection est particulièrement important pour le transfert à travers des membranes poreuses pour lesquelles les flux globaux sont grands. Mais Paul[60] et Crank[44] ont aussi montré l'importance de la contribution de la convection dans un système binaire pour la perméation dans une membrane fortement gonflée.

### 1.3.5 Diffusion d'un mélange de solvants

#### 1.3.5.1 Description des lois de diffusion

Comme dans le cas du transfert d'un solvant unique, les lois de diffusion appliquées à l'étude de la pervaporation d'un mélange de solvants sont de deux types.

Les premières lois décrites sont purement empiriques. Par exemple, Greenlaw et al. [54] ont étudié un système hexane/heptane/polyéthylène en proposant les lois de diffusion suivantes pour rendre compte de la diffusion des deux alcanes :

$$\begin{aligned} D_i &= K_{di} \cdot (c_i + B_{ji}c_j) \\ D_j &= K_{dj} \cdot (c_j + B_{ij}c_i) \end{aligned} \quad (\text{I. 35})$$

où  $i, j$  représentent les deux solvants,  $K_{di}$ ,  $K_{dj}$  sont des constantes empiriques, et  $B_{ij}$  et  $B_{ji}$  sont des constantes de couplage qui rendent compte de l'influence d'un solvant sur la diffusion de l'autre solvant (**effet de synergie**) et reflètent donc à nouveau un effet de plastification du polymère. Dans l'exemple cité, les auteurs considèrent que, dans ce cas particulier à cause des similarités moléculaires de l'hexane et de l'heptane, ces constantes sont égales ce qui correspond à l'équation **(I.36)**. Rautenbach et al.[61] ont par ailleurs trouvé que cette dernière équation n'est valable que pour de basses températures (<300K), mais que l'effet de couplage est plus important pour les températures élevées.

$$B_{ji} = B_{ij} = 1 \quad (\text{I. 36})$$

Réalisant une extension de l'approche de Greenlaw et al., Shelden et Thompson[62] ont proposé des lois de diffusion non linéaires plus compliquées :

$$\begin{aligned} D_i &= D_{0i} + K_{di} \cdot (c_i + B_{ji}c_j)^{k_i} \\ D_j &= D_{0j} + K_{dj} \cdot (c_j + B_{ij}c_i)^{k_j} \end{aligned} \quad (\text{I. 37})$$

où  $D_0$ ,  $K_d$  et  $k$  sont des constantes qui dépendent de chaque solvant,  $B_{ji}$  et  $B_{ij}$  sont des paramètres d'interaction. Si  $D_{0i}=D_{0j}=0$ ,  $B_{ji}=B_{ij}=1$  et  $k_i=k_j=1$ , les équations précédentes se simplifient et on retrouve la forme générale de la loi de Greenlaw. Pour des systèmes non-idéaux, les paramètres d'interaction ne sont plus symétriques, ni égaux à 1. Pour un système eau/toluène/polyéthylène, le modèle de diffusion de Shelden et Thompson est capable de donner une description satisfaisante de la diffusion des deux solvants [62]. Cependant, ce modèle reste limité à des systèmes peu gonflés dont les variations des coefficients de diffusion restent faibles.

Pour rendre compte des variations de coefficients de diffusion beaucoup plus importantes qui sont observées dans les systèmes plus gonflés, Brun et al. [63] ont proposé un nouveau modèle plus général qui est dérivé du modèle de Long :

$$\begin{aligned} D_i &= D_{0i} \cdot \exp(A_{ii}C_i + A_{ij}C_j) \\ D_j &= D_{0j} \cdot \exp(A_{ji}C_i + A_{jj}C_j) \end{aligned} \quad (I. 38)$$

où  $A_{ij}$  et  $A_{ji}$  sont des paramètres interaction,  $C_i$  la concentration molaire du composé  $i$ , et son  $D_{0i}$  le coefficient de diffusion limite à dilution infinie. Appliqué à la pervaporation du mélange benzène/n-heptane à travers une membrane polybutadiène-acrylonitrile, ce modèle s'est montré très efficace. Cependant, pour la séparation du mélange 1,3-butadiène/*iso*-butène à travers la même membrane, des écarts significatifs ont été observés entre les valeurs expérimentales et calculées de la sélectivité en fonction de la pression aval. Selon les auteurs, cette variation est probablement due à des fortes interactions entre le 1,3-butadiène et les groupements nitrile de polymère.

Autre point intéressant, Brun et al. ont également essayé d'interpréter les coefficients croisés  $A_{ji}$  et  $A_{ij}$ . D'après ces auteurs, les valeurs positives ou négatives signifient une influence positive ou négative de la présence d'un composé sur la diffusion de l'autre, et traduisent donc un effet de synergie. Ils notent que la valeur négative de l'un de ces coefficients peut aussi indiquer un effet de compétition entre les espèces.

Mulder et Smolders[16] ont intégré une approche similaire dans leur modèle de sorption-diffusion, en faisant appel à des fractions volumiques qui sont compatibles avec l'équation de Flory-Huggins, et ont également discuté de l'influence des coefficients croisés  $A_{ji}$  et  $A_{ij}$  sur la forme des profils de concentrations.

Pour des systèmes d'ordre supérieur qui mettent donc en jeu plus de deux solvants, un modèle de « Long généralisé » a été utilisé. Dans la thèse précédente de Kanaan portant sur la perméation de mélanges modèles de carburants à travers des matériaux barrières, correspondant à des systèmes quaternaires [11] (éthanol/*iso*-octane/toluène/polymère), le modèle a bien été capable de rendre compte des effets de synergie de diffusion. Cependant, on remarquera que, pour ce modèle, le nombre de paramètres augmente rapidement avec l'ordre de système :

$$D_i = D_{i,0} \cdot \exp\left(\sum \gamma_{ij}c_j\right) \quad (I. 39)$$

Dans ce contexte de grande complexité, une autre approche récemment décrite par Schaetzel et al. [64] ont le mérite de proposer une forme simplifiée du modèle de Long. Comme indiqué par son

nom TSVF (**T**otal **S**olvent **V**olume **F**raction), ce nouveau modèle considère que le coefficient de diffusion d'un composé  $i$  ne dépend que du gonflement global de tous les solvants présents dans le polymère :

$$D_i = D_{i,0} \cdot \exp\left(\sum \gamma_{ij} \phi_{total}\right) \quad (I. 40)$$

Testé avec succès pour le système ternaire eau/éthanol/acétate de cellulose, ce modèle est conseillé par les auteurs pour décrire des systèmes impliquant une membrane très sélective et faiblement gonflée. Inspirée par le modèle de Long (I. 31), une extension du modèle TSVF de Schaetzel et al. a finalement été proposée dans la thèse de Kanaan[11]. Dans cette dernière approche, on ajoute un deuxième terme négatif au modèle TSVF initial pour conduire au modèle appelé TSVF2 qui est capable de prédire les coefficients de diffusion de façon précise pour des systèmes impliquant des taux de gonflement variant dans une large gamme :

$$D_i = D_{i,0} \cdot \exp\left(K_i \phi_{total} - K'_i \phi_{total}^2\right) \quad (I. 41)$$

De manière apparentée mais pour des systèmes très particuliers, une autre simplification a été très récemment proposée par Schaetzel et al. en 2010 [65]. Cette approche considère que la diffusivité n'est contrôlée que par «le composé clé» qui est dans ce cas en effet très prépondérant sur les autres composés minoritaires. Nettement avantageux quant au nombre de paramètres, ce modèle est testé pour la séparation du mélange eau/éthanol à travers une membrane PVA. Dans ce cas d'école qui concerne la plus grande application industrielle de la pervaporation à ce jour (production d'éthanol anhydre pour l'industrie pharmaceutique), l'approximation proposée par Schaetzel et al. permet de rendre compte des valeurs expérimentales et de fournir des données d'intérêt industriel.

Enfin, des modèles basés sur les théories du volume libre sont très rarement décrits pour des systèmes d'ordre supérieur à cause de la grande complexité du formalisme, et aussi du nombre de paramètres [66] introduits qui sont très sensibles et très exigeants pour les mesures expérimentales [61].

### 1.3.5.2 Le transfert par la convection pour les mélanges

Comme nous l'avons vu précédemment dans la partie 1.3.4.2, pour les systèmes binaires simples solvant/polymère, l'importance du transfert par convection est souvent considérée directement liée au niveau de sorption. Dans ce cas, la prise en compte de la convection est nécessaire pour des polymères fortement gonflés, mais elle peut être négligée pour des polymères peu gonflés. On pourrait également à priori penser que c'est aussi le cas pour des systèmes multi-composants.

Dans un article qui fait référence sur le sujet, Kamaruddin et Koros [67] ont clairement démontré le contraire dans leurs travaux où ils expriment la contribution de la convection pour un système ternaire perméant A/perméant B/polymère par les équations suivantes qui décrivent les fractions des flux de convection de chaque composé par rapport à leur flux total:

$$\begin{aligned}\Pi_A^{Conv} &= \frac{(J_A + J_B) \cdot \bar{\omega}_A}{J_A} = 1 - \frac{\omega_{A1}(1+1/r)}{\ln\left[1/(1-\omega_{A1}(1+1/r))\right]} \approx \left(\frac{1}{r} + 1\right) \cdot \bar{\omega}_A \\ \Pi_B^{Conv} &= \frac{(J_A + J_B) \cdot \bar{\omega}_B}{J_B} = 1 - \frac{\omega_{B1}(1+1/r)}{\ln\left[1/(1-\omega_{B1}(1+1/r))\right]} \approx (r+1) \cdot \bar{\omega}_B\end{aligned}\quad (I. 42)$$

où  $r$  est le rapport des flux totaux  $J_A$  et  $J_B$ ,  $\bar{\omega}_A$  et  $\bar{\omega}_B$  sont les fractions massiques moyennes des solvants (g/g) dans l'épaisseur de la membrane. Le modèle a été établi pour le cas où les profils de concentration sont quasi-linéaires. Néanmoins, on peut en retirer quelques informations très utiles. Ainsi, selon l'équation (I. 42), si  $J_A \gg J_B$ , c'est-à-dire si le rapport  $r$  est grand, la contribution de la convection au transfert du composé B peut être élevée même si le niveau de sorption de B est faible ( $\bar{\omega}_B$  faible). Ainsi, la convection apparaît importante dès lors que l'un des flux est important par rapport à l'autre, même si l'un des niveaux de gonflement reste faible. Les auteurs ont validé leur approche sur deux exemples très différents concernant la pervaporation de mélanges phénol/eau à travers une membrane polyéther-bloc-polyamide (PEBAX) et la perméation gazeuse de mélanges  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  avec une membrane de polypyrrolone.

Quelques autres travaux se sont également intéressés à la contribution de la convection pour des systèmes ternaires ou d'ordre supérieur. La contribution de la convection s'est ainsi révélée particulièrement importante pour certains des systèmes quaternaires étudiés par Kanaan [11] pour lesquels les coefficients de diffusion et les solubilités des 3 solvants étudiés (éthanol, *iso*-octane et toluène) sont très variés dans différents matériaux polymères barrières. Dans ces travaux, on notera que la contribution de la convection peut dépasser 50% pour l'*iso*-octane. Dans un article publié récemment sur un sujet de grand intérêt pour notre thèse, Friess et al.[68] ont par ailleurs également démontré l'importance du phénomène de convection lors de la perméation de mélanges toluène/heptane à travers un polyéthylène basse densité.

Mentionnons enfin que d'autres publications ont également abordé cette question mais de façon moins approfondie ou dans un cadre d'étude très différent du nôtre. Luo [69] a ainsi justifié la contribution de la convection par la comparaison des coefficients de diffusion du benzène et du cyclohexane dans un polyester. Enfin, Paul [70] a également développé cette problématique en considérant une extension de la loi de Fick et sa comparaison avec le modèle de Stefan-Maxwell dans le cadre de l'osmose inverse.

## **I.4 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES PROPRIETES DE PERMEABILITE DES MATERIAUX POLYMERES BARRIERES ETUDIES ET APPARENTES**

### **I.4.1 Introduction**

Les matériaux barrières possèdent la capacité de limiter très fortement ou d'empêcher le passage de gaz, vapeurs et liquides organiques à travers leur structure. Des films plastiques, des revêtements ou des enduits, et de nombreux autres types de matériaux ont été élaborés pour répondre à différents cahiers des charges d'effet barrière. Souvent utilisés dans le domaine de l'emballage et de l'automobile, les matériaux barrières polymères sont des leaders sur le marché à cause de leurs bonnes performances barrières et de leur faible coût.

Dans un contexte environnemental de plus en plus compliqué et sous la pression de consommateurs exigeants, les études de perméabilité sur les matériaux polymères barrières se multiplient depuis ces dix dernières années. Particulièrement intenses dans le domaine de l'emballage, ces études se focalisent principalement sur les propriétés de perméation aux gaz (oxygène, dioxyde de carbone, vapeur d'eau, etc.) à travers des membranes monocouches ou multicouches.

En revanche, les études sur les propriétés de perméation aux liquides des matériaux barrières polymères restent assez rares dans la littérature. Ces études se concentrent principalement sur la perméation de molécules simples comme l'eau à travers des membranes monocouches, et beaucoup plus rarement sur celle de mélanges modèles de carburants comme les mélanges E10 et M10, en général pour des membranes monocouches.

De manière globale, les études concernant la perméabilité aux liquides des systèmes polymères multicouches restent très rares dans la littérature, très probablement en raison de la difficulté particulière à acquérir les données expérimentales correspondantes et de la complexité associée à la description du transfert de matière dans ce cas précis. Dans cette partie du Chapitre I, on réalise un état de l'art sur les propriétés de perméabilité des matériaux barrières classiquement utilisés dans le domaine des réservoirs de carburants, tout d'abord pour des films monocouches puis des films multicouches.

### **I.4.2 Propriétés de perméabilité des films barrières monocouches**

#### **1.4.2.1 Polyéthylène et polyéthylènes modifiés**

Le polyéthylène (PE) est l'un des polymères les plus utilisés comme matériau barrière car il combine des avantages considérables en termes de propriétés mécaniques, résistance chimique et surtout de coût. Parmi les nombreux grades de polyéthylène, le PE haute densité est le plus largement utilisé dans des domaines très variés comme l'emballage, les géo-membranes, les réservoirs de carburants etc. La consommation mondiale de PEHD atteignait plus de 30 millions de tonnes en 2007 et les propriétés de perméabilité du PEHD ont été très étudiées depuis sa commercialisation.

En général, le polyéthylène est considéré comme un bon matériau barrière contre l'humidité et des composés polaires, mais sa performance barrière diminue rapidement en présence d'oxygène, d'arômes ou de certains solvants organiques [71]. Les études de perméation à travers des films de polyéthylène sont nombreuses dans la littérature. Cependant, à cause des différents grades de

polyéthylènes disponibles, il est souvent difficile de comparer les propriétés de perméabilité obtenues sans disposer des propriétés physico-chimiques des différents films étudiés. Dans **Tableau I. 5**, des valeurs de perméabilité à différents solvants organiques sont présentées à titre d'exemples pour un film de PEHD.

**Tableau I. 5** : Les perméabilités du PEHD à différents liquides organiques selon Aminabhavi et al. [72]

Liquide	P (10 <sup>7</sup> cm <sup>2</sup> /s)		
	25°C	50°C	70°C
Benzène	0.06	0.26	0.74
Toluène	0.07	0.37	0.82
Methoxybenzène	0.01	0.08	0.21
Méthyl éthyl cétone (MEK)	0.004	0.02	0.06
Cyclohexanone	0.002	0.01	0.04

La perméabilité du PEHD à un solvant pur dépend de nombreux paramètres comme la taille du solvant [73-75], la température, la morphologie du matériau polymère et en particulier son taux de cristallinité etc. Etant donné que le PEHD est un polymère de nature apolaire, la perméation de composés apolaires, tels que des hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques, est nettement plus importante que celle des composés polaires comme les alcools ou bien l'eau pour laquelle le flux est très faible [11].

La perméation de mélanges de liquides à travers des films de PEHD a également été étudiée par différents auteurs. Ces mesures portent essentiellement sur des mélanges modèles d'essence car ils sont très utilisés dans l'industrie automobile pour évaluer les performances des différents éléments du système composé du réservoir et des lignes de carburants. A titre d'exemple, Gaghard et al. [76] ont étudié la perméabilité du PEHD aux mélanges toluène/méthanol et ont mis en évidence un effet de synergie sur le transfert de matière qui est très important pour la perméation multicomposant. Cela signifie que la perméabilité du PEHD à ces mélanges est bien supérieure aux perméabilités de ce matériau vis-à-vis de chacun de ces solvants pris séparément. Un effet de synergie similaire a également été décrit par Friess et al. [68] ainsi que par Barrière et Leibler [77] qui ont essayé d'expliquer ce phénomène par le paramètre d'interaction de Flory-Huggins.

Bien que le polyéthylène possède des propriétés barrières importantes, des cahiers des charges de plus en plus sévères demandent une amélioration constante de ces propriétés. Dans ce contexte, l'approche la plus couramment utilisée consiste à le placer dans une structure multicouche en le combinant avec d'autres polymères barrières [78-80], ce qui sera développé dans la partie suivante 1.4.3. De façon plus récente, l'ajout de nano-charges [81] semble être une autre voie intéressante pour diminuer la perméabilité du polyéthylène et augmenter ses performances barrières.

Enfin, il est également important de mentionner les polyéthylènes modifiés qui sont utilisés en tant que liants. Ce sont généralement des polyéthylènes greffés par de l'anhydride maléique qui jouent le rôle d'agents adhésifs ou de compatibilisants et permettent de co-extruder les films barrières multicouches. Indispensables pour la fabrication des films multicouches, les polyéthylènes modifiés utilisés en tant que liants perdent néanmoins une partie de leurs propriétés barrières avec des flux de perméation 5 à 10 fois supérieurs à ceux du polyéthylène non modifié [11].

### 1.4.2.2 EVOH

Certains copolymères poly(éthylène-co-alcool vinylique) (EVOH) figurent parmi les meilleurs matériaux polymères barrières disponibles sur le marché. En particulier, les grades ayant une haute teneur en alcool vinylique ( $\geq 68$  % mol.) présentent d'excellents effets barrières vis-à-vis des gaz (comme l'oxygène, l'azote, le dioxyde carbone) et les hydrocarbures. Le taux de cristallinité est élevé pour ces copolymères, environ 40% masse.

Les propriétés physico-chimiques des copolymères EVOH sont très dépendantes de leur composition. En général, plus le copolymère est enrichi en unités alcool vinylique et meilleures sont ses propriétés barrières. Cependant, pour les applications barrières, les grades ayant très peu d'unités éthylène (<20%) sont rarement retenus car le nombre de groupements hydroxyle est trop important et les matériaux deviennent alors trop sensibles à l'humidité, de façon analogue au poly(alcool vinylique). En fait, l'excellent effet barrière des copolymères EVOH est en grande partie assuré par une certaine symétrie des chaînes et par la formation de très nombreuses liaisons hydrogène inter- et intramoléculaires qui conduisent à un taux de cristallinité élevé.

Le **Tableau I. 6** montre une perméabilité à l'oxygène très réduite comparée à celles des autres polymères classiques, mais cette performance exceptionnelle est très sensible à l'humidité et à la température. Au-delà de 75% RH, l'augmentation de la perméabilité est considérable [82]. De nombreux articles discutent de l'influence de l'humidité sur la sorption [83], la température de transition vitreuse [84], la morphologie [85, 86] etc. Dans la pratique, ce matériau est souvent implanté dans une structure multicouche, et il se trouve ainsi protégé de l'humidité par des couches de polymères hydrophobes.

**Tableau I. 6** : Comparaison des propriétés barrières de copolymères EVOH vis-à-vis de l'oxygène et de mélanges modèles de carburants avec celles d'autres polymères barrières courants. Note : le Fuel C est un modèle d'essence contenant 50%/50% en volume de toluène et d'*iso*-octane [87-89]

	Oxygène (20°C) cm <sup>3</sup> cm/cm <sup>3</sup> .s.cmHg.10 <sup>13</sup>		Hydrocarbures (40°C) g mm/m <sup>2</sup> jour
EVOH (29 mol. % d'éthylène)	0.1		0.005 (Fuel C)
EVOH (38 mol. % d'éthylène)	0.4	EVOH (32 mol. % d'éthylène)	0.02 (Fuel C+10% éthanol)
PEBD	2400		4.5-5.5 (Fuel C+15% méthanol)
PEHD	1100		0.004 (toluène)
Polyamide	23	PEHD	62.6 (Fuel C)
Poly(chlorure de vinyle) ou PVC rigide	40	PA6	5.06 (Fuel C)

Concernant la perméabilité aux hydrocarbures ici représentés par le Fuel C qui est un mélange équivolumique de toluène et *iso*-octane, les résultats résumés dans le **Tableau I. 6** montrent que les films d'EVOH présentent un effet barrière très important. Lorsque les films d'EVOH sont testés à l'état sec (en l'absence d'humidité), les flux de ces deux hydrocarbures sont indétectables selon Nulman et al. [88]. On note cependant que Lagaron et al. [87] sont parvenus à détecter un très faible flux de toluène, mais avec une grande incertitude, et toujours pas de flux pour l'*iso*-octane.



Contrairement à leurs excellentes propriétés barrières à l'état sec, les copolymères EVOH présentent un effet barrière beaucoup plus faible en présence d'humidité ou de composés oxygénés comme le méthanol et l'éthanol. La sorption de ces molécules perturbe en effet fortement le réseau des liaisons hydrogène au sein du polymère. Les interactions entre ces petites molécules de solvant et les groupements hydroxyle réduisent considérablement la cohésion entre les chaînes et « ouvrent » le volume libre de polymère. Selon Lagaron [87], la présence de l'eau s'accompagne de trois phénomènes distincts : 1) l'établissement de liaisons hydrogène entre l'eau absorbée et des groupements hydroxyle du matériau polymère ; 2) la formation de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau déjà absorbées conduisant à des phénomènes d'agrégation (« clustering » en anglais) ; 3) la présence d'eau sous forme libre. Les résultats des expériences réalisées sur l'EVOH 32 et l'EVOH 36 montrent que la plupart des molécules d'eau est impliquée dans des liaisons hydrogène [87]. Pour les hydrocarbures, une augmentation de la perméabilité a été observée pour les mélanges d'hydrocarbures contenant du méthanol ou de l'éthanol. Ces composés oxygénés semblent agir de la même façon que l'eau et la détérioration de l'effet barrière est d'autant plus importante que l'alcool est polaire et donc capable d'engendrer de fortes liaisons hydrogène.

### 1.3.2.3 Autres polymères barrières monocouches

Les polyamides sont également beaucoup utilisés dans l'industrie en tant que matériaux barrières. Ils possèdent une bonne résistance à l'oxygène et aux composés organiques mais restent assez sensibles à l'humidité [71]. Les polyesters orientés et principalement le poly(téréphtalate d'éthylène) (PET) sont aussi très utilisés notamment pour la fabrication de bouteilles pour des boissons gazeuses ou non. Très imperméables aux gaz et notamment à l'oxygène, leurs propriétés barrières peuvent être améliorées par un traitement thermique [90]. Comme les polyamides, leur performance de barrière vis-à-vis de l'eau reste néanmoins limitée. Pour la réalisation de tuyaux, le poly(chlorure de vinyle) (PVC) présente un effet barrière intéressant vis-à-vis de l'éthanol et des hydrocarbures aliphatiques, mais il gonfle facilement au contact des composés aromatiques et des hydrocarbures halogénés [91]. Moins utilisés comme barrière aux liquides que les copolymères EVOH, les films de polyalcool vinylique (PVA) possèdent aussi de bonnes propriétés de barrière aux gaz mais ils sont très sensibles à l'humidité.

Les mélanges de polymères barrières représentent aussi une approche intéressante pour réduire la perméabilité à certains composés. Par exemple, Kit et al.[92] indiquent que la perméabilité à l'oxygène du PET a été réduite par un facteur 4,2 en le mélangeant avec 15% en masse d'un copolymère EVOH. Cependant, l'effet est bien moindre sur la perméabilité à l'eau. Une autre famille d'alliages de polymères appelés Orgalloy® [93] a également été développée par Arkema pour des applications barrières. Ces matériaux sont composés d'une matrice de polyamide-6 contenant des nodules de polyoléfines dispersés dans la masse. Ces alliages permettent de combiner les avantages respectifs des deux polymères d'origine dans un simple film monocouche et les performances barrières vis-à-vis des hydrocarbures et des composés oxygénés sont améliorées [11].

Plus récemment, l'élaboration de nano-composites avec des nano-charges de natures variées (argile, silice, nano-tubes de carbone etc.) a encore permis d'améliorer les performances barrières de certains matériaux polymères. Sur le principe, il s'agit d'augmenter la tortuosité pour limiter la

diffusion, avec des résultats positifs déjà obtenus pour le polyéthylène [94], le PET [95], les Orgalloy® [96] etc.

### **I.4.3 Propriétés de perméabilité des films barrières multicouches**

#### **1.4.3.1 Introduction**

Les membranes multicouches sont déjà largement mises en œuvre dans les films d'emballage. Elles permettent d'associer dans une même structure les avantages de chaque constituant, telle que les résistances mécanique, thermique, et à l'abrasion, ou l'effet barrière aux gaz ou aux liquides. L'autre avantage important est la possibilité d'assembler le film selon les différentes utilisations, c'est-à-dire que la composition et l'épaisseur de chaque couche peuvent varier en fonction des besoins selon l'utilisateur.

Des nombreux brevets ont été déposés dans le domaine des films multicouches, la plupart concernant l'emballage. Les perméabilités gazeuses à l'azote, l'oxygène et le dioxyde de carbone sont intensivement étudiées dans ce domaine. Mais aussi dans le domaine de l'automobile, les structures multicouches ont conquis une grande partie du marché depuis des années. Ces films multicouches sont largement utilisés pour les réservoirs de carburant ou le système de distribution d'essence. Déjà décrits dans plusieurs brevets [78-80, 97], ces films multicouches sont plus exigeants au niveau de leurs propriétés. Pour des raisons de sécurité et de protection de l'environnement, les structures multicouches doivent en effet répondre à des besoins multiples comme la tenue de choc et la flexibilité dans un large intervalle de températures allant de  $-40^{\circ}\text{C}$  à  $125^{\circ}\text{C}$ , mais aussi présenter de très faibles perméabilités aux hydrocarbures et à leurs additifs, en particulier les alcools comme le méthanol et l'éthanol.

Le savoir-faire très important et des connaissances approfondies sont véritablement nécessaires pour la fabrication de ces films et les très nombreux brevets correspondants témoignent de la forte valeur ajoutée dans ce domaine. Par exemple, certains copolymères EVOH possèdent un excellent effet barrière contre les hydrocarbures, mais ils sont sensibles à l'humidité et n'ont pas la résistance mécanique nécessaire pour l'application aux réservoirs. L'expérience montre qu'en cas de choc, même dans une structure multicouche, des fissures apparaissent tout d'abord dans la couche d'EVOH et se propagent ensuite aux autres couches, ce qui peut entraîner la déchirure du film multicouche. Mais en modifiant l'EVOH, il est possible d'améliorer considérablement ses propriétés de tenue de choc, la propagation de fissures est empêchée et le film peut résister au choc [78].

De plus, l'adhésion entre les différentes couches est déterminante pour les propriétés d'ensemble des films multicouches [98], et des systèmes de liants ou compatibilisants doivent donc être définis spécifiquement pour chaque système selon la nature des couches des multicouches à réaliser [99].

#### **1.4.3.2 Perméabilité des films multicouches et modélisation**

Ce domaine est encore très peu exploré dans la littérature. Très rares sont en effet les publications qui se concentrent sur la perméabilité de films multicouches ainsi que sur les modèles permettant de la prédire. Dans la majorité des cas, les mesures sont réalisées dans le cadre de l'étude de la perméabilité aux gaz ou à la vapeur d'eau et elles concernent le plus souvent la perméation de

composés purs. Extrêmement rares sont les mesures publiées pour des mélanges à travers des films multicouches et, à notre connaissance, aucune ne porte sur des mélanges d'hydrocarbures. La modélisation associée est encore moins élaborée, probablement en raison de la difficulté particulière à réaliser ce type de mesures expérimentales et aussi de la complexité du transfert de matière dans ces structures complexes qui impliquent différentes interfaces.

Huang et al. ont mesuré la perméabilité aux gaz N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> pour deux types de multicouches composés de PEHD [71] ou de PEBD [100], de PA-6 et d'un PE greffé par de l'anhydride maléique (PEHD-g-MAH), ce dernier servant de liant entre les deux couches de polymères barrières. Dans les deux cas, les deux couches de PE et de Liant ont été considérées comme formant une seule couche. Cette hypothèse, qui nous apparaît contestable d'après l'étude bibliographique qui précède, 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.

**Tableau I. 7:** Les perméabilités aux gaz des films multicouches PEHD/Liant/PA6 et PEBD/Liant/PA6 selon Huang et al. [71, 100]

Fraction d'épaisseur du PA-6	Perméabilité (ml mm/m <sup>2</sup> jour atm)			Fraction d'épaisseur du PA-6	Perméabilité (ml mm/m <sup>2</sup> jour atm)		
	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>		N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
0% (PEHD)	1.26	9.28	17.41	0% (PEBD)	2.8	13.0	40.0
10%	1.21	6.73	16.20	10%	2.2	8.9	29.0
20%	1.07	4.61	13.22	20%	1.7	6.3	21.3
30%	0.87	4.10	12.66	30%	1.4	7.1	16.0
45%	0.82	2.94	10.37	40%	1.2	4.1	15.1
100% (PA6)	0.55	1.73	7.50	100% (PA6)	0.55	1.73	7.50

D'après les résultats rapportés dans le **Tableau I. 7**, les perméabilités aux gaz des films multicouches diminuent avec l'augmentation de l'épaisseur du PA-6 et elles se situent entre celles de chaque film monocouche de PEHD et de PA-6 d'épaisseur équivalente.

Les auteurs ont essayé d'interpréter ces résultats selon un modèle des résistances en série qui permet d'exprimer la perméabilité du film multicouche à partir de celles des films monocouches qui le composent :

$$\frac{1}{P_M} = \frac{\alpha_{PA-6}}{P_{PA-6}} + \frac{\alpha_{PE}}{P_{PE}} \quad (I. 43)$$

où P<sub>M</sub> est la perméabilité du film multicouche, P<sub>PE</sub> et P<sub>PA-6</sub> représentent la perméabilité des monocouches de polyéthylène et de PA-6, et α est la fraction volumique du polymère considéré. Cette fraction volumique peut être simplement calculée selon la relation suivante : α=l'épaisseur du polymère concerné/ l'épaisseur totale [98].

Ce modèle très simple fait appel à la théorie des résistances en série et il a le mérite de permettre de rendre compte des résultats expérimentaux pour des systèmes simples tels que ceux décrits dans les travaux de Huang et al. Cependant, à notre avis, il ignore totalement les spécificités des

films multicouches. Pour des systèmes fortement non linéaires correspondant par exemple à la perméation d'un solvant à travers un film très gonflé, les fortes interactions solvant/polymère doivent être prises en compte, mais aussi l'effet de plastification, la variation du coefficient de diffusion du solvant en fonction de sa concentration locale, et surtout les résistances aux interfaces entre les couches et les discontinuités de profils de concentration en résultant peuvent influencer significativement les perméabilités globales.

Le problème d'interface entre les différentes couches a cependant été pris en compte dans l'étude de la perméabilité à l'eau de films multicouches Polyoléfine / EVOH / Polyoléfine par Del Nobile et al. [101], ainsi que la variation du coefficient de diffusion de l'eau avec sa concentration locale selon la loi empirique suivante :

$$D_F(C_w) = A_1 \exp\left[A_2(C_w)^4\right] \quad (I. 44)$$

où  $D_F$  est le coefficient de diffusion de l'eau,  $A_1$  et  $A_2$  sont des constantes obtenues par fittage et  $C_w$  est la concentration massique en eau.

A la différence de Huang et al., Del Nobile et al. modélisent les perméabilités de chaque couche dans le film multicouche en se plaçant en régime permanent et en admettant que l'activité de l'eau est une fonction continue dans toute l'épaisseur. Ceci correspond donc à une nouvelle proposition de gestion des interfaces qui semble très intéressante dans le cadre de notre travail (cf. Chapitre IV). Dans ce nouveau modèle, les perméabilités individuelles de l'eau dans chacune des couches sont définies dans leur domaine d'activité de fonctionnement et la perméabilité moyenne globale à l'eau s'en déduit selon la formule suivante qui correspond à l'expression obtenue pour un film tricouche :

$$P_w^M(a_w^u, a_w^d) = \left\{ \frac{l_1}{l_{tot}} \frac{1}{P_w^1} + \frac{l_2}{l_{tot}} \frac{1}{P_w^2(a_w^{1-2}, a_w^{2-3})} + \frac{l_3}{l_{tot}} \frac{1}{P_w^3} \right\}^{-1} \quad (I. 45)$$

où  $l_i$  est l'épaisseur de la couche  $i$ , et  $l_{tot}$  est l'épaisseur totale.

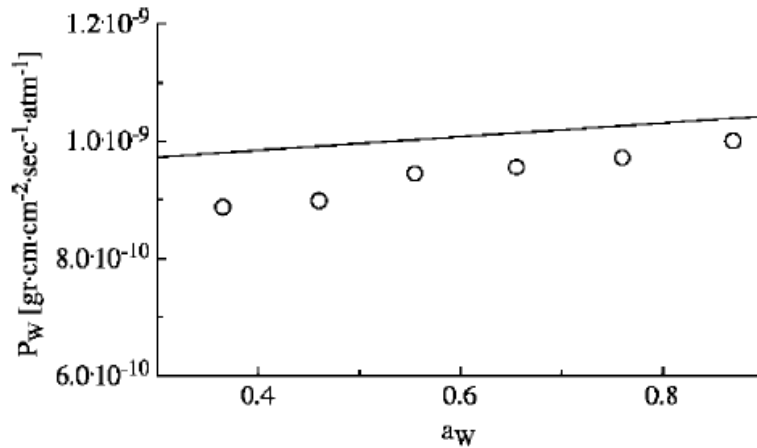
Selon le modèle de Del Nobile et al. , pour calculer la perméabilité moyenne globale à l'eau  $P_w^M(a_w^u, a_w^d)$ , les activités aux interfaces  $a_w^{1-2}$  et  $a_w^{2-3}$  doivent donc être calculées (les premières ( $a_w^u$  est un point expérimental à l'amont et  $a_w^d$  est supposée nulle à l'aval) en résolvant numériquement les équations non linéaires suivantes lorsque le flux a atteint son régime permanent caractérisé par la constance du flux d'eau dans toute l'épaisseur du film:

$$\begin{cases} J = P_w^1 \cdot \frac{F_w^0(a_w^u - a_w^{1-2})}{l_1} \\ J = P_w^2(a_w^{1-2} - a_w^{2-3}) \cdot \frac{F_w^0(a_w^{1-2} - a_w^{2-3})}{l_2} \\ J = P_w^3 \cdot \frac{F_w^0(a_w^{2-3} - a_w^d)}{l_3} \end{cases} \quad (I. 46)$$

où  $F_w^0$  est la pression de vapeur saturante de l'eau et la perméabilité de l'eau dans la couche  $i$ ,  $P_w^i$ , est donnée par la relation suivante :

$$P_w^i(a_w^i - a_w^{i+1}) = \frac{1}{P_w^0(a_w^i - a_w^{i+1})} \int_{C_w(a_w^{i+1})}^{C_w(a_w^i)} \left\{ A_1 \exp \left[ A_2 (C_w)^4 \right] \right\} dC_w \quad (I. 47)$$

La **Figure I. 7** montre que l'application de ce modèle conduit à des valeurs de perméabilité à l'eau supérieures aux valeurs expérimentales mais du même ordre de grandeur, ce qui correspond donc à une erreur très limitée dans ce domaine.



**Figure I. 7:** Valeurs expérimentales (O) et obtenues par la modélisation (trait plein) de la perméabilité à l'eau d'un film tricouche Polyoléfine / EVOH / Polyoléfine d'après Del Nobile et al. [101]

A ce stade, il est important de noter que ce modèle n'est valable qu'avec un seul solvant comme l'eau pour lequel il est possible de calculer une perméabilité moyenne (équation (I. 45)) mais pas pour un mélange de solvants pour lequel la perméabilité globale dépendra des compositions en solvants de chaque couche de façon complexe.

Une autre étude réalisée par Alsoy et Duda [102] sur le séchage d'un film polymère complexe peut également nous donner des idées intéressantes sur la modélisation de la perméabilité des multicouches. Le système étudié est un film bicouche polystyrène (PS)/ poly(acétate de vinyle) (PVAc) obtenu sur un substrat considéré comme non perméable. La bicouche est totalement gonflée par le toluène, puis séchée par un balayage d'air. Dans ce cas, selon Alsoy et Duda, le bilan de matière dans les deux couches peut s'écrire de la façon suivante :

$$\begin{cases} \frac{\partial \rho_1^j}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D^j \frac{\partial \rho_1^j}{\partial x} \right) & j = 1 \\ \frac{\partial \rho_1^j}{\partial t} + v^z \frac{\partial \rho_1^j}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D^j \frac{\partial \rho_1^j}{\partial x} \right) & j = 2 \end{cases} \quad (I. 48)$$

où  $\rho_1$  est la concentration massique du solvant 1 (ici le toluène – cas de la perméation d'un solvant pur), et  $D_j$  est son coefficient de diffusion mutuelle binaire dans la couche  $j$  qui est calculé selon la théorie du volume libre de Vrentas et Duda.  $v^z$  est la vitesse volumique moyenne du solvant.

Dans ce modèle, l'épaisseur de chaque couche n'est pas constante, car elle dépend de la concentration locale en solvant. Ce changement des épaisseurs de chacune des couches est pris en compte par les équations suivantes à partir des bilans de matière aux interfaces :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dX_1}{dt} = \left[ \frac{D^{j=1} \hat{V}_1}{(1 - \rho_1 \hat{V}_1)^{j=1}} \cdot \frac{\partial \rho_1^{j=1}}{\partial x} \right]_{x=X_1(t)} \\ \frac{dX_2}{dt} = \left[ v^* + \frac{D^{j=2} \hat{V}_1}{(1 - \rho_1 \hat{V}_1)^{j=2}} \cdot \frac{\partial \rho_1^{j=2}}{\partial x} \right]_{x=X_2(t)} \end{array} \right. \quad (I. 49)$$

Avec  $X_i(t)$  l'épaisseur de la couche  $i$  au temps  $t$ , et  $V_1$  le volume spécifique partiel du solvant 1 ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ).

Les conditions limites pour l'intégration sont:

$$\left\{ \begin{array}{l} x = 0 \quad \frac{\partial \rho_1^{j=1}}{\partial x} = 0 \\ x = X_1(t) \quad \mu_1^{j=1} = \mu_1^{j=2} \end{array} \right. \quad (I. 50)$$

Dans le système particulier considéré par ces auteurs, à  $x=0$ , la première couche est en contact avec un substrat qui est supposé non perméable, donc le flux du composé 1 est supposé nul à l'entrée selon la première condition limite.

Il est important de noter qu'ici, les auteurs font l'hypothèse d'un équilibre thermodynamique à l'interface des couches 1 et 2, qui se traduit par une égalité des potentiels chimiques du toluène à l'aval de 1 et à l'amont de 2 (deuxième condition au limite ci-dessus). Cette hypothèse est très importante car elle permet de connaître la condition limite à l'interface qui n'est en général pas connue. Dans le travail d'Alsoy et Duda, la théorie de Flory-Huggins a été utilisée pour calculer cet équilibre thermodynamique et donc les potentiels chimiques correspondants.

Enfin, un bilan à l'interface nous donne l'expression de la vitesse de transfert volumique moyenne :

$$v^* = D^{j=1} \frac{\partial \rho_1^{j=1}}{\partial x} \cdot \frac{\hat{V}_1}{(1 - \rho_1 \hat{V}_1)^{j=1}} - D^{j=2} \frac{\partial \rho_1^{j=2}}{\partial x} \cdot \frac{\hat{V}_1}{(1 - \rho_1 \hat{V}_1)^{j=2}} \quad (I. 51)$$

Ainsi, un modèle original de perméation d'un solvant pur à travers une structure bicouche a été développé par Alsoy et Duda en prenant en compte plusieurs des spécificités des matériaux multicouches, et notamment en faisant appel à un modèle thermodynamique permettant de connaître les conditions aux limites aux interfaces. Ce modèle nous apparaît très novateur dans son domaine car il ouvre la voie de la modélisation rationnelle de la perméabilité des films polymères multicouches. On doit cependant noter que, dans la publication correspondante, ce modèle n'a pas été confronté aux résultats issus de l'expérience.

## 1.5 CONCLUSION

Pour pouvoir répondre aux besoins des producteurs de réservoirs de carburants et aux exigences de plus en plus sévères des normes environnementales internationales, des matériaux barrières sont couramment utilisés. Dans ce chapitre, nous avons commencé par présenter les trois principaux polymères utilisés dans les réservoirs multicouches qui font l'objet de cette thèse ainsi que les mélanges modèles d'essence étudiés qui sont composés de trois solvants : l'éthanol, toluène et l'*iso*-octane.

Une étude bibliographique sur la perméabilité des films barrières monocouches et multicouches a ensuite permis de comprendre que le transfert de matière dans ces systèmes complexes est généralement décrit selon un modèle « sorption-diffusion » qui considère la perméation selon trois étapes successives. Les deux étapes essentielles, la sorption et la diffusion, ont été présentées de manière générale ainsi que les différents modèles associés.

Concernant les films monocouches, la littérature se concentre principalement sur des études de perméation gazeuse en rapport avec des applications dans l'emballage. Ainsi, les perméabilités à l'oxygène, l'azote, au dioxyde de carbone et à la vapeur d'eau sont de loin les plus étudiées et toutes ces études concernent donc des systèmes binaires perméant/polymère. Les publications sur des systèmes d'ordre supérieur sont beaucoup plus rares. Elles nous révèlent quelques points importants sur la perméation des mélanges de liquides à travers les matériaux polymères comme les effets de synergie et l'importance du transfert par convection. Malgré tout, ces études se limitent le plus souvent à des systèmes ternaires (2 solvants + polymère).

A l'heure actuelle, quelques très rares études abordent la perméabilité des matériaux polymères barrières à des mélanges modèles de carburants (M10, E10) et seules les perméabilités globales sont mentionnées. Certaines de ces études soulignent l'influence de composés protiques (eau, méthanol et éthanol) qui limitent de façon importante les performances barrières de certains matériaux, et notamment celles des copolymères EVOH. Dans le cadre de cette thèse, ces travaux apparaissent très importants car, dans une certaine mesure, ils permettent d'anticiper les propriétés de ces matériaux dans des conditions réelles d'utilisation et rejoignent donc directement nos préoccupations.

Les travaux de la littérature sur la perméabilité des films barrières multicouches sont encore plus rares et portent quasi exclusivement sur la perméation des gaz et de la vapeur d'eau. L'étude de la bibliographie montre que c'est un domaine presque vierge à explorer pour comprendre le transfert de matière particulièrement complexe dans ces systèmes. En conclusion, pour pouvoir prédire les perméabilités des structures multicouches, des efforts très importants apparaissent nécessaires pour la mesure particulièrement difficile de ces propriétés et l'élaboration de modèles de calcul capables de prendre en compte les spécificités de ces systèmes.

## 1.6 REFERENCES

- [1] [http://europa.eu/legislation\\_summaries/internal\\_market/single\\_market\\_for\\_goods/mot\\_or\\_vehicles/interactions\\_industry\\_policies/l28186\\_en.htm](http://europa.eu/legislation_summaries/internal_market/single_market_for_goods/mot_or_vehicles/interactions_industry_policies/l28186_en.htm), Euro 5 and Euro 6 standards: reduction of pollutant emissions from light vehicles, *Consulté le: 3 Mai 2010*, Dernière modification: 29 Juin 2007
- [2] <http://www.arb.ca.gov/msprog/evap/evaptp01.pdf>, California evaporative emission standards and test procedures, *Consulté le: 3 Mai 2010*, Dernière modification: 5 Août 1999
- [3] <http://www.arb.ca.gov/msprog/levprog/levii/levii.htm>, Low-Emission Vehicle (LEV II) Program, *Consulté le: 1 Juin 2010*, Dernière modification: 13 Février 2009
- [4] <http://www.arb.ca.gov/msprog/zevprog/zevprog.htm>, Zero Emission Vehicle (ZEV) Program, *Consulté le: 1 Juin 2010*, Dernière modification: 13 Mai 2010
- [5] <http://www.epa.gov/otaq/standards/light-duty/tier1evap.htm>, Light-Duty Vehicle and Light-Duty Truck -- Tier 1 and National Low Emission Vehicle Evaporative Emission Standards and Implementation Schedule, *Consulté le: 3 Mai 2010*, Dernière modification: 15 Septembre 2009
- [6] <http://www.epa.gov/otaq/standards/light-duty/tier2evap.htm>, Light-Duty Vehicle, Light-Duty Truck, and Medium-Duty Passenger Vehicle -- Tier 2 Evaporative Emission Standards, *Consulté le: 3 Mai 2010*, Dernière modification: 15 Septembre 2009
- [7] S. CROS, Propriétés barrières des polymères utilisés en emballage, *Techniques de l'ingénieur*, AM3160 (**2007**).
- [8] [http://www.arkema.com/pdf/EN/products/technical\\_polymers/orevac/18334.pdf](http://www.arkema.com/pdf/EN/products/technical_polymers/orevac/18334.pdf), OREVAC® 18334, *Consulté le: 3 Mai 2010*, Dernière modification: Avril 2005
- [9] <http://www.soarnol.com/eng/grade/pdf/dt2904.pdf>, Soarnol, ETHYLENE-VINYLA LCOHOL COPOLYMER, DT2904RB, *Consulté le: 1 Mars 2010*, Dernière modification: 4 Avril 2008
- [10] F. Li, T. Coffy, and M. Daumerie, Polymeric compositions comprising polylactic and methods of making and using same, Patent N°: WO10002670, **2010**. PATENT COOPERATION TREATY APPLICATION.
- [11] C. Kanaan, Contribution à l'étude de la perméabilité des matériaux polymères multicouches pour l'optimisation des réservoirs pour carburants, thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine. **2006**. 190 pages.
- [12] SAE.INTERNATIONAL, [http://www.sae.org/servlets/works/documentHome.do?comt\\_ID=TEVFSS&docID=J1681&inputPage=wlpSdOcDeTails](http://www.sae.org/servlets/works/documentHome.do?comt_ID=TEVFSS&docID=J1681&inputPage=wlpSdOcDeTails), *Consulté le: 12/10/2010*, Dernière modification: 05/07/2008
- [13] M. Mulder, Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers, Norwell, MA02061, U.S.A., **1991**. ISBN 0-7923-0978-2.
- [14] J. Néel, Pervaporation, Technique&Documentation, Paris, **1997**. ISBN 2-7430-0213-1.
- [15] H.L. Cheng, Theory of reverse osmosis and some other membrane permeation operations, *Journal of Applied Polymer Science*, 19 (**1975**) 83-95.



- [16] M.H.V. Mulder and C.A. Smolders, On the mechanism of separation of ethanol/water mixtures by pervaporation I. Calculations of concentration profiles, *Journal of Membrane Science*, 17 (**1984**) 289-307.
- [17] J. Néel, P. Aptel, and R. Clément, Basic aspects of pervaporation, *Desalination*, 53 (**1985**) 297-326.
- [18] J.G. Wijmans and R.W. Baker, The solution-diffusion model: A review, *Journal of Membrane Science*, 107 (**1995**) 1-21.
- [19] A. Jonquière, Permeability of block copolymers to vapors and liquids, *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 27 (**2002**) 1803-1877.
- [20] R.W. Baker, Membrane technology and applications, 2nd ed, J. Wiley,, Chichester, **2004**, 538 p. ISBN 0470854456.
- [21] D.R. Paul, Diffusive transport in swollen polymer membranes, *Am Chem Soc, Div Org Coatings Plast Chem* 1974, 34 (**1974**) 436-441.
- [22] P.J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., **1953**.
- [23] R.Y.M. Huang, Pervaporation membrane separation processes. Membrane science and technology series 1, Elsevier, Amsterdam ; Oxford, **1991**. ISBN 0444882278.
- [24] Reid.R.C, Prausnitz.J.M, and Sherwood.T.K, The properties of gases and liquids, 3rd ed, **1977**. ISBN 0-07-051790-8.
- [25] E. Favre, Modélisation de l'équilibre de sorption et du transfert de matière dans des membranes à base de polydiméthylsiloxane : application à l'extraction d'alcanols de solutions aqueuses par pervaporation, in *Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire, Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine*. **1994**: Nancy. 228 pages.
- [26] P. Meares, *The Physical chemistry of transport and separation by membranes*, in *Membrane Separation Processes*, P. Meares, Editor. **1976**, Elsevier Scientific Publishing Company: Amsterdam. p. 600.
- [27] H. Fujita, Diffusion in polymer-diluent systems. *Fortschritte Der Hochpolymeren-Forschung*, **1961**, pp. 1-47.
- [28] S. Rehfeldt and J. Stichlmair, Measurement and calculation of multicomponent diffusion coefficients in liquids, *Fluid Phase Equilibria*, 256 (**2007**) 99-104.
- [29] R. Taylor and R. Krishna, Multicomponent mass transfer, Wiley, New York, **1993**, 579 p. ISBN 0471574171.
- [30] R. Krishna and J.A. Wesselingh, Review article number 50: The Maxwell-Stefan approach to mass transfer, *Chemical Engineering Science*, 52 (**1997**) 861-911.
- [31] W.J.W. Bakker, F. Kapteijn, J. Poppe, and J.A. Moulijn, Permeation characteristics of a metal-supported silicalite-1 zeolite membrane, *Journal of Membrane Science*, 117 (**1996**) 57-78.

- [32] J.C. Amphlett, R.M. Baumert, R.F. Mann, B.A. Peppley, P.R. Roberge, and T.J. Harris, Performance modeling of the Ballard Mark IV solid polymer electrolyte fuel cell I. Mechanistic model development, *Journal of the Electrochemical Society*, 142 (1995) 1-8.
- [33] F.J. Keil, R. Krishna, and M.O. Coppens, Modeling of diffusion in zeolites, *Reviews in Chemical Engineering*, 16 (2000) 71-197.
- [34] R. Suwanwarangkul, E. Croiset, M.W. Fowler, P.L. Douglas, E. Entchev, and M.A. Douglas, Performance comparison of Fick's, dusty-gas and Stefan-Maxwell models to predict the concentration overpotential of a SOFC anode, *Journal of Power Sources*, 122 (2003) 9-18.
- [35] F. Kapteijn, W.J.W. Bakker, G. Zheng, J. Poppe, and J.A. Moulijn, Permeation and separation of light hydrocarbons through a silicalite-1 membrane. Application of the generalized Maxwell-Stefan equations, *The Chemical Engineering Journal and The Biochemical Engineering Journal*, 57 (1995) 145-153.
- [36] C.F. Curtiss and R. Byron Bird, Multicomponent diffusion, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 38 (1999) 2515-2522.
- [37] 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.
- [38] A. Heintz and W. Stephan, A generalized solution-diffusion model of the pervaporation process through composite membranes. Part I. Prediction of mixture solubilities in the dense active layer using the UNIQUAC model, *Journal of Membrane Science*, 89 (1994) 143-151.
- [39] K.S. Spiegler, Transport processes in ionic membranes, *Transactions of the Faraday Society*, 54 (1958) 1408-1428.
- [40] P. Schaetzel and B. Auclair, Étude d'une membrane échangeuse d'ions faiblement acide. Comparaison entre les modèles de spiegler homogène, hétérogène et de stefan-maxwell, *European Polymer Journal*, 24 (1988) 623-632.
- [41] P. Schaetzel, Mass transfer analysis of pervaporation through an ion exchange membrane, *Desalination*, 90 (1993) 259-276.
- [42] E.L. Cussler, Diffusion : mass transfer in fluid systems, 3rd ed, Cambridge University Press, Cambridge ; New York, 2009, 631 p. ISBN 9780521871211.
- [43] B. Baranowski, Non-equilibrium thermodynamics as applied to membrane transport, *Journal of Membrane Science*, 57 (1991) 119-159.
- [44] J. Crank, The mathematics of diffusion, 2d ed, Clarendon Press, Oxford, [Eng], 1979, viii, 414 p. ISBN 0198534116.
- [45] D.A. Edwards, Non-Fickian diffusion in thin polymer films, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 34 (1996) 981-997.
- [46] T. Alfrey, E.F. Gurnee, and W.G. Lloyd, Diffusion in glassy polymers, *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, 12 (1966) 249-261.

- [47] C. Sammon, J. Yarwood, and N. Everall, A FTIR-ATR study of liquid diffusion processes in PET films: Comparison of water with simple alcohols, *Polymer*, 41 (2000) 2521-2534.
- [48] K.P. Chao, Diffusion and solubility coefficients determined by permeation and immersion experiments for organic solvents in HDPE geomembrane, *Journal of Hazardous Materials*, 142 (2007) 227-235.
- [49] T. Watari, H. Wang, K. Kuwahara, K. Tanaka, H. Kita, and K.I. Okamoto, Water vapor sorption and diffusion properties of sulfonated polyimide membranes, *Journal of Membrane Science*, 219 (2003) 137-147.
- [50] D.T. Hallinan Jr and Y.A. Elabd, Diffusion of water in nafion using time-resolved fourier transform infrared-attenuated total reflectance spectroscopy, *Journal of Physical Chemistry B*, 113 (2009) 4257-4266.
- [51] D.T. Hallinan, M.G. De Angelis, M. Giacinti Baschetti, G.C. Sarti, and Y.A. Elabd, Non-fickian diffusion of water in nafion, *Macromolecules*, 43 (2010) 4667-4678.
- [52] A.S. Argon, R.E. Cohen, and A.C. Patel, A mechanistic model of case II diffusion of a diluent into a glassy polymer, *Polymer*, 40 (1999) 6991-7012.
- [53] A. Aitken and R.M. Barrer, Transport and solubility of isomeric paraffins in rubber, *Transactions of the Faraday Society*, 51 (1955) 116-130.
- [54] F.W. Greenlaw, W.D. Prince, R.A. Shelden, 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.
- [55] J.B. Wilkens, A free-volume model for diffusion of small molecules in polymers, *Transactions of the Faraday Society*, 53 (1957).
- [56] M. Cohen, Molecular transport in liquids and glasses, *Journal of Chemical Physics*, 31 (1959) 1164.
- [57] J.S. Vrentas and J.L. Duda, Diffusion in polymer - Solvent systems - 1. Reexamination of the free-volume theory, *J Polym Sci Polym Phys Ed*, 15 (1977) 403-416.
- [58] J.S. Vrentas and J.L. Duda, Diffusion in polymer-solvent systems -2. A predictive theory for the dependence of diffusion coefficients on temperature, concentration and molecular weight, *J Polym Sci Polym Phys Ed*, 15 (1977) 417-439.
- [59] M.Z. John and J.L. Duda, Predicting polymer/solvent diffusion coefficients using free-volume theory, *AIChE Journal*, 38 (1992) 405-415.
- [60] D.R. Paul and O.M. Ebra-Lima, Pressure-induced diffusion of organic liquids through highly swollen polymer membranes, *Journal of Applied Polymer Science*, 14 (1970) 2201-2224.
- [61] R. Rautenbach and R. Albrecht, The separation potential of pervaporation. Part 1. Discussion of transport equations and comparison with reverse osmosis, *Journal of Membrane Science*, 25 (1985) 1-23.

- [62] R.A. Sheldon and E.V. Thompson, Dependence of diffusive permeation rates and selectivities on upstream and downstream pressures : IV. Computer simulation of nonideal systems, *Journal of Membrane Science*, 19 (1984) 39-49.
- [63] J.P. Brun, C. Larchet, R. Melet, and G. Bulvestre, Modelling of the pervaporation of binary mixtures through moderately swelling, non-reacting membranes, *Journal of Membrane Science*, 23 (1985) 257-283.
- [64] P. Schaetzel, A simplified solution-diffusion theory in pervaporation: The total solvent volume fraction model, *Journal of Membrane Science*, 244 (2004) 117-127.
- [65] P. Schaetzel, R. Bouallouche, H. Aït Amar, Q.T. Nguyen, B. Riffault, and S. Marais, Mass transfer in pervaporation: The key component approximation for the solution-diffusion model, *Desalination*, 251 (2010) 161-166.
- [66] J.S. Vrentas, Estimation of diffusion coefficients for trace amounts of solvents in glassy and molten polymers, *Journal of Applied Polymer Science*, 25 (1980) 1297-1310.
- [67] 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.
- [68] K. Friess, J.C. Jansen, O. Vopicka, A. Randová, V. Hynek, M. Sípek, L. Bartovská, P. Izák, M. Dingemans, J. Dewulf, H. Van Langenhove, and E. Drioli, Comparative study of sorption and permeation techniques for the determination of heptane and toluene transport in polyethylene membranes, *Journal of Membrane Science*, 338 (2009) 161-174.
- [69] Y. Luo, Pervaporation properties of EC membrane crosslinked by hyperbranched-polyester acrylate, *Journal of Membrane Science*, 303 (2007) 183-193.
- [70] D.R. Paul, Reformulation of the solution-diffusion theory of reverse osmosis, *Journal of Membrane Science*, 241 (2004) 371-386.
- [71] 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.
- [72] T.M. Aminabhavi and H.G. Naik, Sorption/desorption, diffusion, permeation and swelling of high density polyethylene geomembrane in the presence of hazardous organic liquids, *Journal of Hazardous Materials*, 64 (1999) 251-262.
- [73] R. Gonzalez-Nunez, H. Padilla, D. De Kee, and B.D. Favis, Barrier properties of polyamide-6/high density polyethylene blends, *Polymer Bulletin*, 46 (2001) 323-330.
- [74] M. Saleem, A.A. Abdul-Fattah, D.D. Kee, and H. Brian, Diffusion of organic penetrants through low density polyethylene (LDPE) films: Effect of size and shape of the penetrant molecules, *Journal of Applied Polymer Science*, 37 (1989) 617-625.
- [75] A.A. Abdul-Fattah, M. Saleem, D.D. Kee, and B.H. Harrison, Diffusion of saturated hydrocarbons in low density polyethylene (LDPE) films, *Journal of Applied Polymer Science*, 38 (1989) 1503-1514.

- [76] C. Gagnard, Permeability of semicrystalline polymers to toluene/methanol mixture, *Journal of Applied Polymer Science*, 90 (2003) 2727-2733.
- [77] B. Barrière and L. Leibler, Permeation of a solvent mixture through an elastomeric membrane - The case of pervaporation, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 41 (2003) 183-193.
- [78] G. Bellet, N. Amouroux, T. Montanari, B. Brule, A. Bonnet, and F. Chopinez, (Arkema, Fr.). Multilayer structure containing an impact-modified EVOH layer, Patent N°: 2004-FR2073 2005014282, 2005.
- [79] B. Brule and M. Baumert, (Arkema France, Fr.). Multilayer structure with polyamide barrier layer containing nanoparticles, Patent N°: 2008-52251 2925865, 2009.
- [80] B. Brule and S. Benet, (Arkema France, Fr.). Use of a multilayered structure for the manufacture of gas pipes, namely for methane, Patent N°: 2007-FR52395 2008065300, 2008.
- [81] S. Dadbin, Oxygen barrier LDPE/LLDPE/organoclay nano-composite films for food packaging, *Macromolecular Symposia*, 274 (2008) 22-27.
- [82] Z. Zhang, I.J. Britt, and M.A. Tung, Permeation of oxygen and water vapor through EVOH films as influenced by relative humidity, *Journal of Applied Polymer Science*, 82 (2001) 1866-1872.
- [83] A. Apicella and H.B. Hopfenberg, Water-swelling behavior of an ethylene-vinyl alcohol copolymer in the presence of sorbed sodium chloride, *Journal of Applied Polymer Science*, 27 (1982) 1139-1148.
- [84] Z. Zhang, I.J. Britt, and M.A. Tung, Water Absorption in EVOH Films and Its Influence on Glass Transition Temperature, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 37 (1999) 691-699.
- [85] A. Lopez-Rubio, R. Gavara, and J.M. Lagaron, Unexpected partial crystallization of an amorphous polyamide as induced by combined temperature and humidity, *Journal of Applied Polymer Science*, 102 (2006) 1516-1523.
- [86] A. Lopez-Rubio, J.M. Lagaron, E. Giménez, D. Cava, P. Hernandez-Munoz, T. Yamamoto, and R. Gavara, Morphological alterations induced by temperature and humidity in ethylene-vinyl alcohol copolymers, *Macromolecules*, 36 (2003) 9467-9476.
- [87] 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.
- [88] M. Nulman, A. Olejnik, M. Samus, E. Fead, and G. Rossi, Fuel permeation performance of polymeric materials analyzed by gas chromatography and sorption techniques, 1998, SAE Special Publications, p. 41-47.
- [89] T. Iwanami and Y. Hirai, Ethylene vinyl alcohol resins for gas-barrier material, *Tappi Journal*, 66 (1983) 85-90.

- [90] N. Qureshi, E.V. Stepanov, D. Schiraldi, A. Hiltner, and E. Baer, Oxygen-barrier properties of oriented and heat-seal poly(ethylene terephthalate), *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 38 (2000) 1679-1686.
- [91] R.B. Alan, Sorption of organic liquids and vapors by rigid PVC, *Journal of Applied Polymer Science*, 37 (1989) 901-913.
- [92] K.M. Kit, J.M. Schultz, and R.M. Gohil, Morphology and barrier properties of oriented blends of poly(ethylene terephthalate) and poly(ethylene 2,6-naphthalate) with poly(ethylene-co-vinyl alcohol), *Polymer Engineering and Science*, 35 (1995) 680-692.
- [93] B. Brulé, Permeability of polymer alloys, *Kunststoffe Plast Europe*, 94 (2004) 102-105.
- [94] J.-H. Lee, D. Jung, C.-E. Hong, K.Y. Rhee, and S.G. Advani, Properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites prepared by melt intercalation with a PP-g-MA compatibilizer, *Composites Science and Technology*, 65 (2005) 1996-2002.
- [95] M. Frounchi, Oxygen barrier properties of poly(ethylene terephthalate) nanocomposite films, *Macromolecular Materials and Engineering*, 294 (2009) 68-74.
- [96] J.-J. Flat, B. Barriere, and B. Brule, (Atofina, Fr.; Arkema). Polyamide-polyolefin blend containing nanofillers with the polyamide being the matrix, Patent N°: 2004-290606 1460109, 2004.
- [97] J.-J. Flat, G. Bellet, B. Brule, and P. Blondel, (Arkema, Fr.). Multilayer structure having one layer based on polyamide and HDPE, Patent N°: 2005-291228 1607213, 2005.
- [98] J.B. Faisant, A. Aït-Kadi, M. Bousmina, Desche, and L. nes, Morphology, thermomechanical and barrier properties of polypropylene-ethylene vinyl alcohol blends, *Polymer*, 39 (1998) 533-545.
- [99] C. Beuzelin, M. Hert, J.-C. Jammet, and Y. Trolez, Coextrusion binder based on grafted polyolefins, Patent N°: EP742236, 1996. EUROPEAN PATENT.
- [100] 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.
- [101] 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).
- [102] S. Alsoy and J.L. Duda, Modeling of multicomponent drying polymer films, *AIChE Journal*, 45 (1999) 896-905.

## **CHAPITRE II**

### **MESURES ET MODELISATION DU GONFLEMENT DE MATERIAUX POLYMERES BARRIERES DANS DES MELANGES MODELES DE CARBURANTS**





## II.1. INTRODUCTION

Ce chapitre fait le point sur les travaux réalisés sur les mesures de sorptions partielles de mélanges modèles de carburants dans différents matériaux barrières, ainsi que sur les modélisations effectuées pour décrire ces propriétés de gonflement.

Pour pouvoir décrire le transfert d'un mélange de solvants à travers un film dense en se fondant sur le modèle dit de « **sorption-diffusion** », il faut connaître l'équilibre de sorption qui s'établit à la face amont de la membrane, et aussi 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 mesurés en régime stationnaire.

Relativement au cas du solvant pur, les investigations expérimentales de sorption pour des mélanges de solvants sont beaucoup plus rares car ce dernier cas exige à la fois les mesures du gonflement global et celles des sélectivités de solvation du matériau barrière. Tandis que le gonflement global est généralement facile à mesurer, la détermination des sélectivités de solvation exige beaucoup plus d'effort. Grâce à un automate original spécialement construit au laboratoire, ces mesures ont pu être réalisées avec une grande précision. Dans le cadre de la thèse précédente de Charbel KANAAN, les travaux étaient concentrés sur ces objectifs en se limitant à une composition de **solvant ternaire spécifique**, c'est-à-dire une composition équi-volumique en toluène et *iso*-octane, dans laquelle la part de l'éthanol variait de 0 à 100% [1, 2]. Sur le diagramme ternaire correspondant, tous les points de composition se plaçaient donc sur une seule médiane du triangle appelée **droite de conjugaison de l'éthanol**. Cette droite de conjugaison avait été choisie car l'éthanol est le composé le plus absorbé dans l'EVOH, matériau barrière le plus performant vis-à-vis des hydrocarbures. Afin de faciliter la discussion des résultats et la compréhension des phénomènes de sorption dans ces systèmes complexes, nous avons pris comme convention d'appeler « **solvant pilote** » le solvant ayant la plus forte contribution au gonflement du matériau étudié, correspondant donc à l'éthanol dans le cas de l'EVOH.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons réalisé un ensemble de séries de mesures complémentaires correspondant à la **droite de conjugaison du toluène**, qui est le « solvant pilote » pour les deux autres matériaux étudiés (PEHD et liant). Dans ce cas, les pourcentages volumiques de l'éthanol et de l'*iso*-octane sont maintenus à parité, tandis que ceux du toluène varient de 0 à 100 %.

D'un point de vue pratique, l'ensemble de ces mesures a été réalisé sur des films de PEHD, liant et EVOH d'épaisseurs adaptées aux contraintes inhérentes à chaque système étudié. Dans la mesure de possible, les mesures d'équilibre de sorption ont été effectuées avec des films de 150 à 300  $\mu\text{m}$  pour le PEHD et le Liant, et de 25 à 50  $\mu\text{m}$  pour l'EVOH. Le choix d'un film assez épais nous a permis de garantir la meilleure précision des mesures de propriétés de sorption. En revanche, pour optimiser les conditions des mesures de perméabilité, il est préférable d'utiliser un film plus mince car il permet de réduire la durée de mise en régime ainsi que la variabilité des réponses.

Dans la thèse de Charbel KANAAN, les efforts de métrologie importants pour la mise au point d'un appareil adapté à la mesure des gonflements partiels pour les matériaux barrières n'avaient pas permis d'aborder la modélisation des propriétés de sorption. Dans cette thèse, nous avons

développé cette modélisation, ce qui constitue une avancée importante pour pouvoir décrire la perméabilité des matériaux barrières selon le modèle de sorption-diffusion.

Ainsi, la deuxième partie de ce chapitre développera la **modélisation des équilibres de sorption** (c'est-à-dire les amplitudes et sélectivités de solvatation) pour chaque matériau afin de pouvoir estimer, en particulier, la composition d'entrée nécessaire à la modélisation de la perméabilité. Deux modèles ont été mis en œuvre pour décrire les équilibres de sorption, le modèle **UNIQUAC** (**UNI**versal **QUA**si **CHEM**ical theory) et un autre modèle original développé au laboratoire. La procédure suivie pour modéliser les équilibres de sorption se décompose en deux étapes :

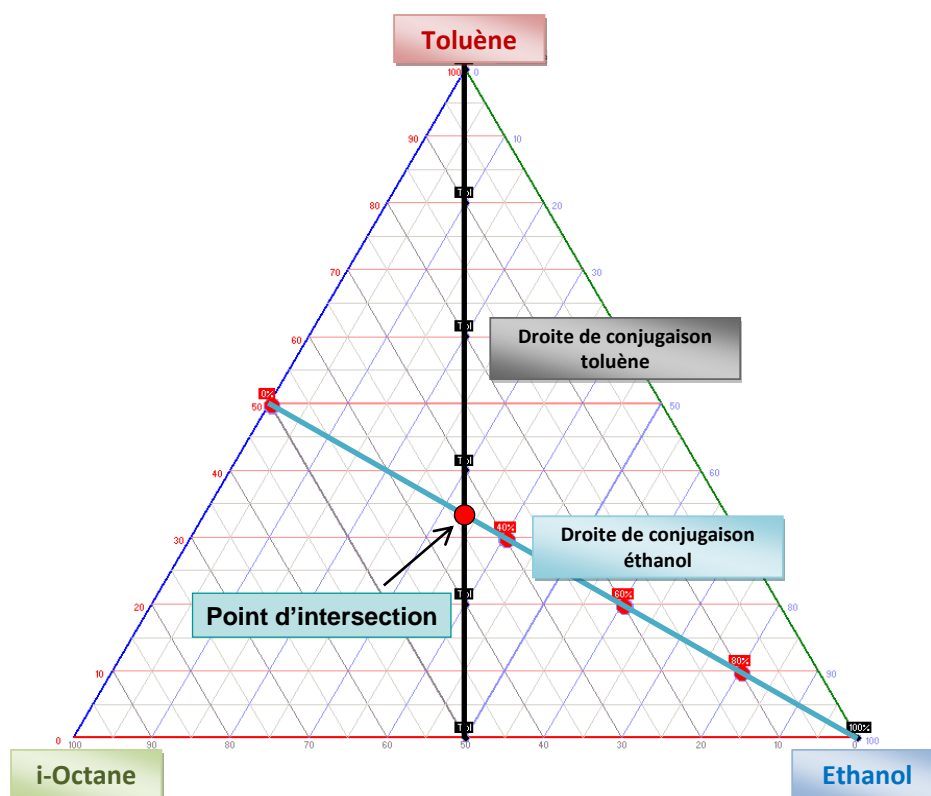
1. Calcul des activités des différentes espèces dans les mélanges liquides ternaires qui correspondent aux mélanges modèles de carburants. Ces calculs sont faits selon le modèle UNIQUAC en prenant en compte les différents paramètres d'interaction binaires publiés dans la littérature.
2. Une optimisation des paramètres ajustables décrivant les modèles de sorption est ensuite réalisée grâce à une minimisation d'une fonction d'erreur estimée à partir des valeurs expérimentales et calculées, en considérant à l'équilibre l'égalité des activités de l'éthanol, du toluène et de l'*iso*-octane dans le mélange modèle de carburants et dans le matériau gonflé.

A la fin de ce chapitre, les performances et possibilités des deux modèles seront analysées afin d'établir des ordres de préférence pour leur utilisation dans la modélisation de la perméabilité multicomposants à travers des structures polymères monocouches ou multicouches.

## II.2. ETUDE EXPERIMENTALE DE LA SORPTION PARTIELLE DE MELANGES MODELES DE CARBURANTS DANS DES MATERIAUX BARRIERES

### II.2.1. Introduction

Afin de compléter les données obtenues dans la thèse de Charbel KANAAN pour la droite de conjugaison de l'éthanol [2], une nouvelle série de mesures de gonflements partiels a été réalisée pour la droite de conjugaison du toluène. Les mesures d'équilibre de sorption pour différents matériaux ont donc été faites en présence de mélanges modèles de carburants composés d'éthanol, d'*iso*-octane et de toluène dans lesquels les fractions volumiques d'éthanol et d'*iso*-octane sont égales alors que la fraction volumique de toluène varie entre 0 et 100 %. La notation retenue pour décrire les fractions volumiques des mélanges liquides étudiés a le format suivant : « éthanol / *iso*-octane / toluène ». La **Figure II. 1** présente les deux droites de conjugaison de l'éthanol (mélanges de type X/Y/Y) et du toluène (mélanges de type Y/Y/X). On notera que les deux droites de conjugaison présentent un point d'intersection, qui permettra notamment de vérifier la cohérence des valeurs expérimentales obtenues pour ces deux droites.



**Figure II. 1** : Les deux droites de conjugaison étudiées : droite de conjugaison de l'éthanol et droite de conjugaison du toluène, dans le diagramme ternaire correspondant aux mélanges modèles de carburants

L'étude a été faite pour trois des matériaux polymères impliqués dans les structures multicouches étudiées. Selon la nature des polymères et leur épaisseur, la durée du régime transitoire, correspondant à la mise en équilibre, peut varier de plusieurs jours à plusieurs semaines.

Les petits échantillons de polymère (10 à 15 mg) sont immergés dans un flacon de 15 ml rempli du mélange des trois composés liquides, puis les flacons sont placés dans une étuve à une température stable de 50 °C pendant au moins 3 semaines. Pour l'EVOH, cette durée peut atteindre jusqu'à deux mois; ce qui est la conséquence de l'excellente propriété barrière de ce matériau pour les hydrocarbures. La température choisie correspond à celle qui a été retenue pour les mesures de perméation. Les flacons contenant les échantillons et le liquide de sorption sont pesés avant et après la durée de conservation pour vérifier leur étanchéité. Seuls les flacons ayant une variation massique inférieure à 15 mg (correspondant à environ 1/1000) sont pris en compte.

La teneur massique partielle,  $Cs_i$  de chaque constituant issu du mélange liquide absorbé 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 mesuré précisément après désorption :

$$Cs_i = \frac{dm_i}{\sum_1^3 dm_i + m_0} \quad (\text{II. 1})$$

Les masses totales des différents liquides absorbés sont obtenues en faisant le bilan des masses cumulées issues de chaque cycle de désorption réalisé à l'aide d'un appareil de désorption semi-automatisé couplé à la chromatographie en phase gazeuse déjà décrit [1, 2]. Supposons que  $n$  cycles soient nécessaires pour désorber un échantillon de polymère sans saturer le détecteur du chromatographe, alors la masse totale de solvant de chaque espèce est  $dm_i = \sum_1^n \Delta m_{i,n}$ , avec la composition massique de chacun dans le sorbat :

$$Comp_i = \frac{\sum_1^n \Delta m_{i,n}}{\sum_{i=1}^3 dm_i} \quad (\text{II. 2})$$

Les gonflements partiels et globaux s'en déduisent facilement :

$$G_i = \frac{\sum_1^n \Delta m_{i,n}}{m_0} \quad (\text{II. 3})$$

$$G_{global} = \frac{\sum_{i=1}^3 \left( \sum_1^n \Delta m_{i,n} \right)}{m_0} \quad (\text{II. 4})$$

Bien évidemment :

$$G_{global} = \sum_i G_i \quad (\text{II. 5})$$

L'expression de la sorption partielle peut aussi exprimer en fraction volumique,  $\Phi$ . Cette dernière grandeur est utile pour exprimer les lois de diffusion basées sur le principe de « volume libre » dans le polymère, telle que la loi TSVF (*Total Solvent Volume Fraction*) (cf. Chapitre III).

$$\Phi_{S_i} = \frac{dV_i}{\sum_i dV_i + V_0} \quad (\text{II. 6})$$

Dans laquelle

$$dV_i = \frac{dm_i}{\rho_i} \quad ; \quad \sum dV_i = \sum \frac{dm_i}{\rho_i} \quad (\text{II. 7})$$

Une fonction simple permet de convertir les fractions entre elles :

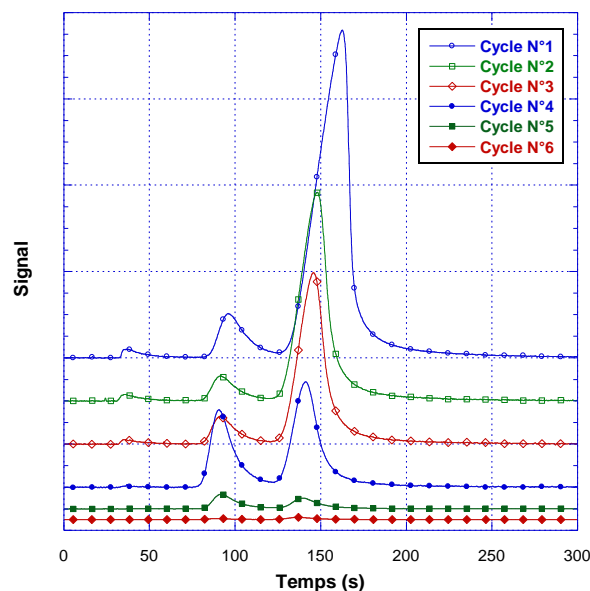
$$\Phi_{S_i} = \frac{dV_i}{\sum_i dV_i + V_0} = \frac{dm_i / \rho_i}{\left( \sum_i dm_i + m_o \right) / \rho_{moyen}} \quad (\text{II. 8})$$

Avec la densité moyenne de polymère gonflé.

Pour un système binaire simple, on a aussi :

$$\Phi_S = \frac{dV_s}{dV_s + V_0} = \frac{1}{1 + \left( \frac{1}{Cs} - 1 \right) \times \frac{\rho_{solvant}}{\rho_{polymère}}} \quad (\text{II. 9})$$

Chaque mesure de désorption demande plusieurs cycles d'analyse pour éviter de saturer le détecteur du chromatographe en ligne. Chaque cycle possède ses propres paramètres tels que la température de chauffage du four, la sensibilité du détecteur, etc. Les signaux du chromatographe sont enregistrés et leur intégration peut être vérifiée. Un exemple est présenté sur la **Figure II. 2**.

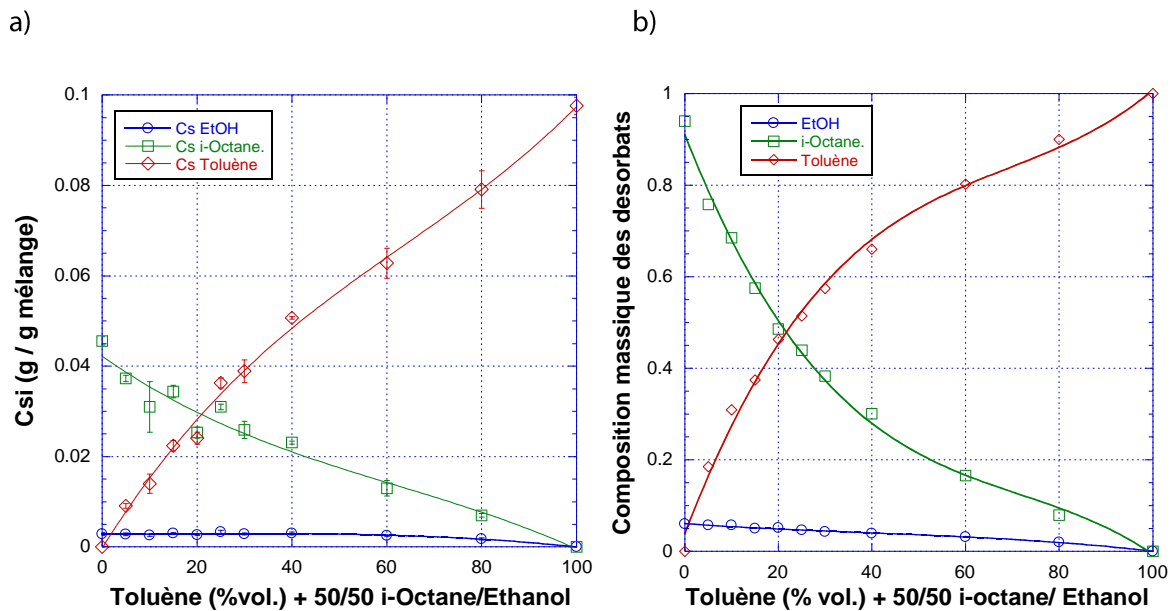


**Figure II. 2** : Un exemple des chromatogrammes obtenus pour différents cycles de désorption pour le PEHD ER2283 après gonflement à l'équilibre dans un mélange éthanol/i-octane/toluène 20/20/60 à 50 °C.

(Les courbes ont été décalées pour bien les différencier).

### II.2.2. Polyéthylène Haute Densité (PEHD ER2283)

La **Figure II. 3** présente les résultats des mesures de sorption réalisées à 50 °C dans toute la plage de composition en toluène pour le PEHD ER2283. La **Figure II. 3a** décrit les variations de la fraction massique de chaque solvant dans le polymère gonflé et la **Figure II. 3b** celles des fractions massiques de chaque solvant dans le désorbat liquide.



**Figure II. 3** : Propriétés partielles de sorption des 3 composés (éthanol/i-octane/toluène) pour le PEHD ER2283 et la droite de conjugaison du toluène

Ces résultats montrent que le toluène est généralement le composé le plus absorbé suivi de l'*iso*-octane, alors que l'éthanol présente un niveau de sorption très faible. Comme nous pouvons le constater dans la **Figure II. 3a**, la quantité de toluène absorbée augmente logiquement lorsque la teneur en toluène augmente dans la charge liquide. Il en va de même pour l'*iso*-octane. En revanche la sorption de l'éthanol reste toujours très faible (pas plus de 8% en masse.) et change peu sur tout le domaine de composition étudié, ce qui est dû au caractère apolaire du polyéthylène très défavorable à la sorption d'un alcool qui est un composé polaire.

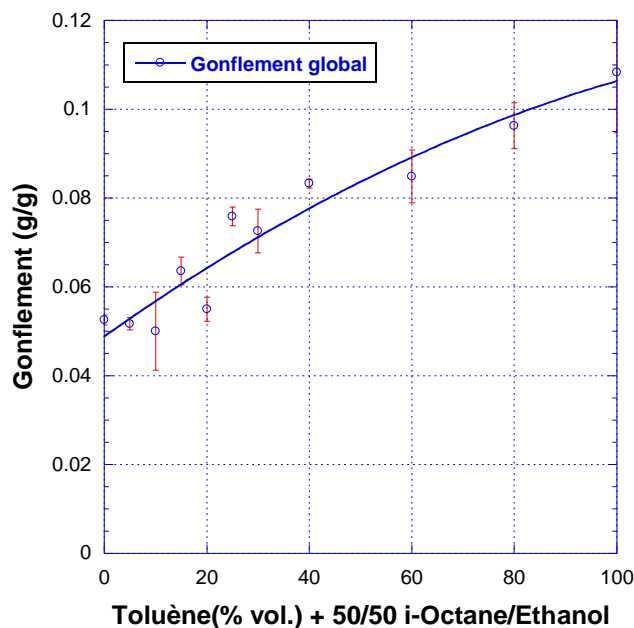
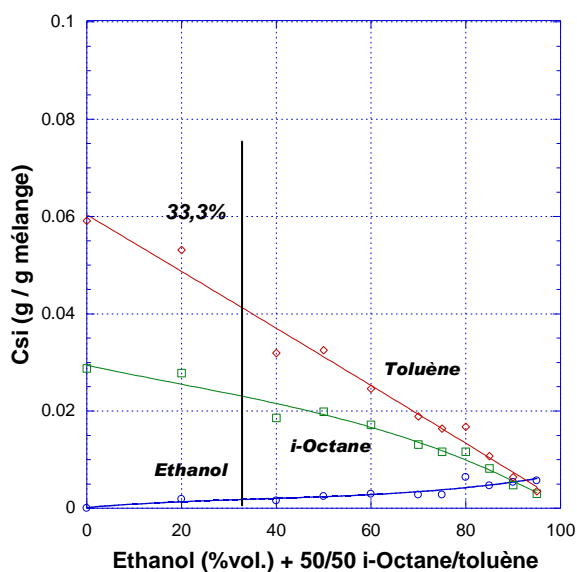


Figure II. 4 : Evolution du gonflement global du PEHD ER2283 pour la droite de conjugaison du toluène à 50°C

a)



b)

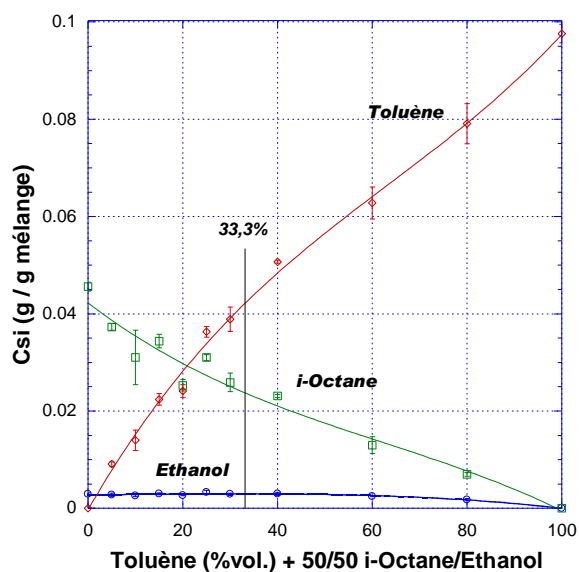


Figure II. 5: Comparaison entre les propriétés partielles de sorption des 3 composés (éthanol/i-octane/toluène) pour le PEHD ER2283 et les deux droites de conjugaison : a) droite de l'éthanol et b) droite du toluène à 50 °C

Par ailleurs, pour des mélanges comportant au moins 20% en toluène, le PEHD absorbe plus de toluène que d'*iso*-octane, même lorsque ce dernier est en quantité largement plus importante que le toluène dans le mélange étudié (Figure II. 3b). Le PEHD apparaît donc sélectif vis-à-vis de l'un des deux hydrocarbures, à savoir le toluène, dans une large plage de composition. Le rôle du toluène est donc prépondérant sur celui de l'*iso*-octane pour le gonflement du PEHD. Le gonflement maximum en toluène est atteint pour le toluène pur et correspond à 11% massique (Figure II. 4). Cette valeur déjà importante caractérise donc un caractère barrière relativement faible du PEHD. En

l'absence de toluène, le gonflement total est pratiquement équivalent à celui de l'*iso*-octane à cause de la très faible contribution de l'éthanol.

Une comparaison précise avec les résultats précédemment obtenus par Charbel KANAAN pour la droite de conjugaison de l'éthanol, peut être faite pour la composition qui correspond au point d'intersection des deux droites de conjugaison dans le diagramme ternaire (**Figure II. 1**) soit la composition volumique 33.3/33.3/33.3. Pour cette composition particulière, les sorptions partielles sont parfaitement similaires, soit 0.002 et 0.003 g/g pour l'éthanol, 0.024 et 0.026 g/g pour l'*iso*-octane et 0.042 et 0.040 g/g pour le toluène pour les deux séries de mesures obtenues respectivement à partir de la première droite de conjugaison (**Figure II. 5a**) et de la deuxième (**Figure II. 5b**). Ce recoupement très satisfaisant des résultats qui sont révélés à partir de deux séries de mesures indépendantes constitue une validation supplémentaire des résultats obtenus à l'aide de l'automate de désorption.

### II.2.3. Poly(éthylène-co-alcool vinylique) (EVOH DT)

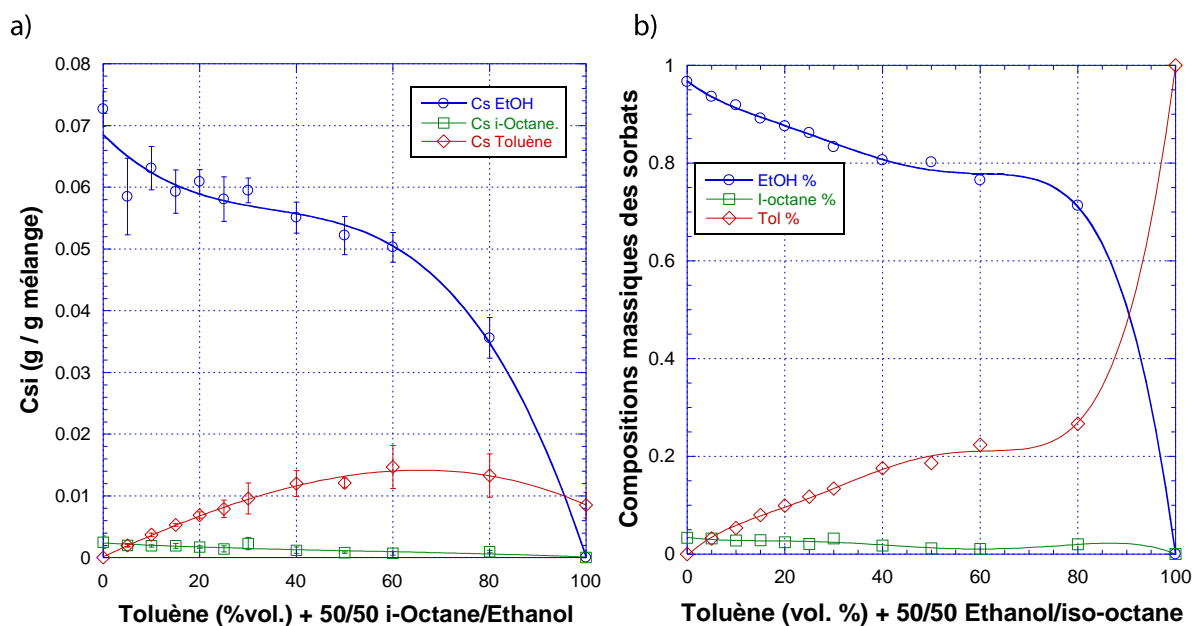
Ce copolymère est très connu pour son excellent effet de barrière vis-à-vis de l'oxygène et des hydrocarbures. Cependant, ses propriétés barrières sont réduites en présence d'humidité [3-6] et de composés oxygénés tels que le méthanol [7, 8], l'éthanol [8, 9] etc. De plus, ce matériau est également connu pour sa faible tenue mécanique. Pour l'ensemble de ces raisons, l'EVOH est essentiellement placé au centre de structures multicouches afin de le protéger.

Il faut noter que l'EVOH DT est le matériau le plus difficile à étudier en raison de son excellente propriété barrière. A cause de la limitation de la durée de désorption qui ne peut pas dépasser une journée pour des raisons pratiques, des échantillons assez minces (de 25 à 50  $\mu\text{m}$ ) ont été utilisés pour réduire à la fois le temps nécessaire à la mise en équilibre préalable à 50°C et la durée d'une mesure de désorption complète à l'aide de l'automate. Mais ce choix peut aussi contribuer à augmenter l'incertitude relative des valeurs mesurées. De plus, nous avons été obligés de chauffer fortement les échantillons, jusqu'à environ 160°C pour permettre la désorption complète de l'*iso*-octane. Avec toutes ces difficultés, on ne parvient à mesurer que 2 ou 3 échantillons par jour. Or, nous avons utilisé au moins 5 échantillons pour obtenir un point expérimental fiable, conduisant à des déterminations d'isothermes de sorption particulièrement longues pour l'EVOH DT.

L'EVOH DT est un copolymère très polaire, caractéristique qui est due à la présence de nombreux groupements hydroxyle. Dans la **Figure II. 6a**, nous constatons que l'éthanol, qui est aussi un composé polaire, est très préférentiellement absorbé dans l'EVOH, alors que les deux hydrocarbures le sont presque 4 à 5 fois moins. Comme dans le cas des mesures faites avec la droite de conjugaison de l'éthanol [2], la sorption partielle en éthanol mesurée pour la droite de conjugaison du toluène varie peu dans le domaine intermédiaire de composition, c'est-à-dire pour les compositions de la charge liquide comprises entre 0% et 60% vol. en toluène, soit 50%-20% vol. en éthanol (**Figure II. 6b**). En revanche, la sorption partielle en toluène augmente d'abord avec la teneur en toluène dans la charge liquide comme attendu, puis passe par un maximum situé dans la plage 60%-80% vol. Finalement, pour les compositions liquides les plus riches en toluène, la sorption partielle en toluène diminue faiblement, ce qui correspond à une plage de composition où la quantité d'éthanol absorbé diminue très fortement. Ce maximum dans la courbe décrivant la sorption partielle du toluène témoigne d'un **effet de synergie de sorption**, l'éthanol facilitant la sorption du toluène dans l'EVOH. Lorsque la teneur en éthanol dans le mélange liquide diminue



fortement, l'absorption du toluène est en effet pénalisée bien que la teneur en toluène du mélange liquide augmente.

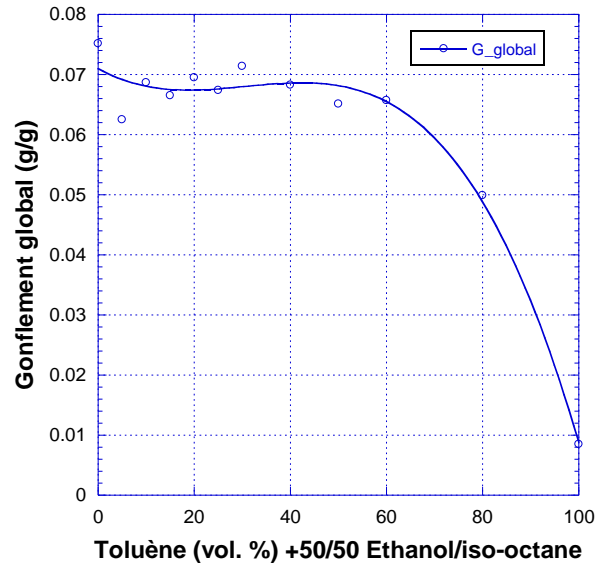


**Figure II. 6** : Propriétés partielles de sorption des 3 composés (éthanol/iso-octane/toluène) pour l'EVOH DT et la droite de conjugaison du toluène

La **Figure II. 6** montre également que l'*iso*-octane est le produit le moins absorbé dans l'EVOH DT. Ce copolymère semble avoir 10 fois plus d'affinité pour le toluène que pour l'*iso*-octane. Nous avons pu observer par ailleurs que les flux de toluène sont largement supérieurs à ceux de l'*iso*-octane dans toute la plage de composition (cf. Chapitre III.3.3). Une telle différence entre les composés aromatique et aliphatique est exploitée en pervaporation, procédé de séparation membranaire bien connu dans la littérature pour sa capacité à réaliser la séparation de tels mélanges à l'aide de membranes polaires[10-12]. Cette différence de comportement s'explique principalement par le fait que l'EVOH, matériau très polaire, est en effet capable de développer une interaction forte avec les molécules aromatiques en raison de leur forte polarisabilité.

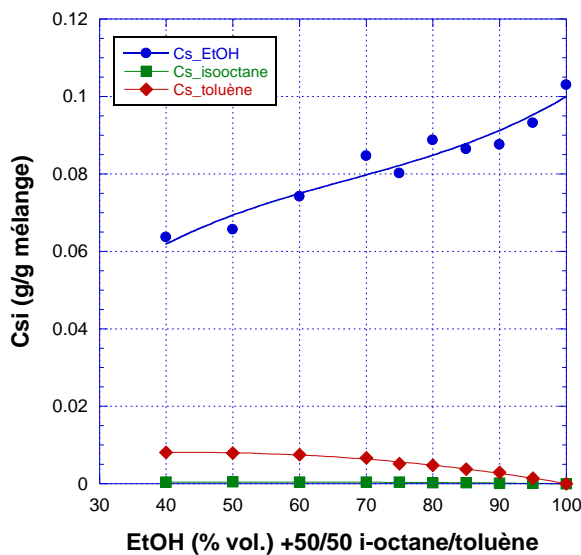
En reportant la composition du sorbat (**Figure II. 6b**) en fonction de la composition en toluène dans la charge liquide, nous constatons que, pour une plage de teneurs assez large en toluène (0-80%), l'éthanol s'absorbe très majoritairement dans le copolymère et présente une teneur, dans le sorbat, comprise entre 97% et 80%. L'*iso*-octane ne dépasse pas 3,5% du sorbat, même lorsque la composition de la charge liquide en contient 50% en volume (pour le point à 0% en toluène).

**Figure II. 7 :** Evolution du gonflement global de l'EVOH DT pour la droite de conjugaison du toluène à 50°C

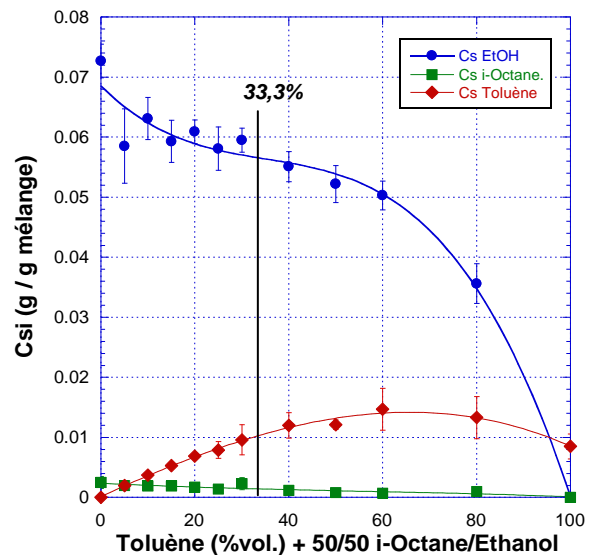


Par rapport au PEHD, le gonflement global de l'EVOH est environ 30% moindre (Figure II. 7). Il reste quasi constant pour une plage de composition assez large, de 0 à 60% en toluène. En raison de la diminution de la teneur en éthanol dans le mélange modèle de carburants, il baisse très rapidement pour des mélanges très riches en toluène. Le gonflement purement dû aux hydrocarbures est limité à environ 15% du gonflement maximal.

a)



b)



**Figure II. 8 :** Comparaison entre les propriétés partielles de sorption des 3 composés (éthanol/iso-octane/toluène) pour l'EVOH DT et les deux droites de conjugaison :  
 a) droite de l'éthanol et b) droite du toluène à 50 °C

Comme nous l'avons fait pour le PEHD, une comparaison entre les mesures issues des deux droites de conjugaison a également été faite pour l'EVOH DT (Figure II. 8a). Des courbes de tendance polynomiales ont été utilisées pour extrapoler les résultats de sorption mesurés avec la droite de

conjugaison de l'éthanol (**Figure II. 8a**) Les paramètres correspondants sont donnés dans le **Tableau II. 1**. Nous avons obtenu pour la composition 33.3/33.3/33.3, les sorptions partielles suivantes : 0.060 (**Figure II. 8a**) et 0.057 (**Figure II. 8b**) pour éthanol ; 0.001 et 0.001 pour l'*iso*-octane ; 0.008 et 0.010 pour le toluène.

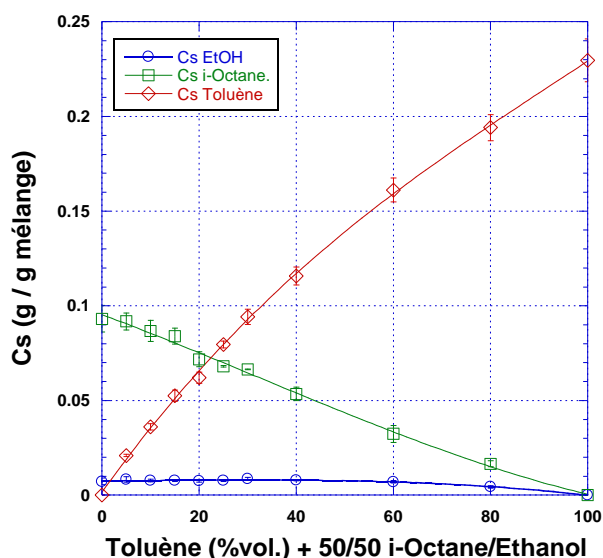
**Tableau II. 1** : Paramètres d'ajustement polynomial des données de sorption de l'EVOH DT pour les deux droites de conjugaison de l'éthanol et du toluène. L'équation polynomiale est de la forme :  

$$Y=M_0+M_1*X+...+M_n*X^n$$

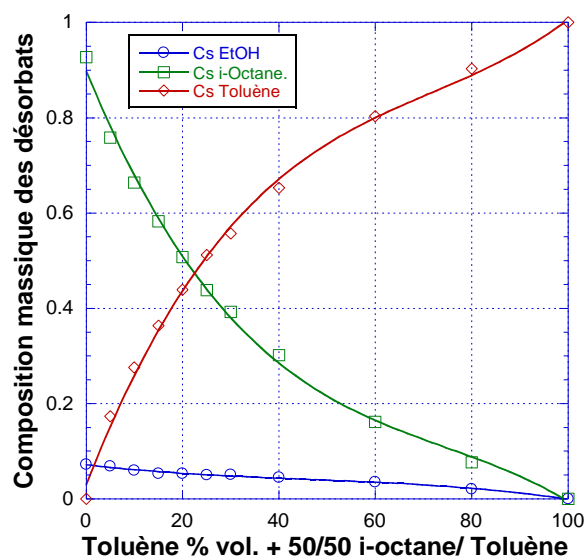
	M0	M1	M2	M3	R
Droite de conjugaison de l'éthanol					
<b>Ethanol</b>	6.8694 <sup>E-2</sup>	-9.7382 <sup>E-4</sup>	2.6353 <sup>E-5</sup>	-1.4328 <sup>E-7</sup>	0.9678
<b><i>iso</i>-octane</b>	1.0348 <sup>E-4</sup>	9.6198 <sup>E-6</sup>	-4.2166 <sup>E-9</sup>	-1.0122 <sup>E-9</sup>	0.9667
<b>Toluène</b>	3.1104 <sup>E-3</sup>	2.2960 <sup>E-6</sup>	-2.6737 <sup>E-6</sup>	8.1310 <sup>E-10</sup>	0.9959
Droite de conjugaison du toluène					
<b>Ethanol</b>	6.8538 <sup>E-2</sup>	-7.8313 <sup>E-4</sup>	1.8614 <sup>E-5</sup>	-1.7618 <sup>E-7</sup>	0.9899
<b><i>iso</i>-octane</b>	2.3655 <sup>E-3</sup>	-3.8388 <sup>E-5</sup>	3.8755 <sup>E-7</sup>	-2.2858 <sup>E-9</sup>	0.9019
<b>Toluène</b>	1.5840 <sup>E-4</sup>	3.6021 <sup>E-4</sup>	-1.2163 <sup>E-6</sup>	-1.5472 <sup>E-8</sup>	0.9959

## II.2.4. Liant 18334

a)



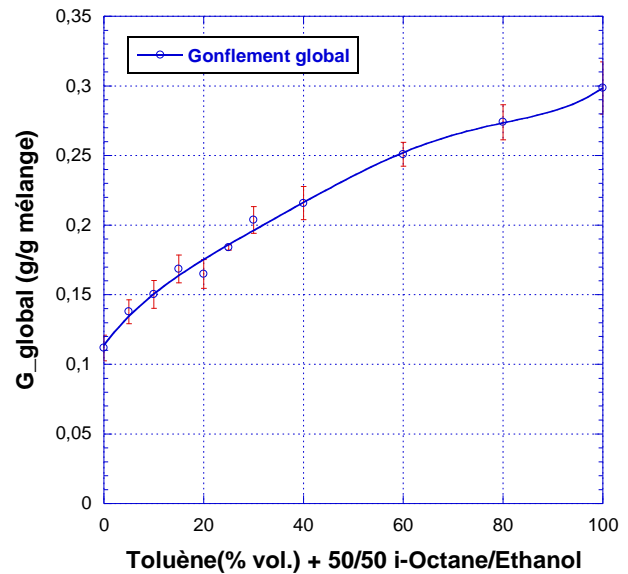
b)



**Figure II. 9** : Propriétés partielles de sorption des 3 composés (éthanol/*iso*-octane/toluène) pour le Liant 18334 et la droite de conjugaison du toluène à 50°C

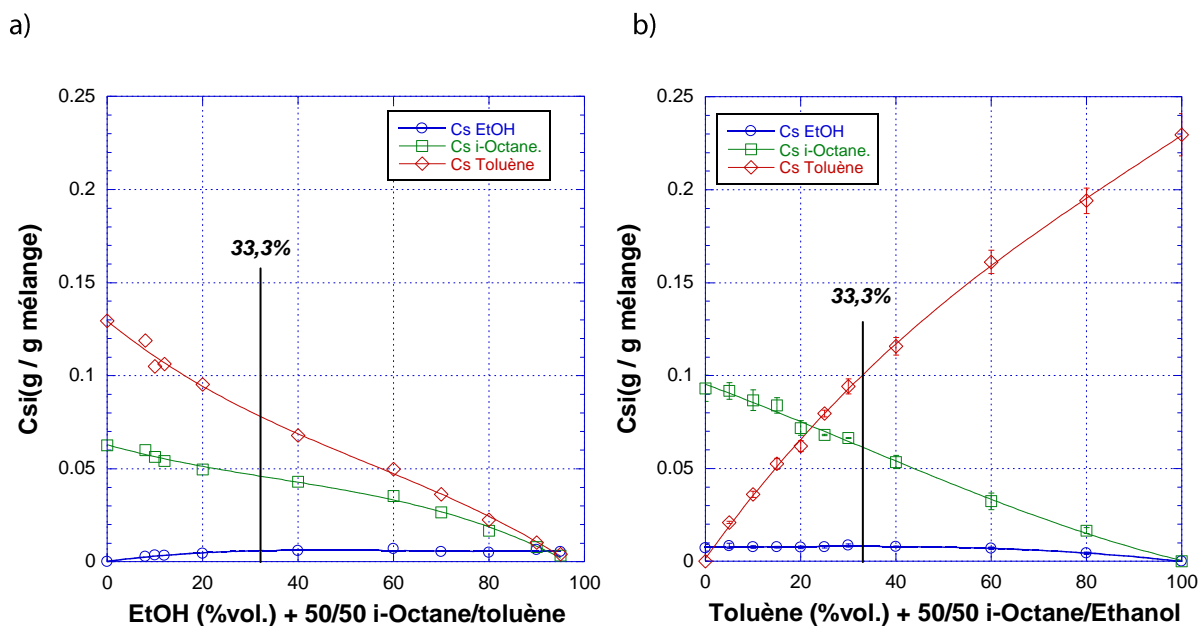
Il s'agit d'un polyéthylène greffé avec de l'anhydride maléique (PEHD-g-MAH), qui possède donc des propriétés voisines de celles du PEHD ER2283. Le toluène s'y absorbe préférentiellement, suivi de l'*iso*-octane, tandis que la sorption de l'éthanol y reste d'une amplitude très faible. Relativement

au PEHD, ce matériau est rendu légèrement moins apolaire et plus perméable par la présence de motifs anhydride maléique, ce qui se traduit par un doublement du niveau de sorption mesuré. Les sorptions partielles du toluène et de l'éthanol augmentent lorsque les activités du toluène et de l'*iso*-octane augmentent, alors que la sorption partielle de l'éthanol reste pratiquement inchangée et très faible dans tout le domaine de composition (**Figure II. 9a**).



**Figure II. 10** : Evolution du gonflement global du Liant 18334 pour la droite de conjugaison du toluène à 50°C.

En regardant l'évolution de la composition des désorbats (**Figure II. 9b**), nous constatons pratiquement la même tendance, pour le comportement des trois solvants, que celle que nous avons observée avec le PEHD. La composition en éthanol augmente légèrement avec son activité, mais l'éthanol reste de loin toujours le composé très minoritaire dans le mélange absorbé par le polymère, soit moins de 10% en masse. A cause de la présence de groupements anhydride maléique, le gonflement global est 2 à 4 fois plus important que celui du PEHD (**Figure II. 10**). L'examen des compositions obtenues à l'intersection des deux droites de conjugaison se révèle être un peu moins satisfaisant que précédemment, 0,075 (**Figure II. 11a**) et 0,100 (**Figure II. 11b**) pour le toluène, 0,045 et 0,060 pour l'*iso*-octane, 0,008 et 0,010 pour l'éthanol. L'écart entre les deux séries est plus important que ceux qui ont été notés pour le PEHD et l'EVOH. Cette différence est peut-être due à la difficulté d'intégrer correctement les signaux chromatographiques correspondant aux grandes quantités de désorbat obtenues lors des premiers cycles de l'analyse, bien que les mesures aient été faites avec des échantillons plus légers (environ 5 mg). Une deuxième difficulté, de même origine que la précédente, provient de la grande mobilité des solvants dans ce matériau qui accentue la partie perdue par évaporation entre la sortie de l'échantillon de son bain et son introduction dans le four.



**Figure II. 11** : Comparaison entre les propriétés partielles de sorption des 3 composés (éthanol/*iso*-octane/toluène) pour le Liant 18334 et les deux droites de conjugaison :  
a) droite de l'éthanol et b) droite du toluène à 50 °C

## II.3. MODELISATION DES RESULTATS DE SORPTION

### II.3.1 Considérations générales sur les modélisations

Dans le modèle de « sorption-diffusion », la première étape importante du transfert perméatif est le gonflement sélectif du polymère au contact du mélange de liquides au niveau de sa face amont. Les différents niveaux de sorption à l'équilibre définissent ainsi les conditions initiales de la modélisation du transfert à travers un film polymère donné. Bien plus, dans le cas de la perméation à travers une membrane multicouche, la description du transfert au niveau des interfaces exige aussi de connaître les équilibres de sorption pour tous les polymères présents comme nous le verrons dans le chapitre IV.

Depuis le début des années 1960, l'étude des équilibres de sorption dans des systèmes binaires impliquant une phase polymère et un solvant pur a fait l'objet de nombreuses publications [13-20]. Ces systèmes basiques constituent véritablement un préliminaire indispensable à l'étude des systèmes plus complexes (systèmes ternaires voire quaternaires). Dans le cadre de notre étude de perméabilité, les mélanges modèles de carburants sont constitués de trois composés : l'éthanol, l'*iso*-octane et le toluène qui représentent respectivement les biocarburants, les composés aliphatiques et les composés aromatiques contenus dans l'essence commerciale. En considérant un polymère barrière au contact de ces essences modèles, nous obtenons donc un système quaternaire. Pour conduire une analyse rationnelle de la perméabilité sélective dans ces matériaux polymères nous avons besoin de connaître les lois décrivant les équilibres de sorption dans ces systèmes qui impliquent généralement de fortes interactions. Dans les procédés de séparation, ces interactions contribuent à la sélectivité des membranes en favorisant la sorption du composé à extraire. Ces interactions sont aussi responsables d'une très forte déviation à l'idéalité des propriétés thermodynamiques de ces systèmes, à l'origine de leur très grande complexité.

Dans la littérature, il existe déjà de très nombreux modèles thermodynamiques pour décrire les équilibres dans des systèmes liquide-liquide ou liquide-vapeur, cependant la modélisation thermodynamique impliquant une phase polymère n'est encore que très peu élaborée. Parmi les rares modèles capables de s'appliquer à un système comportant une phase polymère, ceux qui peuvent être étendus aux systèmes multicomposants d'ordre supérieur à deux sont encore plus rares (systèmes ternaires, quaternaires, etc.) [21-23].

### II.3.2 Introduction des modèles

Il existe dans la littérature plusieurs types de modèles thermodynamiques permettant de décrire les équilibres de phases dans les systèmes comprenant un polymère. De manière générale, ils peuvent être classés en trois catégories :

1. Les modèles fondés sur la théorie de l'enthalpie libre d'excès de Gibbs.
2. Les modèles fondés sur une équation d'état, par ex. Group-contribution lattice-fluid equation of state (GCLF-EOS) [24, 25]
3. Les modèles fondés sur la combinaison de ces deux dernières, par ex. FH-EOS [26, 27]

Parmi les trois types de modèles, ceux qui utilisent la théorie de l'enthalpie libre d'excès prédominent très largement, c'est la raison pour laquelle nous nous limiterons à ces modèles dans ce chapitre. Selon les fondements sur lequel reposent ces modèles, nous pouvons encore distinguer deux catégories. La première catégorie repose sur la théorie des réseaux dans laquelle le système polymère/solvant est représenté par un maillage selon une approche analogue à celle initialement décrite par Flory et Huggins [28, 29] etc. La deuxième catégorie se fonde sur la théorie de pseudo-réaction qui est développé en thermodynamique statistique selon le modèle de réseau quasi chimique de Guggenheim [30]. Dans ces modèles, la composition est considérée comme un concept local dépendant de l'environnement de chaque molécule.

#### II.3.2.1 Modèles fondés sur la théorie des réseaux

##### Modèle de Flory-Huggins

Initialement établi pour décrire les propriétés thermodynamiques de solutions de polymère, le modèle de Flory-Huggins est l'un des premiers modèles thermodynamiques qui permet de prédire les activités assez précisément pour un système polymère/solvant dans le cas de solutions ou de polymères gonflés. Pour un système binaire P/S, l'activité  $a$  du solvant peut être calculée par :

$$\ln a = \ln \Phi + (1 - \Phi) + \chi(1 - \Phi)^2 \quad (\text{II. 10})$$

Dans cette expression,  $\Phi$  est la fraction volumique du solvant et  $\chi$  est le paramètre qui décrit l'interaction polymère/solvant. On peut démontrer que la solubilité du composé est d'autant plus grande que la valeur de  $\chi$  est petite. Il est très facile d'utiliser le modèle de Flory-Huggins car le paramètre d'interaction  $\chi$  est supposé constant. La façon la plus simple pour déterminer la valeur de  $\chi$  est de considérer la sorption dans le solvant pur pour laquelle  $a = 1$ . Cependant, la précision du modèle n'est pas très satisfaisante à cause d'hypothèses fortement restrictives, qui postulent notamment que la concentration locale en polymère est égale à la concentration moyenne dans la solution, ce qui néglige la notion de volume exclue dans les solutions diluées et n'est donc vrai que

pour des solutions concentrées. Enfin, les interactions fortes entre polymère et solvant sont également négligées, alors qu'elles conduisent généralement à des valeurs de  $\chi$  non constante.

Afin de minimiser l'erreur générée par ce modèle, plusieurs modifications de la théorie de Flory-Huggins ont été proposées. Koningsveld et Kleintjens [31] proposent de considérer le paramètre  $\chi$  comme une fonction de la fraction volumique en solvant :

$$\chi = \alpha + \beta \frac{(1 - \gamma)}{(1 - \gamma\phi)^2} \quad (\text{II. 11})$$

Le paramètre  $\alpha$  est un facteur de correction entropique alors que le paramètre  $\beta$  est un paramètre de correction enthalpique qui peut être relié à l'affinité polymère/solvant comme le montre l'équation suivante :

$$\beta = (Z - 2) \frac{\Delta G}{RT} \quad (\text{II. 12})$$

Où  $\Delta G$  correspond à la différence d'enthalpie libre entre deux sites de natures différentes (donc polymère et solvant) et  $Z$  au nombre de coordination caractéristique du réseau. Par ailleurs, le paramètre  $\gamma$  est relié au nombre de coordination  $Z$  du réseau selon l'équation suivante valable dans le cas d'un polymère ( $M_n \gg 1$ ) :

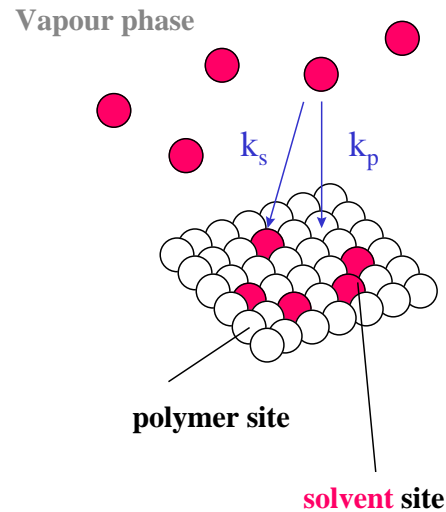
$$\gamma \approx \frac{2}{Z} \quad (\text{II. 13})$$

Le modèle de Koningsveld et Kleintjens permet une très bonne description des isothermes sur presque toute la plage d'activité pour les systèmes non-idéaux considérés, avec cependant des problèmes de divergence pouvant intervenir dans le cas des valeurs de sorption extrêmement faibles à très faible activité

Park et Bontoux [32] utilise l'expression  $\chi = m\phi^n$  pour améliorer la représentation du paramètre d'interaction, dans l'équation précédente, les paramètres  $m$  et  $n$  n'ont pas de sens physique explicite ce qui limite l'intérêt de cette approche pour l'interprétation physico-chimique du processus de sorption. De plus de grandes différences entre les activités calculées et expérimentales ont été observées pour le domaine des faibles activités ( $a < 0.1-0.2$ ). Généralement, pour des systèmes non-idéaux, plus on s'écarte de l'idéalité, plus la prédiction de modèle basé sur la théorie de Flory-Huggins est faussée. En outre, la valeur du paramètre d'interaction  $\chi$  dépend fortement de la température et de la concentration du système [33, 34].

### Modèle « ENSIC »

Eric Favre [35] a proposé une autre approche fondée sur la théorie des réseaux, ce modèle (**EN**gaged **S**pecies **I**nduced **C**lustering model) considère une description mécanistique simple du processus de sorption.



**Figure II. 12** : Description schématique du modèle mécanistique ENSIC selon un processus de sorption sur deux sites polymère et solvant avec des probabilités  $k_p$  et  $k_s$

Selon cette approche, une molécule de la phase vapeur peut s'insérer dans la matrice polymère en s'absorbant sur un site polymère avec une probabilité  $k_p$  ou sur une molécule de solvant déjà absorbée par le matériau avec une probabilité  $k_s$ . Le nombre de molécules absorbées peut alors être déterminé à partir de l'équation suivante, rendant compte des deux possibilités d'absorption:

$$dn_s = (k_p n_p + k_s n_s) \cdot dP \quad (\text{II. 14})$$

Dans cette expression,  $dn_s$  représente le nombre de molécules absorbées et  $dP$ , le variation de pression dans la phase gazeuse.

Si l'on suppose une phase gazeuse parfaite, pour un système polymère/solvant, l'intégration de l'équation (II. 14) donne directement une relation entre l'activité et la fraction volumique de solvant dans polymère

$$\phi_s = \frac{e^{(k_s - k_p)a_s} - 1}{(k_s - k_p)/k_p} \quad (\text{II. 15})$$

Ce modèle mécanistique simple permet un excellent accord entre théorie et expérience avec une valeur moyenne du coefficient de corrélation égale à 0.9980 pour une dizaine de systèmes moyennement à fortement non-idéaux [36]. Fait important, ce modèle ne diverge pas pour les très faibles valeurs de la sorption ( $\phi \rightarrow 0$ ) ce qui représente un très net avantage par rapport aux approches de type Flory-Huggins ou dérivées [37-41]. Les paramètres  $k_p$  et  $k_s$  peuvent être déterminés à partir du paramètre  $\chi$  du modèle de Flory-Huggins considéré à dilution infinie. Bien que ce modèle soit théoriquement applicable à des systèmes d'ordre supérieur, les travaux théoriques n'ont pas été réalisés pour l'instant. L'expression de l'équation (II. 15) étendue à un système d'ordre supérieur à 3 devrait être très complexe et, à ce jour, aucune extension de cette relation n'a été trouvée dans la littérature.



### II.3.2.2 Modèles fondés sur la théorie de pseudo-réaction : UNIQUAC

Le modèle UNIQUAC a été initialement décrit par Prausnitz et Abrams [42] qui se sont basés sur la théorie de pseudo-réaction de Guggenheim, le concept de composition locale et la thermodynamique statistique. Pour un système qui ne contient pas d'électrolyte, ce modèle considère que l'interaction de chaque molécule ne se fait qu'avec la molécule la plus proche (first-neighbor). Ce modèle permet de prédire l'équilibre des phases liquide-vapeur pour des systèmes non-polaires et polaires, et même de prédire les propriétés de n'importe quel système liquide-vapeur sur la base des propriétés thermodynamiques des systèmes binaires constitutifs, le modèle ne faisant appel qu'à des paramètres d'interaction binaires à l'exclusion de tout paramètre d'interaction d'ordre supérieur. L'autre l'avantage d'UNIQUAC est qu'il fait intervenir les espèces sous forme de fraction surfacique et non pas de fraction molaire ; ce qui le rend particulièrement bien adapté à un système comportant un composé polymère.

Selon UNIQUAC, l'expression de l'enthalpie libre d'excès fait intervenir deux termes :

1. Un terme combinatoire qui prend en compte les différences de taille entre molécules. Il fait intervenir deux paramètres UNIQUAC relatifs aux corps purs : le volume et l'aire de Van der Waals ( $r_i$  et  $q_i$ ).
2. Un terme résiduel, qui prend en compte les interactions entre molécules et qui fait intervenir les fractions surfaciques locales  $\theta_i$ . Il fait également intervenir les paramètres d'interaction binaire ( $\tau_{ij}$  et  $\tau_{ji}$ )

L'enthalpie libre d'excès selon le modèle UNIQUAC s'écrit ainsi :

$$\frac{g^E}{RT} = \frac{g^E(\text{combinatoire})}{RT} + \frac{g^E(\text{résiduelle})}{RT} \quad (\text{II. 16})$$

$$= \sum_i^N x_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i^N q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} - \sum_i^N q_i x_i \ln \left( \sum_j^N \theta_j \tau_{ji} \right)$$

Les coefficients d'activité en sont directement dérivés :

$$RT \ln \gamma_i = \left( \frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad \text{avec} \quad g^E = \frac{G^E}{n_T} \quad (\text{II. 17})$$

Où

- $n_i$  : nombre de moles du composé  $i$
- $n_T$  : nombre de moles total

Les deux contributions combinatoires et résiduelles au coefficient d'activité s'expriment selon :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (\text{II. 18})$$

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + \ell_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j \ell_j \quad (\text{II. 19})$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[ 1 - \ln \left( \sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (\text{II. 20})$$

Avec :

$$\begin{aligned} \ell_i &= \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \\ \theta_i &= \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad \Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad \tau_{ji} = \exp \left( -\frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT} \right) \end{aligned} \quad (\text{II. 21})$$

Où

- $x_i$  : fraction molaire du composé i
- $\theta_i$  : fraction surfacique
- $\Phi_i$  : fraction volumique
- $r_i$  : volume moléculaire de Van der Waals
- $q_i$  : surface moléculaire de Van der Waals
- $u_{ij}$  : l'énergie d'interaction entre molécule i et j

Les valeurs de r et q sont tabulées dans des ouvrages de références pour la plupart des composés [43-46]. Elles peuvent également être calculées à l'aide de méthodes par contribution de groupes à partir des paramètres de volume et de surface de chaque groupe qui constitue la molécule [30, 46]:

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (\text{II. 22})$$

D'où,  $v_k^{(i)}$ , toujours nombre d'entier, est le nombre de groupe de type k dans le molécule i, les paramètres de groupe  $R_k$  et  $Q_k$  sont obtenus à partir de volume et surface de groupe de Van der Waals [47]:

$$R_k = \frac{V_{wk}}{15.17} \quad \text{et} \quad Q_k = \frac{A_{wk}}{2.5 \times 10^9} \quad (\text{II. 23})$$

Les facteurs de normalisation 15.17 et  $2.5 \times 10^9$  sont déterminés par le volume et le surface de l'unité  $\text{CH}_2$  dans le polyéthylène.

Le nombre de coordination du réseau Z est généralement pris égal à 10[30].

Plusieurs modifications du modèle UNIQUAC ont ensuite été proposées afin de mieux rendre compte des systèmes les plus éloignés de l'idéalité. De premières modifications ont été faites sur les expressions des fractions de composition volumique ou de l'expression de la contribution combinatoire [48] et sur les paramètres d'interaction [49, 50]. Différents auteurs [50, 51] ont également modifié l'expression des activités combinatoires et ajouté une corrélation tenant

compte de la variation de température pour les deux contributions, combinatoire et résiduelle, afin de mieux décrire des systèmes très particuliers contenant un sucre.

L'autre voie de modification consiste à tenir compte de différents effets tels que la liaison hydrogène et le volume libre. Par exemple, Oishi et Prausnitz [52] ont établi une théorie modifiée spécifique aux polymères prenant en compte les effets de volume libre. Ce dernier modèle se révèle être le plus adapté à la description de la sorption de composés aprotiques (éther, ester ...) dans les polyuréthaneimides, comme on pouvait s'y attendre pour ces matériaux élastomères pour lesquels on anticipe un fort effet du volume libre [40]. Pour certains systèmes qui impliquent de nombreuses liaisons hydrogène, le modèle UNIQUAC-HB [53, 54] est encore plus efficace, par exemple pour la description des isothermes des composés protiques (alcool etc.) dans des matériaux polymères comportant des groupes accepteurs de liaisons H (groupes éther, ester, uréthane etc...) [55, 56]. La combinaison des deux derniers aspects cités a plus récemment conduit au modèle UNIQUAC-FV+HB [40]. Cependant, dans certains cas, ce modèle ne donne pas de meilleurs résultats que les deux précédents, probablement en raison d'une accumulation des erreurs et de certains effets de synergie de sorption.

La combinaison d'une équation d'état avec UNIQUAC [57, 58], ou des modifications sur les nombres de paramètres d'interaction, la dépendance de la température pour  $r$ ,  $q$  et  $Z$  [59, 60] ont également été proposées pour différents systèmes ne contenant pas de polymère.

En résumé, les modèles simplement fondés sur la théorie de Flory-Huggins sont généralement mis en défaut pour décrire la sorption dans des systèmes polymère/solvant fortement non-idéaux. En revanche, le modèle ENSIC (ENGaged Species Induced Clustering model), modèle plus récent également fondé sur une approche de type réseau, permet de très bien rendre compte des isothermes de sorption binaires dans ces systèmes complexes. Toutefois, le modèle ENSIC ne peut s'appliquer pour l'instant qu'à un système binaire, des travaux de généralisation du modèle restent nécessaires pour des systèmes d'ordre supérieur.

C'est la raison pour laquelle, nous nous sommes intéressés au modèle basé sur la théorie de pseudo-réaction : UNIQUAC (**UNI**versal **QUA**si **C**hemical theory). Comme nous l'avons vu, plusieurs travaux publiés dans la littérature ont montré que ce modèle est particulièrement performant pour décrire la sorption dans les systèmes fortement non-idéaux. Il permet aussi de mieux apprécier les facteurs prépondérants gouvernant la sorption dans des matériaux polymères capables d'interagir fortement avec les espèces absorbées. Etant donné qu'il est l'un des modèles thermodynamiques parmi les plus utilisés dans l'industrie pour des calculs multi-composants, les paramètres d'interaction binaire sont relativement bien disponibles, et son extension à des systèmes d'ordre supérieur peut être réalisée sur la simple base de ces paramètres d'interaction binaire, sans nécessiter de paramètres supplémentaires.

### II.3.3 Modélisation à partir du modèle UNIQUAC

#### II.3.3.1 Paramétrage du modèle UNIQUAC

##### Paramètres UNIQUAC relatifs aux corps purs : $r_i$ et $q_i$

La première tâche de ce travail est de trouver les paramètres nécessaires pour pouvoir mettre en œuvre le modèle UNIQUAC. Nous avons tout d'abord besoin de connaître l'ensemble des

paramètres UNIQUAC relatifs aux corps purs  $r_i$  et  $q_i$  permettant de calculer les contributions aux volumes et surfaces de chacun des composés dans le mélange étudié. Les paramètres UNIQUAC relatifs aux corps purs sont déterminés à partir des volumes et surfaces de Van der Waals de molécules connues, ce qui permet d'estimer les valeurs  $r_i$  et  $q_i$  de n'importe quel composé du système par une méthode de contribution de groupes. Dans cette méthode, chaque groupe fonctionnel contribue à une partie du volume et de la surface de Van der Waals selon le poids de sa représentation dans la formule moléculaire. Cette méthode permet de calculer les valeurs de  $r_i$  et  $q_i$  d'une molécule par une simple addition des contributions  $R_k$  et  $Q_k$  de chacun des groupes selon la notation généralement utilisée dans le formalisme UNIQUAC.

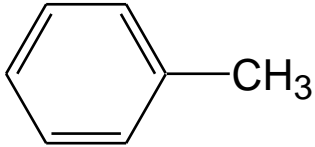
Il faut noter que tous ces paramètres UNIQUAC sont estimés à une température et une pression modérée, évidemment ils ne sont applicables que dans ces conditions. Nous travaillons généralement à 50°C et sous pression atmosphérique, conditions dans lesquelles ces paramètres sont parfaitement valables.

Le **Tableau II. 2** récapitule les contributions de différents groupes caractéristiques des alcanes, alcools et composés aromatiques qui nous permettent de calculer simplement toutes les données nécessaires pour les solvants et polymères étudiés dans le cadre de ce travail.

**Tableau II. 2** : Valeurs des paramètres de contribution de groupes  $R_k$  et  $Q_k$  pour le modèle UNIQUAC [30, 61]

Groupe	Nom	$R_k$	$Q_k$	Exemple
-CH <sub>3</sub>	Fin de chaîne d'hydrocarbure	0.9011	0.848	Ethane : 2CH <sub>3</sub>
-CH <sub>2</sub> -	Milieu de chaîne d'hydrocarbure	0.6744	0.540	n-Butane : 2CH <sub>3</sub> , 2CH <sub>2</sub>
-CH-	Milieu de chaîne d'hydrocarbure	0.4469	0.228	iso-Butane : 3CH <sub>3</sub> , 1CH
-C-	Milieu de chaîne d'hydrocarbure	0.2190	0.000	Neo-Pentane : 3CH <sub>3</sub> , 1C
-CH <sub>2</sub> OH	Alcool, y compris CH <sub>2</sub> plus proche	1.2044	1.124	Ethanol : 1CH <sub>3</sub> , 1CH <sub>2</sub> OH
-CHOH-	Alcool secondaire	0.9769	0.812	iso-Propanol : 2CH <sub>3</sub> , 1CHOH
ArCH	Carbone aromatique	0.5313	0.400	Benzène : 6ArCH
ArCCH <sub>3</sub>	Groupe toluène	1.2663	0.968	Toluène : 1ArCCH <sub>3</sub> , 5ArCH

**Tableau II. 3** : Valeurs des paramètres UNIQUAC relatifs aux corps purs  $r_i$  et  $q_i$  pour les matériaux et solvants étudiés dans le cadre de la thèse

Nom	Formule	Groupes	$r_i$	$q_i$
Ethanol	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$	1CH <sub>3</sub> , 1CH <sub>2</sub> OH	2.106	1.972
<i>iso</i> -octane	$\begin{array}{ccccccc} & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \\ & &   & &   & & \\ \text{H}_3\text{C} & - & \text{C} & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH} & - & \text{CH}_3 \\ & &   & & & &   & & \\ & & \text{CH}_3 & & & & & & \end{array}$	5CH <sub>3</sub> , 1CH <sub>2</sub> , 1CH, 1C	5.846	5.008
Toluène		1ArCCH <sub>3</sub> , 5ArCH	3.923	2.968
Polyéthylène	$\left(-\text{CH}_2-\text{CH}_2\right)_n$	2CH <sub>2</sub> Unité monomère	1.349	1.080
EVOH (29% mol. en éthylène)	$\left(-\text{CH}_2-\text{CH}_2\right)_m \left(\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\right)_n$	(2m+n) CH <sub>2</sub> , n CHOH Unité monomère moyenne (m = 0.29 et n = 1-m)	1.564	1.273
EVOH (32% mol.)	--	--	1.555	1.265

Le **Tableau II. 3** regroupe les paramètres UNIQUAC relatifs aux corps purs  $r_i$  et  $q_i$  estimés par cette méthode. Il faut remarquer que pour les (co)polymères, le calcul a été effectué uniquement sur la base de l'unité monomère (ou l'unité monomère moyenne dans le cas des copolymères). En effet, dans la théorie UNIQUAC, chaque molécule est supposée interagir seulement avec les molécules les plus proches, et les chaînes de polymères sont donc assimilées à de simples unités monomères répétées.

Les propriétés physiques des différentes espèces sont enfin listées dans le **Tableau II. 4**.

**Tableau II. 4** : Propriétés physiques des composés étudiés

Nom	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Masse molaire (g/mol)	Pureté minimale
Ethanol	0.7893	92	99.8 %
<i>Iso</i> -octane	0.6919	114	99 %
Toluène	0.8669	46	99.8 %
PEHD ER 2283	0.9426	28 (unité monomère)	-
Liant 18334	0.9144	≅ 28 (unité monomère)	-
EVOH DT (29% mol en éthylène)	1.21	39.36 (unité monomère moyenne)	-

### Paramètres d'interaction binaire $\tau_{ij}$ et $\tau_{ji}$

Le deuxième type de paramètres nécessaire à la mise en œuvre du modèle UNIQUAC caractérise les interactions entre les différents composés pris deux à deux : ce sont les paramètres d'interaction binaire  $\tau_{ij}$  et  $\tau_{ji}$ . Ils sont plus difficiles à obtenir car il faut les évaluer expérimentalement pour chaque système binaire. Dans notre cas, les solvants utilisés tels que l'éthanol, l'*iso*-octane et le toluène sont communs, et il est donc possible de trouver, dans la littérature, des données pour ces mélanges binaires. En revanche, les paramètres d'interaction binaire entre solvant et polymère y sont inexistantes pour l'instant. Cet état de fait nous a amené à réaliser l'estimation de ces paramètres manquants au moyen d'une méthode d'optimisation numérique, réalisée sur la base de nos résultats d'équilibre de sorption partielle. On notera que, dans le modèle UNIQUAC, ce sont les seuls paramètres ajustables. En effet, dans ce modèle, chaque molécule est considérée comme isolée, et n'interagissant qu'avec la molécule la plus proche d'elle-même ; c'est la raison pour laquelle il n'y a, dans le formalisme d'UNIQUAC, que des paramètres binaires. Bien qu'il existe des études dans lesquelles des paramètres ternaires ou même quaternaires ont été ajoutés au modèle UNIQUAC initial [62], les améliorations résultantes pour ces systèmes sont relativement limitées corrélativement à la complexité introduite par les nombreux paramètres supplémentaires. Ainsi, l'un des avantages très importants d'UNIQUAC est la possibilité de rendre compte des propriétés thermodynamiques de n'importe quel système multi-composant sur la base des paramètres d'interaction binaire relatifs à chacun des systèmes binaires dérivés. Cet avantage déterminant est à l'origine de sa très large utilisation dans l'industrie pour le calcul des propriétés thermodynamiques dans des systèmes variés.

Dans notre cas, le choix des valeurs de ces paramètres binaires a été effectué avec une grande attention à la suite d'une étude bibliographique approfondie. De nombreuses études portant sur la mise œuvre d'UNIQUAC sont disponibles sur une grande variété de mélanges liquides. Nous avons préféré choisir des paramètres issus de systèmes binaires car nous constatons que les paramètres varient beaucoup plus dans les systèmes à trois composés, ce qui est logique car ils résultent d'une optimisation de paramètres qui est plus complexe pour les mélanges ternaires. Ensuite, nous avons

fait une plus grande confiance aux paramètres publiés plus récemment. Pour le binaire Ethanol/Toluène, la seule proposition que nous ayons trouvée, se trouve dans une banque de données de la DECHEMA [45], mais cette corrélation empirique ne s'applique qu'à un intervalle de température réduit. De plus, ces paramètres binaires ne sont pas cohérents avec les valeurs issues d'autres sources, notamment ceux qui se trouvent dans la base de données SIMSCI et PROCESS utilisée par le logiciel de simulation PROII 8.1<sup>®</sup>. Dans ce cas très particulier, nous avons donc été dans l'obligation de choisir les paramètres issus du système quaternaire Eau/Ethanol/Chloroforme/Toluène qui sont plus cohérents avec toutes les autres données.

Les paramètres d'interaction  $\tau_{ij}$  et  $\tau_{ji}$  varient en fonction de la température et d'un autre paramètre invariant  $A_{ij}$ , selon :

$$\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{A_{ij}}{T}\right) \quad \text{avec} \quad A_{ij} = \frac{u_{ij} - u_{jj}}{R} \quad (\text{II. 24})$$

Où  $u_{ij}$  et  $u_{jj}$  sont des paramètres des énergies d'interaction binaire.

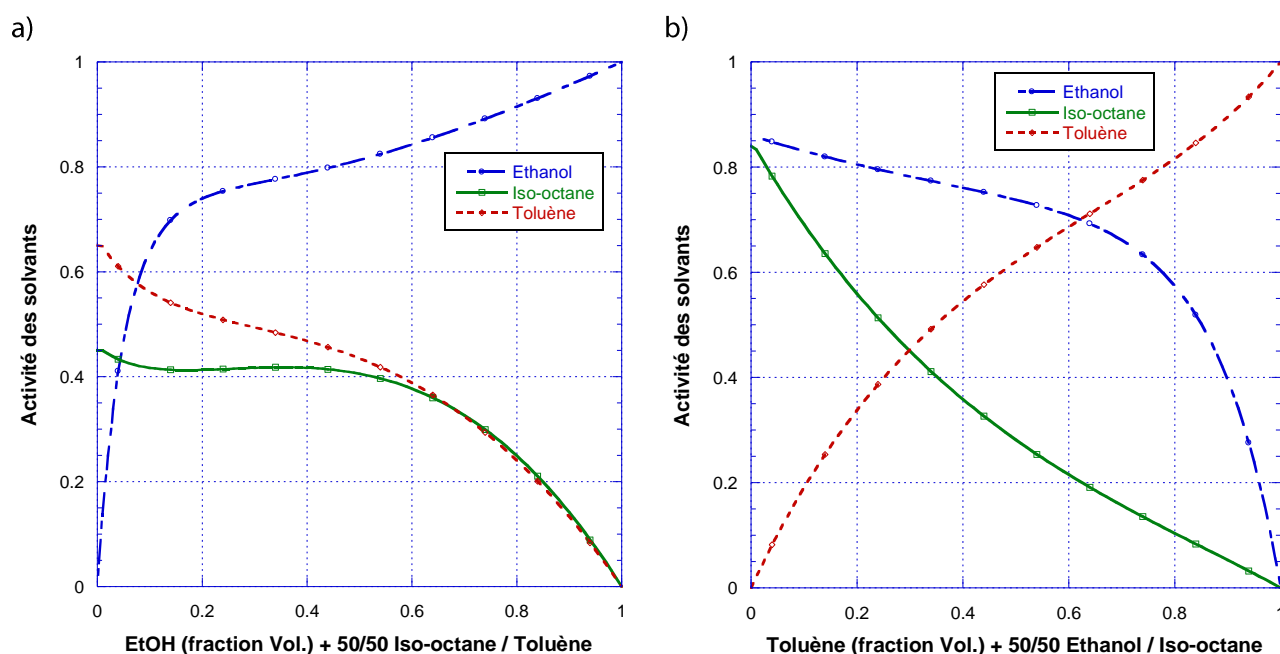
L'ensemble des paramètres relevés dans la littérature est présenté dans le **Tableau II. 5**, où seuls les paramètres issus de systèmes binaires sont listés, sauf dans le cas du système éthanol/toluène pour les raisons précédemment évoquées.

**Tableau II. 5** : Paramètres d'interaction binaire du modèle UNIQUAC publiés dans la littérature pour les différents systèmes de solvants étudiés. Les paramètres retenus sont en gras.

Système	T (K)	$A_{ij}$ et $A_{ji}$ (K)		$\tau_{ij}$ et $\tau_{ji}$ à 50°C		Réf
Ethanol / <i>iso</i> -octane	298,15	75,5	1215,25	0,9723	0,6361	[62]
	<b>308,15</b>	<b>-63,725</b>	<b>472,702</b>	<b>1,2297</b>	<b>0,2157</b>	[63]
	<b>313,15</b>	<b>-71,336</b>	<b>515,132</b>	<b>1,2558</b>	<b>0,1930</b>	[63]
	<b>318,15</b>	<b>-75,529</b>	<b>512,222</b>	<b>1,2679</b>	<b>0,1999</b>	[63]
	298,15	-61,534	494,947	1,2293	0,2210	[64]
	--	-78,587	420,700	1,2753	0,2726	[44]
Données PROII	273,15-349,15	-83,5	563,9	1,295	0,175	-
Toluène / <i>iso</i> -octane	<b>253-443</b>	<b>-56,849</b>	<b>100,280</b>	<b>1,1923</b>	<b>0,7332</b>	[65]
	298	189,377	-81,640	0,5565	1,2874	[66]
	298-373	-193,64	247,34	1,8207	0,4651	[43]
Données PROII	273,15-349,15	-97,442	138,053	1,352	0,652	-
Eau/EtOH/Chloroforme/ Toluène	<b>298,15</b>	<b>-41,8</b>	<b>342,1</b>	<b>1,1381</b>	<b>0,3469</b>	[67]
	EtOH/Toluène	318,55	-152,06	888,17	1,6009	0,0640
Données PROII	299,95-383,75	-76,516	446,94	1,267	0,251	-

### II.3.3.2 Calcul des activités pour les mélanges modèles de carburants éthanol/ iso-octane/ toluène

Pour pouvoir modéliser les équilibres de sorption, il est indispensable de connaître les activités des différents solvants dans les mélanges modèles de carburants utilisés. Le calcul des activités de l'éthanol, de l'iso-octane et du toluène a été effectué par le modèle UNIQUAC en utilisant les paramètres d'interaction binaires retenus précédemment (Tableau II. 5). Afin de faciliter la discussion ultérieure de la modélisation des résultats de sorption, le calcul de ces activités a été réalisé pour les deux droites de conjugaison de l'éthanol (Figure II. 13a) et du toluène (Figure II. 13b) à la température de 50 °C.



**Figure II. 13 :** Estimation des activités des 3 composés (éthanol/iso-octane/toluène) pour les mélanges modèles de carburants étudiés selon le modèle UNIQUAC pour les deux droites de conjugaison : a) droite de l'éthanol et b) droite du toluène à 50 °C

Dans le cas de la droite de conjugaison de l'éthanol (Figure II. 13a), nous constatons une activité très élevée de l'éthanol dès que le mélange modèle de carburants en contient au moins 20 % en volume. L'activité de ce solvant polaire augmente d'abord très rapidement dans le domaine où la composition en éthanol est faible, puis une augmentation plus lente se poursuit dans le reste du domaine. Ce comportement thermodynamique montre bien le caractère fortement non-idéal induit par la présence de l'éthanol dans ces mélanges. Les deux autres composés hydrocarbonés se comportent quasiment de la même manière, mais de manière très différente de l'éthanol. Notamment dans le domaine dilué, c'est-à-dire lorsque les fractions volumiques en toluène ou en iso-octane sont inférieures à 20% (ce qui correspond à des mélanges comportant au moins 80 % en volume d'éthanol sur la Figure II. 13a, les courbes représentatives de l'activité du toluène et de l'iso-octane se superposent, puis l'activité du toluène augmente avec la composition, tandis que celle de l'iso-octane reste quasi constante dans tout le reste du domaine de composition.



Pour la droite de conjugaison du toluène (**Figure II. 13b**), le même type de comportement a été observé pour l'éthanol; c'est-à-dire une rapide augmentation de l'activité suivie par une variation plus lente traduisant une forte déviation à l'idéalité des mélanges ternaires considérés. Concernant les hydrocarbures, la variation de l'activité du toluène est presque linéaire en fonction de sa fraction volumique dans le mélange liquide. L'activité de l'iso-octane varie également de manière monotone dans le même domaine de composition, mais son amplitude demeure plus faible, relativement aux deux autres composés.

### II.3.3.3 Principe de la modélisation par UNIQUAC des propriétés de sorption dans les matériaux polymères barrières

De manière conceptuelle, le gonflement d'un polymère par des solvants peut être considéré comme un équilibre thermodynamique entre deux phases différentes. Le polymère sec qui est en contact des solvants crée un gradient de potentiel chimique, cette différence de potentiel chimique joue le rôle de force motrice pour assurer le transfert de matière et la pénétration des molécules de solvants dans le matériau polymère. Suite au régime transitoire, un état stationnaire s'établit avec la présence d'une quantité de solvant constante dans le polymère. Du point de vue de la thermodynamique, cet équilibre se traduit par une égalité des potentiels chimiques des différents solvants dans la phase liquide (ici un mélange modèle de carburants) et dans la phase solide (le polymère gonflé).

On connaît le formalisme du potentiel chimique pour un composé  $i$  :

$$d\mu_i = RT \cdot d \ln(\gamma_i C_i) + v_i dP \quad (\text{II. 25})$$

A une température et pression données :

$$d\mu_i = RT \cdot d \ln(\gamma_i C_i) = RT \cdot d \ln(a_i) \quad (\text{II. 26})$$

A l'équilibre :

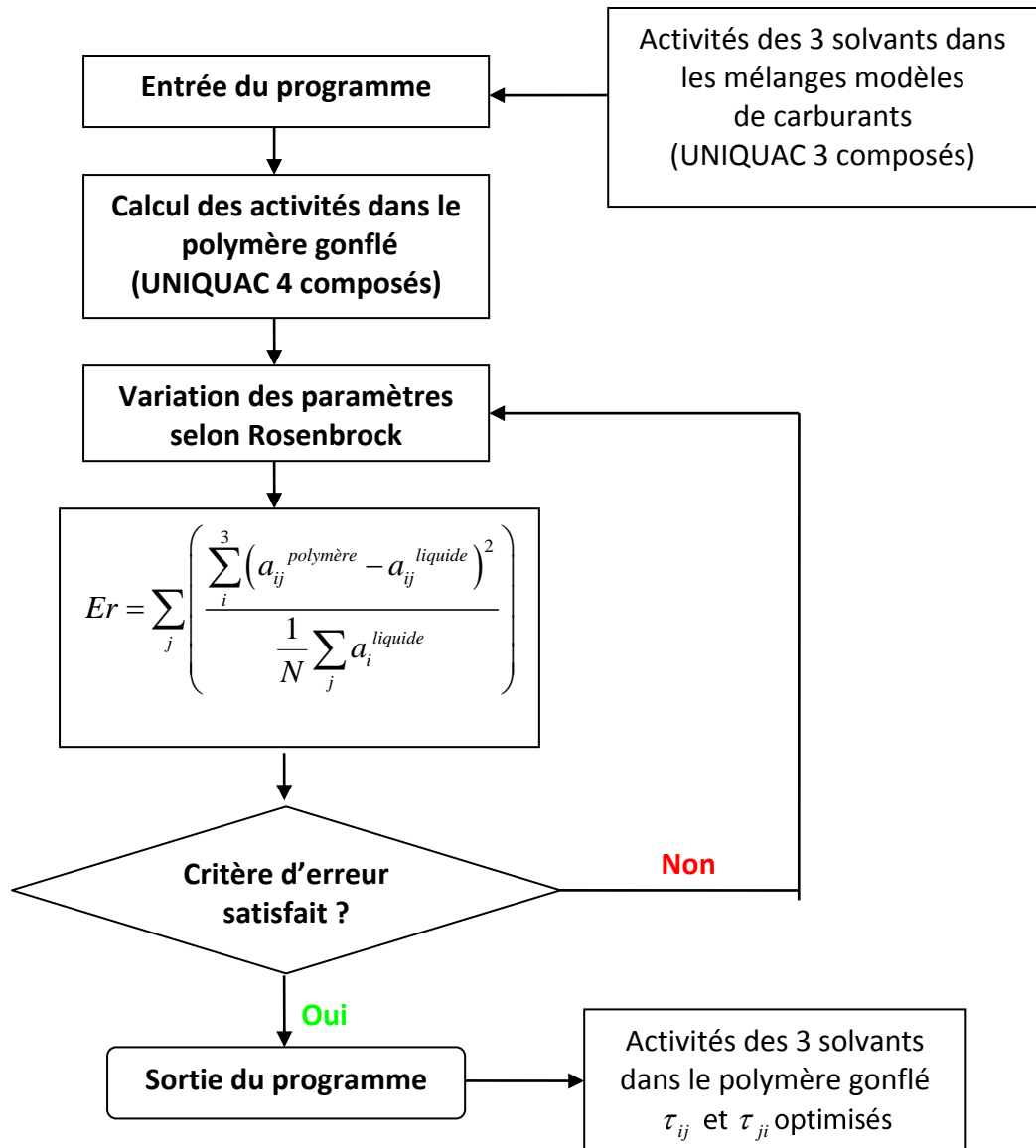
$$d\mu_i^{\text{liquide}} = d\mu_i^{\text{polymère}} \quad (\text{II. 27})$$

Donc :

$$a_i^{\text{liquide}} = a_i^{\text{polymère}} \quad (\text{II. 28})$$

Les paramètres UNIQUAC d'interaction binaire relatifs aux différents systèmes binaires polymère/solvant étudiés ne sont pas disponibles dans la littérature. Leur détermination repose sur cette hypothèse d'égalité des potentiels chimiques, et donc des activités, des différents solvants dans les deux phases en équilibre.

La démarche d'estimation de ces paramètres d'interaction binaire nécessaires à la modélisation des propriétés de sorption se compose de plusieurs parties :



**Figure II. 14** : Diagramme d'optimisation des paramètres UNIQUAC d'interaction binaire polymère/solvant

- 1) Calcul des activités des différents solvants (éthanol, *iso*-octane et toluène) dans les mélanges modèles de carburants à 50°C, température choisie pour les mesures de sorption. Ce calcul est réalisé selon la démarche exposée précédemment sur la base du modèle UNIQUAC appliqué aux **mélanges ternaires liquides** correspondants (cf Chapitre II. Partie II.3.3.2)
- 2) Des mesures de désorption sont effectuées pour déterminer la composition du polymère gonflé à 50°C pour différents mélanges modèles de carburants correspondant aux deux droites de conjugaison de l'éthanol et du toluène
- 3) Les activités des trois solvants dans le polymère gonflé sont ensuite calculées à partir des compositions mesurées précédemment, à l'aide du modèle UNIQUAC appliqué aux **systèmes quaternaires polymères gonflés** (système éthanol/*iso*-octane/toluène /polymère)

- 4) Les paramètres d'interaction polymère/solvant sont finalement optimisés pour que les activités des 3 solvants soient identiques dans les deux phases, pour l'ensemble des mesures faites pour les deux droites de conjugaison de l'éthanol et du toluène.
- 5) Une fois que tous les paramètres d'interaction binaires ont été obtenus, la **généralisation du modèle** devient possible : le calcul des activités des 3 solvants dans un polymère gonflé peut être réalisé lorsque la composition du polymère gonflé est connue.

Etant donné la complexité du modèle UNIQUAC, notamment pour les systèmes à 3 et 4 composés, le calcul se fait numériquement à l'aide d'un logiciel écrit en Visuel Basic 6.0. Les étapes du calcul numérique sont présentées dans la **Figure II. 14**.

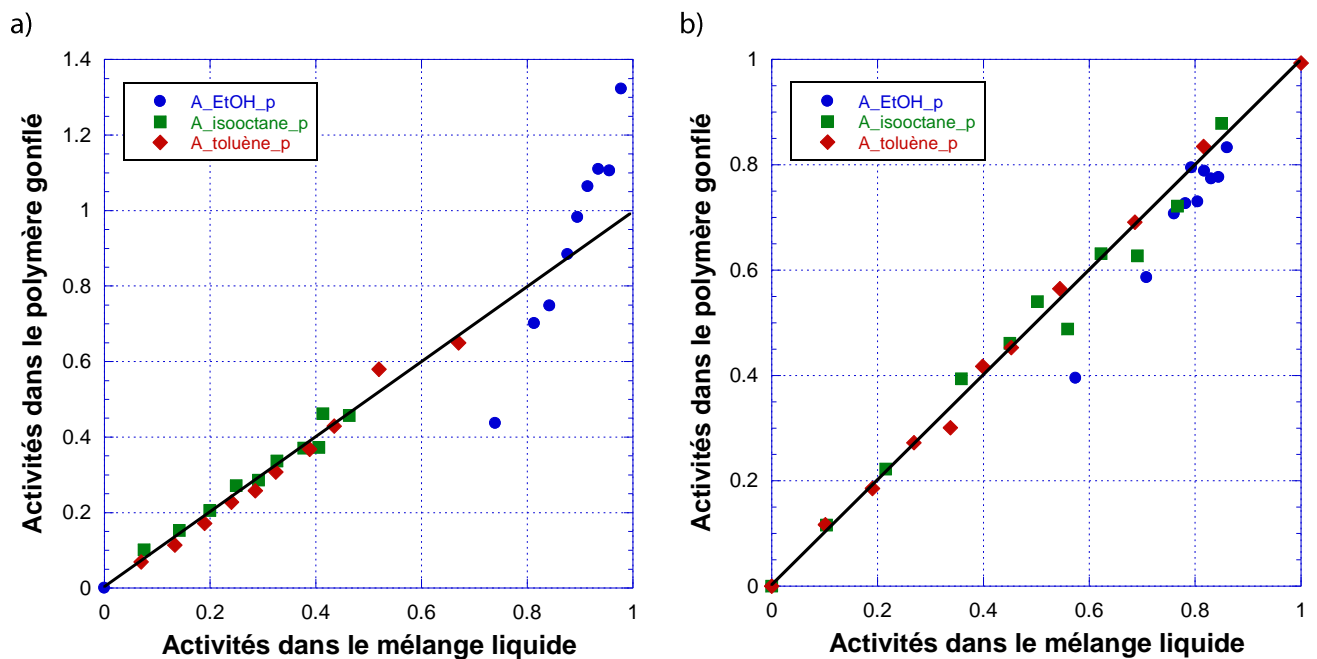
Dans le programme, un algorithme d'optimisation de type Rosenbrock est utilisé. Il s'agit d'un algorithme créé par Schwefel [68], et à l'origine publié par Rosenbrock en 1960 [69]. La stratégie est basée sur un algorithme de recherche très stable d'ordre 0 qui n'exige pas de dériver la fonction cible 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 avec 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 essaie 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 coordonnées. 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. Il s'est avéré que cette approche simple est plus stable que beaucoup d'algorithmes sophistiqués et exige beaucoup moins de calculs de la fonction cible que des stratégies plus élaborées. À cause de cette stabilité inhérente et avec de bonnes méthodes pour le calcul des longueurs de pas, cet algorithme est même approprié et a déjà prouvé sa valeur pour des problèmes d'optimisation impliquant des fonctions d'objectif fortement non-linéaires et non monotones.

### II.3.3.4 Résultats de modélisation par UNIQUAC des propriétés de sorption de mélanges modèles de carburants dans des matériaux barrières

Dans cette partie, les résultats issus de l'optimisation des paramètres UNIQUAC d'interaction binaire sont présentés pour les trois polymères (PEHD ER2283, Liant et EVOH DT) et les trois solvants étudiés. Ces optimisations ont été faites sur la base des données de sorption mesurées à l'aide de l'automate de désorption (cf. Partie II.2). Les propriétés partielles de sorption ont été mesurées pour les trois solvants (éthanol, iso-octane et toluène) pour des mélanges modèles de carburants correspondant aux deux droites de conjugaison de l'éthanol et du toluène à 50°C. Ces deux solvants étant respectivement des solvants pilotes pour l'EVOH et le PEHD, nous faisons l'hypothèse que les deux droites de conjugaison étudiées nous permettent d'avoir une description assez représentative de tous les domaines de composition du mélange ternaire. Les paramètres d'interaction polymère-solvant sont obtenus à 50°C, mais théoriquement ces paramètres peuvent être extrapolés à des températures voisines.

#### II.3.3.4.1. Polyéthylène Haute Densité (PEHD ER2283)

Comparaison entre les activités dans les mélanges modèles de carburants et les activités calculées dans le polymère à l'aide du modèle UNIQUAC



La fonction d'erreur est le cumul, sur les trois espèces, de la somme des carrés de la différence entre activités expérimentales et calculées, normée par la moyenne des activités expérimentales dans les mélanges modèles de carburants (II. 29).

$$Er = \sum_j \left( \frac{\sum_i^3 (a_{ij}^{polymère} - a_{ij}^{liquide})^2}{\frac{1}{N} \sum_j a_i^{liquide}} \right) \quad (II. 29)$$

Il faut noter que cette fonction d'erreur prend en compte l'ensemble des points expérimentaux, l'optimisation étant faite simultanément sur les données issues des deux droites de conjugaison. Cependant, pour une meilleure lisibilité, nous avons présenté les résultats dans des figures dédoublées correspondant chacune à une droite de conjugaison.

A l'équilibre, les activités dans les deux phases doivent être identiques, ce qui correspond à la diagonale ( $y=x$ ) dans la **Figure II. 15**. Les points devraient donc se répartir de façon très proche autour de cette diagonale. Nous constatons pour le cas de PEHD ER2283, que les valeurs obtenues pour les composés les plus absorbés, c'est-à-dire le toluène et l'*iso*-octane, se trouvent très près de la diagonale. Cependant, pour l'éthanol, elles ont tendance à s'en écarter. La moins bonne prise en compte du comportement de l'éthanol peut être en partie due au modèle UNIQUAC lui-même. Etant donné qu'il s'agit d'un composé très polaire, son comportement est plus difficile à prévoir en utilisant un modèle UNIQUAC simple. Mais il faut également remarquer que la sorption de l'éthanol est très faible dans le PEHD ER2283, de 5 à 10 fois moins comparée aux composés hydrocarbonés. Par conséquent les erreurs absolues sur les valeurs de gonflement introduites par ce calcul restent très limitées.

Nous pouvons aussi observer que, pour la droite de conjugaison du toluène, les activités calculées pour l'éthanol sont plus proches des valeurs attendues. Cette meilleure concordance est probablement la conséquence de la plus faible teneur en éthanol dans cette deuxième série et donc à un plus faible écart à l'idéalité. En effet, dans le cas de la droite de conjugaison de l'éthanol, la fraction volumique en éthanol dans la charge liquide varie jusqu'à 100%, alors qu'elle atteint seulement un maximum de 50% pour la droite de conjugaison du toluène.

Il faut enfin noter que dans le calcul d'optimisation, certains points expérimentaux ont été retirés, de façon automatique, car ils contribuaient très fortement à la fonction d'erreur, probablement à cause des aléas de mesure. Cette possibilité d'élimination nous permet de mieux rendre compte du maximum de points expérimentaux tout en évitant les données les moins fiables. Bien évidemment, le nombre total de points retirés est contrôlé par l'utilisateur de façon raisonnable. Dans le cas des séries de mesures effectuées avec le PEHD, sur un ensemble de 23 points correspondant chacun à une moyenne d'au moins 5 mesures, 4 seulement ont été retirés et n'apparaissent pas sur la **Figure II. 15**.

### Valeurs des paramètres UNIQUAC d'interaction binaire optimisés pour le PEHD

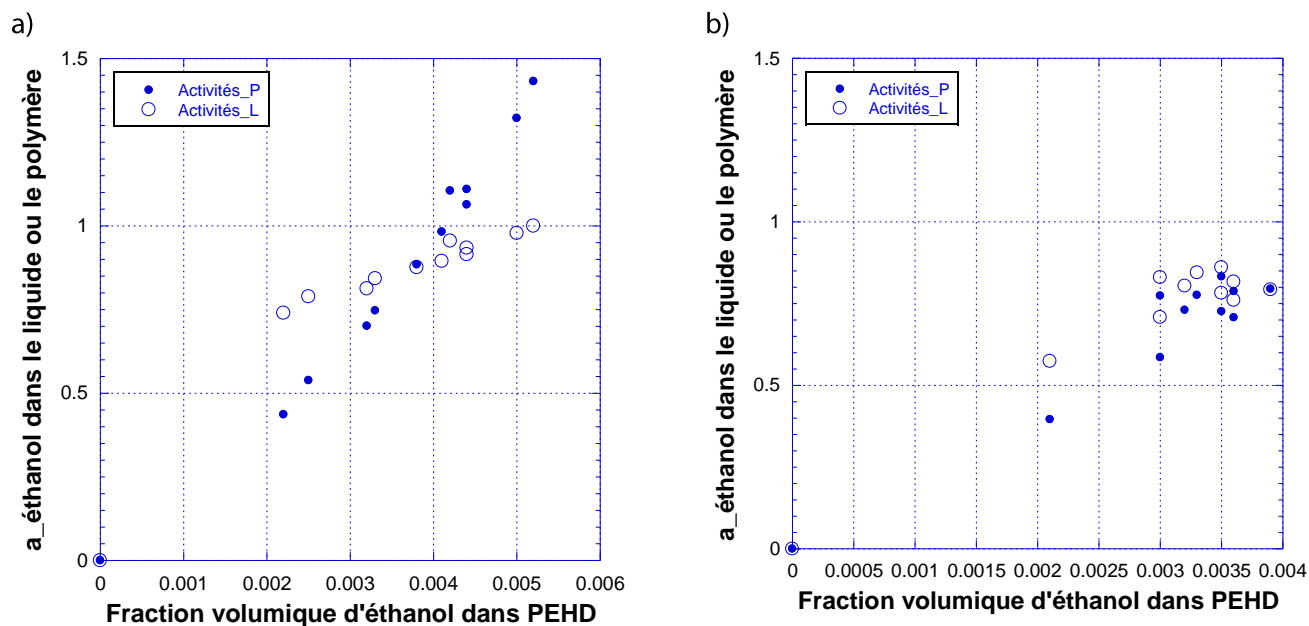
**Tableau II. 6** : Paramètres UNIQUAC d'interaction binaire optimisés pour les systèmes impliquant le PEHD

	$A_{ij}$ et $A_{ji}$	$\tau_{ij}$ et $\tau_{ji}$ à 50°C
EtOH(i)/ PEHD(j)	8474	$\approx 0$
PEHD(j)/ EtOH(i)	735,67	0,1025
<i>Iso</i> -octane(i)/PEHD(j)	5326,6	$\approx 0$
PEHD(j)/ <i>iso</i> -octane(i)	95,522	0,7440
Toluène(i) /PEHD(j)	6223,9	$\approx 0$
PEHD(j)/toluène(i)	196,77	0,5438

Les valeurs des paramètres UNIQUAC d'interaction binaire  $\tau_{ij}$  et  $\tau_{ji}$  optimisés sont listées dans le **Tableau II. 6**. Il est généralement admis qu'il est difficile de discuter précisément des valeurs des paramètres d'interaction binaire qui résultent d'une optimisation de paramètres dans un système aussi complexe que celui-ci. Nous avons en effet une optimisation simultanée de 6 paramètres pour le système quaternaire considéré (éthanol/*iso*-octane/toluène/PEHD). Nous pouvons cependant constater que les paramètres d'interaction solvant/polymère ( $\tau_{ij}$ ) à 50°C tendent tous vers 0 alors que les paramètres d'interaction binaire polymère/solvant sont tous non nuls. Pour le PEHD qui est un polymère apolaire, les paramètres d'interaction polymère/solvant sont plus élevés pour les molécules apolaires ou peu polaires (*iso*-octane et toluène), alors que pour l'éthanol, molécule très polaire, le paramètre d'interaction polymère /solvant est bien inférieur comme théoriquement attendu.

Selon ce modèle, les énergies d'interaction solvant/polymère tendent vers zéros ce qui montre que les petites molécules (ici, les solvants) n'ont que des effets négligeables pour les macromolécules (ici, le PEHD). Autrement dit, le PEHD se comporte comme une espèce rigide vis-à-vis des solvants. Les forces qui s'exercent entre les motifs des chaînes semblent dominer les forces intermoléculaires.

### Calcul des activités à partir des fractions volumiques de solvants dans le PEHD gonflé



**Figure II. 16 :** Activités dans le liquide ou dans le PEHD vs la fraction volumique d'éthanol dans le PEHD, pour les droites de conjugaison de l'éthanol (a) et du toluène (b)

La **Figure II. 16** montre la variation des activités de l'éthanol calculées dans les mélanges modèles de carburants (phases liquides) et dans le polymère gonflé en équilibre (phase polymère) en fonction de la fraction volumique en éthanol mesurée dans le PEHD. Globalement, les activités de l'éthanol dans les deux phases semblent relativement différentes, surtout pour la droite de conjugaison de l'éthanol (**Figure II. 16a**) probablement à cause du fort écart à l'idéalité que nous avons déjà constaté pour ce composé très polaire et pouvant former des liaisons hydrogène. Pour la droite de conjugaison du toluène (**Figure II. 16b**), les activités de l'éthanol dans les deux phases sont voisines mais avec une dispersion des valeurs relativement larges.

Ces calculs de l'activité de l'éthanol, à l'aide du modèle UNIQUAC, ne sont donc pas entièrement satisfaisants. Néanmoins, considérant que les valeurs absolues des fractions volumiques en éthanol absorbé dans le PEHD varient entre 0.2 et 0.5% en masse, soit 10 à 30 fois moins que celles des deux autres composés hydrocarbonés, cette erreur est relativement acceptable. En effet, dans tous les cas, les erreurs absolues faites sur les fractions volumiques en éthanol restent très faibles malgré les erreurs constatées sur les activités de l'éthanol.

Pour la suite, afin d'améliorer les modélisations des équilibres de sorption, on pourrait envisager d'utiliser un modèle UNIQUAC modifié tel que UNIQUAC-HB qui tient compte des effets des liaisons d'hydrogène ou d'autres modèles qui soient plus efficaces pour estimer les activités des composés très polaires.

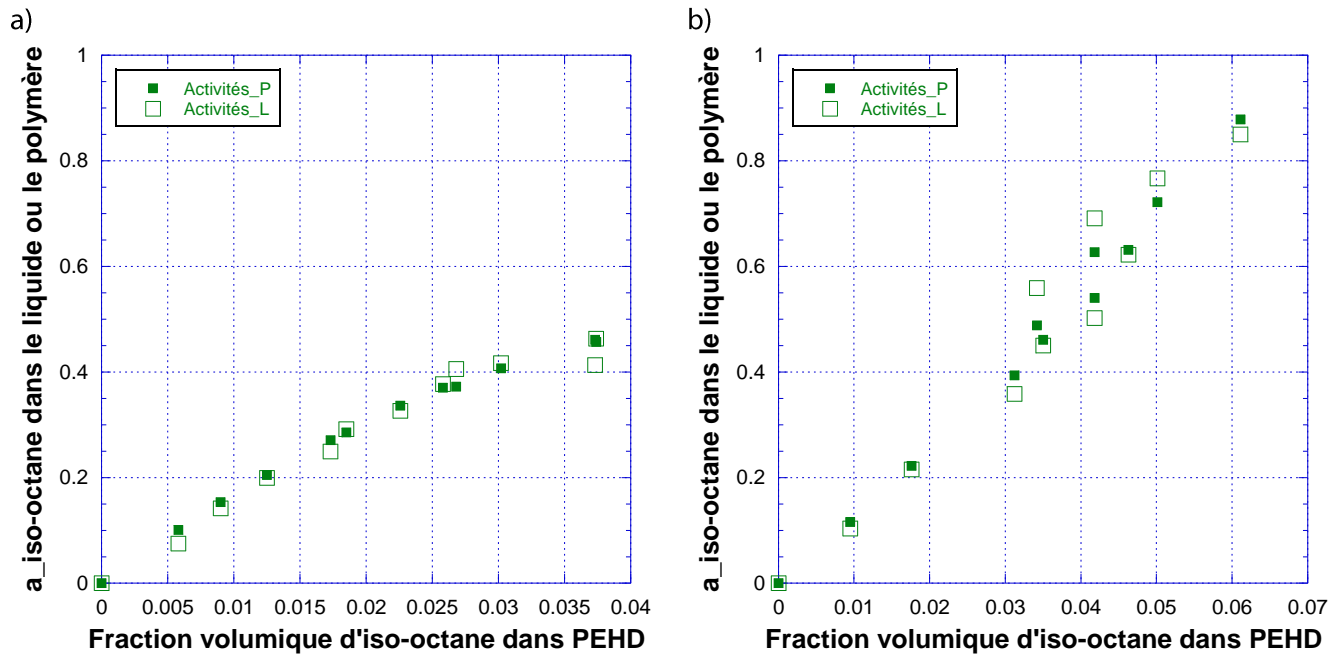


Figure II. 17 : Activités calculées dans le liquide ou dans le PEHD vs la fraction volumique d'iso-octane dans le PEHD pour les droites de conjugaison de l'éthanol (a) et du toluène (b)

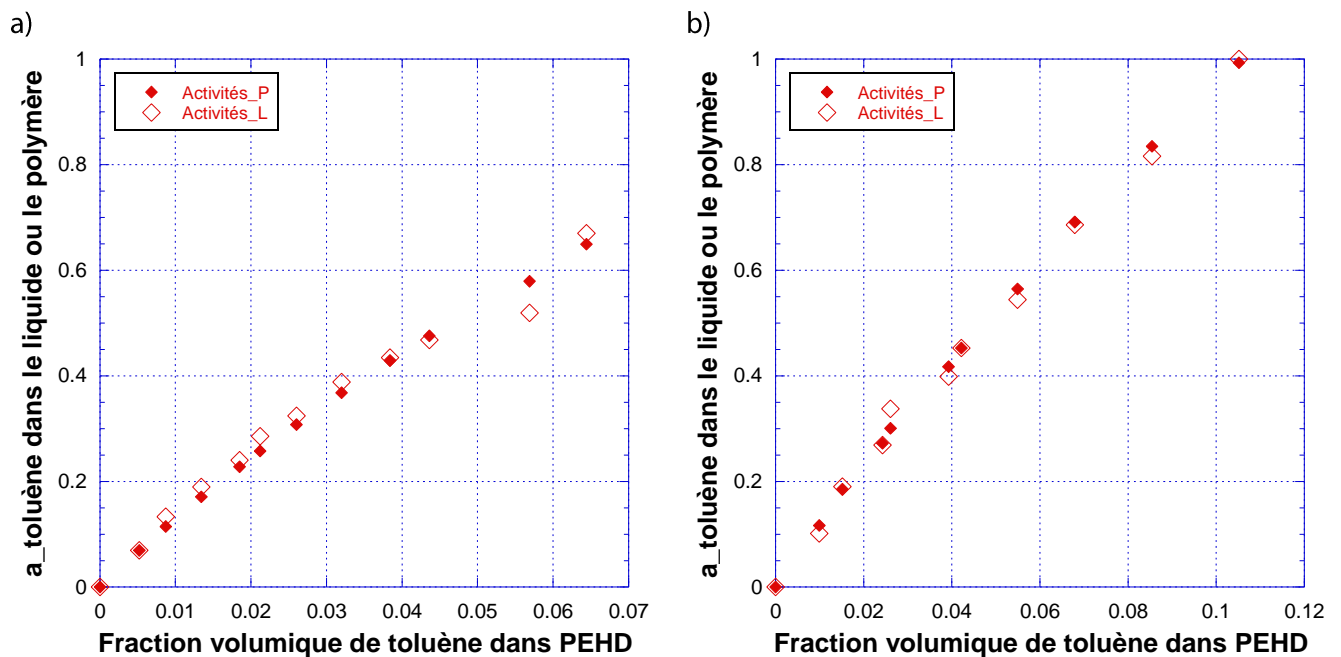


Figure II. 18 : Activités calculées dans le liquide ou dans le PEHD vs la fraction volumique de toluène dans le PEHD pour les droites de conjugaison de l'éthanol (a) et du toluène (b)

La Figure II. 17 et la Figure II. 18 montrent les activités de l'iso-octane et du toluène calculées dans la phase liquide et dans le polymère en fonction des fractions volumiques de ces solvants mesurées dans le PEHD. Contrairement au cas de l'éthanol, les activités calculées dans les deux phases sont très voisines pour l'ensemble des valeurs obtenues pour les deux droites de conjugaison. Cela



montre que le modèle UNIQUAC est très efficace pour rendre compte des activités des composés apolaires ou peu polaires dans des systèmes multi-composants complexes impliquant une phase polymère.

Pour conclure brièvement sur cette partie, le modèle UNIQUAC se révèle particulièrement performant pour rendre compte de la sorption des deux hydrocarbures, toluène et *iso*-octane, qui sont les composés de loin les plus absorbés dans le PEHD. Il rencontre plus de difficultés pour modéliser celle de l'éthanol, qui est un composé extrêmement minoritaire dans le PEHD gonflé. Néanmoins, même dans ce dernier cas, l'erreur absolue faite sur le gonflement partiel en éthanol reste très faible.

### PEHD ER2283 : Bilan des activités estimées par UNIQUAC dans les deux phases liquide et polymère gonflé, pour les deux droites de conjugaison

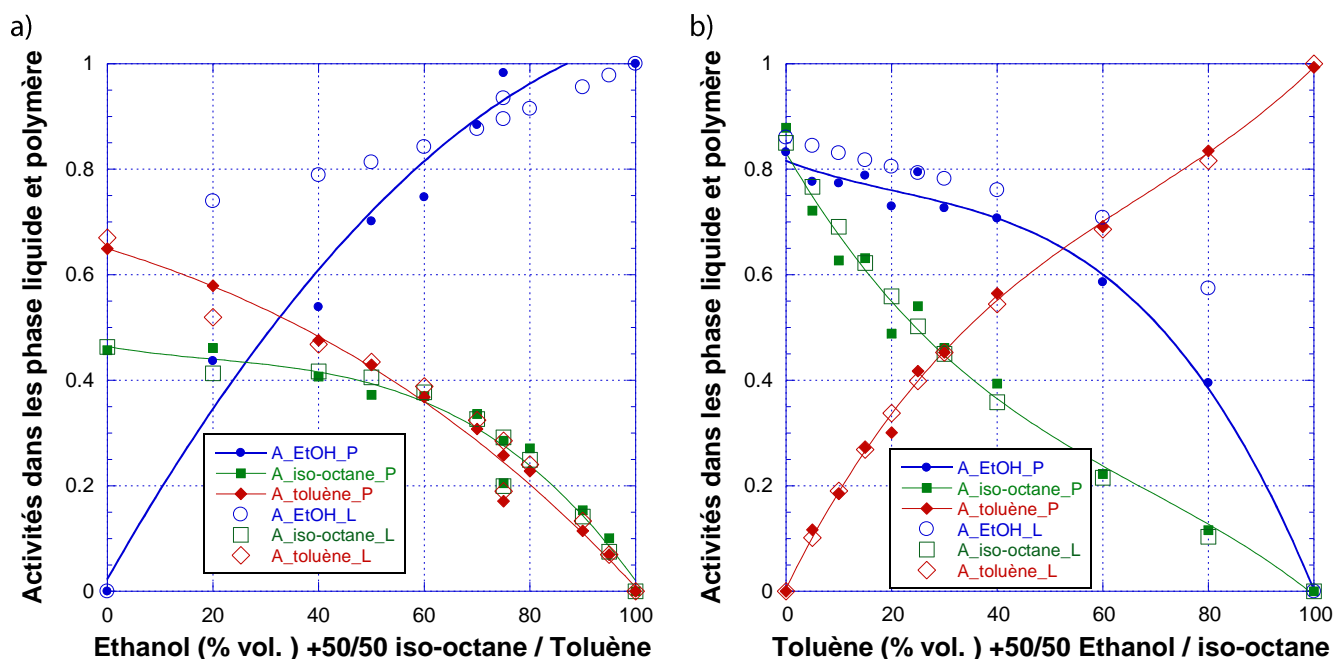


Figure II. 19: Ensemble des activités dans les phases liquide et PEHD gonflé calculées par UNIQUAC vs la composition de la charge liquide pour les droites de conjugaison de l'éthanol (a) et du toluène (b)

Les évolutions des activités selon les deux droites de conjugaison sont présentées dans la **Figure II. 19**. Cette Figure confirme les conclusions précédentes sur la très bonne performance de ce modèle pour les deux hydrocarbures et un écart en termes d'activité important pour l'éthanol surtout pour la droite de conjugaison de l'éthanol, avec des conséquences moindres sur les fractions volumiques en éthanol comme nous l'avons déjà signalé. De plus, ces nouveaux diagrammes nous montrent que le modèle UNIQUAC permet de calculer l'activité de chaque composé seulement à partir de la composition de la charge liquide. Comme nous le verrons dans le chapitre IV, cela correspond à l'une des étapes clés pour pouvoir réaliser la simulation des flux partiels dans le cas des films bicouches et tricouches.

### II.3.3.4.2. Liant 18334

#### Comparaison entre les activités dans les mélanges modèles de carburants et les activités calculées dans le polymère à l'aide du modèle UNIQUAC

Le liant est un polyéthylène greffé par l'anhydride maléique. Son comportement est voisin de celui du PEHD mais avec une amplitude de sorption bien plus importante, ceci est dû à une polarité et un volume libre plus importants causés par la présence des motifs anhydride maléique.

Le résultat de la modélisation conduit à une répartition des points similaire à celle observée avec le PEHD avec une cohérence très satisfaisante pour les hydrocarbures (Figure II. 20). En revanche, pour le composé polaire, les points figuratifs sont décalés de la diagonale ainsi que nous l'avions déjà noté pour le PEHD. La meilleure correspondance des activités est obtenue avec la droite de conjugaison centrée sur le toluène et la fonction d'erreur globale ( $E_r = 0.2016$ ) est inférieure à celle obtenue dans le cas du PEHD.

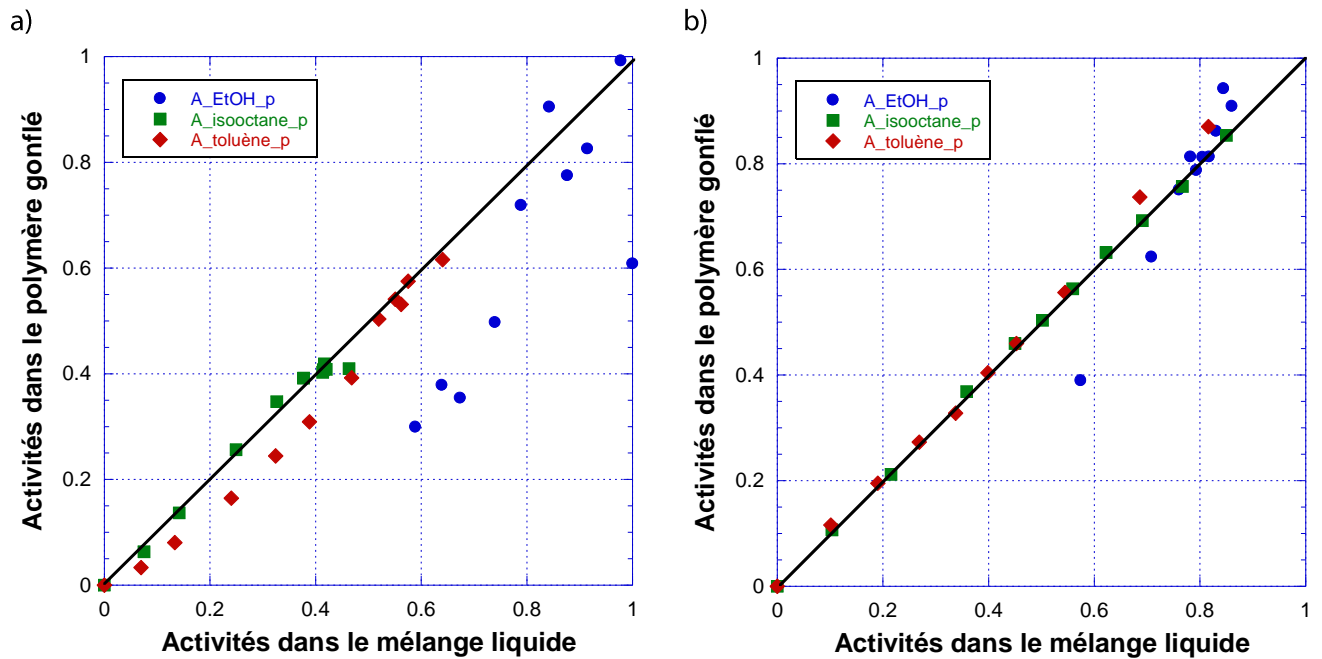


Figure II. 20 : Activités dans le liquide vs activités dans le polymère gonflé pour le Liant à 50°C avec  $E_r = 0.202$ , pour les droites de conjugaison de l'éthanol (a) et du toluène (b)

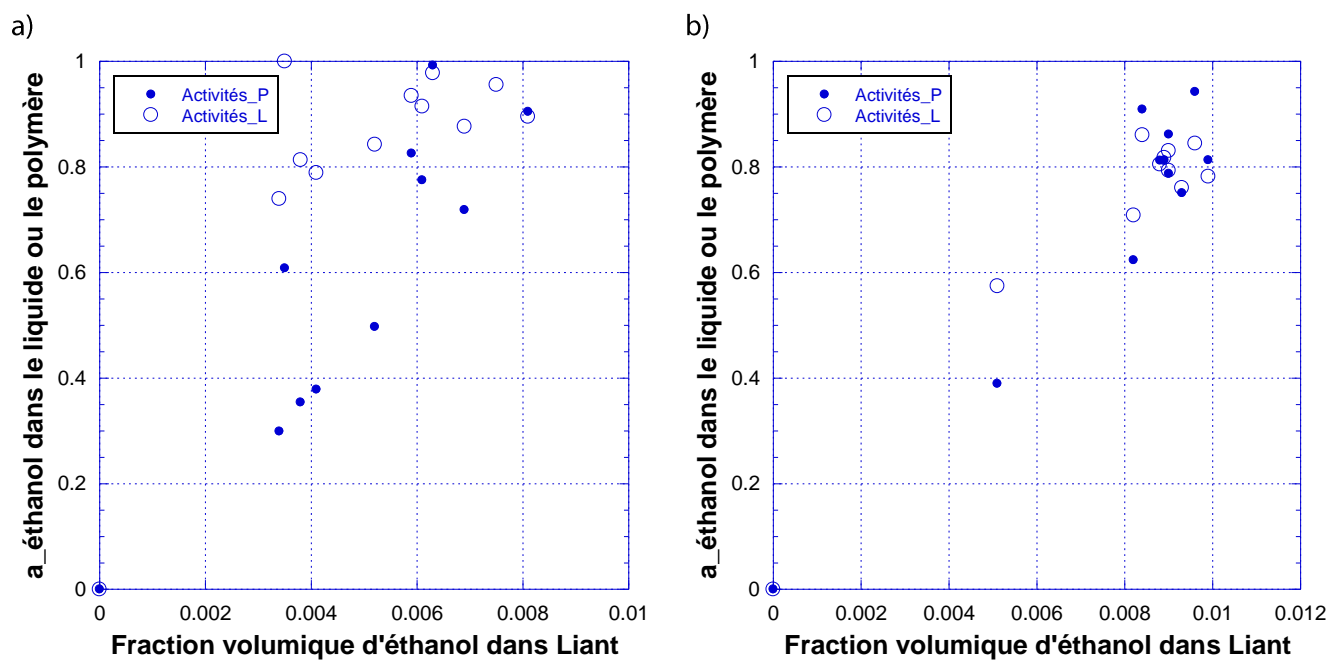
### Valeurs des paramètres UNIQUAC d'interaction binaire optimisés pour le Liant

**Tableau II. 7** : Paramètres UNIQUAC d'interaction binaire optimisés pour les systèmes impliquant le Liant

	$A_{ij}$ et $A_{ji}$	$\tau_{ij}$ et $\tau_{ji}$ à 50°C
EtOH(i)/ Liant(j)	4028,2	$\approx 0$
Liant(j)/ EtOH(i)	614,84	0,1371
<i>iso</i> -octane(i)/Liant(j)	479,51	0,2266
Liant(j)/ <i>iso</i> -octane(i)	155,07	0,6187
Toluène(i)/LIANT(j)	1640,8	0,0062
LIANT(j)/toluène(i)	134,28	0,6598

Les paramètres d'interaction du modèle UNIQUAC ont été optimisés pour le système quaternaire impliquant le Liant et les résultats sont rassemblés dans le **Tableau II. 7**. Les mêmes tendances que celles que nous avons notées avec le PEHD sont également observées. Les paramètres d'interaction binaire solvant/Liant sont très faibles. Les valeurs obtenues pour les paramètres d'interaction Liant/solvant varient fortement d'un composé à l'autre mais restent difficiles à discuter sur le plan physico-chimique. Là encore, il faut rester prudent pour discuter des valeurs obtenues par une optimisation simultanée de 6 paramètres.

### Calcul des activités à partir des fractions volumiques de solvants dans le Liant gonflé

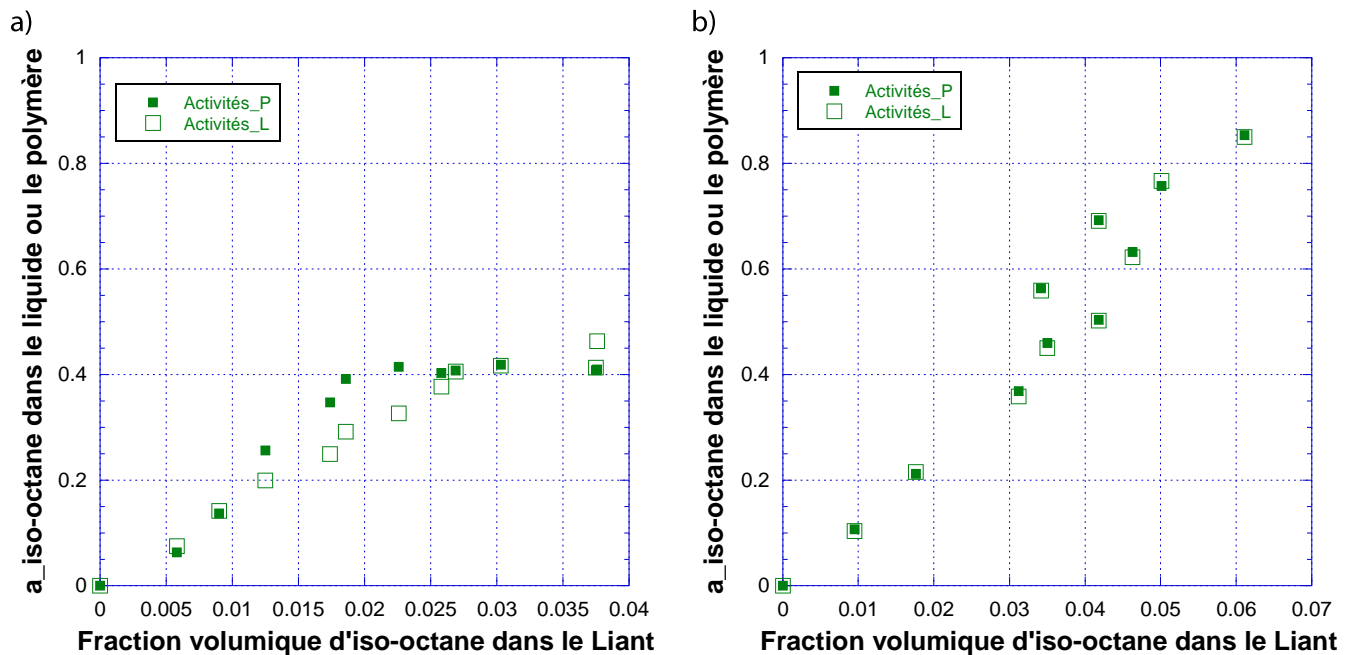


**Figure II. 21** : Activités dans le liquide ou dans le Liant vs la fraction volumique d'éthanol dans le Liant, pour les droites de conjugaison de l'éthanol (a) et du toluène (b)

Comme pour les séries de modélisation précédentes, nous avons représenté les activités d'une espèce dans les deux phases en fonction de la fraction volumique de cette espèce mesurée dans le polymère. Cette présentation a pour objectif de pouvoir faire une analyse de la qualité de la modélisation obtenue en considérant chaque espèce séparément, mais il faut bien noter qu'il s'agit de résultats issus de systèmes quaternaires.

Nous constatons une nouvelle fois que la représentation des activités de l'éthanol (**Figure II. 21**) n'est toujours pas satisfaisante, mais que ce problème semble moins sévère pour la droite de conjugaison centrée sur le toluène (cas identique à celui du PEHD). Cependant, comme dans le cas du PEHD, il faut souligner que la valeur de la fraction volumique absolue en éthanol est faible, inférieure à 1%, et, relativement à celles des hydrocarbures, 4 à 10 fois moindre.

Les valeurs des activités modélisées pour l'*iso*-octane et le toluène dans les deux phases sont cohérentes entre elles (**Figure II. 22** et **Figure II. 23**). Cependant, comme observé pour le PEHD, la droite de conjugaison centrée sur l'éthanol donne lieu à un peu plus de déviation. La raison de ce décalage peut venir d'erreurs expérimentales inhérentes au fait que les gonflements plus faibles, obtenus dans les milieux riches en alcool, induisent des erreurs expérimentales relatives plus grandes. Il s'en suit que les paramètres d'interaction sont déterminés avec une plus grande incertitude ; ce qui se répercute sur les activités calculées à partir de ces paramètres.



**Figure II. 22** : Activités dans le liquide ou dans le Liant vs la fraction volumique d'*iso*-octane dans le Liant, pour les droites de conjugaison de l'éthanol (a) et du toluène (b)

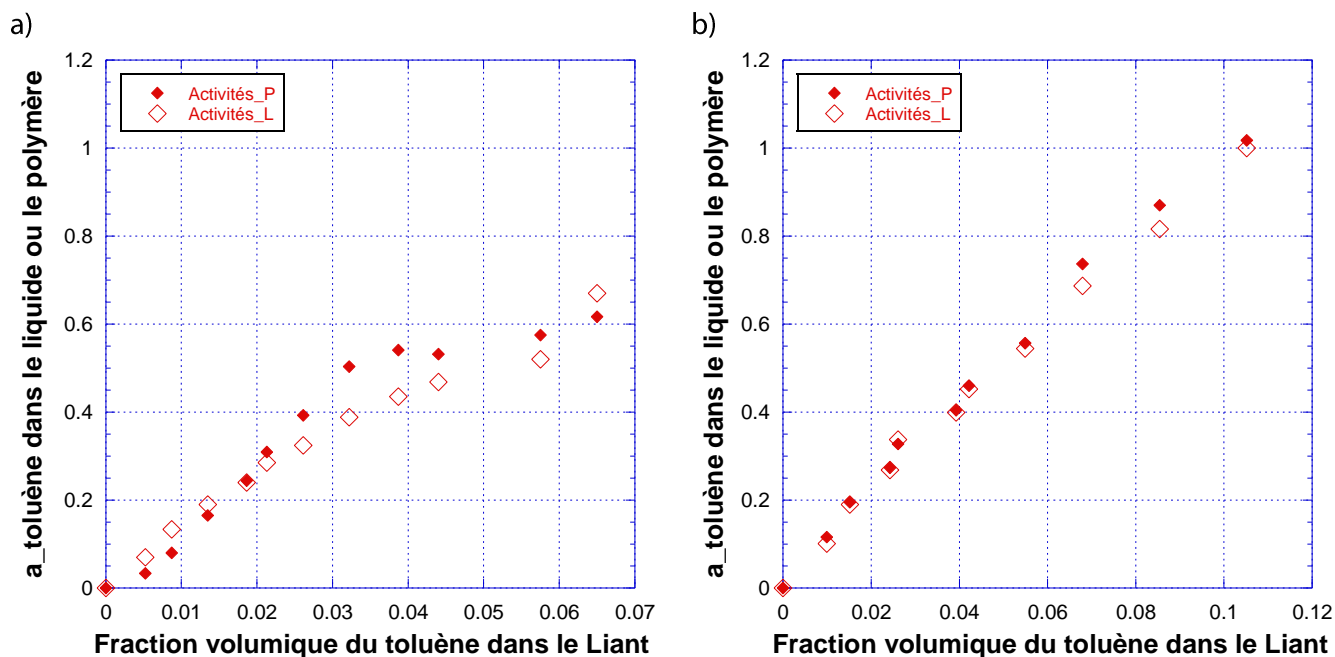


Figure II. 23 : Activités dans le liquide ou dans le Liant vs la fraction volumique du toluène dans le Liant, pour les droites de conjugaison de l'éthanol (a) et du toluène (b)

**Liant : Bilan des activités estimées par UNIQUAC dans les deux phases liquide et polymère gonflé, pour les deux droites de conjugaison**

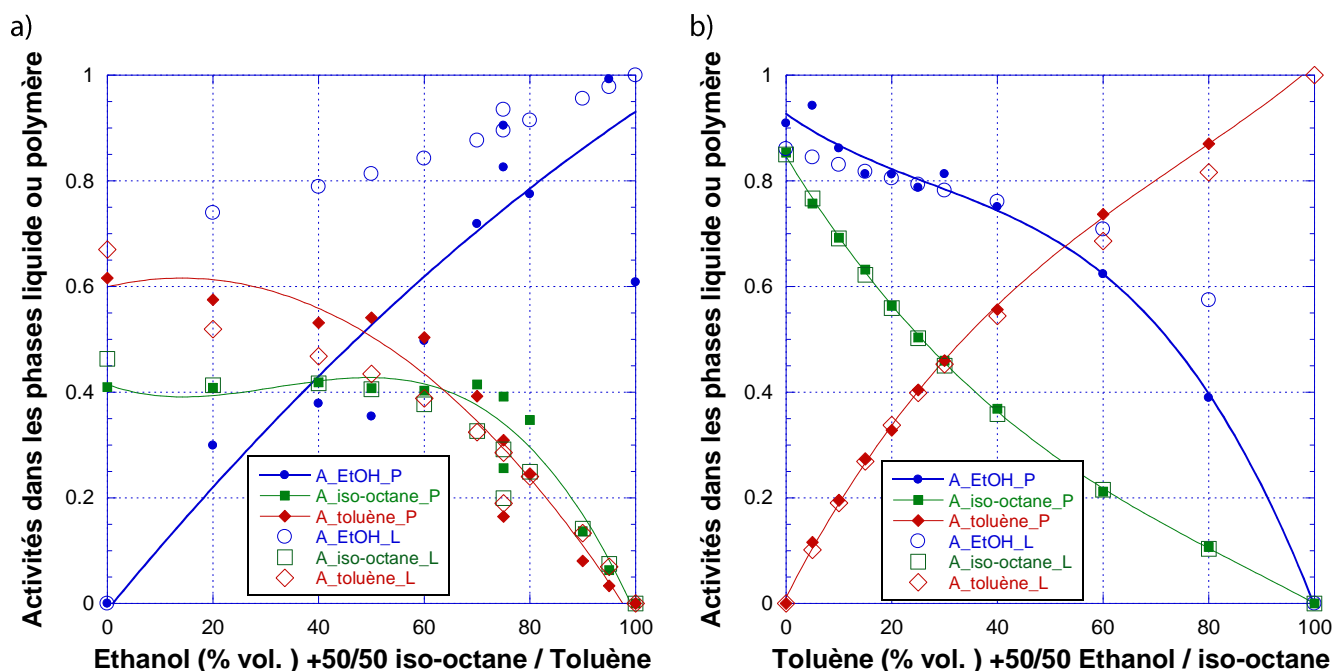


Figure II. 24 : Ensemble des activités dans les phases liquide et Liant gonflé calculées par UNIQUAC vs la composition de la charge liquide pour les droites de conjugaison de l'éthanol (a) et du toluène (b)

Les valeurs des activités, calculées par UNIQUAC dans les deux phases, sont comparées sur la **Figure II. 24** pour l'ensemble de deux droites de conjugaison. Une meilleure concordance des activités entre les deux phases est obtenue pour les milieux les plus riches en hydrocarbures. Comme nous l'avons déjà souligné pour le PEHD, ce fait montre clairement que le modèle UNIQUAC est moins efficace pour estimer les activités dans les domaines de composition possédant des teneurs conséquentes en éthanol. Malgré tout, dans tous les cas, il apparaît très performant pour rendre compte des hydrocarbures qui sont les composés de loin les plus absorbés dans le Liant et le PEHD.

#### II.3.3.4.3. EVOH DT

##### Comparaison entre les activités dans les mélanges modèles de carburants et les activités calculées dans le polymère à l'aide du modèle UNIQUAC

Contrairement aux deux matériaux apolaires précédents, l'EVOH DT est un polymère très polaire, caractéristique qui est due à la forte présence des groupements hydroxyle. Par conséquent, ce matériau absorbe d'avantage les composés polaires tels que l'éthanol, et à l'inverse, les composés hydrocarbonés sont très peu absorbés. La quantité d'éthanol absorbée peut atteindre jusqu'à 10 fois celle du toluène, tandis l'*iso*-octane n'est absorbé qu'à des niveaux extrêmement faibles correspondant à des fractions volumiques inférieures à 5 ‰.

La **Figure II. 25** permet de comparer les activités calculées par UNIQUAC dans les mélanges modèles de carburants et le polymère gonflé. Les activités calculées dans les deux phases pour les composés majoritairement absorbés (éthanol et toluène) sont en bon accord (les points correspondants sont proches de la première diagonale). Malgré la forte polarité de l'éthanol et du polymère, le modèle UNIQUAC est capable de prédire les activités à la fois dans la phase liquide et dans la phase polymère, bien que cette dernière contienne une importante quantité de composé polaire. Globalement les données correspondant à la droite de conjugaison du toluène semblent mieux modélisées que celles de la droite de conjugaison de l'éthanol. Ceci est probablement dû à une moindre déviation à l'idéalité pour les premiers systèmes. Dans tous les cas, cette erreur apparaît très faible pour les composés les plus absorbés éthanol et toluène.

La **Figure II. 25a** montre par ailleurs une certaine déviation entre les activités calculées dans les deux phases pour l'*iso*-octane. Cet effet doit cependant être relativisé, car ce composé est extrêmement faiblement absorbé et la mesure de sa fraction volumique se situe à la limite de la capacité de notre automate de désorption. L'incertitude sur l'activité de l'*iso*-octane correspond donc à une erreur absolue également très faible sur sa teneur dans le polymère, ce qui reste le point le plus important dans le cadre de cette étude.

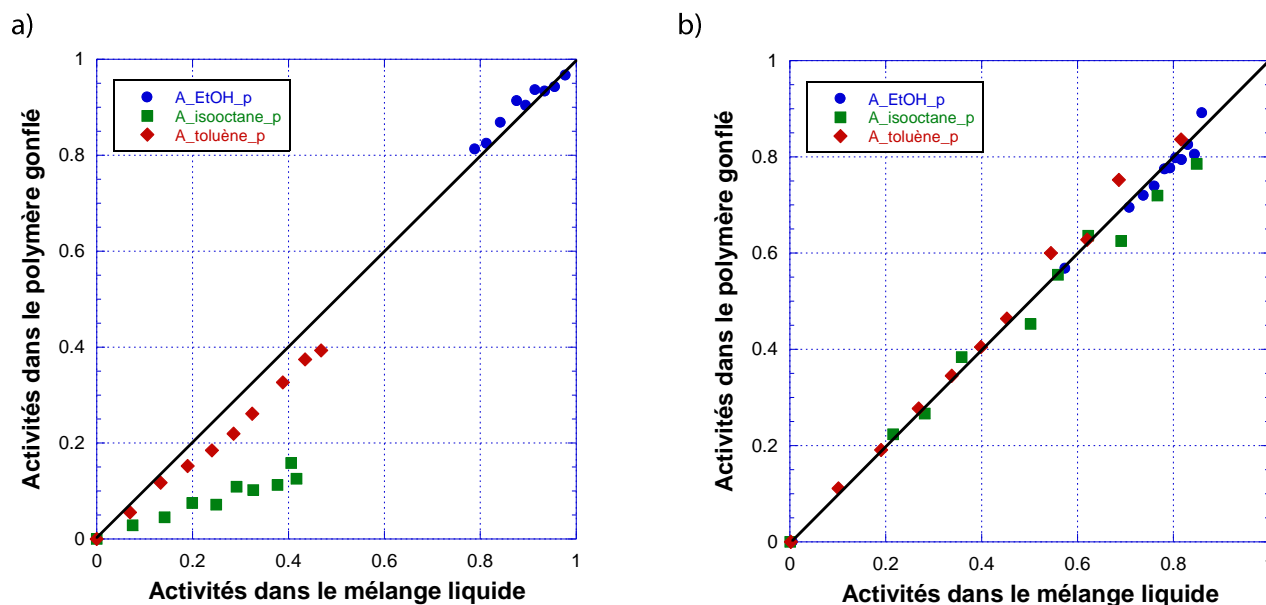


Figure II. 25 : Activités dans le liquide vs activités dans le polymère gonflé pour l'EVOH DT à 50°C avec  $\epsilon_r = 0.228$  pour les droites de conjugaison de l'éthanol (a) et du toluène (b)

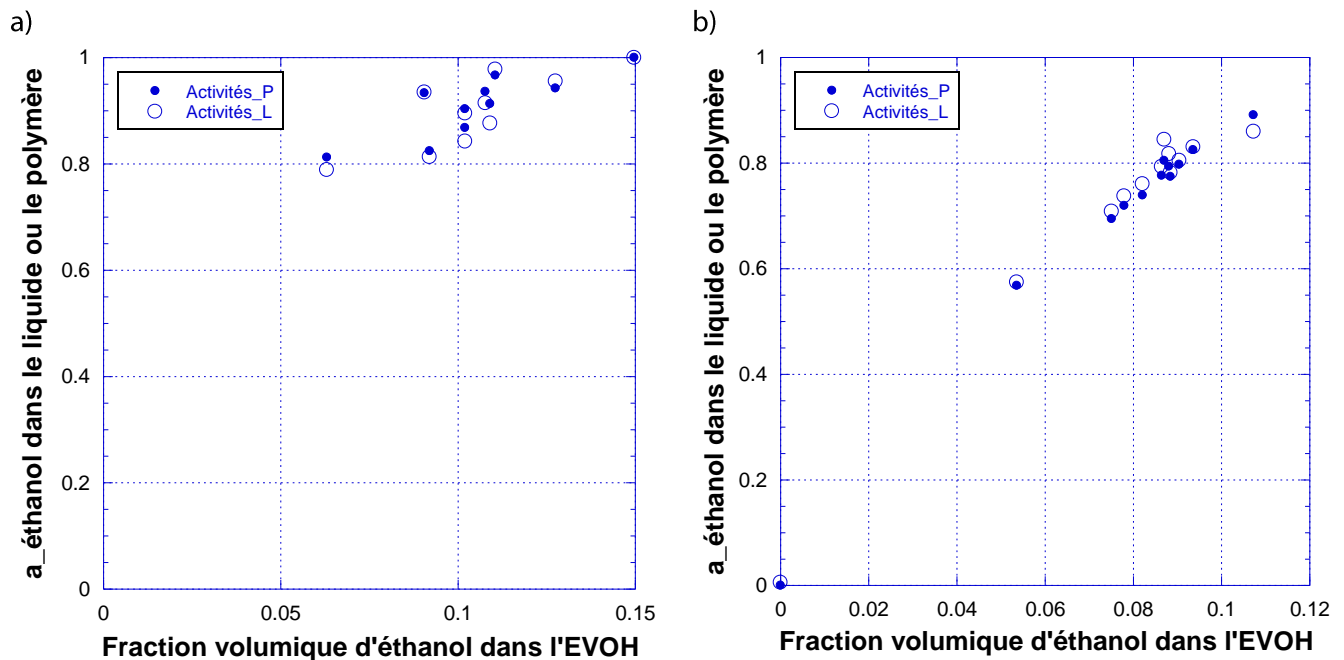
#### Valeurs des paramètres UNIQUAC d'interaction binaire optimisés pour l'EVOH DT

Tableau II. 8 : Paramètres UNIQUAC d'interaction binaire optimisés pour les systèmes impliquant l'EVOH DT

	$A_{ij}$ et $A_{ji}$	$\tau_{ij}$ et $\tau_{ji}$ à 50°C
EtOH(i)/EVOH(j)	363,07	0,3249
EVOH(j)/EtOH(i)	332,09	0,3577
<i>iso</i> -octane(i)/EVOH(j)	7048,9	$\approx 0$
EVOH(j)/ <i>iso</i> -octane(i)	270,32	0,4330
Toluène(i)/EVOH(j)	352,21	0,3361
EVOH(j)/toluène(i)	476,32	0,2288

Il est intéressant d'observer les valeurs des paramètres d'interaction binaire entre l'EVOH et les solvants. Contrairement aux cas du PEHD et du Liant, les paramètres d'interaction solvant/EVOH ne sont pas proches de zéro. Ils sont même plus grands que les paramètres polymère/solvant correspondants, sauf dans le cas de l'*iso*-octane qui est un composé apolaire de grande taille moléculaire. Ces paramètres caractéristiques de l'EVOH sont probablement le reflet de sa polarité spécifique due à la présence des groupes hydroxyle. Ces groupes peuvent en effet interagir très fortement par liaison hydrogène avec l'éthanol, ou moins fortement avec le toluène en raison de la bonne **polarisabilité** de son cycle aromatique.

### Calcul des activités à partir des fractions volumiques de solvants dans l'EVOH gonflé



**Figure II. 26 :** Activités dans le liquide ou dans l'EVOH DT vs la fraction volumique d'éthanol dans l'EVOH DT pour les droites de conjugaison de l'éthanol (a) et du toluène (b)

L'estimation de la sorption de l'éthanol dans l'EVOH DT est cruciale car elle représente plus de 80% de la sorption totale. D'après la **Figure II. 26a**, de bonnes cohérences sont obtenues entre les activités estimées dans le liquide et dans le polymère par le modèle UNIQUAC pour les deux droites de conjugaison. Les évolutions obtenues sont continues et monotones. Encore une fois, la droite de conjugaison du toluène donne lieu à une meilleure corrélation.

Les activités calculées selon UNIQUAC pour l'*iso*-octane et le toluène, les deux composés les moins absorbés dans l'EVOH DT, sont présentées dans les **Figure II. 27** et **Figure II. 28**. Les activités dans les deux phases augmentent quasi linéairement avec la fraction volumique du solvant dans le polymère pour l'*iso*-octane. Pour le toluène, le comportement en sorption est nettement plus complexe. Pour les fractions volumiques faibles du toluène dans le polymère, son activité croît linéairement mais pour des fractions volumiques plus élevées, les activités calculées par UNIQUAC ne sont plus une fonction monotone de ce paramètre (*cf* droite de conjugaison du toluène **Figure II. 28b**). Ce comportement particulier correspond à la **synergie de sorption** que nous avons mise en évidence avec la **Figure II. 8b**.

Par ailleurs, nous retrouvons la difficulté de modéliser les activités dans le cas de l'*iso*-octane à cause de son très faible taux de sorption dans l'EVOH DT (inférieur à 5 ‰). L'incertitude ici peut donc être due à la fois aux erreurs expérimentales, et à la modélisation elle-même.



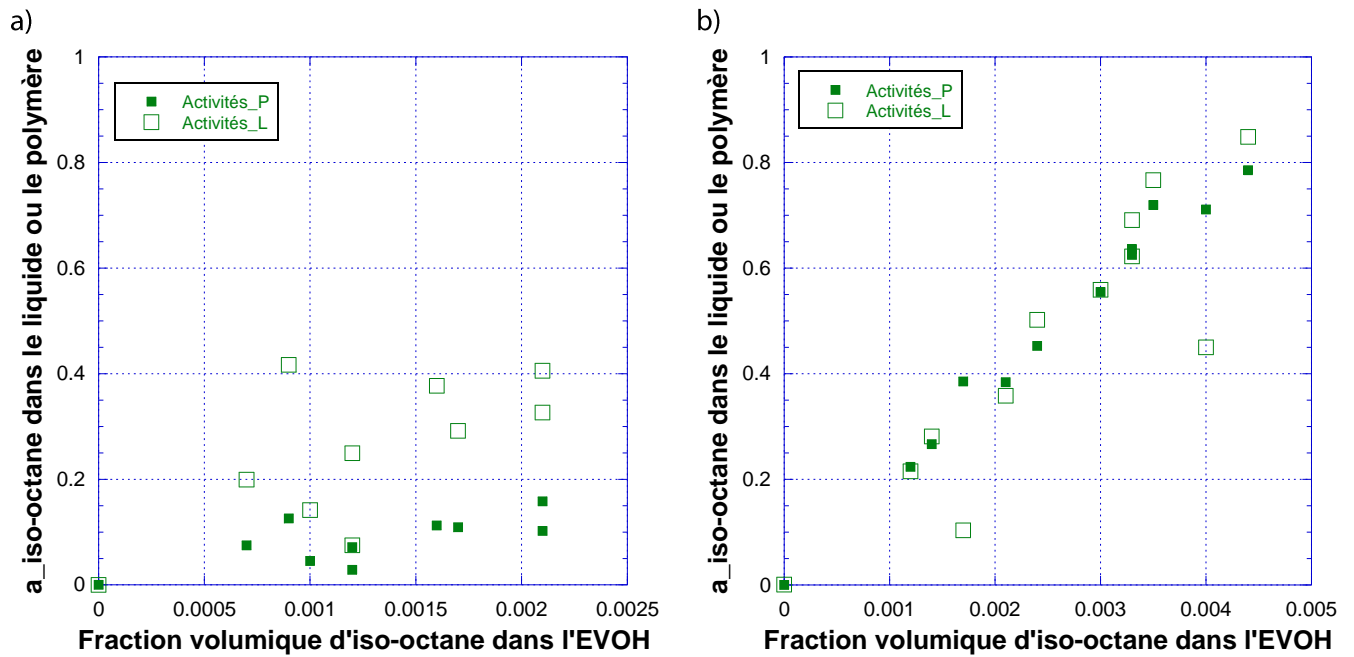


Figure II. 27 : Activités dans le liquide ou dans l'EVOH DT vs la fraction volumique d'iso-octane dans l'EVOH DT pour les droites de conjugaison de l'éthanol (a) et du toluène (b)

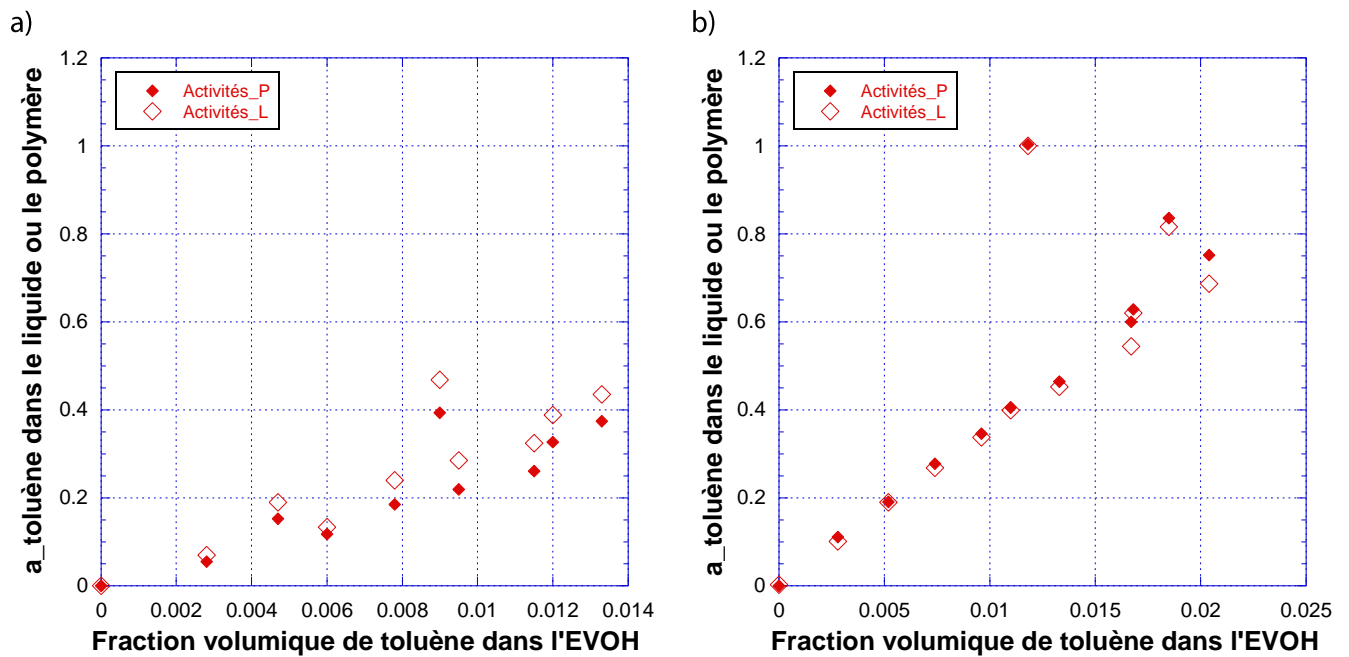


Figure II. 28 : Activités dans le liquide ou dans l'EVOH DT vs la fraction volumique du toluène dans l'EVOH DT pour les droites de conjugaison de l'éthanol (a) et du toluène (b)

### EVOH DT : Bilan des activités estimées par UNIQUAC dans les deux phases liquide et polymère gonflé, pour les deux droites de conjugaison

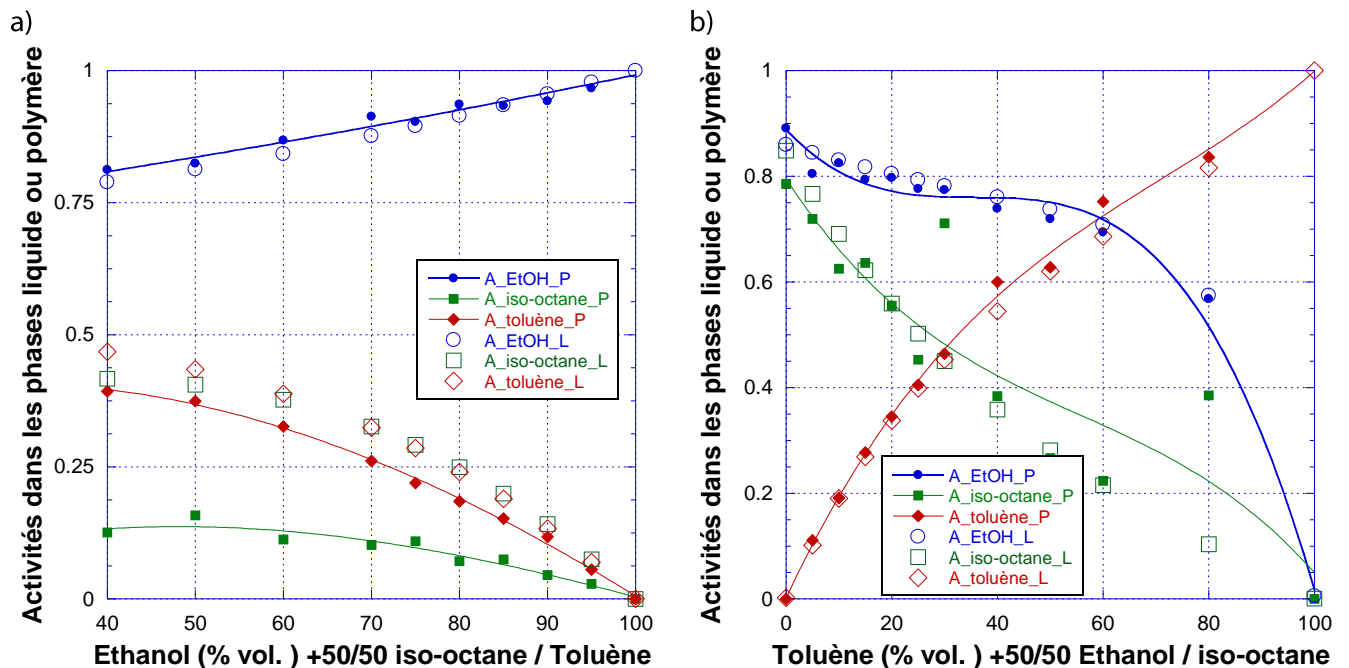


Figure II. 29 : Ensemble des activités dans les phases liquide et l'EVOH DT gonflé calculées par UNIQUAC vs la composition de la charge liquide pour les droites de conjugaison de l'éthanol (a) et du toluène (b)

Pour conclure sur l'EVOH DT, nous avons pu calculer à l'aide du modèle UNIQUAC, avec un seul jeu de paramètres et pour les deux droites de conjugaison, l'activité des solvants dans le matériau barrière le plus utilisé dans les réservoirs pour carburants (Figure II. 29). Ces activités sont en général en bon accord avec les activités estimées dans les mélanges modèles de carburants, ce qui correspond à l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique postulée à l'interface amont lors du transfert de matière. L'erreur globale pour l'optimisation de la sorption partielle des solvants dans l'EVOH DT est très faible pour les composés les plus absorbés, à savoir l'éthanol et le toluène. L'incertitude sur l'iso-octane semble principalement due à la difficulté de mesurer des fractions volumiques en iso-octane extrêmement faibles et dans tous les cas inférieures à 5 ‰.

## II.3.4 Modélisation des propriétés de sorption à partir d'un nouveau modèle

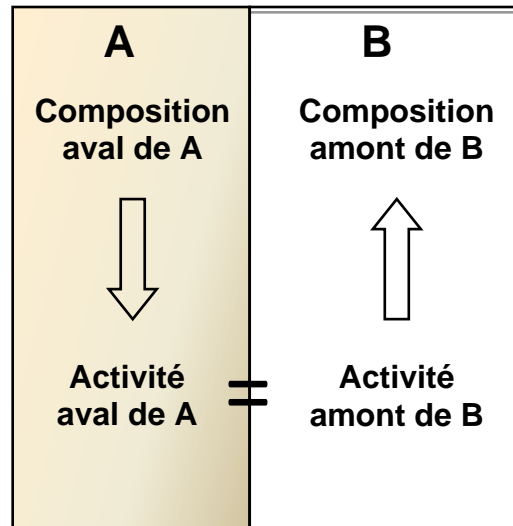
### II.3.4.1 Présentation du nouveau modèle

Dans les parties précédentes de ce chapitre, nous avons vu que le modèle UNIQUAC permettait de calculer les activités de chacun des solvants dans les mélanges modèles de carburants en contact avec les polymères. Appliqué aux matériaux polymères gonflés (cas des systèmes quaternaires correspondants), le modèle UNIQUAC permet également de calculer les activités de chaque solvant dans un polymère gonflé à partir des fractions volumiques des solvants absorbés sur la base de paramètres d'interaction binaires seulement. C'est ce qui fait la force de ce modèle pour la modélisation des propriétés de sorption.

Néanmoins, ce modèle reste d'intérêt limité car il ne permet pas le calcul inverse, c'est-à-dire le calcul des fractions volumiques (ou massique) des solvants dans le polymère gonflé à partir des activités de ces solvants dans le mélange de carburants. Or, dans la pratique, c'est ce calcul inverse qui présente le plus grand intérêt car il est en effet très important de connaître la composition du polymère gonflé pour pouvoir faire des calculs de perméabilité.

En effet, des essais réalisés antérieurement au LCPM n'ont pas permis de faire ce calcul inverse par voie numérique avec le modèle UNIQUAC même pour des systèmes plus simples, le calcul pouvant conduire dans certains cas à plusieurs solutions pour une même composition du mélange modèle de liquides. La littérature ne décrit également pas de telles résolutions. Ce résultat négatif correspond d'ailleurs bien à l'observation que nous avons faite dans le cadre de cette thèse qu'UNIQUAC ne donne pas toujours de relations bijectives entre les activités et les fractions volumiques calculées dans les deux phases en équilibre (cf **Figure II. 28b**).

Dans le cas de la modélisation de la perméabilité des matériaux multicouches, nous verrons dans le chapitre IV qu'il est également crucial de pouvoir calculer la composition d'entrée de chacune des couches à partir des activités de chacune des espèces à son contact (**Figure II. 30**). Dans ce cas également, l'application du modèle UNIQUAC apparaît limitante. La **Figure II. 30** montre le principe de calcul de l'équilibre de sorption à l'interface de deux couches adjacentes A et B. Le modèle UNIQUAC permet bien de calculer les activités de chacun des solvants en sortie de la couche A à partir des fractions volumiques des solvants correspondantes. L'équilibre thermodynamique impose alors que les activités des solvants à l'entrée de B soient les mêmes qu'à la sortie de A. Néanmoins, le modèle UNIQUAC n'est pas applicable directement pour le calcul des compositions à l'entrée de la couche B car il est non réversible. En effet, son formalisme ne nous permet pas de calculer les compositions à partir des activités.



**Figure II. 30** : Principe du calcul de l'équilibre de sorption d'une espèce à l'interface (A-B) de deux couches polymères adjacentes.

Or, la connaissance des compositions à l'entrée d'un matériau est indispensable pour pouvoir définir les profils de composition à l'intérieur de celui-ci et modéliser les flux de matière en association avec les lois de diffusion locales. Un autre modèle était donc indispensable pour pouvoir relever le challenge du calcul de la perméabilité de matériaux polymères multicouches.

Ce modèle doit avoir les particularités listées ci-dessous :

- Etre compatible avec un système multi-composant impliquant un polymère
- Rendre compte des effets de synergie de sorption
- Etre capable de calculer les compositions dans un matériau polymère à partir des activités d'entrée
- Etre bijectif, c'est-à-dire permettre le calcul inverse du précédent de manière univoque

Le concept de base de ce nouveau modèle appelé SORPFIT, initialement développé au LCPM par Robert CLEMENT, est une loi de Henry étendue à des milieux relativement concentrés. A cette fin, le coefficient de Henry est représenté par une fonction des activités des espèces présentes dans le système, selon la relation suivante :

$$\Phi_i = \left[ K_{0_i} \cdot \exp \left( \sum_{j=1}^n U_{ij} a_j \right) \right] \cdot a_i \quad (\text{II. 30})$$

Avec :

- $\Phi_i$  : Fraction volumique (ou massique) de l'espèce i
- $K_{0_i}$  : Equivalent de la constante de Henry pour l'espèce i
- $U_{ij}$  : Facteur de contribution de l'espèce j à la sorption de i

- $a_i$  : Activité de l'espèce  $i$  à l'entrée du système
- $n$  : Nombre de solvant(s) dans le système

Notons que le même type de modèle peut s'appliquer au calcul des fractions massiques et non volumiques, en adoptant un jeu de paramètres cohérents.

**Le modèle SORPFIT est un modèle empirique qui possède un nombre important de paramètres.** Par exemple pour un système quaternaire (3 solvants + 1 polymère), nous avons  $4 \times 3$  donc 12 paramètres à déterminer. Ces paramètres peuvent tous être obtenus par l'optimisation des données expérimentales, cependant un nombre important de données est nécessaire. De plus ces données doivent se répartir sur le diagramme ternaire de façon assez homogène afin de rendre compte du domaine de composition le plus large possible.

Contrairement au modèle UNIQUAC, ce modèle ne contient pas de paramètre d'interaction polymère-solvant explicite. En fait, ce principe de force d'interaction est inclus dans  $U_{ij}$  et  $K_{o,i}$  qui globalisent à la fois des interactions solvant/solvant et solvant/polymère ainsi que les effets de plastification, ou d'anti-plastification, du polymère par les solvants présents dans le matériau.

Un autre avantage important de ce nouveau modèle est que le calcul inverse (de la composition vers l'activité) peut s'effectuer facilement selon le processus numérique itératif suivant :

- 1) Les valeurs de l'activité sont initialisées à une valeur intermédiaire :  $a_i$
- 2) Les compositions correspondantes  $\Phi_i$  à l'activité  $a_i$  sont ensuite calculées à l'aide de la relation (II. 30).
- 3) Les nouvelles activités sont calculées selon :  $a_{Nouvelle} = a_i \cdot \left[ K \cdot \log \left( \frac{\Phi_{exp\_i}}{\Phi_i} \right) + 1 \right]$  avec  $\Phi_{exp\_i}$  compositions cibles connues, et  $K$  un coefficient de pondération fixé entre 0 et 1 (en général  $K=0.5$ )
- 4) Le calcul se poursuit jusqu'à ce que l'écart entre  $\Phi_{exp\_i}$  et  $\Phi_i$  soit minimum pour l'ensemble des composés du mélange.

L'introduction d'une fonction logarithme prend en compte la variation de composition dans les deux sens, ce qui accélère la convergence et le coefficient  $K$  amortit les effets de variation de  $a_i$ . Des contraintes de maximum (1.5) et de minimum (0) sont appliquées sur les activités pour éviter tout problème de divergence lors des premiers cycles d'itération.

**Des tests de cet algorithme**, réalisés en initialisant les activités à des valeurs systématiquement très éloignées de celles attendues, ont montré sa bonne convergence et une excellente reproductibilité.

### II.3.4.2 Premier test du modèle sur des données expérimentales de sorption déjà publiées

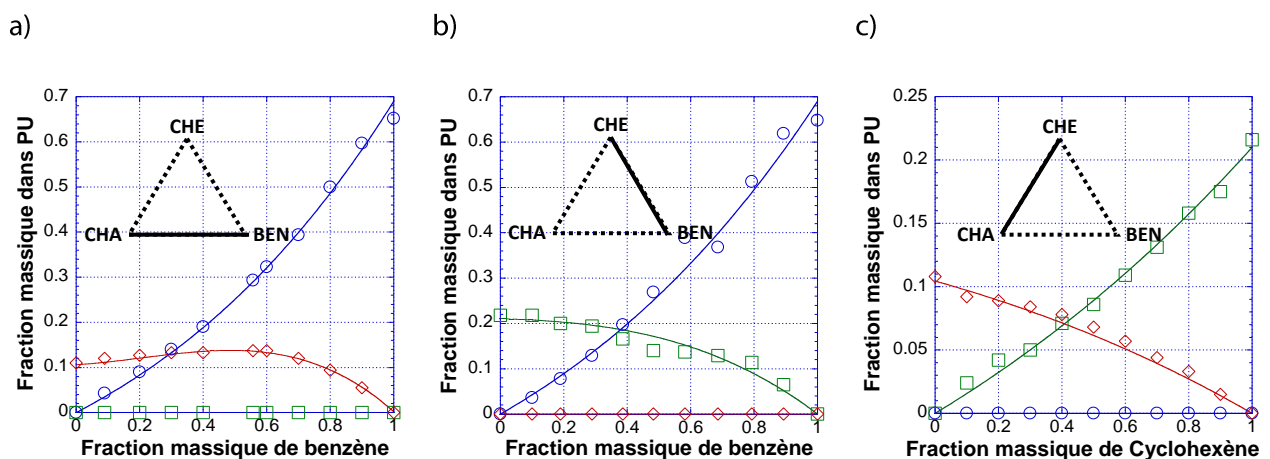
Pour valider la performance et la précision de ce nouveau modèle, un premier test a été effectué en prenant les données expérimentales de sorption publiées par Lichtenthaler et al.[70]. Les systèmes ternaires ou quaternaires correspondants associent un polyuréthane (PU) et des mélanges de solvants contenant du benzène, du cyclohexane et du cyclohexène.

Pour prendre en compte les valeurs expérimentales publiées, les fractions massiques (plutôt que volumiques) ont été calculées par :

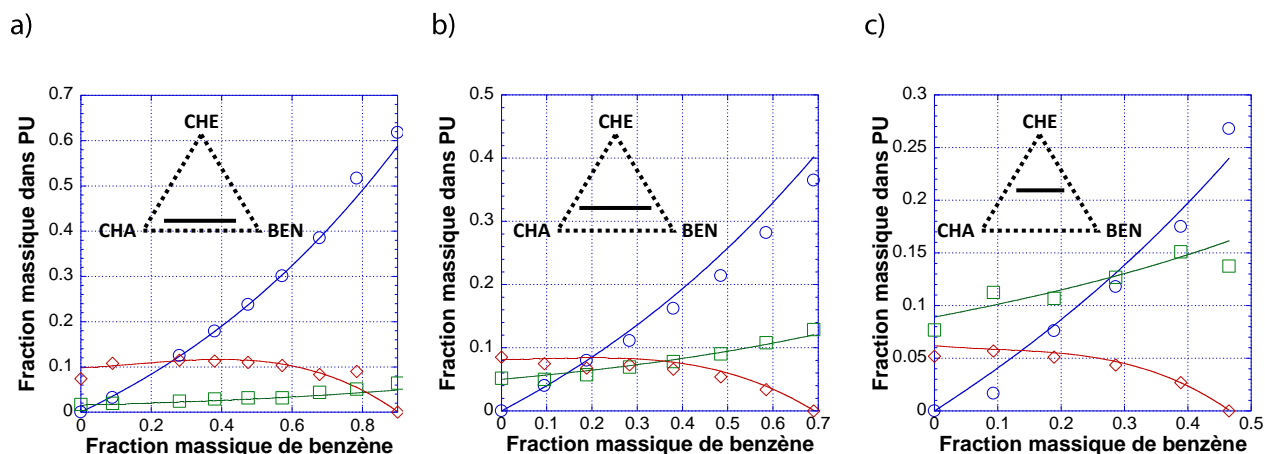
$$C_{s\_iP} = \frac{m_{iP}}{\sum m_{iP} + m_0} \quad (\text{II. 31})$$

Dans cette relation,  $m_{iP}$  est la masse du composé  $i$  absorbée dans le polymère et  $m_0$  est la masse de polymère à l'état sec.

Les valeurs des fractions massiques expérimentales et modélisées avec SORPFIT pour les systèmes associant le PU à différents mélanges binaires et ternaires de solvants sont respectivement présentées respectivement dans les **Figure II. 31** et **Figure II. 32**. Il est important de noter que l'ensemble des 6 diagrammes de ces deux figures a été tracé avec un **jeu unique de paramètres optimisés** qui est donné dans le **Tableau II. 9**.



**Figure II. 31:** Représentation, à l'aide du modèle SORPFIT, des propriétés de sorption pour des systèmes associant un polyuréthane à des mélanges binaires associant deux des solvants suivants : benzène (○), cyclohexane (◇) et cyclohexène (□). Les lignes continues représentent les valeurs modélisées pour les systèmes binaires suivants : a) benzène+cyclohexane ; b) benzène+cyclohexène ; c) cyclohexane+ cyclohexène



**Figure II. 32** : Représentation, à l'aide du modèle SORPFIT, des propriétés de sorption pour des systèmes associant un polyuréthane à des mélanges ternaires de solvants : benzène (○), cyclohexane(◇) et cyclohexène(□), Les lignes continues représentent les valeurs modélisées pour les systèmes ternaires suivants : a) benzène+cyclohexane+ w=0.1 cyclohexène ; b) benzène+cyclohexane+ w=0.3 cyclohexène ; c) benzène+cyclohexane+ w=0.5 cyclohexène

**Tableau II. 9** : Paramètres optimisés pour la modélisation par le nouveau modèle SORPFIT des propriétés de sorption publiées par Lichtenthaler et al [70] pour des systèmes ternaires et quaternaires associant un polyuréthane et deux ou trois des solvants suivants : benzène, cyclohexane et cyclohexène

	$K_{0_i}$	$U_{ij}$		
		Benzène	Cyclohexane	Cyclohexène
Benzène	0.415	0.5088	-0.0381	-0.1277
Cyclohexane	0.168	1.1676	0.2257	-0.1025
Cyclohexène	0.134	1.6614	0.0770	-0.2512

Le nouveau modèle SORPFIT se révèle donc capable de décrire simultanément des propriétés de sorption dans des systèmes complexes ternaires et quaternaires avec un seul jeu de paramètres. Au total 7 séries de données expérimentales (le système avec w=0.7 cyclohexène n'est pas montré ici en raison du faible nombre de points, voir **annexe II.4**) ont été utilisées pour optimiser un seul jeu de paramètres (**Tableau II. 9**). Nous avons ainsi pu obtenir une très bonne représentation des sorptions de chaque composé pour toutes les compositions des mélanges liquides disponibles comme le montrent les 6 diagrammes des **Figure II. 31** et **Figure II. 32**.

Il faut noter que les grandeurs utilisées dans la modélisation précédente sont toutes des **fractions massiques**, conformément aux données originales publiées par Lichtenthaler et al [70]. Le formalisme du nouveau modèle SORPFIT permet en effet d'utiliser aussi bien des fractions volumiques, que massiques ou molaires, pour décrire la composition du polymère gonflé, avec des paramètres dont les valeurs diffèrent bien sûr selon le choix effectué.

Par ailleurs, dans la suite de ce chapitre et en rapport avec la modélisation ultime de la perméabilité des matériaux multicouches (chapitre IV), nous décrirons également le mélange liquide par les activités des deux solvants pilotes éthanol et toluène. Dans la plupart des cas, l'utilisation de l'activité est en effet préférable pour plusieurs raisons. Tout d'abord, dans les domaines de grande dilution, les activités peuvent varier de façon importante alors que la composition du système varie peu. Ainsi, lorsque des mélanges liquides s'écartent fortement du modèle de solution idéale, l'activité est capable de mieux rendre compte des phénomènes thermodynamiques. Enfin, et c'est particulièrement important dans notre cas, l'activité est la variable stratégique qui permet d'assurer la continuité du potentiel chimique lors du passage des interfaces entre deux couches polymères consécutives, dans le cadre de la modélisation de la perméabilité des matériaux multicouches.

### II.3.4.3 Mise en œuvre de SORPFIT : Détermination des paramètres

Contrairement au modèle UNIQUAC, le modèle SORPFIT ne détermine pas directement les activités des espèces dans un mélange, mais les compositions à partir des activités. La première étape de sa mise en œuvre consiste donc à estimer les activités des solvants dans les mélanges modèles de carburants dans lequel le matériau est mis en équilibre de sorption. Ces activités ont été déterminées comme précédemment par le modèle UNIQUAC (cf Chapitre II – Partie II.3.3).

L'application du modèle SORPFIT à notre système composé d'un polymère et d'un mélange ternaire contenant de l'éthanol (1), de l'*iso*-octane (2) et du toluène (3), consiste donc à optimiser les paramètres du système d'équations suivant :

$$\begin{aligned}\Phi_1 &= \left[ K_{0_1} \cdot \exp(U_{11}a_1 + U_{12}a_2 + U_{13}a_3) \right] \cdot a_1 \\ \Phi_2 &= \left[ K_{0_2} \cdot \exp(U_{21}a_1 + U_{22}a_2 + U_{23}a_3) \right] \cdot a_2 \\ \Phi_3 &= \left[ K_{0_3} \cdot \exp(U_{31}a_1 + U_{32}a_2 + U_{33}a_3) \right] \cdot a_3\end{aligned}\quad (\text{II. 32})$$

Avec trois paramètres équivalents aux constantes de Henry des trois solvants et 9 paramètres binaires, nous avons au total 12 paramètres à optimiser. La méthode d'optimisation est identique à celle qui a été utilisée avec le modèle UNIQUAC. Elle vise à minimiser une fonction d'erreur qui estime l'écart entre les compositions expérimentales et modélisées, en optimisant ces 12 paramètres selon un algorithme de Rosenbrock. Il a été montré que ce type d'algorithme est efficace pour réaliser l'optimisation de fonctions cibles contenant jusqu'à 50 paramètres et plus [68].

Les variables étant déjà intrinsèquement normées (ce sont des fractions volumiques ou massiques), la fonction d'erreur a donc été simplement définie par :

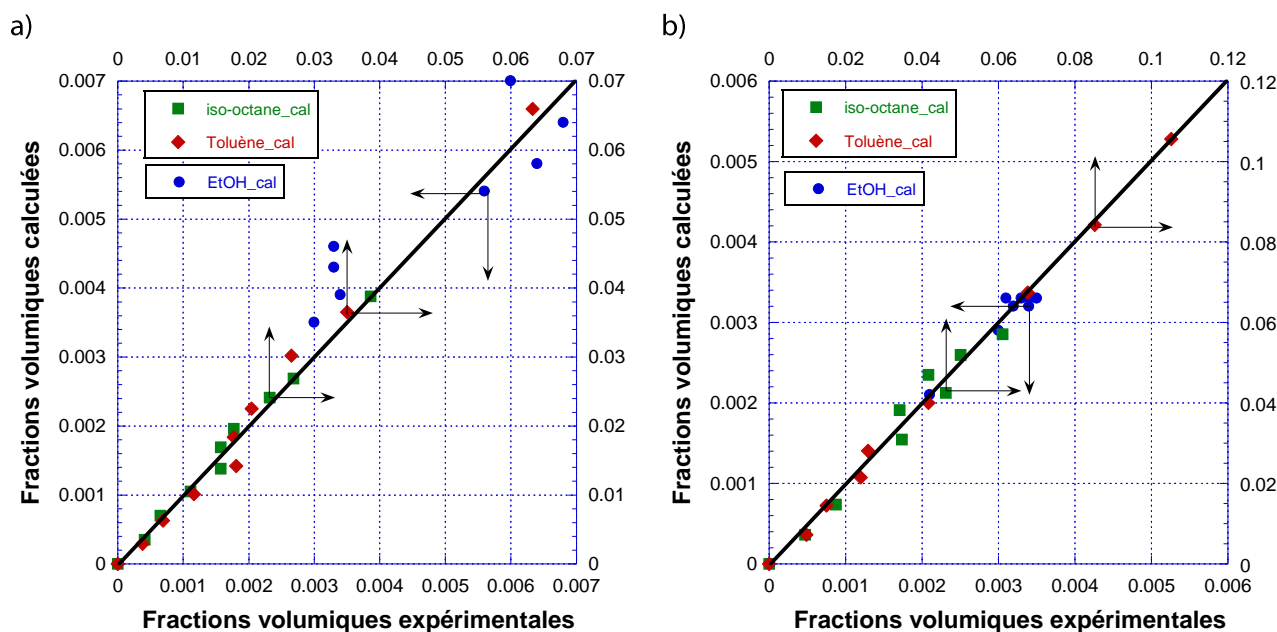
$$FE = \sum_3 \sum_n \left[ (\Phi_{cal} - \Phi_{exp})^2 \cdot K \right] \quad (\text{II. 33})$$

$$\Delta\bar{\Phi} = \sqrt{\frac{FE}{n}} \quad (\text{II. 34})$$



Dans ces 2 relations,  $n$  est le nombre de points expérimentaux, et  $K$  une constante de pondération comprise entre 0 et 1 choisie par l'utilisateur selon la confiance accordée aux points expérimentaux. Puisque l'optimisation de systèmes contenant de nombreux paramètres est toujours assez difficile, nous avons imposé, lors de l'initialisation, que les valeurs des paramètres d'interaction soient comprises entre -5 et +5 pour éviter toute divergence du calcul. Avant d'arrêter l'optimisation, plusieurs relances avec perturbations des paramètres ont également été effectuées pour vérifier que le calcul n'avait pas été piégé dans un minimum local.

### II.3.4.3.1. PEHD ER 2283



**Figure II. 33** : Modèle SORPFIT - Fractions volumiques calculées vs fractions volumiques expérimentales des 3 solvants dans le PEHD gonflé à 50°C pour les droites de conjugaison de l'éthanol (a) et du toluène (b)  $FE=0.00019$ ,  $\Delta\bar{\Phi} = 0.00277$

La **Figure II. 33** met en évidence la très bonne qualité de la modélisation avec SORPFIT pour décrire la sorption de mélanges modèles de carburants dans le PEHD. Pour les hydrocarbures, majoritairement absorbés dans le PEHD, les écarts entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales sont très faibles. Seul l'éthanol, composé le moins absorbé, révèle quelques déviations toutefois bien plus faibles que celles que nous avons observées lors de la modélisation par UNIQUAC. Les résultats obtenus avec le nouveau modèle SORPFIT sont globalement très satisfaisants pour l'ensemble des valeurs expérimentales obtenues avec les deux droites de conjugaison.

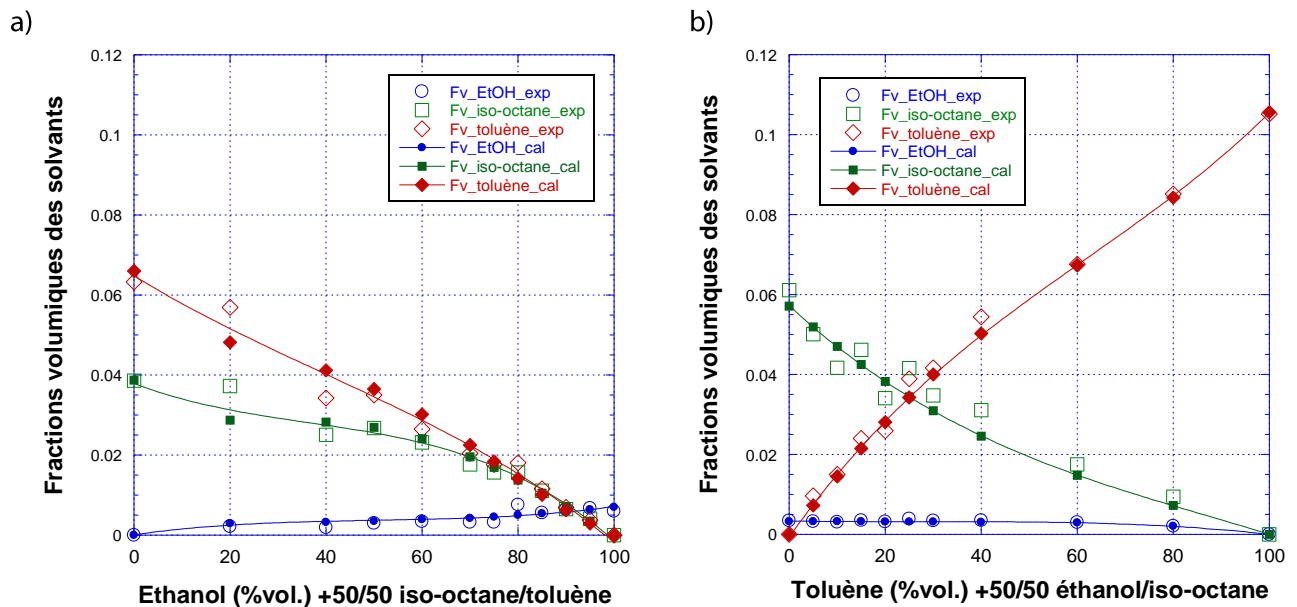
Il faut noter que le modèle SORPFIT est un modèle purement empirique, il est donc incapable de prédire les compositions ou les activités dans un système inconnu. Des données expérimentales sont indispensables pour pouvoir le paramétrer. Ainsi dans le cas présent (calcul de l'activité vers la composition), les activités des solvants dans les mélanges modèles de carburants qui sont nécessaires au calcul ont été estimées par le modèle UNIQUAC. Par conséquent, des incertitudes, liées à la forte polarité de l'éthanol, sont introduites dès la première étape de la modélisation.

Malgré tout, l'ensemble des résultats obtenus montre que le modèle SORPFIT est très performant pour rendre compte du gonflement du PEHD dans des mélanges modèles de carburants variés.

**Tableau II. 10** : Modèle SORPFIT - Paramètres optimisés pour la modélisation des propriétés de sorption du PEHD pour les deux droites de conjugaison de l'éthanol et du toluène à 50°C

	$K_{0_i}$	$U_{ij}$		
		Ethanol	iso-Octane	Toluène
Ethanol	2.06E-03	1.22842	-0.49663	-0.12543
iso-Octane	4.884E-02	-0.11857	0.49465	0.46305
Toluène	2.843E-02	0.23969	0.7816	1.31222

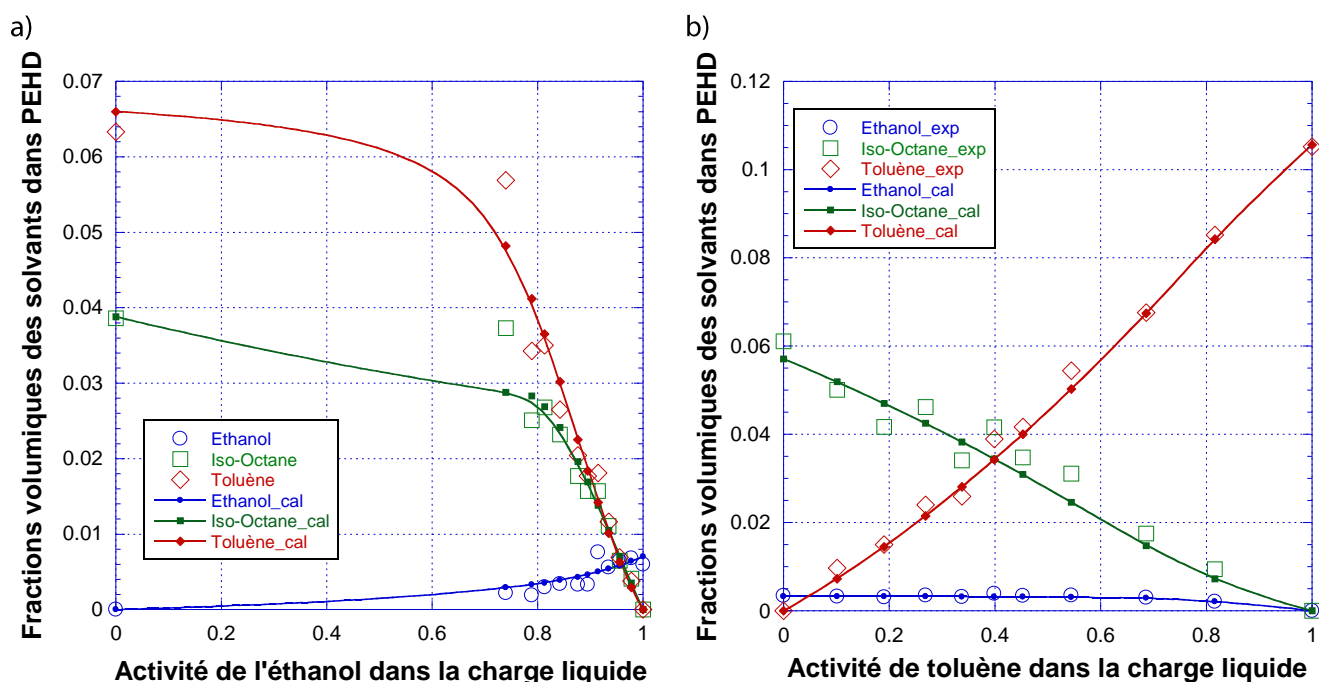
Les paramètres optimisés sont récapitulés dans le **Tableau II. 10**. Etant donné que l'optimisation est réalisée pour les 12 paramètres simultanément, il est difficile de trouver un sens physique pour chacun de ces paramètres, mais on peut observer certaines tendances. Par exemple, le coefficient  $K_0$  de l'éthanol est environ un ordre de grandeur inférieur aux coefficients correspondants  $K_0$  des deux hydrocarbures, ce qui est un reflet de sa faible affinité pour le PEHD. Cette faible affinité se traduit aussi par les faibles valeurs de  $U_{ij}$ , qui soulignent la faible dépendance de la sorption de l'éthanol vis-à-vis de la présence des autres solvants dans le polymère gonflé. Ces paramètres semblent même indiquer une action défavorable comme si un processus compétitif avait lieu entre les hydrocarbures et l'alcool. A l'inverse, les données du **Tableau II. 10** montrent clairement que le toluène joue un rôle très favorable non seulement pour sa propre sorption, mais également pour celle de l'iso-octane.



**Figure II. 34** : Fractions volumiques des solvants dans le PEHD vs la composition de la charge liquide pour les droites de conjugaison de l'éthanol (a) et du toluène (b).

La **Figure II. 34** montre globalement la très bonne adéquation entre les fractions volumiques calculées et expérimentales pour les deux droites de conjugaison de l'éthanol et du toluène. Cette

Figure permet une comparaison directe des compositions dans les mélanges modèles de carburants et dans le PEHD gonflé.



**Figure II. 35** : Fractions volumiques des solvants dans le PEHD en fonction de l'activité de : l'éthanol (a) et du toluène (b) pour les droites de conjugaison correspondantes. Les lignes continues représentent les valeurs calculées par le nouveau modèle SORPFIT.

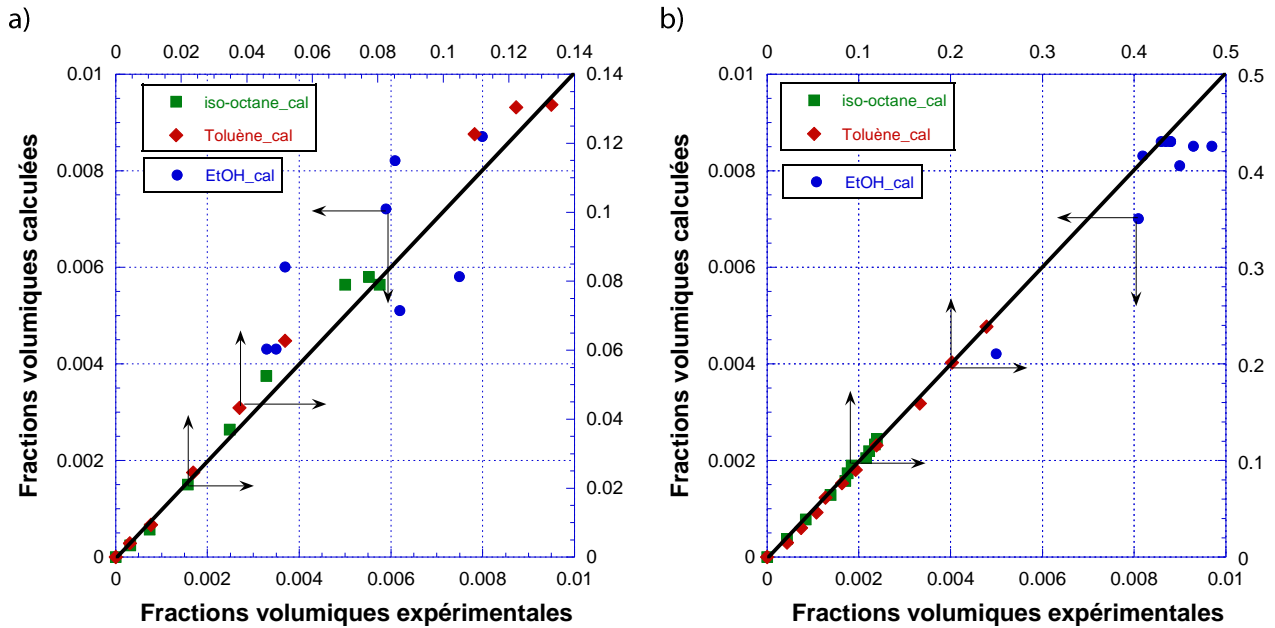
Une autre façon complémentaire de considérer ces résultats est de tracer les fractions volumiques calculées en fonction des activités dans les mélanges modèles de carburants. Dans les deux diagrammes de la **Figure II. 35**, l'abscisse a ainsi été définie par l'activité du solvant principal de la droite de conjugaison correspondante. On notera que la forte déviation à l'idéalité dans le cas de l'éthanol se traduit par des activités de l'éthanol dans la charge qui varient sur un très faible domaine, bien que la gamme de fractions volumiques explorées soit beaucoup plus large et dans le domaine d'intérêt pour l'application visée. La **Figure II. 35** présente un intérêt dans le cadre de la modélisation de la perméabilité de matériaux multicouches où la correspondance entre compositions et activités doit en effet être établie.

#### II.3.4.3.2. Liant 18334

De la même manière que pour le PEHD, la **Figure II.36** montre la très bonne adéquation entre les fractions volumiques calculées et expérimentales pour le Liant gonflé dans des mélanges modèles de carburants correspondant aux deux droites de conjugaison.

Les résultats de la modélisation par SORPFIT des fractions volumiques de chaque solvant dans le Liant gonflé sont également présentés en fonction de la composition de la charge liquide (**Figure II. 37**) ou de l'activité de l'éthanol ou du toluène pour les deux droites de conjugaison considérées (**Figure II. 38**) dans la perspective de la modélisation de la perméabilité des matériaux multicouches. De manière qualitative, des comportements voisins de ceux du PEHD sont observés,

avec cependant des fractions volumiques de solvants dans le polymère bien supérieures, le PEHD présentant de meilleures propriétés barrières.



**Figure II. 36:** Modèle SORPFIT - Fractions volumiques calculées vs fractions volumiques expérimentales des 3 solvants dans le Liant gonflé à 50°C pour les droites de conjugaison de l'éthanol (a) et du toluène (b) FE= 0.00098,  $\Delta\bar{\Phi} = 0.00593$

Cependant et de façon relativement inattendue, si l'on s'intéresse aux valeurs des paramètres optimisés (**Tableau II. 11**), on s'aperçoit que les paramètres  $K_0$  sont très légèrement inférieurs à ceux du PEHD pour tous les solvants considérés. Dans le cas du Liant, la grande amplitude des sorptions partielles est la conséquence des valeurs des paramètres binaires  $U_{ij}$ . Ces derniers sont en effet bien supérieurs à ceux du PEHD. On observe donc un effet beaucoup plus important de la présence des différents solvants dans le Liant sur ses propriétés de gonflement.

**Tableau II. 11:** Modèle SORPFIT - Paramètres optimisés pour la modélisation des propriétés de sorption du Liant pour les deux droites de conjugaison de l'éthanol et du toluène à 50°C

	$K_{0_i}$	$U_{ij}$		
		Ethanol	iso-Octane	Toluène
Ethanol	1.914E-04	3.11851	1.45558	2.07452
iso-Octane	1.912E-02	0.57676	1.78841	2.12153
Toluène	2.657E-02	0.51476	1.37352	2.19554

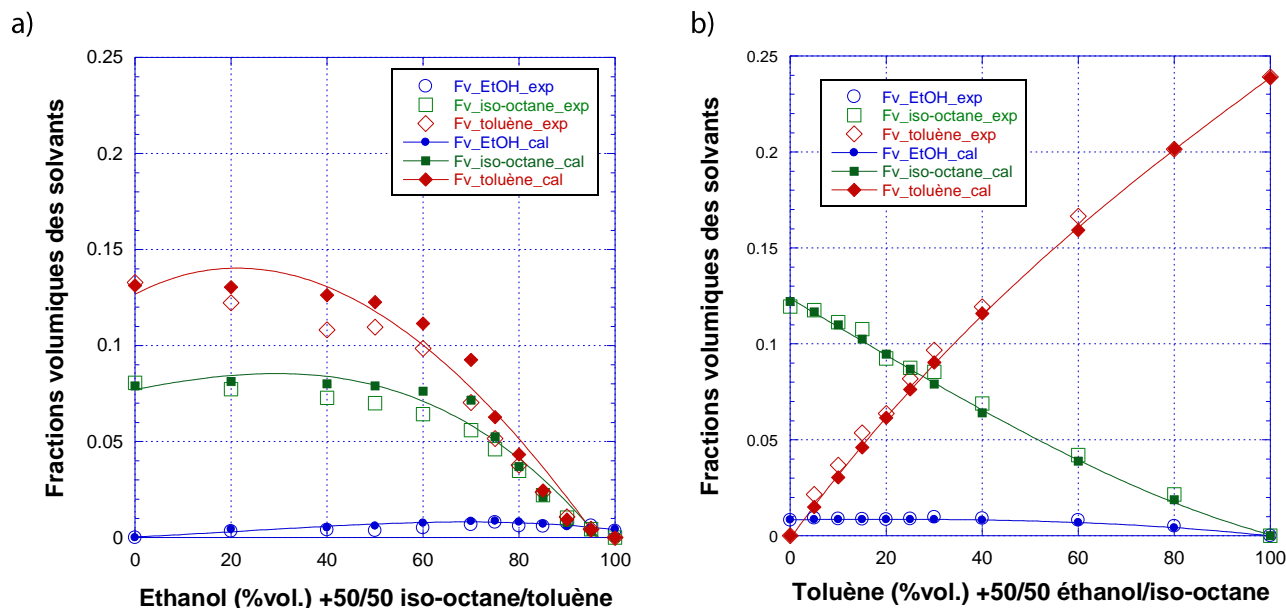


Figure II. 37 : Fractions volumiques des solvants dans le Liant vs la composition de la charge liquide pour les droites de conjugaison de l'éthanol (a) et du toluène (b). Les lignes continues représentent les valeurs calculées par le nouveau modèle SORPFIT.

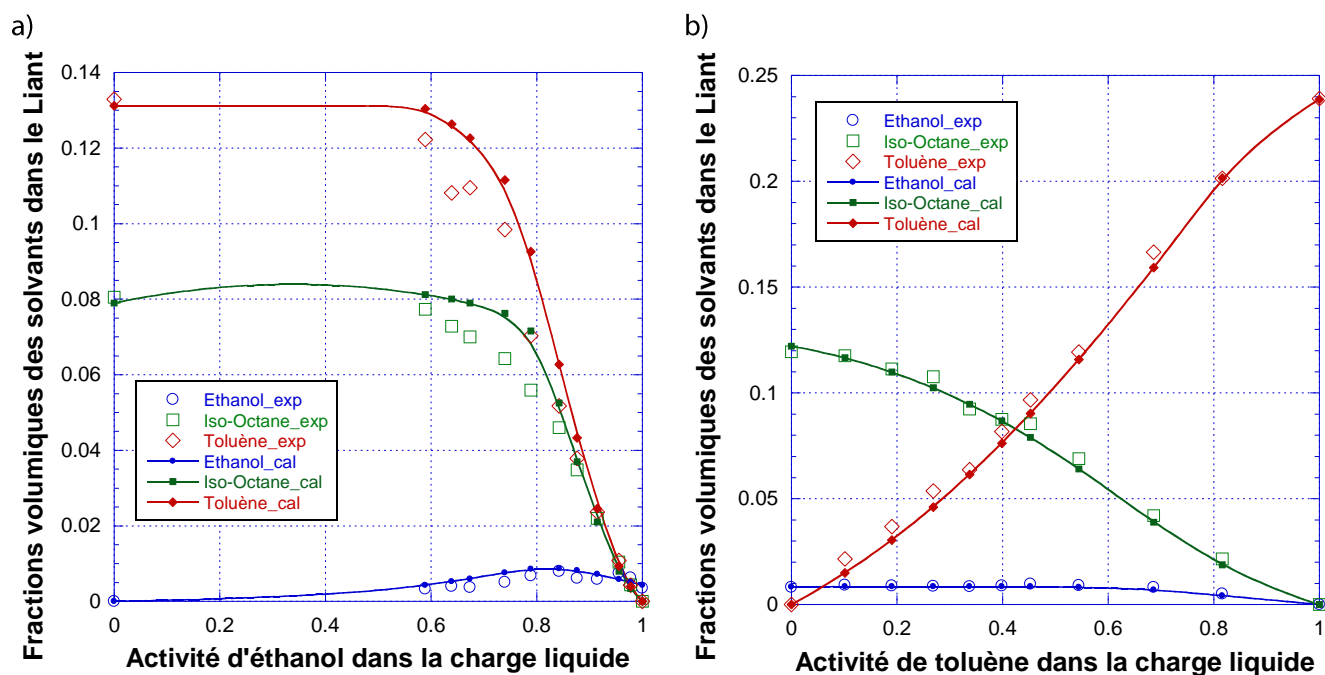


Figure II. 38 : Fractions volumiques des solvants dans le Liant en fonction de l'activité de l'éthanol (a) et du toluène (b) pour les droites de conjugaison correspondantes. Les lignes continues sont des valeurs calculées par SORPFIT,  $FE = 0.00098$ ,  $\Delta\bar{\Phi} = 0.00593$

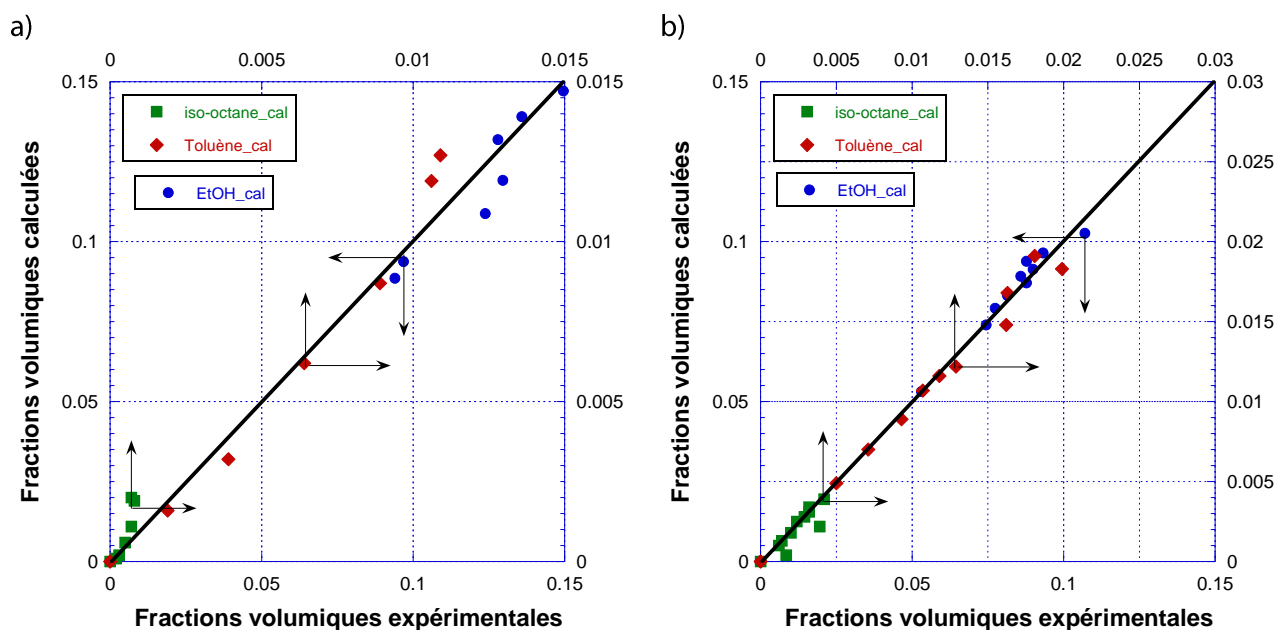
### II.3.4.3.3. EVOH DT

La modélisation de la sorption des solvants par l'EVOH est particulièrement difficile en raison d'incertitudes plus importantes au niveau des mesures, surtout pour la droite de conjugaison de l'éthanol, qui a été mesurée au cours de la thèse de C.KANAAN. Ces incertitudes proviennent

principalement de la difficulté à réaliser la désorption des solvants absorbés dans l'EVOH en raison des excellentes propriétés barrières de ce matériau. Ainsi, les très faibles valeurs des coefficients de diffusion des solvants dans ce matériau nous obligent à chauffer fortement les échantillons avec le risque de produire des micro-fuites au niveau du four dont le joint en téflon peut se déformer sous contrainte à ces températures élevées.

En concertation avec notre partenaire industriel qui rencontre le même type de difficultés avec ce matériau, la solution retenue a été de considérer des valeurs limites supérieures pour les sorptions mesurées, ce qui conduit à légèrement surestimer ces grandeurs et donc ultérieurement les perméabilités calculées sur cette base. Disposant d'une ancienne série de valeurs pour la droite de conjugaison de l'éthanol (thèse de C. KANAAN), nous avons préféré conserver ces valeurs étant donné le temps très long nécessaire pour les obtenir, mais en leur attribuant une pondération faible par rapport à nos mesures récentes pour la droite de conjugaison du toluène. Une autre difficulté avec l'EVOH est liée à la très faible quantité d'iso-octane absorbée pour toutes les plages de compositions étudiées. Ceci est particulièrement marquant pour la droite de conjugaison du toluène où la teneur en éthanol est moindre. Dans ce cas, le polymère est moins plastifié et absorbe donc encore moins d'iso-octane.

Malgré ce préambule un peu négatif, la **Figure II. 39** nous montre clairement la relativement bonne cohérence entre les fractions volumiques calculées et expérimentales de chacun des solvants dans l'EVOH gonflé. Globalement, la droite de conjugaison du toluène est mieux simulée (**Figure II.39b**). En revanche, sur la droite de conjugaison de l'éthanol, trois points semblaient franchement décalés et ont finalement été retirés pour minimiser les incertitudes expérimentales (**Figure II.39a**).

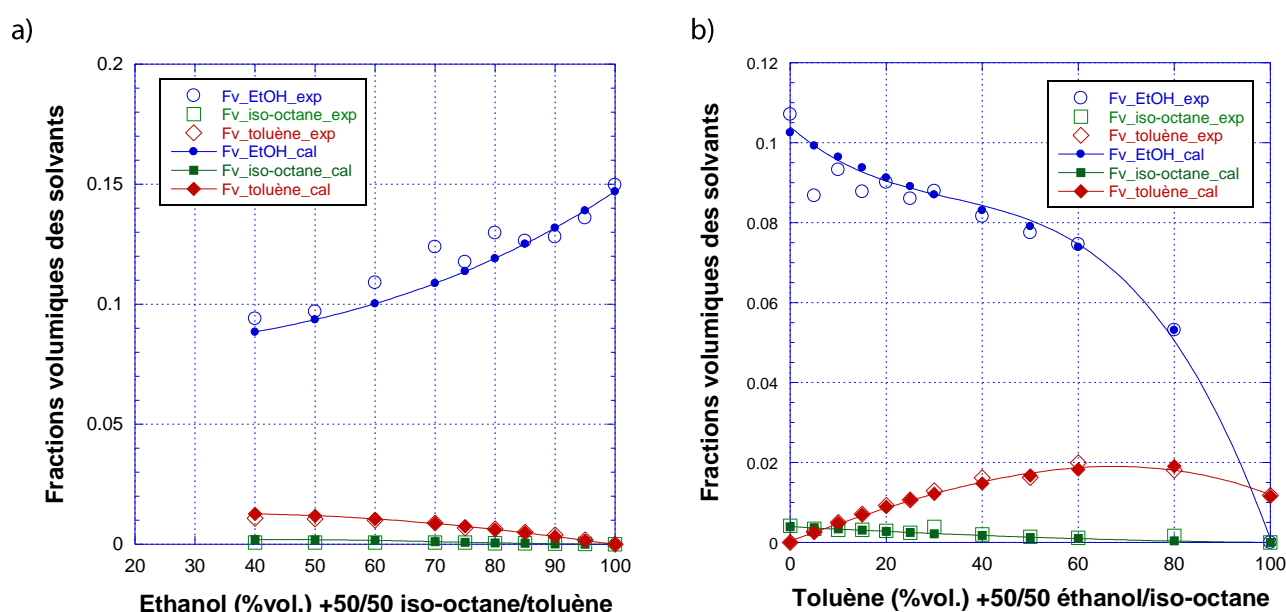


**Figure II. 39** : Modèle SORFIT - Fractions volumiques calculées vs fractions volumiques expérimentales des 3 solvants dans l'EVOH gonflé à 50°C pour les droites de conjugaison de l'éthanol (a) et du toluène (b)  $FE=0.00019$ ,  $\Delta\bar{\Phi} = 0.00342$

La **Figure II. 40** montre globalement la relativement bonne adéquation entre les fractions volumiques calculées et expérimentales pour les deux droites de conjugaison de l'éthanol et du

toluène en fonction de la composition de la charge. Cette Figure permet une comparaison directe des compositions dans les mélanges modèles de carburants et dans l'EVOH gonflé.

Si l'on examine le paramètre  $K_0$  selon ses valeurs décroissantes dans le **Tableau II. 12**, on retrouve bien l'ordre des amplitudes de sorption expérimentales. L'éthanol est le plus absorbé, suivi par le toluène alors que l'*iso*-octane n'est présent qu'en très petites quantités dans l'EVOH. Les paramètres binaires  $U_{ji}$  de l'*iso*-octane sont négatifs pour l'éthanol et modéré pour le toluène, ce qui signifie que la présence d'une molécule apolaire de grande taille, telle que l'*iso*-octane, ne favorise pas la pénétration des autres solvants. A l'inverse, l'éthanol qui est un agent plastifiant pour l'EVOH, favorise la sorption des deux autres composés, ce qui se traduit par des paramètres binaires  $U_{ji}$  éthanol-hydrocarbure largement positifs. Par contre, d'après les valeurs des paramètres binaires correspondants, la présence des deux hydrocarbures a peu d'incidence sur la sorption de l'éthanol.

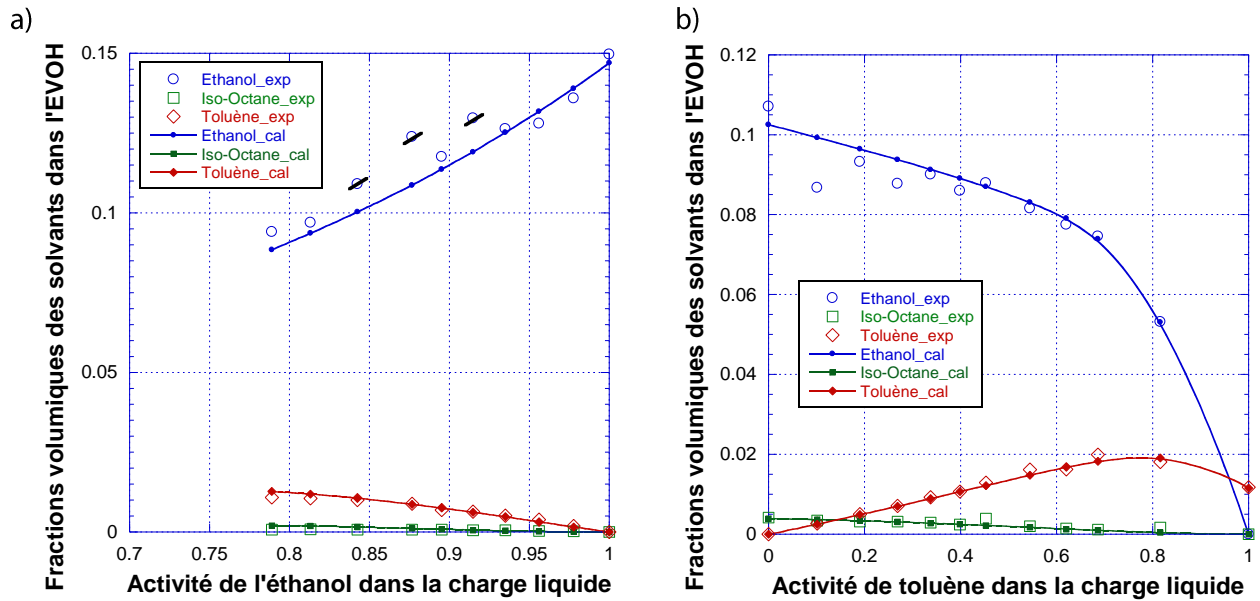


**Figure II. 40:** Fractions volumiques des solvants dans l'EVOH vs la composition de la charge liquide pour les droites de conjugaison de l'éthanol (a) et du toluène (b).

Les lignes continues représentent les valeurs calculées par le nouveau modèle SORPFIT.

**Tableau II. 12:** Modèle SORPFIT - Paramètres optimisés pour la modélisation des propriétés de sorption de l'EVOH DT pour les deux droites de conjugaison de l'éthanol et du toluène à 50°C

	$K_0$	$U_{ji}$		
		Ethanol	<i>iso</i> -Octane	Toluène
Ethanol	5.922E-02	0.90933	-0.09642	-0.08174
<i>iso</i> -Octane	1.233E-04	2.1134	2.13516	2.39898
Toluène	5.468E-03	1.39929	0.34809	0.7549



**Figure II. 41** : Fractions volumiques des 3 solvants dans l'EVOH en fonction de l'activité de l'éthanol (a) et du toluène (b) pour les droites de conjugaison correspondantes. Les lignes continues sont des valeurs calculées par SORPFIT.  $FE=0.00019$ ,  $\Delta\bar{\Phi} = 0.00342$

Enfin, la **Figure II. 41** regroupe l'ensemble des fractions volumiques des 3 solvants dans l'EVOH gonflé en fonction de l'activité de l'espèce principale dans la charge liquide. Dans la **Figure II. 41a**, les 3 points barrés sont les points qui ont été retirés pour réaliser la modélisation. A l'exception de ces 3 points qui dévient notablement des courbes issues de la modélisation, cette Figure montre globalement la très bonne performance du nouveau modèle SORPFIT pour modéliser les propriétés de sorption dans l'EVOH, matériau barrière très performant et donc cas difficile pour la modélisation. On constatera également que le nouveau modèle SORPFIT permet de très bien rendre compte de la **synergie de sorption** présentée par le toluène (**Figure II. 41b**).



## II.4. CONCLUSION

Selon le modèle de « sorption-diffusion », pour modéliser la perméabilité d'un matériau polymère, la première étape consiste à mesurer et à modéliser les propriétés de sorption dans les mélanges considérés.

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord décrit les résultats de mesures systématiques des propriétés de sorption pour 3 matériaux polymères très couramment utilisés dans les réservoirs pour carburants multicouches : le PEHD, le Liant et l'EVOH. Afin d'être les plus représentatives possibles de l'ensemble du diagramme ternaire correspondant aux mélanges modèles de carburants éthanol/*iso*-octane/toluène, les mesures ont été effectuées pour les deux droites de conjugaison de l'éthanol et du toluène. Ces deux solvants sont en effet respectivement les solvants « pilotes » pour l'EVOH et pour les matériaux PEHD et Liant. Grâce à l'utilisation d'un automate de désorption mis au point au laboratoire dans le cadre de la thèse précédente de Charbel KANAAN, nous avons pu mesurer les sorptions partielles en récupérant et en dosant les liquides absorbés dans de petits échantillons de polymère. Notons que nous avons bénéficié des données expérimentales déjà acquises par Charbel KANAAN pour la droite de conjugaison de l'éthanol et que, dans notre travail, nous nous sommes principalement consacrés à la **droite de conjugaison du toluène**.

De manière générale, deux difficultés majeures ont été rencontrées dans cette partie métrologique. La première est de réaliser la mesure simultanée de (très) faibles quantités de solvants qui peuvent parfois néanmoins différer de deux ordres de grandeur. La deuxième difficulté tient aux propriétés barrières des matériaux étudiés. En particulier, l'EVOH conduit à de très longues durées de mise en équilibre et à des délais de désorption allongés. Pour contourner cette dernière difficulté, les échantillons ont dû être chauffés pour augmenter la mobilité des espèces absorbées, avec le risque de micro-fuites au niveau du four de désorption. Une autre alternative peut consister à réduire les épaisseurs des échantillons pour réduire les délais de mesure, au détriment de l'incertitude relative sur les masses mesurées. Finalement, nous avons réalisé un compromis entre ces deux stratégies expérimentales en adaptant l'épaisseur des échantillons aux performances barrières de chaque matériau étudié.

A partir des données expérimentales collectées pour les 3 matériaux et les 2 droites de conjugaison, nous avons ensuite étudié la modélisation des équilibres de sorption en fonction de la composition des mélanges modèles de carburants.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés au modèle UNIQUAC. A notre connaissance, le modèle UNIQUAC est à l'heure actuelle le **seul modèle thermodynamique** de la littérature permettant de rendre compte des propriétés de sorption dans des systèmes multicomposants, comportant une phase polymère, sur la seule base des paramètres d'interaction binaire correspondants. Une étude bibliographique a permis de rassembler les valeurs des paramètres d'interaction binaire pour les 3 solvants considérés. Les paramètres d'interaction binaire polymère/solvant ont ensuite été déterminés par optimisation à partir de l'ensemble des données expérimentales de sorption pour les deux droites de conjugaison. Pour le PEHD et le liant, la modélisation des activités par le modèle UNIQUAC est très satisfaisante pour décrire les sorptions partielles des deux hydrocarbures toluène et *iso*-octane alors qu'elle est moins bonne pour l'éthanol qui est le solvant de loin le moins absorbé dans ces deux matériaux. Pour l'EVOH, c'est

l'activité de l'*iso*-octane qui s'écarte le plus des valeurs attendues mais sa fraction volumique dans ce matériau est extrêmement faible ( $< 5 \text{ ‰}$ ). Pour tous les matériaux polymères étudiés, les activités des composés majoritairement absorbés sont donc bien modélisées par UNIQUAC alors que celles des composés largement minoritaires le sont moins bien.

Cependant, le modèle UNIQUAC présente un défaut important pour la suite de notre travail car il ne permet donc pas de calculer les compositions à partir des activités, mais seulement les activités à partir des compositions. Or le calcul inverse est indispensable pour la modélisation de la perméabilité des matériaux polymères multicouches comme nous le verrons de façon plus approfondie dans le chapitre IV.

Dans un deuxième temps, nous avons donc proposé un modèle inédit appelé SORPFIT, permettant le calcul des compositions à partir des activités, et également l'inverse par une résolution numérique simple et **bijective**. Le modèle empirique SORPFIT vise à étendre la loi de Henry à des mélanges complexes où la sorption d'un composé peut influencer celle des autres. Dans cet objectif, la constante de Henry a été remplacée par une fonction qui dépend des activités des différents solvants du mélange, pondérées par des coefficients d'interaction binaire. La pertinence de ce modèle a été initialement démontrée sur la base de données de sorption de la littérature [70] pour des systèmes complexes associant un polyuréthane et des mélanges de deux ou trois hydrocarbures. Appliquées à nos propres données expérimentales, le modèle SORPFIT a permis de rendre compte des fractions volumiques (ou massiques) de l'éthanol, du toluène et de l'*iso*-octane dans les 3 matériaux étudiés. Globalement, ce modèle à 12 paramètres apparaît **plus performant** que le modèle UNIQUAC à 6 paramètres. De façon générale, les fonctions d'erreurs calculées à partir des fractions volumiques (ou massiques) expérimentales et calculées sont très faibles et les écarts moyens entre les fractions volumiques (ou massiques) calculées et expérimentales très bons ( $\Delta\Phi = 0.002$  à  $0.005$ ). Enfin, en permettant le calcul des compositions à partir des activités aussi bien que des activités à partir des compositions, le nouveau modèle SORPFIT réalise un progrès décisif en permettant l'accès à la modélisation de la perméabilité des matériaux multicouches.

Compte tenu de ces constatations, pour la suite du travail, nous utiliserons UNIQUAC chaque fois que des activités doivent être estimées dans un mélange modèle de carburants et nous préférons mettre en œuvre le modèle SORPFIT chaque fois que des activités ou des compositions devront être estimées dans un polymère gonflé.

## II.5. RÉFÉRENCES

- [1] R. Clément, C. Kanaan, B. Brulé, H. Lenda, P. Lochon, and A. Jonquière, An original automated desorption apparatus for measuring multi-component sorption properties of barrier polymer films, *Journal of Membrane Science*, 302 (2007) 95-101.
- [2] C. Kanaan, Contribution à l'étude de la perméabilité des matériaux polymères multicouches pour l'optimisation des réservoirs pour carburants, thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine. 2006. 190 pages.
- [3] A. Lopez-Rubio, R. Gavara, and J.M. Lagaron, Unexpected partial crystallization of an amorphous polyamide as induced by combined temperature and humidity, *Journal of Applied Polymer Science*, 102 (2006) 1516-1523.
- [4] A. Lopez-Rubio, J.M. Lagaron, E. Giménez, D. Cava, P. Hernandez-Munoz, T. Yamamoto, and R. Gavara, Morphological alterations induced by temperature and humidity in ethylene-vinyl alcohol copolymers, *Macromolecules*, 36 (2003) 9467-9476.
- [5] B.C. Tsai and B.J. Jenkins, EFFECT OF RETORTING ON THE BARRIER PROPERTIES OF EVOH, *Journal of Plastic Film and Sheeting*, 4 (1988) 63-71.
- [6] Z. Zhang, I.J. Britt, and M.A. Tung, Water Absorption in EVOH Films and Its Influence on Glass Transition Temperature, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 37 (1999) 691-699.
- [7] C. Gagnard, Permeability of semicrystalline polymers to toluene/methanol mixture, *Journal of Applied Polymer Science*, 90 (2003) 2727-2733.
- [8] 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.
- [9] L. Perrin, Q.T. Nguyen, R. Clement, and J. Neel, Sorption and diffusion of solvent vapours in poly(vinylalcohol) membranes of different crystallinity degrees, *Polymer International*, 39 (1996) 251-260.
- [10] J.P. Garcia Villaluenga and A. Tabe-Mohammadi, A review on the separation of benzene/cyclohexane mixtures by pervaporation processes, *Journal of Membrane Science*, 169 (2000) 159-174.
- [11] D. Roizard, A. Nilly, and P. Lochon, Preparation and study of crosslinked polyurethane films to fractionate toluene-n-heptane mixtures by pervaporation, *Separation and Purification Technology*, 22-23 (2001) 45-52.
- [12] B. Smitha, D. Suhanya, S. Sridhar, and M. Ramakrishna, Separation of organic-organic mixtures by pervaporation--a review, *Journal of Membrane Science*, 241 (2004) 1-21.
- [13] Y.M. Lee, D. Bourgeois, and G. Belfort, Sorption, diffusion, and pervaporation of organics in polymer membranes, *Journal of Membrane Science*, 44 (1989) 161-181.
- [14] G.F. Billovits and C.J. Durning, Penetrant transport in semicrystalline poly(ethylene terephthalate), *Polymer*, 29 (1988) 1468-1484.

- [15] N.S. Schneider, J.L. Illinger, and M.A. Cleaves, LIQUID SORPTION IN A SEGMENTED POLYURETHANE ELASTOMER, *Polymer Engineering and Science*, 26 (1986) 1547-1551.
- [16] C.J. Durning, DIFFERENTIAL SORPTION IN VISCOELASTIC FLUIDS, *Journal of polymer science. Part A-2, Polymer physics*, 23 (1985) 1831-1855.
- [17] C. Panayiotou and J.H. Vera, THERMODYNAMICS OF POLYMER-POLYMER-SOLVENT AND BLOCK COPOLYMER-SOLVENT SYSTEMS I. EXPERIMENTAL MEASUREMENTS, *Polymer Journal*, 16 (1984) 89-102.
- [18] R.A. Ware, S. Tirtowidjojo, and C. Cohen, DIFFUSION AND INDUCED CRYSTALLIZATION IN POLYCARBONATE, *Journal of Applied Polymer Science*, 26 (1981) 2975-2988.
- [19] H.B. Hopfenberg, A. Apicella, and D.E. Saleeby, Factors affecting water sorption in and solute release from glassy ethylene-vinyl alcohol copolymers, *Journal of Membrane Science*, 8 (1981) 273-282.
- [20] R.J. Pace and A. Datyner, STATISTICAL MECHANICAL MODEL OF SORPTION AND DIFFUSION OF SIMPLE PENETRANTS IN POLYMERS, *Polymer Engineering and Science*, 20 (1978) 51-58.
- [21] V. Kanellopoulos, D. Mouratides, and C. Kiparissides, Thermodynamics of the adsorption of A-olefins/polyolefins mixtures: Evaluation of the polymer/solvent interactions, 2005, 7th World Congress of Chemical Engineering, GLASGOW2005, incorporating the 5th European Congress of Chemical Engineering, p. 111.
- [22] V.S. Cunha, M.L.L. Paredes, C.P. Borges, A.C. Habert, and R. Nobrega, Removal of aromatics from multicomponent organic mixtures by pervaporation using polyurethane membranes: Experimental and modeling, *Journal of Membrane Science*, 206 (2002) 277-290.
- [23] A. Heintz and W. Stephan, A generalized solution-diffusion model of the pervaporation process through composite membranes. Part I. Prediction of mixture solubilities in the dense active layer using the UNIQUAC model, *Journal of Membrane Science*, 89 (1994) 143-151.
- [24] B.C. Lee and R.P. Danner, Group-Contribution Lattice-Fluid EOS: Prediction of LLE in Polymer Solutions, *AIChE Journal*, 42 (1996) 3223-3230.
- [25] B.C. Lee and R.P. Danner, Prediction of infinite dilution solvent activity coefficients in polymer solutions: Comparison of prediction models, *Fluid Phase Equilibria*, 128 (1997) 97-114.
- [26] V. Louli and D. Tassios, Vapor-liquid equilibrium in polymer-solvent systems with a cubic equation of state, *Fluid Phase Equilibria*, 168 (2000) 165-182.
- [27] T. Yamaguchi, Y. Miyazaki, S.I. Nakao, T. Tsuru, and S. Kimura, Membrane Design for Pervaporation or Vapor Permeation Separation Using a Filling-Type Membrane Concept, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 37 (1998) 177-184.
- [28] C. Qian, S.J. Mumby, and B.E. Eichinger, Phase diagrams of binary polymer solutions and blends, *Macromolecules*, 24 (1991) 1655-1661.
- [29] F.W. Altena and C.A. Smolders, Calculation of liquid-liquid phase separation in a ternary system of a polymer in a mixture of a solvent and a nonsolvent, *Macromolecules*, 15 (1982) 1491-1497.

- [30] Reid.R.C, Prausnitz.J.M, and Sherwood.T.K, The properties of gases and liquids, 3rd ed, **1977**.
- [31] R. Koningsveld and L.A. Kleintjens, Liquid-liquid phase separation in multicomponent polymer systems. X. Concentration dependence of the pair-interaction parameter in the system cyclohexane-polystyrene, *Macromolecules*, 4 (**1971**) 637-641.
- [32] J.K. Park and L. Bontoux, Thermodynamic modeling of the sorption of organic chemicals in thermoplastics and elastomers, *Journal of Applied Polymer Science*, 47 (**1993**) 771-780.
- [33] E. Favre, Q.T. Nguyen, P. Schaetzel, R. Clément, and J. Néel, Erratum: Sorption of Organic Solvents into Dense Silicone Membranes. Parts 1 and 2 (Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions (**1993**) 89 (4339-4347)), *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 90 (**1994**) 2001.
- [34] J.Y. Kim, S.T. Noh, and Y.C. Bae, Phase behaviours of solid polymer electrolytes: Applicability of the melting point depression, *Polymer*, 39 (**1998**) 3473-3477.
- [35] 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.
- [36] A. Jonquière, L. Perrin, A. Durand, S. Arnold, and P. Lochon, Modelling of vapour sorption in polar materials: Comparison of Flory-Huggins and related models with the ENSIC mechanistic approach, *Journal of Membrane Science*, 147 (**1998**) 59-71.
- [37] Y. Hirata and V. Ducruet, Effect of temperature on the solubility of aroma compounds in polyethylene film, *Polymer Testing*, 25 (**2006**) 690-696.
- [38] F. Haidong, Prediction of infinite dilution solvent activity coefficient in rubbery polymer solutions using Engaged Species Induced Clustering (ENSIC) model, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 44 (**2006**) 1668-1675.
- [39] A. Elberaïchi, A. Daro, and C. David, Water vapour transport in polyethylene oxide/polymethyl methacrylate blends, *European Polymer Journal*, 35 (**1999**) 1217-1228.
- [40] A. Jonquière, L. Perrin, S. Arnold, and P. Lochon, Comparison of UNIQUAC with related models for modelling vapour sorption in polar materials, *Journal of Membrane Science*, 150 (**1998**) 125-141.
- [41] L. Perrin, Q.T. Nguyen, D. Sacco, and P. Lochon, Experimental studies and modelling of sorption and diffusion of water and alcohols in cellulose acetate, *Polymer International*, 42 (**1997**) 9-16.
- [42] D.S. Abrams and J.M. Prausnitz, STATISTICAL THERMODYNAMICS OF LIQUID MIXTURES: A NEW EXPRESSION FOR THE EXCESS GIBBS ENERGY OF PARTLY OR COMPLETELY MISCIBLE SYSTEMS, *AIChE Journal*, 21 (**1975**) 116-128.
- [43] J. Gmehling, U. Onken, and J.R. Rarey-Nies, Vapor-liquid Equilibrium Data Collection, Vol I, Part 6b, DECHEMA, **1980**, 330.
- [44] J. Gmehling, U. Onken, and J.R. Rarey-Nies, Vapor-liquid Equilibrium Data Collection, Vol II, Part 3. Chemistry Data Series, DECHEMA, **1980**, 412.

- [45] J. Gmehling, U. Onken, and J.R. Rarey-Nies, Vapor-liquid Equilibrium Data Collection, Vol I, Part 2e, DECHEMA, **1988**, 369-370
- [46] J.M. Prausnitz, R.N. Lichtenthaler, and E.G. Azevedo, Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria, Prentice Hall, Upper siddle River, New Jersey, **1999**.
- [47] A. Bondi, Physical properties of molecular crystals, liquids and glasses, Wiley, New York, **1968**, 522.
- [48] I. Kikic, P. Alessi, P. Rasmussen, and A. Fredenslund, On the combinatorial part of the UNIFAC and UNIQUAC models, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 58 (**1980**) 253-258.
- [49] B.L. Larsen, P. Rasmussen, and A. Fredenslund, A modified UNIFAC group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 26 (**1987**) 2274-2286.
- [50] A.M. Peres and E.A. Macedo, Thermodynamic properties of sugars in aqueous solutions: Correlation and prediction using a modified UNIQUAC model, *Fluid Phase Equilibria*, 123 (**1996**) 71-95.
- [51] M. Catté, C.G. Dussap, and J.B. Gros, A physical chemical UNIFAC model for aqueous solutions of sugars, *Fluid Phase Equilibria*, 105 (**1995**) 1-25.
- [52] T. Oishi and J.M. Prausnitz, Solubilities of some volatile polar fluids in copolymers containing vinyl chloride, vinyl acetate, glycidyl methacrylate, and hydroxypropyl acrylate, *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 17 (**1978**) 109-113.
- [53] T.F. Anderson and J.M. Prausnitz, Application of the UNIQUAC equation to calculation of multicomponent phase equilibria. 1. Vapor-liquid equilibria, *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 17 (**1978**) 552-561.
- [54] R. Kumar, G.V. Betageri, and R.B. Gupta, Partitioning of oxytetracycline between aqueous and organic solvents effect of hydrogen bonding, *International Journal of Pharmaceutics*, 166 (**1998**) 37-44.
- [55] A. Jonquière, D. Roizard, J. Cuny, A. Vicherat, and P. Lochon, Polarity measurements in block copolymers (polyurethaneimides) and correlation with their pervaporation features, *Journal of Applied Polymer Science*, 56 (**1995**) 1567-1579.
- [56] A. Jonquière, D. Roizard, and P. Lochon, Polymer design for pervaporation membranes: influence of the soft segment size of block copolymers (polyurethaneimides or polyureaimides) on their pervaporation features, *Journal of Membrane Science*, 118 (**1996**) 73-84.
- [57] A. Keshtkar, F. Jalali, and M. Moshfeghian, Evaluation of vapor-liquid equilibrium of CO<sub>2</sub> binary systems using UNIQUAC-based Huron-Vidal mixing rules, *Fluid Phase Equilibria*, 140 (**1997**) 107-128.
- [58] A.M. Scurto, C.M. Lubbers, G. Xu, and J.F. Brennecke, Experimental measurement and modeling of the vapor-liquid equilibrium of carbon dioxide + chloroform, *Fluid Phase Equilibria*, 190 (**2001**) 135-147.

- [59] M.C. Iliuta, K. Thomsen, and P. Rasmussen, Extended UNIQUAC model for correlation and prediction of vapour-liquid-solid equilibria in aqueous salt systems containing non-electrolytes. Part A. methanol-water-salt systems, *Chemical Engineering Science*, 55 (2000) 2673-2686.
- [60] B. W-Gocłowska and S.X.K. Malanowski, A new modification of the UNIQUAC equation including temperature dependent parameters, *Fluid Phase Equilibria*, 180 (2001) 103-113.
- [61] J.M. Sørensen and W. Arlt, Liquid-liquid Equilibrium Data Collection, Binary System, Vol.V Part 3. DECHEMA Chem. Data.Ser DECHEMA, Frankfurt, 1979.
- [62] K. Tamura, Y. Chen, K. Tada, T. Yamada, and I. Nagata, Representation of multicomponent liquid-liquid equilibria for aqueous and organic solutions using a modified UNIQUAC model, *Journal of Solution Chemistry*, 29 (2000) 463-488.
- [63] A. Hull, B. Kronberg, J. Van Stam, I. Golubkov, and J. Kristensson, Vapor-liquid equilibrium of binary mixtures. 2. ethanol + 2,2,4-trimethylpentane, 1-butanol + 2,2,4-trimethylpentane, and ethanol + o-xylene, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 51 (2006) 2002-2008.
- [64] A. Font, J.C. Asensi, F. Ruiz, and V. Gomis, Application of isooctane to the dehydration of ethanol. Design of a column sequence to obtain absolute ethanol by heterogeneous azeotropic distillation, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 42 (2003) 140-144.
- [65] H. Gardeler, S. Horstmann, S. Toba, J. Rarey, and J. Gmehling, Vapor-liquid equilibria at six temperatures from 313.15 K to 402.15 K and excess enthalpy data at 363.15 K and 1.65 MPa for the system toluene + 2,2,4-trimethylpentane (isooctane), *ELDATA: The International Electronic Journal of Physico-Chemical Data*, 4 (1998) 1-10.
- [66] S.H. Ali, F.S. Al-Mutairi, and M.A. Fahim, Solubility of polycyclic aromatics in binary solvent mixtures using activity coefficient models, *Fluid Phase Equilibria*, 230 (2005) 176-183.
- [67] F. Ruiz, D. Prats, and V. Gomis, Quaternary liquid-liquid equilibrium: Water-ethanol-chloroform-toluene at 25°C. Experimental determination and graphical and analytical correlation of equilibrium data, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 30 (1985) 412-416.
- [68] H.-P. Schwefel, Numerische Optimierung von Computer-Modellen mittels der Evolutionsstrategie, Birkhäuser, Basel, 1977.
- [69] H.H. Rosenbrock, An Automatic Method for Finding the Greatest or Least Value of a Function, *The Computer Journal*, 3 (1960) 175-184.
- [70] L. Enneking, A. Heintz, and R.N. Lichtenthaler, Sorption equilibria of the ternary mixture benzene/cyclohexene/cyclohexane in polyurethane-and PEBA-membrane polymers, *Journal of Membrane Science*, 115 (1996) 161-170.

## ANNEXE II.1 : CALCUL DES ACTIVITES SELON LE MODELE UNIQUAC POUR LE PEHD ER 2283

Ethanol Comp vol. (%)	Toluène Comp.vol. (%)	Activité Ethanol	Activité iso-Octane	Activité Toluène	Activité Ethanol	Activité iso-Octane	Activité Toluène	Point retiré
La phase liquide					La phase polymère gonflé			
0	50	0	0.4635	0.6705	0.0000	0.4569	0.6495	
20	40	<b>0.7395</b>	0.4129	0.5197	0.4370	0.4614	0.5793	Oui
40	30	<b>0.7889</b>	0.4171	0.4684	0.5387	0.4072	0.4761	
50	25	<b>0.8132</b>	0.4058	0.4351	0.7013	0.3727	0.4293	
60	20	<b>0.8426</b>	0.3773	0.3885	0.7477	0.3706	0.3680	
70	15	<b>0.8767</b>	0.3267	0.3247	0.8841	0.3366	0.3076	
75	12.5	<b>0.8953</b>	0.2916	0.2854	0.9824	0.2858	0.2580	
80	10	<b>0.9148</b>	0.2494	0.2406	1.0638	0.2711	0.2278	
75	12.5	<b>0.9350</b>	0.1996	0.1899	1.1101	0.2048	0.1708	
90	5	<b>0.9560</b>	0.1417	0.1332	1.1058	0.1533	0.1144	
95	2.5	<b>0.9777</b>	0.0753	0.0699	1.3224	0.1010	0.0695	Oui
100	0	<b>1.0000</b>	0.0000	0.0000	1.4327	0.0000	0.0000	Oui
50	0	0.8608	0.8500	<b>0.0000</b>	0.8325	0.8788	0.0000	
47.5	5	0.8448	0.7670	<b>0.1013</b>	0.7766	0.7215	0.1170	
45	10	0.8306	0.6911	<b>0.1903</b>	0.7740	0.6272	0.1852	Oui
42.5	15	0.8173	0.6221	<b>0.2687</b>	0.7882	0.6316	0.2724	
40	20	0.8049	0.5594	<b>0.3378</b>	0.7301	0.4882	0.3011	
37.5	25	0.7933	0.5022	<b>0.3989</b>	0.7949	0.5406	0.4179	
35	30	0.7822	0.4501	<b>0.4530</b>	0.7265	0.4611	0.4532	
30	40	0.7607	0.3587	<b>0.5448</b>	0.7071	0.3937	0.5650	
20	60	0.7082	0.2152	<b>0.6864</b>	0.5859	0.2227	0.6910	
10	80	0.5743	0.1039	<b>0.8161</b>	0.3955	0.1159	0.8346	
0	100	0.0000	0.0000	<b>1.0000</b>	0.0000	0.0000	0.9932	

Er = 0.2507



## ANNEXE II.2 : CALCUL DES ACTIVITES SELON LE MODELE UNIQUAC POUR LE LIANT

Ethanol Comp vol. (%)	Toluène Comp.vol. (%)	Activité Ethanol	Activité iso-Octane	Activité Toluène	Activité Ethanol	Activité iso-Octane	Activité Toluène	Point retiré
La phase liquide					La phase polymère gonflé			
0	50	0	0.4635	0.6405	0.0000	0.4099	0.6164	
8	46	<b>0.5893</b>	0.4207	0.5752	0.2995	0.4086	0.5753	Oui
10	45	<b>0.6390</b>	0.4170	0.5619	0.3785	0.4190	0.5317	Oui
12	44	<b>0.6737</b>	0.4147	0.5508	0.3541	0.4076	0.5413	Oui
20	40	<b>0.7395</b>	0.4129	0.5197	0.4972	0.4026	0.5034	
40	30	<b>0.7889</b>	0.4171	0.4684	0.7191	0.4147	0.3923	
60	20	<b>0.8426</b>	0.3773	0.3885	0.9052	0.3916	0.3092	
70	15	<b>0.8767</b>	0.3267	0.3247	0.7753	0.3470	0.2447	
80	10	<b>0.9148</b>	0.2494	0.2406	0.8256	0.2565	0.1649	
90	5	<b>0.9560</b>	0.1417	0.1332	1.0999	0.1367	0.0805	
95	2.5	<b>0.9777</b>	0.0753	0.0699	0.9927	0.0630	0.0333	
100	0	<b>1.0000</b>	0.0000	0.0000	0.6083	0.0000	0.0000	Oui
50	0	0.8608	0.8500	<b>0.0000</b>	0.9090	0.8533	0.0000	
47.5	5	0.8448	0.7670	<b>0.1013</b>	0.9422	0.7570	0.1159	
45	10	0.8306	0.6911	<b>0.1903</b>	0.8619	0.6928	0.1950	
42.5	15	0.8173	0.6221	<b>0.2687</b>	0.8135	0.6323	0.2734	
40	20	0.8049	0.5594	<b>0.3378</b>	0.8124	0.5636	0.3277	
37.5	25	0.7933	0.5022	<b>0.3989</b>	0.7878	0.5038	0.4041	
35	30	0.7822	0.4501	<b>0.4530</b>	0.8135	0.4600	0.4597	
30	40	0.7607	0.3587	<b>0.5448</b>	0.7506	0.3687	0.5566	
20	60	0.7082	0.2152	<b>0.6864</b>	0.6239	0.2120	0.7368	
10	80	0.5743	0.1039	<b>0.8161</b>	0.3898	0.1069	0.8702	
0	100	0.0000	0.0000	<b>1.0000</b>	0.0000	0.0000	1.0175	

Er = 0.2016

## ANNEXE II.3 : CALCUL DES ACTIVITES SELON LE MODELE UNIQUAC POUR L'EVOH DT

Ethanol Comp vol. (%)	Toluène Comp.vol. (%)	Activité Ethanol	Activité iso-Octane	Activité Toluène	Activité Ethanol	Activité iso-Octane	Activité Toluène	Point retiré
La phase liquide					La phase polymère gonfle			
40	30	<b>0.7889</b>	0.4171	0.4684	0.8122	0.1257	0.3931	Oui
50	25	<b>0.8132</b>	0.4058	0.4351	0.8241	0.1581	0.3743	
60	20	<b>0.8426</b>	0.3773	0.3885	0.8680	0.1127	0.3264	
70	15	<b>0.8767</b>	0.3267	0.3247	0.9133	0.1019	0.2608	
75	12.5	<b>0.8953</b>	0.2916	0.2854	0.9042	0.1094	0.2193	
80	10	<b>0.9148</b>	0.2494	0.2406	0.9365	0.0718	0.1848	
85	7.5	<b>0.9350</b>	0.1996	0.1899	0.9338	0.0749	0.1522	
90	5	<b>0.9560</b>	0.1417	0.1332	0.9426	0.0451	0.1178	
95	2.5	<b>0.9777</b>	0.0753	0.0699	0.9671	0.0290	0.0553	Oui
100	0	<b>1.0000</b>	0.0000	0.0000	1.0085	0.0000	0.0000	
50	<b>0</b>	0.8597	0.8489	<b>0.0022</b>	0.8910	0.7860	0.0000	
47.5	<b>5</b>	0.8448	0.7670	<b>0.1013</b>	0.8046	0.7197	0.1113	
45	<b>10</b>	0.8306	0.6911	<b>0.1903</b>	0.8247	0.6254	0.1906	
42.5	<b>15</b>	0.8173	0.6221	<b>0.2687</b>	0.7940	0.6366	0.2774	
40	<b>20</b>	0.8049	0.5594	<b>0.3378</b>	0.7970	0.5547	0.3454	
37.5	<b>25</b>	0.7933	0.5022	<b>0.3989</b>	0.7762	0.4533	0.4049	
35	<b>30</b>	0.7822	0.4501	<b>0.4530</b>	0.7745	0.7114	0.4637	Oui
30	<b>40</b>	0.7607	0.3587	<b>0.5448</b>	0.7387	0.3842	0.6000	
25	<b>50</b>	0.7378	0.2815	<b>0.6203</b>	0.7192	0.2664	0.6280	
20	<b>60</b>	0.7082	0.2152	<b>0.6864</b>	0.6945	0.2239	0.7515	
10	<b>80</b>	0.5743	0.1039	<b>0.8161</b>	0.5678	0.3851	0.8361	Oui
0	<b>100</b>	0.0059	0.0006	<b>1.0000</b>	0.0000	0.0000	1.0043	

Er = 0.2279

## ANNEXE II.4 : CALCUL DES ACTIVITES SELON LE MODELE SORPFIT POUR UN PU SELON LES DONNEES DE LA LITTERATURE [70]

Composition liquide*			Sorptions massique exp			Sorptions massique calculée			Série
BEN	CHE	CHA	BEN	CHE	CHA	BEN	CHE	CHA	
0.0000	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000	0.1100	0.0000	0.0000	0.1044	1
0.0900	0.0000	0.9100	0.0430	0.0000	0.1200	0.0348	0.0000	0.1128	1
0.2000	0.0000	0.8000	0.0900	0.0000	0.1270	0.0829	0.0000	0.1224	1
0.3000	0.0000	0.7000	0.1400	0.0000	0.1330	0.1326	0.0000	0.1297	1
0.4000	0.0000	0.6000	0.1900	0.0000	0.1330	0.1884	0.0000	0.1346	1
0.5570	0.0000	0.4430	0.2930	0.0000	0.1370	0.2899	0.0000	0.1342	1
0.6000	0.0000	0.4000	0.3230	0.0000	0.1370	0.3209	0.0000	0.1315	1
0.7000	0.0000	0.3000	0.3940	0.0000	0.1200	0.3990	0.0000	0.1194	1
0.8000	0.0000	0.2000	0.5000	0.0000	0.0940	0.4860	0.0000	0.0964	1
0.9000	0.0000	0.1000	0.5970	0.0000	0.0550	0.5826	0.0000	0.0584	1
1.0000	0.0000	0.0000	0.6520	0.0000	0.0000	0.6899	0.0000	0.0000	1
0.0000	1.0000	0.0000	0.0000	0.2180	0.0000	0.0000	0.2100	0.0000	2
0.1000	0.9000	0.0000	0.0360	0.2180	0.0000	0.0422	0.2077	0.0000	2
0.1900	0.8100	0.0000	0.0780	0.2000	0.0000	0.0842	0.2035	0.0000	2
0.2890	0.7110	0.0000	0.1290	0.1940	0.0000	0.1352	0.1961	0.0000	2
0.3860	0.6140	0.0000	0.1970	0.1660	0.0000	0.1904	0.1855	0.0000	2
0.4830	0.5170	0.0000	0.2690	0.1400	0.0000	0.2512	0.1712	0.0000	2
0.5820	0.4180	0.0000	0.3890	0.1370	0.0000	0.3195	0.1519	0.0000	2
0.6860	0.3140	0.0000	0.3680	0.1290	0.0000	0.3986	0.1259	0.0000	2
0.7930	0.2070	0.0000	0.5130	0.1140	0.0000	0.4886	0.0918	0.0000	2
0.8930	0.1070	0.0000	0.6190	0.0650	0.0000	0.5811	0.0521	0.0000	2
1.0000	0.0000	0.0000	0.6480	0.0000	0.0000	0.6899	0.0000	0.0000	2
0.0000	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000	0.1080	0.0000	0.0000	0.1044	3
0.0000	0.1000	0.9000	0.0000	0.0240	0.0920	0.0000	0.0156	0.0971	3
0.0000	0.2000	0.8000	0.0000	0.0420	0.0890	0.0000	0.0323	0.0892	3
0.0000	0.3000	0.7000	0.0000	0.0500	0.0840	0.0000	0.0501	0.0806	3
0.0000	0.4000	0.6000	0.0000	0.0710	0.0780	0.0000	0.0690	0.0714	3
0.0000	0.5000	0.5000	0.0000	0.0860	0.0680	0.0000	0.0891	0.0615	3
0.0000	0.6000	0.4000	0.0000	0.1090	0.0570	0.0000	0.1105	0.0508	3
0.0000	0.7000	0.3000	0.0000	0.1310	0.0440	0.0000	0.1332	0.0394	3
0.0000	0.8000	0.2000	0.0000	0.1580	0.0330	0.0000	0.1574	0.0271	3
0.0000	0.9000	0.1000	0.0000	0.1750	0.0150	0.0000	0.1829	0.0140	3
0.0000	1.0000	0.0000	0.0000	0.2160	0.0000	0.0000	0.2100	0.0000	3
0.0000	0.1000	0.9000	0.0000	0.0170	0.0740	0.0000	0.0156	0.0971	4
0.0900	0.1000	0.8100	0.0320	0.0196	0.1080	0.0351	0.0175	0.1038	4
0.2800	0.1000	0.6200	0.1250	0.0245	0.1150	0.1233	0.0223	0.1142	4
0.3800	0.1000	0.5200	0.1790	0.0294	0.1130	0.1783	0.0253	0.1160	4
0.4750	0.1000	0.4250	0.2380	0.0319	0.1100	0.2368	0.0286	0.1137	4
0.5720	0.1000	0.3280	0.3010	0.0319	0.1030	0.3033	0.0323	0.1056	4
0.6780	0.1000	0.2220	0.3850	0.0440	0.0830	0.3845	0.0370	0.0876	4
0.7840	0.1000	0.1160	0.5170	0.0510	0.0900	0.4757	0.0423	0.0560	4
0.9000	0.1000	0.0000	0.6180	0.0640	0.0000	0.5879	0.0490	0.0000	4

BEN : Benzène, CHE : Cyclohexène, CHA : Cylohexane

Série 1 : binaire benzène+cyclohexane ;

Série 2 : binaire benzène+cyclohexène ;

Série 3 : binaire cyclohexane+ cyclohexène

Série 4 : benzène+cyclohexane+ w=0.1 cyclohexène

\* Les compositions dans la phase liquide sont données en termes de fractions massiques.

Composition liquide*			Sorption massique exp			Sorption massique calculé			Série
BEN	CHE	CHA	BEN	CHE	CHA	BEN	CHE	CHA	
0.0000	0.3000	0.7000	0.0000	0.0520	0.0850	0.0000	0.0501	0.0806	5
0.0950	0.3000	0.6050	0.0400	0.0500	0.0748	0.0379	0.0565	0.0836	5
0.1880	0.3000	0.5120	0.0800	0.0574	0.0678	0.0795	0.0636	0.0845	5
0.2830	0.3000	0.4170	0.1110	0.0695	0.0730	0.1271	0.0717	0.0825	5
0.3800	0.3000	0.3200	0.1620	0.0782	0.0660	0.1815	0.0811	0.0762	5
0.4850	0.3000	0.2150	0.2140	0.0904	0.0540	0.2477	0.0927	0.0626	5
0.5850	0.3000	0.1150	0.2820	0.1080	0.0339	0.3184	0.1053	0.0405	5
0.6900	0.3000	0.0000	0.3650	0.1290	0.0000	0.4020	0.1204	0.0000	5
0.0000	0.5000	0.5000	0.0000	0.0770	0.0520	0.0000	0.0891	0.0615	6
0.0930	0.5000	0.4070	0.0167	0.1125	0.0570	0.0377	0.1003	0.0598	6
0.1890	0.5000	0.3110	0.0760	0.1070	0.0510	0.0814	0.1133	0.0549	6
0.2860	0.5000	0.2140	0.1180	0.1270	0.0437	0.1310	0.1282	0.0455	6
0.3890	0.5000	0.1110	0.1750	0.1510	0.0270	0.1903	0.1461	0.0287	6
0.4650	0.5000	0.0000	0.2680	0.1375	0.0000	0.2398	0.1615	0.0000	6
0.0000	0.7000	0.3000	0.0000	0.1260	0.0410	0.0000	0.1332	0.0394	7
0.0957	0.7000	0.2043	0.0400	0.1610	0.0370	0.0395	0.1505	0.0322	7
0.1870	0.7000	0.1130	0.0815	0.1880	0.0230	0.0819	0.1690	0.0212	7
0.2880	0.7000	0.0000	0.1260	0.1945	0.0000	0.1347	0.1923	0.0000	7

BEN : Benzène, CHE : Cyclohexène, CHA : Cylohexane

Série 5 : benzène+cyclohexane+ w=0.3 cyclohexène

Série 6 : benzène+cyclohexane+ w=0.5 cyclohexène

Série 7 : benzène+cyclohexane+ w=0.7 cyclohexène

\* Les compositions dans la phase liquide sont données en termes de fractions massiques.

**ANNEXE II.5: CALCUL DES FRACTIONS VOLUMIQUES ET MASSIQUES DES SOLVANTS DANS LE POLYMERE GONFLE SELON LE MODELE SORPFIT POUR LE PEHD ER 2283 ET LES DEUX DROITES DE CONJUGAISON DE L'ETHANOL ET DU TOLUENE**

Fraction volumique : FE=0.00019;  $\Delta\bar{\phi} = 0.00277$

Ethanol Comp vol. (%)	Toluène Comp.vol. (%)	Fr Vol. Ethanol	Fr Vol. iso-Octane	Fr Vol. Toluène	Fr Vol. Ethanol	Fr Vol. iso-Octane	Fr Vol. Toluène	Fr Vol. PEHD	Point retiré
		Expérimentale			Modélisation				
0	50	0.0000	0.0386	0.0633	0.0000	0.0388	0.0660	0.8952	
20	40	0.0022	0.0373	0.0569	0.0029	0.0288	0.0482	0.9201	Oui
40	30	0.0019	0.0251	0.0343	0.0033	0.0283	0.0412	0.9272	Oui
50	25	0.0030	0.0268	0.0350	0.0035	0.0269	0.0365	0.9331	
60	20	0.0034	0.0232	0.0265	0.0039	0.0241	0.0302	0.9418	
70	15	0.0033	0.0177	0.0204	0.0043	0.0196	0.0225	0.9536	
75	12.5	0.0033	0.0157	0.0177	0.0046	0.0169	0.0184	0.9601	
80	10	0.0076	0.0157	0.0181	0.0050	0.0138	0.0142	0.9670	
75	12.5	0.0056	0.0111	0.0116	0.0054	0.0105	0.0101	0.9740	
90	5	0.0064	0.0065	0.0069	0.0058	0.0070	0.0063	0.9809	
95	2.5	0.0068	0.0041	0.0038	0.0064	0.0035	0.0029	0.9872	
100	0	0.0060	0.0000	0.0000	0.0070	0.0000	0.0000	0.9930	
50	0	0.0034	0.0611	0.0000	0.0033	0.0571	0.0000	0.9396	
47.5	5	0.0033	0.0501	0.0097	0.0033	0.0519	0.0073	0.9375	
45	10	0.0031	0.0417	0.0150	0.0033	0.0470	0.0145	0.9352	
42.5	15	0.0035	0.0462	0.0240	0.0033	0.0425	0.0215	0.9327	
40	20	0.0032	0.0341	0.0259	0.0032	0.0383	0.0281	0.9304	
37.5	25	0.0039	0.0416	0.0389	0.0032	0.0344	0.0343	0.9281	Oui
35	30	0.0034	0.0348	0.0417	0.0032	0.0309	0.0400	0.9259	
30	40	0.0035	0.0311	0.0544	0.0031	0.0246	0.0503	0.9220	Oui
20	60	0.0030	0.0175	0.0676	0.0029	0.0148	0.0674	0.9149	
10	80	0.0021	0.0094	0.0852	0.0021	0.0073	0.0843	0.9063	
0	100	0.0000	0.0000	0.1052	0.0000	0.0000	0.1056	0.8944	

Fraction massique :  $FE=0.00005$  ;  $\Delta\bar{\phi} = 0.00173$ 

	$K_{0,i}$	$U_{ij}$		
<b>Ethanol</b>	0.005872	-0.22035	-0.39249	-0.43438
<b>Iso-octane</b>	0.03477	0.09506	0.35701	0.57756
<b>Toluène</b>	0.041758	0.18494	0.45777	0.84289

<b>Ethanol Comp vol. (%)</b>	<b>Toluène Comp.vol. (%)</b>	<b>Fr Mass. Ethanol</b>	<b>Fr Mass. iso-Octane</b>	<b>Fr Mass. Toluène</b>	<b>Fr Mass. Ethanol</b>	<b>Fr Mass. iso-Octane</b>	<b>Fr Mass. Toluène</b>	<b>Fr Mass. PEHD</b>	<b>Point retiré</b>
		<b>Expérimentale</b>			<b>Modélisation</b>				
<b>0</b>	50	<b>0.0000</b>	0.0288	0.0591	<b>0.0000</b>	0.0278	0.0609	0.9113	
<b>20</b>	40	<b>0.0019</b>	0.0278	0.0531	<b>0.0025</b>	0.0238	0.0464	0.9273	<b>Oui</b>
<b>40</b>	30	<b>0.0016</b>	0.0186	0.0319	<b>0.0027</b>	0.0235	0.0404	0.9334	
<b>50</b>	25	<b>0.0025</b>	0.0199	0.0325	<b>0.0028</b>	0.0224	0.0365	0.9383	
<b>60</b>	20	<b>0.0029</b>	0.0172	0.0246	<b>0.0030</b>	0.0201	0.0310	0.9459	
<b>70</b>	15	<b>0.0028</b>	0.0131	0.0189	<b>0.0032</b>	0.0166	0.0241	0.9561	
<b>75</b>	12.5	<b>0.0028</b>	0.0116	0.0164	<b>0.0034</b>	0.0144	0.0203	0.9619	
<b>80</b>	10	<b>0.0064</b>	0.0116	0.0168	<b>0.0036</b>	0.0118	0.0162	0.9684	
<b>75</b>	12.5	<b>0.0047</b>	0.0082	0.0107	<b>0.0038</b>	0.0091	0.0120	0.9751	
<b>90</b>	5	<b>0.0054</b>	0.0048	0.0064	<b>0.0041</b>	0.0061	0.0078	0.9820	
<b>95</b>	2.5	<b>0.0057</b>	0.0030	0.0035	<b>0.0044</b>	0.0031	0.0038	0.9887	
<b>100</b>	0	<b>0.0050</b>	0.0000	0.0000	<b>0.0047</b>	0.0000	0.0000	0.9953	
50	<b>0</b>	0.0029	0.0456	<b>0.0000</b>	0.0030	0.0432	<b>0.0000</b>	0.9538	
47.5	<b>5</b>	0.0028	0.0373	<b>0.0091</b>	0.0029	0.0400	<b>0.0076</b>	0.9495	
45	<b>10</b>	0.0026	0.0310	<b>0.0140</b>	0.0028	0.0368	<b>0.0148</b>	0.9456	<b>Oui</b>
42.5	<b>15</b>	0.0030	0.0344	<b>0.0224</b>	0.0028	0.0338	<b>0.0216</b>	0.9418	
40	<b>20</b>	0.0027	0.0253	<b>0.0241</b>	0.0027	0.0308	<b>0.0279</b>	0.9386	
37.5	<b>25</b>	0.0033	0.0310	<b>0.0363</b>	0.0027	0.0280	<b>0.0338</b>	0.9355	<b>Oui</b>
35	<b>30</b>	0.0029	0.0259	<b>0.0389</b>	0.0027	0.0254	<b>0.0391</b>	0.9328	
30	<b>40</b>	0.0030	0.0231	<b>0.0507</b>	0.0026	0.0206	<b>0.0486</b>	0.9282	<b>Oui</b>
20	<b>60</b>	0.0025	0.0130	<b>0.0628</b>	0.0024	0.0127	<b>0.0640</b>	0.9209	
10	<b>80</b>	0.0018	0.0070	<b>0.0791</b>	0.0020	0.0062	<b>0.0789</b>	0.9129	
0	<b>100</b>	0.0000	0.0000	<b>0.0976</b>	0.0000	0.0000	<b>0.0971</b>	0.9029	

**ANNEXE II.6 : CALCUL DES FRACTIONS VOLUMIQUES ET MASSIQUES DES SOLVANTS DANS LE POLYMERE GONFLE SELON LE MODELE SORPFIT POUR LE LIANT 18334 ET LES DEUX DROITES DE CONJUGAISON DE L'ETHANOL ET DU TOLUENE**

Fraction volumique :  $FE=0.00098$  ;  $\Delta\bar{\phi} = 0.00594$

Ethanol Comp vol. (%)	Toluène Comp.vol. (%)	Fr Vol. Ethanol	Fr Vol. iso-Octane	Fr Vol. Toluène	Fr Vol. Ethanol	Fr Vol. iso-Octane	Fr Vol. Toluène	Fr Vol. Liant	Point retiré
		Expérimentale			Modélisation				
0	50	0.0000	0.0805	0.1329	0.0000	0.0790	0.1312	0.7898	
8	46	0.0033	0.0773	0.1222	0.0043	0.0812	0.1304	0.7841	
10	45	0.0040	0.0728	0.1081	0.0053	0.0800	0.1263	0.7884	Oui
12	44	0.0037	0.0700	0.1095	0.0060	0.0790	0.1226	0.7924	
20	40	0.0051	0.0643	0.0984	0.0076	0.0762	0.1115	0.8047	Oui
40	30	0.0068	0.0559	0.0703	0.0086	0.0716	0.0926	0.8272	Oui
60	20	0.0080	0.0460	0.0517	0.0087	0.0525	0.0627	0.8761	
70	15	0.0061	0.0348	0.0378	0.0082	0.0370	0.0433	0.9115	
80	10	0.0059	0.0220	0.0236	0.0072	0.0210	0.0245	0.9473	
90	5	0.0075	0.0104	0.0108	0.0058	0.0080	0.0094	0.9768	
95	2.5	0.0062	0.0044	0.0043	0.0051	0.0034	0.0040	0.9875	
100	0	0.0035	0.0000	0.0000	0.0043	0.0000	0.0000	0.9957	
50	0	0.0082	0.1195	0.0000	0.0083	0.1221	0.0000	0.8696	
47.5	5	0.0093	0.1176	0.0215	0.0085	0.1167	0.0149	0.8599	
45	10	0.0088	0.1113	0.0369	0.0086	0.1099	0.0304	0.8511	
42.5	15	0.0087	0.1077	0.0537	0.0086	0.1025	0.0461	0.8428	
40	20	0.0086	0.0923	0.0637	0.0086	0.0947	0.0615	0.8352	
37.5	25	0.0088	0.0876	0.0817	0.0086	0.0868	0.0763	0.8283	
35	30	0.0097	0.0854	0.0967	0.0085	0.0790	0.0903	0.8222	
30	40	0.0090	0.0690	0.1192	0.0081	0.0642	0.1159	0.8118	
20	60	0.0081	0.0420	0.1665	0.0070	0.0390	0.1592	0.7948	
10	80	0.0050	0.0216	0.2014	0.0042	0.0188	0.2016	0.7754	
0	100	0.0000	0.0000	0.2392	0.0000	0.0000	0.2387	0.7613	

Fraction massique : FE=0.00109;  $\Delta\bar{\phi} = 0.00617$ 

	$K_{0,i}$	$U_{ij}$		
<b>Ethanol</b>	9.25E-03	-0.66515	0.70004	0.13698
<b>Iso-octane</b>	4.13E-02	0.29428	0.8998	1.20384
<b>Toluène</b>	7.73E-02	0.27938	0.461	1.09888

Ethanol Comp vol. (%)	Toluène Comp.vol. (%)	Fr Mass. Ethanol	Fr Mass. iso-Octane	Fr Mass. Toluène	Fr Mass. Ethanol	Fr Mass. iso-Octane	Fr Mass. Toluène	Fr Mass. PEHD	Point retiré
		<b>Expérimentale</b>			<b>Modélisation</b>				
<b>0</b>	50	<b>0.0000</b>	0.0626	0.1294	<b>0.0000</b>	0.0627	0.1240	0.8133	
<b>8</b>	46	<b>0.0029</b>	0.0600	0.1189	<b>0.0054</b>	0.0603	0.1198	0.8145	
<b>10</b>	45	<b>0.0035</b>	0.0564	0.1050	<b>0.0056</b>	0.0594	0.1167	0.8183	
<b>12</b>	44	<b>0.0033</b>	0.0542	0.1063	<b>0.0057</b>	0.0588	0.1140	0.8215	
<b>20</b>	40	<b>0.0045</b>	0.0497	0.0953	<b>0.0060</b>	0.0574	0.1058	0.8308	
<b>40</b>	30	<b>0.0060</b>	0.0431	0.0679	<b>0.0062</b>	0.0555	0.0916	0.8467	<b>Oui</b>
<b>60</b>	20	<b>0.0070</b>	0.0353	0.0498	<b>0.0061</b>	0.0447	0.0693	0.8799	<b>Oui</b>
<b>70</b>	15	<b>0.0053</b>	0.0266	0.0362	<b>0.0060</b>	0.0346	0.0533	0.9061	<b>Oui</b>
<b>80</b>	10	<b>0.0051</b>	0.0168	0.0225	<b>0.0057</b>	0.0225	0.0351	0.9367	
<b>90</b>	5	<b>0.0065</b>	0.0079	0.0103	<b>0.0053</b>	0.0103	0.0166	0.9678	
<b>95</b>	2.5	<b>0.0054</b>	0.0033	0.0041	<b>0.0050</b>	0.0048	0.0079	0.9823	
<b>100</b>	0	<b>0.0030</b>	0.0000	0.0000	<b>0.0048</b>	0.0000	0.0000	0.9952	
50	<b>0</b>	0.0073	0.0932	<b>0.0000</b>	0.0081	0.0971	<b>0.0000</b>	0.8948	
47.5	<b>5</b>	0.0083	0.0918	<b>0.0210</b>	0.0077	0.0914	<b>0.0158</b>	0.8851	
45	<b>10</b>	0.0078	0.0868	<b>0.0361</b>	0.0074	0.0853	<b>0.0315</b>	0.8758	
42.5	<b>15</b>	0.0077	0.0840	<b>0.0525</b>	0.0070	0.0790	<b>0.0467</b>	0.8673	
40	<b>20</b>	0.0076	0.0718	<b>0.0621</b>	0.0068	0.0727	<b>0.0614</b>	0.8591	
37.5	<b>25</b>	0.0078	0.0681	<b>0.0796</b>	0.0065	0.0665	<b>0.0752</b>	0.8518	
35	<b>30</b>	0.0086	0.0664	<b>0.0942</b>	0.0063	0.0605	<b>0.0882</b>	0.8450	
30	<b>40</b>	0.0080	0.0535	<b>0.1158</b>	0.0059	0.0493	<b>0.1119</b>	0.8329	
20	<b>60</b>	0.0071	0.0324	<b>0.1611</b>	0.0052	0.0303	<b>0.1519</b>	0.8126	
10	<b>80</b>	0.0044	0.0166	<b>0.1941</b>	0.0044	0.0149	<b>0.1906</b>	0.7901	
0	<b>100</b>	0.0000	0.0000	<b>0.2296</b>	0.0000	0.0000	<b>0.2321</b>	0.7679	



**ANNEXE II.7 : CALCUL DES FRACTIONS VOLUMIQUES ET MASSIQUES DES SOLVANTS DANS LE POLYMERE GONFLE SELON LE MODELE SORPFIT POUR L'EVOH DT ET LES DEUX DROITES DE CONJUGAISON DE L'ETHANOL ET DU TOLUENE**

Fraction volumique :  $FE=0.00019$  ;  $\Delta\bar{\phi} = 0.00342$

Ethanol Comp vol. (%)	Toluène Comp.vol. (%)	Fr Vol. Ethanol	Fr Vol. iso-Octane	Fr Vol. Toluène	Fr Vol. Ethanol	Fr Vol. iso-Octane	Fr Vol. Toluène	Fr Vol. EVOH DT	Point retiré
		Expérimentale			Modélisation				
40	30	<b>0.0941</b>	0.0007	0.0109	<b>0.0885</b>	0.0020	0.0127	0.0941	
50	25	<b>0.0970</b>	0.0008	0.0106	<b>0.0936</b>	0.0019	0.0119	0.0970	
60	20	<b>0.1091</b>	0.0007	0.0100	<b>0.1003</b>	0.0016	0.0106	0.1091	Oui
70	15	<b>0.1239</b>	0.0007	0.0089	<b>0.1087</b>	0.0011	0.0087	0.1239	Oui
75	12.5	<b>0.1176</b>	0.0007	0.0069	<b>0.1137</b>	0.0009	0.0075	0.1176	
80	10	<b>0.1297</b>	0.0005	0.0064	<b>0.1191</b>	0.0006	0.0062	0.1297	Oui
85	7.5	<b>0.1264</b>	0.0005	0.0051	<b>0.1252</b>	0.0004	0.0048	0.1264	
90	5	<b>0.1281</b>	0.0003	0.0039	<b>0.1318</b>	0.0002	0.0032	0.1281	
95	2.5	<b>0.1360</b>	0.0002	0.0019	<b>0.1390</b>	0.0001	0.0016	0.1360	
100	0	<b>0.1497</b>	0.0000	0.0000	<b>0.1470</b>	0.0000	0.0000	0.1497	
50	<b>0</b>	0.1071	0.0042	<b>0.0000</b>	0.1025	0.0039	<b>0.0000</b>	0.1071	
47.5	<b>5</b>	0.0868	0.0034	<b>0.0027</b>	0.0993	0.0037	<b>0.0025</b>	0.0868	Oui
45	<b>10</b>	0.0933	0.0032	<b>0.0050</b>	0.0964	0.0034	<b>0.0049</b>	0.0933	
42.5	<b>15</b>	0.0878	0.0032	<b>0.0071</b>	0.0938	0.0031	<b>0.0070</b>	0.0878	
40	<b>20</b>	0.0901	0.0029	<b>0.0093</b>	0.0913	0.0028	<b>0.0089</b>	0.0901	
37.5	<b>25</b>	0.0860	0.0024	<b>0.0107</b>	0.0891	0.0025	<b>0.0107</b>	0.0860	
35	<b>30</b>	0.0879	0.0039	<b>0.0129</b>	0.0870	0.0022	<b>0.0122</b>	0.0879	
30	<b>40</b>	0.0816	0.0020	<b>0.0162</b>	0.0831	0.0018	<b>0.0148</b>	0.0816	
25	<b>50</b>	0.0775	0.0014	<b>0.0163</b>	0.0791	0.0013	<b>0.0168</b>	0.0775	
20	<b>60</b>	0.0746	0.0012	<b>0.0199</b>	0.0739	0.0010	<b>0.0183</b>	0.0746	
10	<b>80</b>	0.0532	0.0017	<b>0.0181</b>	0.0531	0.0004	<b>0.0191</b>	0.0532	
0	<b>100</b>	0.0000	0.0000	<b>0.0118</b>	0.0000	0.0000	<b>0.0116</b>	0.0000	

Fraction massique :  $FE=0.00028$ ;  $\Delta\bar{\phi} = 0.004$ 

	$K_{0,i}$	$U_{ij}$		
<b>Ethanol</b>	7.64E-02	0.27538	-0.24558	-0.34059
<b>Iso-octane</b>	5.40E-04	1.48173	0.36922	1.11855
<b>Toluène</b>	8.13E-03	1.32759	-0.25821	0.02447

Ethanol Comp vol. (%)	Toluène Comp.vol. (%)	Fr Mass. Ethanol	Fr Mass. iso-Octane	Fr Mass. Toluène	Fr Mass. Ethanol	Fr Mass. iso-Octane	Fr Mass. Toluène	Fr Mass. EVOH DT	Point retiré
		<b>Expérimentale</b>			<b>Modélisation</b>				
<b>40</b>	30	<b>0.0637</b>	0.0004	0.0081	<b>0.0577</b>	0.0034	0.0099	0.9290	<b>Oui</b>
<b>50</b>	25	<b>0.0657</b>	0.0005	0.0079	<b>0.0607</b>	0.0036	0.0095	0.9262	
<b>60</b>	20	<b>0.0742</b>	0.0004	0.0075	<b>0.0649</b>	0.0040	0.0088	0.9223	
<b>70</b>	15	<b>0.0847</b>	0.0004	0.0067	<b>0.0705</b>	0.0045	0.0078	0.9172	
<b>75</b>	12.5	<b>0.0802</b>	0.0004	0.0052	<b>0.0739</b>	0.0048	0.0071	0.9142	
<b>80</b>	10	<b>0.0888</b>	0.0003	0.0048	<b>0.0779</b>	0.0051	0.0062	0.9108	
<b>85</b>	7.5	<b>0.0864</b>	0.0003	0.0038	<b>0.0825</b>	0.0051	0.0051	0.9073	<b>Oui</b>
<b>90</b>	5	<b>0.0876</b>	0.0002	0.0029	<b>0.0877</b>	0.0048	0.0037	0.9038	
<b>95</b>	2.5	<b>0.0932</b>	0.0001	0.0014	<b>0.0937</b>	0.0035	0.0020	0.9008	<b>Oui</b>
<b>100</b>	0	<b>0.1030</b>	0.0000	0.0000	<b>0.1006</b>	0.0000	0.0000	0.8994	
50	<b>0</b>	0.0727	0.0025	<b>0.0000</b>	0.0676	0.0005	<b>0.0000</b>	0.9319	
47.5	<b>5</b>	0.0585	0.0020	<b>0.0020</b>	0.0652	0.0007	<b>0.0021</b>	0.9320	
45	<b>10</b>	0.0631	0.0019	<b>0.0037</b>	0.0631	0.0010	<b>0.0039</b>	0.9320	
42.5	<b>15</b>	0.0593	0.0019	<b>0.0053</b>	0.0613	0.0014	<b>0.0055</b>	0.9318	
40	<b>20</b>	0.0609	0.0017	<b>0.0069</b>	0.0597	0.0019	<b>0.0070</b>	0.9314	
37.5	<b>25</b>	0.0581	0.0014	<b>0.0079</b>	0.0582	0.0024	<b>0.0082</b>	0.9312	
35	<b>30</b>	0.0595	0.0023	<b>0.0096</b>	0.0569	0.0029	<b>0.0094</b>	0.9308	
30	<b>40</b>	0.0551	0.0012	<b>0.0120</b>	0.0545	0.0040	<b>0.0112</b>	0.9303	
25	<b>50</b>	0.0522	0.0008	<b>0.0121</b>	0.0522	0.0048	<b>0.0127</b>	0.9303	
20	<b>60</b>	0.0503	0.0007	<b>0.0147</b>	0.0494	0.0051	<b>0.0138</b>	0.9317	
10	<b>80</b>	0.0356	0.0010	<b>0.0133</b>	0.0380	0.0032	<b>0.0141</b>	0.9447	
0	<b>100</b>	0.0000	0.0000	<b>0.0085</b>	0.0000	0.0000	<b>0.0082</b>	0.9918	

## **CHAPITRE III**

# **MESURE ET MODELISATION DES PROPRIETES DE PERMEABILITE DES MATERIAUX POLYMERES BARRIERES MONOCOUCHE**



### III.1 INTRODUCTION

Dans un 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.

De manière générale comme nous l'avons vu dans le Chapitre I, la perméation de mélanges liquides organiques complexes à travers un matériau polymère résulte d'une combinaison de trois processus (modèle de sorption-diffusion[1]), les phénomènes thermodynamiques et cinétiques sont fortement non linéaires, et les coefficients souvent couplés. Le problème se complique pour les matériaux polymères barrières en raison des difficultés de mesure des très faibles flux. L'enjeu de ce travail de recherche est donc particulièrement important pour les matériaux barrières, lié à la fois aux difficultés de mesure de flux très faibles et à la modélisation de phénomènes de transfert particulièrement complexes.

Notre objectif ultime est de pouvoir prévoir la perméabilité d'une barrière polymère multicouche pour être en mesure d'en optimiser la structure de façon rationnelle. Une telle optimisation permettrait de répondre à l'évolution de la composition des carburants dans le cadre des exigences fixées par les futures normes environnementales. Notre stratégie a donc consisté à étudier d'abord de façon systématique la perméabilité multicomposant des matériaux polymères constitutifs des différentes couches.

L'étude des propriétés thermodynamiques de sorption correspondantes a fait l'objet du Chapitre II. Dans ce chapitre, les études cinétiques liées au transfert par diffusion sont présentées avec la modélisation associée de la perméabilité multicomposant.

Dans une première partie, les études expérimentales de perméabilité vont être détaillées. De manière analogue à ce qui a été décrit dans le Chapitre II pour les études de sorption, les mesures réalisées ont pour objet d'étendre le champ des données expérimentales obtenues dans la thèse précédente de C. Kanaan, qui se limitait à la droite de conjugaison de l'éthanol (**Figure II. 1**) correspondant à des mélanges contenant des proportions croissantes en éthanol et un complément d'un mélange équivolumique de toluène et d'*iso*-octane[2]. Les nouvelles mesures ont donc été réalisées pour la droite de conjugaison du toluène, avec des proportions croissantes en toluène et un complément équivolumique d'éthanol et d'*iso*-octane pour tous les polymères monocouches étudiés.

D'un point de vue pratique, un nouvel automate de mesure de perméabilité multicomposant a été développé dans le cadre de cette thèse. Ce dispositif permet de mesurer les flux des différents solvants avec une haute précision pour des échantillons de polymère de faible épaisseur afin de limiter le temps de mesure.

La deuxième partie de ce chapitre décrit la modélisation et la généralisation des lois de diffusion sur l'ensemble du domaine de composition correspondant au mélange liquide ternaire éthanol/ *iso*-octane /toluène. Un effort particulier a été fait pour choisir les lois de diffusion les plus adaptées pour chacun des polymères étudiés. Dans le Chapitre IV, ces lois de diffusion optimisées serviront à prédire la perméabilité des matériaux multicouches sur la base des perméabilités des monocouches

correspondantes. Finalement, dans ce Chapitre III, des phénomènes de transfert particuliers à l'EVOH seront également discutés.

### III.2 ETUDE EXPERIMENTALE DE LA PERMEABILITE DES MATERIAUX POLYMERES

La démarche expérimentale adoptée consiste à mesurer les flux partiels des mélanges modèles de carburants à travers un film de polymère barrière maintenu sous pression réduite à la face aval (**Figure III. 1**). La face amont de film est au contact de la charge liquide à étudier. La problématique est globalement voisine de celle posée par les mesures de désorption. On fait face à des difficultés liées aux très faibles flux à mesurer et à de longs délais pour atteindre le régime permanent. En fait, la perméabilité d'un film barrière est généralement très faible à l'état sec sans la plastification du solvant. Afin de faciliter la détermination des flux partiels à l'état stationnaire qui correspond à un film gonflé, un pré-conditionnement s'est parfois révélé nécessaire, notamment pour l'EVOH. De plus, la perte de solvant par évaporation est d'autant plus grande que le temps de mesure s'allonge, cela peut changer la composition de la charge liquide, qui est systématiquement vérifiée, et donc perturber les mesures.

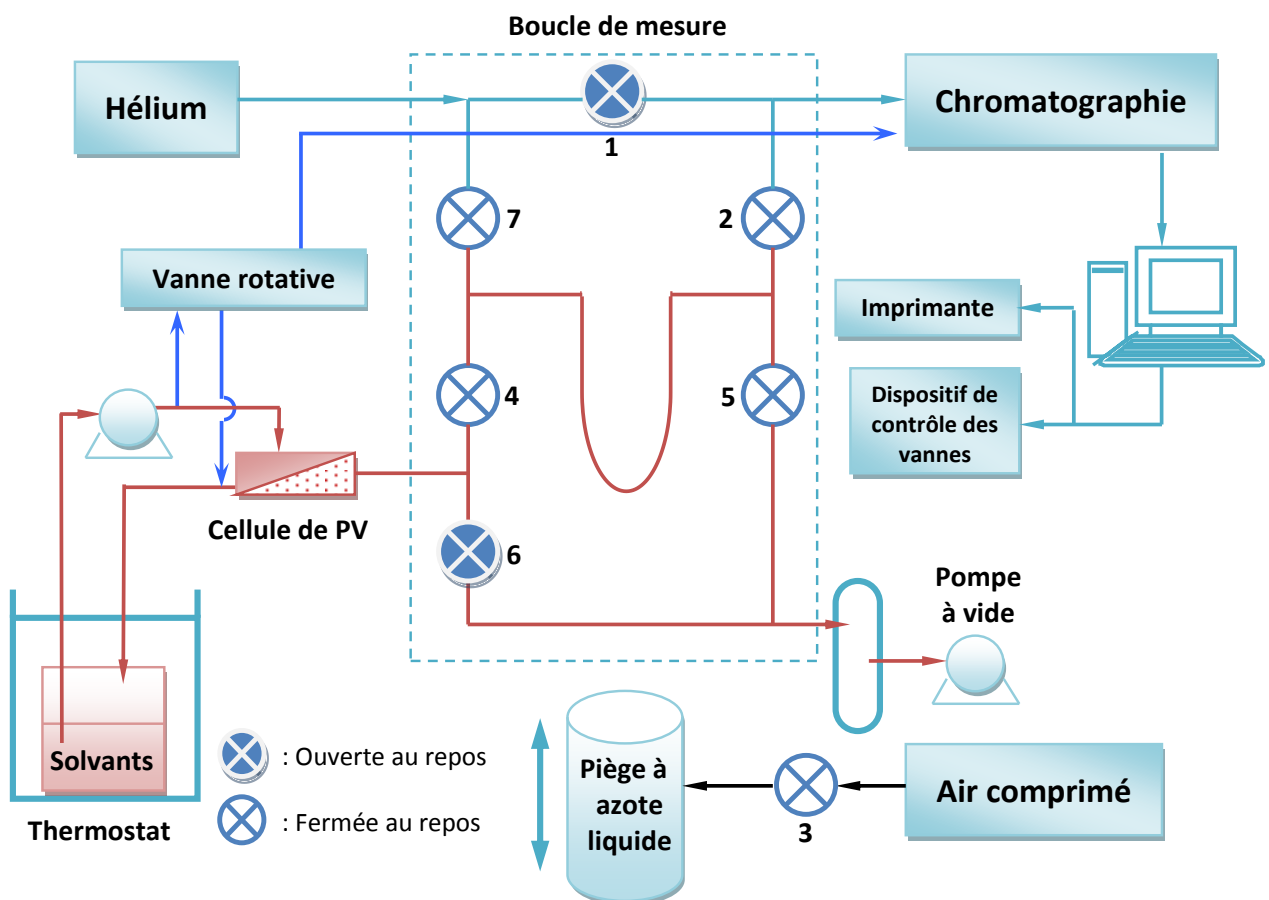


Figure III. 1: Représentation schématique de l'automate destiné à la mesure des flux partiels

La **Figure III. 1** détaille le montage expérimental utilisé. Il est constitué d'une boucle de mesure, d'une série de vannes électriques automatisées, d'un piège à azote liquide piloté à l'aide d'un vérin pneumatique, d'un chromatographe en phase gazeuse, d'un réservoir thermostaté contenant la charge liquide et d'une pompe de circulation à engrenage auto-amorçante, d'une pompe à vide et d'un ordinateur pour le pilotage des expériences et l'acquisition simultanée des données. Une des originalités de ce nouveau perméamètre développé au LCPM est la possibilité de mesurer la composition de la charge liquide en ligne à l'aide d'une nouvelle boucle de mesure. Lors d'un cycle de mesure classique, le perméat se condense dans la boucle de mesure qui est refroidie par de l'azote liquide de façon continue durant le temps de piégeage. Ensuite, pour chaque cycle de mesure, le piège à azote liquide est redescendu et le perméat est réchauffé puis analysé par le chromatographe en ligne grâce à un balayage d'hélium qui sert de gaz vecteur.

La surface utile du film polymère est déterminée par le diamètre intérieur du joint téflon de la cellule de pervaporation. Cette dernière est bien choisie avec la taille de la boucle de mesure pour que la masse condensée soit totalement évaporée dans les conditions de mesure et compatible avec la quantité d'injection maximale autorisée par le chromatographe en ligne, soit environ 0.3 mg dans notre cas. Dans le système développé, notons que le temps de piégeage, donc la masse condensée, est adapté par le logiciel de pilotage en fonction de la masse injectée lors du dernier cycle de mesure. Cette procédure permet d'augmenter la précision des mesures réalisées par une adaptation en temps réel de l'automate en fonction de la perméabilité globale mesurée.

Dans les conditions des mesures chromatographiques, la masse de chaque composé est proportionnelle à l'aire du pic correspondant. Un étalonnage préliminaire a ainsi permis d'établir le coefficient de réponse pour chaque solvant étudié. Une relation simple permet alors de calculer les flux de chacun des solvants selon le jeu d'équations suivantes :

$$J_{\text{solvant},i} = \frac{M_{\text{piégeage},i}}{S_{\text{utile}} \cdot t_{\text{piégeage}}} \quad \text{avec} \quad M_{\text{piégeage},i} \propto A_{\text{pic},i} \quad (\text{III. 1})$$

Pour optimiser les mesures des flux partiels qui se différencient parfois par plusieurs ordres de grandeur pour une même expérience, le gain du chromatographe a également été adapté selon les masses injectées. 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.

Avec une faible surface de membrane polymère de 8.4 cm<sup>2</sup>, les quantités de perméat sont généralement quasiment négligeables par rapport à la charge liquide totale (150 mL minimum) pour une série de mesures classiques. Dans ce cas, la composition de la charge ne varie donc pas de façon significative lors de l'ensemble des cycles de mesures réalisées pour la détermination de la perméabilité multicomposant.

**Tableau III. 1** : Caractéristiques des principaux éléments de l'automate

Élément de l'automate	Caractéristiques	
Chromatographe	Shimadzu GC 8A	
	Colonne imprégnée de silicone SE 30	
	Longueur 4 m	1/8 pouce
	Détecteur à Ionisation de Flamme	
Gaz utilisés	Hélium à 1.3 bar	
	Hydrogène 0.5 bar	
	Air comprimé 0.3 bar	
Cellule de pervaporation	Inox avec joint en téflon	
Vannes électriques	CH-1290 Versoix	
Vannes rotatives	Injection : Vici 1/8" E2I4UWE.2	
	Echantillonnage : Vici 1/8" EL6UW	
Pompe	Adixon (pompe à vide)	
	Cole-Parmer (pompe à engrenage)	
Carte d'acquisition	Keithley	

Cependant, dans certains cas extrêmes comme dans la plupart des mesures sur les structures multicouches (*cf* Chapitre IV), le temps de mesure peut considérablement augmenter. Il devient alors nécessaire d'évaluer le changement de composition de la charge liquide due à la perte par pervaporation et évaporation. Dans ce contexte, deux vannes rotatives ont été mises en place pour permettre une mesure en ligne de la composition de la charge liquide. Il est aussi possible d'estimer la perte par le bilan de matière. Les mesures se poursuivent si la perte est faible vis-à-vis du volume total de liquide. Dans le cas contraire, la composition est corrigée ou la charge est renouvelée. L'ensemble des caractéristiques des principaux éléments de l'automate est récapitulé dans le **Tableau III. 1**.

Comme indiqué précédemment, un étalonnage préalable du chromatographe est nécessaire pour déterminer les coefficients de réponse de chaque solvant. Ces coefficients ont été déterminés à l'aide des données expérimentales de pervaporation classique, avec de simples pesées périodiques du perméat pour des durées suffisamment longues afin de minimiser l'erreur relative. Dans le même ordre d'idée, les polymères utilisés en pervaporation classique ont été choisis de telle sorte que les flux partiels mesurés ne soient pas trop faibles et les mesures ont été répétées plusieurs fois jusqu'à obtention du régime stationnaire validé par au moins trois résultats très voisins. Ensuite, les mêmes polymères ont subi le même type de mesures sur l'automate afin de pouvoir déterminer les différents coefficients d'étalonnage qui sont calculés selon une simple relation linéaire. L'ensemble des résultats de calibration est présenté dans le **Tableau III. 2**.



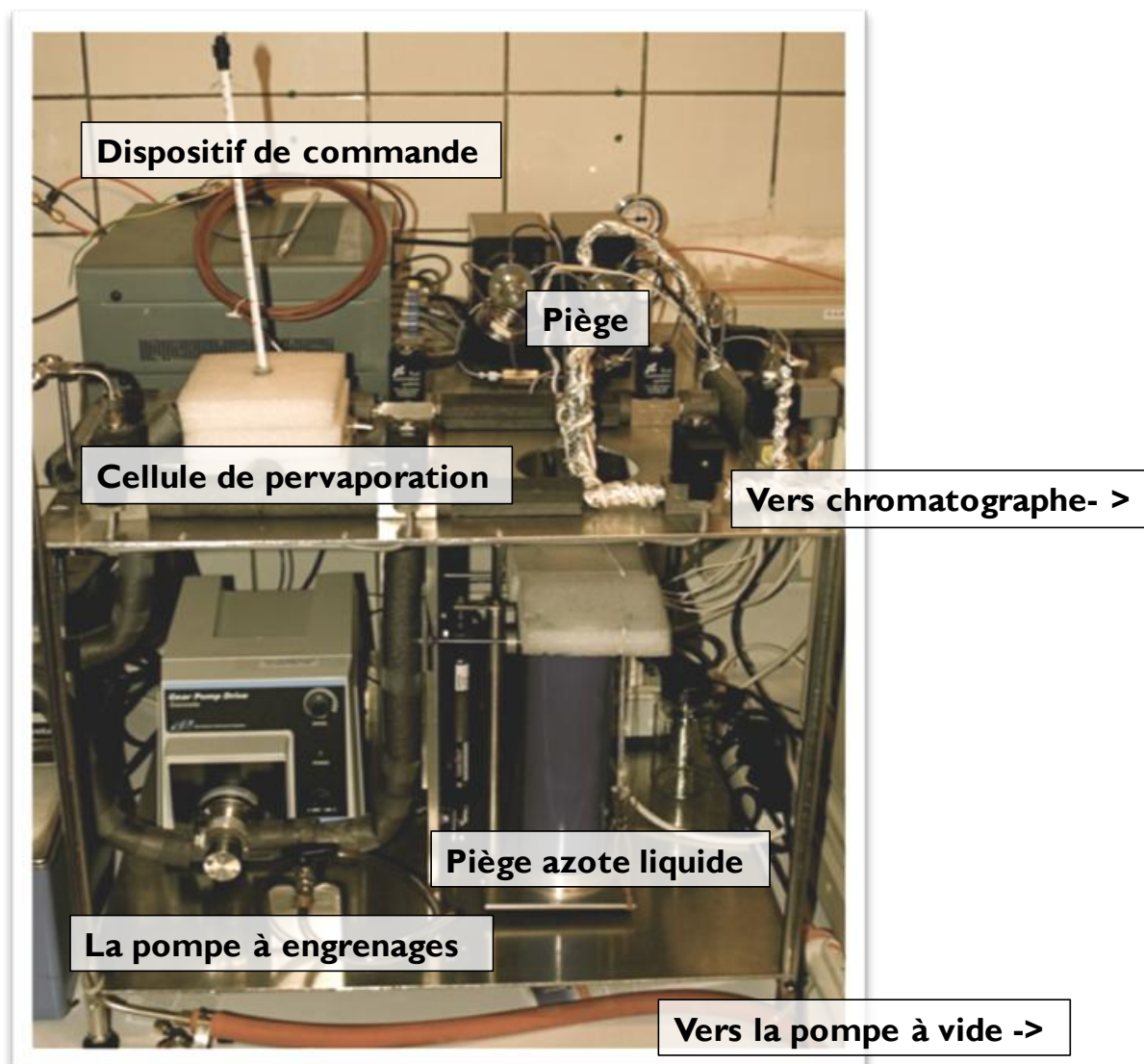


Figure III. 2 : La photo de l'automate

Tableau III. 2: Les paramètres de calibration de l'automate

	<b>Ethanol / PA base pour FT104</b>	<b>Iso-octane/ PEHD BM593</b>	<b>Toluène/ PEHD ER2283</b>
$K_{CPG,i}$ (mg/mV.s) (avant calibration)	2,661E-4	6,33E-5	1,1013E-4
Mesure avec $K_{CPG,i}$ (g/h/m <sup>2</sup> )	120,96	26,51	68,13
Pervap classique (g/h/m <sup>2</sup> )	51,71(5 mesures; 65,6h)	7,49(3 mesures; 68,7h)	31,91(5 mesures; 65,2h)
Aire des pics (mV.s)	3.34 <sup>E3</sup>	1.24 <sup>E4</sup>	7.43 <sup>E3</sup>
$K'_{CPG,i}$ (après la calibration)	<b>1,137E-4</b>	<b>1,790E-5</b>	<b>4,475E-5</b>

Grâce à ce nouvel automate de pervaporation, chaque cycle de mesures de flux partiels est effectué en 15 à 20 minutes selon le temps de piégeage, ce dernier étant variable selon les polymères testés mais limité à 300 secondes au maximum. De manière générale, le temps pour caractériser la

perméabilité multicomposant d'un échantillon s'élève à 2 ou 3 heures en prenant en compte le temps de mise en régime du film et le temps de vérification de la stabilisation des flux en régime stationnaire. Néanmoins, dans des cas extrêmes, comme par exemple la mesure sur les films barrières multicouches, ce temps peut aller jusqu'à une journée pour une simple mesure et des précautions particulières doivent être prises comme nous l'avons mentionné précédemment.

### III.3 LES RESULTATS DE PERMEABILITE DES FILMS MONOCOUCHE AUX MELANGES LIQUIDES

Les mesures de perméabilité multicomposant ont été réalisées avec l'automate de pervaporation. L'étude s'est concentrée sur les trois polymères principaux utilisés dans les structures multicouches de réservoirs de carburants: PEHD, EVOH et Liant. Complétant les mesures pour la droite de conjugaison de l'éthanol réalisées par C. Kanaan[2], nos mesures ont exploré les propriétés de perméabilité de ces trois matériaux pour de nouveaux mélanges correspondant à la droite de conjugaison du toluène. Dans ces mélanges, nous avons donc fait varier la proportion volumique en toluène de 0 à 100% avec un complément équimoléculaire d'éthanol et d'iso-octane pour tous les polymères monocouches étudiés. Les mesures ont principalement été réalisées à 50°C.

#### III.3.1 Polyéthylène Haute Densité (PEHD ER2283)

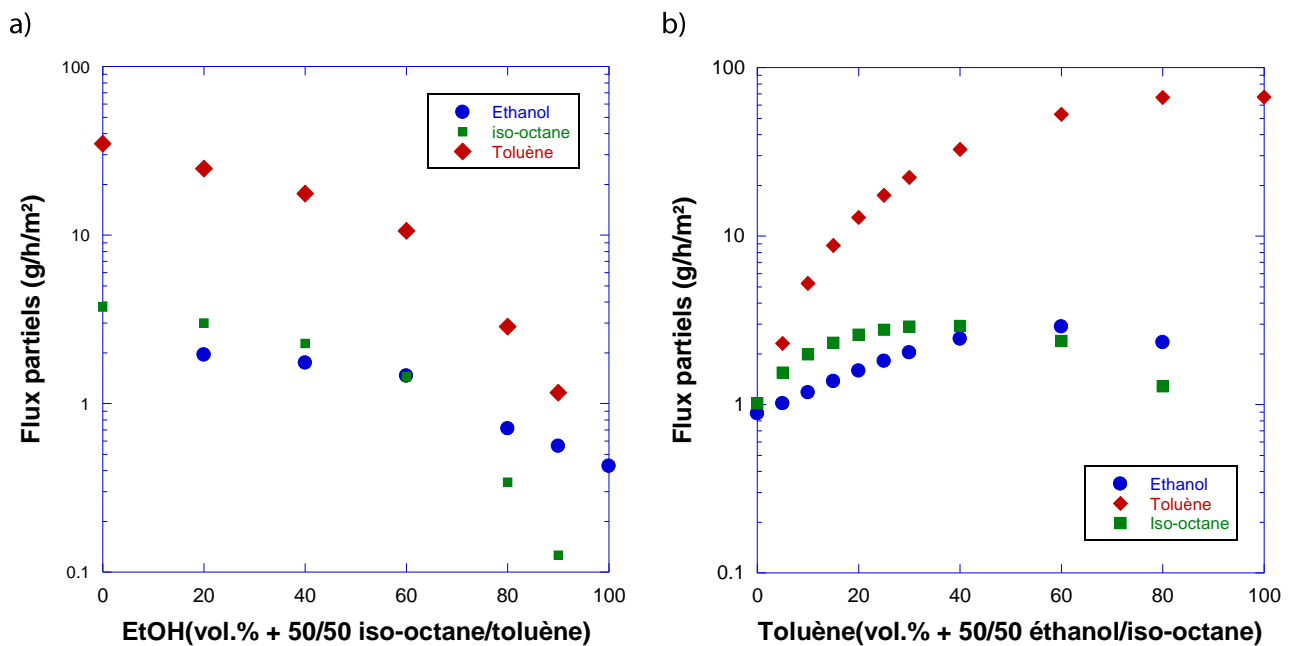


Figure III. 3: Propriétés de perméabilité du PEHD ER2283 à 50°C pour les droites de conjugaison de l'éthanol (thèse C.K) (a) et du toluène (b) ( $e = 205\mu\text{m}$ )

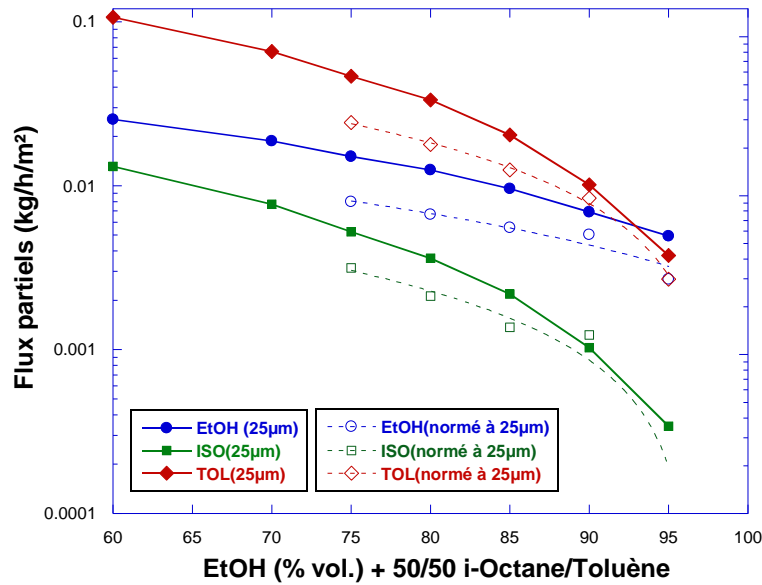
Conformément à sa nature apolaire, le PEHD a déjà montré sa grande affinité pour les hydrocarbures dans l'étude de sorption décrite dans le Chapitre II. Les flux partiels obtenus pour les deux droites de conjugaison (Figure III. 3) confirment cette première observation et apportent des éléments de discussion complémentaires. Les données correspondant à la droite de conjugaison de l'éthanol ont été reprises de la thèse précédente et correspondent à un film PEHD ER2283 de 195  $\mu\text{m}$  alors que,

pour des raisons pratiques de disponibilité, les nouvelles mesures ont dû être réalisées avec le même grade de PEHD et une épaisseur très voisine mais non identique (205 $\mu\text{m}$ ). Pour pouvoir comparer directement les résultats de ces deux séries de mesures, nous avons donc recalculé les flux partiels pour la droite de conjugaison de l'éthanol pour une épaisseur fictive de 205 $\mu\text{m}$  (**Figure III. 2a**) en considérant une variation de flux inversement proportionnelle à l'épaisseur dans ce petit domaine de variation des épaisseurs.

Pratiquée couramment dans le contexte industriel et même dans la littérature relative à la pervaporation, cette **méthode de normalisation** des flux partiels pour une épaisseur de référence est généralement considérée valable lorsque les épaisseurs considérées sont voisines comme c'est le cas pour le calcul réalisé pour tracer la **Figure III.3a**. Néanmoins, cette méthode peut parfois être critiquable lorsqu'elle est appliquée pour des films d'épaisseurs très différentes. Afin de mettre en évidence la réelle influence de l'épaisseur du PEHD sur les flux partiels mesurés, une étude comparative a donc été faite pour deux films de PEHD d'épaisseurs très différentes (25 $\mu\text{m}$  et 519 $\mu\text{m}$ ).

Ainsi, la **Figure III. 4** compare les flux mesurés pour le film de 25 $\mu\text{m}$  avec ceux obtenus par normalisation à une épaisseur de 25 $\mu\text{m}$  des flux expérimentaux mesurés pour le film de 519 $\mu\text{m}$ . Fait marquant, il apparaît clairement que les flux normés sont tous inférieurs à ceux mesurés pour le film de 25 $\mu\text{m}$  pour l'ensemble des trois solvants étudiés. De plus, l'écart entre les deux augmente avec les flux et également avec le gonflement. Un tel phénomène a été déjà observé par Qunhui[3] en pervaporation pour des membranes de chitosan réticulées. Dans ce cas, cet auteur a montré que le flux varie de façon inversement proportionnelle à l'épaisseur si l'épaisseur est assez grande, typiquement supérieure à 50 $\mu\text{m}$  pour le système considéré. Il a également mis en évidence une déviation à ce comportement pour les membranes fortement gonflées. En fait, plus de gonflement résulte en une augmentation du volume libre dans le polymère et facilite le passage des molécules des solvants. Par conséquent, la contribution de la convection au flux global devient importante, et le transfert n'est donc plus purement fickien. La relation linéaire n'est alors plus valable. Cependant, lors de la normalisation des flux que nous avons effectuée pour comparer les valeurs obtenues pour les deux droites de conjugaison, les deux films de PEHD comparés sont relativement épais (195 et 205 $\mu\text{m}$ ) et d'épaisseurs très voisines. Dans ce cas précis, l'hypothèse d'une variation des flux inversement proportionnelle à l'épaisseur apparaît donc justifiée.

De manière générale dans le contexte de la perméabilité des matériaux barrières, ces résultats montrent qu'une attention particulière doit être portée aux études réalisées avec des films barrières de faibles épaisseurs et à la normalisation ultérieure des flux partiels obtenus pour une épaisseur de référence importante. Ainsi, la normalisation quasi systématique des flux à une épaisseur de référence de 1 mm adoptée dans la plupart des études réalisées dans ce domaine peut engendrer une erreur conséquente. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi de ne présenter que des valeurs de perméabilités obtenues pour des épaisseurs réelles ou renormées pour des épaisseurs très voisines lorsque c'est absolument nécessaire pour permettre la comparaison directe des valeurs obtenues pour les deux droites de conjugaison.



**Figure III. 4:** Mise en évidence de l'influence de l'épaisseur d'un film de PEHD sur les flux partiels, ligne continue: flux mesurés pour le film de 25µm; ligne pointillée: flux mesurés pour le film de 519µm puis normés à une épaisseur de référence de 25µm

Dans le cas de PEHD, les flux partiels des différents solvants se comportent de la même manière pour les deux droites de conjugaison. Les deux hydrocarbures apolaires conduisent aux flux partiels les plus élevés mais ceux du toluène sont généralement bien supérieurs à ceux de l'iso-octane. Une valeur nettement plus élevée du flux du toluène, comparé à l'iso-octane, a également été rapportée par Nulman et al. [4] dans une étude apparentée de la perméabilité du PEHD à l'essence M15 composée de 42.5% de toluène, 42.5% d'iso-octane, et de 15% de méthanol en volume. Par ailleurs, selon les articles de mise au point publiés par Simtha et al. et Garcia Villaluenga et al.[5, 6], de nombreux auteurs décrivent la perméation préférentielle des composés aromatiques, comme le toluène ou le benzène, comparativement aux composés aliphatiques à travers des films de polyéthylène dans des publications portant sur la séparation de mélanges aromatiques/aliphatiques par le procédé membranaire de pervaporation. D'après l'ensemble des travaux publiés, il apparaît que la polarisabilité des composés aromatiques joue un rôle déterminant dans les propriétés de perméabilité observées.

Par ailleurs, la mobilité de la molécule d'iso-octane est limitée par sa taille supérieure et sa ramification, et augmente faiblement en présence de toluène. Au contraire, l'éthanol ayant une taille bien plus petite bénéficie largement de l'effet de plastification du toluène. De façon inattendue, la **Figure III. 3b** montre que son flux peut même dépasser celui de l'iso-octane pour les mélanges plus riches en toluène. En absence de toluène (100% pour la droite d'éthanol, 0% pour la droite de toluène), les flux d'éthanol sont en effet très faibles. En se référant aux équilibres de sorption correspondant précédemment discutés dans le Chapitre II (cf **Figure II. 5**), on peut distinguer deux cas de transferts de matière : le processus limitant la perméabilité est la diffusion pour l'iso-octane et la sorption pour l'éthanol.

L'autre aspect marquant observé avec la **Figure III. 3** est l'**effet de couplage** introduit par le toluène. On peut en effet observer une augmentation suivie d'une diminution du flux partiel de l'éthanol pour la droite de conjugaison de l'éthanol lorsque la teneur en éthanol augmente. Ce phénomène

de synergie est encore plus marqué pour la droite de conjugaison du toluène où la plastification induite par le toluène est plus importante. Ainsi, d'après la **Figure III. 3b**, les courbes des flux partiels d'éthanol et d'*iso*-octane passent par des maxima qui correspondent à des teneurs en toluène d'environ 40% et 60% dans les mélanges modèles de carburants.

Ces observations sont en bon accord avec les résultats d'autres études de perméabilité de mélanges modèles de carburants à travers des films de PEHD publiées dans la littérature. Quelques auteurs ont en effet également rapporté l'importance des effets de synergie pour de tels systèmes. A titre d'exemple, Gaghard et al.[7] ont étudié la perméabilité du PEHD aux mélanges toluène/méthanol et ont mis en évidence un « effet de synergie (ou de couplage) positif » sur le transfert de matière qui est très important pour la perméation multicomposant. Dans ce cas, la perméabilité du PEHD à ces mélanges est en effet bien supérieure aux perméabilités de ce matériau vis-à-vis de chacun de ces solvants pris séparément. Un effet de couplage similaire a également été décrit par Friess et al.[8] ainsi que par Barrière et Leibler[9] qui ont essayé d'expliquer ce phénomène par le paramètre d'interaction de Flory-Huggins.

On notera enfin que cet effet de synergie, très intéressant sur le plan fondamental, l'est beaucoup moins pour l'application car il entraîne une diminution de l'effet barrière du PEHD en présence de teneurs relativement élevées en toluène.

### III.3.2 Liant 18334

Le liant est un polyéthylène greffé par de l'anhydride maléique, qui offre une excellente adhésivité entre les différentes couches de matériaux polymères co-extrudés lors de la fabrication des réservoirs pour carburants étudiés. La présence de groupements anhydride maléique permet d'augmenter la polarité des chaînes et engendre un niveau de sorption bien plus grand que pour le PE correspondant (voir Chapitre II Partie II.2.4). Il devrait donc également conduire à une perméabilité plus importante.

La **Figure III. 5** récapitule l'ensemble de résultats obtenus pour le liant et les deux droites de conjugaison. Globalement, on peut constater que les flux partiels sont beaucoup plus grands que ceux obtenus pour le PEHD. A titre d'exemple, le flux du toluène pour le liant dans la **Figure III. 5b** à 40% de toluène est environ 10 fois plus grand que celui obtenu dans les mêmes conditions avec le PEHD dans la **Figure III. 3b** (après normalisation à la même épaisseur). Il faut noter que la mesure des flux partiels pour la droite de conjugaison du toluène a dû être limitée à des fractions volumiques en toluène inférieures à 60%, car au-delà de cette limite, le flux devenait trop important pour être valablement mesuré dans les conditions permises par l'automate. En effet, dans ce cas, le temps de piégeage devait être de l'ordre de la seconde pour éviter la saturation du chromatographe en ligne et nous avons considéré que ce temps extrêmement court pouvait générer une incertitude importante, notamment en raison du temps de réponse des vannes électromécaniques.

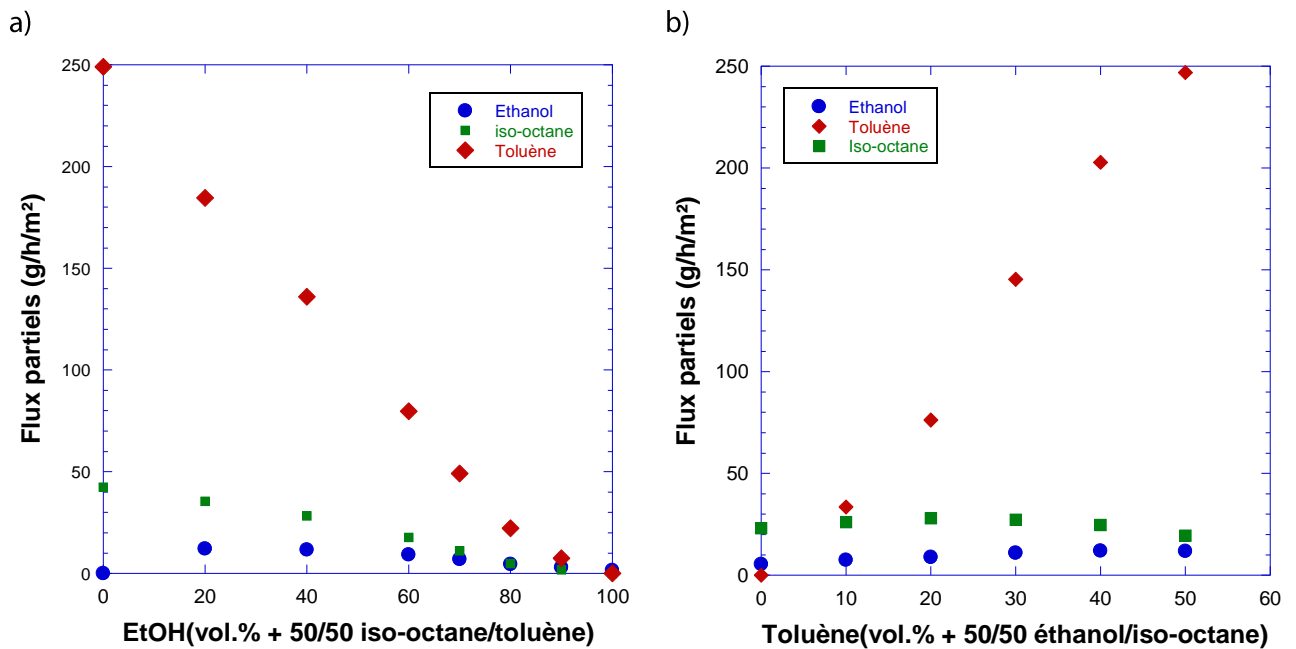


Figure III. 5: Propriétés de perméabilité du Liant 18334 pour les droites de conjugaison de l'éthanol (thèse C.K) (a) et du toluène (b) ( $e = 320\mu\text{m}$ )

Par ailleurs, tout comme dans le cas du PEHD, l'effet de couplage induit par le toluène a été observé pour les deux droites de conjugaison et, de façon logique, il est également plus marqué pour celle du toluène. Dans ce dernier cas, le flux partiel d'iso-octane passe par un maximum à une composition d'environ 30% en toluène, ce qui est quasiment identique que celle observée pour le PEHD dans les mêmes conditions dans la **Figure III. 3b**. De la même manière, le flux partiel d'éthanol augmente toujours bien que sa teneur dans les mélanges modèles de carburants ne cesse de diminuer, en raison d'une augmentation de la plastification du liant par le toluène dans cette gamme de compositions. Là encore, cet effet de couplage induit par le toluène diminue donc le caractère barrière du matériau considéré.

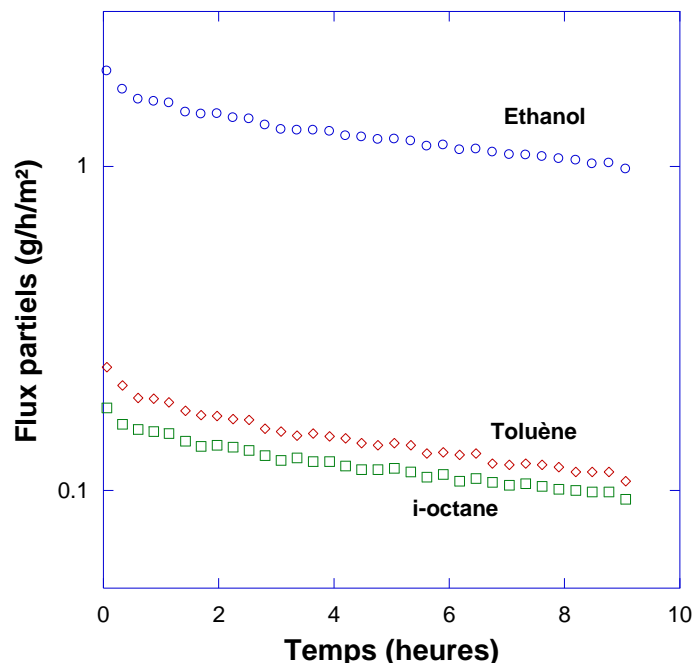
### III.3.3 EVOH DT

Malgré les avantages précédemment énoncés liés à l'étude de films plus épais, les mesures de perméabilité ont dû être réalisées avec des films d'EVOH DT très minces, de l'ordre de 10 à 20 microns, en raison des très faibles flux partiels obtenus avec les mélanges modèles de carburants à travers ce copolymère semi-cristallin.

Par ailleurs, les membranes d'EVOH DT ont été systématiquement conditionnées dans les mélanges à mesurer pendant plus de dix jours à 50°C pour accélérer la mise en régime de perméation donc la durée de mesure. Des membranes non conditionnées exigeaient en effet beaucoup plus de temps pour s'équilibrer, parfois plusieurs jours même avec une épaisseur de film très faible (**Figure III. 6**).

Nous avons également constaté que les mesures sur l'EVOH DT doivent se faire de manière continue, c'est-à-dire que les mesures sur une membrane pour une série de compositions de mélanges liquides doivent s'effectuer sans l'arrêt du système, et notamment sans celui de la pompe à vide.

Sinon, la membrane peut gonfler de façon irrégulière sans vide à l'aval et ce gonflement partiel peut parfois ensuite provoquer la déchirure de la membrane lors du redémarrage de la pompe à vide. Pour éviter ce problème avec l'EVOH DT, nous avons ainsi réalisé des séries de mesures sur des semaines, sans arrêter le système en assurant un relais des expérimentateurs au sein de l'équipe de recherche concernée.



**Figure III. 6** : Evolution des flux partiels pour une membrane EVOH DT 25µm non-conditionnée, pour un mélange éthanol/*iso*-octane/toluène de 12.5/12.5/75 en volume à 50°C

Malgré les différentes tentatives réalisées dans le but de faciliter la comparaison avec les résultats précédemment obtenus pour la droite de conjugaison de l'éthanol avec un film d'EVOH DT de 8.7µm, nous ne sommes pas parvenus à réaliser la nouvelle série de mesures pour la droite de conjugaison du toluène avec des films d'épaisseur très voisine (10µm) à cause de leur résistance mécanique insuffisante dans ces conditions. Nous avons finalement dû opérer avec une membrane d'EVOH DT de 20µm qui s'est révélée bien adaptée aux conditions de manipulation.

Les résultats obtenus sont présentés dans la **Figure III. 7** et montrent globalement des comportements similaires pour les flux partiels mesurés pour les deux droites de conjugaison. Les flux partiels des deux hydrocarbures, toluène et *iso*-octane, sont nettement inférieurs à ceux obtenus pour l'éthanol. Comme dans le cas du PEHD et principalement en raison de la polarisabilité du composé aromatique, on retrouve des flux systématiquement plus élevés pour le toluène comparé à l'*iso*-octane.

On note que les flux d'*iso*-octane sont très faibles mais que l'automate de mesure a généralement permis de les quantifier. Ceci constitue un certain progrès par rapport à l'état de l'art. En effet, Nulman et al. ont indiqué que les flux du toluène et de l'*iso*-octane étaient indétectables à 40°C lors d'une étude de la perméabilité de films EVOH au Fuel C qui est un mélange équivolumique de toluène et d'*iso*-octane[4]. Dans un travail apparenté, Lagaron et al.[10] sont parvenus à détecter un très faible flux de toluène, mais avec une grande incertitude, et toujours pas de flux pour l'*iso*-octane. La **Figure III. 7b** montre cependant que le progrès réalisé avec le nouvel automate trouve ses limites

pour des teneurs en toluène supérieures à 40% de la droite de conjugaison du toluène, ce qui rejoint les observations rapportées par Lagaron et al. pour des mélanges voisins. En effet, dans ce cas, le flux d'*iso*-octane devient également indétectable avec notre instrument de mesure.

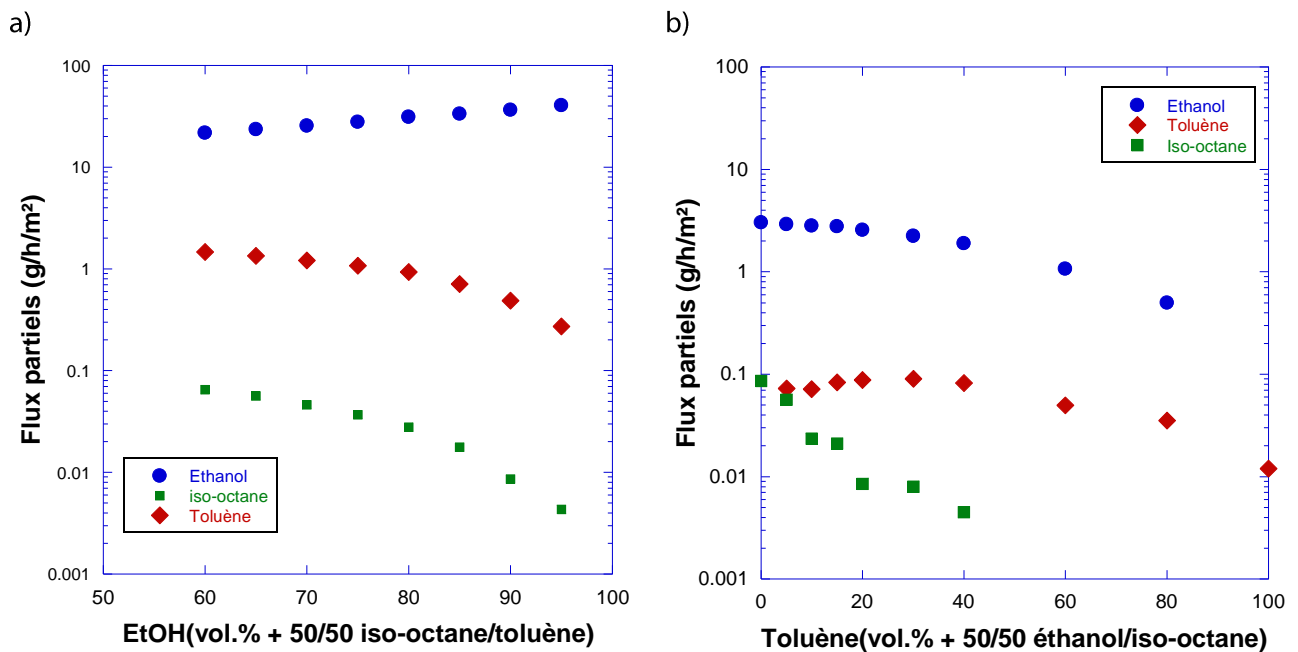


Figure III. 7: Propriétés de perméabilité de l'EVOH DT pour les droites de conjugaison de l'éthanol (thèse C.K  $e = 8.7\mu\text{m}$ ) (a) et du toluène (b) ( $e = 23.8\mu\text{m}$ )

Par ailleurs, la **Figure III. 7b** montre que le flux de toluène passe par un maximum pour une teneur en toluène d'environ 30% avant de décroître par un facteur d'environ 10 alors que la teneur en toluène continue d'augmenter de 30 à 100%. De façon analogue à ce que nous avons observé pour le PEHD et le liant, ce comportement particulier témoigne à nouveau d'un **effet de couplage**. Dans ce cas, le flux de toluène apparaît fortement dépendant de la plastification du matériau polymère induite par l'éthanol.

Selon l'étude bibliographique développée dans le Chapitre I (Partie 1.4.2.2), plusieurs auteurs ont déjà mentionné l'influence de composés protiques (humidité, méthanol ou éthanol) sur la perméabilité de copolymères EVOH aux gaz et, beaucoup plus rarement, aux essences. En complément des études apparentées de Lagaron et al. montrant une augmentation de la perméabilité de copolymères EVOH au Fuel C en présence d'une faible quantité ( $\leq 15\%$ ) de méthanol ou d'éthanol[10], notre étude systématique de l'influence de la composition de mélanges modèles de carburants montre que cet effet de couplage pourrait entraîner des répercussions importantes sur le caractère barrière de l'EVOH DT lors des évolutions futures des carburants avec l'incorporation de teneurs croissantes en (bio)éthanol.

Par ailleurs, l'éthanol étant très polaire et l'EVOH DT également en raison de ses groupes hydroxyle latéraux, il conduit aux flux partiels les plus élevés comparés au toluène et à l'*iso*-octane. Quelle que soit la droite de conjugaison étudiée, le flux partiel en éthanol augmente avec la teneur en éthanol des mélanges modèles de carburants. Dans tous les cas, l'éthanol est donc le composé transféré très préférentiellement, et sa teneur dans le perméat est généralement supérieure à 90%.



Enfin, en ce qui concerne les structures multicouches étudiées dans le cadre de cette thèse, il apparaît important de rappeler ici que l'EVOH DT se trouve derrière une couche de PEHD ER et une couche de Liant qui sont, respectivement, apolaire et peu polaire. Issu de la perméation à travers ces deux matériaux, le mélange arrivant à la couche d'EVOH DT devrait être fortement enrichi en hydrocarbures. Dans ces conditions, l'EVOH DT devrait donc moins gonfler et être moins perméable que s'il était placé directement au contact des mélanges modèles de carburants étudiés.

## III.4 LA MODELISATION DE LA PERMEABILITE DES FILMS MONOCOUCHE

### III.4.1 Considérations générales

L'objectif de cette modélisation de la perméabilité des films monocouches est de déterminer les paramètres décrivant des lois de diffusion afin de pouvoir prédire la perméabilité des multicouches selon ce qui sera exposé dans le Chapitre IV.

Le calcul fait appel au modèle de « sorption-diffusion » qui décrit la perméation selon trois étapes successives : a) une étape de sorption sélective des solvants à l'amont de la membrane ; b) une étape de diffusion à travers la membrane induite par les gradients de potentiel chimique des différentes espèces ; c) une étape de désorption à la face aval maintenue sous vide. Généralement considérée comme l'étape limitant le transfert de matière, la diffusion est souvent décrite par la première loi de Fick, notamment pour la perméation des gaz.

Cependant, pour la diffusion d'un liquide dans un polymère gonflé, le calcul se complique en raison de la variation du coefficient de diffusion en fonction de la concentration locale en solvant et du transfert induit par la convection. Crank[11] a indiqué l'importance de la contribution de la convection pour le transfert global, et Kamaruddin et Koros[12] ont aussi montré la nécessité de prendre compte la convection surtout pour la diffusion d'un mélange de solvants.

Ainsi, dans un référentiel fixe, le flux de transfert monodirectionnel peut être considéré comme la somme de deux termes : la diffusion de Fick et la convection. La contribution de la convection est généralement exprimée en fonction de la concentration massique locale et de la vitesse de l'espèce mobile  $\mathbf{v}_i$ .

$$J_{total} = J^{Fick} + J^{Conv} = \sum_i -D_i(C) \frac{dC_i}{dx} + \sum_i C_i \mathbf{v}_i \quad \text{avec} \quad \mathbf{v}_i = \frac{J_{total}}{\rho_{mélange}} \quad (\text{III. 2})$$

Avec  $\rho_{mélange}$  est la densité moyenne des solvants + polymère. Comme déjà décrit dans le Chapitre II et pour des raisons de commodité, les concentrations sont le plus souvent exprimées en termes de fractions massiques (g/g), et donc le réarrangement de l'équation précédente conduit alors à :

$$J_{total} = \left[ \frac{1}{1 - \sum_i C_i / \rho_{mélange}} \right] \cdot J^{Fick} = \left[ \frac{1}{1 - \sum_i C_i / \rho_{mélange}} \right] \cdot \sum_i \left( -D_i(C) \frac{dC_i}{dx} \right) \quad (\text{III. 3})$$

On peut observer que si la concentration des solvants tend vers 0, le flux convectif tend naturellement vers 0 et le flux total est identique au flux de Fick, ce qui correspond à un système peu gonflé.

L'équation de continuité (correspondant à la deuxième loi de Fick avec un terme de convection) peut être écrite pour une couche élémentaire de polymère d'épaisseur  $dx$  :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{dJ_i}{dx} - J_{total} \frac{\partial C_i}{\partial x} = D_i(C) \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} - J_{total} \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (\text{III. 4})$$

Dans cette équation, il est très important de noter que le coefficient de diffusion dépend de la concentration locale des solvants dans le polymère gonflé, ce qui n'est généralement pas le cas en perméation gazeuse. Comme nous l'avons détaillé dans l'étude bibliographique du Chapitre I, la variation des coefficients de diffusion est le plus souvent décrite par une relation exponentielle. On rappellera à titre d'exemples le modèle de Long Généralisé[13] ou le modèle TSVF (Total Solvent Volume Fraction)[14], auquel un terme correctif a été récemment ajouté pour rendre compte de l'effet de limitation du gonflement induit par le matériau polymère et limiter les valeurs des coefficients de diffusion calculés pour les forts taux de gonflement (modèle TSVF2)[2]. A titre comparatif, les différentes lois de diffusion utilisées sont rappelées ci-dessous :

$$\begin{aligned} D_i &= D_{i,0} \cdot \exp\left(\sum \gamma_{ij} c_j\right) && \text{Long} \\ D_i &= D_{i,0} \cdot \exp\left(\gamma_{ij} \phi_{total}\right) && \text{TSVF} \\ D_i &= D_{i,0} \cdot \exp\left(K_i \phi_{total} - K_i' \phi_{total}^2\right) && \text{TSVF2} \end{aligned} \quad (\text{III. 5})$$

Dans la mesure du possible, nous avons préféré utiliser la loi TSVF2 car elle possède moins de paramètres et le terme correctif introduit permet de rendre compte des systèmes ayant un fort gonflement.

Comme il n'existe pas de solution analytique pour le système d'équations différentielles lorsque les coefficients de diffusion varient avec la concentration locale en solvants, une résolution numérique est indispensable.

### III.4.2 Principe de calcul

Le calcul numérique est basé sur le modèle de « sorption-diffusion ». La sorption à l'amont de la membrane est un processus thermodynamique, les solvants sont absorbés de façon sélective selon leurs affinités respectives pour le polymère. Cette étape est considérée comme non limitante pour le transfert global, mais elle détermine des conditions limites de l'intégration numérique qui sont les concentrations des différentes espèces à l'entrée du film polymère. Les mesures et la modélisation de la sorption ont fait l'objet du Chapitre II. Nous admettons ici que les compositions de sorption mesurées à l'équilibre dans le Chapitre II restent identiques pour le régime dynamique de perméation que nous analysons dans ce Chapitre III. Par ailleurs, de manière générale, l'étape de désorption est considérée comme totale et non limitante. Les concentrations à la face aval du film polymère sont donc supposées égales à 0.

Le transfert de matière à travers la membrane est supposé monodirectionnel ainsi que le gonflement du polymère qui est placé dans une cellule de pervaporation. Le phénomène de gonflement a également été pris en compte car il tend à diminuer les gradients de concentration en raison de l'augmentation de l'épaisseur de la membrane[15]. Nous avons également estimé de façon systématique la contribution de la convection à la perméabilité globale. Il est évident que cette contribution est plus importante pour une membrane mince et fortement gonflée pour laquelle la perméabilité globale est élevée. Cependant, dans le cas d'un transfert multi-composant, elle peut également être importante même pour une membrane peu gonflée, avec une influence pouvant être capitale pour l'espèce ayant une mobilité réduite[12].

### III.4.2.1 Double discrétisation du système

En général, pour calculer les flux des différents solvants et optimiser les lois de diffusion, il faut tout d'abord déterminer le profil de concentration de chacun des solvants dans la membrane. Le calcul numérique a été réalisé grâce à une discrétisation du film polymère (**Figure III. 8**). Selon les équations (III. 3) et (III. 4), la discrétisation du film se fait selon l'épaisseur, qui correspond à la direction du transfert, et le temps doit également être incrémenté. Le film d'épaisseur  $e$  est découpé en 50 tranches au total de la manière suivante : à la face amont 30 tranches et à la face aval 20 tranches. Un paramètre  $\alpha$  réglable permet de contrôler la finesse de la discrétisation dans les parties amont et aval. Selon ce paramètre, les épaisseurs de chaque tranche à l'amont et à l'aval sont :

$$\varepsilon_{\text{amont}} = \frac{e \cdot \alpha}{30} \quad \varepsilon_{\text{aval}} = \frac{e \cdot (1 - \alpha)}{20} \quad (\text{III. 6})$$

Le paramètre  $\alpha$  est fixé à 0.8 par défaut, ce qui signifie une discrétisation plus fine à la face aval du film. Cette façon de procéder permet d'avoir la plus haute finesse de calcul pour la zone où les gradients de concentration varient généralement le plus fortement. Pour les besoins du calcul, aux deux extrémités du film, deux tranches 0 et  $n$  font intervenir deux demi-tranches virtuelles qui correspondent aux environnements à l'amont et l'aval.

Concernant la discrétisation en temps, l'incrément du temps  $dt$  est un pas d'avancement dans le temps qui permet de calculer le bilan de matière dans chaque tranche selon l'équation (III. 4). Cet incrément de temps est géré de façon automatique dans le programme pour que la variation en concentration  $dC$  à l'instant  $t+dt$  ne soit pas trop grande par rapport à la différence de concentration locale à l'instant  $t$ . Cette dernière est pondérée par un pas de calcul en fonction de la somme des variations des flux normés :

$$\text{PasCalc}[0.00005 : 0.2] \propto \sum_i^{50} \frac{J(i) - J(i-1)}{J(50)} \quad (\text{III. 7})$$

Si le critère relatif à la variation de concentration  $dC$  est vérifié, l'incrément du temps  $dt$  est augmenté (nouveau  $dt = \text{ancien } dt \cdot 1.01$ ), sinon il diminue par un facteur 0.8. Cette façon de discrétiser en temps permet généralement d'éviter les problèmes de divergence du calcul.

### III.4.2.2 Processus de calcul

Pour réaliser le calcul numérique des flux partiels de chacun des composés et l'optimisation simultanée des paramètres décrivant les coefficients de diffusion, nous disposons de deux types de données expérimentales :

- 1) **les données des gonflements partiels** à la face amont du film pour différentes compositions des mélanges modèles de carburants. Ces données sont issues des études de sorption décrites dans le Chapitre II.
- 2) **les données des flux partiels** mesurées par pervaporation, également en fonction de la composition des mélanges modèles de carburants. Pour les raisons invoquées précédemment dans la partie III.3.1. de ce chapitre, les données de flux n'ont pas été normées pour une épaisseur de 1 mm contrairement à une pratique habituelle dans le domaine, mais sont utilisées telles quelles dans le calcul numérique, selon l'épaisseur réelle des films.

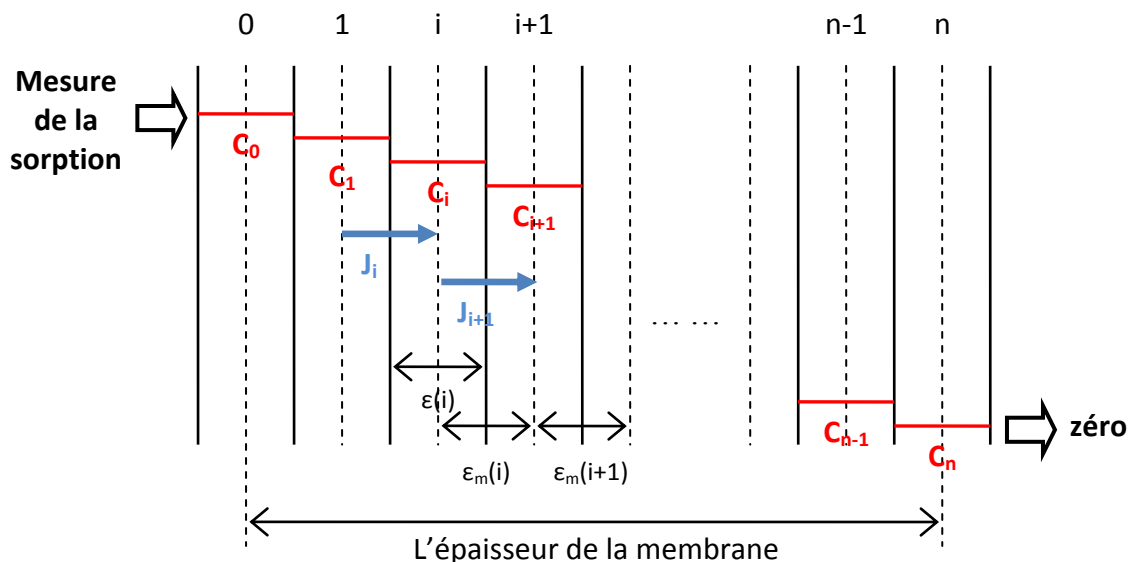


Figure III. 8 : Schéma de discrétisation du film selon l'épaisseur pour le calcul numérique

La Figure III. 8 montre un schéma de discrétisation du film selon l'épaisseur et des grandeurs utilisées pour le calcul :

- Le calcul commence par le premier groupe de données expérimentales qui correspondent aux données de sorption et donc à la concentration de chaque solvant dans le polymère à la face amont du film pour chaque composition des mélanges modèles de carburants étudiés.
- La concentration  $C$  de chacun des solvants dans chaque tranche discrète est fixée en fonction des compositions à l'amont, tandis qu'à l'aval la concentration reste 0 quels que soient la composition et le solvant considéré. Des profils linéaires de compositions sont ensuite établis pour permettre d'initialiser le calcul numérique.
- L'épaisseur de chaque tranche discrète  $\epsilon_0(i)$  avant gonflement est calculée selon (III. 6), et les épaisseurs des tranches « mixtes »  $\epsilon_m(i)$  qui servent à calculer les flux à travers les interfaces sont aussi initialisés. L'expansion de l'épaisseur des tranches induite par le gonflement de

polymère est calculée grâce à un coefficient d'expansion défini par l'équation suivante (III. 8) avec  $dV_i$  le volume de solvant absorbé dans le polymère,  $V_0$  est le volume du polymère sec. Donc l'épaisseur élémentaire  $\varepsilon(i)$  prenant en compte le gonflement devient:  $\varepsilon(i) = \varepsilon_0(i) \times \text{Expan}(i)$ , et ensuite le gradient de concentration est également modifié en conséquence.

$$\text{Expan}(i) = 1 + \frac{\sum dV_i}{V_0} \quad (\text{III. 8})$$

- Les coefficients de diffusion sont ensuite calculés selon les lois de diffusion, et les flux partiels (Fick + convection) sont calculés. Les profils de concentration et flux sont modifiés à chaque incrémentation du temps en appliquant des bilans de matières de proche en proche sur l'ensemble de la membrane. Le bilan dans la tranche  $i$  est donné par l'équation (III. 9). Par souci de simplicité, la notation 1-3 signifie que cette équation s'applique à chacun des trois solvants dans le polymère.

$$dC_{1-3}(i) = \frac{J_{1-3}(i) - J_{1-3}(i+1)}{\varepsilon_m(i)} \cdot dt \quad (\text{III. 9})$$

- Le calcul se poursuit jusqu'à ce que les flux des trois solvants soient tous conservatifs, autrement dit, que les flux partiels à travers la membrane soient partout identiques dans toutes les tranches (en fait, la variation de flux doit être inférieure à 1/1000 du flux global). Lorsque le système atteint le régime stationnaire, les profils de concentration, les flux partiels et les paramètres des lois de diffusion correspondants optimisés sont mémorisés.
- Le même calcul est ensuite à nouveau réalisé pour le prochain groupe de données expérimentales (sorption + flux partiels), correspondant à une autre composition des mélanges modèles de carburant.
- Une fois le calcul réalisé pour toutes les données expérimentales, une fonction d'erreur est calculée en comparant les flux calculés et expérimentaux. Trois types de fonction d'erreur ont été utilisés selon les différents systèmes testés pour des raisons qui seront détaillées au cas par cas dans la suite du texte :

$$\begin{aligned} FE_1 &= \frac{1}{N} \sum_N \sum_i^{50} \sum_{m=1}^3 \left[ \frac{J_m(i) - J_m^{\text{exp}}}{J_{\text{moyen}}} \right]^2 \\ FE_2 &= \frac{1}{N} \sum_N \sum_i^{50} \sum_{m=1}^3 \left[ \frac{J_m(i) - J_m^{\text{exp}}}{J_m(i)} \right]^2 \\ FE_3 &= \frac{1}{N} \sum_N \sum_i^{50} \sum_{m=1}^3 [J_m(i) - J_m^{\text{exp}}]^2 \end{aligned} \quad (\text{III. 10})$$

- Les paramètres des lois de diffusion sont alors optimisés selon un algorithme Rosenbrock (de manière apparentée à ce qui a été exposé dans le Chapitre II pour l'optimisation des paramètres des lois de sorption).
- Quand la fonction d'erreur ne s'améliore plus, le calcul se termine et les paramètres optimisés sont sauvegardés ainsi que les profils de concentration, les flux partiels et les différentes caractéristiques du système étudié.

Dans un premier temps, nous avons fait le choix de réaliser la modélisation par calcul numérique sur des données expérimentales obtenues pour chacune des droites de conjugaison considérées séparément. Notre objectif était de simplifier le problème de résolution et de pouvoir interpréter les résultats obtenus le mieux possible. Puis, nous avons tenté d'unifier les paramètres des lois de

diffusion en faisant une optimisation globale pour l'ensemble des données expérimentales obtenues pour les deux droites de conjugaison considérées simultanément. Cette dernière démarche est importante pour déterminer des paramètres « universels » qui seront ensuite utilisés pour la prédiction des flux partiels à travers les membranes multicouches dans le Chapitre IV.

### III.4.3 Résultats de modélisation pour le PEHD ER2283

#### III.4.3.1 Optimisation de la loi de diffusion pour le PEHD ER

La modélisation des flux partiels à travers la membrane PEHD ER a été réalisée avec les données des deux droites de conjugaison considérées séparément dans un premier temps, puis une généralisation des paramètres a pu être faite en utilisant l'ensemble des données expérimentales. La loi de diffusion que nous avons retenue est le modèle TSVF2 qui a prouvé son efficacité lors des calculs. Comparée à la loi de Long, elle implique moins de paramètres à optimiser.

Tableau III. 3 : Les paramètres optimisés pour le modèle TSVF2 pour le PEHD ER2283 à 50 °C

	Droite éthanol (FE <sub>1</sub> =0.0503)			Droite toluène (FE <sub>1</sub> =0.0550)		
	Ethanol	Iso-octane	Toluène	Ethanol	Iso-octane	Toluène
D*10 <sup>-12</sup> (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	2.978	1.21	8.397	5.828	0.283	2.537
K <sub>i</sub>	101.17	48.97	38.06	38.57	60.48	60.44
K' <sub>i</sub>	0.004	216.58	185.24	0.24	11.32	170.93
	Les paramètres optimisés pour les deux droites ensemble (FE <sub>1</sub> =0.2202)					
	Ethanol	Iso-octane	Toluène			
D*10 <sup>-12</sup> (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	2.566	0.908	4.868			
K <sub>i</sub>	73.77	41.29	58.65			
K' <sub>i</sub>	0.17	121.48	306.43			

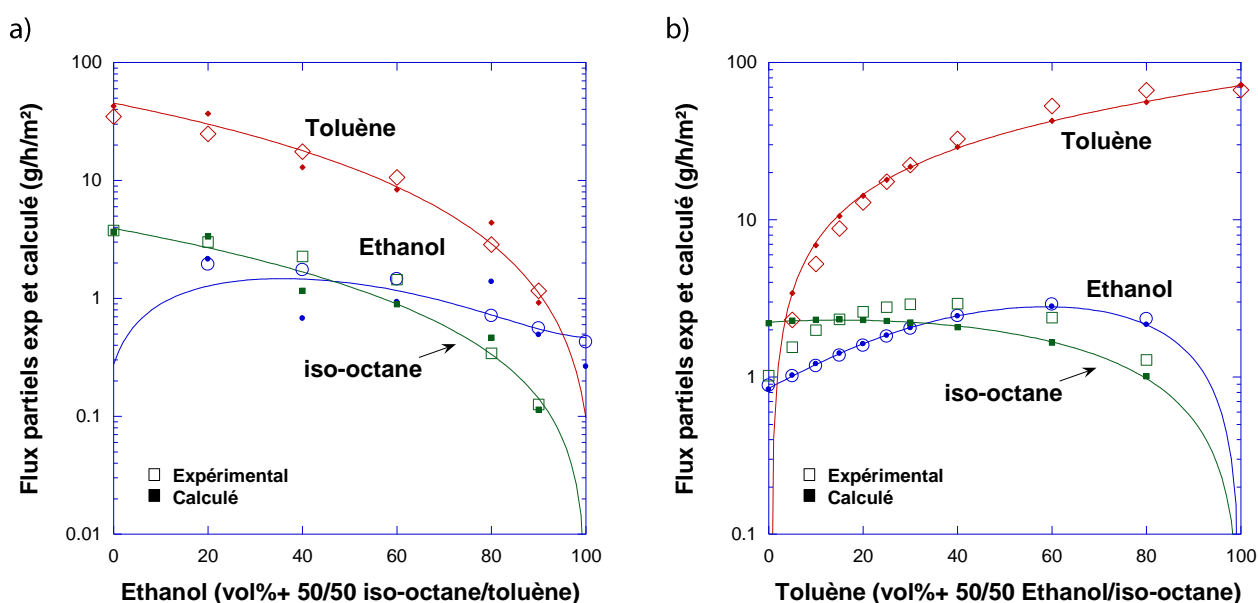
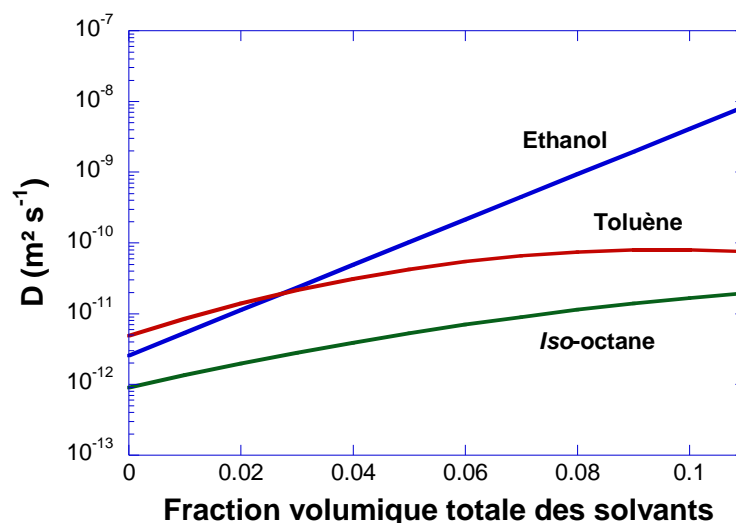


Figure III. 9 : Résultats de la modélisation des propriétés de perméabilité du film PEHD ER2283 en utilisant les paramètres généralisés pour les droites de conjugaison de l'éthanol (thèse C.K ) (a) et du toluène (b) (e = 205µm), FE<sub>1</sub>=0.2202. T = 50 °C.

La **Tableau III. 3** regroupe les paramètres optimisés à partir des données expérimentales de chaque droite de conjugaison considérées séparément puis ensemble. La fonction d'erreur  $FE_1$  considérée est la somme des carrés de la différence des flux calculés et expérimentaux normés (III. 10). Malgré une fonction d'erreur plus grande que celles obtenues en considérant les données de chaque droite de conjugaison de façon séparée, la modélisation des flux partiels montre qu'avec une seule série de paramètres optimisés pour l'ensemble des données expérimentales, le modèle TSVF2 est capable de prédire les flux partiels des trois solvants avec une précision acceptable. De plus, l'effet de synergie positive que nous avons mis en évidence de façon expérimentale pour l'éthanol est également très bien décrit par le modèle TSVF2.

Dans cette modélisation, la prise en compte des phénomènes particuliers, comme le gonflement du film et le transfert par convection, nous permet d'accéder directement à des paramètres intrinsèques. Ces paramètres sont théoriquement des caractéristiques du polymère et devraient rester constants quelle que soit la composition de la charge liquide mise en contact. En fait, on suppose ici que la présence des solvants ne modifie pas la nature du polymère et ses caractéristiques de manière significative.

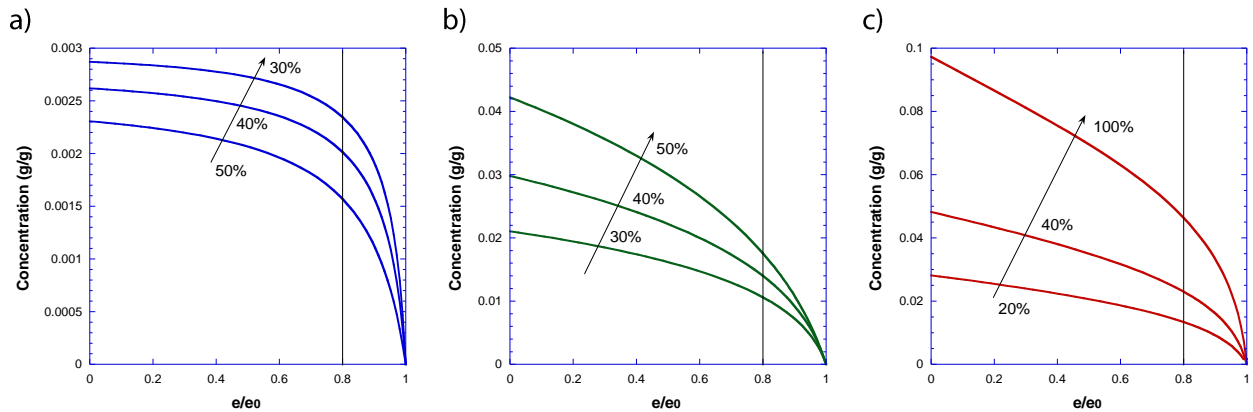
La variation des coefficients de diffusion des trois solvants selon le modèle TSVF2 est présentée dans la **Figure III. 10** en fonction de la fraction volumique totale des solvants dans le matériau polymère. Ces coefficients de diffusion ont été calculés avec les paramètres optimisés pour les deux droites simultanément et pour des fractions volumiques totales en solvant qui correspondent au domaine considéré pour le transfert. La **Figure III. 10** montre qu'ils augmentent fortement avec la teneur de solvant en polymère. Les courbes de l'*iso*-octane et du toluène semblent atteindre un pallier à la saturation de sorption (environ 0.1 en fraction volumique) tandis que l'éthanol, qui est une molécule de taille plus petite, profite toujours l'effet de plastification. On notera que le coefficient de diffusion de l'éthanol augmente de près de 3 ordres de grandeur sur le domaine de composition considéré et qu'il devient supérieur à ceux des deux hydrocarbures dès que la fraction volumique totale en solvants est supérieure à 0,03.



**Figure III. 10** : Variation des coefficients de diffusion de l'éthanol, l'*iso*-octane et du toluène en fonction de la fraction volumique totale des solvants selon le modèle TSVF2 pour le PEHD ER2283 à 50 °C.

### III.4.3.2 Profils de concentrations pour le PEHD ER2283

Le calcul des profils de concentrations est essentiel pour déterminer le transfert de matière, estimer les gradients de concentration et en déduire les flux partiels. Nous avons obtenu par la modélisation les profils de concentration de chaque composé à travers la membrane pour les différentes compositions de la charge liquide. La **Figure III. 11** montre l'évolution de forme des profils selon les compositions. La ligne verticale à 0.8 illustre la frontière des deux discrétisations différentes de l'épaisseur du film selon la méthode décrite dans la partie III.4.2.1 de ce chapitre.



**Figure III. 11** : Les profils de concentration de l'éthanol (a), l'*iso*-octane (b) et du toluène (c) pour le PEHD lors du régime stationnaire de perméation pour les mélanges liquides correspondant à la droite de conjugaison du toluène (le pourcentage indiqué sur chacune des courbes indique la teneur volumique en solvant considéré dans le mélange modèle de carburant correspondant). T = 50 °C.

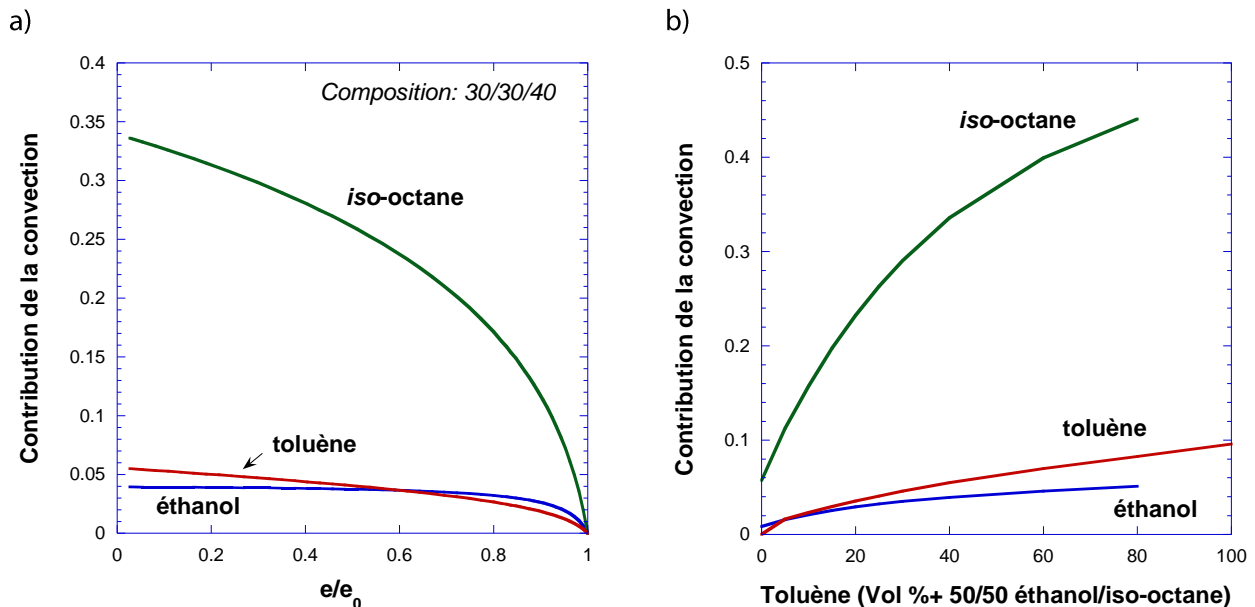
En se basant sur l'allure de chacun des profils qui est plus ou moins curviligne, il est possible de comprendre de façon qualitative les différents comportements observés. Les hydrocarbures gonflent et plastifient bien le PEHD, ce qui se traduit par un départ de profil assez haut, et une pente de leurs profils de concentration variant peu selon l'épaisseur de film. Pour ces deux composés, le transfert à la face aval, où le gonflement tend vers zéro, est principalement assuré par les grandes diffusivités de ces deux composés. En revanche, pour l'éthanol, la diffusivité est bien moindre à la face aval et de forts gradients de concentration y sont donc observés. Dans ce contexte, il est intéressant de noter que l'augmentation de l'épaisseur du film sera d'autant plus efficace pour réduire la perméabilité que le profil de concentration sera du deuxième type.

### III.4.3.3 Contribution de la convection au transfert global pour le PEHD ER2283

En général et selon ce qui a été discuté dans le Chapitre I Partie 1.3.5.2, le flux de convection d'un solvant donné dépend de trois principaux paramètres, 1) le flux global ; 2) la diffusivité du solvant considéré ; 3) son niveau de sorption moyen dans le polymère. Si le coefficient de diffusion d'un solvant est faible, la part de convection sera d'autant plus importante que son niveau de sorption et le flux global seront plus élevés. C'est le cas de l'*iso*-octane ayant un faible coefficient de diffusion mais bénéficiant fortement de l'effet d'entraînement des autres molécules. Pour ce composé, la **Figure III. 12** montre que la contribution de la convection peut dépasser 40 %. En revanche, pour les deux autres solvants (toluène et éthanol) qui présentent des coefficients de diffusion et des flux partiels généralement plus élevés, la contribution de la convection reste beaucoup plus faible. Ces



résultats sont qualitativement en accord avec les observations rapportées par Kamaruddin et Koros [12] sur la part de convection dans un système ternaire perméant A/perméant B/polymère.



**Figure III. 12** : Contribution de la convection au transfert global à travers un film de PEHD ER2283 à 50 °C a) localement selon l'épaisseur du film pour une composition fixée du mélange modèle de carburant éthanol/iso-octane/toluène 30/30/40 ; b) en fonction de la composition du mélange modèle de carburant pour la droite de conjugaison du toluène (en amont de la membrane) à titre d'exemple.

### III.4.4 Résultats de modélisation pour le Liant

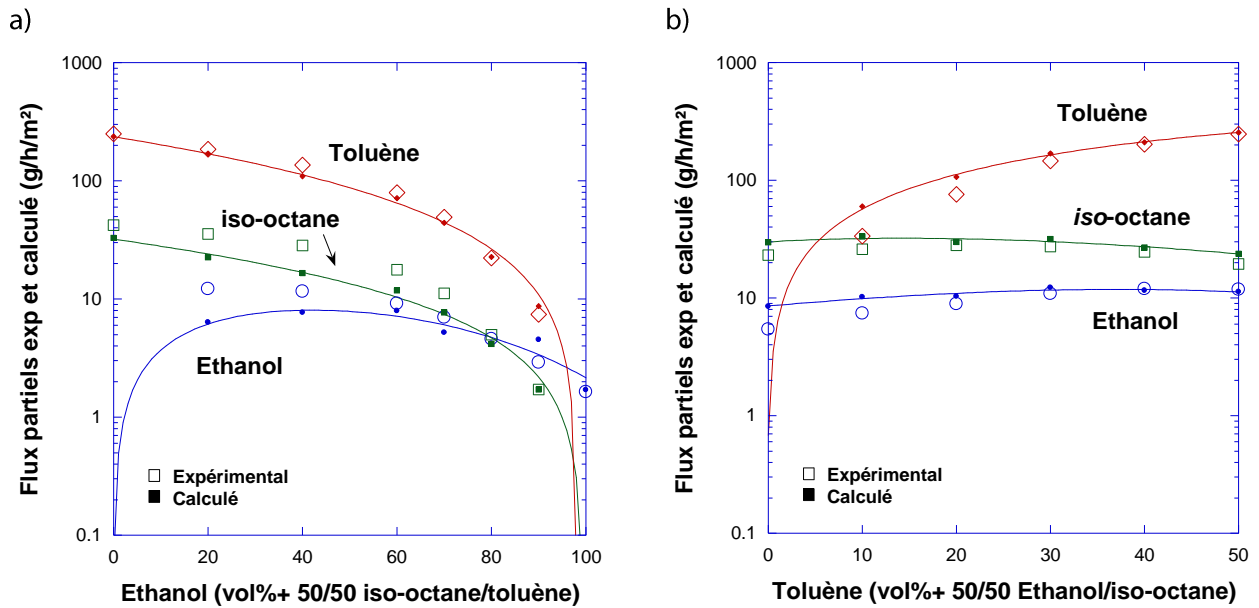
#### III.4.4.1 Optimisation de la loi de diffusion pour le Liant

La modélisation des flux partiels obtenus pour le Liant selon le modèle TSVF2 conduit à des fonctions d'erreur très faibles pour le calcul réalisé avec les deux droites de conjugaison considérées séparément. Lorsque ces deux droites de conjugaison sont considérées de façon simultanée de façon à obtenir des paramètres généralisés pour la loi de diffusion, l'erreur obtenue est nettement supérieure mais reste faible dans l'absolu (**Tableau III. 4**).

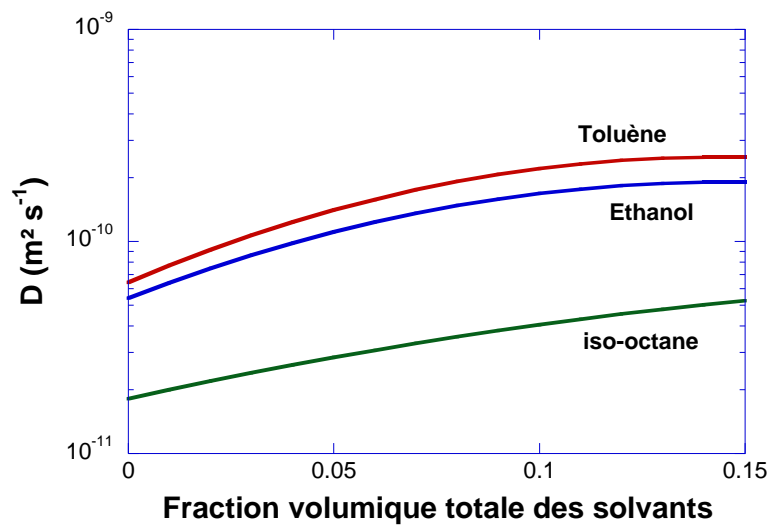
**Tableau III. 4** : Les paramètres optimisés pour le modèle TSVF2 pour le Liant à 50 °C

	Droite éthanol (FE <sub>1</sub> =0.0204)			Droite toluène (FE <sub>1</sub> =0.0110)		
	Ethanol	Iso-octane	Toluène	Ethanol	Iso-octane	Toluène
<b>D*10<sup>-11</sup></b> <b>(m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>)</b>	3.9	2.0	6.1	2.515	1.253	2.954
<b>K<sub>i</sub></b>	24.4	12.9	21.5	19.46	13.27	22.91
<b>K'<sub>i</sub></b>	2.7	11.8	77.8	27.01	32.08	52.82
	Les paramètres optimisés pour les deux droites ensemble (FE <sub>1</sub> =0.2189)					
	Ethanol		Iso-octane	Toluène		
<b>D*10<sup>-11</sup></b> <b>(m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>)</b>	5.412		1.814	6.423		
<b>K<sub>i</sub></b>	17.30		9.93	18.99		
<b>K'<sub>i</sub></b>	59.50		18.86	66.37		

Les flux simulés en considérant les paramètres optimisés pour l'ensemble des données expérimentales sont présentés dans la **Figure III. 13**. Les résultats montrent qu'avec les paramètres généralisés, il est possible de rendre compte des flux partiels obtenus pour l'ensemble des compositions étudiées. L'accord entre valeurs simulées et expérimentales des flux partiels des 3 solvants est excellent pour la droite de conjugaison du toluène, qui correspond aux plus forts gonflements pour ce matériau. On observe néanmoins un écart significatif pour l'éthanol et l'iso-octane pour la droite de conjugaison de l'éthanol. Nous ne connaissons pas la raison de cet écart mais, dans les deux cas, les valeurs simulées restent cependant du même ordre de grandeur que les valeurs expérimentales.



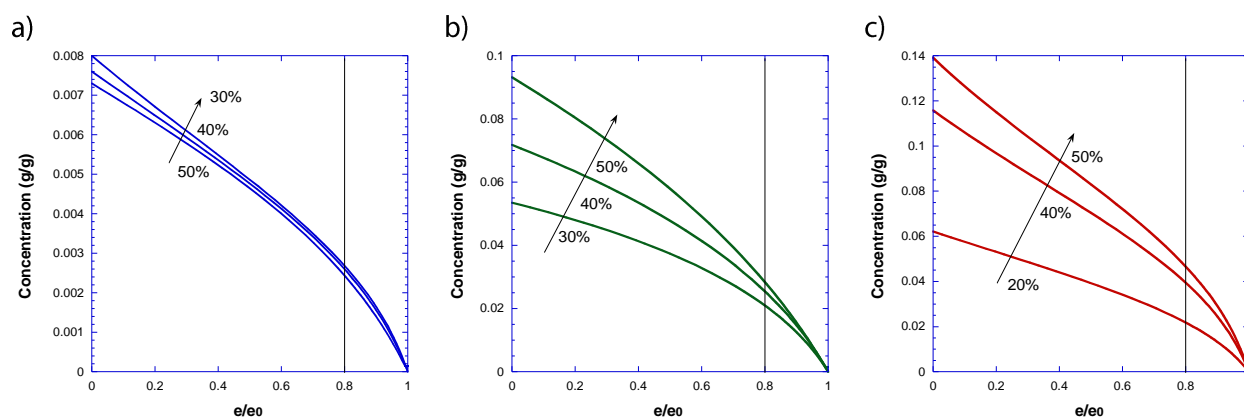
**Figure III. 13** : Résultats de la modélisation des propriétés de perméabilité du Liant en utilisant les paramètres généralisés pour les droites de conjugaison de l'éthanol (thèse C.K ) (a) et du toluène (b) ( $e = 320 \mu\text{m}$ ),  $FE_1=0.2189$ .  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figure III. 14** : Variation des coefficients de diffusion de l'éthanol, l'iso-octane et du toluène en fonction de la fraction volumique totale des solvants selon le modèle TSVF2 pour le Liant à  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Pour le Liant, les variations des coefficients de diffusion de l'*iso*-octane et du toluène (**Figure III. 14**) sont voisines de celles observées pour le PEHD (**Figure III. 10**), avec des valeurs qui plafonnent lorsque la fraction volumique totale en solvant augmente. En revanche, le coefficient de diffusion de l'éthanol ne présente plus l'augmentation très importante qui a été observée pour le PEHD lorsque la fraction volumique totale en solvants augmente. Les calculs ont été refaits pour aboutir aux mêmes résultats et finalement confirmer cette première observation. Pour le Liant, l'effet d'amplification du coefficient de diffusion de l'éthanol semble donc être plus limité que pour le PEHD, probablement en raison d'un gonflement plus important ( $\times 3$ ) de ce matériau.

### III.4.4.2 Profils de concentrations pour le Liant

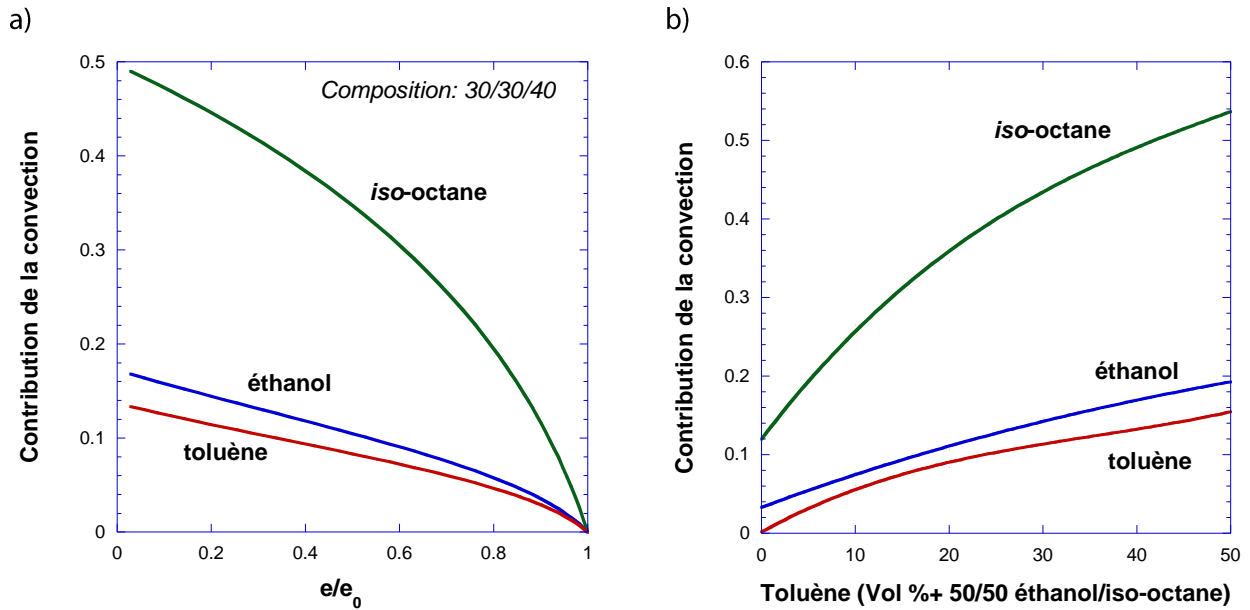


**Figure III. 15** : Les profils de concentration de l'éthanol (a), l'*iso*-octane (b) et le toluène (c) pour le Liant lors du régime stationnaire de perméation pour les mélanges liquides correspondant à la droite de conjugaison du toluène (le pourcentage indiqué sur chacune des courbes indique la teneur volumique en solvant considéré dans le mélange modèle de carburant correspondant).  $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Les profils de concentrations donnés par la modélisation pour le Liant nous permettent de comparer avec ceux de PEHD. Les profils des deux hydrocarbures (Courbes **b**) et **c**) présentent globalement la même allure que ceux obtenus pour le PEHD mais avec des niveaux de concentration augmentés de plus de 50%. En revanche, le profil de l'éthanol (Courbe **a**) varie beaucoup moins selon l'épaisseur du film et, surtout, il est beaucoup moins pentu à l'aval. À l'aval du Liant, ceci signifie que le coefficient de diffusion de l'éthanol est beaucoup moins limitant que pour le PEHD et que le transfert de matière ne nécessite plus un gradient de concentration aussi élevé.

### III.4.4.3 Contribution de la convection au transfert global pour le Liant

Globalement et pour les mêmes raisons, on observe les mêmes tendances en comparant le Liant et le PEHD concernant la contribution de la convection au transfert global. Ainsi, la contribution de la convection reste très importante pour l'*iso*-octane, dont le coefficient de diffusion est très faible et la sorption relativement élevée, en raison d'un fort effet d'entraînement des autres molécules. On remarquera qu'elle peut dépasser 50% pour les mélanges les plus enrichis en toluène de la droite de conjugaison du toluène. En revanche, et comme attendu, la part de la convection reste relativement faible pour le toluène dont le flux partiel est déjà élevé. Finalement, la part de la convection pour l'éthanol est légèrement plus importante comparée au toluène, mais reste généralement inférieure à 20%. Ceci peut être mis en rapport avec la teneur moyenne en éthanol plus élevée dans ce matériau.



**Figure III. 16** : Contribution de la convection au transfert global à travers un film de Liant à 50 °C a) localement selon l'épaisseur du film pour une composition fixée du mélange modèle de carburant éthanol/iso-octane/toluène 30/30/40; b) en fonction de la composition du mélange modèle de carburant pour la droite de conjugaison du toluène (en amont de la membrane) à titre d'exemple.

### III.4.5 Résultats de modélisation pour l'EVOH

#### III.4.5.1 Nécessité de faire appel à une nouvelle loi de diffusion pour l'EVOH

De manière analogue à ce que nous avons réalisé pour le PEHD et le Liant, nous avons tout d'abord essayé de modéliser les flux partiels obtenus pour l'EVOH avec le modèle TSVF2. Cependant, dans ce cas, nous ne sommes pas parvenus à des résultats satisfaisants pour l'ensemble des flux calculés.

De fait, dans l'expression du modèle TSVF2 (cf (III. 5)), **la fraction volumique totale des solvants** est utilisée pour rendre compte de la variation des coefficients de diffusion de chacun des solvants dans le matériau polymère. En faisant appel à cette fraction volumique globale, ce modèle simple est très avantageux vis-à-vis du nombre de paramètres à optimiser, qu'il diminue beaucoup par rapport au modèle de Long généralisé (9 paramètres au lieu de 12).

Cependant, si l'utilisation d'une telle grandeur globale apparaît encore possible pour la modélisation de la perméabilité de l'EVOH aux mélanges modèles de carburants correspondant à la droite de conjugaison de l'éthanol (**Figure III. 17a**), elle est clairement apparue limitante pour celle correspondant à la droite de conjugaison du toluène. En effet, dans ce cas particulier, la **Figure III. 17b** montre que la fraction volumique totale reste quasiment constante sur une grande plage de composition (0-60% en toluène) alors que les flux partiels varient de façon significative dans la même gamme de composition.

En se référant aux résultats de sorption correspondants décrits dans le Chapitre II (**Figure II. 6a**), on peut constater que la diminution de la sorption de l'éthanol est compensée par l'augmentation de celle du toluène, avec un niveau de sorption très inférieur et quasi-négligeable pour l'iso-octane. Ces

deux effets antagonistes conduisent à la quasi-constance de la fraction volumique totale observée et donc à une situation particulière qui n'est pas retrouvée pour la droite de conjugaison de l'éthanol.

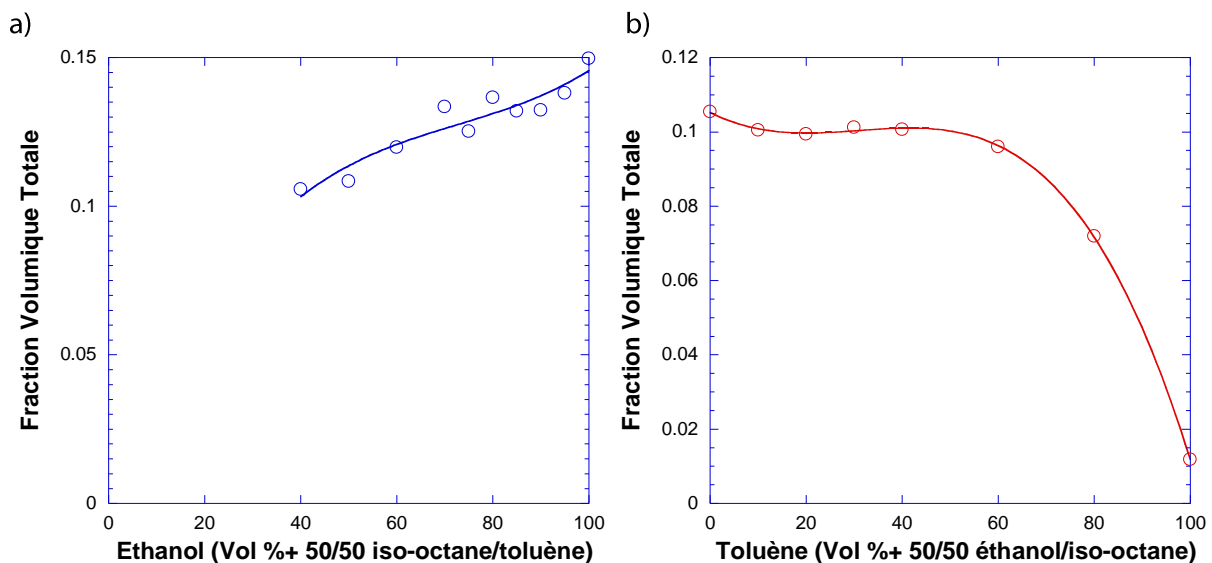


Figure III. 17 : Variation de la fraction volumique totale des solvants dans l'EVOH pour les droites de conjugaison de l'éthanol (a) et du toluène (b) à 50°C

De manière générale, l'optimisation de paramètres exige un nombre de données expérimentales suffisantes et assez différentes pour pouvoir effectuer la variation des paramètres selon l'algorithme de Rosenbrock. Avec plus de la moitié des points expérimentaux dont la fraction volumique totale ne varie presque pas avec la composition du mélange modèle de carburant, l'algorithme basé sur une simple recherche d'ordre 0 n'est plus adapté.

Pour nous affranchir du problème lié à l'utilisation de cette fraction volumique totale, nous avons finalement eu recours à la loi de Long généralisée :

$$D_i = D_{i,0} \cdot \exp\left(\sum \gamma_{ij} c_j\right) \quad (\text{III. 11})$$

Contrairement à la loi TSVF2, cette loi de diffusion utilise **la fraction massique de chaque solvant** présent dans le polymère, avec l'inconvénient de faire appel à un nombre de paramètres plus important et l'avantage déterminant de permettre une description correcte de la perméabilité à travers l'EVOH.

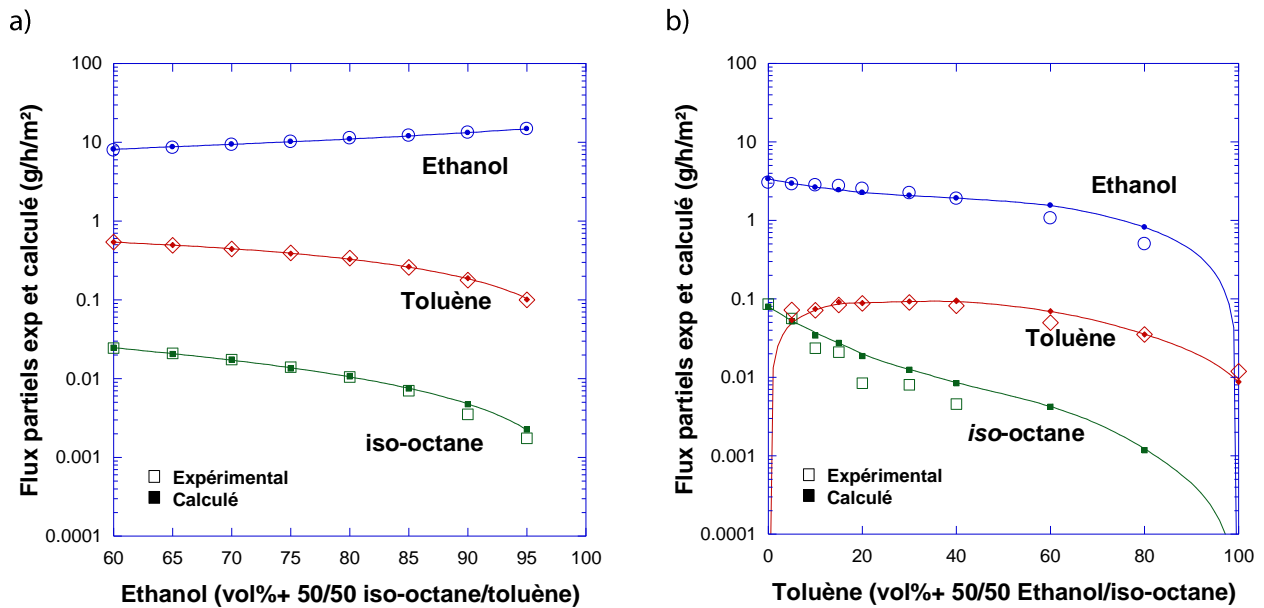
### III.4.5.2 Les résultats de modélisation pour l'EVOH

#### III.4.5.2.1 Optimisation de la loi de diffusion

Après l'abandon du modèle TSVF2, la loi de diffusion de Long généralisée nous a finalement permis d'effectuer la modélisation de la perméabilité de l'EVOH avec les mélanges des deux droites de conjugaison considérés de manière séparée.

Cependant, dans le cas particulier de l'EVOH et contrairement aux deux autres matériaux étudiés, nous n'avons pas pu unifier la loi de diffusion pour ce copolymère par une optimisation des paramètres réalisée de manière simultanée pour l'ensemble des données expérimentales. Il semble que le problème rencontré soit en rapport avec l'écart très important observé entre les flux partiels

obtenus pour les deux séries de mesures, qui laisse supposer une évolution physique du matériau polymère au contact des mélanges étudiés. Cet aspect du problème sera développé en fin de ce chapitre.

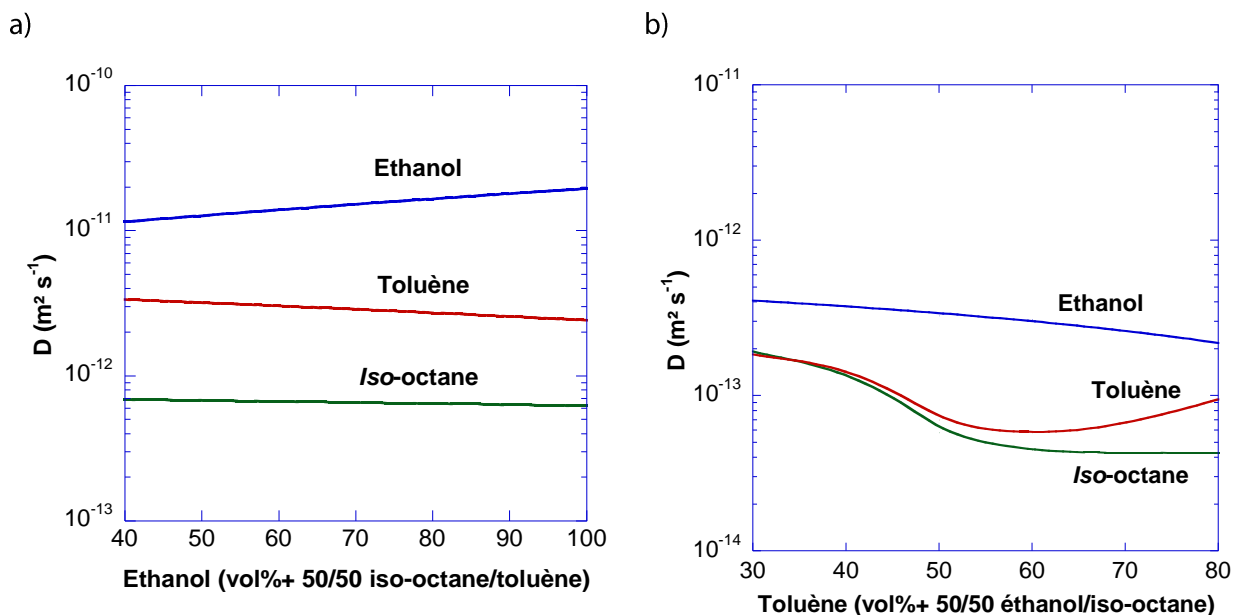


**Figure III. 18** : Résultats de la modélisation des propriétés de perméabilité de l'EVOH d'après la loi de Long généralisée appliquée de façon séparée pour : a) la droite de conjugaison de l'éthanol de C.K  $FE_3=0.0086$ ; b) la droite de conjugaison du toluène ( $e=23.8\mu m$ ),  $FE_3=0.0233$ .  $T = 50\text{ }^\circ C$ .

**Tableau III. 5** : Les paramètres optimisés pour l'EVOH à  $50\text{ }^\circ C$ , TSVF2 pour la droite de l'éthanol et Long pour la droite du toluène

	(TSVF2) Droite éthanol ( $FE_3=0.0075$ )				(LONG) Droite toluène ( $FE_3=0.0233$ )		
	Ethanol	Iso-octane	Toluène		Ethanol	Iso-octane	Toluène
$D \cdot 10^{-14}$ ( $m^2 s^{-1}$ )	26	7.5	34	$D \cdot 10^{-14}$	7.866	0.217	0.57
				$\gamma_{i,1}$	25.36	40.59	3.09
$K_i$	14.7	0.5	5.9	$\gamma_{i,2}$	139.39	1845.39	1800.57
$K'_i$	5.1	12.5	57.4	$\gamma_{i,3}$	0.036	0.0028	0.015

Finalement, les flux partiels calculés pour les deux droites de conjugaison considérées de manière séparée sont présentés dans la **Figure III. 18** et les paramètres de la loi de Long correspondants dans le **Tableau III. 5**. Une nouvelle fonction d'erreur  $FE_3$  (Equation (III. 5)) a dû être utilisée pour l'optimisation en raison des très faibles flux de l'iso-octane et des grandes erreurs relatives associées. Ainsi, la nouvelle fonction d'erreur ne calcule que la différence entre les flux expérimentaux et calculés sans normalisation. Elle permet de minimiser l'influence de l'imprécision introduite par les mesures qui peut être très importante pour les très faibles flux d'iso-octane, bien que les erreurs absolues restent très faibles. De façon logique, cette incertitude est d'autant plus grande que le flux mesuré est faible. Nous avons déjà souligné que certaines des mesures réalisées atteignent même les limites de l'appareil de mesure. A titre d'exemple, pour la droite de conjugaison de toluène, au-delà de 50% en toluène, le flux d'iso-octane n'est plus détectable.



**Figure III. 19** : Variation des coefficients de diffusion de l'éthanol, l'iso-octane et du toluène selon la loi de TSVF2 pour la droite de conjugaison de l'éthanol (a) et Long généralisée pour la droite de conjugaison du toluène (b) pour l'EVOH à 50 °C

La variation des coefficients de diffusion des 3 solvants selon la composition du mélange modèle de carburant est présentée dans la **Figure III. 19**.

L'évolution des coefficients de diffusion pour la droite de conjugaison de l'éthanol selon le modèle TSVF2 est présentée dans la **Figure III. 19a**. On constate une augmentation du coefficient de diffusion de l'éthanol avec sa teneur, cependant ceux des hydrocarbures restent quasi constants dans les mêmes conditions. Pour la droite de conjugaison du toluène qui correspond aux nouvelles mesures réalisées dans cette thèse, le gonflement global diminue avec l'augmentation de la teneur en toluène car l'EVOH présente une bien meilleure affinité pour l'éthanol. La **Figure III. 19b** montre que les coefficients de diffusion pour les trois composés ont tendance à décroître avec l'effet de plastification dans la même gamme de composition. Le composé le plus influencé est l'iso-octane dû à sa mobilité réduite. En revanche, le coefficient de diffusion de l'éthanol est le moins affecté dans les mêmes conditions. Enfin, le coefficient de diffusion pour le toluène diminue au départ lorsque la teneur en toluène augmente, témoignant de la diminution de la teneur en éthanol et de son effet de plastification. Puis, de façon logique, il augmente à nouveau avec la teneur en toluène pour les mélanges les plus enrichis en toluène.

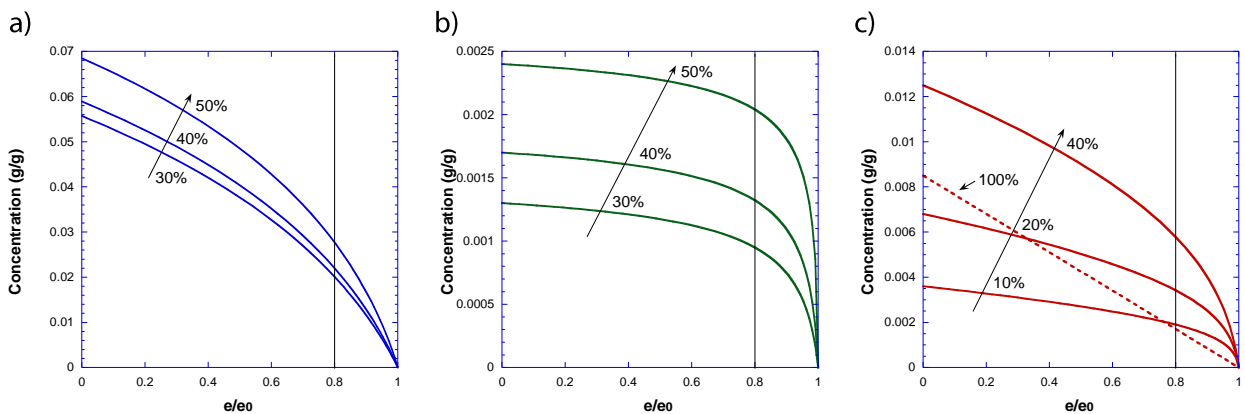
#### III.4.5.2.2 Profils de concentration

Les profils de concentration des trois composés sont présentés dans **Figure III. 20** pour la droite de conjugaison du toluène qui est le solvant le plus influencé par l'effet de plastification de l'éthanol. En comparant ceux de l'éthanol et de l'iso-octane, on peut observer deux types de courbes très similaires à celles obtenues avec le PEHD. Ainsi, avec un coefficient de diffusion minime, le transfert de l'iso-octane est à nouveau majoritairement dû à un très fort gradient de concentration à la face aval du film.

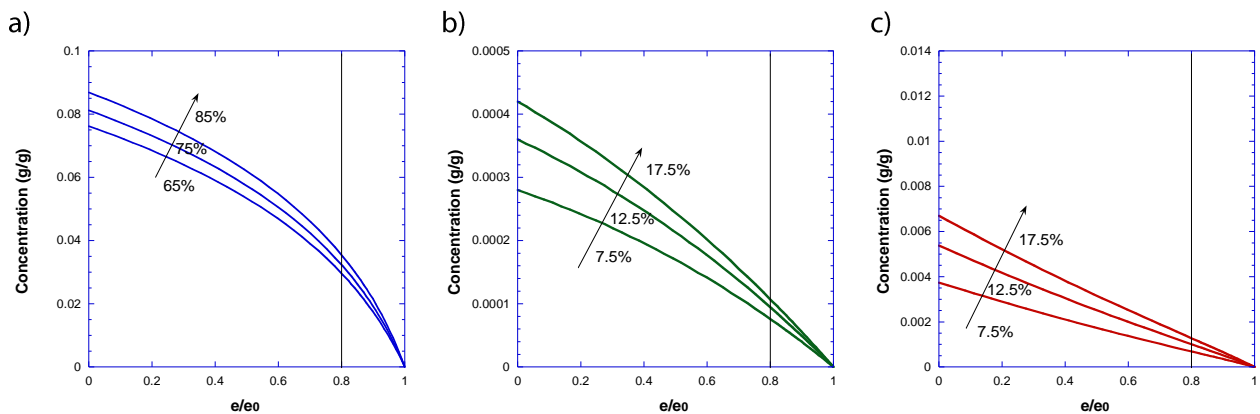
Il est également intéressant de noter le profil particulier obtenu pour le toluène pur, composé pour lequel les propriétés de perméabilité avaient montré un effet de couplage positif en présence

d'éthanol. De façon très différente des autres, ce profil est quasi-linéaire en raison de l'absence de la plastification induite par l'éthanol et son niveau apparaît également bien plus bas que celui obtenu pour une teneur en toluène de 40 %. Ces deux éléments confirment à nouveau l'importance de l'effet de plastification de l'éthanol sur le transfert du toluène dans l'EVOH.

A titre comparatif, les profils de concentration des trois solvants pour la droite de conjugaison de l'éthanol sont présentés dans la **Figure III. 21**. On constate globalement que les profils de l'iso-octane et du toluène sont moins curvilignes que ceux obtenus pour la droite de conjugaison du toluène en raison de coefficients de diffusion quasi constants pour ces deux composés dans cette gamme de composition.



**Figure III. 20** : Les profils de concentration de l'éthanol (a), l'iso-octane (b) et du toluène (c) pour l'EVOH en contact avec les mélanges liquides correspondant à la droite de conjugaison du **toluène** (le pourcentage indiqué sur chacune des courbes indique la teneur volumique en solvant considéré dans le mélange modèle de carburant correspondant). T = 50 °C.



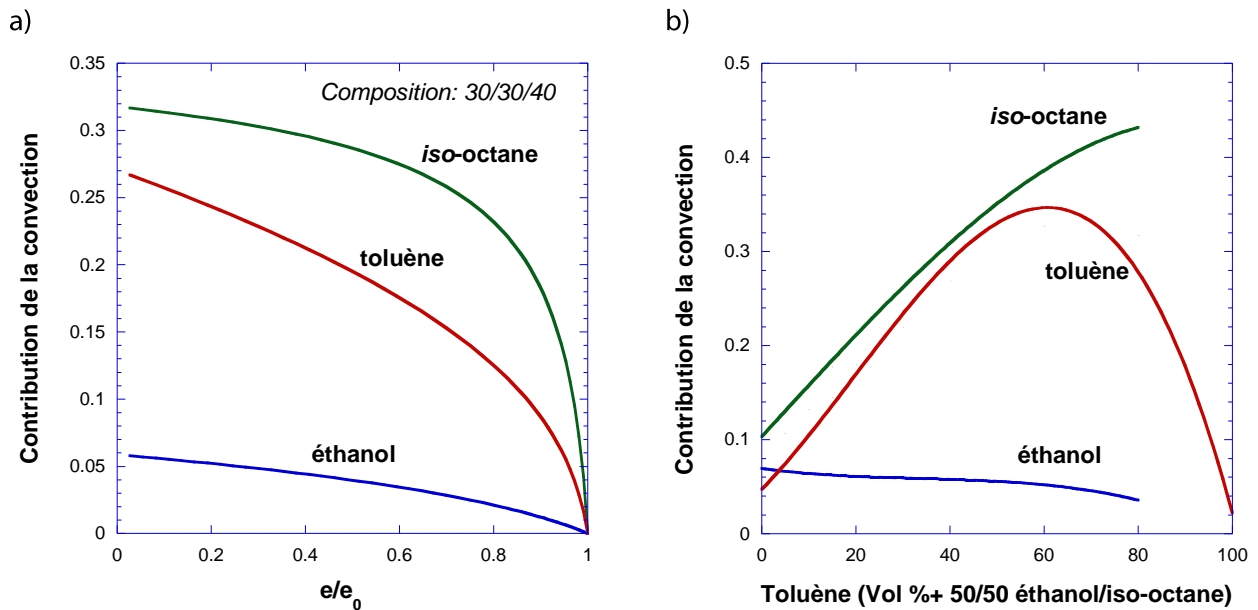
**Figure III. 21** : Les profils de concentration de l'éthanol (a), l'iso-octane (b) et du toluène (c) pour l'EVOH en contact avec les mélanges liquides correspondant à la droite de conjugaison de l'**éthanol** (le pourcentage indiqué sur chacune des courbes indique la teneur volumique en solvant considéré dans le mélange modèle de carburant correspondant). T = 50 °C.

### III.4.5.2.3 Contribution de la convection

Comme attendu dans le cas de l'EVOH où les deux hydrocarbures présentent les coefficients de diffusion les plus faibles comparés à l'éthanol, la contribution de la convection au transfert de matière est très importante pour le toluène et l'iso-octane.



Par exemple, pour le mélange éthanol/*iso*-octane/toluène 30/30/40, la part de la convection à l'amont du film est de l'ordre de 31% pour l'*iso*-octane et de 27% pour le toluène (**Figure III. 22a**). La **Figure III. 22b** montre que, selon la composition, ces contributions peuvent atteindre des niveaux encore plus hauts. Le phénomène de convection favorise ainsi le transfert de ces deux composés ayant les coefficients de diffusion les plus faibles. A 100% de toluène, sans l'éthanol, la contribution de la convection au flux de toluène devient cependant quasiment négligeable (inférieure à 1%) et la courbe en cloche pour le toluène dans la **Figure III. 22b** montre à nouveau clairement l'importance de la plastification du matériau par l'éthanol pour le transfert de cet hydrocarbure.



**Figure III. 22 :** Contribution de la convection au transfert global à travers un film d'EVOH à 50 °C a) localement selon l'épaisseur du film pour une composition fixée du mélange modèle de carburant éthanol/*iso*-octane/toluène 30/30/40; b) en fonction de la composition du mélange modèle de carburant pour la droite de conjugaison du toluène (en amont de la membrane) à titre d'exemple.

### III.4.5.3 Discussion des résultats pour l'EVOH

Alors que nous sommes parvenus à bien rendre compte de la perméabilité du PEHD et du Liant avec un seul jeu de paramètres du modèle de diffusion pour les deux droites de conjugaison, une telle généralisation des paramètres n'a pas été possible dans le cas de l'EVOH. Ce copolymère semble en effet se comporter comme deux matériaux différents au contact des deux séries de mélanges modèles de carburant testées. Comme l'analyse bibliographique réalisée au Chapitre I l'a montré, il est connu que les propriétés physico-chimiques des copolymères EVOH peuvent être modifiées en présence de composés oxygénés (eau, méthanol et éthanol) [16-19]. Les difficultés associées sont déjà rencontrées lors des mesures expérimentales, qui ont nécessité un pré-conditionnement des films dans les mélanges liquides pour éviter la grande dispersion des flux mesurés sans ce traitement préalable. Pour mieux comprendre les phénomènes mis en jeu, nous allons, dans cette partie, analyser l'influence de ces solvants sur l'EVOH.

#### III.4.5.3.1 Analyse par Calorimétrie Différentielle à Balayage (Differential Scanning Calorimetry DSC)

Les mesures de DSC ont été effectuées sur un appareil DSC 2920 TA Instruments avec un refroidissement à l'azote liquide chez Arkema au Cerdato sous la direction du Dr Benoît Brulé, notre correspondant industriel pour cette thèse.

Dans le mode opératoire suivi, l'échantillon subit tout d'abord un premier chauffage de -20°C à 250°C avec une vitesse de 20°C/min, puis il est refroidi de 250°C à -20°C avec la même vitesse. Un deuxième chauffage identique au premier est ensuite réalisé. 2 échantillons d'EVOH ont été testés :

- EVOH DT de 10µm
- EVOH DT de 10 µm traité. Durant le traitement de pré-conditionnement, l'échantillon a été immergé dans un mélange modèle de carburant éthanol/*iso*-octane/toluène de composition 85/7.5/7.5 en volume à 40°C jusqu'à la saturation, puis séché à 23°C sous hotte.

D'après les résultats de l'analyse de DSC, aucun changement significatif de la cristallinité n'a été observé, ni en termes de températures de fusion ni en taux de cristallinité qui est d'environ 30%. Le petit pic à 43.5°C pour l'EVOH non traité peut être attribué à un pic de vieillissement induit suite au stockage du matériau à température ambiante. Naturellement, ce pic disparaît pour l'échantillon traité qui a subi un séchage complet.

Malgré tout, une petite différence de l'enthalpie de fusion a été observée pour les deux échantillons. Une étude complémentaire de ces échantillons par diffraction des rayons X aux grands angles apportera des éléments complémentaires sur les différences liées à la cristallinité dans le paragraphe III.4.5.3.3.

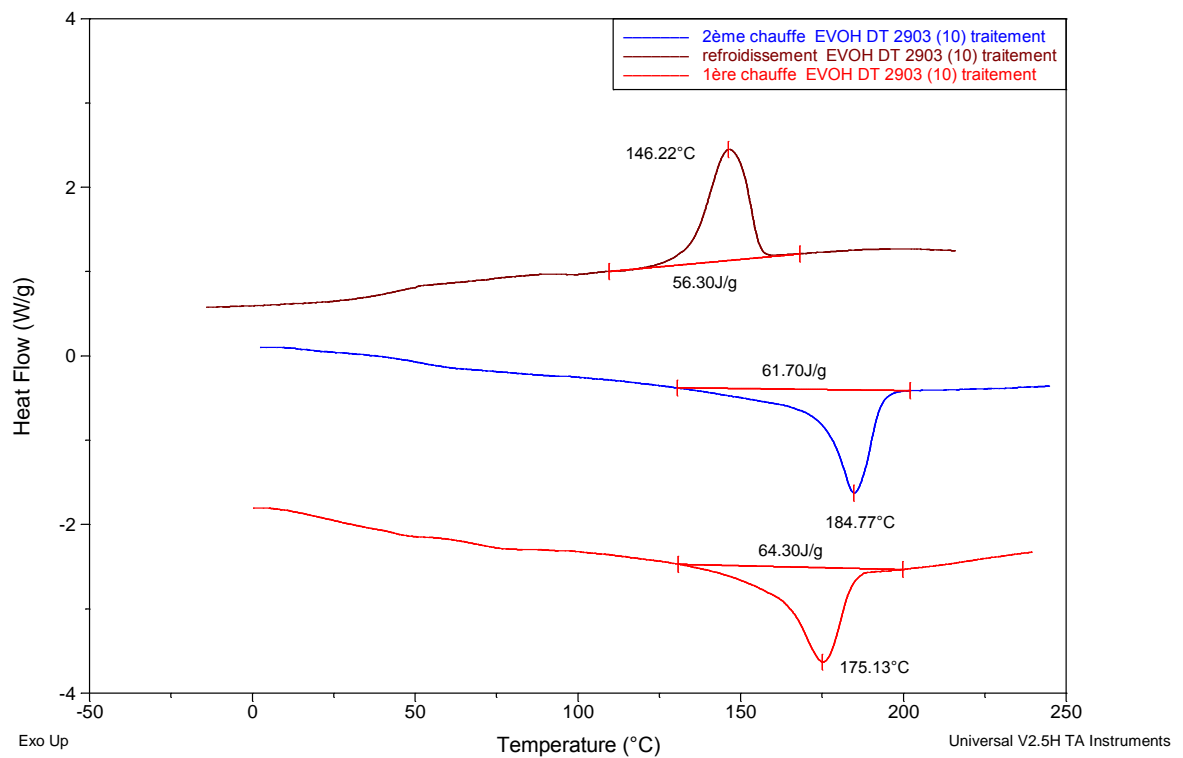
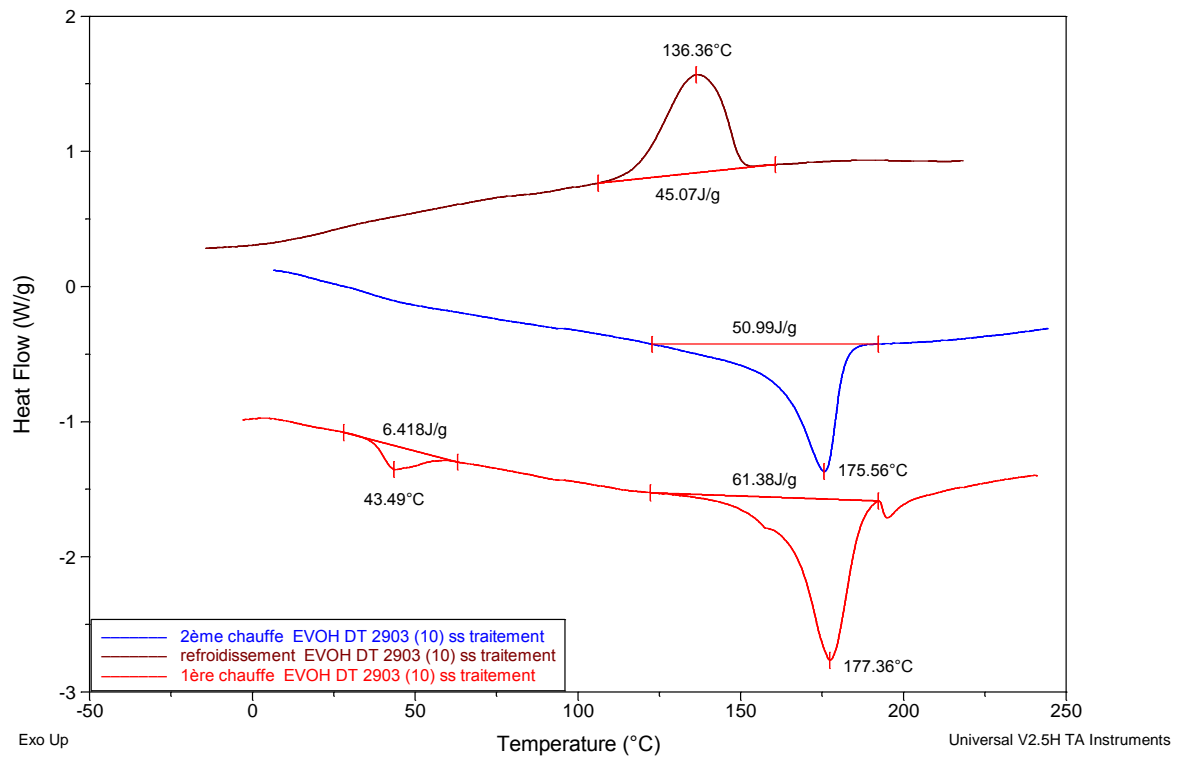
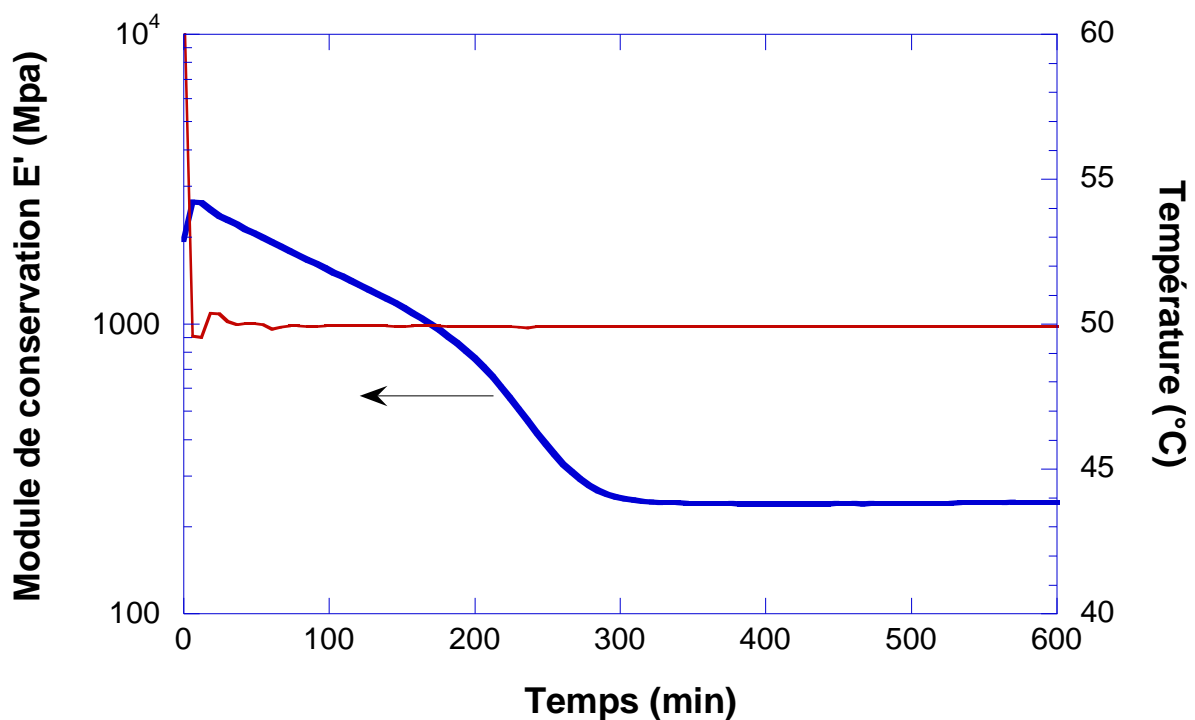


Figure III. 23 : Comparaison des résultats de DSC obtenus pour un échantillon d'EVOH non traité (haut) et traité (bas). Les valeurs en J/g correspondent aux  $\Delta H_{\text{fusion}}$ .

### III.4.5.3.2 Analyse thermomécanique dynamique (Dynamic Mechanical Thermal Analysis DMTA)

Les mesures de DMTA ont été effectuées sur un appareil DMA242C Netzsch chez Arkema au Cerdato sous la direction du Dr Benoît Brulé. Ces mesures ont été réalisées avec des échantillons au contact de mélanges modèles de carburant, ce qui constitue une originalité importante par rapport aux analyses DMTA classiquement décrites dans la littérature.

Tout d'abord, la DMTA a été mise en œuvre pour étudier la variation du module de conservation d'un film d'EVOH d'épaisseur 60  $\mu\text{m}$  lors de son gonflement dans le mélange éthanol/*iso*-octane/toluène de 85/7.5/7.5 en volume, avec une fréquence de mesure de 1.6Hz à 50 °C. L'épaisseur de 60  $\mu\text{m}$  a été choisie pour conduire à une bonne sensibilité de la technique pour ce type d'expérience.



**Figure III. 24** : Variation du module de conservation d'un échantillon EVOH en contact avec un mélange liquide éthanol/*iso*-octane/toluène (85/7.5/7.5 en volume)

La **Figure III. 24** montre que la cinétique de sorption est très lente pour l'EVOH, l'équilibre étant atteint au bout de 5 heures. Ce comportement est dû principalement à ses excellentes propriétés barrières et à son fort taux de cristallinité (30%). Nous avons également observé une chute du module de conservation d'environ un ordre de grandeur. Cette diminution considérable du module de conservation est due à l'effet de plastification très important des solvants absorbés dans le film polymère au contact du mélange modèle de carburant.

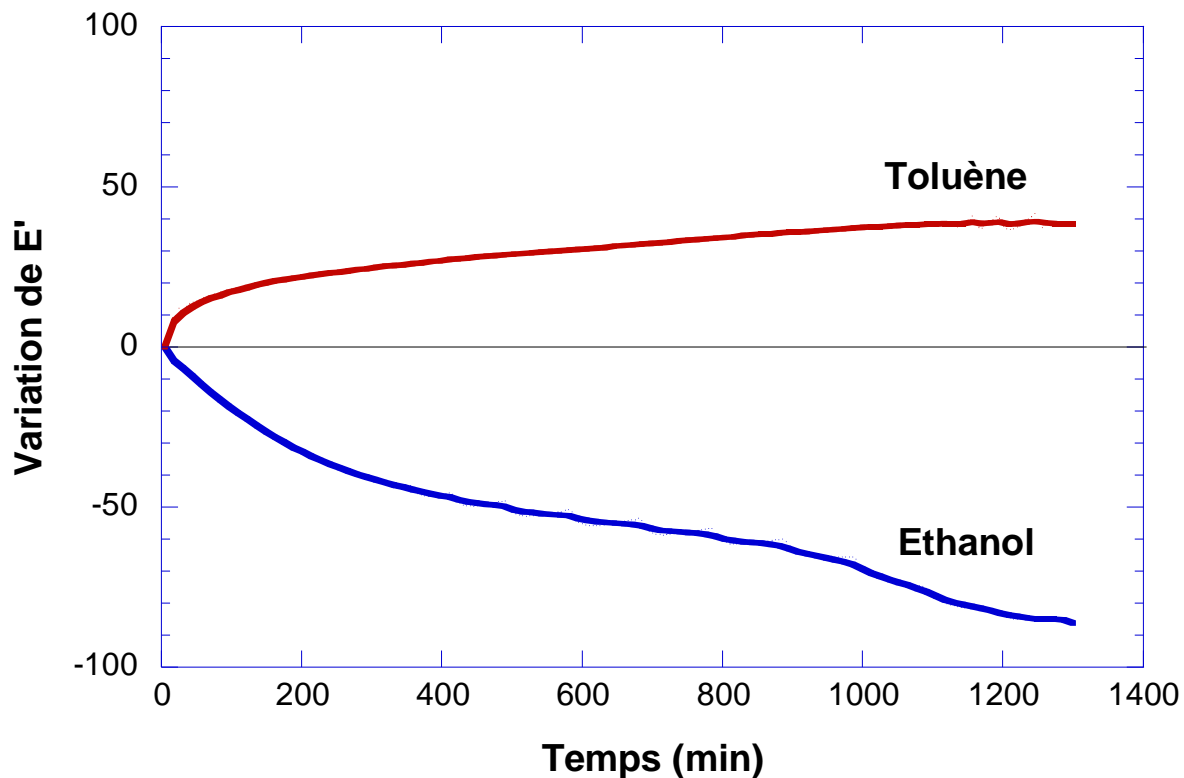


Figure III. 25 : Variation du module de conservation d'un échantillon EVOH en contact avec l'éthanol ou le toluène pur à 50 °C

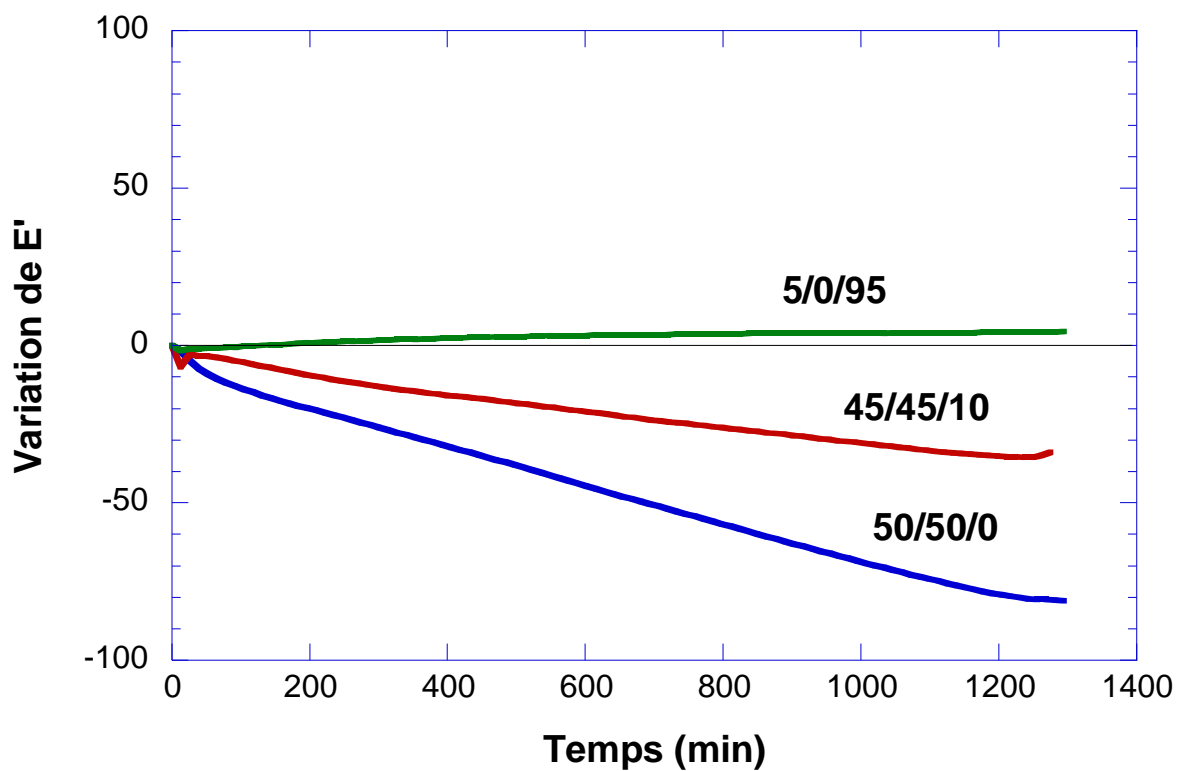
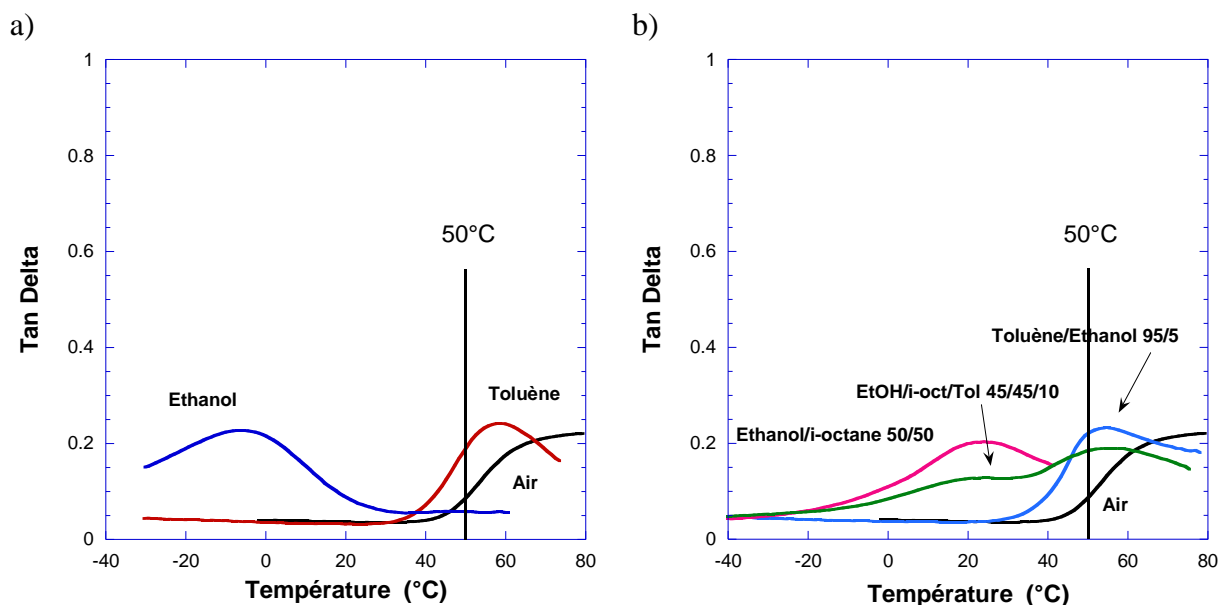


Figure III. 26 : Variation du module de conservation d'un échantillon EVOH en contact avec des mélanges modèles de carburant éthanol/iso-octane/toluène de différentes compositions à 50 °C

Le même type d'essai a ensuite été réalisé avec l'éthanol et le toluène purs, qui sont les deux solvants « pilotes » dans le cadre de l'étude de la perméabilité des matériaux barrières. Nous avons ainsi souhaité pouvoir mettre en évidence la contribution de chacun d'entre eux à l'évolution des propriétés physiques du matériau (**Figure III. 25**) et pouvoir la comparer à ce qui est observé pour les mélanges modèles de carburants (**Figure III. 26**).

D'après la **Figure III. 25**, nous avons pu distinguer deux phénomènes très différents pour l'éthanol et le toluène purs. L'effet de plastification induit par l'éthanol engendre une diminution très importante du module  $E'$  qui peut atteindre jusqu'à -80%. Dans ce cas, l'éthanol est capable d'interagir avec les groupes hydroxyle latéraux du copolymère. Ceci implique alors une compétition entre leurs interactions propres et les interactions avec le solvant protique, conduisant à diminuer la cohésion interne du matériau. A l'inverse, le toluène est un solvant apolaire qui joue le rôle d'anti-plastifiant. En effet, sa présence dans l'EVOH renforce la cohésion du matériau, ce qui se traduit par une augmentation du module d'environ 40%. Dans les deux cas, ces solvants conduisent à une cinétique de gonflement très lente.

La **Figure III. 26** permet ensuite d'évaluer l'influence de mélanges éthanol/*iso*-octane/ toluène de différentes compositions 5/0/95, 45/45/10 et 50/50/0 sur le module de conservation de l'EVOH. Dans tous les cas, l'effet de plastification de l'éthanol semble dominer. Pour le mélange 5/0/95, on ne distingue déjà presque plus de variation de module : l'effet d'anti-plastification de 95% de toluène est donc quasiment neutralisé par seulement 5% d'éthanol. Pour les autres mélanges étudiés, on observe une chute du module qui devient d'autant plus importante que la teneur en éthanol augmente. Par ailleurs, la chute de module est aussi importante pour le mélange 50/50 éthanol/*iso*-octane que pour l'éthanol pur. En revanche, dans tous ces mélanges, l'*iso*-octane ne présente pas d'influence significative à cause de sa très faible sorption dans l'EVOH.



**Figure III. 27** : Evolution du facteur d'amortissement  $\tan \delta$  en fonction de la température pour les échantillons d'EVOH conditionnés avec les solvants purs a) et les mélanges de solvants b)

Pour évaluer le changement de propriétés après conditionnement dans les solvants purs ou en mélange, les échantillons sont analysés par DMTA en présence de solvant. Les mesures ont été

réalisées avec une fréquence de 1.6Hz et une rampe de 2°C/min sur une large gamme de températures.

Le facteur d'amortissement est une mesure du rapport de l'énergie dissipée par amortissement à l'énergie élastique conservée puis restituée durant un cycle de déformation sinusoidale.

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (\text{III. 12})$$

où  $E'$  est le module de conservation qui représente la composante rigide,  $E''$  le module de perte qui représente la composante visqueuse,  $\tan \delta$  est sans unité. En traçant la courbe à isofréquence  $\tan \delta = f(T)$ , la température à laquelle la valeur du facteur de perte est maximale détermine la température de la transition principale  $\alpha$ .

D'après la **Figure III. 27a**, on constate que l'échantillon ayant subi un traitement par l'éthanol présente une chute considérable de  $T_\alpha$  d'environ 80 °C due à la plastification très importante par l'alcool, la  $T_\alpha$  de l'EVOH étudié étant de 70 à 80°C. En revanche, celui traité par le toluène présente une diminution de  $T_\alpha$  très faible, qui est probablement attribuable à une légère augmentation de volume libre induite par la sorption du toluène. Quant aux mélanges modèles de carburant (**Figure III. 27b**), la situation apparaît plus compliquée. En général, la chute de  $T_\alpha$  est d'autant plus importante que la teneur en éthanol est grande.

Il est important de noter que les mesures de sorption et perméabilité ont été réalisées à 50°C, température qui est donc très voisine de la  $T_\alpha$  pour plusieurs des systèmes étudiés. A cette température, les propriétés physiques de l'EVOH peuvent beaucoup changer selon la  $T_\alpha$  et donc la composition du mélange modèle de carburant en contact. C'est très probablement la raison pour laquelle que nous n'avons pas réussi à établir une loi de diffusion universelle pour les deux droites de conjugaison avec l'EVOH. De plus, les teneurs moyennes en éthanol étant plus faibles pour la droite de conjugaison du toluène comparées à celle de l'éthanol, l'effet de plastification de l'alcool est moindre, et donc les flux partiels obtenus pour cette droite de conjugaison sont en général en effet plus faibles.

### III.4.5.3.3 Diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS)

Afin de compléter les études de DSC sur une évolution possible de la cristallinité des films d'EVOH après leur conditionnement dans des mélanges modèles de carburant, une étude par diffraction des rayons X aux grands angles a ensuite été réalisée.

Les mesures ont été effectuées au CERDATO sous la direction du Dr Benoît Brulé pour des films non traités puis traités selon les mêmes conditions que celles décrites précédemment pour les mesures de DSC. Ainsi, durant le traitement de pré-conditionnement, l'échantillon a été immergé dans un mélange modèle de carburant éthanol/iso-octane/toluène de composition 85/7.5/7.5 en volume à 40°C jusqu'à la saturation, puis séché à 23°C sous hotte.

Les spectres de diffraction aux grands angles (WAXS) ont été enregistrés en transmission avec des films d'EVOH de 10 µm dans les conditions suivantes : longueur d'onde définie par la raie principale

K $\alpha$ 1 du cuivre (1.54 Angström), puissance du générateur : 32 kV – 32 mA, et temps de comptage de 3000 s. Pour obtenir un signal suffisant, les mesures ont dû être réalisées en superposant 8 films d'EVOH DT 10  $\mu$ m (**Figure III. 28**).

Les films étudiés sont fortement anisotropes comme le montrent les spectres de diffraction des rayons X obtenus dans les deux directions méridionale et équatoriale. Une déconvolution des spectres a été réalisée afin de pouvoir quantifier la proportion de phase cristalline obtenue en faisant le rapport de l'intensité des raies cristallines sur l'intensité totale du pic principal (**Tableau III. 6**). Même si cette méthode présente des limites, elle permet de comparer des résultats obtenus dans les mêmes conditions de déconvolution et d'observer que le traitement de pré-conditionnement affecte peu la morphologie de l'EVOH dans les conditions étudiées.

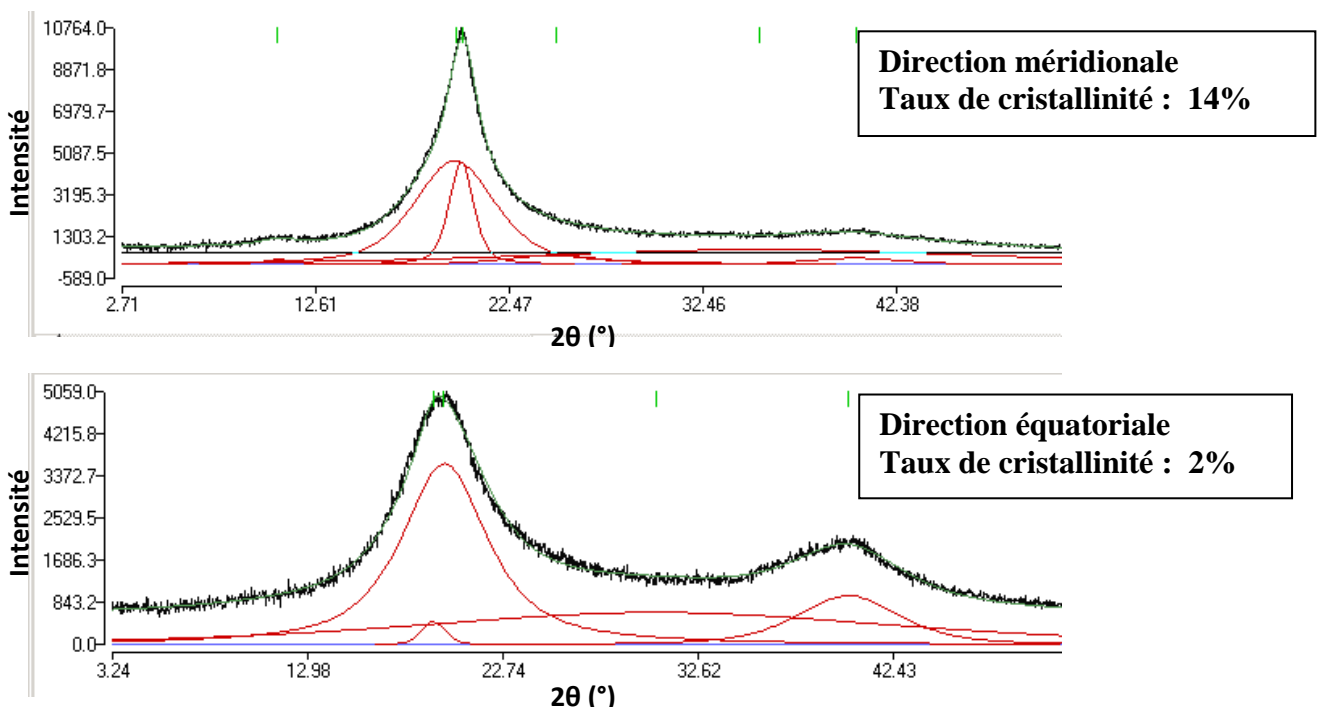
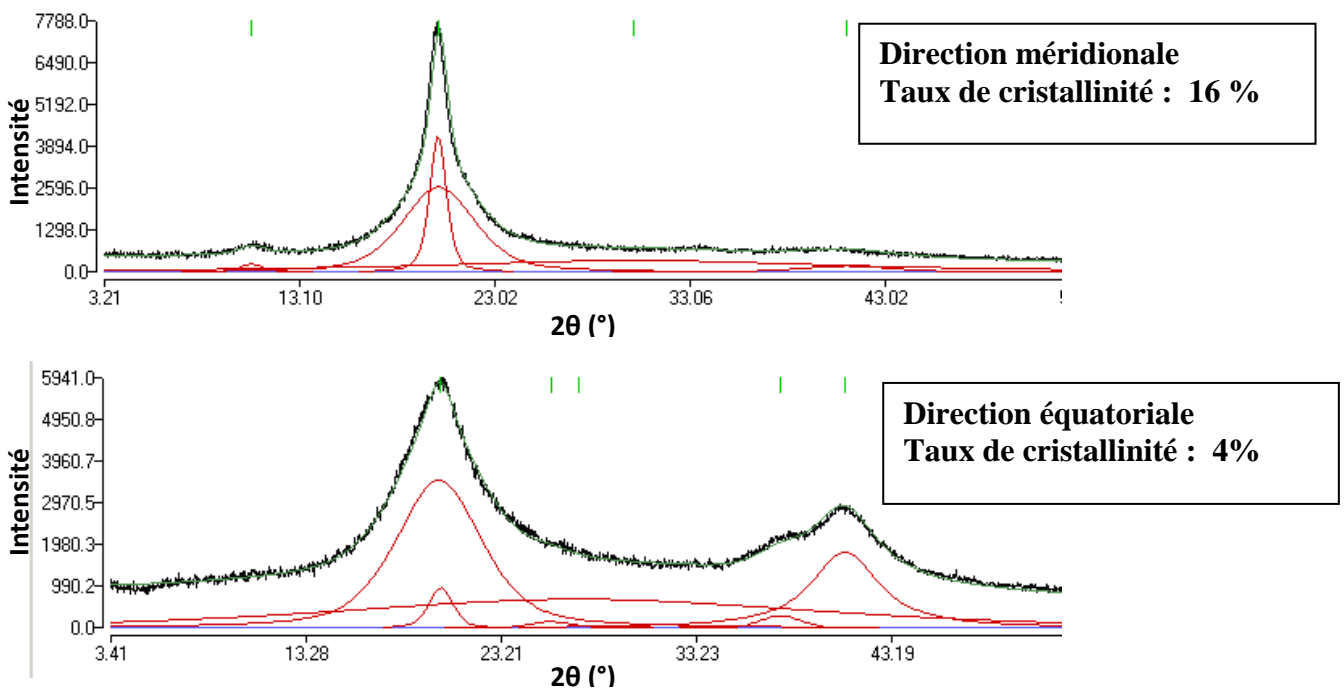
En effet, si les taux de cristallinité dépendent fortement de la direction d'observation (environ 15% en méridional et 4% en équatorial), ils n'évoluent pas de manière significative après le traitement de pré-conditionnement. Quel que soit le spectre, l'observation du pic principal de diffraction garde la même position. La seule différence observée est la légère augmentation de sa largeur après le traitement. Ceci indique une légère diminution de la taille des cristallites. Par ailleurs, les résultats du **Tableau III. 6** montre également qu'il n'y a pas de variation significative au niveau de la phase amorphe après le traitement.

En conclusion, les analyses par diffraction des rayons X aux grands angles confirment les premières observations réalisées par DSC d'une très faible variation de la morphologie de l'EVOH après traitement. Une analyse par diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS) permettrait de compléter cette étude WAXS et notamment de quantifier la faible évolution de la taille des cristallites après le traitement.

**Tableau III. 6** : Résultats de la caractérisation par diffraction des rayons X aux grands angles obtenus pour un échantillon d'EVOH non traité et traité.

	Pic cristallin (101)		Bosse d'amorphe principale		Taux de cristallinité (%)
	Position(Å)	largeur	Position(Å)	largeur	
EVOH film 10 $\mu$ m (sens méridional)	4.42	1.5	4.49	4.9	14 %
EVOH film 10 $\mu$ m (sens équatorial)	4.5	1.5	4.49	5.2	2%
EVOH film 10 $\mu$ m traité (sens méridional)	4.40	1	4.40	4.4	16 %
EVOH film 10 $\mu$ m traité (sens équatorial)	4.40	1.47	4.42	5.2	4 %



a) EVOH 10 $\mu\text{m}$  non traitéb) EVOH 10 $\mu\text{m}$  traité

**Figure III. 28** : Comparaison des résultats de diffraction des rayons X aux grands angles obtenus pour un échantillon d'EVOH non traité (haut) et traité (bas).

### III.5 CONCLUSION

Dans le cadre du modèle de « sorption-diffusion » qui décrit la perméabilité des matériaux polymères denses, l'étape de diffusion au sein du polymère est généralement l'aspect limitant du transfert de matière. Dans ce Chapitre III, nous nous sommes consacrés à la détermination des **lois de diffusion** qui sont indispensables pour la simulation de la perméabilité des films monocouches puis multicouches.

Nous avons, dans un premier temps, réalisé les mesures complémentaires nécessaires pour la modélisation des flux partiels et l'optimisation des paramètres des lois de diffusion. Complétant les mesures réalisées pour la droite de conjugaison de l'éthanol dans la thèse de C. Kanaan, nous nous sommes intéressés à la droite de conjugaison du toluène qui est le second « solvant pilote » pour l'étude de la perméabilité des matériaux barrières considérés. Nous avons ainsi étudié de nouveaux mélanges avec des proportions croissantes en toluène (0-100%) et un complément équi-volumique d'éthanol et d'*iso*-octane pour tous les polymères monocouches étudiés. A l'inverse du PEHD et du liant, l'EVOH a initialement posé des problèmes particuliers en termes de délais de mesures et de reproductibilité, qui ont été résolus grâce à une étape de **pré-conditionnement** des films.

Ensuite, la modélisation des flux partiels nous a permis d'obtenir les lois de diffusion qui décrivent la variation des coefficients de diffusion de chaque espèce (éthanol, *iso*-octane et toluène) en fonction de la composition locale. A cette occasion, nous avons pu mettre en évidence l'importance des effets de **plastification**, de **couplage** et de la contribution de la **convection** pour le transfert global. De manière générale, le toluène induit une plastification des matériaux non ou peu polaires (PEHD et liant) qui conduit à une augmentation du flux de l'éthanol par un effet de synergie. Dans le cas de l'EVOH, l'inverse est observé avec un fort effet plastifiant de l'éthanol qui limite l'effet barrière aux hydrocarbures.

Dans le cas du PEHD et du liant, le modèle **TSVF2** (qui est dérivé du modèle TSVF de Schaezel et considère la fraction volumique totale des solvants) a permis de rendre compte de la diffusion des 3 solvants à l'aide d'un unique jeu de paramètres pour les deux droites de conjugaison. Dans le cas de l'EVOH, ce modèle n'a pas pu être appliqué car la fraction volumique totale ne permet pas une description assez fine du système considéré.

Pour l'EVOH, nous avons alors fait appel au modèle de **Long généralisé** qui considère les fractions massiques de chacun des solvants. Grâce à ce modèle plus complexe qui fait appel à 12 paramètres au lieu de 9 pour le précédent modèle, nous sommes parvenus à rendre compte des flux partiels des 3 solvants pour chacune des droites de conjugaison considérées séparément. Cependant, il n'a pas été possible de généraliser ce modèle en déterminant un unique jeu de paramètres pour les deux droites de conjugaison considérées simultanément. En effet, l'EVOH s'est comporté de manière très différente selon les deux droites de conjugaison.

Les analyses par DSC et rayons X ont montré peu de variation de cristallinité et morphologie après conditionnement de l'EVOH dans les différents mélanges étudiés. Cependant, une étude originale de DMTA des films avant, pendant et après conditionnement dans différents mélanges a apporté de nouveaux éléments très importants pour la compréhension du comportement particulier de ce matériau. Les résultats de DMTA ont en effet montré que l'éthanol est un plastifiant très efficace de

l'EVOH, tandis que le toluène joue un rôle **d'anti-plastifiant** qui est rapidement compensé dès que le mélange modèle de carburant comporte 5% d'éthanol.

Ainsi, la température de transition vitreuse de l'EVOH gonflé par les mélanges modèles de carburant étudiés varie fortement selon leur composition et se trouve parfois très voisine de la température adoptée pour les mesures de perméabilité. Ceci pourrait être la cause des difficultés particulières rencontrées pour ce matériau dont les propriétés mécaniques, et les paramètres des lois de diffusion, varient fortement selon la composition des mélanges modèles de carburant étudiés.

### III.6 RÉFÉRENCES

- [1] J.G. Wijmans and R.W. Baker, The solution-diffusion model: A review, *Journal of Membrane Science*, 107 (1995) 1-21.
- [2] C. Kanaan, Contribution à l'étude de la perméabilité des matériaux polymères multicouches pour l'optimisation des réservoirs pour carburants, thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine. 2006. 190 pages.
- [3] G. Qunhui, Investigation of the permselectivity of chitosan membrane used in pervaporation separation. II. Influences of temperature and membrane thickness, *Journal of Membrane Science*, 98 (1995) 223-232.
- [4] M. Nulman, A. Olejnik, M. Samus, E. Fead, and G. Rossi, Fuel permeation performance of polymeric materials analyzed by gas chromatography and sorption techniques, 1998, SAE Special Publications, p. 41-47.
- [5] J.P. Garcia Villaluenga and A. Tabe-Mohammadi, A review on the separation of benzene/cyclohexane mixtures by pervaporation processes, *Journal of Membrane Science*, 169 (2000) 159-174.
- [6] B. Smitha, D. Suhanya, S. Sridhar, and M. Ramakrishna, Separation of organic-organic mixtures by pervaporation--a review, *Journal of Membrane Science*, 241 (2004) 1-21.
- [7] C. Gagnard, Permeability of semicrystalline polymers to toluene/methanol mixture, *Journal of Applied Polymer Science*, 90 (2003) 2727-2733.
- [8] K. Friess, J.C. Jansen, O. Vopicka, A. Randová, V. Hynek, M. Sípek, L. Bartovská, P. Izák, M. Dingemans, J. Dewulf, H. Van Langenhove, and E. Drioli, Comparative study of sorption and permeation techniques for the determination of heptane and toluene transport in polyethylene membranes, *Journal of Membrane Science*, 338 (2009) 161-174.
- [9] B. Barrière and L. Leibler, Permeation of a solvent mixture through an elastomeric membrane - The case of pervaporation, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 41 (2003) 183-193.
- [10] 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.
- [11] J. Crank, The mathematics of diffusion, 2d ed, Clarendon Press, Oxford, [Eng], 1979, viii, 414 p. ISBN 0198534116.
- [12] 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.
- [13] J.P. Brun, C. Larchet, R. Melet, and G. Bulvestre, Modelling of the pervaporation of binary mixtures through moderately swelling, non-reacting membranes, *Journal of Membrane Science*, 23 (1985) 257-283.
- [14] P. Schaetzel, A simplified solution-diffusion theory in pervaporation: The total solvent volume fraction model, *Journal of Membrane Science*, 244 (2004) 117-127.

- 
- [15] R. Clément, A. Jonquières, 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.
- [16] A. Apicella and H.B. Hopfenberg, Water-swelling behavior of an ethylene-vinyl alcohol copolymer in the presence of sorbed sodium chloride, *Journal of Applied Polymer Science*, 27 (1982) 1139-1148.
- [17] A. Lopez-Rubio, R. Gavara, and J.M. Lagaron, Unexpected partial crystallization of an amorphous polyamide as induced by combined temperature and humidity, *Journal of Applied Polymer Science*, 102 (2006) 1516-1523.
- [18] A. Lopez-Rubio, J.M. Lagaron, E. Giménez, D. Cava, P. Hernandez-Munoz, T. Yamamoto, and R. Gavara, Morphological alterations induced by temperature and humidity in ethylene-vinyl alcohol copolymers, *Macromolecules*, 36 (2003) 9467-9476.
- [19] Z. Zhang, I.J. Britt, and M.A. Tung, Water Absorption in EVOH Films and Its Influence on Glass Transition Temperature, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 37 (1999) 691-699.

## ANNEXE III.1 : COMPARAISON DES FLUX SIMULES ET MESURES POUR LE PEHD ER 2283 A 50°C

Droite de conjugaison de l'éthanol :

EtOH % vol.	Flux éthanol (g/h/m <sup>2</sup> )		Flux <i>iso</i> -octane (g/h/m <sup>2</sup> )		Flux toluène (g/h/m <sup>2</sup> )		Flux total (g/h/m <sup>2</sup> )	
	Exp	Cal	Exp	Cal	Exp	Cal	Exp	Cal
0	0.0000	0.0000	3.7598	3.6760	34.7760	42.8480	38.5358	46.5240
20	1.9512	2.1619	3.0081	3.3610	24.7760	36.9240	29.7353	42.4469
40	1.7480	0.6790	2.2764	1.1554	17.6020	12.8950	21.6264	14.7294
60	1.4634	0.9367	1.4431	0.8911	10.5890	8.3703	13.4955	10.1981
80	0.7134	1.3819	0.3415	0.4655	2.8659	4.3865	3.9208	6.2339
90	0.5589	0.4938	0.1260	0.1135	1.1585	0.9191	1.8434	1.5264
100	0.4268	0.2643	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.4268	0.2643

Droite de conjugaison du toluène :

Tol % vol.	Flux éthanol (g/h/m <sup>2</sup> )		Flux <i>iso</i> -octane (g/h/m <sup>2</sup> )		Flux toluène (g/h/m <sup>2</sup> )		Flux total (g/h/m <sup>2</sup> )	
	Exp	Cal	Exp	Cal	Exp	Cal	Exp	Cal
0	0.8834	0.8333	1.0224	2.2003	0.0000	0.0000	1.9058	3.0336
5	1.0123	1.0236	1.5501	2.2876	2.3058	3.425	4.8682	6.7362
10	1.1787	1.2119	1.9847	2.3157	5.2302	6.8865	8.3936	10.4141
15	1.3735	1.4173	2.3314	2.3247	8.8005	10.568	12.5054	14.3100
20	1.5875	1.6252	2.5957	2.3052	12.912	14.244	17.0952	18.1744
25	1.8118	1.8411	2.7828	2.2711	17.461	17.999	22.0556	22.1112
30	2.037	2.0543	2.8982	2.2207	22.342	21.734	27.2772	26.0090
40	2.4543	2.4404	2.9352	2.0799	32.682	29.017	38.0715	33.5373
60	2.9004	2.8048	2.3837	1.6612	52.752	42.678	58.0361	47.1440
80	2.3426	2.1524	1.284	1.0102	66.431	56.058	70.0576	59.2206
100	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	67.031	71.652	67.0310	71.6520

## ANNEXE III.2 : COMPARAISON DES FLUX SIMULES ET MESURES POUR LE LIANT 18334 A 50°C

Droite de conjugaison de l'éthanol :

EtOH % vol.	Flux éthanol (g/h/m <sup>2</sup> )		Flux <i>iso</i> -octane (g/h/m <sup>2</sup> )		Flux toluène (g/h/m <sup>2</sup> )		Flux total (g/h/m <sup>2</sup> )	
	Exp	Cal	Exp	Cal	Exp	Cal	Exp	Cal
0	0.0000	0.0000	42.331	32.914	248.96	236.53	291.2910	269.4440
20	12.188	6.3469	35.521	22.556	184.64	169.83	232.3490	198.7329
40	11.615	7.6823	28.294	16.63	135.94	109.69	175.8490	134.0023
60	9.1667	7.9774	17.747	11.816	79.622	71.198	106.5357	90.9914
70	6.9922	5.2132	11.133	7.679	49.219	44.258	67.3442	57.1502
80	4.5964	4.2045	4.974	4.1608	22.227	22.766	31.7974	31.1313
90	2.9167	4.5319	1.7188	1.7193	7.4089	8.698	12.0444	14.9492
100	1.6406	1.7059	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.6406	1.7059

Droite de conjugaison du toluène :

Tol % vol.	Flux éthanol (g/h/m <sup>2</sup> )		Flux <i>iso</i> -octane (g/h/m <sup>2</sup> )		Flux toluène (g/h/m <sup>2</sup> )		Flux total (g/h/m <sup>2</sup> )	
	Exp	Cal	Exp	Cal	Exp	Cal	Exp	Cal
0	5.4045	8.4898	23.096	29.66	0.0000	0.0000	28.5005	38.1498
10	7.4036	10.206	26.067	33.29	33.634	59.997	67.1046	103.4930
20	8.9033	10.314	28.006	29.897	76.228	106.83	113.1373	147.0410
30	10.868	12.245	27.372	31.58	145.45	169.32	183.6900	213.1450
40	11.981	11.568	24.67	26.807	202.75	210.76	239.4010	249.1350
50	11.797	11.265	19.503	23.718	246.9	254.97	278.2000	289.9530

### ANNEXE III.3 : COMPARAISON DES FLUX SIMULES ET MESURES POUR L'EVOH DT A 50°C

Droite de conjugaison de l'éthanol :

EtOH % vol.	Flux éthanol (g/h/m <sup>2</sup> )		Flux <i>iso</i> -octane (g/h/m <sup>2</sup> )		Flux toluène (g/h/m <sup>2</sup> )		Flux total (g/h/m <sup>2</sup> )	
	Exp	Cal	Exp	Cal	Exp	Cal	Exp	Cal
60	7.9832	8.1574	0.0245	0.0247	0.5401	0.5420	8.5478	8.7241
65	8.5784	8.7743	0.0210	0.0207	0.4942	0.4958	9.0936	9.2908
70	9.3662	9.4317	0.0175	0.0175	0.4431	0.4445	9.8268	9.8937
75	10.207	10.1930	0.0140	0.0135	0.3932	0.3890	10.6142	10.5955
80	11.38	11.0400	0.0105	0.0107	0.3398	0.3293	11.7303	11.3800
85	12.22	12.0550	0.0070	0.0075	0.2598	0.2633	12.4868	12.3258
90	13.393	13.3080	0.0035	0.0047	0.1786	0.1884	13.5751	13.5011
95	14.828	14.8490	0.0018	0.0023	0.1005	0.1014	14.9302	14.9526

Droite de conjugaison du toluène :

Tol % vol.	Flux éthanol (g/h/m <sup>2</sup> )		Flux <i>iso</i> -octane (g/h/m <sup>2</sup> )		Flux toluène (g/h/m <sup>2</sup> )		Flux total (g/h/m <sup>2</sup> )	
	Exp	Cal	Exp	Cal	Exp	Cal	Exp	Cal
0	3.0385	3.3815	0.0861	0.0795	0.0000	0.0000	3.1246	3.4610
5	2.8967	2.9605	0.0564	0.0518	0.0725	0.0539	3.0256	3.0662
10	2.8249	2.6448	0.0236	0.0343	0.0718	0.0742	2.9203	2.7533
15	2.7745	2.4456	0.0210	0.0275	0.0832	0.0910	2.8787	2.5641
20	2.5551	2.2666	0.0084	0.0186	0.0875	0.0887	2.6510	2.3740
30	2.2435	2.0710	0.0081	0.0125	0.0902	0.0930	2.3417	2.1765
40	1.8950	1.9290	0.0046	0.0084	0.0819	0.0933	1.9815	2.0307
60	1.0718	1.5573	-	0.0042	0.0495	0.0693	1.1213	1.6309
80	0.5005	0.8181	-	0.0012	0.0352	0.0353	0.5357	0.8546
100	0.0000	0.0000	-	0.0000	0.0119	0.0088	0.0119	0.0088



## **CHAPITRE IV**

# **MESURE ET PREDICTION DES PROPRIETES DE PERMEABILITE DES MATERIAUX POLYMERES BARRIERES MULTICOUCHES**



## IV.1 INTRODUCTION

Les propriétés de perméabilité de différentes structures multicouches vont être discutées dans ce chapitre. Tout d'abord, nous avons focalisé notre étude sur les bicouches qui correspondent à des éléments de structures multicouches de réservoirs industriels pour carburants. Dans ces structures bicouches, les matériaux polymères utilisés sont le PEHD, l'EVOH et le liant dont nous avons déjà étudié les propriétés en tant que monocouches. La compréhension du mécanisme de transfert de matière à travers une structure composée de deux couches de natures différentes est en effet essentielle pour la prédiction du comportement d'un multicouche car ce dernier peut simplement être considéré comme une succession de plusieurs unités de bicouches.

Ensuite, nous avons caractérisé un film tricouche constitué de PEHD, du liant et d'EVOH avec une épaisseur assez mince pour pouvoir attendre le régime stationnaire de transfert de matière dans un délai raisonnable. Nous avons limité nos mesures expérimentales à cette structure déjà très complexe, car au-delà de cette limite, le temps de mise en équilibre des flux devient trop important pour pouvoir être simplement étudié dans le cadre d'une thèse. De plus, les flux à mesurer sont tellement faibles qu'ils deviennent parfois proches du seuil de détection du chromatographe en ligne. Dans ce dernier cas, l'incertitude de mesure résulte en une faible reproductibilité.

La prédiction des flux partiels à travers les structures multicouches à partir des propriétés des monocouches correspondantes est encore plus difficile que leur détermination expérimentale. Il faut prendre en considération plusieurs points délicats de manière simultanée :

- Premièrement, les coefficients de diffusion – qui dépendent des compositions locales en solvants et de la nature du polymère considéré – peuvent varier de façon très significative au sein du multicouche car notamment les teneurs en solvants sont souvent très différentes d'un polymère à l'autre.
- Deuxièmement, l'interface de deux couches génère une discontinuité des profils de composition de chaque espèce. Comment peut-on prendre en compte cette difficulté et calculer les compositions aux interfaces amont et aval de chacune des couches considérées ?
- Enfin, quelle est la cinétique de transfert pour une bicouche A-B ? Quelle est la couche limitante pour le transfert de matière et par quel mécanisme (cinétique ou thermodynamique) ? L'identification de l'origine de cette limitation est primordiale pour la prédiction des flux à travers la structure bicouche puis multicouche.

Finalement, la première partie de ce chapitre est consacrée à des études expérimentales de perméabilité sur des bicouches et une tricouche qui correspondent à des éléments de structure de réservoirs commercialisés. Les mesures ont été réalisées dans les deux sens du transfert afin de reproduire les deux limitations de transfert qui seront présentées en détail plus loin dans ce chapitre. Ensuite, les principes de calcul des flux pour les multicouches seront présentés, avec un programme qui permet de prédire ces flux à partir des paramètres caractéristiques de chaque polymère composant le film multicouche. Nous confronterons les valeurs mesurées et les flux prédits, pour les deux bicouches et la tricouche étudiées. Enfin, nous avons également abordé le calcul pour des structures plus complexes plus représentatives des structures multicouches

présentes dans les réservoirs commerciaux. Dans ce dernier cadre, nous avons essayé d'identifier les différents aspects qui gouvernent les perméabilités de ces multicouches complexes.

## IV.2 ÉTUDE EXPERIMENTALE DE LA PERMEABILITE DES MULTICOUCHES

Le **Tableau IV. 1** présente les caractéristiques des bicouches et de la tricouche que nous avons étudiées de façon expérimentale. Parmi tous les matériaux multicouches que nous avons à disposition, nous avons choisi de préférence les films de faibles épaisseurs pour atteindre le régime permanent dans un délai ne dépassant pas la dizaine d'heures.

**Tableau IV. 1** : Les différents films multicouches étudiés

	<b>Epaisseurs (µm)</b>	<b>Mesurées optiquement</b>
<b>PEHD/Liant</b>	25/10	24/10
	50/10	45/8
<b>EVOH/Liant</b>	20/10	25/9
<b>PEHD/Liant/EVOH</b>	50/10/10	48/10/10
	25/10/10	25/11/10

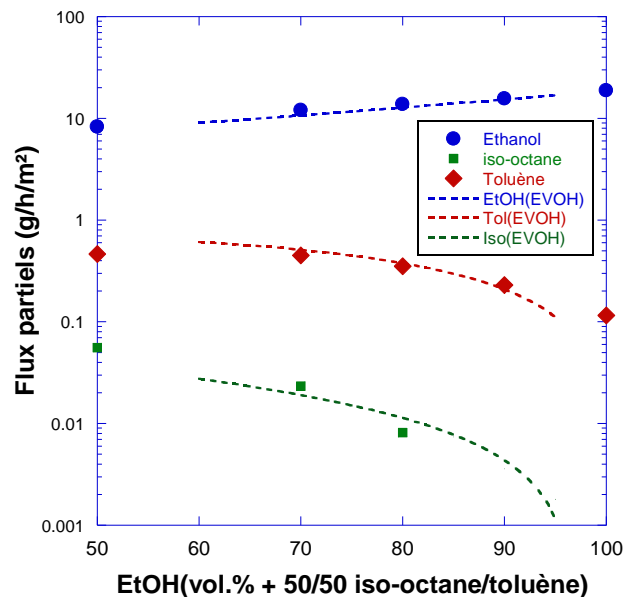
Par convention, pour toutes les structures multicouches qui suivent, le premier matériau nommé est celui qui se trouve au contact de la charge liquide. Par exemple, dans la structure bicouche dénommé « Liant/EVOH », le liant se trouve à l'amont et l'EVOH est à l'aval.

De manière générale, il faut noter que ces mesures expérimentales sur les multicouches ont été particulièrement difficiles à réaliser. En effet, le temps de mise en régime est très long et peut atteindre une dizaine d'heures pour chaque composition testée. Par ailleurs, le temps de piégeage pour chaque cycle de mesure sur l'automate, généralement limité à 300 secondes pour les mesures standards, a dû parfois être triplé pour pouvoir réaliser la mesure des flux les plus faibles. Enfin, le choix de l'échantillon est parfois délicat car il est difficile d'obtenir un film d'épaisseur régulière pour toutes les couches, et la détermination de l'épaisseur de chaque couche par microscopie optique est moins précise que pour les films monocouches.

Les mesures ont été réalisées à 50°C, température qui correspond à celle de la caractérisation des matériaux monocouches, pour permettre la comparaison des valeurs mesurées avec les prédictions obtenues à partir des propriétés des monocouches correspondantes.

## IV.2.1 Les perméabilités des structures bicouches

### IV.2.1.1 La bicouche EVOH/Liant

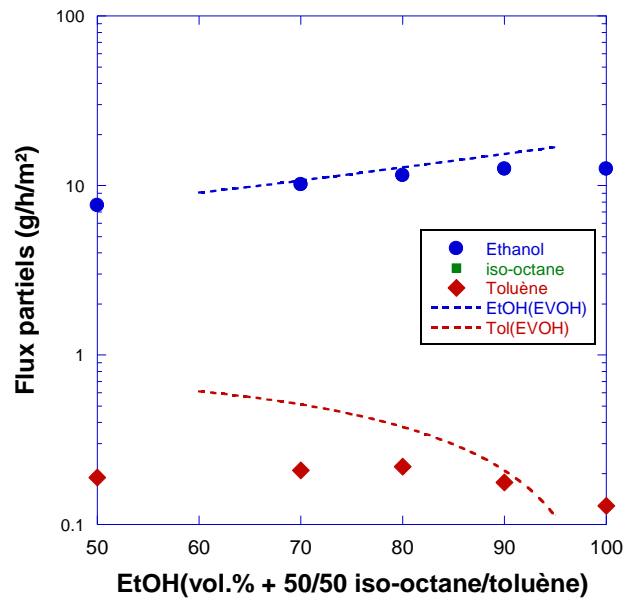


**Figure IV. 1 :** Flux partiels à travers le film bicouche EVOH (24 $\mu$ m)/Liant (9 $\mu$ m) en fonction de la fraction volumique en éthanol dans la charge liquide (la ligne en pointillé représente les flux partiels mesurés pour le film d'EVOH monocouche rapportés à une épaisseur de 24 $\mu$ m)

La bicouche d'EVOH (24  $\mu$ m)/Liant (9  $\mu$ m) a été tout d'abord testée pour des mélanges équimoléculaires d'*iso*-octane et de toluène et des proportions variables en éthanol. Ces mélanges correspondent aux modèles d'essence utilisés pour tester les réservoirs commerciaux.

On y retrouve des profils de flux partiels très voisins de ceux précédemment obtenus pour le film monocouche d'EVOH (**Figure IV. 1**). L'éthanol domine toujours très largement le transfert de matière d'un facteur 10 ou plus, et le flux de l'*iso*-octane est à peine mesurable et finit par devenir indétectable pour les teneurs en *iso*-octane les plus faibles. La perméabilité globale augmente avec la composition en éthanol qui est un plastifiant de l'EVOH. De manière logique, les flux partiels sont donc proches de ceux mesurés pour le film monocouche car la deuxième couche (le Liant) ne contribue pas de manière significative à l'effet barrière global comparé à l'EVOH.

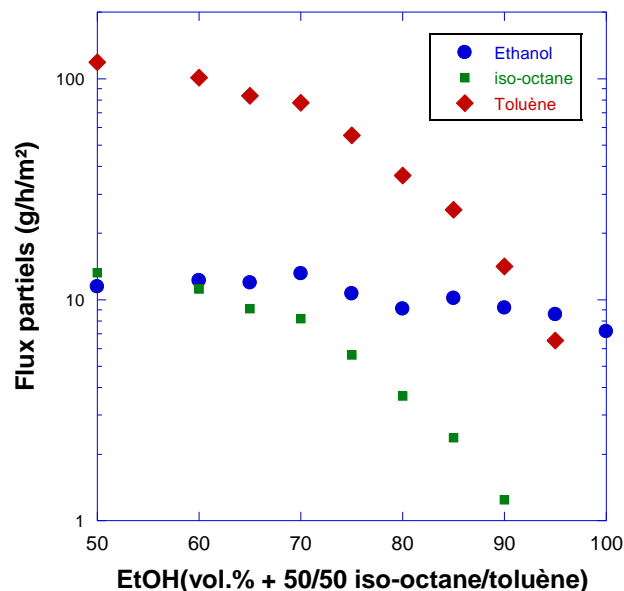
Nous avons également testé le transfert de matière dans le sens contraire, c'est-à-dire qu'il s'agit de la même bicouche que la précédente mais elle est orientée de manière que la face du Liant se trouve en contact de la charge liquide. Comme montré dans la **Figure IV. 2**, la perméabilité de cette bicouche est plus faible dans ce sens que dans l'autre. Dans ce cas, la bicouche est moins perméable que la monocouche d'EVOH, et le flux d'*iso*-octane est hors de détection pour tout le domaine de composition. On observe également que la courbe du flux de toluène varie très peu dans cette gamme de composition. L'effet de l'augmentation de la teneur en toluène dans la charge est donc ici compensé par la diminution de la plastification induite par l'éthanol.



**Figure IV. 2 :** Flux partiels à travers le film bicouche Liant (9 $\mu$ m)/EVOH (24 $\mu$ m) en fonction de la fraction volumique en éthanol dans la charge liquide (la ligne en pointillé représente les flux partiels mesurés pour le film d'EVOH monocouche rapportés à une épaisseur de 24 $\mu$ m)

#### IV.2.1.2 La bicouche PEHD/Liant

Il s'agit d'une bicouche associant deux polymères de natures très proches (rappel : le Liant est un polyéthylène modifié). Les mesures de perméabilité ont été réalisées sur la bicouche la plus mince, avec une épaisseur totale d'environ 34 $\mu$ m (soit 24 $\mu$ m de PEHD et 10 $\mu$ m de Liant).

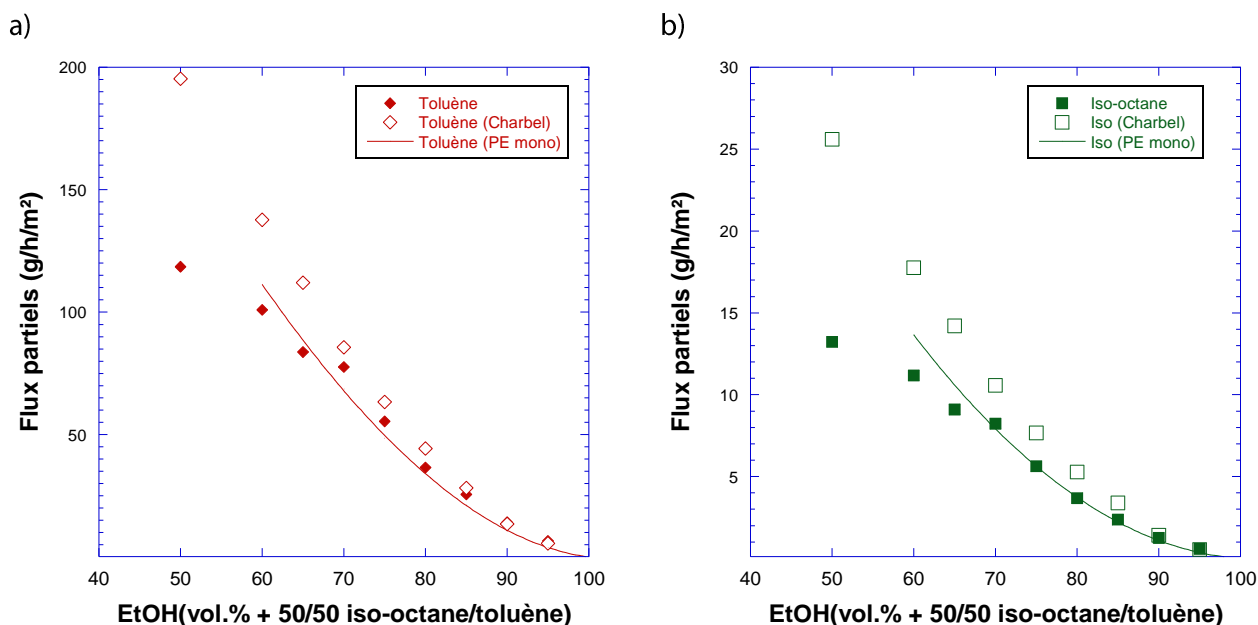


**Figure IV. 3 :** Flux partiels à travers le film bicouche PEHD (24 $\mu$ m)/Liant (10 $\mu$ m) en fonction de la fraction volumique en éthanol dans la charge liquide

D'après la **Figure IV. 3**, on observe des allures de courbes de perméabilité similaires à celles du film PEHD monocouche (voire la **Figure III. 3**). Les perméabilités des deux hydrocarbures diminuent

rapidement lorsque leurs teneurs dans la charge diminuent, tandis que la perméabilité à l'éthanol reste à un niveau presque constant sur tout le domaine de composition étudié. Il semble que le gain dû à l'augmentation de la teneur en éthanol ait été compensé par une moindre plastification par les hydrocarbures lorsque leurs teneurs diminuent dans les mélanges modèles de carburants étudiés.

Dans la thèse de C. Kanaan[1], le comportement de cette bicouche avait posé question car il avait été montré que la bicouche PEHD (24 $\mu$ m)/Liant (10 $\mu$ m) était plus perméable que le PEHD monocouche d'épaisseur 24 $\mu$ m. A cette époque-là, l'équipe d'Anne Jonquière n'avait pas encore mis en évidence l'influence particulière de l'épaisseur du PEHD sur ses propriétés de perméabilité, comme nous l'avons décrit dans le Chapitre III de cette thèse. Pour faire cette comparaison, les flux du PEHD monocouche avaient donc été simplement recalculés à partir des propriétés d'un film de 200 $\mu$ m d'épaisseur, en considérant qu'ils variaient de façon inversement proportionnelle à l'épaisseur entre 24 $\mu$ m et 200 $\mu$ m, ce qui n'est pas le cas (cf Chapitre III – **Figure III. 4**).



**Figure IV. 4** : Comparaison des deux séries de flux partiels mesurés pour le film bicouche PEHD (24 $\mu$ m)/Liant (10 $\mu$ m) lors de ma thèse (symboles pleins) et de la thèse précédente de C. Kanaan (symboles creux) : a) le flux de toluène ; b) le flux d'iso-octane. La ligne continue représente le flux de référence par un film de PEHD monocouche de 24 $\mu$ m d'épaisseur.

Afin de lever le doute sur cette question, la **Figure IV. 4** permet de comparer directement les flux partiels de toluène et d'iso-octane obtenus pour le film bicouche PEHD (24 $\mu$ m)/Liant (10 $\mu$ m) avec ceux d'un film PEHD monocouche d'épaisseur 24 $\mu$ m (épaisseur de la couche limitante). Comme nous ne disposons pas des valeurs de flux pour un film de PEHD monocouche de 24 $\mu$ m mais de 25 $\mu$ m, par souci de rigueur, nous avons donc recalculé ces flux en considérant qu'ils varient de façon inversement proportionnelle à l'épaisseur sur cette plage très étroite de variation des épaisseurs. La **Figure IV. 4** montre que les flux partiels que nous avons mesurés pour la bicouche sont très voisins de ceux obtenus pour le PEHD monocouche d'épaisseur 24 $\mu$ m, pour toutes les mesures effectuées dans la même gamme de composition. Il semble donc que le problème initialement rencontré par C. Kanaan soit donc au moins en partie attribuable à la règle d'inverse

proportionnalité appliquée pour la comparaison des flux à deux épaisseurs de PEHD très différentes.

Cependant, on notera que cette bicouche nous pose quand même la question de l'écart entre les deux séries de mesure réalisées pendant ma thèse et la thèse précédente de Charbel Kanaan. Cet écart est très faible pour les mélanges comportant au moins 65% d'éthanol mais il se creuse pour des teneurs inférieures en éthanol. Dans ce domaine de composition, les mélanges modèles de carburants sont les plus enrichis en hydrocarbures, ce qui correspond aux matériaux PEHD et Liant les plus gonflés. A ce stade, cette observation, associée à la non reproductibilité des mesures réalisées dans les deux thèses, pourrait confirmer l'hypothèse précédemment faite par C. Kanaan d'un manque de résistance ou de défauts structurels de l'interface pour le film bicouche qu'il avait testé. En effet, des défauts structurels au niveau de l'interface pourraient s'agrandir avec le taux de gonflement et donc la teneur en hydrocarbures dans les mélanges modèles testés, et conduire aux valeurs de flux excessives observées.

## IV.2.2 Les perméabilités des structures tricouches La tricouche PEHD/Liant/EVOH

Nous avons réalisé des mesures de perméabilité sur la tricouche PEHD/Liant/EVOH, avec des épaisseurs de couches respectives 25/11/10 $\mu$ m, qui combinent les trois principaux polymères étudiés. Les mesures ont été effectuées dans les deux sens de transfert pour l'ensemble de la droite de conjugaison de l'éthanol afin de représenter de la façon la plus large possible le transfert à travers cette structure complexe modèle.

Les résultats obtenus sont présentés dans la **Figure IV. 5** et la **Figure IV. 6**, dont on peut tirer plusieurs remarques importantes :

- Qualitativement, le composé le plus transféré à travers cette tricouche est l'éthanol qui est un composé très polaire de petite taille. Sa grande mobilité dans l'EVOH, qui est la couche la moins perméable de la structure étudiée, lui permet de pénétrer plus facilement au travers. En revanche, malgré la grande affinité entre les hydrocarbures et le PEHD ou le Liant, les flux des deux hydrocarbures restent à un niveau très inférieur (moins de 5% de ceux de l'éthanol) et le flux de l'*iso*-octane n'est même plus détectable pour les charges qui contiennent moins de 45% d'*iso*-octane.
- L'ordre des flux des plus grands aux plus petits est similaire à celui observé pour la bicouche Liant/EVOH, ce qui justifie l'importance de la présence de couche d'EVOH pour réduire les flux de toluène et d'*iso*-octane.
- Les courbes de flux d'éthanol et, dans une moindre mesure, du toluène passent par un maximum qui correspond à une teneur en éthanol comprise entre 50 et 60%. Deux effets concurrents agissent donc ensemble sur ces deux flux. Il s'agit, d'une part, de l'augmentation de l'activité de l'éthanol dans la charge liquide qui favorise son passage, et d'autre part, de la diminution de l'activité du toluène qui rend les couches de PEHD et de Liant moins perméables. Il est important de noter que ce phénomène de compensation n'est observé que pour le cas où le PEHD est en contact avec la charge liquide (**Figure IV. 5**). Dans l'autre sens de transfert, le PEHD et le Liant se trouvent à aval de l'EVOH, et c'est donc l'augmentation de l'activité de l'éthanol et celle de la plastification induite qui dominent largement (**Figure IV. 6**).



- Sur la **Figure IV. 6** pour la tricouche EVOH/Liant/PEHD, on constate que les flux de toluène et d'*iso*-octane sont de 3 à 10 fois supérieurs à ceux de la tricouche PEHD/Liant/EVOH correspondant à l'autre sens de transfert. L'effet de barrière de l'EVOH est « protégé » par la couche PEHD dans le sens PEHD/Liant/EVOH. Dans l'autre sens du transfert, l'EVOH est exposé directement à la charge et l'effet de plastification par l'éthanol facilite le passage des hydrocarbures, ce qui diminue le caractère barrière de la structure tricouche globale.

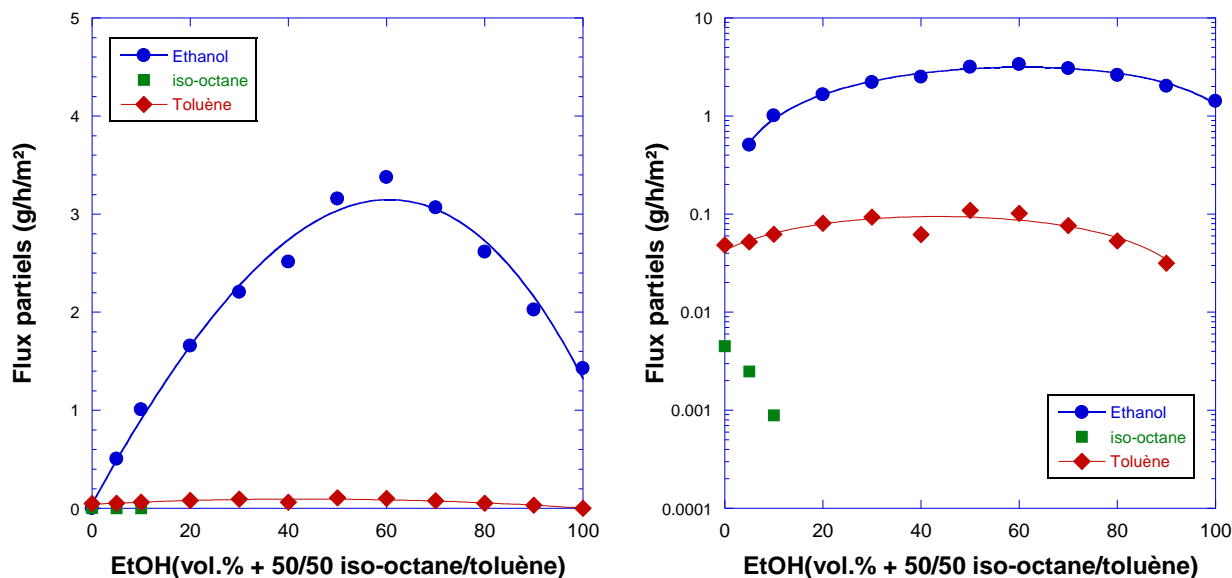


Figure IV. 5 : Flux partiels à travers le film tricouche PEHD (25µm)/Liant (11µm)/EVOH (10µm) en fonction de la fraction volumique en éthanol dans la charge liquide

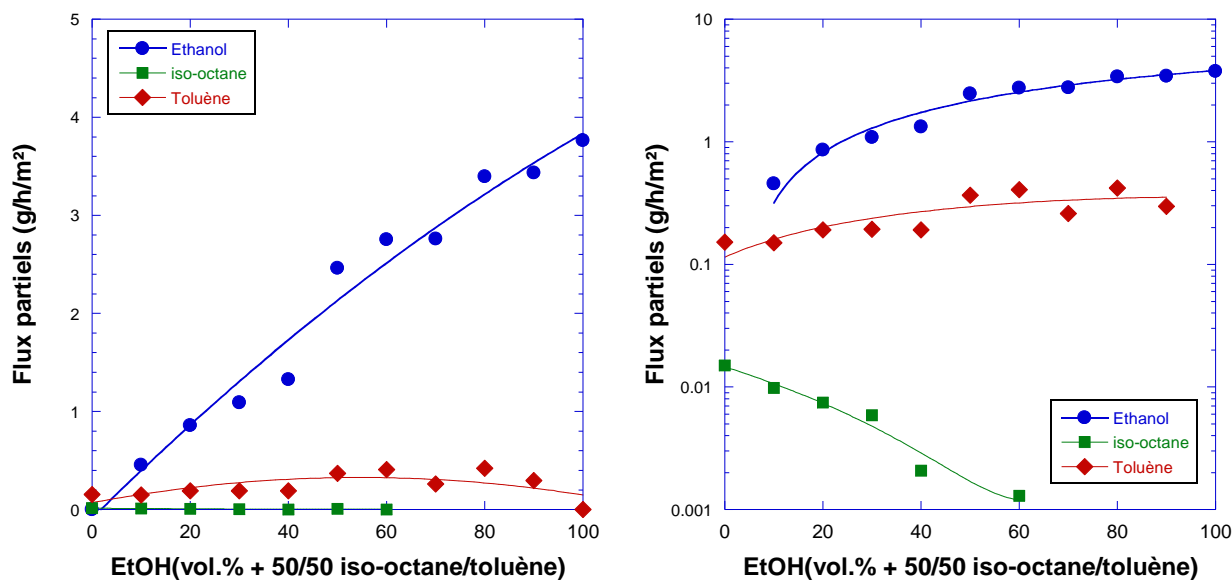


Figure IV. 6 : Flux partiels à travers le film tricouche EVOH (10µm)/Liant (11µm)/PEHD (25µm) en fonction de la fraction volumique en éthanol dans la charge liquide

## IV.3 MODELISATION DU TRANSFERT A TRAVERS UNE STRUCTURE MULTICOUCHE

### IV.3.1 Considérations générales

L'enjeu final de cette modélisation est de pouvoir prédire l'ensemble des flux partiels (éthanol, *iso*-octane et toluène) à travers des structures multicouches qui se composent de plusieurs couches de polymères de natures et d'épaisseurs différentes. Pour l'industrie, réaliser cette prédiction à un ordre de grandeur près serait déjà un progrès considérable par rapport à l'expérience et à l'état de l'art existants. Notre objectif ici est de pouvoir réaliser cette prédiction à partir des propriétés des monocouches correspondantes (*cf.* Chapitre III) pour n'importe quelle combinaison de multicouches impliquant le PEHD, le liant et l'EVOH (c'est-à-dire 3 polymères leaders de ce marché) et toute la gamme de compositions du système ternaire éthanol/*iso*-octane/toluène à 50 °C.

Différant en plusieurs points des calculs effectués pour les films monocouches, ceux des multicouches nécessitent plus de considération car il faut gérer plusieurs points délicats de façon globale :

- Tout d'abord, les calculs se basent toujours sur le **modèle « sorption-diffusion »** vu précédemment. Les conditions limites pour les deux extrémités de la structure sont identiques à celles adoptées pour le calcul des monocouches. Ainsi, les concentrations des 3 solvants à l'amont de la multicouche sont fixées par les données expérimentales de sorption, et les concentrations à l'aval sont considérées comme nulles. Quant aux conditions limites à l'interface entre les deux polymères, le problème se complique fortement.
- Les profils de concentration à travers un film multicouche sont discontinus au niveau des interfaces entre les différentes couches. Selon les propriétés de chaque polymère et de chaque solvant considéré, le niveau du profil est plus ou moins élevé et pour pouvoir le calculer, nous avons fait l'hypothèse d'une **continuité de l'activité** de chaque espèce en régime stationnaire **dans le cas d'un équilibre à l'interface**. Il est logique d'admettre que la composition produite par les flux sortants de la couche amont soit prise comme valeur de la composition en contact avec la couche suivante. Ici, nous rappelons, selon ce qui a été développé au Chapitre II, que les activités des solvants à l'interface aval de la couche précédente et celles de ces mêmes solvants prises dans un milieu liquide de même composition ne sont pas identiques. Pour réaliser le calcul des activités de chaque solvant dans le polymère à l'interface aval de la couche précédente, il faut donc faire appel à un modèle de sorption (UNIUAC ou SORPFIT). Une fois ces activités connues et en considérant leur continuité dans le cas d'un équilibre à l'interface, il devient possible, à l'aide du modèle SORPFIT qui est bijectif, de calculer les compositions à l'amont de la couche suivante selon le principe déjà décrit par la **Figure II. 30** du Chapitre II.
- Selon les différentes configurations du film multicouche, on peut en général distinguer deux sortes de limitations au transfert qui sont schématiquement présentées dans la **Figure IV. 7**. Pour simplifier le problème, considérons le cas d'une bicouche à titre d'exemple.
  - **1<sup>er</sup> cas : si la deuxième couche est plus perméable à une espèce que la couche amont**, le profil de cette espèce dans la couche amont va devenir pentu pour répondre à l'épuisement créé par la seconde couche. Dans ce cas, l'évacuation est plus rapide que l'alimentation, donc aucune accumulation d'espèce ne se produit, la teneur de cette espèce à la couche aval sera donc faible. Dans ce cas-là, le profil de l'activité est aussi discontinu car aucun

équilibre ne s'établit à l'interface, et le transfert est contrôlé uniquement par les lois de diffusion amont, ce qui correspond à une **limitation cinétique**.

- **2<sup>ème</sup> cas**: si, de façon symétrique, la deuxième couche présente un effet barrière plus important que la couche amont pour une espèce donnée, le profil de cette espèce dans la première couche va s'aplatir pour permettre une égalité des flux de part et d'autre de l'interface. Le gradient de concentration diminuant, une accumulation de matière se produit alors dans la première couche. Cette accumulation de matière est néanmoins limitée par la thermodynamique de sorption, qui fixe la limite maximale des concentrations de chaque solvant pour chaque polymère pour les activités considérées. Cette limite théorique maximale peut être calculée en considérant un équilibre thermodynamique à l'interface. Cet équilibre se traduit par une égalité de l'activité pour l'ensemble des espèces de part et d'autre de l'interface. Dans ce cas, les profils des activités sont donc continus sur l'ensemble de la bicouche. Contrairement au cas précédent, le facteur limitant est alors le plafond de sorption qui est fixé par les propriétés thermodynamiques. Ce cas particulier correspond donc à une **limitation thermodynamique**.

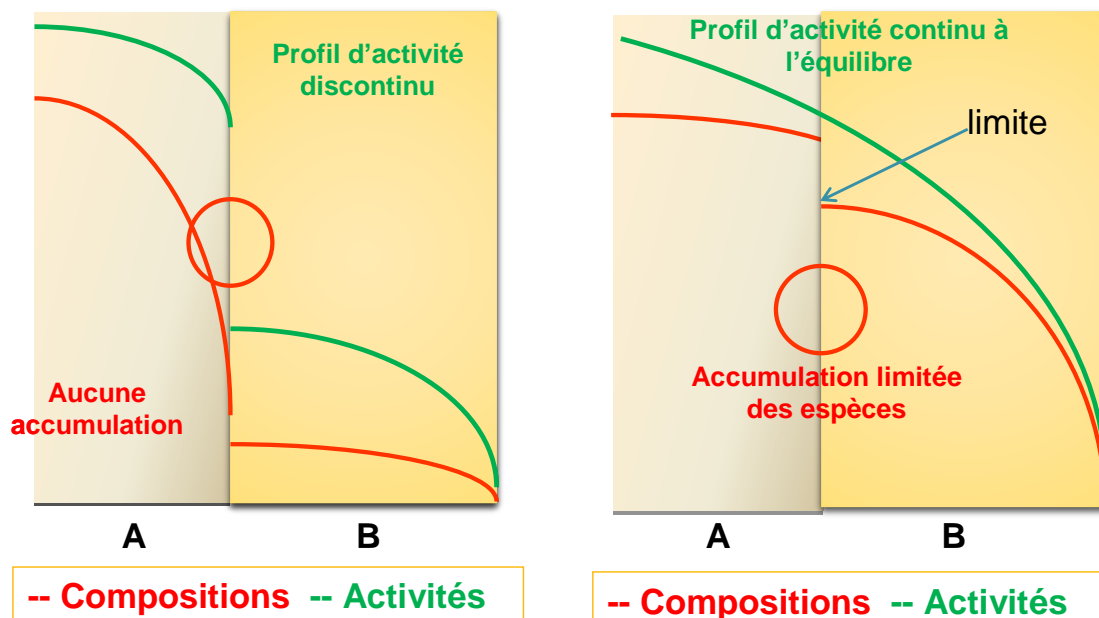


Figure IV. 7 : Représentation schématique des deux types de limitations au transfert, cinétique (gauche) et thermodynamique (droite)

- Enfin, comme un film multicouche peut être formellement considéré comme une succession de films bicouches, les calculs prédictifs d'une structure multicouche sont réalisés par une « simple » répétition de calculs sur les différentes bicouches impliquées.

### IV.3.2 Principe de calcul et présentation du logiciel développé intitulé « Flux Multicouches »

Pour mettre en œuvre cet outil, il faut disposer des lois de sorption qui relient les activités des 3 solvants aux compositions mesurées à l'équilibre de sorption pour chaque matériau. Il faut également connaître les lois rendant compte de la variation des coefficients de diffusion de ces mêmes espèces en fonction de la composition locale dans chaque matériau considéré. Ces lois de

sorption et de diffusion ont été respectivement décrites de façon détaillée dans les Chapitres II et III.

#### IV.3.2.1 Hypothèses de calcul

D'après le modèle de « sorption-diffusion », les étapes de sorption et désorption sont considérées infiniment rapides. Nous admettrons également que la composition d'entrée (sorption) mesurée ou calculée en régime permanent reste valable en régime dynamique, hypothèse sans laquelle le calcul ne peut pas être effectué dans le cadre du modèle développé. Le transfert de matière est de plus supposé monodirectionnel, de même que le gonflement du polymère. Enfin, on admet également l'additivité des volumes dans le polymère gonflé.

Pour chaque couche polymère, on suppose que les coefficients de diffusion à une température donnée ne dépendent que de la composition locale dans le matériau gonflé et les lois de diffusion TSVF2 et Long généralisé sont utilisées pour rendre compte de cette dépendance (cf. Chapitre III). Le flux engendré par le phénomène de convection est supposé ne dépendre que de la composition locale et du flux total.

En ce qui concerne l'interface de deux couches adjacentes, les polymères voisins sont supposés en contact direct l'un avec l'autre, aucune couche de transition n'existe. L'équilibre thermodynamique, lorsqu'il existe, est supposé s'établir de manière infiniment rapide par rapport la vitesse de diffusion.

#### IV.3.2.2 Discrétisation de la structure

Avant d'effectuer le calcul numérique, une double discrétisation du système dans l'espace et dans le temps est nécessaire. Cette démarche s'apparente à celle déjà décrite dans le chapitre III (Partie III.4.2.1).

- 1) Le film multicouche est virtuellement découpé en tranches suffisamment nombreuses de manière à bien rendre compte des variations des grandeurs dans chaque tranche (**Figure IV. 8**). Le nombre de tranches est fixé à 50 pour chaque couche de polymère. Le nombre de couches dans le programme de calcul est actuellement limité à 7 avec une possibilité d'extension.
- 2) Chaque couche de polymère possède ses propres conditions limites aux tranches extrêmes (l'entrée et la sortie de la couche).
- 3) Les interfaces de couche sont centrées dans les première et cinquantième tranches qui permettent de rendre compte de l'entrée et de la sortie de chaque couche.
- 4) Des tranches « mixtes » composées de deux demies tranches voisines permettent de calculer les flux partiels à travers l'interface de chaque tranche.
- 5) A la sortie des dernières tranches de chaque couche (sauf la dernière couche), les compositions de mélange liquide sont calculées d'après les valeurs des flux partiels obtenues, ainsi que les activités correspondantes. En supposant un équilibre thermodynamique entre cette dernière tranche amont et la première tranche de la couche aval, la limite thermodynamique de sorption à l'entrée de la couche aval est estimée.
- 6) A l'interface entre chaque couche, la dernière tranche de la couche amont et la première tranche de la couche aval sont en chevauchement. Pour assurer la continuité

des flux, les flux entrants et sortants qui correspondent à ces deux tranches en chevauchement sont maintenus égaux.

- 7) L'épaisseur réelle du film multicouche est comprise entre le centre de la première tranche et le centre de la dernière.
- 8) La discrétisation du temps est faite de la même manière que pour le calcul de la perméabilité des films monocouches, le critère de variation se basant ici sur l'ensemble des flux dans le film multicouche.

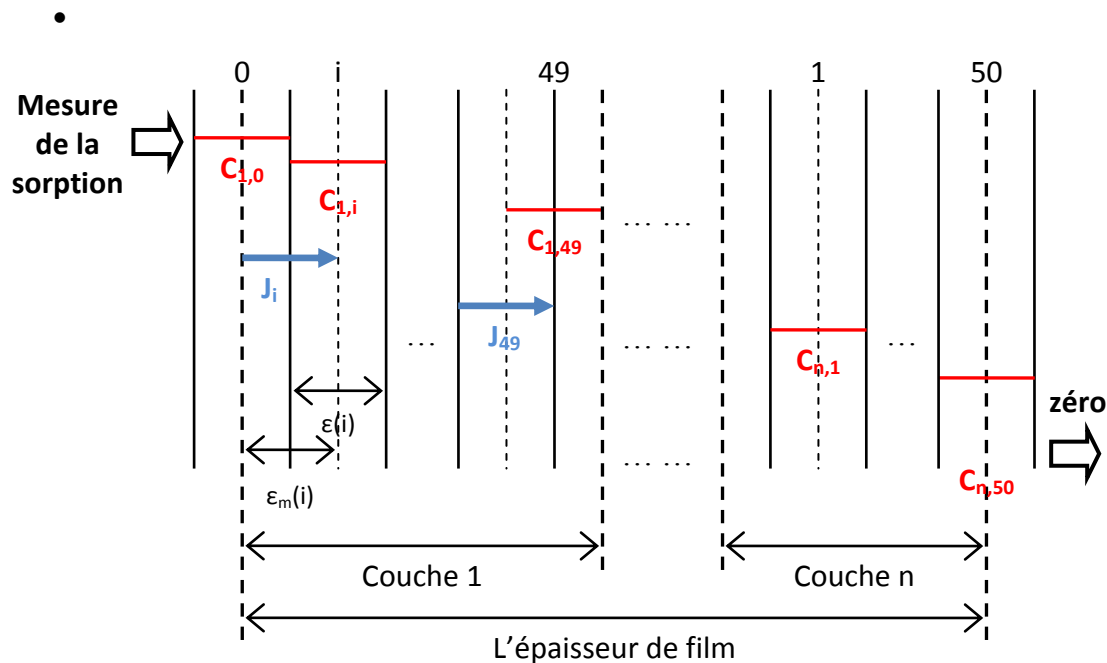


Figure IV. 8 : La discrétisation dans l'espace du film multicouche

### IV.3.2.3 Initialisation du calcul

L'initialisation des systèmes joue souvent un rôle très important pour le calcul numérique et une bonne initialisation permet d'obtenir les solutions numériques plus vite.

Grâce à la mesure des équilibres de sorption pour les différents polymères, la composition à l'entrée du multicouche est fixée, et les compositions de la dernière tranche aval sont toujours considérées égales à zéro. Il est également possible de calculer la composition d'entrée pour une charge liquide donnée par le modèle UNIQUAC dont les paramètres ont été optimisés.

Une fois les compositions d'entrée et de sortie connues, les activités correspondantes sont également calculées en utilisant le modèle UNIQUAC ou SORPFIT. Ensuite, des profils linéaires d'activité sont créés pour chacun des solvants considérés de l'entrée à la sortie, de manière continue à travers toutes les couches composant le film multicouche.

A l'aide du modèle SORPFIT, les profils de concentration de chaque espèce sont ensuite calculés à partir des profils d'activité initialisés.

Compte tenu des compositions locales, les épaisseurs de chaque tranche sont recalculées selon une règle d'expansion monodirectionnelle, puis les gradients de chaque espèce sont alors estimés.

Il est aussi possible d'initialiser le système par un profil de sorption totale ou de sorption quasi-nulle pour tester éventuellement l'influence de l'initialisation sur le calcul des flux partiels.

#### IV.3.2.4 Processus de calcul et considérations particulières pour le calcul des flux partiels à travers des films multicouches

- 1) La première loi de Fick est appliquée pour chaque tranche « mixte » pour calculer les flux de Fick partiels (flux diffusionnels) à travers chaque interface de tranche. Les premières valeurs de concentrations locales et l'épaisseur de chaque tranche sont initialement calculées selon la procédure précédemment décrite pour l'étape d'initialisation.
- 2) Une procédure itérative est mise en œuvre pour tenir compte des flux de convection. Le flux global est 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 selon l'équation suivante :

$$J_{total} = J^{Fick} + J^{Conv} = \sum_i -D_i(C) \frac{dC_i}{dx} + \sum_i C_i \mathbf{v}_i \quad \text{avec} \quad \mathbf{v}_i = \frac{J_{total}}{\rho_{mélange}}$$

- 3) Le calcul itératif réalisé pour la prise en compte des flux de convection est poursuivi jusqu'à ce que la variation des flux partiels devienne négligeable.
- 4) Un bilan de matière est réalisé en appliquant la seconde loi de Fick avec un incrément de temps contrôlé par la plus forte variation relative de concentration sur l'ensemble de la structure multicouche. Cette étape de calcul permet de faire évoluer la composition de chaque tranche en fonction du temps, et donc le profil de concentration dans le film.
- 5) A l'interface entre deux couches de matériaux polymères différents, les flux calculés sont maintenus identiques dans les deux tranches en chevauchement afin d'assurer une continuité des flux de la face amont à la face aval du film.
- 6) Pour la dernière tranche de chaque couche de matériau (sauf pour la dernière couche qui correspond à la désorption aval), les activités de chaque espèce sont calculées par les modèles UNIQUAC ou SORPFIT. Ensuite, les plafonds de sorption pour la couche suivante sont estimés en supposant un équilibre thermodynamique entre les deux tranches voisines.
- 7) Une évaluation des concentrations à l'entrée de chaque couche est faite, et les compositions sont limitées aux plafonds thermodynamiques initialement calculés si elles dépassent ces limites.
- 8) Les nouvelles compositions de chaque tranche sont mises à jour, et les épaisseurs correspondantes sont ajustées en tenant compte du gonflement monodirectionnel du film.
- 9) Un test est effectué pour vérifier si les flux sont conservatifs à travers toute la structure et le calcul adapté en fonction de l'erreur obtenue sur le critère de conservation des flux. Finalement, les calculs se terminent si les variations de flux sont très faibles en tout point de la structure, sinon le calcul reboucle à la première étape de l'estimation des flux diffusionnels d'après la première loi de Fick.

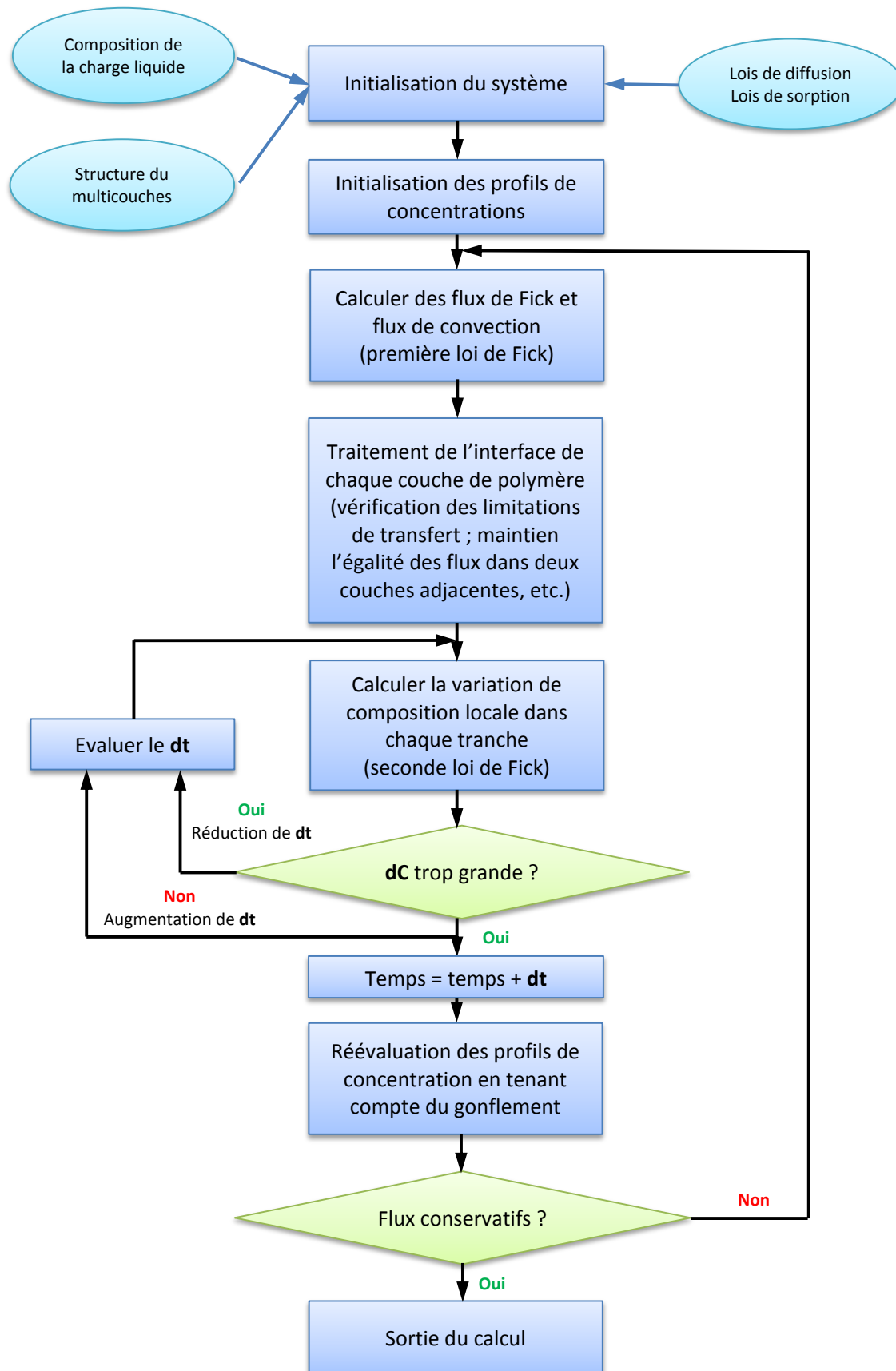


Figure IV. 9 : Schéma de principe du calcul numérique

Ce processus de calcul s'inspire donc de celui précédemment développé pour les monocouches. L'originalité de ce nouveau programme est de pouvoir traiter des multicouches en prenant désormais en compte les problèmes spécifiques liés au passage des interfaces entre les différentes couches polymères selon une réflexion globale associant des aspects cinétiques et thermodynamiques complexes.

Cependant, dans un certain nombre de cas, la procédure décrite ne nous a pas permis d'aboutir à une simulation satisfaisante des flux partiels, le programme ne convergeant pas vers une solution en un temps de calcul raisonnable. C'est la raison pour laquelle différentes options ont été créées pour que le calcul aboutisse plus vite.

#### **Option « dC découplé de dt »**

Dans la procédure de calcul précédemment décrite pour une structure multicouche, l'incrément de temps est le même pour toutes les couches de polymère. Comme la variation de composition est calculée à partir de cet incrément de temps et du bilan des flux partiels (selon l'équation III.9) et que cette variation de concentration doit être limitée en choisissant un incrément de temps adapté pour assurer la convergence du calcul, il y peut avoir des problèmes pour des multicouches impliquant des matériaux de perméabilités très différentes. Dans ce cas, le même incrément de temps, dt, conduit à des incréments de compositions, dC, d'autant plus dissemblables que les diffusivités associées sont éloignées comme par exemple pour un multicouche composé de Liant et d'EVOH. Selon la procédure initiale de calcul, le matériau le plus perméable va donc fortement contribuer à limiter la vitesse de modification des profils de composition dans les matériaux les moins perméables en imposant de faibles valeurs à l'incrément de temps dt. Finalement, ceci se traduit par une augmentation qui peut être très importante de la durée de calcul nécessaire pour atteindre le régime permanent.

Pour s'affranchir de ce handicap, et dans la mesure où la description de la cinétique de mise en équilibre n'est pas l'objectif premier, on peut pondérer les valeurs de dC des espèces les plus perméables en leur affectant **un coefficient de minoration** ( $0 < K \leq 1$ ). De cette façon, les bilans de matière dans chaque couche restent cohérents (flux de sortie = flux d'entrée - accumulation) tout en accélérant l'établissement des profils dans les matériaux les moins perméables. A cette fin, un coefficient K par solvant et par couche est ainsi introduit et contrôlé par le programme de telle manière que le plus grand dC relatif (dC/C) dans chaque couche ne dépasse pas une valeur identique dans toute la structure multicouche. Lorsque les profils se rapprochent de l'équilibre, les valeurs de K tendent également vers l'unité.

#### **Option « Impulsion sur C<sub>s</sub> »**

Dans certains cas très rares, nous avons constaté la convergence du calcul numérique vers des profils de compositions plats pour les différents solvants. Dans ce cas, les flux partiels deviennent nuls pour tous les solvants dans le film multicouche. C'est une solution numérique qui correspond à un minimum local non réaliste. Cette option « Impulsion sur C<sub>s</sub> » a été créée pour éviter ce phénomène et sortir de ce minimum local. L'activation de cette option produit une courte impulsion qui tend à réaliser systématiquement les équilibres thermodynamiques à chaque



interface. Ceci revient à faire baisser les profils par leur partie aval et ainsi à générer un flux de matière à la jonction de deux matériaux.

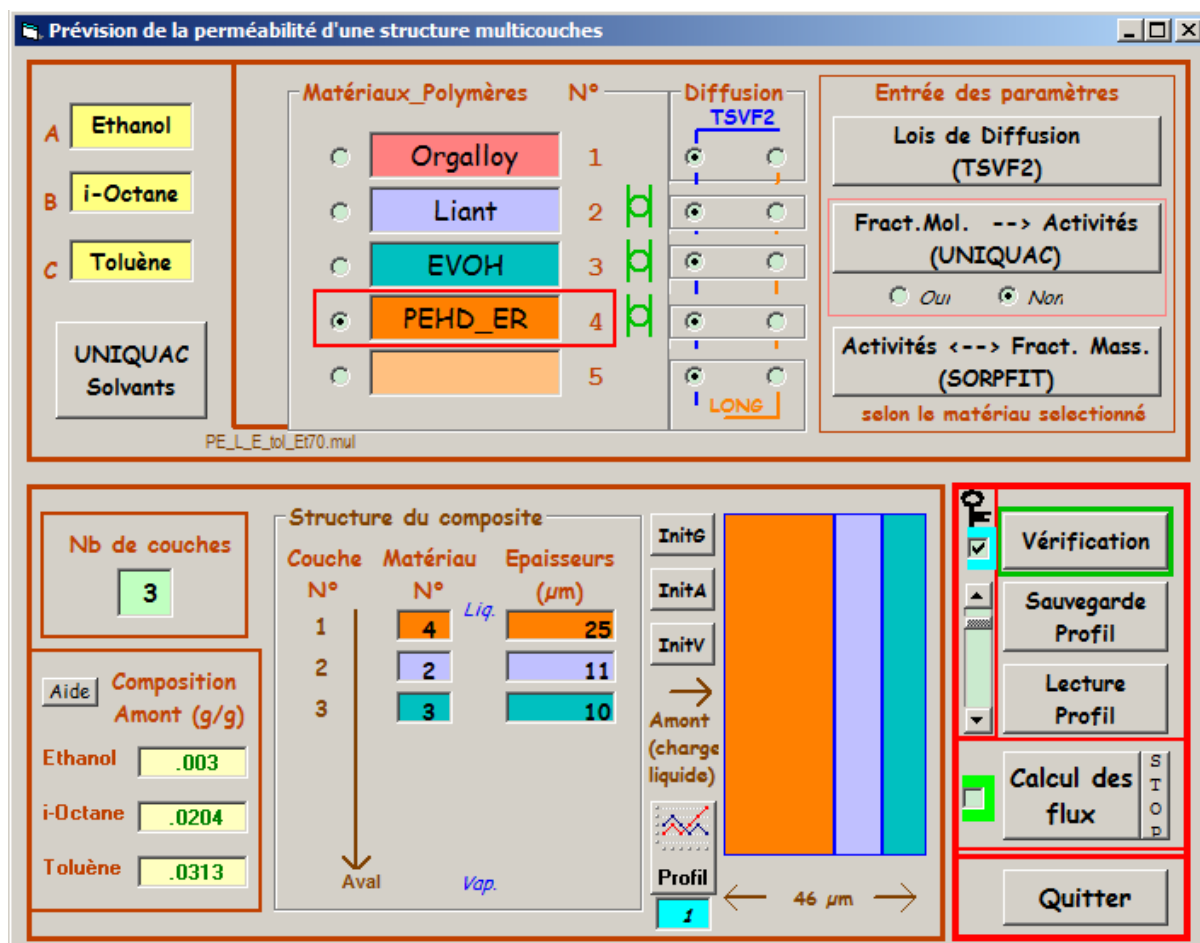
### Option « Equilibre thermo-cinétique »

Dans le cas de limitation thermodynamique, c'est-à-dire que la couche amont est plus perméable que la couche aval, la composition d'entrée dans la deuxième couche est conditionnée par l'équilibre thermodynamique. De façon symétrique, la composition à la sortie de la dernière tranche de la couche amont est aussi en équilibre. Donc cette option permet d'imposer, pour chaque espèce individuelle, dans la dernière tranche de chaque couche, un équilibre thermodynamique avec le matériau qui suit sous réserve que la mobilité de l'espèce considérée y soit plus grande que dans le matériau suivant. Il s'agit donc d'une option qui vérifie l'établissement de l'équilibre thermo-cinétique d'aval en amont de la multicouche.

#### IV.3.2.5 Le logiciel « Flux Multicouches »

Finalement, le logiciel « Flux multicouches » en grande partie développé par le Dr. Robert Clément, ancien Maître de Conférences au LCPM, a été interfacé de manière à permettre une utilisation conviviale et notamment le choix des différents polymères composant la structure multicouche et les épaisseurs de chacune des couches. Des copies d'écran illustrant l'interface développée et un exemple du format de sortie des résultats sont présentées dans la **Figure IV. 10**.

a) Interface du logiciel « Flux multicouches »



b) Exemple du format de sortie des résultats obtenus :

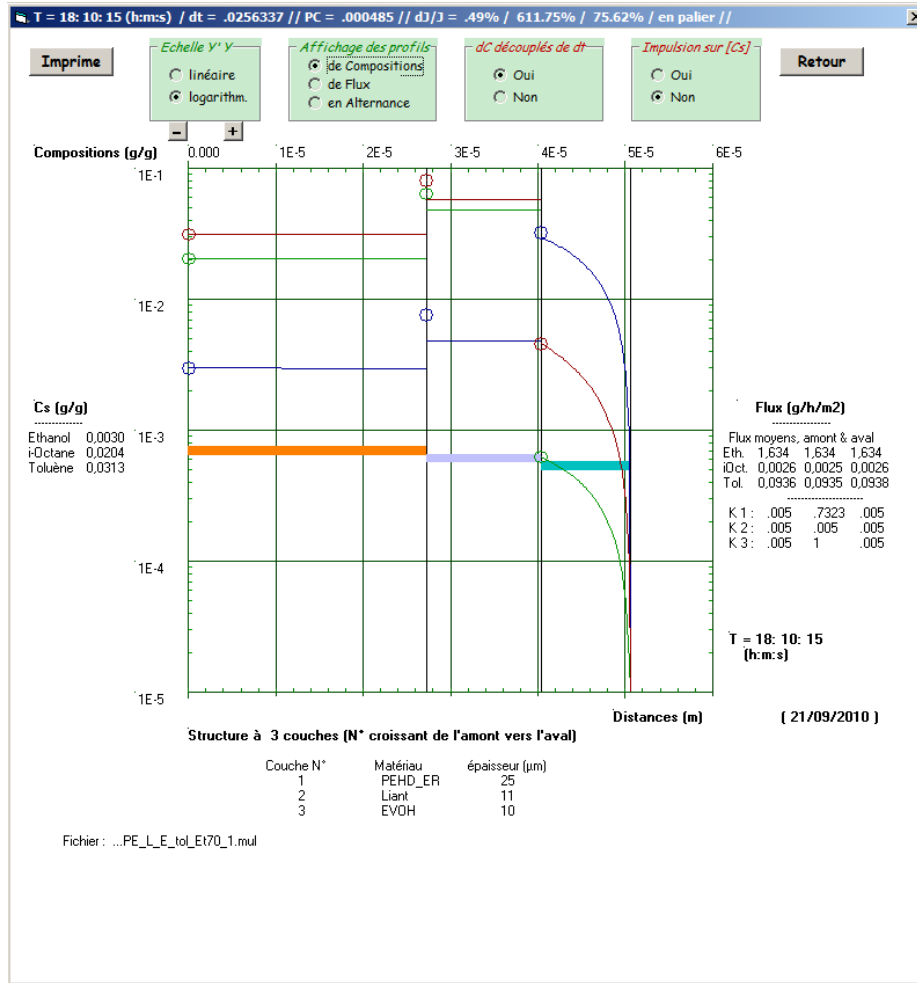


Figure IV. 10 : Copies d'écran illustrant l'interface développée et un exemple du format de sortie des résultats pour le logiciel de calcul des perméabilités des films multicouches.

### IV.3.3 Application à la prédiction des flux partiels pour les films bicouches et tricouche étudiés

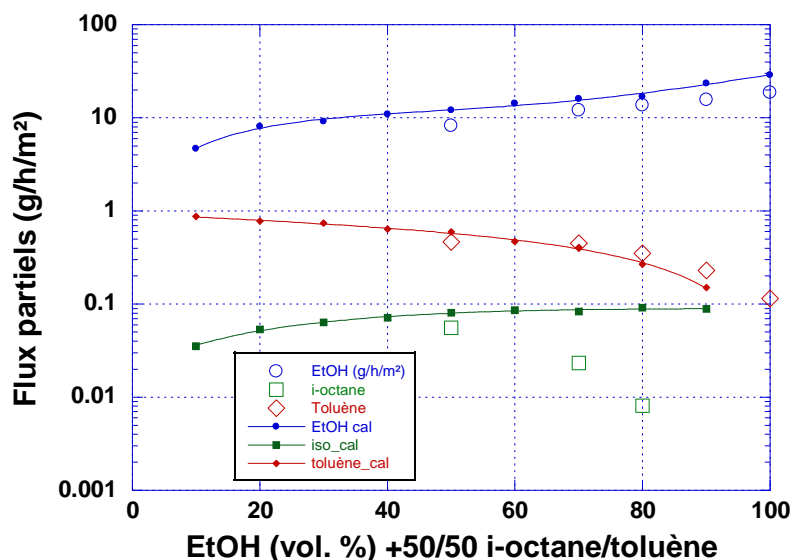
L'objectif est ici de tester la possibilité d'utiliser les paramètres issus de la modélisation du transfert dans les films monocouches pour prédire le comportement d'un matériau bicouche ou multicouche à l'aide du logiciel « Flux multicouches ».

Les calculs prédictifs seront tout d'abord présentés pour les bicouches qui représentent les plus simples combinaisons possibles dans le domaine des matériaux multicouches. Les résultats des calculs prédictifs seront systématiquement comparés avec les mesures expérimentales afin de juger de la pertinence de nos modèles et paramètres. Les études des matériaux bicouches nous permettront également de mettre en évidence les deux types de limitations (cinétique ou thermodynamique) que nous avons théoriquement identifiées pour le transfert de matière.

En considérant un film tricouche comme une « simple » combinaison de deux bicouches successifs, nous aborderons ensuite le calcul des flux des mélanges à travers la structure tricouche PEHD/Liant/EVOH qui est le film plus complexe dont nous disposons au laboratoire.

#### IV.3.3.1 La bicouche EVOH/Liant

A priori, le logiciel développé au LCPM nous donne la possibilité d'estimer les flux partiels pour n'importe quelle composition du mélange ternaire éthanol/*iso*-octane/toluène, mélange modèle d'essence. Cependant, pour pouvoir confronter les résultats issus de la modélisation avec les résultats expérimentaux, nous nous sommes volontairement limités à des compositions qui correspondent à la droite de conjugaison de l'éthanol et pour lesquelles les réservoirs industriels sont testés.

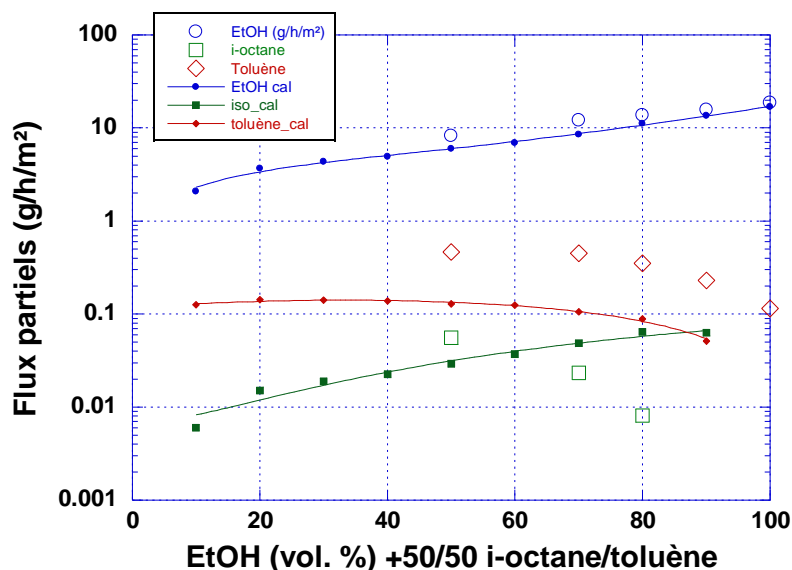


**Figure IV. 11** : Comparaison des flux partiels prédits par la modélisation avec les résultats expérimentaux pour la bicouche EVOH (24µm)/Liant (9µm), d'après les paramètres correspondant à la droite de conjugaison de l'éthanol

En raison de la difficulté spécifique rencontrée pour généraliser les lois de diffusion obtenues pour l'EVOH (cf. Chapitre III - Partie III.4.5.3), nous avons choisi essentiellement la loi de diffusion

correspondant à la droite de conjugaison de l'éthanol pour deux raisons. Premièrement, le domaine de composition correspond à celui des mesures expérimentales réalisées pour le film étudié. Deuxièmement, les flux partiels calculés en utilisant cette loi sont supérieurs à ceux issus de la loi de diffusion correspondant à la droite de conjugaison du toluène. Ceci doit donc nous conduire à des valeurs de flux partiels par excès et nous assurer une marge de sécurité pour envisager les normes environnementales.

Les résultats prédits par le modèle sont regroupés dans la **Figure IV. 11** avec une échelle logarithmique des ordonnées qui permet une comparaison directe avec l'ensemble des valeurs mesurées expérimentalement. Les résultats prédits sur la simple base des paramètres de sorption et diffusion de chaque monocouche sont globalement très satisfaisants pour les deux composés les plus transférés, à savoir l'éthanol et le toluène. Pour l'*iso*-octane, on observe des écarts plus importants entre valeurs calculées et expérimentales. Cependant, les valeurs prédites restent généralement dans le bon ordre de grandeur. A ce sujet, il faut noter que les flux d'*iso*-octane sont extrêmement faibles et, en règle générale, indétectables par les techniques classiques. Etant donné les très faibles valeurs mesurées pour ce composé, les incertitudes correspondantes sont également importantes.



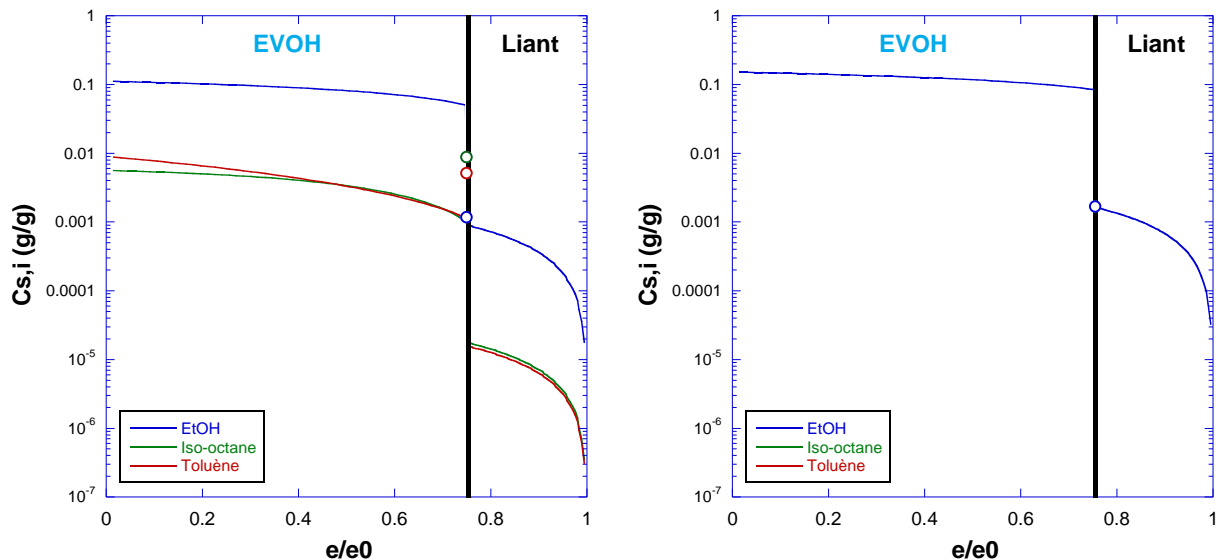
**Figure IV. 12** : Comparaison des flux partiels prédits par la modélisation avec les résultats expérimentaux pour la bicouche EVOH (24µm)/Liant (9µm), d'après les paramètres correspondant à la droite de conjugaison du toluène

De manière générale, la **Figure IV. 11** montre que les calculs semblent surestimer légèrement les flux de l'éthanol, ce qui est probablement dû au choix de la loi de diffusion. En effet, si on effectue les mêmes calculs avec la loi de diffusion correspondant à la droite de conjugaison du toluène, on obtient des flux sous-estimés pour l'éthanol et le toluène (**Figure IV. 12**), alors que les flux prédits pour l'*iso*-octane restent généralement du même ordre de grandeur que les très faibles flux expérimentaux obtenus pour ce composé.

Cette différence entre les flux calculés à partir des paramètres de diffusion issus des deux droites de conjugaison confirme bien qu'il existe une différence significative de la diffusion dans l'EVOH selon la composition du mélange modèle de carburants. Au final, les flux mesurés expérimentalement se

situent entre les deux séries de flux calculés pour les lois de diffusion issues des deux droites de conjugaison.

Par mesure de précaution vis-à-vis des normes environnementales, et sauf exception précisée dans le texte, nous avons par la suite choisi d'utiliser les paramètres de diffusion issus de la droite de conjugaison de l'éthanol qui donnent des valeurs de flux par excès pour tous les calculs prédictifs des bicouches ou multicouche qui contiennent de l'EVOH.



**Figure IV. 13** : Les profils de concentrations simulés dans le film bicouche EVOH (24 $\mu$ m)/Liant (9 $\mu$ m), avec des mélanges modèles de carburants éthanol/*iso*-octane/toluène de composition volumique 70/15/15 (à gauche) et 100/0/0 (à droite). Les petits cercles représentent les plafonds de concentrations imposés par la limite thermodynamique.

La **Figure IV. 13** montre les profils de concentration dans le film bicouche EVOH/Liant pour deux compositions très différentes de la charge liquide. Cette figure présente un intérêt fondamental particulier dans le cadre de cette thèse car elle montre clairement la discontinuité des profils à l'interface et, pour la première fois à notre connaissance, elle illustre les deux types de limitations (cinétique ou thermodynamique) du transfert.

De manière générale, l'EVOH possède d'excellentes propriétés barrières contre les hydrocarbures mais laisse passer relativement facilement l'éthanol. Par contre, le caractère barrière du Liant est bien moindre mais, étant donné que c'est un polyéthylène modifié, il en conserve le caractère apolaire ce qui permet de limiter le flux de l'éthanol.

Comme le montre la **Figure IV. 13**, pour la charge liquide éthanol/*iso*-octane/toluène 70/15/15, les niveaux de concentration des deux hydrocarbures sont très bas dans la couche de Liant. Par ailleurs, leurs vitesses de diffusion dans le Liant sont bien supérieures à celles de leur alimentation par la couche amont d'EVOH. Par conséquent, les transferts de ces deux composés obéissent à une simple **limitation cinétique** et le principal effet barrière est assuré par la couche d'EVOH. Pour l'éthanol, la situation semble plus compliquée. En effet, pour ce solvant polaire, les performances barrières du Liant dépendent beaucoup de la plastification induite par les hydrocarbures. Pour la composition testée, la **Figure IV. 13** montre que l'éthanol, qui est le composé le moins mobile dans le Liant, a pu être évacué suffisamment rapidement par la couche de Liant pour que sa

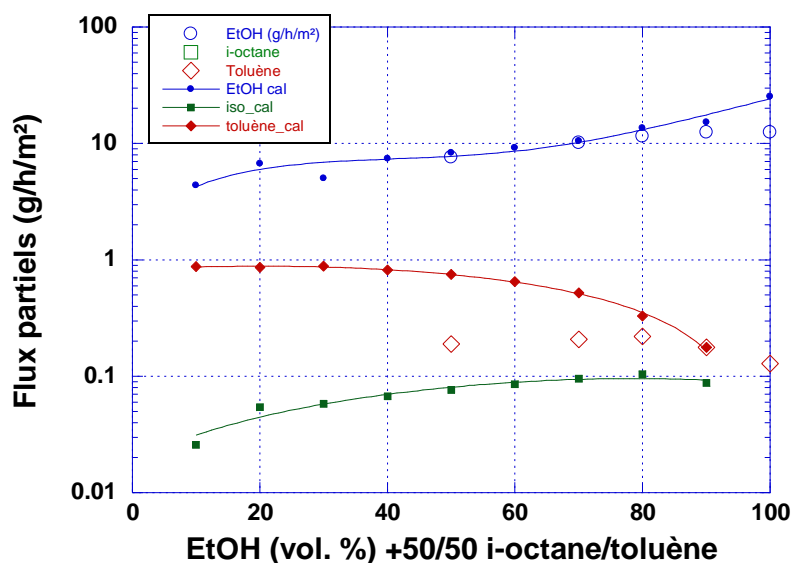
concentration n'atteigne pas le plafond théorique imposé par l'équilibre thermodynamique (le haut du profil obtenu ne rejoint pas le cercle qui caractérise la limitation thermodynamique). En conclusion, pour la charge liquide éthanol/iso-octane/toluène 70/15/15, le transfert des 3 solvants à travers la bicouche EVOH/Liant obéit à une limitation cinétique.

Pour la composition 100/0/0 qui correspond à de l'éthanol pur, la couche de Liant n'est plus plastifiée par les hydrocarbures et devient moins perméable à l'éthanol que l'EVOH qui est facilement plastifié par l'éthanol. La **Figure IV. 13** montre clairement qu'une accumulation de l'éthanol se produit à l'interface entre les deux couches jusqu'à ce que sa concentration atteigne le plafond théorique imposé par l'équilibre thermodynamique de sorption (le haut du profil de concentration de l'éthanol a rejoint le cercle qui caractérise la **limitation thermodynamique**). Dans la couche amont, le niveau de profil augmente, avec moins de gradient de concentration (profil plus plat), le flux diminue pour finalement devenir identique dans les deux couches.

En comparant les résultats précédents de la modélisation pour deux compositions différentes de la charge, il est intéressant de constater que le type de limitation du transfert à l'interface peut changer en fonction de la composition de la charge liquide, et ceci même dans le cas où il existe une nette différence de perméabilité pour chacun des polymères constituant la bicouche étudiée. Dans le cas présent de la bicouche EVOH/Liant, les résultats obtenus pour l'éthanol pur montrent également que la couche de Liant, généralement considérée comme la plus perméable, peut devenir dans certains cas une barrière efficace en raison d'une limitation thermodynamique du transfert de matière.

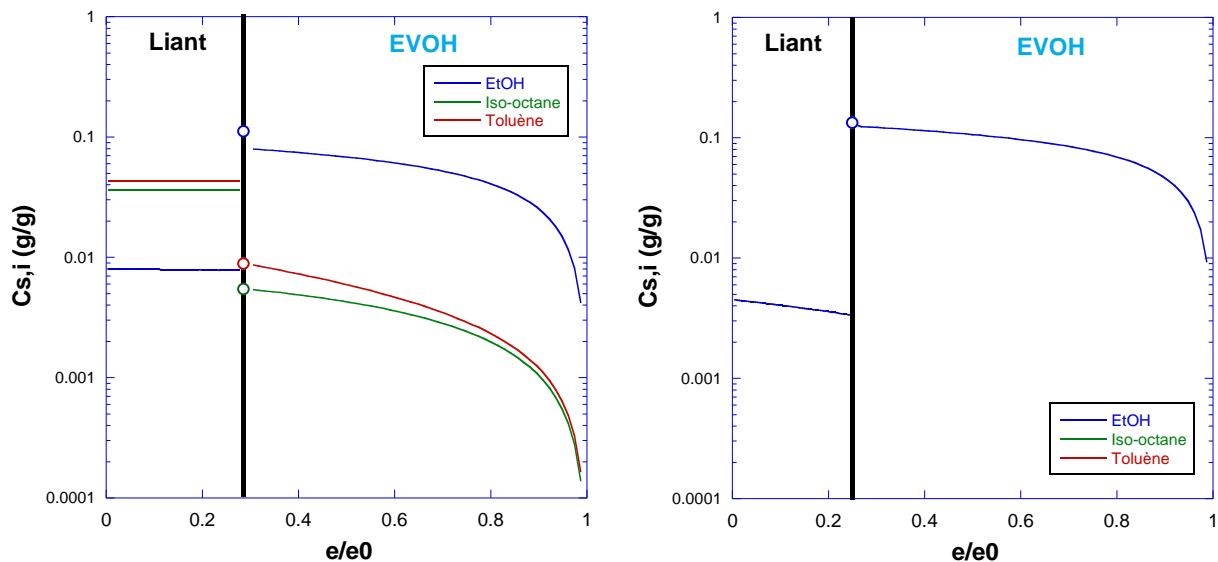
#### IV.3.3.2 La bicouche Liant/EVOH

Dans la **Figure IV. 14**, les résultats des flux partiels prédits par le modèle sont présentés pour l'autre sens du transfert correspondant donc à la bicouche Liant/EVOH. Les trois séries de flux partiels présentent globalement les mêmes tendances que celles observées pour la bicouche EVOH/Liant.



**Figure IV. 14** : Comparaison des flux partiels prédits par la modélisation avec les résultats expérimentaux pour la bicouche Liant (9µm)/EVOH (24µm), d'après les paramètres correspondant à la droite de conjugaison de l'éthanol

Les flux d'éthanol calculés sont en bon accord avec les mesures expérimentales. Cependant, les flux de toluène sont surestimés, avec un écart qui augmente avec la teneur en toluène dans le mélange modèle de carburant. A nouveau, la cause de cette déviation pourrait être en partie attribuée à la loi de diffusion choisie pour l'EVOH dans ce calcul (qui correspond à celle déterminée pour la droite de conjugaison de l'éthanol). Comme nous l'avons vu dans le Chapitre III, cette loi de diffusion témoigne de l'effet de plastification de l'EVOH par l'éthanol, ce qui facilite fortement le transfert du toluène.



**Figure IV. 15** : Les profils de concentrations simulés dans le film bicouche Liant (9 $\mu$ m)/EVOH (24 $\mu$ m), avec des mélanges modèles de carburants éthanol/*iso*-octane/toluène de composition volumique 70/15/15 (à gauche) et 100/0/0 (à droite). Les petits cercles représentent les plafonds de concentrations imposés par la limite thermodynamique.

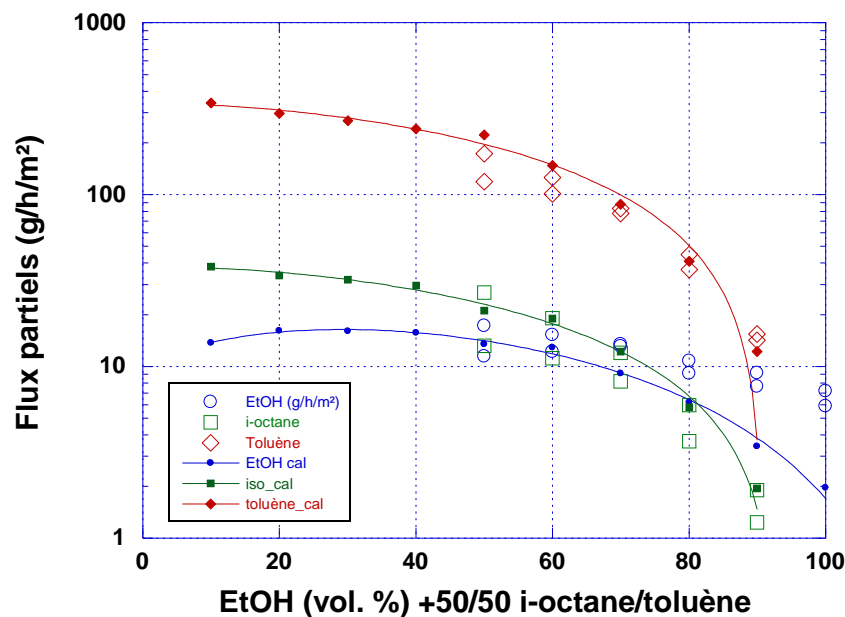
Dans le cas présent du bicouche Liant/EVOH, l'écart observé entre les flux partiels de toluène prédits et expérimentaux est encore renforcé par le fait que la première couche de Liant exerce un fort effet de convertisseur de composition. Pour la charge liquide éthanol/*iso*-octane/toluène 70/15/15 correspondant à une composition particulière de la droite de conjugaison de l'éthanol, la **Figure IV. 15** montre en effet que le mélange à l'aval de cette couche contient une très forte proportion de toluène et d'*iso*-octane à cause de l'affinité très préférentielle du Liant pour ces deux hydrocarbures. La couche de Liant assure donc un très fort enrichissement du mélange en hydrocarbures et la composition obtenue à l'aval de cette couche est plus proche de la droite de conjugaison du toluène que de celle de l'éthanol. Contrairement au cas précédent de la bicouche EVOH/Liant, le mélange arrivant au contact de la couche d'EVOH est donc très différent de celui de la charge. Dans cette situation, le choix de la loi de diffusion devient encore plus critique et celui que nous avons adopté conduit naturellement à surestimer les flux partiels du toluène.

La **Figure IV. 15** montre les profils de concentration dans la bicouche Liant/EVOH pour deux compositions de la charge liquide. Pour la composition 70/15/15, les profils dans la couche de Liant sont très plats et les gradients de concentration très faibles pour assurer des flux très petits car les coefficients de diffusion dans le Liant sont très élevés par rapport à l'EVOH. L'EVOH étant beaucoup moins perméable aux hydrocarbures que le Liant, les profils d'*iso*-octane et de toluène dans ce matériau atteignent chacun le plafond imposé par la limitation thermodynamique qui calculée par UNIQUAC ou SORPFIT en supposant une égalité de l'activité à l'interface. Pour l'éthanol, la situation

est très différente car c'est le Liant et non l'EVOH qui est le matériau limitant son transfert dans la bicouche Liant/EVOH. A l'entrée de l'EVOH, on n'atteint donc pas le plafond imposé par la thermodynamique, et le transfert de l'éthanol obéit alors à une simple limitation cinétique. Pour la composition 100/0/0 correspondant à l'éthanol pur, on observe que la limitation thermodynamique n'est toujours pas atteinte bien que l'on s'en rapproche davantage.

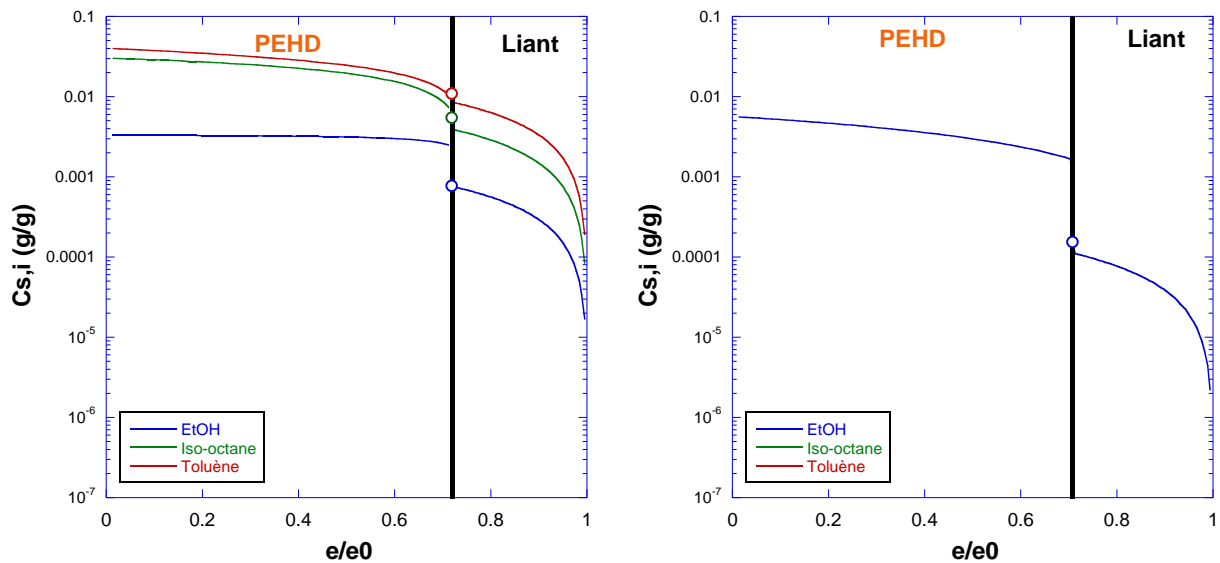
### IV.3.3.3 La bicouche PEHD/Liant

Contrairement à la bicouche EVOH/Liant, cette bicouche PEHD (24 $\mu$ m)/Liant (10 $\mu$ m) est composée de deux couches de polymères de natures très proches et pour lesquelles les lois de diffusion avaient pu être généralisées pour les deux droites de conjugaison considérées simultanément. La **Figure IV. 16** montre que les flux prédits sont très proches des flux expérimentaux pour le toluène et l'*iso*-octane. En revanche, pour le composé polaire (éthanol), les flux calculés sont systématiquement sous-estimés, avec un écart qui augmente avec la teneur en éthanol dans le mélange modèle de carburants. L'origine de cet écart pourrait être due à l'imprécision des modèles thermodynamiques, notamment le modèle UNIQUAC pour les mélanges associant des hydrocarbures et un composé polaire comme l'éthanol (voir Chapitre II - Partie II.3.3.4). Néanmoins, dans tous les cas, les flux prédits pour l'éthanol restent du même ordre de grandeur que les flux expérimentaux.



**Figure IV. 16** : Comparaison des flux partiels prédits par la modélisation avec les résultats expérimentaux pour la bicouche PEHD (24 $\mu$ m)/Liant (10 $\mu$ m)





**Figure IV. 17** : Les profils de concentrations simulés dans le film bicouche PEHD (24 $\mu$ m)/Liant (10 $\mu$ m), avec des mélanges modèles de carburants éthanol/*iso*-octane/toluène de composition volumique 50/25/25 (à gauche) et 100/0/0 (à droite). Les petits cercles représentent les plafonds de concentrations imposés par la limite thermodynamique.

Les profils de concentration sont présentés dans la **Figure IV. 17**. L'identification du type de limitation du transfert à l'interface est ici très facile puisque les comportements en sorption de ces deux matériaux sont très voisins mais que le Liant est plus perméable que le PEHD. Par conséquent, pour la bicouche PEHD/Liant, la deuxième couche de Liant est plus perméable que la première en PEHD et ne présente donc pas d'effet limitant pour l'ensemble des trois composés. Dans ce cas, le transfert de matière global est donc limité par la cinétique amont, et le transfert aval uniquement limité par les lois de diffusion quelle que soit la composition de la charge liquide. En absence d'hydrocarbures, les couches de PEHD et Liant sont moins gonflées, les coefficients de diffusion moins élevés, et donc la pente du profil de concentration de l'éthanol est plus prononcée dans le PEHD pour assurer l'alimentation de la couche la plus perméable à l'aval.

## IV.3.3.4 La bicouche Liant/PEHD

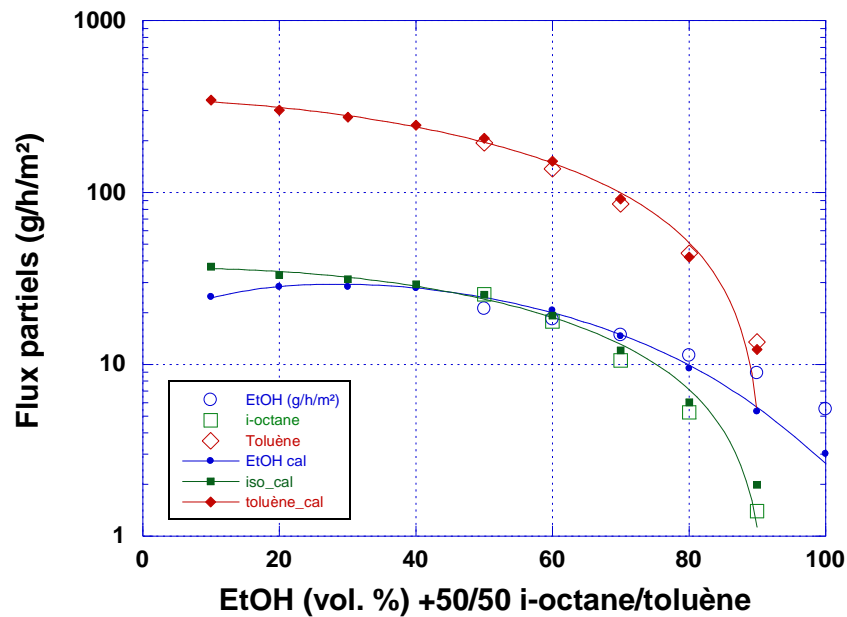
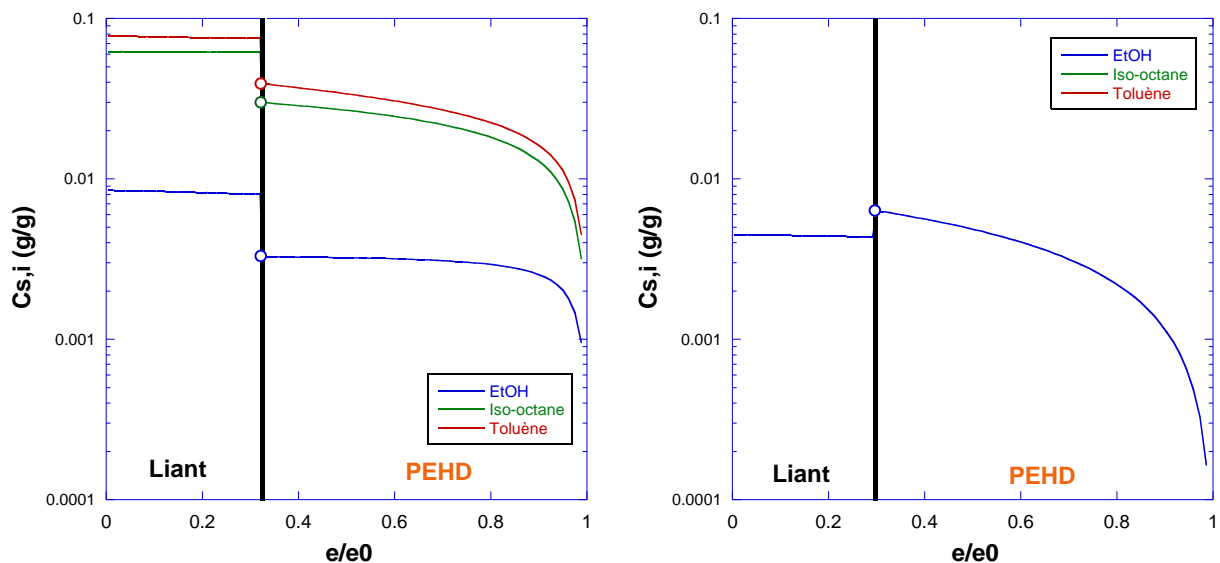


Figure IV. 18 : Comparaison des flux partiels prédits par la modélisation avec les résultats expérimentaux pour la bicouche Liant (10µm)/ PEHD (24µm)

De façon logique, comme la limitation du transfert de la bicouche PEHD (24µm)/Liant (10µm) est d'ordre cinétique, elle devrait être de type thermodynamique pour la bicouche Liant (10µm)/ PEHD (24µm) correspondant au sens inverse du transfert.

La Figure IV. 18 montre la prédiction des flux partiels pour la droite de conjugaison de l'éthanol. De façon similaire à ce qui avait été observé pour la bicouche PEHD/Liant, les flux des deux hydrocarbures sont très bien prédits par le modèle alors que les flux d'éthanol sont prédits par défaut pour les mélanges avec des teneurs en alcool supérieures ou égales à 90%, tout en restant du même ordre de grandeur que les flux expérimentaux.

La Figure IV. 19 permet de mettre en évidence la limitation de transfert à l'interface du Liant et du PEHD. Pour le mélange éthanol/iso-octane/toluène 50/25/25, on observe bien que les profils de concentration des 3 composés atteignent la limite thermodynamique représentée par les petits cercles à l'entrée de la couche aval de PEHD. Comme la couche de Liant est beaucoup plus perméable que le PEHD, les profils dans cette couche s'aplatissent pour assurer la conservation du flux dans toute l'épaisseur de la bicouche. Pour l'éthanol pur, et donc en absence de plastification par les hydrocarbures, le niveau de sorption dans le Liant est moindre, tandis que celui dans le PEHD augmente et atteint à nouveau le plafond imposé par la thermodynamique. Dans tous les cas, on observe donc bien la limitation thermodynamique du transfert pour la bicouche Liant /PEHD.



**Figure IV. 19** : Les profils de concentrations simulés dans le film bicouche Liant (10 $\mu\text{m}$ )/ PEHD (24 $\mu\text{m}$ ), avec des mélanges modèles de carburants éthanol/*iso*-octane/toluène de composition volumique 50/25/25 (à gauche) et 100/0/0 (à droite). Les petits cercles représentent les plafonds de concentrations imposés par la limite thermodynamique.

#### IV.3.3.5 La tricouche EVOH/Liant/PEHD

Bien que la modélisation prédictive des flux partiels aient donné des résultats globalement satisfaisants et encourageants pour les films bicouches, la prédiction des propriétés de perméabilité de la tricouche EVOH/Liant/PEHD s'est avérée beaucoup plus délicate car il a fallu prendre en compte les différents types de limitations au transfert de façon globale. De plus, comme les matériaux polymères considérés présentent des perméabilités très différentes, les fortes variations des niveaux de sorption et des coefficients de diffusion dans chacune des couches ont considérablement ralenti les calculs. A titre d'exemple, le temps virtuel de mise en régime pour une bicouche PEHD/Liant est de l'ordre de quelques minutes, et de quelques heures pour la bicouche EVOH/Liant, alors que pour la tricouche EVOH/Liant/PEHD il dépasse souvent la dizaine d'heures.

La **Figure IV. 20** montre finalement la confrontation des prédictions et des mesures expérimentales pour la tricouche EVOH (10 $\mu\text{m}$ )/Liant (11 $\mu\text{m}$ )/PEHD (25 $\mu\text{m}$ ), ce qui représente un aboutissement important de notre travail. De plus, même s'il existe des écarts significatifs entre les flux calculés et expérimentaux, on constate globalement que ces flux sont du même ordre de grandeur pour les deux solvants pilotes (éthanol et toluène), avec une sous-estimation des flux d'éthanol et une surestimation des flux de toluène. Les flux de *iso*-octane, qui sont extrêmement faibles et donc obtenus avec la plus grande incertitude expérimentale, sont également prédits de façon acceptable pour les mélanges dont la teneur en éthanol n'excède pas 50%. Au-delà, les flux d'*iso*-octane deviennent très voisins de la limite de détection de l'automate de mesure et ils sont alors prédits en large excès bien que les valeurs prédites restent toujours extrêmement faibles dans l'absolu.

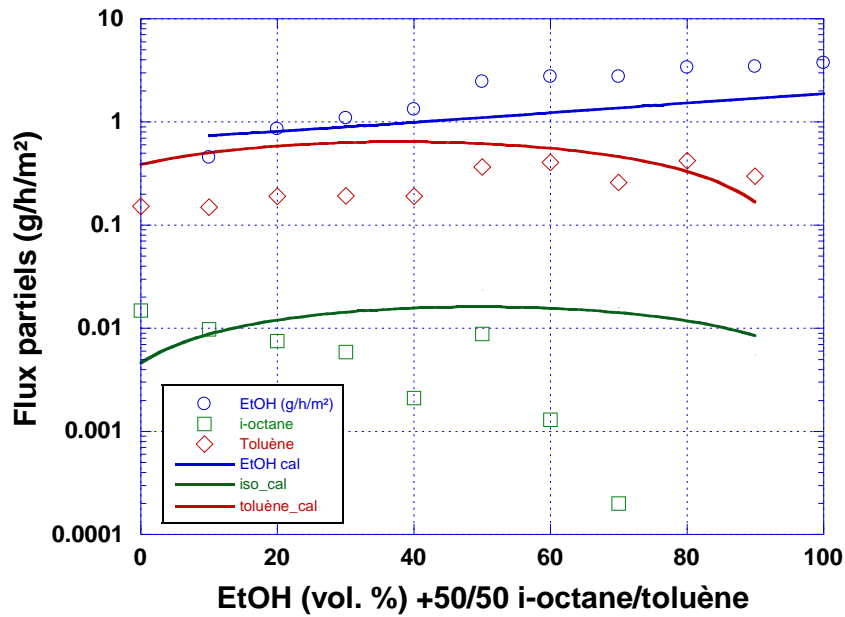


Figure IV. 20 : Comparaison des flux partiels prédits par la modélisation avec les résultats expérimentaux pour la tricouche EVOH (10µm)/Liant (11µm)/PEHD (25µm)

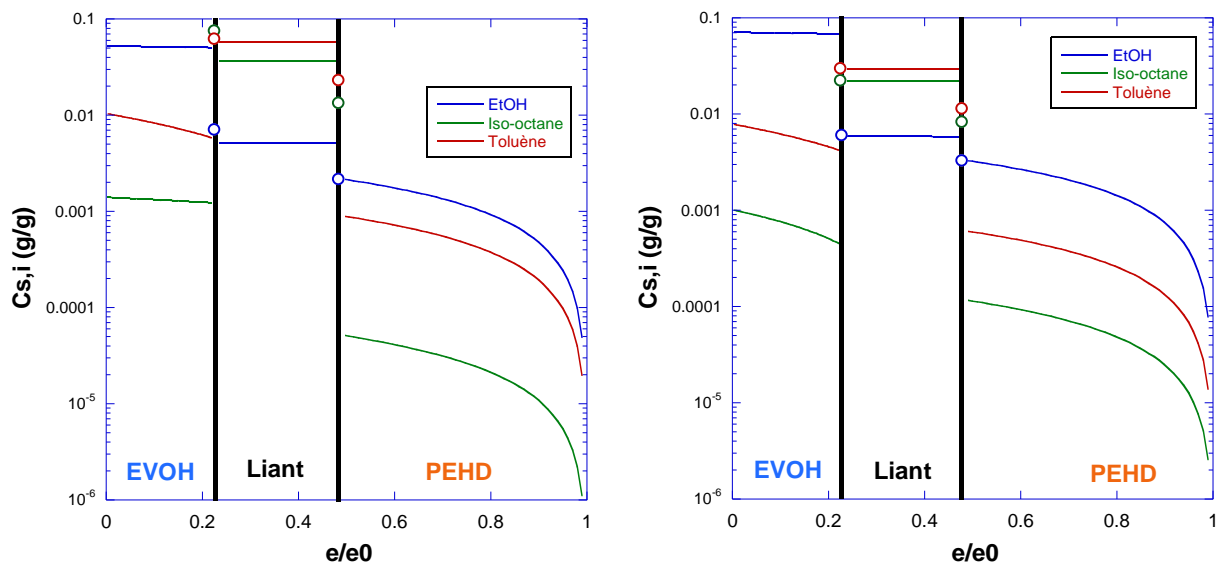


Figure IV. 21 : Les profils de concentrations simulés dans le film tricouche EVOH (10µm)/Liant (11µm)/PEHD (25µm), avec des mélanges modèles de carburants éthanol/iso-octane/toluène de composition volumique 20/40/40 (à gauche) et 70/15/15 (à droite). Les petits cercles représentent les plafonds de concentrations imposés par la limite thermodynamique.

Les profils de concentration de la Figure IV. 21 nous permettent de mettre en évidence les effets barrières de chaque polymère et d'identifier les différentes limitations au transfert. La couche de Liant au milieu de la structure tricouche ne présente pas de limitation au transfert, les diffusivités y sont tellement grandes que les profils de concentrations doivent être très plats pour réduire les gradients et donc les flux partiels et assurer leur conservation en tout point de la tricouche.

La Figure IV. 21 montre également clairement que le transfert des hydrocarbures est essentiellement limité par la couche d'EVOH. En effet, à l'entrée de la couche aval de PEHD, leurs profils de concentration ne rejoignent pas les plafonds imposés par la thermodynamique, ce qui

signifie que les flux correspondants restent inférieurs à la capacité maximale de transfert du PEHD. En revanche, comme l'éthanol diffuse plus vite dans l'EVOH et le Liant que dans le PEHD, il se produit une accumulation de ce composé à l'interface entre le Liant et le PEHD. Dans ce cas, on observe que le profil de concentration de l'éthanol est limité au plafond thermodynamique à l'entrée du PEHD, ce qui confirme le rôle prépondérant joué par le PEHD dans l'effet barrière vis-à-vis de l'alcool.

#### IV.3.3.6 La tricouche PEHD/Liant/EVOH

Nous avons ensuite effectué la modélisation des flux partiels pour la tricouche PEHD (25 $\mu\text{m}$ )/ Liant (11 $\mu\text{m}$ )/ EVOH (10 $\mu\text{m}$ ) qui correspond à l'autre sens du transfert.

Dans une première série de calculs, les prédictions ont été réalisées en considérant pour l'EVOH la loi de diffusion issue de la droite de conjugaison de l'éthanol, comme ce qui avait été fait pour la tricouche EVOH/Liant/PEHD. Nous avons alors trouvé des flux prédits bien plus grands que les flux mesurés (jusqu'à 10 fois plus grands pour le toluène par exemple). L'origine de cet écart important semble être la loi de diffusion utilisée pour l'EVOH. Rappelons que ce matériau barrière se comporte très différemment selon la composition de la charge liquide en contact. Pour les films d'EVOH monocouche, nous rappelons qu'une différence des flux mesurés d'environ un ordre de grandeur a également été observée pour les deux droites de conjugaison de l'éthanol et du toluène (cf. Chapitre III – Partie III.4.5.3). Dans le cas de la tricouche PEHD/Liant/EVOH, contrairement à l'autre sens de transfert précédemment étudié, la couche d'EVOH n'est plus en contact direct avec la charge liquide. En fait, le mélange de solvants parvenant à l'EVOH après les couches de PEHD et de Liant est riche en toluène et en *iso*-octane en raison de la forte sélectivité du PEHD pour les hydrocarbures. Par conséquent, dans ce cas-là, il nous a finalement semblé plus logique d'utiliser pour l'EVOH l'autre loi de diffusion issue de la droite de conjugaison du toluène.

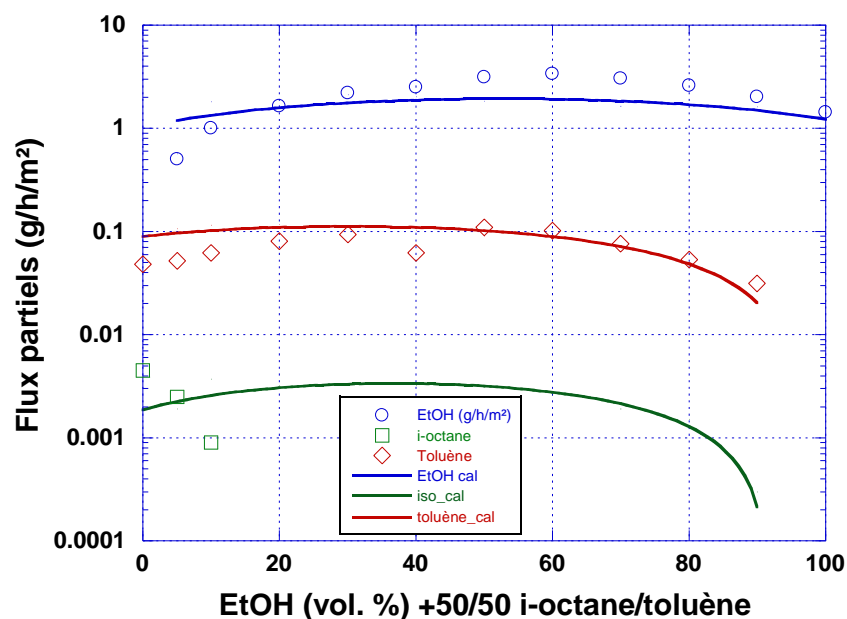
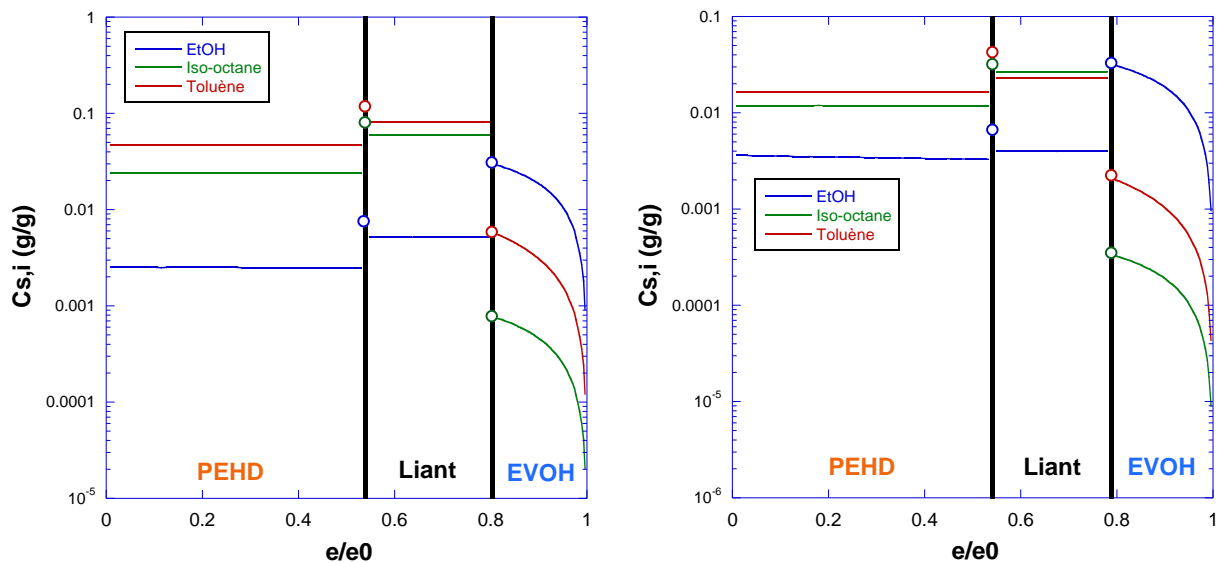


Figure IV. 22 : Comparaison des flux partiels prédits par la modélisation avec les résultats expérimentaux pour la tricouche PEHD (25 $\mu\text{m}$ )/ Liant (11 $\mu\text{m}$ )/ EVOH (10 $\mu\text{m}$ )

En adoptant cette autre loi de diffusion pour l'EVOH, les flux calculés deviennent alors très représentatifs des flux expérimentaux pour les deux solvants pilotes (éthanol et toluène) pour toute la gamme de composition étudiée (**Figure IV. 22**). Dans ces conditions, la tricouche PEHD/Liant/EVOH est extrêmement peu perméable à l'*iso*-octane qui n'est détecté que pour les teneurs les plus faibles en éthanol ( $\leq 10\%$ ). Les valeurs calculées pour le flux partiel de ce composé sont du bon ordre de grandeur comparées aux valeurs expérimentales que nous avons pu mesurer. Néanmoins, l'absence de données expérimentales ne permet pas de comparaison directe pour les teneurs en éthanol supérieures à 10% de la droite de conjugaison de l'éthanol.

En conservant la loi de diffusion correspondant à la droite de conjugaison du toluène pour l'EVOH, les profils de concentration sont présentés dans la **Figure IV. 23**. Comparées à la couche d'EVOH, les couches de PEHD et de Liant sont nettement plus perméables. Par conséquent, les profils de concentration dans ces deux matériaux apolaires s'aplatissent pour diminuer fortement les gradients de concentration et assurer des flux conservatifs dans toute l'épaisseur de la tricouche. L'EVOH situé à la face aval de la tricouche est nettement moins perméable et les profils de concentrations y sont donc plus pentus. Le transfert de tous les composés subit une limitation thermodynamique dans la couche d'EVOH pour un mélange modèle de carburants comportant seulement 20% d'éthanol et des compléments *iso*-volumiques des deux hydrocarbures (**Figure IV. 23** – à gauche). On notera par ailleurs que cette limitation thermodynamique est toujours observée dans le cas d'un mélange comportant une proportion nettement plus importante en éthanol (70%) (**Figure IV. 23** – à droite) bien que l'éthanol soit le solvant le plus transféré (le solvant pilote) à travers l'EVOH.



**Figure IV. 23** : Les profils de concentrations simulés dans le film tricouche PEHD (25 $\mu$ m)/ Liant (11 $\mu$ m)/ EVOH (10 $\mu$ m), avec des mélanges modèles de carburants éthanol/*iso*-octane/toluène de composition volumique 20/40/40 (à gauche) et 70/15/15 (à droite). Les petits cercles représentent les plafonds de concentrations imposés par la limite thermodynamique.

### IV.3.4 La prédiction de la perméabilité pour des structures multicouches utilisées dans les réservoirs pour carburants

D'un point de vue expérimental, les résultats de mesures de perméabilité sur des films multicouches sont extrêmement rares dans la littérature. Deux raisons principales limitent en effet sérieusement les études expérimentales sur ces structures complexes. Premièrement, les mesures de flux très faibles demandent des appareils très sophistiqués, surtout dans le cas de la perméation de mélanges de solvants qui exigent des étapes de séparation et de quantification spécifiques. Deuxièmement, la cinétique de transfert de matière à travers les films multicouches devient extrêmement lente à cause des propriétés barrières de chaque polymère et la mise en régime pour atteindre des flux stationnaires est très longue. Par exemple, pour un réservoir de carburants commercialisé, il faut plus d'un an pour y parvenir.

Dans ce contexte, être capable de calculer les flux apparaît encore plus précieux. Comme nous l'avons vu dans le Chapitre I, quelques rares travaux ont décrit le calcul des flux pour des films multicouches [2, 3]. Cependant, les hypothèses adoptées pour ces calculs les limitent à des systèmes relativement simples comme la perméation gazeuse ou liquide dans des systèmes peu gonflés, ou la perméation d'un solvant pur.

Le programme « Flux Multicouches » nous permet de réaliser des calculs plus rigoureux grâce à des études préliminaires indispensables ayant permis de déterminer les lois de sorption et de diffusion caractéristiques de chacun des matériaux constituant la structure multicouche. Les paramètres de ces lois de sorption et de diffusion ont été obtenus en considérant des valeurs expérimentales obtenues pour un domaine de composition le plus large possible. Moyennant la prise en compte globale des phénomènes de diffusion dans chacune des couches polymères et un traitement spécifique des phénomènes aux interfaces permettant de distinguer les deux types de limitations du transfert de matière, ces calculs prédictifs ont généralement conduit à de très bons résultats pour les deux solvants pilotes pour les bicouches et tricouches étudiées. Dans cette partie, nous allons essayer d'étendre nos calculs pour des structures multicouches théoriquement plus complexes voire pour des structures réelles. Bien qu'il soit difficile aujourd'hui de confronter les résultats de ces calculs avec des valeurs expérimentales, ces études nous offrent de premiers éléments pour la compréhension des phénomènes de transfert de matière dans des films multicouches.

#### IV.3.4.1 La prédiction pour des films multicouches théoriques

En nous inspirant d'une structure de paroi pour un réservoir pour carburants commercialisé, nous avons tout d'abord réalisé nos calculs pour un film théorique de 5 couches qui contient une couche d'EVOH au centre de la structure et deux couches de PEHD aux extrémités, deux couches successives étant rendues compatibles par une couche de Liant. Pour ce film de 5 couches, nous avons calculé les perméabilités pour deux films d'épaisseurs différentes. Afin de tester les possibilités de notre programme de calcul, nous avons également tenté de calculer les flux partiels à travers un film de 7 couches, qui est actuellement le nombre maximal de couches pris en compte par le logiciel développé. Les flux partiels prédits sont regroupés dans la **Tableau IV. 2**.

Pour permettre une comparaison des différents résultats entre eux, la composition du mélange modèle de carburants éthanol/iso-octane/toluène a été fixée à 20/40/40 en volume, ce qui

correspond au mélange modèle d'essence E20. Par ailleurs, pour l'EVOH, la loi de diffusion issue de la droite de conjugaison de l'éthanol a été choisie pour éviter la sous-estimation des flux vis-à-vis des normes environnementales.

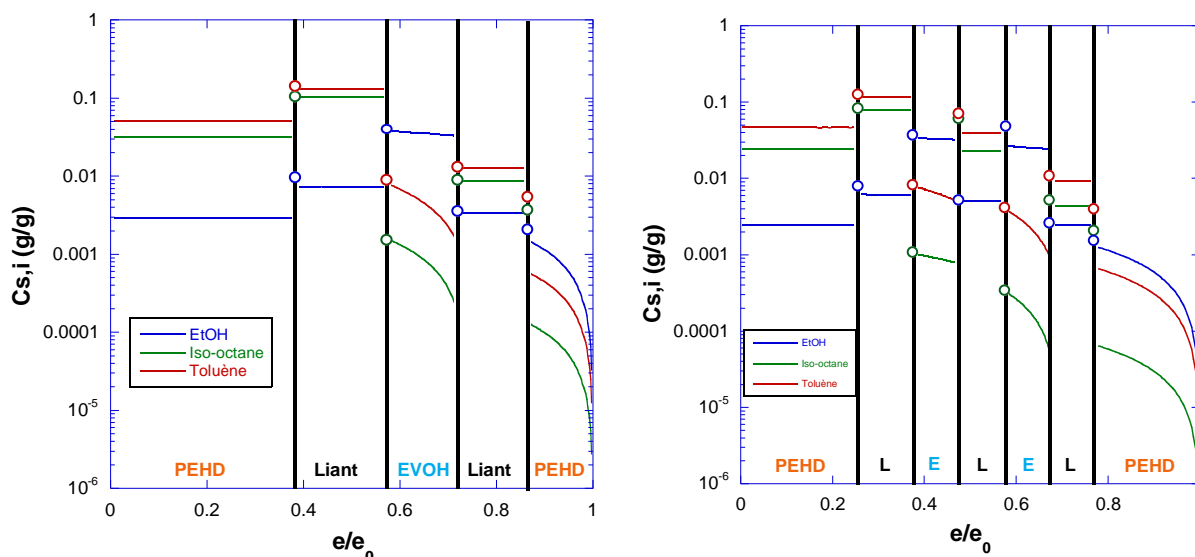
**Tableau IV. 2** : Les prédictions des flux partiels pour différents films multicouches théoriques et le modèle d'essence E20 (20% éthanol, 40% *iso*-octane et 40% toluène en volume) à 50°C.

N°	Film multicouche (l'épaisseur de chaque couche en $\mu\text{m}$ )	Ethanol (g/h/m <sup>2</sup> )	<i>Iso</i> -octane (g/h/m <sup>2</sup> )	Toluène (g/h/m <sup>2</sup> )	Total (g/h/m <sup>2</sup> )
1	PEHD/Liant/EVOH/Liant/PEHD 25/10/10/10/25	0.7823	0.0177	0.8365	1.6365
2	PEHD/Liant/EVOH/Liant/PEHD 250/100/100/100/250	0.1435	0.0043	0.1042	0.2520
3	PEHD/L/EVOH/L/EVOH/L/PEHD 25/10/10/10/10/10/25	0.4906	0.0086	0.4971	0.9963
4	PEHD/Liant/EVOH 25/11/10	2.628	0.0093	0.9132	3.5505
5	EVOH/Liant/PEHD 10/11/25	0.8708	0.0307	0.7835	1.6850

D'après les calculs, on constate qu'en comparant avec les flux prédits pour la tricouche correspondante (PEHD/Liant/EVOH – Film N°4), le film de cinq couches N°1 n'améliore pas significativement l'effet barrière pour ces solvants, sauf pour l'éthanol pour lequel le flux est réduit par un facteur 3 en rajoutant une couche de Liant et une couche de PEHD supplémentaires. En multipliant par 10 l'épaisseur de chaque couche, on observe cependant une réduction importante de l'ensemble des flux partiels. Une autre méthode efficace pour réduire les perméabilités est de rajouter une couche d'EVOH au centre de la structure. A titre d'exemple, le film N°3 est nettement moins perméable pour l'éthanol (– 60%) et presque 2 fois moins pour le toluène que le film N°1, alors que seulement 10 $\mu\text{m}$  d'EVOH ont été rajoutés à la structure initiale.

La **Figure IV. 24** montre les profils de concentrations au sein des films de 5 couches et 7 couches. Qualitativement, on peut distinguer clairement les couches ayant les profils les plus pentus et donc contribuant le plus à réduire la perméabilité. Dans tous les cas, la ou les couches d'EVOH ainsi que la dernière couche de PEHD jouent des rôles prépondérants dans l'effet barrière global. Pour ces structures multicouches très complexes, il devient néanmoins difficile de commenter les limitations du transfert simplement en discutant de la nature différente de chacune des couches polymères car la **Figure IV. 24** montre que le gonflement local peut varier de plusieurs ordres de grandeur selon la couche considérée.





**Figure IV. 24 :** Les profils de concentrations obtenus pour des films théoriques de 5 couches (PEHD/Liant/EVOH/Liant/PEHD) et 7 couches (PE/Liant/EVOH/Liant/EVOH/Liant/PEHD), avec le modèle d’essence E20 (20% éthanol, 40% *iso*-octane et 40% toluène en volume) à 50°C.

### IV.3.4.2 La prédiction pour des multicouches de réservoirs pour carburants

Jusqu’à présent, nous avons discuté de calculs réalisés pour des films relativement minces, avec des épaisseurs variant typiquement entre 10 et 100 µm. Néanmoins, les parois multicouches des réservoirs pour carburants commercialisés ont des épaisseurs bien plus grandes qui sont de l’ordre de la dizaine de millimètres. Afin de tester la possibilité de prédire les perméabilités de telles structures sur la simple base des données dont nous disposons sur les monocouches, nous considérons dans cette partie une multicouche décrite dans un brevet d’Arkema considérée à titre d’exemple [4].

Cette structure multicouche de réservoir de carburants se compose de 6 couches décrites dans le **Tableau IV. 3**:

**Tableau IV. 3 :** Un exemple de structure multicouche de réservoir de carburants issu d’un brevet d’Arkema [4]

PEHD	Liant	EVOH	Liant	Matériau recyclé	PEHD
2400µm	100µm	100µm	100µm	2800µm	1000µm

La structure multicouche étudiée contient une couche de matériaux recyclés (principalement du PEHD) qui est généralement ajoutée pour réduire le coût de fabrication. Comme nous n’avons pas caractérisé les propriétés de perméabilité de ces matériaux recyclés, nous avons décidé de réaliser dans un premier temps la prédiction sans cette couche et donc de considérer des films de 5 couches PEHD/Liant/EVOH/Liant/PEHD. On a également choisi le modèle d’essence E20 (20% éthanol, 40% *iso*-octane et 40% toluène en volume) pour effectuer le calcul.

**Tableau IV. 4:** Les perméabilités prédites pour un exemple de film de 5 couches PEHD/Liant/EVOH/Liant/PEHD utilisé pour les réservoirs de carburants, pour le modèle d'essence E20 (20% éthanol, 40% *iso*-octane et 40% toluène en volume) à 50°C

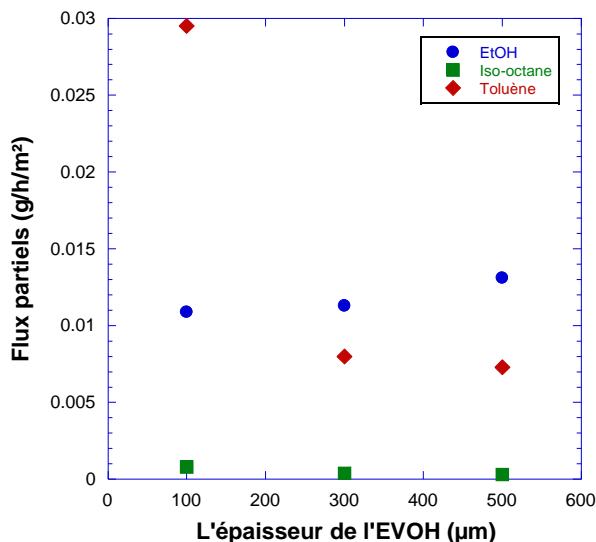
	<b>EtOH</b>	<b><i>iso</i>-octane</b>	<b>Toluène</b>	<b>Total</b>
Perméabilité 50°C (g/h/m <sup>2</sup> )	0.0109	0.0008	0.0295	0.0412

Supposons que la surface du réservoir soit d'environ 1m<sup>2</sup>, avec un durée de test de 36h, l'émission totale de ce réservoir serait de 1.48g, ce qui est inférieur au seuil fixé par la norme Euro5 (2g). De plus comme tous les paramètres des lois de sorption et de diffusion utilisés pour le calcul ont été obtenus pour une température de 50°C, ces flux prédits sont supérieurs à ceux obtenus à la température ambiante. Par conséquent, cette multicouche répond bien à la norme environnementale Euro5. Il faut aussi noter que les flux de solvants que nous avons calculés correspondent au régime stationnaire et donc à un film assez gonflé. Dans l'utilisation réelle, le film est initialement très peu gonflé, et sa perméabilité devrait être moindre. Bien que ce programme de calcul ne permette pas de donner plus d'information en régime transitoire, le temps nécessaire pour atteindre les flux conservatifs peut néanmoins nous fournir un indicateur intéressant. Par exemple, à partir d'une initialisation linéaire des profils d'activités dans ce multicouche, il faut plus de 150 jours (temps virtuel) pour atteindre le régime stationnaire et ce temps devrait considérablement augmenter si la structure multicouche est sèche au départ.

#### IV.3.4.3 Influence de l'épaisseur de chacune des couches

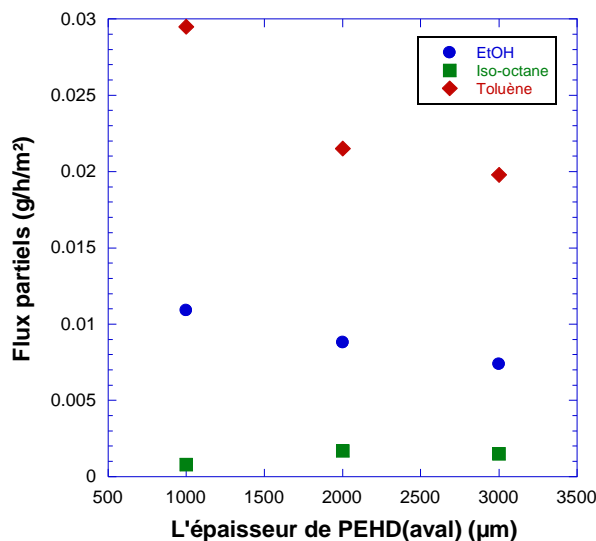
Dans cette partie, nous nous intéressons à l'influence de l'épaisseur de chacune des couches (sauf la couche de Liant dont l'épaisseur varie peu dans la pratique) sur la perméabilité globale. Ces calculs ont été réalisés pour le film de 5 couches précédent en faisant varier l'épaisseur de chacune des couches de façon indépendante et avec le modèle d'essence E20 (20% éthanol, 40% *iso*-octane et 40% toluène en volume) à 50°C.

La **Figure IV. 25** montre l'évolution des flux en fonction de l'épaisseur de la couche d'EVOH. On constate que les flux de toluène diminuent rapidement lorsque l'épaisseur de ce polymère placé au milieu de la structure augmente. Le flux de l'*iso*-octane est moins influencé car il est déjà extrêmement faible. Cependant, il est intéressant de noter que le flux d'éthanol semble au contraire augmenter avec l'épaisseur d'EVOH dans la multicouche. En résumé, l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'EVOH permet de réduire considérablement les flux d'hydrocarbures, au détriment de l'effet barrière global vis-à-vis de l'éthanol qui est le solvant pilote pour ce matériau.



EVOH	EtOH	Iso	Tol	Total
100	0.0109	0.0008	0.0295	0.0412
300	0.0113	0.0004	0.0080	0.0197
500	0.0131	0.0003	0.0073	0.0207

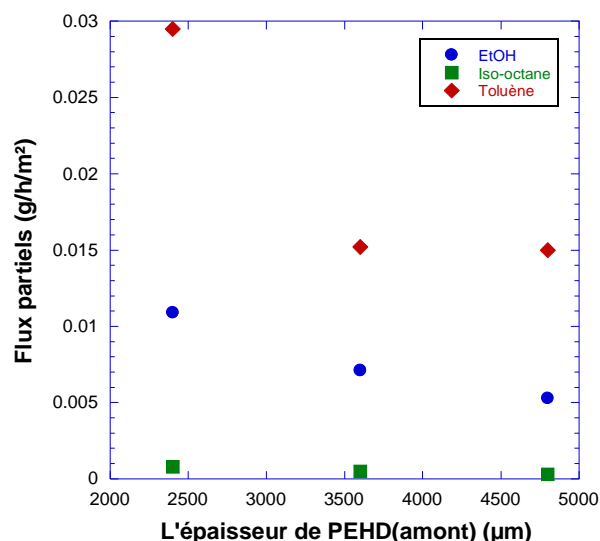
**Figure IV. 25:** Les flux partiels prédits en fonction de l'épaisseur d'EVOH pour un film de 5 couches PEHD/Liant/EVOH/Liant/PEHD avec le modèle d'essence E20 (20% éthanol, 40% iso-octane et 40% toluène en volume) à 50°C



PEHD	EtOH	Iso	Tol	Total
1000	0.0109	0.0008	0.0295	0.0412
2000	0.0088	0.0017	0.0215	0.0320
3000	0.0074	0.0015	0.0198	0.0287

**Figure IV. 26:** Les flux partiels prédits en fonction de l'épaisseur de PEHD à l'aval pour un film de 5 couches PEHD/Liant/EVOH/Liant/PEHD avec le modèle d'essence E20 (20% éthanol, 40% iso-octane et 40% toluène en volume) à 50°C

Les **Figure IV. 26** et **Figure IV. 27** présentent respectivement les influences de l'épaisseur des couches de PEHD à l'aval et à l'amont. Globalement, l'augmentation de l'épaisseur de l'une ou l'autre de ces couches de PEHD permet de diminuer les flux des deux solvants pilotes (éthanol et toluène) alors que l'effet est moins clair sur le flux de l'iso-octane déjà extrêmement faible pour les multicouches considérées. L'effet de réduction des perméabilités est plus important si l'épaisseur de la couche amont de PEHD augmente comparée à celle de la couche aval. En effet, la couche amont de PEHD est en contact direct avec le mélange modèle de carburants, elle joue un rôle protecteur pour les couches suivantes, notamment l'EVOH. Quant à la couche aval de PEHD, son rôle est moindre car elle arrive après deux couches de polymères aux effets fortement antagonistes.



PEHD	EtOH	Iso	Tol	Total
2400	0.0109	0.0008	0.0295	0.0412
3600	0.0071	0.0005	0.0152	0.0228
4800	0.0053	0.0003	0.0150	0.0206

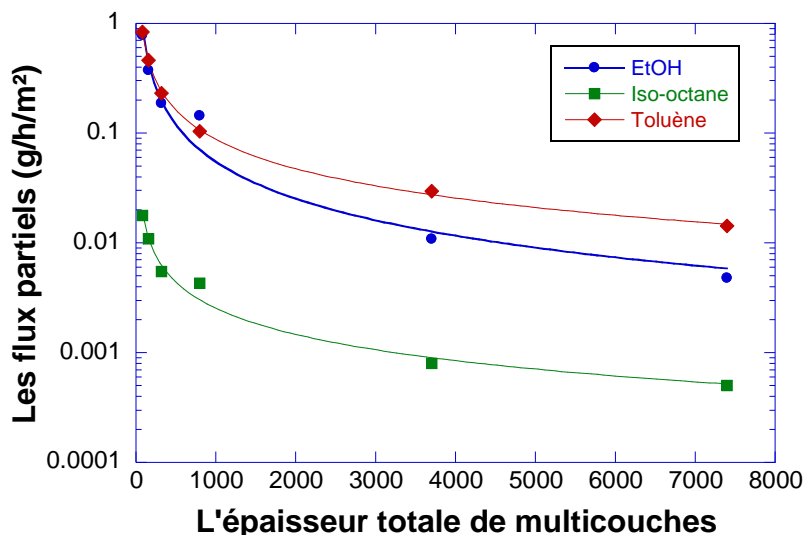
**Figure IV. 27:** Les flux partiels prédits en fonction de l'épaisseur de PEHD à l'amont pour un film de 5 couches PEHD/Liant/EVOH/Liant/PEHD avec le modèle d'essence E20 (20% éthanol, 40% *iso*-octane et 40% toluène en volume) à 50°C

Dans le Chapitre III - Partie III.3.1, nous avons discuté de la non linéarité des flux en fonction de l'inverse de l'épaisseur pour le PEHD que nous avons observée pour les faibles épaisseurs (typiquement de l'ordre de 20 µm). Dans ce contexte, nous avons également souhaité évaluer la relation entre les flux partiels et l'épaisseur globale pour des films de 5 couches PEHD/Liant/EVOH/Liant/PEHD. Pour réaliser ces calculs, nous avons fait varier les épaisseurs de chacune des couches de façon homothétique comme indiqué dans le **Tableau IV. 5**.

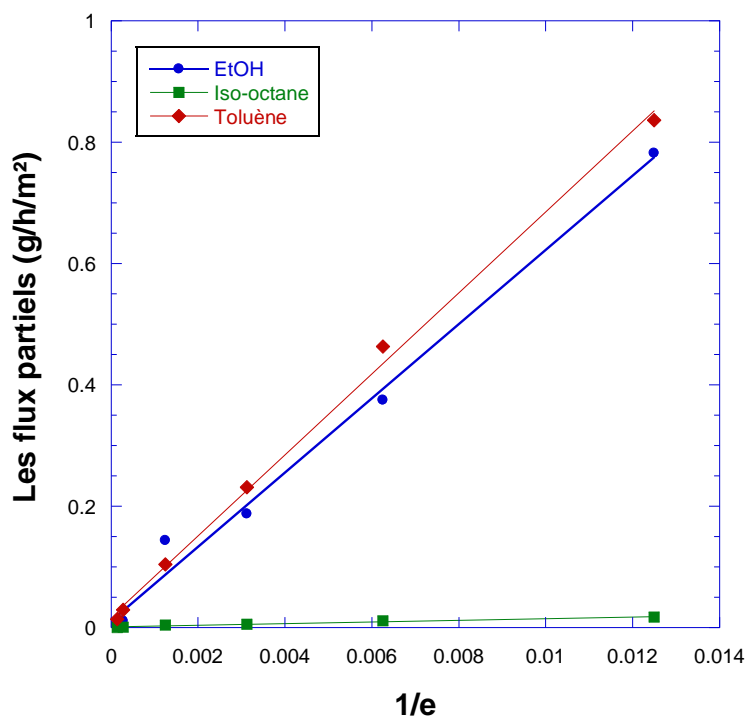
D'après la **Figure IV. 28**, les flux diminuent initialement très rapidement avec l'augmentation de l'épaisseur totale des multicouches. En dessous de 1000µm, l'effet barrière dépend beaucoup de l'épaisseur, mais dès que l'on dépasse une épaisseur totale de 1000µm, l'amélioration de l'effet barrière apparaît très limitée. Le tracé des flux en fonction de l'inverse de l'épaisseur totale des multicouches montre une variation inversement proportionnelle à l'épaisseur dans la gamme des fortes épaisseurs considérées (cf.**Figure IV. 29**).

**Tableau IV. 5:** Les flux prédits pour des films de 5 couches de différentes épaisseurs avec le modèle d'essence E20 (20% éthanol, 40% *iso*-octane et 40% toluène en volume) à 50°C

Film PE/L/EVOH/L/PE (µm)	Epaisseur totale µm	EtOH g/h/m <sup>2</sup>	<i>Iso</i> -octane g/h/m <sup>2</sup>	Toluène g/h/m <sup>2</sup>
25/10/10/10/25	80	0.7823	0.0177	0.8365
50/20/20/20/50	160	0.3749	0.0109	0.4631
100/40/40/40/100	320	0.1877	0.0055	0.2318
250/100/100/100/250	800	0.1435	0.0043	0.1042
2400/100/100/100/1000	3700	0.0109	0.0008	0.0295
4800/200/200/200/2000	7400	0.0048	0.0005	0.0143



**Figure IV. 28 :** Les flux partiels prédits vs l'épaisseur totale de films pour des multicouches PEHD/Liant/EVOH/Liant/PEHD avec le modèle d'essence E20 (20% éthanol, 40% *iso*-octane et 40% toluène en volume) à 50°C



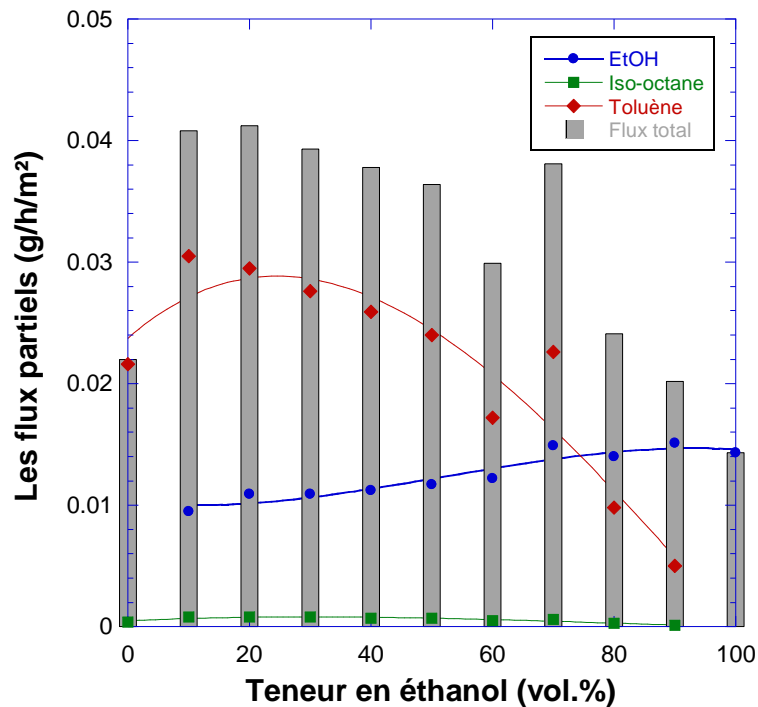
**Figure IV. 29 :** Les flux partiels prédits vs l'inverse de l'épaisseur totale de films pour des multicouches PEHD/Liant/EVOH/Liant/PEHD avec le modèle d'essence E20 (20% éthanol, 40% *iso*-octane et 40% toluène en volume) à 50°C

#### IV.3.4.4 Influence de la composition du mélange modèle de carburants

L'étude de l'influence de la composition de la charge liquide sur les perméabilités des multicouches est très importante sur le plan pratique. En effet, à l'heure actuelle, les compositions des essences varient beaucoup à l'échelle internationale selon les producteurs et les législations. La part des additifs issus de voies biologiques, comme le bio-éthanol, peut attendre jusqu'à 80% même 100% dans certains pays comme le Brésil. Par conséquent, il est important de bien s'assurer

qu'avec une si grande diversité des carburants, l'effet barrière des réservoirs pour carburants reste suffisant pour répondre aux normes environnementales internationales.

Dans cet objectif, les prédictions ont été réalisées pour un film de 5 couches PEHD/Liant/EVOH/Liant/PEHD avec les épaisseurs suivantes pour chacune des couches 2400/100/100/100/1000 en microns. Les compositions des mélanges modèles de carburants sont celles basées sur le modèle d'essence TF1 (10% éthanol/45% *iso*-octane/45% toluène en volume) avec des teneurs volumiques croissantes en éthanol variant de 0% à 100%.



**Figure IV. 30** : Les flux partiels et globaux prédits pour une multicouche PEHD/Liant/EVOH/Liant/PEHD avec des épaisseurs respectives des couches en microns de 2400/100/100/100/1000 en fonction de la teneur en éthanol dans des mélanges modèles de carburants de type TF1 (éthanol +50/50 *iso*-octane/toluène) à 50°C.

La **Figure IV. 30** nous permet d'évaluer l'influence de la composition des mélanges modèles de carburants sur les flux partiels et globaux.

En ce qui concerne les flux partiels, quelle que soit la teneur en éthanol des mélanges étudiés, le flux d'*iso*-octane est toujours très inférieur aux flux des deux solvants pilotes et ne présente pas de variation significative sur la plage de compositions étudiées. Ensuite, le flux d'éthanol est quasiment constant jusqu'à une teneur de 50% en éthanol puis augmente légèrement pour des mélanges encore plus enrichis en alcool. Ici, le rôle de la couche amont de PEHD apparaît très important pour limiter le flux de ce composé polaire. Finalement, le composé de loin le plus influencé par un changement de composition des mélanges modèles de carburants est le toluène. La **Figure IV. 30** montre que le flux du toluène passe par un maximum pour une faible teneur en éthanol (environ 10%) puis il diminue fortement lorsque la teneur en alcool augmente. Le maximum observé, qui ne peut correspondre à une diminution de la teneur en toluène lorsque la teneur en éthanol augmente, est très probablement lié à un effet de plastification de la couche d'EVOH par l'éthanol. Passé ce maximum, l'effet de plastification par l'éthanol est plus que

compensé par la diminution de la teneur en toluène et le flux du toluène diminue alors généralement de façon importante. Sur la **Figure IV. 30**, la valeur du flux du toluène obtenue pour une teneur de 70% en éthanol paraît anormalement élevée, malgré plusieurs tentatives de calcul qui ont conduit au même résultat. Malgré nos efforts, nous ne sommes pas parvenus à déterminer la cause de cet écart pour cette valeur particulière de la composition.

Si on s'intéresse aux perméabilités globales, elles restent faibles pour les deux compositions extrêmes (0% et 100% éthanol). Cependant, en introduisant seulement 10% d'éthanol dans l'essence, la perméabilité globale est presque doublée à cause de la diminution de l'effet barrière de la couche d'EVOH, puis elle reste à un niveau quasi-stable (environ 0.04g/h/m<sup>2</sup>) pour une large plage de composition. En conclusion, d'après les résultats de simulation, la présence d'éthanol peut dégrader les performances barrières d'un film multicouche PEHD/Liant/EVOH/Liant/PEHD, mais la dégradation reste limitée à une augmentation de perméabilité par un facteur voisin de 2.

#### IV.3.4.5 Influence de la structure du film multicouche

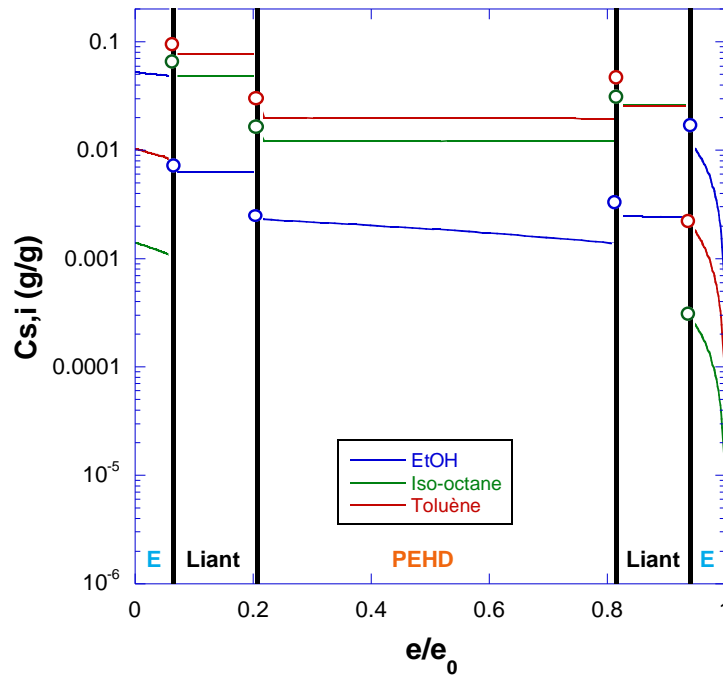
Le dernier point important à étudier est l'influence de l'organisation des couches, dans l'objectif de pouvoir optimiser la disposition des différentes couches pour conduire à des perméabilités les plus faibles possibles. Jusqu'à présent, les multicouches testées, dans l'industrie ou dans le cadre de cette thèse, ont presque toutes la même structure, avec deux couches de PEHD sur les côtés et une couche d'EVOH au centre. A titre comparatif, nous avons calculé les flux pour un agencement inversé des différentes couches.

Le film étudié est donc composé de 5 couches EVOH/Liant/PEHD/Liant/EVOH, avec des épaisseurs respectives de chacune des couches de 50/100/500/100/50 en microns, dont la perméabilité a été simulée pour un mélange modèle de carburants éthanol/*iso*-octane/toluène de composition volumique 20/40/40. Notons dès à présent que cet agencement des différentes couches n'apparaît pas réaliste pour une application industrielle en raison notamment de la forte sensibilité à l'humidité de l'EVOH. Néanmoins, l'étude de cet agencement présente pour nous un intérêt fondamental en nous donnant une comparaison avec l'agencement inverse très utilisé dans l'industrie.

**Tableau IV. 6** : Comparaison des perméabilités prédites pour deux agencements inversés de films à 5 couches (g/h/m<sup>2</sup>) avec le modèle d'essence E20 (20% éthanol, 40% *iso*-octane et 40% toluène en volume) à 50°C.

	<b>P_EtOH</b> g/h/m <sup>2</sup>	<b>P_Iso-octane</b> g/h/m <sup>2</sup>	<b>P_Toluène</b> g/h/m <sup>2</sup>	<b>P_Total</b> g/h/m <sup>2</sup>
PE/L/ <b>EVOH</b> /L/PE 250/100/100/100/250	0.1435	0.0043	0.1042	0.2520
<b>EVOH</b> /L/PE/L/ <b>EVOH</b> 50/100/500/100/50	0.2946	0.0020	0.0617	0.3583

En comparant les deux multicouches ayant des agencements inversés mais les mêmes épaisseurs de chaque couche (**Tableau IV. 6**), la perméabilité globale est augmentée de 40% lorsque l'EVOH est placé sur les deux côtés en raison d'un flux partiel d'éthanol environ deux fois plus élevé. Cependant, cette multicouche à l'agencement inversé offre un meilleur effet barrière vis-à-vis des hydrocarbures.



**Figure IV. 31** : Les profils de concentrations prédits pour un film de 5 couches EVOH/Liant/PEHD/Liant/EVOH avec des épaisseurs respectives des couches en microns de 50/100/500/100/50, avec le modèle d'essence E20 (20% éthanol, 40% iso-octane et 40% toluène en volume) à 50°C.

## IV.4 CONCLUSION

Dans ce dernier chapitre, nous avons réalisé les mesures des flux partiels et globaux pour des films bicouches constitués des matériaux polymères étudiés précédemment en tant que monocouches. Les travaux expérimentaux ont permis de mettre en évidence l'évolution de la perméabilité en fonction de la composition des mélanges modèles de carburants. De plus, l'ensemble de ces données expérimentales a permis d'apprécier par la suite la validité des calculs prédictifs réalisés. Pour la première fois dans l'état actuel de nos connaissances, nous avons également quantifié les flux partiels pour une tricouche, ce qui a constitué une étape décisive dans notre travail. La caractérisation expérimentale de cette tricouche était en effet très importante car elle a permis de tester une hypothèse majeure faite pour les calculs prédictifs, selon laquelle une tricouche peut simplement être considérée comme une succession de deux bicouches.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons proposé une méthodologie globale originale pour l'estimation prédictive des flux partiels des multicouches à partir des paramètres caractéristiques des monocouches. Nous avons considéré deux cas de figures selon la nature et la disposition de chaque couche: la **limitation cinétique** ou la **limitation thermodynamique** du transfert. Dans le premier cas, la couche aval est plus perméable que la couche amont, et le transfert est alors principalement contrôlé par les lois de diffusion. Dans le cas inverse où la couche aval est moins perméable que la couche amont, la limitation est d'ordre thermodynamique et les modèles de sorption UNIQUAC ou SORPFIT développés au Chapitre II deviennent alors nécessaires pour déterminer les plafonds de sorption qui conditionnent les profils de concentration à l'entrée de la couche aval.



Le programme «Flux Multicouches» permet finalement de rassembler toutes les données de sorption et de diffusion sur les monocouches et de calculer les perméabilités pour les structures multicouches correspondantes. Ce programme a été en partie optimisé pour permettre des calculs dans des délais raisonnables, selon des modalités qui ont été explicitées.

Ensuite, les calculs prédictifs ont été confrontés avec les mesures expérimentales pour des bicouches et une tricouche fournies par Arkema qui ont été considérées dans les deux sens du transfert. De très bons résultats ont été obtenus pour les bicouches sur la base de la loi de diffusion issue de la droite de conjugaison de l'éthanol pour l'EVOH. Pour la tricouche EVOH/Liant/PEHD dans les mêmes conditions, les flux partiels des solvants pilotes (éthanol et toluène) ont pu être prédits avec le bon ordre de grandeur bien que l'écart entre les perméabilités prédites et mesurées soit plus important que pour les bicouches. Cependant, pour la tricouche PEHD/Liant/EVOH, la loi de diffusion issue de la droite de conjugaison de l'éthanol pour l'EVOH a conduit à des flux très éloignés des valeurs expérimentales, en raison du fort enrichissement des mélanges en hydrocarbures après leur passage à travers les couches de PEHD et de Liant. En adoptant la loi de diffusion issue de la droite de conjugaison du toluène pour l'EVOH, les valeurs prédites pour les deux solvants pilotes à travers la tricouche PEHD/Liant/EVOH sont du même ordre de grandeur que les valeurs expérimentales. Pour les deux tricouches, les flux d'iso-octane sont extrêmement faibles voire indétectables par l'automate de mesure.

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous nous sommes consacrés à de la simulation pure sur des multicouches encore plus complexes et généralement plus représentatives des structures multicouches présentes dans les réservoirs pour carburants. Dans ce contexte, l'étude du film de 5 couches PEHD/Liant/EVOH/Liant/PEHD a été largement développée ainsi que celle de plusieurs de ses variantes. Même si nous regrettons l'absence de données expérimentales qui auraient permis de confronter nos résultats de simulation à la réalité, cette étude à caractère fondamental a permis de mettre en évidence l'influence de différents paramètres (l'agencement des couches, leurs épaisseurs respectives et la composition des mélanges modèles de carburants) sur les propriétés de perméabilité.

## IV.5 REFERENCES

- [1] C. Kanaan, Contribution à l'étude de la perméabilité des matériaux polymères multicouches pour l'optimisation des réservoirs pour carburants, thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine. **2006**. 190 pages.
- [2] 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**).
- [3] S. Alsoy and J.L. Duda, Modeling of multicomponent drying polymer films, *AIChE Journal*, 45 (**1999**) 896-905.
- [4] C. Beuzelin, M. Hert, J.-C. Jammet, and Y. Trolez, Coextrusion binder based on grafted polyolefins, Patent N°: EP742236, **1996**. EUROPEAN PATENT.

## ANNEXE IV.1 : COMPARAISON DES FLUX PREDITS ET MESURES POUR LES BICOUCHES EVOH/LIANT ET LIANT/EVOH

Toutes les valeurs sont calculées pour une température de 50°C.

La bicouche EVOH/Liant, avec la loi de diffusion issue de la droite de conjugaison de l'**éthanol** pour l'EVOH :

EtOH %	Flux éthanol (g/h/m <sup>2</sup> )		Flux <i>iso</i> -octane (g/h/m <sup>2</sup> )		Flux toluène (g/h/m <sup>2</sup> )		Flux total (g/h/m <sup>2</sup> )	
	Exp	Cal	Exp	Cal	Exp	Cal	Exp	Cal
10.000	-	4.6777	-	0.0353	-	0.8703	-	5.5833
20.000	-	8.0630	-	0.0532	-	0.7791	-	8.8953
30.000	-	9.1740	-	0.0636	-	0.7421	-	9.9797
40.000	-	10.8950	-	0.0716	-	0.6385	-	11.6051
50.000	8.2878	12.1000	0.0557	0.0810	0.4634	0.5960	8.8069	12.7770
60.000	-	14.3720	-	0.0857	-	0.4687	-	14.9263
70.000	12.0490	15.9830	0.0233	0.0837	0.4486	0.4087	12.5210	16.4753
80.000	13.7490	16.8250	0.0081	0.0915	0.3514	0.2677	14.1085	17.1842
90.000	15.6660	23.5520	-	0.0883	0.2296	0.1503	15.8956	23.7906
100.00	18.7580	29.0650	-	-	0.1154	-	18.8734	29.0650

La bicouche EVOH/Liant, avec la loi de diffusion issue de la droite de conjugaison du **toluène** pour l'EVOH :

EtOH %	Flux éthanol (g/h/m <sup>2</sup> )		Flux <i>iso</i> -octane (g/h/m <sup>2</sup> )		Flux toluène (g/h/m <sup>2</sup> )		Flux total (g/h/m <sup>2</sup> )	
	Exp	Cal	Exp	Cal	Exp	Cal	Exp	Cal
10.000	-	2.0960	-	0.0060	-	0.1260	-	2.2280
20.000	-	3.6980	-	0.0151	-	0.1426	-	3.8557
30.000	-	4.3660	-	0.0190	-	0.1419	-	4.5269
40.000	-	4.9440	-	0.0227	-	0.1385	-	5.1052
50.000	8.2878	5.9767	0.0557	0.0294	0.4634	0.1284	8.8069	6.1345
60.000	-	6.9473	-	0.0372	-	0.1251	-	7.1096
70.000	12.049	8.4833	0.0233	0.0485	0.4486	0.1057	12.5210	8.6375
80.000	13.749	11.1500	0.0081	0.0641	0.3514	0.0890	14.1085	11.3031
90.000	15.666	13.6130	-	0.0632	0.2296	0.0514	15.8956	13.7276
100.00	18.758	16.8500	-	-	0.1154	-	18.8734	16.8500

La bicouche Liant/EVOH, avec la loi de diffusion issue de la droite de conjugaison de l'éthanol pour l'EVOH :

EtOH %	Flux éthanol (g/h/m <sup>2</sup> )		Flux <i>iso</i> -octane (g/h/m <sup>2</sup> )		Flux toluène (g/h/m <sup>2</sup> )		Flux total (g/h/m <sup>2</sup> )	
	Exp	Cal	Exp	Cal	Exp	Cal	Exp	Cal
10.000	-	4.3900	-	0.0257	-	0.8777	-	5.2934
20.000	-	6.7560	-	0.0544	-	0.8630	-	7.6734
30.000	-	5.0440	-	0.0580	-	0.8841	-	5.9861
40.000	-	7.4635	-	0.0674	-	0.8202	-	8.3511
50.000	7.6393	8.3310	-	0.0763	0.1890	0.7498	7.8283	9.1571
60.000	-	9.2635	-	0.0854	-	0.6519	-	10.0008
70.000	10.143	10.483	-	0.0957	0.2085	0.5208	10.3515	11.0995
80.000	11.517	13.623	-	0.1044	0.2198	0.3308	11.7368	14.0582
90.000	12.523	15.263	-	0.0873	0.1775	0.1773	12.7005	15.5276
100.00	12.517	25.423	-	-	0.1290	-	12.6460	25.4230

## ANNEXE IV.2 : COMPARAISON DES FLUX PREDITS ET MESURES POUR LES BICOUCHES LIANT/PEHD ET PEHD/LIANT

La bicouche PEHD/Liant :

EtOH %	Flux éthanol (g/h/m <sup>2</sup> )		Flux <i>iso</i> -octane (g/h/m <sup>2</sup> )		Flux toluène (g/h/m <sup>2</sup> )		Flux total (g/h/m <sup>2</sup> )	
	Exp	Cal	Exp	Cal	Exp	Cal	Exp	Cal
10.000	-	13.715	-	38.04	-	341.75	-	393.505
20.000	-	16.17	-	33.925	-	297	-	347.095
30.000	-	16.06	-	32.09	-	269.4	-	317.55
40.000	-	15.725	-	29.685	-	240.85	-	286.26
50.000	17.25	13.505	26.9	21.18	173.1	222.6	217.2500	257.285
60.000	15.29	12.95	19.05	18.985	125.6	148.1	159.9400	180.035
70.000	13.51	9.1265	12	12.2	83.3	87.865	108.8100	109.1915
80.000	10.78	6.181	5.96	5.782	44.8	41.035	61.5400	52.998
90.000	7.66	3.431	1.91	1.954	15.4	12.21	24.9700	17.595
100.00	5.87	1.9745	-	-	-	-	5.8700	1.9745

La bicouche Liant/PEHD :

EtOH %	Flux éthanol (g/h/m <sup>2</sup> )		Flux <i>iso</i> -octane (g/h/m <sup>2</sup> )		Flux toluène (g/h/m <sup>2</sup> )		Flux total (g/h/m <sup>2</sup> )	
	Exp	Cal	Exp	Cal	Exp	Cal	Exp	Cal
10.000	-	24.66	-	37.16	-	344.8	-	406.62
20.000	-	28.27	-	33.12	-	300.7	-	362.09
30.000	-	28.39	-	31.4	-	274.3	-	334.09
40.000	-	27.86	-	29.33	-	246.4	-	303.59
50.000	21.15	25.28	25.6	25.385	195.27	206.95	242.0200	257.615
60.000	18.38	20.61	17.76	19.2	137.63	152.55	173.7700	192.36
70.000	14.85	14.6	10.58	12.05	85.65	91.69	111.0800	118.34
80.000	11.26	9.4665	5.28	6.031	44.31	42.06	60.8500	57.5575
90.000	8.92	5.321	1.4	1.999	13.49	12.21	23.8100	19.53
100.00	5.49	3.018	-	-	-	-	5.4900	3.018

### ANNEXE IV.3 : COMPARAISON DES FLUX PREDITS ET MESURES POUR LES TRICOUCHEES EVOH/LIANT/PEHD ET PEHD/LIANT/EVOH

La tricochee EVOH/Liant/PEHD, avec la loi de diffusion issue de la droite de conjugaison de l'éthanol pour l'EVOH :

EtOH %	Flux éthanol (g/h/m <sup>2</sup> )		Flux <i>iso</i> -octane (g/h/m <sup>2</sup> )		Flux toluène (g/h/m <sup>2</sup> )		Flux total (g/h/m <sup>2</sup> )	
	Exp	Cal	Exp	Cal	Exp	Cal	Exp	Cal
0	-	-	0.0149	0.0097	0.1518	0.2786	0.1667	0.2883
10	0.4558	0.7065	0.0098	0.0074	0.1497	0.6346	0.6153	1.3485
20	0.8563	0.8631	0.0075	0.0068	0.1908	0.6561	1.0546	1.5260
30	1.0901	0.8992	0.0059	0.0131	0.1927	0.5792	1.2887	1.4915
40	1.328	0.9535	0.0021	0.0077	0.1914	0.6179	1.5215	1.5791
50	2.4621	1.125	0.0088	0.0236	0.3675	0.5838	2.8384	1.7324
60	2.7555	1.253	0.0013	0.0213	0.4064	0.5534	3.1632	1.8277
70	2.7615	1.37	0.0002	0.0159	0.2598	0.462	3.0215	1.8479
80	3.3977	1.518	-	0.0107	0.4208	0.3433	3.8185	1.8720
90	3.4361	1.638	-	0.0055	0.2976	0.1748	3.7337	1.8183
100	3.7652	1.928	-	-	-	-	3.7652	1.9280

La tricochee PEHD/Liant/EVOH, avec la loi de diffusion issue de la droite de conjugaison du toluène pour l'EVOH :

EtOH %	Flux éthanol (g/h/m <sup>2</sup> )		Flux <i>iso</i> -octane (g/h/m <sup>2</sup> )		Flux toluène (g/h/m <sup>2</sup> )		Flux total (g/h/m <sup>2</sup> )	
	Exp	Cal	Exp	Cal	Exp	Cal	Exp	Cal
0	-	-	0.0045	0.0013	0.0483	0.0693	0.0528	0.0706
5	0.5056	0.5673	0.0025	0.0019	0.0518	0.107	0.5599	0.6762
10	1.0085	1.818	0.0009	0.0037	0.0624	0.115	1.0718	1.9367
20	1.6563	1.66	-	0.0032	0.081	0.1169	1.7373	1.7801
30	2.2049	2.13	-	0.0033	0.0932	0.1143	2.2981	2.2476
40	2.5127	2.02	-	0.0032	0.0622	0.1029	2.5749	2.1261
50	3.1575	1.825	-	0.0031	0.1097	0.0899	3.2672	1.9180
60	3.3746	1.634	-	0.0026	0.1017	0.0936	3.4763	1.7302
70	3.0661	1.63	-	0.0019	0.0762	0.0724	3.1423	1.7043
80	2.6139	1.6785	-	0.0015	0.0534	0.0503	2.6673	1.7303
90	2.025	1.618	-	0.0003	0.0315	0.0209	2.0565	1.6392
100	1.4269	1.315	-	-	-	-	1.4269	1.3150

## ANNEXE IV.4 : LES FLUX PARTIELS ET GLOBAUX PREDITS POUR UNE MULTICOUCHE PEHD/LIANT/EVOH/LIANT/PEHD

Avec des épaisseurs respectives des couches en microns de 2400/100/100/100/1000 en fonction de la teneur en éthanol dans des mélanges modèles de carburants type TF1 (éthanol +50/50 iso-octane/toluène) à 50°C.

La loi de diffusion issue de la droite de conjugaison de l'éthanol est appliquée pour l'EVOH :

EtOH %	Flux éthanol (g/h/m <sup>2</sup> )	Flux iso-octane (g/h/m <sup>2</sup> )	Flux toluène (g/h/m <sup>2</sup> )	Flux total (g/h/m <sup>2</sup> )
0	-	0.0004	0.0216	0.0220
10	0.0095	0.0008	0.0305	0.0408
20	0.0109	0.0008	0.0295	0.0412
30	0.0109	0.0008	0.0276	0.0393
40	0.0112	0.0007	0.0259	0.0378
50	0.0117	0.0007	0.024	0.0364
60	0.0122	0.0005	0.0172	0.0299
70	0.0144	0.0005	0.0201	0.0350
80	0.0140	0.0003	0.0098	0.0241
90	0.0151	0.0001	0.0050	0.0202
100	0.0143	-	-	0.0143



## **CONCLUSION GENERALE**



## CONCLUSION GENERALE

L'industrie automobile cherche toujours à perfectionner les performances des véhicules tout en respectant les normes de sécurité et de protection environnementale. Dans ce cadre, l'utilisation de matériaux polymères multicouches dans les réservoirs et circuits pour carburants permet non seulement de réduire le poids, mais aussi d'assurer notre sécurité par une meilleure étanchéité lors de chocs accidentels. Cependant, le principal défaut des matériaux polymères dans cette application est leur perméabilité vis-à-vis des carburants. Dans le contexte international de normes environnementales très exigeantes, les deux principaux objectifs de la thèse visaient donc à développer une métrologie adaptée à la mesure de très faibles flux puis une méthode de modélisation permettant de prédire les propriétés de perméabilité de films polymères multicouches sur la base des propriétés des monocouches correspondantes.

Après une étude bibliographique qui a fait l'objet du **chapitre I**, le domaine d'étude de notre thèse apparaît quasiment vierge dans la littérature. Pour les matériaux barrières, la grande majorité des travaux publiés porte en effet sur la perméabilité aux gaz de **films monocouches** en rapport avec des applications dans le domaine de l'emballage. Ces travaux correspondent à des systèmes relativement simples où les coefficients de diffusion sont considérés constants et les mesures généralement réalisées par de simples mesures de variation de pression. Les études de perméabilité aux liquides purs apparaissent déjà plus complexes avec la prise en compte de l'effet de plastification induit par le solvant absorbé. La littérature souligne l'importance de cet effet, notamment pour la perméation de composés protiques comme les alcools à travers des copolymères EVOH. Les publications sur la perméabilité de matériaux barrières monocouches à des mélanges de liquides sont beaucoup plus rares et révèlent d'autres aspects importants pour le transfert multicomposant comme les effets de couplage et la contribution de la convection.

La perméabilité de **films multicouches** reste un domaine encore moins étudié dans la littérature qui porte à nouveau quasi exclusivement sur leurs propriétés en perméation gazeuse. L'analyse bibliographique montre que la perméation de liquides purs ou en mélanges à travers des structures multicouches reste **un domaine quasi vierge de la littérature**. Dans ce contexte, les approches de modélisation de Del Nobile et al. et d'Alsoy et Duda décrites dans le **chapitre I** apparaissent particulièrement novatrices car elles s'intéressent pour la première fois à la description des phénomènes aux interfaces sur la base des activités des espèces transférées, tout en restant encore très en amont des méthodologies développées dans la thèse précédente de C. Kanaan puis dans cette thèse.

Après cette étude bibliographique, nous avons abordé l'étude de la perméabilité des films mono et multicouches sur la base du modèle de « sorption-diffusion », en nous attachant tout d'abord à décrire les propriétés de sorption et de diffusion des films monocouches de PEHD, Liant et EVOH, trois des matériaux polymères leaders de ce marché.

Le **chapitre II** a ainsi décrit les **propriétés de sorption** qui jouent un rôle déterminant dans la perméabilité car elles définissent les compositions à l'entrée de chacun des films étudiés. Afin d'être les plus représentatives possibles de l'ensemble du diagramme ternaire correspondant aux

mélanges modèles de carburants étudiés (éthanol/*iso*-octane/toluène), les mesures de la thèse de C. Kanaan limitées à la droite de conjugaison de l'éthanol ont été étendues à la droite de conjugaison du toluène. Ces deux solvants sont en effet respectivement les solvants « pilotes » pour l'EVOH et pour les matériaux PEHD et Liant. Grâce à un automate de désorption, nous avons pu mesurer les sorption partielles des trois polymères avec une grande sensibilité de l'ordre du microgramme.

La modélisation des propriétés de sorption a ensuite été réalisée sur la base du **modèle UNIQUAC**. A notre connaissance, ce modèle est le seul à l'heure actuelle décrit dans la littérature qui permette de rendre compte des activités dans des systèmes multicomposants comportant une phase polymère sur la simple base des paramètres d'interaction des systèmes binaires dérivés. Les paramètres d'interaction liquide-liquide ont été obtenus de la littérature et les paramètres d'interaction polymère/solvant par optimisation à partir des données expérimentales obtenues pour les deux droites de conjugaison. Le modèle UNIQUAC s'est révélé très satisfaisant pour le calcul de l'activité des composés majoritairement absorbés (les hydrocarbures pour le PEHD et le Liant, l'éthanol pour l'EVOH) mais un peu moins performante pour les activités des composés très minoritaires (l'éthanol pour le PEHD et le Liant, l'*iso*-octane pour l'EVOH). Ce modèle n'a pas non plus permis de réaliser le calcul inverse (de l'activité à la composition) qui est indispensable pour le calcul de la perméabilité d'un film multicouche.

C'est la raison pour laquelle un nouveau modèle de sorption appelé SORPFIT a été proposé. Pouvant être considéré comme une extension de la loi de Henry, ce modèle permet le calcul de la composition du polymère gonflé à partir des activités des différents solvants, et donc de la composition du mélange modèle de carburants en équilibre. Il présente également l'avantage déterminant d'être bijectif et de permettre le calcul des activités en fonction des compositions par simple résolution numérique. Après une étude de pertinence de ce nouveau modèle sur la base de données de sorption multicomposant publiées dans la littérature, le **modèle SORPFIT** s'est finalement avéré plus performant que le modèle UNIQUAC pour les trois polymères étudiés. Dans le cadre de cette thèse, ce modèle thermodynamique réalise un progrès décisif car il rend enfin possible le calcul de la composition à l'interface des différentes couches.

La diffusion est généralement l'aspect limitant du transfert de matière à travers un film polymère dense et la caractérisation des phénomènes de diffusion est donc primordiale pour la modélisation des flux partiels. Une des difficultés majeures apparue dans ce travail est la description de la variation des coefficients de diffusion avec les compositions locales qui fait l'objet du **Chapitre III**. Nous avons, dans un premier temps, réalisé les mesures complémentaires de perméabilité correspondant à la droite de conjugaison du toluène grâce à **un nouveau perméamètre semi-automatisé** développé au LCPM et noté à nouveau l'importance d'un pré-conditionnement des films d'EVOH pour obtenir des flux partiels reproductibles. Nous avons pu également mettre en évidence des effets de plastification, de couplage et de convection qui jouent un rôle essentiel pour le transfert global. De manière générale, le toluène induit une plastification des matériaux non ou peu polaires (PEHD et liant) qui conduit à une augmentation du flux de l'éthanol par un effet de couplage. Dans le cas de l'EVOH, l'inverse est observé avec un fort effet plastifiant de l'éthanol qui limite l'effet barrière aux hydrocarbures. Par ailleurs, la contribution de la convection est plus importante pour des espèces de mobilité réduite comme l'*iso*-octane.

Les **lois décrivant la variation des coefficients de diffusion** avec la composition ont pu être déterminées par optimisation à partir des flux partiels obtenus. Le **modèle TSVF2** issu du modèle TSVF de P. Schaetzel s'est révélé particulièrement performant pour le PEHD et le Liant. Cependant, dans le cas de l'EVOH, ce modèle n'a pas permis de rendre compte des flux partiels observés car la fraction volumique totale utilisée dans TSVF2 ne permet pas une description assez fine de ce système complexe. Nous avons donc fait appel au **modèle de Long généralisé** qui considère la fraction volumique de chaque solvant. Ce modèle plus complexe a finalement permis de rendre compte des flux partiels pour chacune des deux droites de conjugaison considérées séparément mais il n'a pas été possible de déterminer un unique jeu de paramètres pour les deux droites de conjugaison pour l'EVOH, à l'inverse du PEHD et du Liant. Des analyses de DMTA de l'EVOH gonflé dans des mélanges de carburants réalisées au CERDATO ont montré une très grande variation de ses propriétés mécaniques selon la composition des mélanges à la température d'étude, qui pourrait être à l'origine des difficultés particulières rencontrées avec ce matériau.

Dans le **Chapitre IV**, nous avons finalement exploré les propriétés de perméabilité de films modèles bicouches PEHD/Liant, EVOH/liant et d'une tricouche PEHD/Liant/EVOH dans les deux sens du transfert. Après avoir modélisé la sorption et la diffusion pour les films monocouches correspondants, le transfert au niveau de l'interface a été le dernier obstacle rencontré pour la prédiction des flux de films multicouches. Pour cela, nous avons identifié de manière conceptuelle deux limitations possibles du transfert, les **limitations d'ordre cinétique ou thermodynamique**, selon les diffusivités de chaque solvant dans deux couches adjacentes. Sur la base de la confrontation des flux partiels expérimentaux et de leur calcul prédictif à partir des propriétés des monocouches correspondantes, nous avons pu mettre en évidence pour la première fois l'existence de ces deux types de limitations du transfert pour les deux bicouches puis sur la tricouche simplement considérée comme une succession de deux bicouches élémentaires.

Notons que pour le calcul de la perméabilité des films comportant de l'EVOH, en concertation avec le Dr Benoît Brulé, notre correspondant industriel chez Arkema, nous avons choisi d'utiliser de préférence pour l'EVOH la loi de diffusion issue de la droite de conjugaison de l'éthanol, car elle conduit à des flux calculés par excès et permet donc d'assurer une marge de sécurité vis-à-vis des normes environnementales. Les **flux prédits** sont **généralement très satisfaisants** pour les deux **solvants pilotes** (éthanol et toluène) et du **bon ordre de grandeur** pour **l'iso-octane**, composé très minoritaire. Cependant, pour la tricouche PEHD/Liant/EVOH, la loi de diffusion issue de la droite de conjugaison du toluène a dû être adoptée pour l'EVOH en raison du fort enrichissement des mélanges en hydrocarbures par les couches de PEHD et de Liant. Les valeurs prédites pour les deux solvants pilotes à travers cette dernière structure deviennent alors du même ordre de grandeur que les valeurs expérimentales. Pour les deux tricouches, les flux d'iso-octane sont extrêmement faibles voire indétectables par l'automate de mesure.

Enfin, dans la dernière partie du **Chapitre IV**, nous avons réalisé la **simulation des flux partiels** pour des structures multicouches plus complexes et plus représentatives des réservoirs pour carburants, notamment des **films à 5 couches PEHD/Liant/EVOH/Liant/PEHD**. Même si l'on peut regretter l'absence de données expérimentales qui auraient permis de la conforter, cette dernière étude a permis de mettre en évidence l'influence de différents paramètres (l'agencement des couches, leurs épaisseurs respectives et la composition des mélanges modèles de carburants) sur les propriétés de perméabilité.

Au delà d'apporter de nouveaux éléments de compréhension de la perméabilité de films multicouches grâce à une approche intégrée des phénomènes cinétiques et thermodynamiques impliqués, cette étude ouvre également de **nouvelles pistes** de questionnements et de recherche.

Dans le futur, un **effort de mesure important** nous semble tout d'abord prioritaire dans ce domaine. Il apparaît en effet déterminant de pouvoir disposer d'un plus grand nombre de données expérimentales qui font actuellement défaut dans la littérature. C'est déjà le cas pour les films monocouches au comportement complexe, comme l'EVOH pour lequel nous avons dû faire appel à des modèles comportant un grand nombre de paramètres (loi de Long généralisée). Mais c'est encore plus critique pour la perméabilité aux liquides de films multicouches où la littérature apparaît quasi vierge. Il faut reconnaître que l'acquisition de ces données demande des techniques adaptées et des délais de mesure généralement incompatibles avec les études à court terme. C'est tout particulièrement le cas pour des structures multicouches de fortes épaisseurs comme celles rencontrées dans les réservoirs pour carburants. Néanmoins, elles nous apparaissent absolument indispensables pour valider les approches théoriques développées.

Des **questions d'ordre fondamental** ont également surgi dans le cadre de ce travail. A titre d'exemple, **l'influence de l'épaisseur** sur la perméabilité mériterait une analyse plus approfondie car les résultats obtenus avec le PEHD montrent clairement que la loi simplissime d'une variation inversement proportionnelle à l'épaisseur est parfois mise en défaut. Cette question apparaît de première importance pour les structures multicouches réelles dont les épaisseurs sont beaucoup plus importantes que celles des films modèles étudiés. Les grandes différences de comportement mécanique de **l'EVOH** selon la composition des mélanges modèles de carburants soulèvent également une **problématique complexe**. Nous avons montré dans un cas que le choix adopté pour la loi de diffusion pour ce matériau pouvait être remis en question. Peut-être devons-nous alors à l'avenir explorer la possibilité d'un choix spécifique à chaque couche selon la composition du mélange entrant ? Dans le même ordre d'idées, notre étude s'est pour l'instant limitée aux flux obtenus en régime stationnaire. Il nous paraît également intéressant de pouvoir considérer **le régime transitoire**, ne serait-ce que pour avoir une idée du temps réellement mis par ces structures pour s'équilibrer.

Enfin, **l'extension** de la méthodologie développée **à d'autres matériaux polymères**, par exemple de type polyamide, fait également partie des perspectives à considérer dans l'objectif de développer une plate-forme de calcul la plus polyvalente possible pour **l'optimisation des réservoirs pour carburants**.

# LISTE DES FIGURES

## Chapitre I : L'état de l'art sur la perméabilité des matériaux barrières

<b>FIGURE I. 1</b> : MARCHE DES RESERVOIRS DE CARBURANTS EN PLASTIQUE SELON AUTOMOTIVE FUEL SYSTEM – ITB GROUP .....	4
<b>FIGURE I. 2</b> : PERMEABILITE A L'EAU (WVTR – WATER VAPOR TRANSMISSION RATE) ET A L'OXYGENE (OTR – OXYGEN TRANSMISSION RATE) DES PRINCIPAUX POLYMERES BARRIERES UTILISES [7] .....	6
<b>FIGURE I. 3</b> : PRESENTATION SCHEMATIQUE D'UN FILM MULTICOUCHE ET DE LA PLACE DU LIANT .....	7
<b>FIGURE I. 4</b> : PRINCIPE DE LA PERVAPORATION.....	10
<b>FIGURE I. 5</b> : SCHEMA DU MODELE « SORPTION-DIFFUSION » .....	11
<b>FIGURE I. 6</b> : LES 3 PRINCIPAUX TYPES DE SORPTION ISOTHERME DANS UNE MEMBRANE POLYMERE [23] .....	14
<b>FIGURE I. 7</b> : VALEURS EXPERIMENTALES (O) ET OBTENUES PAR LA MODELISATION (TRAIT PLEIN) DE LA PERMEABILITE A L'EAU D'UN FILM TRICOUCHE POLYOLEFINE / EVOH / POLYOLEFINE D'APRES DEL NOBILE ET AL. [101] .....	35

## Chapitre II : Mesures et modélisation du gonflement de matériaux polymères barrières dans des mélanges modèles carburants

<b>FIGURE II. 1</b> : LES DEUX DROITES DE CONJUGAISON ETUDIEES : DROITE DE CONJUGAISON DE L'ETHANOL ET DROITE DE CONJUGAISON DU TOLUENE, DANS LE DIAGRAMME TERNAIRE CORRESPONDANT AUX MELANGES MODELES DE CARBURANTS.....	47
<b>FIGURE II. 2</b> : UN EXEMPLE DES CHROMATOGRAMMES OBTENUS POUR DIFFERENTS CYCLES DE DESORPTION POUR LE PEHD ER2283 APRES GONFLEMENT A L'EQUILIBRE DANS UN MELANGE ETHANOL/I-OCTANE/TOLUENE 20/20/60 A 50 °C. ....	49
<b>FIGURE II. 3</b> : PROPRIETES PARTIELLES DE SORPTION DES 3 COMPOSES (ETHANOL/I-OCTANE/TOLUENE) POUR LE PEHD ER2283 ET LA DROITE DE CONJUGAISON DU TOLUENE.....	50
<b>FIGURE II. 4</b> : EVOLUTION DU GONFLEMENT GLOBAL DU PEHD ER2283 POUR LA DROITE DE CONJUGAISON DU TOLUENE A 50°C..	51
<b>FIGURE II. 5</b> : COMPARAISON ENTRE LES PROPRIETES PARTIELLES DE SORPTION DES 3 COMPOSES (ETHANOL/I-OCTANE/TOLUENE) POUR LE PEHD ER2283 ET LES DEUX DROITES DE CONJUGAISON : .....	51
<b>FIGURE II. 6</b> : PROPRIETES PARTIELLES DE SORPTION DES 3 COMPOSES (ETHANOL/ISO-OCTANE/TOLUENE) POUR L'EVOH DT ET LA DROITE DE CONJUGAISON DU TOLUENE.....	53
<b>FIGURE II. 7</b> : EVOLUTION DU GONFLEMENT GLOBAL DE L'EVOH DT POUR LA DROITE DE CONJUGAISON DU TOLUENE A 50°C.....	54
<b>FIGURE II. 8</b> : COMPARAISON ENTRE LES PROPRIETES PARTIELLES DE SORPTION DES 3 COMPOSES (ETHANOL/ISO-OCTANE/TOLUENE) POUR L'EVOH DT ET LES DEUX DROITES DE CONJUGAISON : .....	54
<b>FIGURE II. 9</b> : PROPRIETES PARTIELLES DE SORPTION DES 3 COMPOSES (ETHANOL/ISO-OCTANE/TOLUENE) POUR LE LIANT 18334 ET LA DROITE DE CONJUGAISON DU TOLUENE A 50°C.....	55
<b>FIGURE II. 10</b> : EVOLUTION DU GONFLEMENT GLOBAL DU LIANT 18334 POUR LA DROITE DE CONJUGAISON DU TOLUENE A 50°C. ..	56
<b>FIGURE II. 11</b> : COMPARAISON ENTRE LES PROPRIETES PARTIELLES DE SORPTION DES 3 COMPOSES (ETHANOL/ISO-OCTANE/TOLUENE) POUR LE LIANT 18334 ET LES DEUX DROITES DE CONJUGAISON : .....	57
<b>FIGURE II. 12</b> : DESCRIPTION SCHEMATIQUE DU MODELE MECANISTIQUE ENSIC SELON UN PROCESSUS DE SORPTION SUR DEUX SITES POLYMERE ET SOLVANT AVEC DES PROBABILITES $K_p$ ET $K_s$ .....	60
<b>FIGURE II. 13</b> : ESTIMATION DES ACTIVITES DES 3 COMPOSES (ETHANOL/ISO-OCTANE/TOLUENE) POUR LES MELANGES MODELES DE CARBURANTS ETUDIES SELON LE MODELE UNIQUAC POUR LES DEUX DROITES DE CONJUGAISON : A) DROITE DE L'ETHANOL ET B) DROITE DU TOLUENE A 50 °C .....	68
<b>FIGURE II. 14</b> : DIAGRAMME D'OPTIMISATION DES PARAMETRES UNIQUAC D'INTERACTION BINAIRE POLYMERE/SOLVANT .....	70
<b>FIGURE II. 15</b> : ACTIVITES DANS LE LIQUIDE VS ACTIVITES DANS LE POLYMERE GONFLE POUR LE PEHD A 50°C AVEC $Er = 0.251$ , POUR LES DROITES DE CONJUGAISON DE L'ETHANOL (A) ET DU TOLUENE (B) .....	72
<b>FIGURE II. 16</b> : ACTIVITES DANS LE LIQUIDE OU DANS LE PEHD VS LA FRACTION VOLUMIQUE D'ETHANOL DANS LE PEHD, POUR LES DROITES DE CONJUGAISON DE L'ETHANOL (A) ET DU TOLUENE (B).....	75
<b>FIGURE II. 17</b> : ACTIVITES CALCULEES DANS LE LIQUIDE OU DANS LE PEHD VS LA FRACTION VOLUMIQUE D'ISO-OCTANE DANS LE PEHD POUR LES DROITES DE CONJUGAISON DE L'ETHANOL (A) ET DU TOLUENE (B) .....	76
<b>FIGURE II. 18</b> : ACTIVITES CALCULEES DANS LE LIQUIDE OU DANS LE PEHD VS LA FRACTION VOLUMIQUE DE TOLUENE DANS LE PEHD POUR LES DROITES DE CONJUGAISON DE L'ETHANOL (A) ET DU TOLUENE (B) .....	76
<b>FIGURE II. 19</b> : ENSEMBLE DES ACTIVITES DANS LES PHASES LIQUIDE ET PEHD GONFLE CALCULEES PAR UNIQUAC VS LA COMPOSITION DE LA CHARGE LIQUIDE POUR LES DROITES DE CONJUGAISON DE L'ETHANOL (A) ET DU TOLUENE (B) .....	77
<b>FIGURE II. 20</b> : ACTIVITES DANS LE LIQUIDE VS ACTIVITES DANS LE POLYMERE GONFLE POUR LE LIANT A 50°C AVEC $Er = 0.202$ , POUR LES DROITES DE CONJUGAISON DE L'ETHANOL (A) ET DU TOLUENE (B).....	78
<b>FIGURE II. 21</b> : ACTIVITES DANS LE LIQUIDE OU DANS LE LIANT VS LA FRACTION VOLUMIQUE D'ETHANOL DANS LE LIANT, POUR LES DROITES DE CONJUGAISON DE L'ETHANOL (A) ET DU TOLUENE (B).....	79

<b>FIGURE II. 22</b> : ACTIVITES DANS LE LIQUIDE OU DANS LE LIANT VS LA FRACTION VOLUMIQUE D'ISO-OCTANE DANS LE LIANT, POUR LES DROITES DE CONJUGAISON DE L'ETHANOL (A) ET DU TOLUENE (B).....	80
<b>FIGURE II. 23</b> : ACTIVITES DANS LE LIQUIDE OU DANS LE LIANT VS LA FRACTION VOLUMIQUE DU TOLUENE DANS LE LIANT, POUR LES DROITES DE CONJUGAISON DE L'ETHANOL (A) ET DU TOLUENE (B).....	81
<b>FIGURE II. 24</b> : ENSEMBLE DES ACTIVITES DANS LES PHASES LIQUIDE ET LIANT GONFLE CALCULEES PAR UNIQUAC VS LA COMPOSITION DE LA CHARGE LIQUIDE POUR LES DROITES DE CONJUGAISON DE L'ETHANOL (A) ET DU TOLUENE (B).....	81
<b>FIGURE II. 25</b> : ACTIVITES DANS LE LIQUIDE VS ACTIVITES DANS LE POLYMERE GONFLE POUR L'EVOH DT A 50°C AVEC $Er = 0.228$ POUR LES DROITES DE CONJUGAISON DE L'ETHANOL (A) ET DU TOLUENE (B).....	83
<b>FIGURE II. 26</b> : ACTIVITES DANS LE LIQUIDE OU DANS L'EVOH DT VS LA FRACTION VOLUMIQUE D'ETHANOL DANS L'EVOH DT POUR LES DROITES DE CONJUGAISON DE L'ETHANOL (A) ET DU TOLUENE (B).....	84
<b>FIGURE II. 27</b> : ACTIVITES DANS LE LIQUIDE OU DANS L'EVOH DT VS LA FRACTION VOLUMIQUE D'ISO-OCTANE DANS L'EVOH DT POUR LES DROITES DE CONJUGAISON DE L'ETHANOL (A) ET DU TOLUENE (B).....	85
<b>FIGURE II. 28</b> : ACTIVITES DANS LE LIQUIDE OU DANS L'EVOH DT VS LA FRACTION VOLUMIQUE DU TOLUENE DANS L'EVOH DT POUR LES DROITES DE CONJUGAISON DE L'ETHANOL (A) ET DU TOLUENE (B).....	85
<b>FIGURE II. 29</b> : ENSEMBLE DES ACTIVITES DANS LES PHASES LIQUIDE ET L'EVOH DT GONFLE CALCULEES PAR UNIQUAC VS LA COMPOSITION DE LA CHARGE LIQUIDE POUR LES DROITES DE CONJUGAISON DE L'ETHANOL (A) ET DU TOLUENE (B).....	86
<b>FIGURE II. 30</b> : PRINCIPE DU CALCUL DE L'EQUILIBRE DE SORPTION D'UNE ESPECE A L'INTERFACE (A-B) DE DEUX COUCHES POLYMERES ADJACENTES. ....	88
<b>FIGURE II. 31</b> : REPRESENTATION, A L'AIDE DU MODELE SORPFIT, DES PROPRIETES DE SORPTION POUR DES SYSTEMES ASSOCIANT UN POLYURETHANE A DES MELANGES BINAIRES ASSOCIANT DEUX DES SOLVANTS SUIVANTS : BENZENE (○), CYCLOHEXANE(◇) ET CYCLOHEXENE(□), LES LIGNES CONTINUES REPRESENTENT LES VALEURS MODELISEES POUR LES SYSTEMES BINAIRES SUIVANTS : A) BENZENE+CYCLOHEXANE ; B) BENZENE+CYCLOHEXENE ; C) CYCLOHEXANE+ CYCLOHEXENE.....	90
<b>FIGURE II. 32</b> : REPRESENTATION, A L'AIDE DU MODELE SORPFIT, DES PROPRIETES DE SORPTION POUR DES SYSTEMES ASSOCIANT UN POLYURETHANE A DES MELANGES TERNAIRES DE SOLVANTS : BENZENE (○), CYCLOHEXANE(◇) ET CYCLOHEXENE(□), LES LIGNES CONTINUES REPRESENTENT LES VALEURS MODELISEES POUR LES SYSTEMES TERNAIRES SUIVANTS : A) BENZENE+CYCLOHEXANE+ w=0.1 CYCLOHEXENE ; B) BENZENE+CYCLOHEXANE+ w=0.3 CYCLOHEXENE ; C) BENZENE+CYCLOHEXANE+ w=0.5 CYCLOHEXENE.....	91
<b>FIGURE II. 33</b> : MODELE SORPFIT - FRACTIONS VOLUMIQUES CALCULEES VS FRACTIONS VOLUMIQUES EXPERIMENTALES DES 3 SOLVANTS DANS LE PEHD GONFLE A 50°C POUR LES DROITES DE CONJUGAISON DE L'ETHANOL (A) ET DU TOLUENE (B) $FE=0.00019, \Delta\bar{\Phi} = 0.00277$ .....	93
<b>FIGURE II. 34</b> : FRACTIONS VOLUMIQUES DES SOLVANTS DANS LE PEHD VS LA COMPOSITION DE LA CHARGE LIQUIDE POUR LES DROITES DE CONJUGAISON DE L'ETHANOL (A) ET DU TOLUENE (B).....	94
<b>FIGURE II. 35</b> : FRACTIONS VOLUMIQUES DES SOLVANTS DANS LE PEHD EN FONCTION DE L'ACTIVITE DE : L'ETHANOL (A) ET DU TOLUENE (B) POUR LES DROITES DE CONJUGAISON CORRESPONDANTES. ....	95
<b>FIGURE II. 36</b> : MODELE SORPFIT - FRACTIONS VOLUMIQUES CALCULEES VS FRACTIONS VOLUMIQUES EXPERIMENTALES DES 3 SOLVANTS DANS LE LIANT GONFLE A 50°C POUR LES DROITES DE CONJUGAISON DE L'ETHANOL (A) ET DU TOLUENE (B) $FE= 0.00098, \Delta\bar{\Phi} = 0.00593$ .....	96
<b>FIGURE II. 37</b> : FRACTIONS VOLUMIQUES DES SOLVANTS DANS LE LIANT VS LA COMPOSITION DE LA CHARGE LIQUIDE POUR LES DROITES DE CONJUGAISON DE L'ETHANOL (A) ET DU TOLUENE (B).....	97
<b>FIGURE II. 38</b> : FRACTIONS VOLUMIQUES DES SOLVANTS DANS LE LIANT EN FONCTION DE L'ACTIVITE DE L'ETHANOL (A) ET DU TOLUENE (B) POUR LES DROITES DE CONJUGAISON CORRESPONDANTES. LES LIGNES CONTINUES SONT DES VALEURS CALCULEES PAR SORPFIT, $FE= 0.00098, \Delta\bar{\Phi} = 0.00593$ .....	97
<b>FIGURE II. 39</b> : MODELE SORPFIT - FRACTIONS VOLUMIQUES CALCULEES VS FRACTIONS VOLUMIQUES EXPERIMENTALES DES 3 SOLVANTS DANS L'EVOH GONFLE A 50°C POUR LES DROITES DE CONJUGAISON DE L'ETHANOL (A) ET DU TOLUENE (B) $FE=0.00019, \Delta\bar{\Phi} = 0.00342$ .....	98
<b>FIGURE II. 40</b> : FRACTIONS VOLUMIQUES DES SOLVANTS DANS L'EVOH VS LA COMPOSITION DE LA CHARGE LIQUIDE POUR LES DROITES DE CONJUGAISON DE L'ETHANOL (A) ET DU TOLUENE (B).....	99
<b>FIGURE II. 41</b> : FRACTIONS VOLUMIQUES DES 3 SOLVANTS DANS L'EVOH EN FONCTION DE L'ACTIVITE DE L'ETHANOL (A) ET DU TOLUENE (B) POUR LES DROITES DE CONJUGAISON CORRESPONDANTES. LES LIGNES CONTINUES SONT DES VALEURS CALCULEES PAR SORPFIT. $FE=0.00019, \Delta\bar{\Phi} = 0.00342$ .....	100

### Chapitre III : Mesure et modélisation des propriétés de perméabilité des matériaux polymères barrières monocouches

<b>FIGURE III. 1</b> : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE L'AUTOMATE DESTINE A LA MESURE DES FLUX PARTIELS.....	120
<b>FIGURE III. 2</b> : LA PHOTO DE L'AUTOMATE.....	123

<b>FIGURE III. 3 :</b> PROPRIETES DE PERMEABILITE DU PEHD ER2283 A 50°C POUR LES DROITES DE CONJUGAISON DE L'ETHANOL (THESE C.K) (A) ET DU TOLUENE (B) (E = 205µM).....	124
<b>FIGURE III. 4 :</b> MISE EN EVIDENCE DE L'INFLUENCE DE L'EPAISSEUR D'UN FILM DE PEHD SUR LES FLUX PARTIELS, LIGNE CONTINUE: FLUX MESURES POUR LE FILM DE 25µM; LIGNE POINTILLEE: FLUX MESURES POUR LE FILM DE 519µM PUIS NORMES A UNE EPAISSEUR DE REFERENCE DE 25µM .....	126
<b>FIGURE III. 5 :</b> PROPRIETES DE PERMEABILITE DU LIANT 18334 POUR LES DROITES DE CONJUGAISON DE L'ETHANOL (THESE C.K) (A) ET DU TOLUENE (B) (E = 320µM).....	128
<b>FIGURE III. 6 :</b> ÉVOLUTION DES FLUX PARTIELS POUR UNE MEMBRANE EVOH DT 25µM NON-CONDITIONNEE, POUR UN MELANGE ETHANOL/ <i>ISO</i> -OCTANE/TOLUENE DE 12.5/12.5/75 EN VOLUME A 50°C.....	129
<b>FIGURE III. 7 :</b> PROPRIETES DE PERMEABILITE DE L'EVOH DT POUR LES DROITES DE CONJUGAISON DE L'ETHANOL (THESE C.K E = 8.7µM) (A) ET DU TOLUENE (B) (E = 23.8µM).....	130
<b>FIGURE III. 9 :</b> RESULTATS DE LA MODELISATION DES PROPRIETES DE PERMEABILITE DU FILM PEHD ER2283 EN UTILISANT LES PARAMETRES GENERALISES POUR LES DROITES DE CONJUGAISON DE L'ETHANOL (THESE C.K) (A) ET DU TOLUENE (B) (E = 205µM), FE <sub>1</sub> =0.2202. T = 50 °C. ....	136
<b>FIGURE III. 10 :</b> VARIATION DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION DE L'ETHANOL, L' <i>ISO</i> -OCTANE ET DU TOLUENE EN FONCTION DE LA FRACTION VOLUMIQUE TOTALE DES SOLVANTS SELON LE MODELE TSVF2 POUR LE PEHD ER2283 A 50 °C. ....	137
<b>FIGURE III. 11 :</b> LES PROFILS DE CONCENTRATION DE L'ETHANOL (A), L' <i>ISO</i> -OCTANE (B) ET DU TOLUENE (C) POUR LE PEHD LORS DU REGIME STATIONNAIRE DE PERMEATION POUR LES MELANGES LIQUIDES CORRESPONDANT A LA DROITE DE CONJUGAISON DU TOLUENE (LE POURCENTAGE INDIQUE SUR CHACUNE DES COURBES INDIQUE LA TENEUR VOLUMIQUE EN SOLVANT CONSIDERE DANS LE MELANGE MODELE DE CARBURANT CORRESPONDANT). T = 50 °C.....	138
<b>FIGURE III. 12 :</b> CONTRIBUTION DE LA CONVECTION AU TRANSFERT GLOBAL A TRAVERS UN FILM DE PEHD ER2283 A 50 °C A) LOCALEMENT SELON L'ÉPAISSEUR DU FILM POUR UNE COMPOSITION FIXEE DU MELANGE MODELE DE CARBURANT ETHANOL/ <i>ISO</i> -OCTANE/TOLUENE 30/30/40 ; B) EN FONCTION DE LA COMPOSITION DU MELANGE MODELE DE CARBURANT POUR LA DROITE DE CONJUGAISON DU TOLUENE A TITRE D'EXEMPLE. ....	139
<b>FIGURE III. 13 :</b> RESULTATS DE LA MODELISATION DES PROPRIETES DE PERMEABILITE DU LIANT EN UTILISANT LES PARAMETRES GENERALISES POUR LES DROITES DE CONJUGAISON DE L'ETHANOL (THESE C.K) (A) ET DU TOLUENE (B) (E = 320 µM), FE <sub>1</sub> =0.2189. T = 50 °C. ....	140
<b>FIGURE III. 14 :</b> VARIATION DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION DE L'ETHANOL, L' <i>ISO</i> -OCTANE ET DU TOLUENE EN FONCTION DE LA FRACTION VOLUMIQUE TOTALE DES SOLVANTS SELON LE MODELE TSVF2 POUR LE LIANT A 50 °C .....	140
<b>FIGURE III. 15 :</b> LES PROFILS DE CONCENTRATION DE L'ETHANOL (A), L' <i>ISO</i> -OCTANE (B) ET LE TOLUENE (C) POUR LE LIANT LORS DU REGIME STATIONNAIRE DE PERMEATION POUR LES MELANGES LIQUIDES CORRESPONDANT A LA DROITE DE CONJUGAISON DU TOLUENE (LE POURCENTAGE INDIQUE SUR CHACUNE DES COURBES INDIQUE LA TENEUR VOLUMIQUE EN SOLVANT CONSIDERE DANS LE MELANGE MODELE DE CARBURANT CORRESPONDANT). T = 50 °C. ....	141
<b>FIGURE III. 16 :</b> CONTRIBUTION DE LA CONVECTION AU TRANSFERT GLOBAL A TRAVERS UN FILM DE LIANT A 50 °C A) LOCALEMENT SELON L'ÉPAISSEUR DU FILM POUR UNE COMPOSITION FIXEE DU MELANGE MODELE DE CARBURANT ETHANOL/ <i>ISO</i> -OCTANE/TOLUENE 30/30/40; B) EN FONCTION DE LA COMPOSITION DU MELANGE MODELE DE CARBURANT POUR LA DROITE DE CONJUGAISON DU TOLUENE A TITRE D'EXEMPLE. ....	142
<b>FIGURE III. 17 :</b> VARIATION DE LA FRACTION VOLUMIQUE TOTALE DES SOLVANTS DANS L'EVOH POUR LES DROITES DE CONJUGAISON DE L'ETHANOL (A) ET DU TOLUENE (B) A 50°C.....	143
<b>FIGURE III. 18 :</b> RESULTATS DE LA MODELISATION DES PROPRIETES DE PERMEABILITE DE L'EVOH D'APRES LA LOI DE LONG GENERALISEE APPLIQUEE DE FAÇON SEPARÉE POUR : A) LA DROITE DE CONJUGAISON DE L'ETHANOL DE C.K FE <sub>3</sub> =0.0086; B) LA DROITE DE CONJUGAISON DU TOLUENE (E=23.8µM), FE <sub>3</sub> =0.0233. T = 50 °C. ....	144
<b>FIGURE III. 19 :</b> VARIATION DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION DE L'ETHANOL, L' <i>ISO</i> -OCTANE ET DU TOLUENE SELON LA LOI DE LONG GENERALISEE POUR L'EVOH A 50 °C POUR LA DROITE DE CONJUGAISON DE L'ETHANOL (A) ET DU TOLUENE (B) .....	145
<b>FIGURE III. 20 :</b> LES PROFILS DE CONCENTRATION DE L'ETHANOL (A), L' <i>ISO</i> -OCTANE (B) ET DU TOLUENE (C) POUR L'EVOH EN CONTACT AVEC LES MELANGES LIQUIDES CORRESPONDANT A LA DROITE DE CONJUGAISON DU TOLUENE (LE POURCENTAGE INDIQUE SUR CHACUNE DES COURBES INDIQUE LA TENEUR VOLUMIQUE EN SOLVANT CONSIDERE DANS LE MELANGE MODELE DE CARBURANT CORRESPONDANT). T = 50 °C. ....	146
<b>FIGURE III. 21 :</b> LES PROFILS DE CONCENTRATION DE L'ETHANOL (A), L' <i>ISO</i> -OCTANE (B) ET DU TOLUENE (C) POUR L'EVOH EN CONTACT AVEC LES MELANGES LIQUIDES CORRESPONDANT A LA DROITE DE CONJUGAISON DE L'ETHANOL (LE POURCENTAGE INDIQUE SUR CHACUNE DES COURBES INDIQUE LA TENEUR VOLUMIQUE EN SOLVANT CONSIDERE DANS LE MELANGE MODELE DE CARBURANT CORRESPONDANT). T = 50 °C. ....	146
<b>FIGURE III. 22 :</b> CONTRIBUTION DE LA CONVECTION AU TRANSFERT GLOBAL A TRAVERS UN FILM D'EVOH A 50 °C A) LOCALEMENT SELON L'ÉPAISSEUR DU FILM POUR UNE COMPOSITION FIXEE DU MELANGE MODELE DE CARBURANT ETHANOL/ <i>ISO</i> -OCTANE/TOLUENE 30/30/40; B) EN FONCTION DE LA COMPOSITION DU MELANGE MODELE DE CARBURANT POUR LA DROITE DE CONJUGAISON DU TOLUENE A TITRE D'EXEMPLE. ....	147

<b>FIGURE III. 23</b> : COMPARAISON DES RESULTATS DE DSC OBTENUS POUR UN ECHANTILLON D'EVOH NON TRAITÉ (HAUT) ET TRAITÉ (BAS). LES VALEURS EN J/G CORRESPONDENT AUX $\Delta H_{\text{FUSION}}$ .....	149
<b>FIGURE III. 24</b> : VARIATION DU MODULE DE CONSERVATION D'UN ECHANTILLON EVOH EN CONTACT AVEC UN MELANGE LIQUIDE ETHANOL/ <i>ISO</i> -OCTANE/TOLUENE (85/7.5/7.5 EN VOLUME) .....	150
<b>FIGURE III. 25</b> : VARIATION DU MODULE DE CONSERVATION D'UN ECHANTILLON EVOH EN CONTACT AVEC L'ETHANOL OU LE TOLUENE PUR A 50 °C .....	151
<b>FIGURE III. 26</b> : VARIATION DU MODULE DE CONSERVATION D'UN ECHANTILLON EVOH EN CONTACT AVEC DES MELANGES MODELES DE CARBURANT ETHANOL/ <i>ISO</i> -OCTANE/TOLUENE DE DIFFERENTES COMPOSITIONS A 50 °C .....	151
<b>FIGURE III. 27</b> : ÉVOLUTION DU FACTEUR D'AMORTISSEMENT $\tan\Delta$ EN FONCTION DE LA TEMPERATURE POUR LES ECHANTILLONS D'EVOH CONDITIONNES AVEC LES SOLVANTS PURS A) ET LES MELANGES DE SOLVANTS B) .....	152
<b>FIGURE III. 28</b> : COMPARAISON DES RESULTATS DE DIFFRACTION DES RAYONS X AUX GRANDS ANGLES OBTENUS POUR UN ECHANTILLON D'EVOH NON TRAITÉ (HAUT) ET TRAITÉ (BAS).....	155

## Chapitre IV : Mesure et prédiction des propriétés de perméabilité des matériaux polymères barrières multicouches

<b>FIGURE IV. 1</b> : FLUX PARTIELS A TRAVERS LE FILM BICOUCHE EVOH (24 $\mu\text{m}$ )/LIANT (9 $\mu\text{m}$ ) EN FONCTION DE LA FRACTION VOLUMIQUE EN ETHANOL DANS LA CHARGE LIQUIDE (LA LIGNE EN POINTILLE REPRESENTE LES FLUX PARTIELS MESURES POUR LE FILM D'EVOH MONOCOUCHE RAPPORTES A UNE EPAISSEUR DE 24 $\mu\text{m}$ ).....	165
<b>FIGURE IV. 2</b> : FLUX PARTIELS A TRAVERS LE FILM BICOUCHE LIANT (9 $\mu\text{m}$ )/EVOH (24 $\mu\text{m}$ ) EN FONCTION DE LA FRACTION VOLUMIQUE EN ETHANOL DANS LA CHARGE LIQUIDE (LA LIGNE EN POINTILLE REPRESENTE LES FLUX PARTIELS MESURES POUR LE FILM D'EVOH MONOCOUCHE RAPPORTES A UNE EPAISSEUR DE 24 $\mu\text{m}$ ).....	166
<b>FIGURE IV. 3</b> : FLUX PARTIELS A TRAVERS LE FILM BICOUCHE PEHD (24 $\mu\text{m}$ )/LIANT (10 $\mu\text{m}$ ) EN FONCTION DE LA FRACTION VOLUMIQUE EN ETHANOL DANS LA CHARGE LIQUIDE .....	166
<b>FIGURE IV. 4</b> : COMPARAISON DES DEUX SERIES DE FLUX PARTIELS MESURES POUR LE FILM BICOUCHE PEHD (24 $\mu\text{m}$ )/LIANT (10 $\mu\text{m}$ ) LORS DE MA THESE (SYMBOLES PLEINS) ET DE LA THESE PRECEDENTE DE C. KANAAN (SYMBOLES CREUX) : A) LE FLUX DE TOLUENE ; B) LE FLUX D' <i>ISO</i> -OCTANE. LA LIGNE CONTINUE REPRESENTE LE FLUX DE REFERENCE PAR UN FILM DE PEHD MONOCOUCHE DE 24 $\mu\text{m}$ D'ÉPAISSEUR.....	167
<b>FIGURE IV. 5</b> : FLUX PARTIELS A TRAVERS LE FILM TRICOUCHE PEHD (25 $\mu\text{m}$ )/LIANT (11 $\mu\text{m}$ )/EVOH (10 $\mu\text{m}$ ) EN FONCTION DE LA FRACTION VOLUMIQUE EN ETHANOL DANS LA CHARGE LIQUIDE .....	169
<b>FIGURE IV. 6</b> : FLUX PARTIELS A TRAVERS LE FILM TRICOUCHE EVOH (10 $\mu\text{m}$ )/LIANT (11 $\mu\text{m}$ )/PEHD (25 $\mu\text{m}$ ) EN FONCTION DE LA FRACTION VOLUMIQUE EN ETHANOL DANS LA CHARGE LIQUIDE .....	169
<b>FIGURE IV. 7</b> : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DES DEUX TYPES DE LIMITATIONS AU TRANSFERT, CINÉTIQUE (GAUCHE) ET THERMODYNAMIQUE (DROITE).....	171
<b>FIGURE IV. 8</b> : LA DISCRETISATION DANS L'ESPACE DU FILM MULTICOUCHE .....	173
<b>FIGURE IV. 9</b> : SCHEMA DE PRINCIPE DU CALCUL NUMERIQUE .....	175
<b>FIGURE IV. 10</b> : COPIES D'ÉCRAN ILLUSTRANT L'INTERFACE DÉVELOPPÉE ET UN EXEMPLE DU FORMAT DE SORTIE DES RESULTATS POUR LE LOGICIEL DE CALCUL DES PERMEABILITES DES FILMS MULTICOUCHE. ....	178
<b>FIGURE IV. 11</b> : COMPARAISON DES FLUX PARTIELS PREDITS PAR LA MODELISATION AVEC LES RESULTATS EXPERIMENTAUX POUR LA BICOUCHE EVOH (24 $\mu\text{m}$ )/LIANT (9 $\mu\text{m}$ ), D'APRES LES PARAMETRES CORRESPONDANT A LA DROITE DE CONJUGAISON DE L'ETHANOL .....	179
<b>FIGURE IV. 12</b> : COMPARAISON DES FLUX PARTIELS PREDITS PAR LA MODELISATION AVEC LES RESULTATS EXPERIMENTAUX POUR LA BICOUCHE EVOH (24 $\mu\text{m}$ )/LIANT (9 $\mu\text{m}$ ), D'APRES LES PARAMETRES CORRESPONDANT A LA DROITE DE CONJUGAISON DU TOLUENE.....	180
<b>FIGURE IV. 13</b> : LES PROFILS DE CONCENTRATIONS SIMULES DANS LE FILM BICOUCHE EVOH (24 $\mu\text{m}$ )/LIANT (9 $\mu\text{m}$ ), AVEC DES MELANGES MODELES DE CARBURANTS ETHANOL/ <i>ISO</i> -OCTANE/TOLUENE DE COMPOSITION VOLUMIQUE 70/15/15 (A GAUCHE) ET 100/0/0 (A DROITE). LES PETITS CERCLES REPRESENTENT LES PLAFONDS DE CONCENTRATIONS IMPOSES PAR LA LIMITE THERMODYNAMIQUE.....	181
<b>FIGURE IV. 14</b> : COMPARAISON DES FLUX PARTIELS PREDITS PAR LA MODELISATION AVEC LES RESULTATS EXPERIMENTAUX POUR LA BICOUCHE LIANT (9 $\mu\text{m}$ )/EVOH (24 $\mu\text{m}$ ), D'APRES LES PARAMETRES CORRESPONDANT A LA DROITE DE CONJUGAISON DE L'ETHANOL .....	182
<b>FIGURE IV. 15</b> : LES PROFILS DE CONCENTRATIONS SIMULES DANS LE FILM BICOUCHE LIANT (9 $\mu\text{m}$ )/EVOH (24 $\mu\text{m}$ ), AVEC DES MELANGES MODELES DE CARBURANTS ETHANOL/ <i>ISO</i> -OCTANE/TOLUENE DE COMPOSITION VOLUMIQUE 70/15/15 (A GAUCHE) ET 100/0/0 (A DROITE). LES PETITS CERCLES REPRESENTENT LES PLAFONDS DE CONCENTRATIONS IMPOSES PAR LA LIMITE THERMODYNAMIQUE.....	183
<b>FIGURE IV. 16</b> : COMPARAISON DES FLUX PARTIELS PREDITS PAR LA MODELISATION AVEC LES RESULTATS EXPERIMENTAUX POUR LA BICOUCHE PEHD (24 $\mu\text{m}$ )/LIANT (10 $\mu\text{m}$ ).....	184



<b>FIGURE IV. 17</b> : LES PROFILS DE CONCENTRATIONS SIMULES DANS LE FILM BICOUCHE PEHD (24µm)/LIANT (10µm), AVEC DES MELANGES MODELES DE CARBURANTS ETHANOL/ISO-OCTANE/TOLUENE DE COMPOSITION VOLUMIQUE 50/25/25 (A GAUCHE) ET 100/0/0 (A DROITE). LES PETITS CERCLES REPRESENTENT LES PLAFONDS DE CONCENTRATIONS IMPOSES PAR LA LIMITE THERMODYNAMIQUE.....	185
<b>FIGURE IV. 18</b> : COMPARAISON DES FLUX PARTIELS PREDITS PAR LA MODELISATION AVEC LES RESULTATS EXPERIMENTAUX POUR LA BICOUCHE LIANT (10µm)/ PEHD (24µm) .....	186
<b>FIGURE IV. 19</b> : LES PROFILS DE CONCENTRATIONS SIMULES DANS LE FILM BICOUCHE LIANT (10µm)/ PEHD (24µm), AVEC DES MELANGES MODELES DE CARBURANTS ETHANOL/ISO-OCTANE/TOLUENE DE COMPOSITION VOLUMIQUE 50/25/25 (A GAUCHE) ET 100/0/0 (A DROITE). LES PETITS CERCLES REPRESENTENT LES PLAFONDS DE CONCENTRATIONS IMPOSES PAR LA LIMITE THERMODYNAMIQUE.....	187
<b>FIGURE IV. 20</b> : COMPARAISON DES FLUX PARTIELS PREDITS PAR LA MODELISATION AVEC LES RESULTATS EXPERIMENTAUX POUR LA TRICOUCHE EVOH (10µm)/LIANT (11µm)/PEHD (25µm) .....	188
<b>FIGURE IV. 21</b> : LES PROFILS DE CONCENTRATIONS SIMULES DANS LE FILM TRICOUCHE EVOH (10µm)/LIANT (11µm)/PEHD (25µm), AVEC DES MELANGES MODELES DE CARBURANTS ETHANOL/ISO-OCTANE/TOLUENE DE COMPOSITION VOLUMIQUE 20/40/40 (A GAUCHE) ET 70/15/15 (A DROITE). LES PETITS CERCLES REPRESENTENT LES PLAFONDS DE CONCENTRATIONS IMPOSES PAR LA LIMITE THERMODYNAMIQUE. ....	188
<b>FIGURE IV. 22</b> : COMPARAISON DES FLUX PARTIELS PREDITS PAR LA MODELISATION AVEC LES RESULTATS EXPERIMENTAUX POUR LA TRICOUCHE PEHD (25µm)/ LIANT (11µm)/ EVOH (10µm) .....	189
<b>FIGURE IV. 23</b> : LES PROFILS DE CONCENTRATIONS SIMULES DANS LE FILM TRICOUCHE PEHD (25µm)/ LIANT (11µm)/ EVOH (10µm), AVEC DES MELANGES MODELES DE CARBURANTS ETHANOL/ISO-OCTANE/TOLUENE DE COMPOSITION VOLUMIQUE 20/40/40 (A GAUCHE) ET 70/15/15 (A DROITE). LES PETITS CERCLES REPRESENTENT LES PLAFONDS DE CONCENTRATIONS IMPOSES PAR LA LIMITE THERMODYNAMIQUE. ....	190
<b>FIGURE IV. 24</b> : LES PROFILS DE CONCENTRATIONS OBTENUS POUR DES FILMS THEORIQUES DE 5 COUCHES (PEHD/LIANT/EVOH/LIANT/PEHD) ET 7 COUCHES (PE/LIANT/EVOH/LIANT/EVOH/LIANT/PEHD), AVEC LE MODELE D'ESSENCE E20 (20% ETHANOL, 40% ISO-OCTANE ET 40% TOLUENE EN VOLUME) A 50°C.....	193
<b>FIGURE IV. 25</b> : LES FLUX PARTIELS PREDITS EN FONCTION DE L'EPAISSEUR D'EVOH POUR UN FILM DE 5 COUCHES PEHD/LIANT/EVOH/LIANT/PEHD AVEC LE MODELE D'ESSENCE E20 (20% ETHANOL, 40% ISO-OCTANE ET 40% TOLUENE EN VOLUME) A 50°C .....	195
<b>FIGURE IV. 26</b> : LES FLUX PARTIELS PREDITS EN FONCTION DE L'EPAISSEUR DE PEHD A L'AVANT POUR UN FILM DE 5 COUCHES PEHD/LIANT/EVOH/LIANT/PEHD AVEC LE MODELE D'ESSENCE E20 (20% ETHANOL, 40% ISO-OCTANE ET 40% TOLUENE EN VOLUME) A 50°C .....	195
<b>FIGURE IV. 27</b> : LES FLUX PARTIELS PREDITS EN FONCTION DE L'EPAISSEUR DE PEHD A L'ARRIERE POUR UN FILM DE 5 COUCHES PEHD/LIANT/EVOH/LIANT/PEHD AVEC LE MODELE D'ESSENCE E20 (20% ETHANOL, 40% ISO-OCTANE ET 40% TOLUENE EN VOLUME) A 50°C .....	196
<b>FIGURE IV. 28</b> : LES FLUX PARTIELS PREDITS VS L'EPAISSEUR TOTALE DE FILMS POUR DES MULTICOUCHES PEHD/LIANT/EVOH/LIANT/PEHD AVEC LE MODELE D'ESSENCE E20 (20% ETHANOL, 40% ISO-OCTANE ET 40% TOLUENE EN VOLUME) A 50°C .....	197
<b>FIGURE IV. 29</b> : LES FLUX PARTIELS PREDITS VS L'INVERSE DE L'EPAISSEUR TOTALE DE FILMS POUR DES MULTICOUCHES PEHD/LIANT/EVOH/LIANT/PEHD AVEC LE MODELE D'ESSENCE E20 (20% ETHANOL, 40% ISO-OCTANE ET 40% TOLUENE EN VOLUME) A 50°C .....	197
<b>FIGURE IV. 30</b> : LES FLUX PARTIELS ET GLOBAUX PREDITS POUR UNE MULTICOUCHE PEHD/LIANT/EVOH/LIANT/PEHD AVEC DES EPAISSEURS RESPECTIVES DES COUCHES EN MICRONS DE 2400/100/100/100/1000 EN FONCTION DE LA TENEUR EN ETHANOL DANS DES MELANGES MODELES DE CARBURANTS DE TYPE TF1 (ETHANOL +50/50 ISO-OCTANE/TOLUENE) A 50°C.....	198
<b>FIGURE IV. 31</b> : LES PROFILS DE CONCENTRATIONS PREDITS POUR UN FILM DE 5 COUCHES EVOH/LIANT/PEHD/LIANT/EVOH AVEC DES EPAISSEURS RESPECTIVES DES COUCHES EN MICRONS DE 50/100/500/100/50, AVEC LE MODELE D'ESSENCE E20 (20% ETHANOL, 40% ISO-OCTANE ET 40% TOLUENE EN VOLUME) A 50°C. ....	200

# LISTE DES TABLEAUX

## Chapitre I : L'état de l'art sur la perméabilité des matériaux barrières

TABLEAU I. 1 : LES NORMES ET STANDARDS D'EMISSIONS DE CARBURANTS EN EUROPE ET AUX ETATS-UNIS [1-6] .....	5
TABLEAU I. 2 : LES PROPRIETES DES POLYMERES BARRIERES MONOCOUCHEES ETUDIEES [8-10] .....	8
TABLEAU I. 3 : LES DIFFERENTS FILMS MULTICOUCHEES ETUDIEES .....	8
TABLEAU I. 4 : LES PRINCIPAUX MODELES UTILISES POUR LA DESCRIPTION DES ISOTHERMES DE SORPTION DANS LES MATERIAUX POLYMERES SELON E.FAVRE [25] .....	15
TABLEAU I. 5 : LES PERMEABILITES DU PEHD A DIFFERENTS LIQUIDES ORGANIQUES SELON AMINABHAVI ET AL. [72] .....	29
TABLEAU I. 6 : COMPARAISON DES PROPRIETES BARRIERES DE COPOLYMERES EVOH VIS-A-VIS DE L'OXYGENE ET DE MELANGES MODELES DE CARBURANTS AVEC CELLES D'AUTRES POLYMERES BARRIERES COURANTS. NOTE : LE FUEL C EST UN MODELE D'ESSENCE CONTENANT 50%/50% EN VOLUME DE TOLUENE ET D'ISO-OCTANE [87-89] .....	30
TABLEAU I. 7 : LES PERMEABILITES AUX GAZ DES FILMS MULTICOUCHEES PEHD/LIANT/PA6 ET PEBD/LIANT/PA6 SELON HUANG ET AL. [71, 100] .....	33

## Chapitre II : Mesures et modélisation du gonflement de matériaux polymères barrières dans des mélanges modèles carburants

TABLEAU II. 1 : PARAMETRES D'AJUSTEMENT POLYNOMIAL DES DONNEES DE SORPTION DE L'EVOH DT POUR LES DEUX DROITES DE CONJUGAISON DE L'ETHANOL ET DU TOLUENE. L'EQUATION POLYNOMIALE EST DE LA FORME : $Y=M_0+M_1*X+...+M_N*X^N$ . 55	55
TABLEAU II. 2 : VALEURS DES PARAMETRES DE CONTRIBUTION DE GROUPES $R_k$ ET $Q_k$ POUR LE MODELE UNIQUAC [30, 61] .....	64
TABLEAU II. 3 : VALEURS DES PARAMETRES UNIQUAC RELATIFS AUX CORPS PURS $R_i$ ET $Q_i$ POUR LES MATERIAUX ET SOLVANTS ETUDIES DANS LE CADRE DE LA THESE .....	65
TABLEAU II. 4 : PROPRIETES PHYSIQUES DES COMPOSES ETUDIES .....	66
TABLEAU II. 5 : PARAMETRES D'INTERACTION BINAIRE DU MODELE UNIQUAC PUBLIES DANS LA LITTERATURE POUR LES DIFFERENTS SYSTEMES DE SOLVANTS ETUDIES. LES PARAMETRES RETENUS SONT EN GRAS. ....	67
TABLEAU II. 6 : PARAMETRES UNIQUAC D'INTERACTION BINAIRE OPTIMISES POUR LES SYSTEMES IMPLIQUANT LE PEHD .....	74
TABLEAU II. 7 : PARAMETRES UNIQUAC D'INTERACTION BINAIRE OPTIMISES POUR LES SYSTEMES IMPLIQUANT LE LIANT .....	79
TABLEAU II. 8 : PARAMETRES UNIQUAC D'INTERACTION BINAIRE OPTIMISES POUR LES SYSTEMES IMPLIQUANT L'EVOH DT .....	83
TABLEAU II. 9 : PARAMETRES OPTIMISES POUR LA MODELISATION PAR LE NOUVEAU MODELE SORPFIT DES PROPRIETES DE SORPTION PUBLIEES PAR LICHTENTHALER ET AL [70] POUR DES SYSTEMES TERNAIRES ET QUATERNAIRES ASSOCIANT UN POLYURETHANE ET DEUX OU TROIS DES SOLVANTS SUIVANTS : BENZENE, CYCLOHEXANE ET CYCLOHEXENE .....	91
TABLEAU II. 10 : MODELE SORPFIT - PARAMETRES OPTIMISES POUR LA MODELISATION DES PROPRIETES DE SORPTION DU PEHD POUR LES DEUX DROITES DE CONJUGAISON DE L'ETHANOL ET DU TOLUENE A 50°C .....	94
TABLEAU II. 11 : MODELE SORPFIT - PARAMETRES OPTIMISES POUR LA MODELISATION DES PROPRIETES DE SORPTION DU LIANT POUR LES DEUX DROITES DE CONJUGAISON DE L'ETHANOL ET DU TOLUENE A 50°C .....	96
TABLEAU II. 12 : MODELE SORPFIT - PARAMETRES OPTIMISES POUR LA MODELISATION DES PROPRIETES DE SORPTION DE L'EVOH DT POUR LES DEUX DROITES DE CONJUGAISON DE L'ETHANOL ET DU TOLUENE A 50°C .....	99

## Chapitre III : Mesure et modélisation des propriétés de perméabilité des matériaux polymères barrières monocouches

TABLEAU III. 1 : CARACTERISTIQUES DES PRINCIPAUX ELEMENTS DE L'AUTOMATE .....	122
TABLEAU III. 2 : LES PARAMETRES DE CALIBRATION DE L'AUTOMATE .....	123
TABLEAU III. 3 : LES PARAMETRES OPTIMISES POUR LE MODELE TSVF2 POUR LE PEHD ER2283 A 50 °C .....	136
TABLEAU III. 4 : LES PARAMETRES OPTIMISES POUR LE MODELE TSVF2 POUR LE LIANT A 50 °C .....	139
TABLEAU III. 5 : LES PARAMETRES OPTIMISES POUR L'EVOH A 50 °C, TSVF2 POUR LA DROITE DE L'ETHANOL ET LONG POUR LA DROITE DU TOLUENE .....	144
TABLEAU III. 6 : RESULTATS DE LA CARACTERISATION PAR DIFFRACTION DES RAYONS X AUX GRANDS ANGLES OBTENUS POUR UN ECHANTILLON D'EVOH NON TRAITE ET TRAITE. ....	154

## Chapitre IV : Mesure et prédiction des propriétés de perméabilité des matériaux polymères barrières multicouches

TABLEAU IV. 1 : LES DIFFERENTS FILMS MULTICOUCHEES ETUDIEES .....	164
TABLEAU IV. 2 : LES PREDICTIONS DES FLUX PARTIELS POUR DIFFERENTS FILMS MULTICOUCHEES THEORIQUES ET LE MODELE D'ESSENCE E20 (20% ETHANOL, 40% ISO-OCTANE ET 40% TOLUENE EN VOLUME) A 50°C .....	192

<b>TABLEAU IV. 3</b> : UN EXEMPLE DE STRUCTURE MULTICOUCHE DE RESERVOIR DE CARBURANTS ISSU D'UN BREVET D'ARKEMA [4] ....	193
<b>TABLEAU IV. 4</b> : LES PERMEABILITES PREDITES POUR UN EXEMPLE DE FILM DE 5 COUCHES PEHD/LIANT/EVOH/LIANT/PEHD UTILISE POUR LES RESERVOIRS DE CARBURANTS, POUR LE MODELE D'ESSENCE E20 (20% ETHANOL, 40% ISO-OCTANE ET 40% TOLUENE EN VOLUME) A 50°C .....	194
<b>TABLEAU IV. 5</b> : LES FLUX PREDITS POUR DES FILMS DE 5 COUCHES DE DIFFERENTES EPAISSEURS AVEC LE MODELE D'ESSENCE E20 (20% ETHANOL, 40% ISO-OCTANE ET 40% TOLUENE EN VOLUME) A 50°C .....	196
<b>TABLEAU IV. 6</b> : COMPARAISON DES PERMEABILITES PREDITES POUR DEUX AGENCEMENTS INVERSES DE FILMS A 5 COUCHES (G/H/M <sup>2</sup> ) AVEC LE MODELE D'ESSENCE E20 (20% ETHANOL, 40% ISO-OCTANE ET 40% TOLUENE EN VOLUME) A 50°C.....	199

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE  
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL  
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur Pierre AIMAR, Directeur de Recherche, Université Paul Sabatier, Toulouse**

**Monsieur Pierre SCHAEZEL, Professeur, IUT, Caen**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

**Monsieur ZHAO Jing**

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,  
une thèse intitulée :

**"Etude des aspects cinétiques et thermodynamiques gouvernant la perméabilité de  
modèles d'essence à l'interface de deux matériaux polymères barrières : application à  
l'optimisation de réservoirs pour carburants"**

NANCY BRABOIS  
2, AVENUE DE LA  
FORET-DE-HAYE  
BOITE POSTALE 3  
F - 5 4 5 0 1  
VANDOEUVRE CEDEX

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 06 décembre 2010

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENT

