

Modélisation des transferts massiques dans les PIV – Synthèse bibliographique

On s'intéresse ici aux transferts massiques à travers les membranes destinées à envelopper les Panneaux d'Isolation sous Vide (PIV). Ces membranes doivent respecter plusieurs critères de dimensionnement, déjà discutés dans le chapitre précédent. Deux types de membranes sont à même de satisfaire les critères d'étanchéité : les membranes « AF », constituées d'une feuille d'aluminium de 5 à 10 μm d'épaisseur, laminées avec une couche de scellage sur une face (généralement en PE), et une couche de protection sur l'autre face (généralement en PET) ; et les membranes « MF », qui sont des complexes multicouches formés par superposition de films polymères métallisés (généralement 12 μm de PET recouvert de 20 à 100 nm d'aluminium par dépôt sous vide), avec une couche de scellage sur la face interne [10].

Les différentes études thermiques, expérimentales et numériques, ont montré la forte dégradation de la performance thermique des PIV lorsque les membranes de type AF sont utilisées, compte tenu de l'épaisseur importante d'aluminium qui est un matériau très conducteur (voir paragraphe 2.3). Ce type de composant est donc disqualifié pour les applications en PIV et on s'intéresse dans ce chapitre à la modélisation des transferts massiques à travers les complexes multicouches de films métallisés, en se focalisant sur les phénomènes de perméation en partit courante. Les effets de bords liés à la présence de la soudure sur la tranche des PIV seront considérées dans le chapitre suivant.

3.1 Modélisation des transferts massiques : le modèle linéaire de Sorption-Diffusion

3.1.1 Introduction à la théorie de la perméation à travers les membranes

L'évaluation des propriétés barrières aux gaz d'une membrane polymère se fait habituellement par l'utilisation du concept de perméabilité (ou de perméance). Ce concept est basé sur le modèle de sorption-diffusion, un modèle linéaire de transferts massiques établi pour les membranes polymères homogènes, et plus particulièrement les élastomères [68, 69].

Ce modèle est utilisé pour les membranes polymères homogènes non poreuses. Le mécanisme de transport est divisé en trois étapes principales (voir Figure 3.1) : condensation

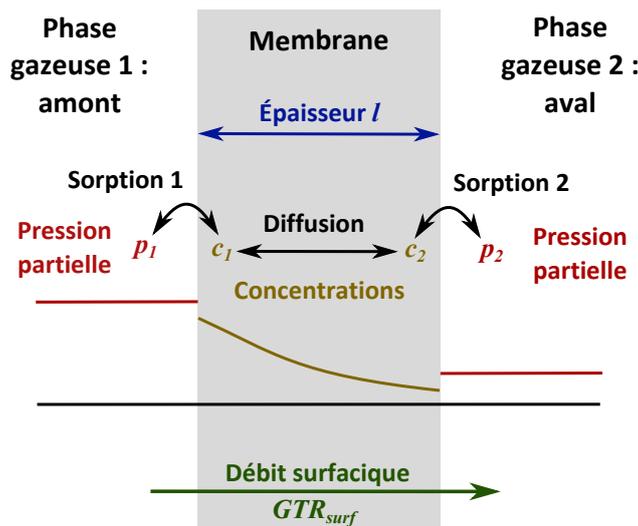


FIGURE 3.1 – Mécanisme de transfert massique à travers une membrane polymère par sorption-diffusion

et sorption à une interface de la membrane (sorption 1), diffusion de l'espèce perméante dissoute, sous l'action du gradient de concentration, puis évaporation de l'autre côté de la membrane (sorption 2).

Il est usuel d'employer les unités volumétriques STP, c'est-à-dire en conditions Standard de Température et de Pression (définition de l'IUPAC : 273,15 K et 1 bar [70]), pour les données concernant les gaz secs. $1 \text{ cm}^3(\text{STP})$ est la quantité de gaz correspondant à un volume de 1 cm^3 dans les conditions STP. Les quantités de gaz sont donc exprimées en $\text{cm}^3(\text{STP})$, les concentrations en $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3$, les GTR (*Gas Transmission Rate* en anglais, i.e. débits massiques) en $\text{cm}^3(\text{STP})/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$. Mais lorsque le gaz est spécifiquement de la vapeur d'eau, ce sont plutôt les unités massiques qui sont utilisées (respectivement kg , kg/cm^3 , et $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$). Ce changement d'unité est une source de complexité, l'usage d'unités de volume STP est purement arbitraire, d'autant que l'on trouve plus de quinze définitions différentes des conditions Standard de Température et de Pression selon les différentes sources [71].

Afin de s'assurer d'une certaine cohérence dans la théorie et dans les données expérimentales, il pourrait être raisonnable d'utiliser les mêmes unités pour toutes les situations, gaz secs comme vapeur d'eau, comme il a déjà été suggéré dans la littérature [72]. Les unités massiques sont des unités plus pratiques et plus parlantes, puisqu'elles sont directement liées aux quantités molaires, quelles que soient les conditions physiques. Les équations de ce paragraphe 3.1 sont toutes écrites en unités massiques, néanmoins certaines données issues de la littérature sont reproduites en unités volumiques pour plus de commodités. Le Tableau 3.1 propose quelques conversions, entre les unités « techniques » les plus utilisées et les unités SI. Une grande quantité de données expérimentales utilisant ces unités non-SI subsiste encore dans la littérature technique.

3.1.2 Modèle linéaire de Sorption-Diffusion

3.1.2.1 Loi de Fick pour la diffusion

Le débit massique surfacique g_i d'une espèce chimique i est défini comme la quantité d'espèce perméante dm_i qui traverse une surface élémentaire d'aire dA pendant une durée

3.1 Modélisation des transferts massiques : le modèle linéaire de Sorption-Diffusion

		N ₂	O ₂	Air sec
Volume	[cm ³ (STP)]	1	1	1
Masse	[kg]	1,23 × 10 ⁻⁶	1,41 × 10 ⁻⁶	1,28 × 10 ⁻⁶
Débit (<i>GTR</i>)	[cm ³ (STP)/(cm ² ·d)]	1	1	1
	[cm ³ (STP)/(m ² ·s)]	0,116	0,116	0,116
	[g/(cm ² ·d)]	1,23 × 10 ⁻³	1,41 × 10 ⁻³	1,28 × 10 ⁻³
	[kg/(m ² ·s)]	1,43 × 10 ⁻⁷	1,68 × 10 ⁻⁷	1,48 × 10 ⁻⁷
Perméabilité	[cm ³ (STP)/(cm ² ·d·bar)]	1	1	1
	[cm ³ (STP)/(m ² ·s·Pa)]	1,16 × 10 ⁻⁶	1,16 × 10 ⁻⁶	1,16 × 10 ⁻⁶
	[g/(cm ² ·d·bar)]	1,23 × 10 ⁻³	1,41 × 10 ⁻³	1,28 × 10 ⁻³
	[kg/(m ² ·s·Pa)]	1,43 × 10 ⁻¹²	1,68 × 10 ⁻¹²	1,48 × 10 ⁻¹²

TABLE 3.1 – Conversion entre unités de volumes et de masses pour les gaz secs

élémentaire dt :

$$g_i = \frac{dm_i}{dAdt} \quad (3.1)$$

C'est une définition à l'échelle microscopique, à l'intérieur de la membrane. A l'échelle macroscopique, le $GTR_{surf,i}$ (*Gas Transmission Rate*, taux de transmission de gaz) correspond au débit massique total à travers la membrane, c'est-à-dire la masse de gaz passant d'un côté à l'autre de la membrane, par unité de surface et de temps (voir Figure 3.1). Le $GTR_{surf,i}$ est égal à g_i en régime permanent, lorsque g_i est homogène dans toute l'épaisseur de la membrane.

Les Lois de Fick sont des lois phénoménologiques proposées par Fick [73] pour modéliser le transport d'espèces par diffusion. Selon ces lois, une espèce i dans un milieu donné, ayant un titre molaire X_i non uniforme, va diffuser depuis les zones à titre élevé vers les zones à titre faible, pour tendre vers une situation d'équilibre où le titre molaire est uniforme. La première Loi de Fick postule une relation linéaire entre le débit massique d'une espèce diffusant à travers une membrane et son gradient de concentration [73] :

$$g_i = -D_i \nabla c_i \quad (3.2)$$

D_i est le coefficient de diffusion, en m²/s quelle que soit l'unité considérée pour la concentration, et c_i la concentration massique dans la membrane, en kg/m³. C'est une équation pour le régime permanent, applicable pour une distribution de concentration et un débit constants. Dans le cas unidirectionnel, l'équation se simplifie :

$$g_i = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (3.3)$$

Cette équation unidirectionnelle est valide uniquement pour les membranes isotropes dont l'épaisseur est négligeable devant les autres dimensions. Dans le cas de régimes transitoires, la seconde Loi de Fick est applicable, les débits massiques et concentrations sont alors fonction du temps et de la position (loi écrite pour le cas unidirectionnel ici) :

$$\frac{\partial c_i(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial g_i(x,t)}{\partial x} = \frac{\partial(D_i \nabla c_i)}{\partial x} = \frac{\partial D_i}{\partial x} \frac{\partial c_i}{\partial x} + D_i(c_i) \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad (3.4)$$

Pour beaucoup de systèmes polymère / perméant, D_i est considéré constant dans toute la membrane, l'équation se simplifie alors en :

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad (3.5)$$

Cette équation est formellement identique à l'équation de la chaleur (Loi de Fourier), et a donc les mêmes familles de solution, basées sur les séries de Fourier et les transformées de Fourier [74].

3.1.2.2 Loi de Henry pour la sorption

Les conditions aux limites du problème de diffusion dépendent de la sorption aux interfaces polymère / gaz. La sorption est un terme général pour la dissolution de l'espèce transportée dans le polymère, qui inclut l'absorption, l'adsorption, et le piégeage dans des microvides [68]. La loi la plus simple est celle de Henry, qui suppose une relation linéaire à température fixée entre la concentration de l'espèce dissoute dans la membrane à l'interface et sa pression partielle dans la phase gazeuse :

$$c_i = S_i p_i \quad (3.6)$$

S_i est le coefficient de solubilité, c'est une constante à température donnée si la Loi de Henry est respectée. La Loi de Henry est le plus souvent respectée pour les gaz parfaits à faible pression [68] en sorption dans les élastomères.

3.1.2.3 Intégration spatiale et perméabilité

Pour une membrane homogène non poreuse à température fixée, en faisant l'hypothèse d'un coefficient de diffusion homogène, la Loi de Fick en régime permanent (équation 3.3) peut être intégrée sur l'épaisseur de la membrane, entre les interfaces 1 et 2. Le débit obtenu est homogène, c'est le GTR à travers la membrane :

$$GTR_{surf,i} = g_i = -D_i \frac{c_{i,2} - c_{i,1}}{l} \quad (3.7)$$

D'après la Loi de Henry, (équation 3.6), la concentration de l'espèce perméante à l'interface est fonction de la pression partielle. En faisant l'hypothèse que le coefficient de solubilité est le même des deux côtés, on obtient :

$$GTR_{surf,i} = -D_i \frac{S_i(p_{i,2} - p_{i,1})}{l} \quad (3.8)$$

Il est alors possible d'introduire la perméabilité surfacique $Pe_{surf,i}$ test :

$$Pe_{surf,i} = D_i S_i \quad (3.9)$$

Le GTR est alors uniquement fonction de la perméabilité et du gradient de pression partielle à travers la membrane :

$$GTR_{surf,i} = -\frac{Pe_{surf,i}}{l} \Delta p_i \quad (3.10)$$

3.1 Modélisation des transferts massiques : le modèle linéaire de Sorption-Diffusion

Pour un matériau hétérogène, la perméabilité n'a pas de sens. Il est cependant possible de définir la perméance surfacique $\Pi_{surf,i}$, une propriété macroscopique de la membrane, de sorte que le GTR soit fonction de la perméance et de la différence de pression partielle à travers la membrane.

$$GTR_{surf,i} = -\Pi_{surf,i} \Delta p_i \quad (3.11)$$

Pour une membrane homogène, la relation entre perméance, perméabilité, coefficients de diffusion et de solubilité s'écrit :

$$\Pi_{surf,i} = \frac{Pe_{surf,i}}{l} = \frac{D_i S_i}{l} \quad (3.12)$$

3.1.3 Fondements thermodynamiques et hypothèses nécessaires pour le modèle de Sorption-Diffusion

On se propose dans cette section d'établir le modèle de sorption-diffusion par un raisonnement thermodynamique, basé sur la revue bibliographique de Wijmans et Baker [69], en insistant sur les hypothèses sur lesquelles ce modèle repose.

3.1.3.1 Potentiel chimique comme moteur du transfert

La démonstration commence avec la proposition que les forces motrices (pression, température, concentration, forces électromotrices) sont reliées, et que la force totale peut être exprimée comme une fonction du potentiel chimique μ_i de l'espèce perméante.

Hypothèse 1 : Le débit massique (GTR) est proportionnel au gradient de potentiel chimique

$$g_i = -K_i \frac{d\mu_i}{dx} \quad (3.13)$$

Pour des gradients de pression et concentration uniquement, il est possible d'écrire :

$$d\mu_i = RT \ln(\gamma_i X_i) + V_i^m dp_{tot} \quad (3.14)$$

X_i est la fraction molaire (mol/mol), γ_i est le coefficient d'activité (adimensionnel) tel que l'activité chimique a_i s'écrit $a_i = \gamma_i c_i$, p est la pression totale et V_i^m le volume molaire de l'espèce perméante.

Pour un gaz compressible, la pression de saturation $p_{i,sat}$ peut être utilisée pour le potentiel de référence. Dans la phase condensée incompressible, le potentiel peut s'écrire :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i X_i) + V_i^m (p_{tot} - p_{i,sat}) \quad (3.15)$$

Et dans la phase gazeuse :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i X_i) + RT \ln \frac{p_{tot}}{p_{i,sat}} \quad (3.16)$$

Chapitre 3 : Modélisation des transferts massiques dans les PIV – Synthèse bibliographique

Les équations 3.13 et 3.14 peuvent être combinées :

$$g_i = -K_i \left(RT \frac{d \ln(\gamma_i X_i)}{dx} + \frac{V_i^m dp_{tot}}{dx} \right) \quad (3.17)$$

Le deuxième terme disparaît dans le cas d'un gradient de pression nul dans la membrane.

Hypothèse 2 : La pression dans la membrane est homogène

$$g_i = - \frac{RT K_i}{\gamma_i X_i} \frac{d(\gamma_i X_i)}{dx} \quad (3.18)$$

La fraction molaire X_i et la concentration c_i (kg/m³) sont reliées par l'équation suivante :

$$X_i = \frac{c_i}{M_i} V_i^m \quad (3.19)$$

où V_{memb}^m est le volume molaire moyen du système membrane-perméant, et M_i la masse molaire de l'espèce perméante i . On a alors :

$$g_i = - \frac{RT K_i}{\gamma_i c_i \frac{V_i^m}{M_i}} \frac{d \left(\gamma_i c_i \frac{V_{memb}^m}{M_i} \right)}{dx} \quad (3.20)$$

Hypothèse 3 : Le coefficient d'activité et le volume molaire sont homogènes dans la membrane

M_i est indépendant de x , de même pour γ_i et V_{memb}^m d'après l'hypothèse 3, ces termes disparaissent donc dans l'équation 3.20 :

$$g_i = - \frac{RT K_i}{c_i} \frac{dc_i}{dx} \quad (3.21)$$

Cette équation est formellement identique à la première Loi de Fick (équation 3.3), et le coefficient de diffusion est :

$$D_i = \frac{RT K_i}{c_i} \quad (3.22)$$

Hypothèse 4 : La membrane est isotherme, les concentrations varient linéairement dans l'épaisseur

Il est possible d'intégrer l'équation 3.21, et d'obtenir l'expression du GTR en fonction des concentrations $c_{i,1}$ et $c_{i,2}$ aux interfaces 1 et 2 :

$$g_i = D_i \frac{c_{i,1} - c_{i,2}}{l} \quad (3.23)$$

3.1 Modélisation des transferts massiques : le modèle linéaire de Sorption-Diffusion

3.1.3.2 Équilibre aux interfaces membrane / gaz : sorption

L'équilibre thermodynamique à l'interface phase condensée / gaz s'écrit par l'égalité de leur potentiel chimique et de leur température :

$$\mu_i^0 + RT \ln(\gamma_{i,memb} X_{i,memb}) + V_i^m (p_{tot} - p_{i,sat}) = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_{i,g} X_{i,g}) + RT \ln \frac{p_{tot}}{p_{i,sat}} \quad (3.24)$$

On peut simplifier l'équation 3.24 en

$$X_{i,memb} = \frac{\gamma_{i,g}}{\gamma_{i,memb}} \frac{p_{tot}}{p_{i,sat}} X_{i,g} \exp\left(\frac{-V_i^m (p_{tot} - p_{i,sat})}{RT}\right) \quad (3.25)$$

L'expression des fractions molaires est :

$$X_{i,memb} = \frac{c_i}{M_i} V_{memb}^m \quad (3.26)$$

$$X_{i,g} = \frac{p_i}{p_{tot}} \quad (3.27)$$

On obtient donc :

$$c_i = \frac{M_i}{V_{memb}^m} \frac{\gamma_{i,g}}{\gamma_{i,memb}} \frac{p_i}{p_{i,sat}} \exp\left(\frac{-V_i^m (p_{tot} - p_{i,sat})}{RT}\right) \quad (3.28)$$

On peut faire la simplification $\exp\left(\frac{-V_i^m (p_{tot} - p_{i,sat})}{RT}\right) \approx 1$ dans la plupart des cas pratiques rencontrés. Pour de la vapeur d'eau à 300 K, l'erreur est inférieure à 1 % pour $(p_{tot} - p_{i,sat}) < 10$ bar, et inférieure à 10 % pour $(p_{tot} - p_{i,sat}) < 100$ bar.

Hypothèse 5 : $(p_{tot} - p_{i,sat})$ est suffisamment petit, de sorte que $\exp\left(\frac{-V_i^m (p_{tot} - p_{i,sat})}{RT}\right) = 1$

On écrit alors l'équilibre à l'interface :

$$c_i = \frac{M_i}{V_{memb}^m} \frac{\gamma_{i,g}}{\gamma_{i,memb}} \frac{p_i}{p_{i,sat}} \quad (3.29)$$

avec $p_i = p \times c_{i,g}$ la pression partielle du gaz. Cette équation est formellement équivalente à la Loi de Henry pour la sorption, et le coefficient de solubilité s'écrit :

$$S_i = \frac{M_i}{V_{memb}^m} \frac{\gamma_{i,g}}{\gamma_{i,memb} p_{i,sat}} \quad (3.30)$$

3.1.3.3 Transfert de masse global

D'après l'hypothèse 3, le coefficient d'activité et le volume molaire sont homogènes dans la membrane. Le coefficient de solubilité S_i est identique aux deux interfaces à condition que les coefficients d'activité soient égaux de part et d'autre de la membrane.

Hypothèse 6 : $\gamma_{i,g}$ est identique des deux côtés de la membrane

En combinant les équations 3.23 et 3.29, on obtient

$$GTR_{surf,i} = g_i = \frac{D_i S_i}{l} \Delta p_i \quad (3.31)$$

On retombe bien sur le modèle de sorption-diffusion classique présenté précédemment, identique à l'équation 3.10, et l'on peut déterminer les coefficients suivants :

$$D_i = \frac{RTK_i}{c_i} \quad (3.32)$$

$$S_i = \frac{M_i}{V_{memb}^m} \frac{\gamma_{i,g}}{\gamma_{i,memb} P_{i,sat}} \quad (3.33)$$

3.1.4 Mesure des coefficients de transport

3.1.4.1 Mesure de la perméabilité

Plusieurs méthodes sont disponibles pour mesurer le débit de perméation à travers un échantillon de membrane, pour les gaz et la vapeur d'eau : la méthode manométrique (pour tous les gaz), la méthode de la coupelle ou méthode gravimétrique (vapeur d'eau), la méthode électrolytique (vapeur d'eau), le test au calcium (vapeur d'eau), la méthode à l'eau tritiée (vapeur d'eau) [10, 75]. Le principe de base est identique pour tous les tests : un échantillon de membrane est placé entre deux atmosphères gazeuses de pression et composition différentes, le côté amont avec une pression partielle plus élevée que le côté aval, et l'on mesure la quantité de perméant qui passe d'un côté à l'autre en fonction du temps (mesure selon différents principes, en fonction de la méthode utilisée). On fait l'hypothèse que les pressions restent constantes durant la durée de l'essai, jusqu'à ce que le régime permanent soit obtenu. Le débit massique (GTR) est calculé d'après sa définition (équation 3.1), et la perméabilité d'après l'équation 3.10.

3.1.4.2 Coefficients de diffusion et de solubilité

La valeur de D_i peut être mesurée par la méthode du « temps de retard ». Elle est basée sur l'état transitoire, au début d'un essai de perméation. La quantité cumulée de perméant qui a traversé la membrane depuis le début de l'expérience doit être représentée en fonction du temps, pour une méthode manométrique il s'agit tout simplement de la pression dans la chambre aval en fonction du temps (voir figure 3.2). L'interception entre l'asymptote à cette courbe et l'axe des abscisses donne le temps de retard θ . Si D_i est indépendant de la concentration, la relation suivante peut être utilisée [68] :

$$D_i = \frac{l^2}{6\theta} \quad (3.34)$$

Les méthodes volumétriques ou gravimétriques sont disponibles pour mesurer les isothermes de sorption, et ainsi les coefficients de solubilité, des polymères. Ces méthodes sont indépendantes des mesures de perméabilité. Le principe de la méthode gravimétrique est

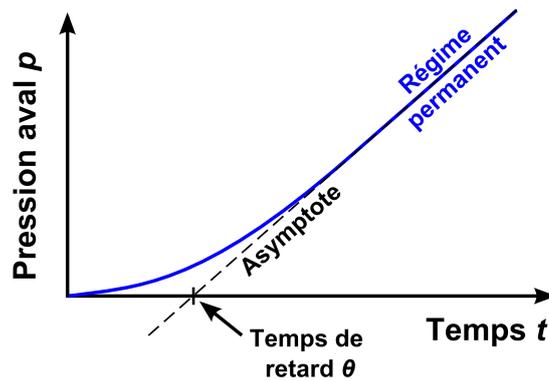


FIGURE 3.2 – Temps de retard pour mesurer le coefficient de diffusion en méthode manométrique

de mesurer la variation de masse d'un échantillon lorsque la composition gazeuse environnante est modifiée.

3.1.5 Synthèse

Le modèle de sorption-diffusion a été largement utilisé pour la perméation des gaz à travers les membranes polymères homogènes [69]. Il fait l'hypothèse que le taux de transmission d'une espèce est proportionnel à son gradient de pression partielle à travers la membrane. Le coefficient de proportionnalité est le produit d'un coefficient de solubilité, régissant l'équilibre entre la phase gazeuse et la phase adsorbée dans la membrane, et un coefficient de diffusion, qui régit le transport depuis les régions à concentration élevée vers les régions à faible concentration. La simplicité de l'ensemble des équations est l'un des grands avantages de ce modèle, ainsi que la cohérence avec les mesures expérimentales [69]. Cependant, la démonstration de ce modèle à partir des équations de base de la thermodynamique nécessite un grand nombre d'hypothèses, qui peuvent ne pas être vraies dans tous les cas, en particulier les hypothèses concernant l'homogénéité des propriétés dans la membrane. La mesure du coefficient de solubilité, du coefficient de diffusion et de la perméabilité sur le même échantillon avec des méthodes indépendantes pourrait être un bon moyen de séparer les mécanismes de diffusion et de sorption, permettant ainsi de caractériser ces différents phénomènes pour un couple polymère / perméant déterminé.

Ce modèle développé pour les membranes polymères homogènes n'est a priori pas applicable directement pour les enveloppes barrières des PIV, qui sont des structures multicouches contenant des films polymères métallisés. Le comportement du polymère pour la perméation gazeuse est néanmoins crucial pour la compréhension des propriétés barrières de ces membranes multicouches puisque le transfert massique qui s'y produit est quasiment exclusivement localisé dans les couches de polymères, les couches barrières (dépôts métalliques) ne laissant passer les espèces perméantes qu'à travers leurs défauts (voir plus loin au paragraphe 3.4). L'étude de ces membranes polymères homogènes constitue donc une première étape dans la compréhension des transferts massiques à travers les membranes barrières multicouches contenant des films métallisés.

3.2 Modèles alternatifs pour les transferts massiques

Le modèle de sorption-diffusion a été développé pour les élastomères principalement, mais dans un polymère amorphe ou semi-cristallin, de par la structure différente, les mécanismes de transport peuvent varier. Différents modèles alternatifs sont disponibles, pour les élastomères, les polymères amorphes ou les semi-cristallins.

3.2.1 Modèle à Double Mode (Dual Mode) dans les polymères amorphes

3.2.1.1 Sorption à Double Mode (Dual Mode)

Contrairement aux élastomères, les thermoplastiques semi-cristallins (PE, PET, PP, etc.) sous leur forme vitreuse sont dans un état hors équilibre où cohabitent deux phases : une phase amorphe, et une phase cristalline. Le modèle développé pour ces semi-cristallins est appelé modèle à Double Mode (Dual Mode en anglais) [76], car il prend en compte deux modes de sorptions : le mode de sorption de Henry, analogue au cas élastomère (équation 3.6), et le mode de sorption de Langmuir.

Le mode de sorption de Langmuir est basé sur l'hypothèse que les molécules perméantes occupent des sites spécifiques (micro-vides) et qu'une saturation de ces sites est possible lorsque tous les sites de sorption de Langmuir sont occupés [68]. La concentration de Langmuir c_H est exprimée comme suit :

$$c_H = \frac{c'_H b p_i}{1 + b p_i} \quad (3.35)$$

c'_H est la capacité de Langmuir, et b est le coefficient d'affinité de Langmuir. A basse pression ($b p_i \ll 1$), le comportement est linéaire, et à haute pression ($b p_i \gg 1$), la saturation apparaît et la concentration due au mode de Langmuir est proche de la valeur constante c'_H .

Dans un polymère semi-cristallin sous sa température de transition vitreuse, le modèle de sorption à double mode postule que deux populations de molécules en sorption coexistent dans la matrice polymère. Dans la zone dense, il s'agit d'une « dissolution » ordinaire, et la loi linéaire Henry est respectée. La concentration des molécules dissoutes selon la loi de Henry s'écrit selon l'équation 3.6 : $c_D = k_D p_i$. L'idée que les micro-vides sont présents en raison de la phase vitreuse a été suggérée par Barrer *et al.* [77], et ces micro-vides accueillent une population de molécules présentes selon le mode de sorption de Langmuir, à une concentration c_H . La concentration totale est donc la somme des populations de Henry et de Langmuir :

$$c_i = c_D + c_H = k_D p_i + \frac{c'_H b p_i}{1 + b p_i} \quad (3.36)$$

k_D est égal au coefficient de solubilité S_i dans le cas d'un mode de sorption de Henry pur. Dans le cas contraire, le coefficient de solubilité défini par l'équation 3.6 est égal à :

$$S_i = k_D + \frac{c'_H b}{1 + b p_i} \quad (3.37)$$

Le coefficient de solubilité est donc une fonction de la pression partielle du gaz.

Des isothermes de sorption typiques correspondant au mode de Langmuir et au modèle à double mode sont tracés sur la figure 3.3, avec une isotherme de sorption de mode Henry pour illustrer la différence.

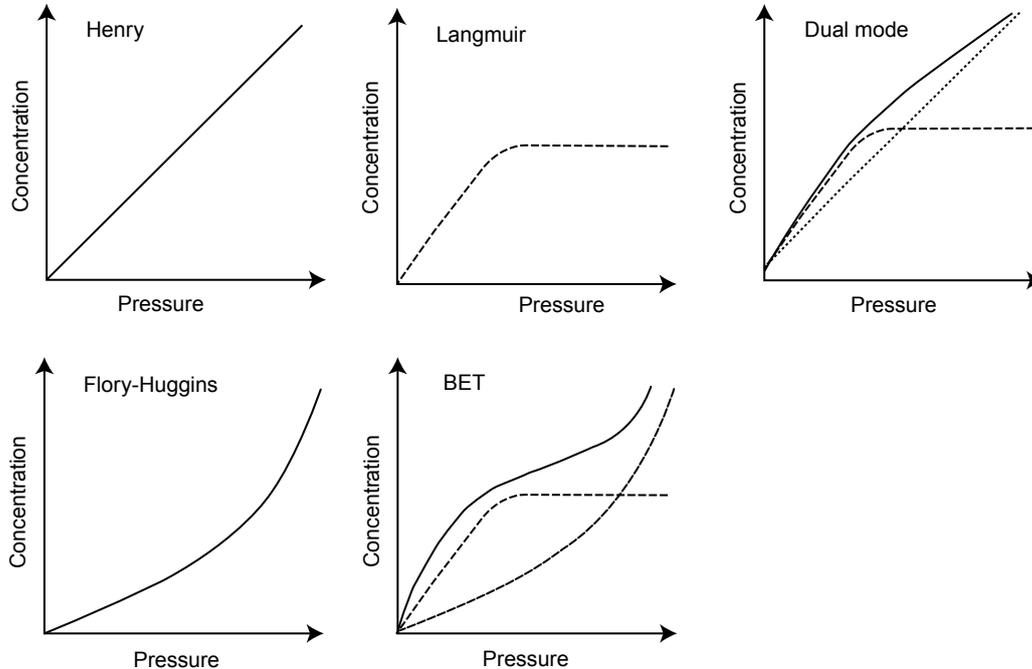


FIGURE 3.3 – Courbes typiques d’isothermes de sorption [68]

Une analyse du modèle à double mode de sorption a été réalisée par Kanehashi et Nagai [78], sur la base de 250 types de polymères amorphes et semi-cristallins. L’objectif était de trouver des corrélations pour les paramètres de modèle à double mode (k_D , c'_H et b) avec divers facteurs (température de transition vitreuse, volume fractionnaire libre...). De bonnes corrélations ont été observées lorsque l’analyse est faite par famille de polymères. Cependant, une grande variabilité apparaît lorsque l’ensemble des polymères est étudié dans une même analyse globale.

3.2.1.2 Coefficient de diffusion et perméabilité

Les premiers modèles de transfert de masse basés sur le modèle de sorption à double mode postulaient que la population « dissoute » selon le mode de Langmuir est immobilisée, et qu’elle ne participe pas au transport global [76]. La loi de Fick est ainsi respectée uniquement pour la population « dissoute » selon le mode de Henry. Pour un flux unidirectionnel :

$$g_i = -D_i \frac{\partial c_D}{\partial x} \quad (3.38)$$

La deuxième loi de Fick dans le cas d’un coefficient de diffusion homogène (équation 3.5) s’écrit alors :

$$\frac{\partial (c_D + c_H)}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_D}{\partial x^2} \quad (3.39)$$

Cette équation en mode instationnaire a une solution analytique pour les cas limites $bp_i \ll 1$ et $bp_i \gg 1$, mais pas pour le cas général [76]. Concernant l'état stationnaire, il est équivalent au modèle de sorption-diffusion, puisque la population en mode de Langmuir, une fois en équilibre avec la pression partielle du gaz, est immobilisée, et disparaît donc de l'équation.

D'autres auteurs ont élaboré un modèle d' « immobilisation partielle », où la population du mode de Langmuir n'est pas totalement immobilisée, mais possède un coefficient de diffusion différent de celui du mode de Henry [79–81]. La première loi de Fick s'écrit alors pour un flux unidirectionnel :

$$g_i = -D_D \frac{\partial c_D}{\partial x} - D_H \frac{\partial c_H}{\partial x} \quad (3.40)$$

Pour une membrane homogène en état stationnaire, compte tenu de la pression nulle du côté aval ($p_{i,2} = 0$), le débit massique devient après intégration :

$$GTR_{surf,i} = g_i = \frac{1}{l} \left(D_D k_D p_{i,1} + \frac{D_H c'_H b p_{i,1}}{1 + b p_{i,1}} \right) \quad (3.41)$$

Les coefficients de diffusion, solubilité et la perméabilité s'écrivent alors :

$$S_i = \frac{c_i}{p_i} = k_D + \frac{c'_H b}{1 + b p_{i,1}} \quad (3.42)$$

$$Pe_{surf,i} = \frac{GTR_i l}{\Delta p_{i,1}} = \frac{1}{l} \left(D_D k_D + \frac{D_H c'_H b}{1 + b p_{i,1}} \right) \quad (3.43)$$

$$D_i = \frac{l Pe_{surf,i}}{S_i} = \frac{D_D k_D + \frac{D_H c'_H b}{1 + b p_{i,1}}}{k_D + \frac{c'_H b}{1 + b p_{i,1}}} \quad (3.44)$$

Ces trois paramètres sont dans ce cas dépendants de la pression. Des évolutions de S , D et Pe en fonction de la pression ont été observées expérimentalement, ce modèle serait en mesure d'expliquer ces comportements [68]. Cependant, il n'existe aucune preuve claire de l'existence de deux populations dissoutes selon le mode de Henry et le mode de Langmuir, qui auraient des coefficients de solubilité et de diffusion différents. La nature et la distribution des micro-vides utilisées pour le mode sorption de Langmuir restent inconnues.

Islam et Buschatz [82] ont développé une explication théorique du formalisme du modèle à double mode, fondée sur une équation de flux exprimée en terme de gradient de potentiel chimique. Dans ce modèle, le formalisme est identique mais le sens est différent, puisque la population du mode de Langmuir est supposée être totalement immobilisée.

3.2.2 Brève revue des autres concepts de modélisation pour les lois d'état et les transferts de masse dans les polymères

D'autres modèles sont disponibles dans la littérature pour modéliser les équilibres de sorption et les transferts de masse dans les polymères. Ces modèles seront simplement cités ici, sans retour critique. D'une part ces modèles ont été développés pour les polymères

simples, or nous nous intéressons en particulier aux transferts à travers les membranes multicouches de films polymères métallisés, et la transposition de ces modèles depuis les films polymères homogènes vers ces membranes multicouches n'a rien d'immédiat. D'autre part, le cadre de ce doctorat n'a pas laissé le temps d'étudier en détail ces théories demandant un effort conséquent d'analyse des principes physiques et chimiques sur lesquels ils reposent.

Mode sorption de Flory-Huggins Ce mode de sorption, proposé par Flory [83], est censé être adapté lorsque les interactions entre les molécules qui diffusent sont plus fortes que les interactions perméants-polymère [68]. Une isotherme de sorption typique du mode de Flory-Huggins est tracée sur la figure 3.3.

Mode de sorption BET Un mode de sorption BET correspond à la combinaison des modes de Langmuir et de Flory-Huggins [68]. En pratique, il peut être représentatif de la sorption de l'eau dans les matériaux très hydrophiles. Une isotherme de sorption typique du mode BET est tracée sur la figure 3.3.

Modèle de matrice polymère-gaz Ce modèle est présenté comme une alternative au modèle à Double Mode pour les polymères amorphes et semi-cristallins, capable d'expliquer la dépendance de la solubilité et coefficients de diffusion à la concentration du perméant [68]. Dans ce modèle, on suppose qu'il n'y a qu'une seule population de perméant, mais qu'il existe une interaction entre le perméant et la matrice polymère. L'augmentation de la concentration de perméant dans le polymère engendre une augmentation du processus de diffusion (à travers une augmentation de la mobilité de polymère) et une diminution du taux de sorption.

Modèle de sorption à distribution de sites Ce modèle est basé sur l'hypothèse que tous les sites de sorption ont différents niveaux d'énergie [84, 85]. La distribution des énergies des sites peut être choisie, la loi de Henry linéaire et le modèle de sorption à double mode sont deux cas particuliers pour ce modèle. La variation du coefficient de solubilité en fonction de la pression est bien représentée par ce modèle, avec un nombre de paramètres réduit par rapport au modèle à double mode.

Modèles moléculaires de transport dans les élastomères Ces modèles sont basés sur l'hypothèse selon laquelle une certaine quantité d'énergie est nécessaire pour qu'une molécule puisse « sauter » d'une position à une autre [68]. Il est compatible avec les observations d'un comportement thermo-activé. L'estimation du niveau d'énergie diffère d'un modèle à l'autre, il est essentiellement lié au déplacement des chaînes de polymères et aux forces d'interaction qui sont impliquées dans le déplacement moléculaire.

Théorie du volume libre La fraction de volume libre f est définie comme le rapport entre volume libre V_f et volume total V_{tot} . Les modèles de « volume libre » sont basés sur l'hypothèse que le transport moléculaire est dû à la redistribution du volume libre, et non à une thermo-activation [68]. Différentes corrélations entre f et S ou D , capables d'expliquer la dépendance de D à certains paramètres comme la concentration, la forme et la taille du perméant, la température et la température de transition vitreuse, sont proposées. Cette théorie

semble être bien adaptée aux systèmes élastomères / grosses molécules organiques, mais pas pour les petites molécules (la dépendance sur la concentration est beaucoup plus faible). Il ne prévoit toutefois pas de dépendance à la température de type Arrhenius, ce qui est une source de controverse [68].

3.2.3 Synthèse

Plusieurs modèles alternatifs ont été développés, en particulier pour la sorption, afin d'expliquer les comportements expérimentaux différents de ce que prédit le modèle linéaire de sorption-diffusion basé sur les lois de Fick et de Henry. Ces modèles s'appliquent principalement pour les polymères amorphes et semi-cristallins, où il est supposé que les parties cristallines et amorphes ont des propriétés différentes. Pour ces comportements non linéaires, plusieurs explications physiques coexistent, qui peuvent être pertinentes ou non, en fonction du polymère et des espèces perméantes qui sont étudiées. Cette section est une brève revue de ces modèles alternatifs, la littérature sur la théorie et les résultats expérimentaux est trop vaste pour être présentée ici de manière exhaustive.

3.3 Paramètres influençant les coefficients de transport dans les polymères

3.3.1 Influence de la température

3.3.1.1 Loi d'Arrhenius

La diffusion dans les polymères est un processus thermo-activé. Les données expérimentales suggèrent que la loi d'Arrhenius est une équation appropriée pour la thermo-activation, à une pression fixée et sur une gamme étroite de température [68] :

$$D_i = D_i^0 \exp\left(\frac{-E_a^D}{RT}\right) \quad (3.45)$$

$$S_i = S_i^0 \exp\left(\frac{-\Delta H_S}{RT}\right) \quad (3.46)$$

$$Pe_i = Pe_i^0 \exp\left(\frac{-E_a^{Pe}}{RT}\right) \quad (3.47)$$

$$\Pi_i = \Pi_i^0 \exp\left(\frac{-E_a^{Pe}}{RT}\right) \quad (3.48)$$

D'après l'équation 3.12, il vient :

$$E_a^{Pe} = E_a^D + \Delta H_S \quad (3.49)$$

Pour la diffusion, l'énergie d'activation E_a^D correspond au niveau d'énergie nécessaire pour passer d'une position à une autre, il est donc toujours positif [68]. La chaleur latente de sorption ΔH_S peut être positive ou négative, elle est généralement positive pour les gaz loin

3.3 Paramètres influençant les coefficients de transport dans les polymères

de leur température critique (H₂, N₂, O₂...), et négative pour les gaz condensables et les vapeurs (CO₂, SO₂, H₂O...). La dépendance à la température de la diffusion est plus importante que pour la sorption, l'énergie d'activation de perméabilité E_a^P est donc positive.

3.3.1.2 Résultats expérimentaux

Flaconnèche *et al.* [86] ont mesuré le coefficient de diffusion, de solubilité et la perméabilité à He, Ar, N₂, CH₄ et CO₂ de polyéthylènes différents (PEBD, PEMD, PEHD, PEHD-RI). Les mesures ont été effectuées entre $T = 40$ °C et 80 °C, à une pression comprise entre 4 et 10 MPa pour He et CH₄, et à une pression constante de 10 MPa pour les autres gaz. Les énergies d'activation, dont les valeurs sont reportées dans le tableau 3.2, sont positives pour la perméabilité, entre 29 et 51 kJ/mol, pour la diffusion également, entre 17 et 46 kJ/mol, et pour la sorption entre 3 et 20 kJ/mol, à l'exception du CO₂ qui a une énergie d'activation entre -2 et -1 kJ/mol.

Référence	Polymère	Gaz	T_{meas} [°C]	Pression [bar]	E_a^{Pe} [kJ/mol]	E_a^D [kJ/mol]	ΔH_S [kJ/mol]
Flaconnèche <i>et al.</i> [86]	PE	He	40 - 80	4 - 10	33 - 36	17 - 20	18 - 20
		Ar	45 - 80	10	40 - 51	29 - 36	4 - 13
		N ₂	69 - 80	10	35 - 41	36 - 46	5 - 12
		CH ₄	39 - 80	4 - 10	41 - 46	38 - 41	3 - 4
		CO ₂	40 - 81	4	39 - 31	30 - 34	(-2) - (-1)
Lin <i>et al.</i> [87] Lin et Chung [88]	6FDA- durène	O ₂ N ₂ CH ₄ CO ₂	35	10	2,40 4,45 7,25 0,20	17,55 24,29 22,59 16,80	-15,14 -19,84 -15,34 -16,60

TABLE 3.2 – Énergies d'activation pour la perméation de différents gaz atmosphériques dans le PE et dans le 6FDA-durène

D'autres mesures, mais pour une membrane en polyimide (6FDA-durène), ont été faites par Lin *et al.* [87], Lin et Chung [88]. Elles concernent le coefficient de diffusion, de solubilité et la perméabilité à He, H₂, O₂, N₂, CH₄ et CO₂, de $T = 30$ °C à 49 °C et à 1 MPa. Les énergies d'activation sont positives pour la perméabilité de O₂, N₂ et CH₄ (de 2,4 à 7.25 kJ/mol), et le coefficient de diffusion de O₂, N₂, CH₄ et CO₂ (de 17,55 à 24,29 kJ/mol). Les chaleurs latentes de sorption sont négatives pour O₂, N₂, CH₄ et CO₂ (de -19,84 à -15,14 kJ/mol). L'énergie d'activation de la perméabilité au CO₂ est presque nulle 0,24 kJ/mol).

3.3.2 Influence de la pression et de la concentration

3.3.2.1 Coefficient de diffusion

On s'intéresse au cas de la perméation d'un gaz pur à travers une membrane polymère. L'effet d'une pression élevée sur le côté amont peut produire deux effets opposés sur le polymère [68] :

- Une augmentation de la densité du polymère, qui peut se traduire par une réduction du volume libre et donc une diminution de la vitesse de transfert.

Chapitre 3 : Modélisation des transferts massiques dans les PIV – Synthèse bibliographique

- Une augmentation de la concentration de perméant, qui peut se traduire par la plastification de chaînes macromoléculaires, et donc une augmentation du volume libre et de la vitesse de transfert.

Pour des pressions inférieures à 10 MPa, Naito *et al.* [89, 90, 91] ont proposé l'équation suivante pour les élastomères (PE, PP, poly(éthylène-co-acétate de vinyle) et polybutadiènes) :

$$D(c,p) = D(0,0) \exp(\alpha_1 p + \alpha_2 c) \quad (3.50)$$

$D(0,0)$ est le coefficient de diffusion à $c = 0$ et $p = 0$, $\exp(\alpha_1 p)$ est le terme pour l'effet de pression (α_1 est négatif), et $\exp(\alpha_2 c)$ est le terme pour l'effet de concentration.

3.3.2.2 Coefficient de solubilité

Pour des pressions inférieures à 10 MPa, le coefficient de solubilité semble indépendant de la pression gazeuse et de la concentration de perméant pour les gaz faiblement condensables [68].

3.3.2.3 Résultats expérimentaux

Sur les mesures de Flaconnèche *et al.* [86], entre 4 et 10 MPa, aucune influence de la pression totale n'a été observée pour la perméabilité du PE à He et CH₄. D'autres mesures conduisent à la conclusion que les solubilités au CH₄ et au CO₂ du PE sont indépendantes de la pression en dessous de 4 MPa [92], de même pour les solubilités au CH₄ et N₂ du PE en-dessous de 15 MPa [93].

3.3.3 Influence de la cristallinité du polymère

La plupart des tentatives pour prendre en compte la cristallinité sont basées sur le modèle à deux phases [68, 94]. L'hypothèse est que dans un polymère semi-cristallin, la sorption et la diffusion ne se produisent que dans la partie amorphe. Les domaines cristallins sont donc des barrières imperméables pour la diffusion, et des volumes exclus pour la sorption. Les expressions suivantes sont proposées :

$$S_i = S^* \zeta_{amor} \quad (3.51)$$

$$D_i = \frac{D^*}{\zeta \tau} \quad (3.52)$$

où S^* et D^* sont les coefficients dans un état amorphe complètement détendu (taux de cristallinité = 0 %), ζ_{amor} la fraction volumique de phase amorphe, ζ le facteur d'immobilisation de la chaîne (les zones cristallines peuvent réduire la mobilité des chaînes polymères dans la phase amorphe), et τ le facteur de tortuosité. On suppose que la nature de la phase amorphe est la même malgré l'existence de zones cristallines. Ainsi on peut utiliser les équations suivantes :

$$S^* = S_{amor} \quad (3.53)$$

$$D^* = D_{amor} \quad (3.54)$$

A partir de l'équation 3.51, il apparaît qu'un taux de cristallinité élevé a un impact positif sur les propriétés de barrière, car elle a un impact linéaire direct sur le coefficient de solubilité, et donc la perméabilité.

3.3.4 Influence de l'orientation

L'influence de la morphologie des chaînes dans les zones amorphes a été observée, montrant que les polymères orientés peuvent avoir des propriétés différentes [68]. L'interprétation est basée sur une modification de fraction de volume libre en raison de la réorganisation des chaînes de polymère, conduisant à une augmentation ou une diminution des propriétés de transport.

3.3.5 Synthèse

La température semble être le principal paramètre qui influe sur les propriétés de transport des membranes polymères. La dépendance est proche de la thermo-activation de type Arrhenius dans la plupart des cas. L'influence de la pression et de la concentration n'a pas été observée sur des mesures expérimentales en dessous de 1 MPa, ce qui comprend, en théorie, la pression atmosphérique (en dehors des PIV) ainsi que tout niveau de vide (à l'intérieur des PIV). Le taux de cristallinité et l'orientation jouent également un rôle dans les propriétés de perméation, car ils ont une grande influence sur la microstructure et donc sur la forme et la densité des sites de sorption, et sur les propriétés de diffusion. Dans la littérature, l'influence de la pression n'est presque jamais rapportée. La plupart des résultats expérimentaux sont issues de mesures en gaz purs, pour lesquelles pression totale et pression partielle sont égales, de sorte que l'influence d'une pression totale différente de la pression partielle n'est pas vraiment étudiée. La variation de la pression totale, et donc de la concentration du perméant dans les phases gazeuses, d'une mesure à une autre, devrait être prise en compte pour garantir que cette pression totale ne joue pas un rôle dans les propriétés de perméation.

3.4 De la perméabilité du film polymère simple à la perméabilité des membranes multicouches barrières aux gaz

3.4.1 Morphologie des membranes multicouches barrières aux gaz

Une des applications principales pour les polymères utilisés comme enveloppes barrières aux gaz est l'emballage des aliments et des boissons [95, 96]. Pour ce type de barrière, les besoins d'étanchéité à l'air ou à la vapeur d'eau ne sont pas trop élevés car la durée de vie n'est pas plus longue que quelques mois, les polymères simples peuvent donc être utilisés. La perméabilité des polymères à bas prix sont indiquées dans le tableau 3.3.

Chapitre 3 : Modélisation des transferts massiques dans les PIV – Synthèse bibliographique

Gaz	Perméabilité à $T = 25\text{ °C}$ [$\text{cm}^3/(\text{cm}\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$]		Pression partielle dans l'atmosphère [Pa]
	PET	PE-BD	
H ₂ O	$1,08 \times 10^{-11}$	$6,80 \times 10^{-12}$	1 590 ($\phi = 50\%$ HR)
N ₂	$3,60 \times 10^{-16}$	$7,30 \times 10^{-14}$	79 300
O ₂	$2,75 \times 10^{-15}$	$2,20 \times 10^{-13}$	21 200

TABLE 3.3 – Propriétés de perméation à $T = 25\text{ °C}$ des polymères principalement utilisés pour l'emballage alimentaire (données de [97] citées dans [98])

Les polymères simples sont beaucoup trop perméables pour les PIV. Les perméabilités nécessaires sont approximativement 3 ou 4 ordres de grandeurs inférieures à celles du PET par exemple, afin de garantir une durée de vie de plusieurs décennies nécessaire pour ces isolants utilisés dans les bâtiments. Des membranes multicouches ont été conçues pour améliorer les propriétés barrières aux gaz des films polymères classiques. L'idée est de combiner les propriétés de plusieurs matériaux pour obtenir un film qui a de meilleures propriétés que chacun des composants individuels.

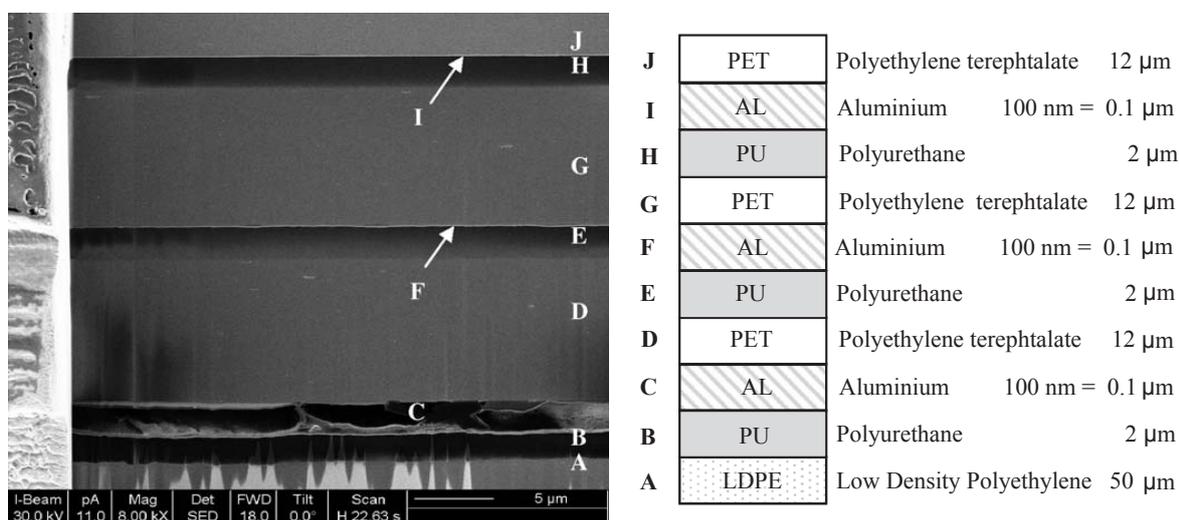


FIGURE 3.4 – Exemple d'une membrane de type ME, à base de films polymères métallisés [58]

L'ajout sur un film polymère d'une fine couche métallique ou inorganique par dépôt est un moyen très efficace d'améliorer les propriétés barrières du film élémentaire, sans pour autant perdre les bonnes propriétés mécaniques et thermiques du polymère. Les propriétés barrières peuvent être améliorées par un facteur 100 ou plus, pour une épaisseur de revêtement représentant moins de 1 % de l'épaisseur de polymère [96, 100–102]. Par exemple, la perméabilité à l'oxygène et à la vapeur d'eau sont réduites respectivement de 99 % et 98,5 % pour un film PET métallisé par rapport à un film de PET non métallisé [96], et la perméabilité à l'oxygène est réduite de 99,2 % pour un PET avec dépôt de SiO_x [102]. Ce type de polymères avec dépôt a été largement développé comme barrière à l'oxygène et à la vapeur d'eau pour l'emballage alimentaire et médical [100], et plus récemment pour les appareils électroniques comme les cellules photovoltaïques ou les écrans plats [103]. La modélisation des transferts massiques se concentre donc ici sur des membranes multicouches de films polymères métallisés, puisqu'ils sont les seuls à présenter une performance compatible avec les exigences d'emploi des PIV en bâtiment. Un exemple d'un tel complexe multicouche, contenant trois films polymères aluminisés (deux PET et un PP) et une couche de scellage en PE, est visible sur la figure 3.4, où les différentes couches sont identifiées.

3.4.2 Théorie de la stratification idéale pour une membrane multicouche (*Ideal Laminate Theory* - ILT)

La plupart des équipes travaillant sur les membranes barrières des PIV utilisent le modèle de sorption-diffusion détaillé dans le paragraphe 3.1 pour la perméation de l'air sec et de la vapeur d'eau [10, 13–17, 55, 60, 75, 98, 104]. C'est un modèle extrêmement pratique pour l'identification des propriétés barrières, et pour la simulation des transferts massiques. Dans ce modèle, les propriétés barrières d'une membrane homogène sont caractérisées par les perméabilités à différents gaz du matériau constitutif de la membrane.

On s'intéresse pour caractériser les propriétés barrières d'une membrane à sa perméabilité apparente, définie à partir de l'équation 3.10, en fonction du débit massique du gaz et du gradient de pression :

$$Pe_{i,app}(T) = \frac{GTR_i}{\Delta p_i} l \quad (3.55)$$

Il est possible d'obtenir la perméabilité totale d'une membrane multicouches grâce à une loi de superposition correspondant à une stratification idéale, *Ideal Laminate Theory* en anglais (ILT), dès que les propriétés de chaque couche sont connues. Cette loi s'écrit [72, 105] :

$$\frac{l}{Pe_{ILT}} = \sum \frac{\eta_{elem}}{Pe_{elem}} \quad (3.56)$$

où η_{elem} et l sont respectivement l'épaisseur de chaque couche élémentaire et l'épaisseur totale de la membrane multicouche ($\sum \eta_{elem} = l$), Pe_{elem} et Pe_{ILT} sont respectivement les perméabilités apparentes de chaque couche élémentaire et la perméabilité apparente de la membrane multicouche dans son ensemble. Il est possible de réécrire cette équation en utilisant les perméances, définies par l'équation 3.49 [60] :

$$\frac{1}{\Pi_{ILT}} = \sum \frac{1}{\Pi_{elem}} \quad (3.57)$$

Il s'agit en réalité des mêmes lois que pour les systèmes résistifs, qui contiennent plusieurs résistances en série (ou en parallèle comme on verra par la suite). La « résistance au gaz » est définie comme $R_g = 1/\Pi_g$, et la résistance totale est la somme des résistances individuelles. Dans ce modèle, on considère un flux totalement 1D dans la direction orthogonale au plan de la membrane : les lignes de flux sont toutes parallèles et ne sont pas déformées.

3.4.3 Perméabilité apparente d'un film polymère métallisé

3.4.3.1 Les mécanismes de transport dans un film polymère métallisé

Une film polymère métallisé élémentaire est constitué d'un substrat de polymère et d'une couche mince de dépôt servant de barrière. Les transferts massiques à travers un film polymère recouvert d'un dépôt métallique ou inorganique sont supposés suivre deux mécanismes distincts [100] :

Chapitre 3 : Modélisation des transferts massiques dans les PIV – Synthèse bibliographique

1. Dans les zones non-endommagées (le substrat de polymère et les zones sans défaut du dépôt), le transfert massique suit le modèle de diffusion fickienne, selon les propriétés du matériau brut.
2. Dans les zones endommagées (la couche de dépôt mince, qui contient généralement un certain nombre de défauts), le transport de gaz peut se produire à travers les défauts de la couche : micro-trous, joints entre les grains, micro-fissures...

Ces mécanismes de transfert de masse sont différents, de sorte que les propriétés de perméation de nombreuses couches de dépôt sont différentes des propriétés de perméation de leur constituant brut [100]. Cette hypothèse d'un mécanisme de double transport a été principalement étudiée pour l'oxygène et la vapeur d'eau de transport, mais il peut être utilisé pour n'importe quel gaz [60, 72, 75, 100, 101, 103, 106–112]. Ces mécanismes de transport dans les couches sans défaut et imparfaites sont illustrés sur la figure 3.5.

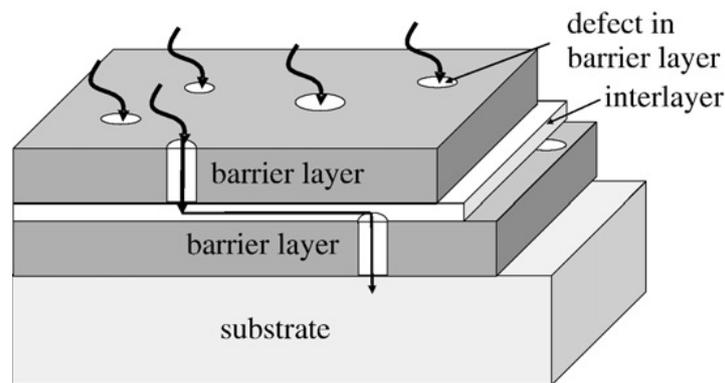


FIGURE 3.5 – Mécanisme de perméation gazeuse à travers un film polymère sans défaut recouvert de couches barrières de dépôts contenant des défauts [103]

Il convient de noter que deux types de défauts peuvent être identifiés : les défauts nanométriques (entre 0,3 et 1 nm) et les défauts micrométriques (> 1 nm, généralement autour de 1 µm)) [108, 113]. La plupart des études estiment que les défauts micrométriques, tels que micro-trous ou micro-fissures, sont les chemins les plus efficaces à travers la couche de dépôt pour la perméation gazeuse. Le taux de perméation à travers les zones exemptes de ces défauts micrométriques est négligeable (les molécules sont bloquées), la perméabilité associée à ces zones est donc zéro [100, 108, 113]. Des défauts nanométriques peuvent néanmoins exister. Dans ce cas, la perméabilité des zones exemptes de défauts micrométriques n'est pas nulle, sa valeur est liée à la distribution de ces défauts nanométriques.

L'amélioration des propriétés des films élémentaires conduit à l'amélioration des propriétés globales de la membrane multicouche fabriquée à partir de ces films, comme expliqué précédemment (voir équation 3.56). Pour comparer la perméabilité du film polymère avec dépôt $Pe_{app,coated}$ à celle du film simple sans dépôt $Pe_{app,uncoated}$, et donc l'amélioration de la propriété barrière, le facteur d'amélioration de la barrière BIF peut être utilisé [100]. Il est défini comme suit :

$$BIF = \frac{Pe_{app,uncoated}}{Pe_{app,coated}} = \frac{Pe_{poly}}{Pe_{app,coated}} \quad (3.58)$$

3.4 De la perméabilité du film polymère simple à la perméabilité des membranes multicouches barrières aux gaz

Puisque l'épaisseur du dépôt est beaucoup plus petite que l'épaisseur du substrat de polymère dans la quasi-totalité des cas ($\eta_{coat} \ll \eta_{poly}$), l'épaisseur du film avec dépôt est égale à celle sans dépôt. Il est donc possible d'écrire :

$$BIF = \frac{\Pi_{poly}}{\Pi_{coated}} = \frac{GTR_{poly}}{GTR_{coated}} \quad (3.59)$$

3.4.3.2 Influence de l'épaisseur de la couche de dépôt et du substrat de polymère

La perméabilité d'un film avec dépôt est expérimentalement une fonction du matériau utilisé pour substrat polymère, pour la couche de dépôt, et de la géométrie du dépôt : épaisseur, et distribution de défauts (taille et densité) [100]. Il a été observé que pour de nombreuses associations polymère / dépôt, la perméabilité apparente diminue avec l'augmentation de l'épaisseur du dépôt jusqu'à une valeur minimale Pe_{min} obtenue pour une épaisseur de dépôt supérieure à une valeur critique $\eta_{coat,crit}$ [100, 103, 113–115]. Ce constat a été principalement obtenu pour la perméation de la vapeur d'eau et de l'oxygène (voir figures 3.6, 3.7 et 3.8a). Cette valeur est a priori dépendante du type de polymère utilisé pour le film support (substrat en PET, PE, PP...), du matériau constituant le dépôt (Aluminium, SiO_x ...), de la technique utilisée pour créer la couche de dépôt (évaporation sous vide, pulvérisation cathodique, dépôt ionique...), et du gaz considéré. Il convient de noter que pour l'association PET / aluminium, la plus utilisée dans les enveloppes barrières des PIV, $\eta_{coat,crit}$ est assez faible, de l'ordre de 15 nm [100, 114]. Même si ce comportement n'est pas rigoureusement suivi pour tous les résultats expérimentaux, c'est une manière pratique de s'affranchir de l'influence de l'épaisseur du dépôt. La validité de cette approximation est fortement liée à l'échelle à laquelle on observe le phénomène, autrement dit à la précision avec laquelle la perméance est mesurée.

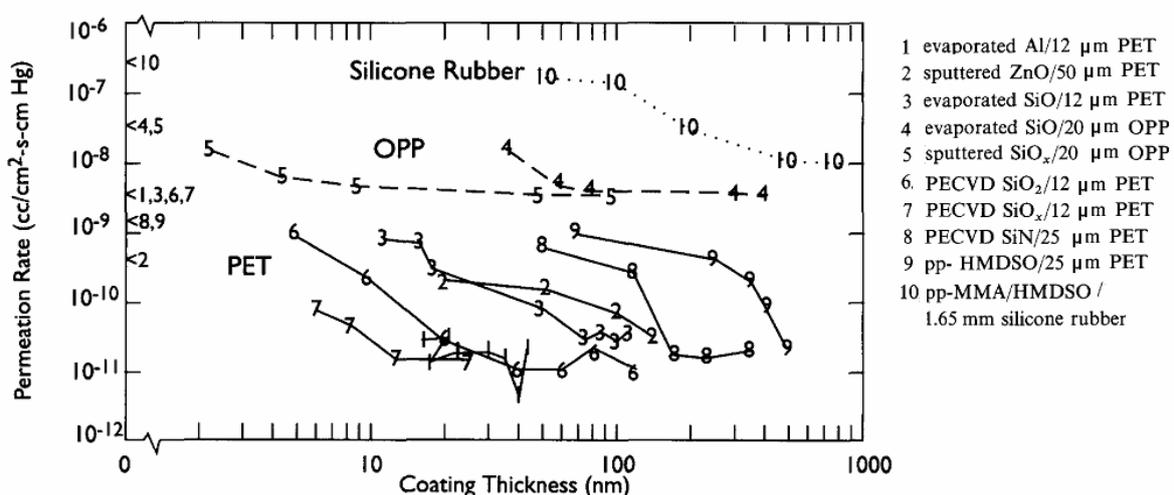


FIGURE 3.6 – Débit d'oxygène (OTR) à travers un film PET recouvert d'un dépôt, en fonction de l'épaisseur du dépôt [100]

Des simulations numériques réalisées par Hanika [109] ont montré qu'une épaisseur critique semble aussi exister pour la couche de substrat polymère. Pour un dépôt avec une taille et une densité de défauts constantes, la perméance apparente à l'oxygène d'un film polymère recouvert d'un dépôt diminue lorsque l'épaisseur de substrat augmente, jusqu'à une

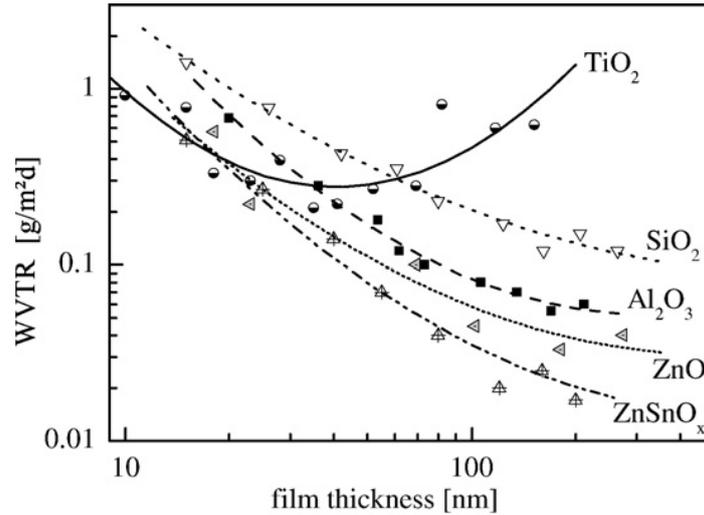


FIGURE 3.7 – Débit de vapeur d’eau ($WVTR$) à travers un film PET recouvert d’un dépôt, en fonction de l’épaisseur du dépôt ($T = 28\text{ °C}$ and $\phi = 90\%$ HR)[103]

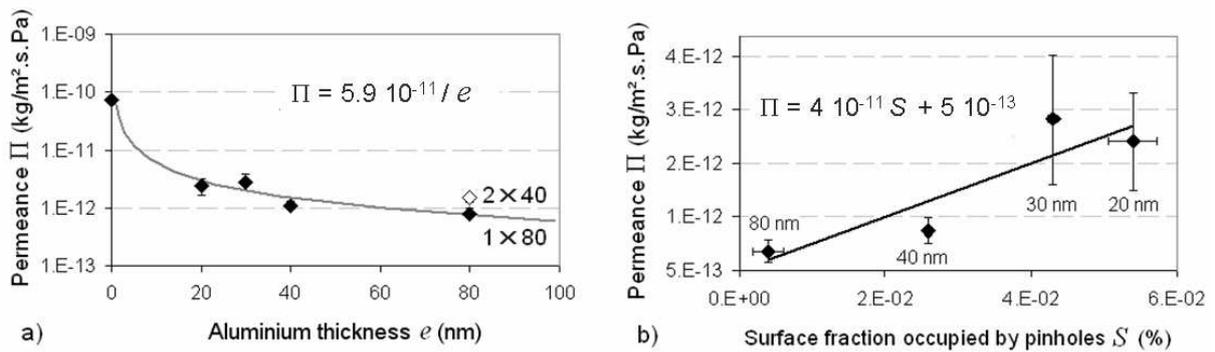


FIGURE 3.8 – Perméance à la vapeur d’eau de PET recouvert d’un dépôt d’aluminium, en fonction de a) l’épaisseur d’aluminium et b) la fraction surfacique des micro-trous (défauts). Les valeurs près des points sont les épaisseurs d’aluminium ($T = 25\text{ °C}$ and $\phi = 90\%$ HR) [116]

valeur qui reste constante lorsque l’épaisseur est supérieure à une certaine valeur critique $\eta_{poly,crit}$ (voir figure 3.9).

Si la couche de dépôt et la couche substrat ont chacune une épaisseur supérieure à la valeur critique (respectivement $\eta_{coat,crit}$ and $\eta_{poly,crit}$), la perméance apparente du film recouvert du dépôt est indépendante de l’épaisseur. Il est alors possible de normaliser le facteur d’amélioration de barrière, si l’épaisseur du film de référence (sans dépôt) est fixé à $100\mu\text{m}$ (épaisseur supérieure aux valeurs critiques constatées) [72] :

$$BIF_{100} = \frac{\Pi_{app,uncoated,100}}{\Pi_{app,coated}} \quad (3.60)$$

3.4 De la perméabilité du film polymère simple à la perméabilité des membranes multicouches barrières aux gaz

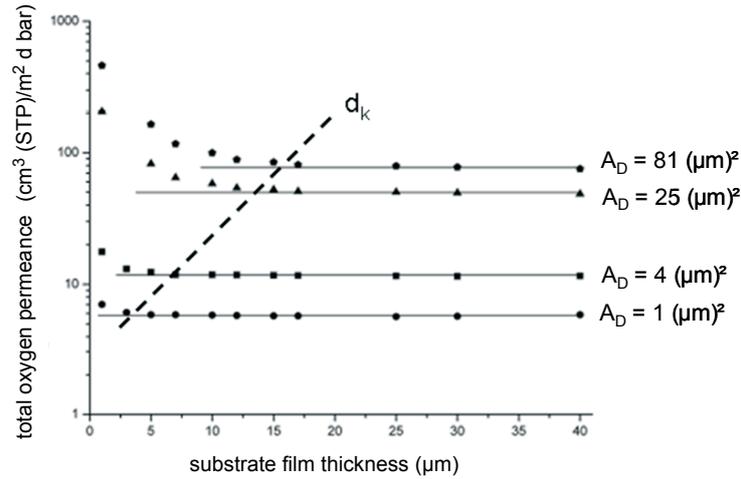


FIGURE 3.9 – Perméance à l'oxygène d'un film PET recouvert d'un dépôt, en fonction de l'épaisseur de la couche substrat (densité de défaut $n_0 = 10^4 \text{ cm}^{-2}$, l'aire individuelle de chaque défaut est A_D) [109]

3.4.3.3 Modèle de Roberts pour la perméabilité d'un film polymère recouvert d'un dépôt

La perméabilité apparente d'un film recouvert d'un dépôt peut se mesurer en suivant un principe analogue à celui précédemment présenté pour les membranes multicouches (voir équation 3.55). A partir de l'hypothèse de la coexistence d'un transport diffusif dans les zones sans défaut et d'un transport dominé par la présence de défauts, un modèle est proposé par Roberts *et al.* [108] pour la perméabilité apparente totale, en fonction de la perméance ILT Pe_{ILT} (voir paragraphe 3.4.2) et de la perméabilité due aux défauts Pe_{def} :

$$Pe_{app,coated} = Pe_{def} + \left(1 - \frac{Pe_{def}}{Pe_{poly}}\right) Pe_{ILT} \quad (3.61)$$

Pe_{def} est la perméabilité apparente de la couche de dépôt ayant des défauts dans le cas où cette couche est totalement imperméable au perméant dans la zone sans défaut. En se basant sur l'équation 3.56, la perméance ILT est égal à :

$$Pe_{ILT} = \eta_{tot} \left(\frac{\eta_{poly}}{Pe_{poly}} + \frac{\eta_{coat}}{Pe_{coat}} \right)^{-1} \quad (3.62)$$

où η_{poly} et η_{coat} sont respectivement les épaisseurs du substrat polymère et de la couche de dépôt ($\eta_{poly} + \eta_{coat} = \eta_{tot}$), Pe_{poly} et Pe_{coat} sont respectivement les perméabilités du substrat polymère et de la couche de dépôt. Le cas le plus favorable correspond à une couche de dépôt pratiquement imperméable au gaz perméant, alors $Pe_{ILT} \approx 0$ et la perméation est uniquement due au transport par les défauts : $Pe_{app} = Pe_{def}$. Dans le cas contraire, la perméabilité apparente s'écrit :

$$Pe_{app,coated} = Pe_{def} + \left(1 - \frac{Pe_{def}}{Pe_{poly}}\right) \left(\frac{\eta_{poly}/\eta_{tot}}{Pe_{poly}} + \frac{\eta_{coat}/\eta_{tot}}{Pe_{coat}} \right)^{-1} \quad (3.63)$$

Chapitre 3 : Modélisation des transferts massiques dans les PIV – Synthèse bibliographique

Pour les propriétés de barrière du dépôt suffisamment bonnes, $\frac{Pe_{def}}{Pe_{poly}} < 0,05$, de sorte que l'équation 3.63 devient :

$$Pe_{app,coated} = Pe_{def} + \left(\frac{\eta_{poly}/\eta_{tot}}{Pe_{poly}} + \frac{\eta_{coat}/\eta_{tot}}{Pe_{coat}} \right)^{-1} \quad (3.64)$$

Si des nano-défauts sont présents dans la couche de dépôt, et qu'ils augmentent ainsi le transport de gaz, alors la valeur de Pe_{coat} est différente de la perméabilité du matériau brut constituant cette couche. La nouvelle valeur serait la somme d'une valeur correspondant à la diffusion fickienne (matériau brut non endommagé) $Pe_{coat,bulk}$ et d'une valeur correspondant à la diffusion à travers ces nano-défauts $Pe_{coat,nanodef}$:

$$Pe_{coat} = Pe_{coat,bulk} + Pe_{coat,nanodef} \quad (3.65)$$

3.4.3.4 Modélisation analytique de la perméabilité de micro-défauts

Prins et Hermans [106] ont proposé des solutions approximatives pour le problème de la diffusion à travers un substrat polymère recouvert d'une couche de dépôt contenant uniquement les défauts cylindriques (densité des défauts n_0 en m^{-2} , rayon des défauts r_0 , épaisseur du substrat η_{poly}). Le premier cas limite correspond aux gros défauts, lorsque la taille des défauts est supérieure à l'épaisseur du substrat ($\eta_{poly}/r_0 < 1$) :

$$Pe_{app,coated} = Pe_{def} = n_0 \pi r_0^2 Pe_{poly} \quad (3.66)$$

Cela signifie que la perméabilité de la couche de dépôt est proportionnelle à l'aire de la surface non couverte : seule l'aire cumulée des défauts $n_0 \pi r_0^2$ participe au flux de matière.

A l'opposé, le second cas limite correspond aux petits défauts, lorsque la taille des défauts est beaucoup plus petite que l'épaisseur du substrat et que l'aire totale des défauts est beaucoup plus petite que l'aire totale ($\eta_{poly}/r_0 \gg 1$ et $n_0 \pi r_0^2 \ll 1$). La résolution analytique du problème de diffusion a été réalisée par Prins et Hermans [106] (à partir du problème posé en coordonnées cylindriques), qui en ont déduit la formule suivante pour la perméabilité des micro-défauts :

$$Pe_{def} = 3,71 n_0 r_0 \eta_{tot} Pe_{poly} \quad (3.67)$$

Dans ce cas, la perméance $\Pi_{def} = Pe_{def}/\eta_{tot}$ est indépendante de l'épaisseur du substrat, ce qui signifie que l'épaisseur du substrat est supérieure à l'épaisseur critique $\eta_{poly,crit}$ dont il est question dans le paragraphe 3.4.3.2 (voir figure 3.9).

Un cas intermédiaire, nécessitant les conditions $\eta_{poly}/r_0 > 1$ et $n_0 \pi r_0^2 \ll 1$, donne l'équation suivante :

$$Pe_{def} = n_0 \pi r_0^2 \left(1 + 1,18 \frac{\eta_{poly}}{r_0} \right) Pe_{poly} \quad (3.68)$$

Pe_{def} est d'après ces trois équations indépendante de l'épaisseur du dépôt, à partir du moment où l'épaisseur totale est assimilée à l'épaisseur du substrat ($\eta_{coat}/\eta_{poly} \gg 1$), ce qui

3.4 De la perméabilité du film polymère simple à la perméabilité des membranes multicouches barrières aux gaz

est le cas dans la grande majorité des cas. Ce résultat est compatible avec les observations expérimentales rapportées au paragraphe 3.4.3.2 concernant l'épaisseur du dépôt (voir les figures 3.6, 3.7 et 3.8a), dès que l'épaisseur du dépôt est supérieure à l'épaisseur critique $\eta_{coat,crit}$. La perméabilité est cependant indirectement dépendante de l'épaisseur de revêtement puisque la distribution de tailles de micro-défauts (taille et densité) dépend entre autres de l'épaisseur de revêtement. Garnier *et al.* [115] ont mesuré cette influence (voir figure 3.10).

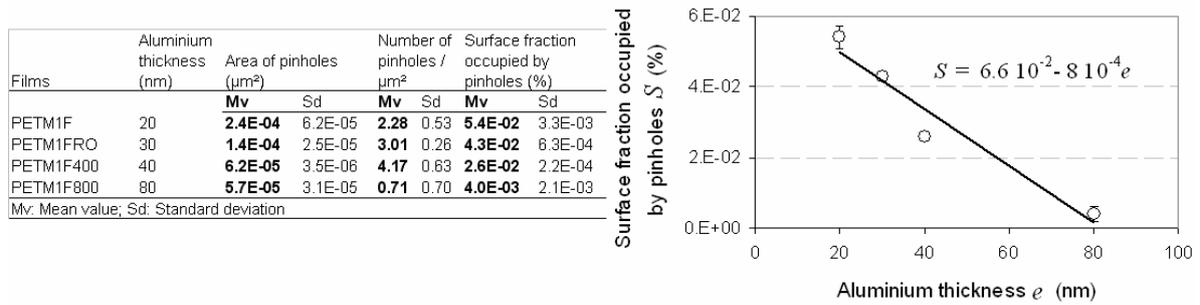


FIGURE 3.10 – Fraction surfacique des micro-défauts (micro-trous) d'un film PET aluminisé en fonction de l'épaisseur du dépôt d'aluminium ($T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ and $\phi = 90\text{ \% HR}$) [115]

La valeur critique de l'épaisseur du dépôt $\eta_{coat,crit}$ est probablement l'épaisseur minimale permettant une couverture complète ou maximale du polymère, de sorte que le nombre et la taille des micro-défauts décroît jusqu'à une situation minimale pour $\eta_{coat,crit}$, et reste constante pour des épaisseurs supérieures à $\eta_{coat,crit}$ [100]. Pour un couple déterminé substrat polymère / couche de dépôt, l'épaisseur critique $\eta_{coat,crit}$ semble être la même pour l'oxygène et la vapeur d'eau [100].

Rossi et Nulman [117] et Yanaka *et al.* [118] sont arrivés à la conclusion que la perméabilité due aux micro-défauts est directement proportionnelle à la perméabilité du polymère de la couche substrat, suivant une constante de proportionnalité K_{def} qui est fonction de la distribution de la taille des défauts :

$$Pe_{def} = K_{def}Pe_{poly} \quad (3.69)$$

Ce résultat est cohérent avec les équations 3.66 et 3.68. Une expression de K_{def} est proposée pour les micro-trous circulaires par Rossi et Nulman [117] et rectangulaires par Yanaka *et al.* [118]. Le coefficient K_{def} ne dépend que de la géométrie, mais est indépendant de la température et des espèces perméantes.

Hanika [109], à partir des résultats de différentes simulations numériques, a proposé l'équation heuristique suivante pour une distribution de taille de défauts uniforme, d'aire individuelle A_{def} et de densité n_0 :

$$Pe_{def} = \frac{n_0 A_{def}}{1 - \exp\left(-0,507 \frac{\sqrt{A_{def}}}{\eta_{poly}}\right) + 0,01 n_0 A_{def}} Pe_{poly} \quad (3.70)$$

Si la taille des défauts n'est pas uniforme, la distribution de taille est divisée en différentes classes. Pour chaque classe, une perméabilité élémentaire de défauts est calculée à partir de

la densité et la taille moyenne des défauts. La perméabilité totale est obtenue par somme de toutes les perméabilités élémentaires.

Garnier *et al.* [115] ont montré par des mesures que la perméabilité à la vapeur d'eau augmente linéairement avec la fraction surfacique des micro-défauts (voir figure 3.8b). Ce résultat est cohérent avec l'équation 3.66 sans restriction, et avec les équations 3.67 and 3.68 seulement si η_{poly}/r_0 reste constant, et avec l'équation 3.70 seulement si $\sqrt{A_{def}}\eta_{poly}$ reste constant et supérieur à 1 (équivalent à $\eta_{poly}/r_0 < 1$ pour les micro-défauts circulaires). Garnier *et al.* [116] ont également mesuré que la perméabilité à la vapeur d'eau est une fonction exponentielle décroissante de l'épaisseur du dépôt pour un PET aluminisé recouvert d'une seconde couche de PET (voir figure 3.11)

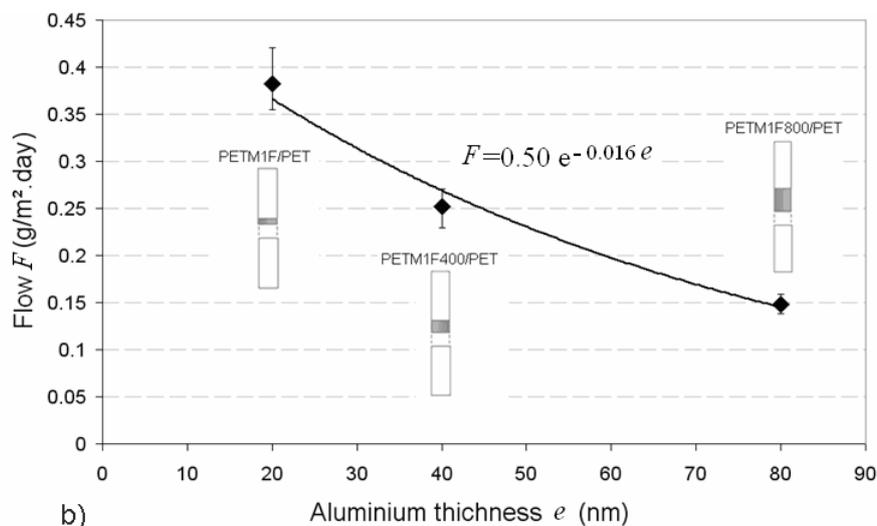


FIGURE 3.11 – *WVTR* d'un film PET métallisé protégé par une couche de PET en fonction de l'épaisseur du dépôt d'aluminium ($T = 25\text{ °C}$ and $\phi = 90\text{ \% HR}$) [116]

3.4.3.5 Modèle de Musgrave pour la perméabilité d'un film avec dépôt

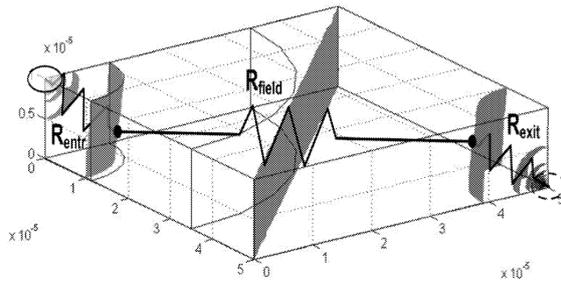
Musgrave [119] a proposé d'utiliser la méthode des éléments finis pour estimer le transfert de masse à travers une couche de polymère en sandwich entre deux couches de dépôt contenant des défauts. La géométrie est réduite à un parallélépipède rectangle de PET (aire $2,5 \times 2,5\text{ mm}^2$ et épaisseur $12\mu\text{m}$) avec deux quarts de trous dans les coins opposés. La loi de Fick pour la diffusion de l'oxygène est résolue grâce à l'analogie formelle avec la loi de Fourier. Les paramètres de simulation sont ajustés grâce à des résultats expérimentaux sur des membranes contenant un et deux films recouverts de dépôts métalliques, les perméances utilisées sont respectivement $0,055$ et $0,0005\text{ cm}^3(\text{STP})/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar})$. Les perméances pour 3 et 4 couches sont calculées, mais aucune donnée expérimentale n'a pu être utilisée pour valider les résultats, puisque ces membranes ultra barrières à l'oxygène ont des perméances qui étaient inférieures à la limite de sensibilité des appareils en 2005 ($0,0005\text{ cm}^3(\text{STP})/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar})$), comme c'est toujours le cas en 2011 [112].

3.4.3.6 Modèle de Thorsell pour la perméabilité d'un film avec dépôt

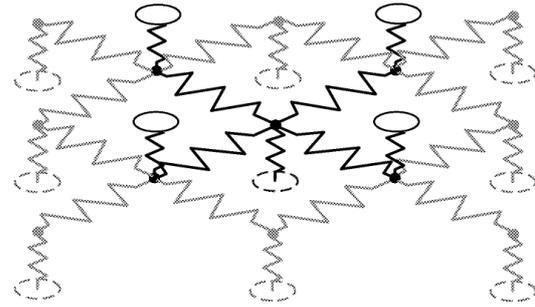
Thorsell [111, 120] a proposé un modèle hybride pour un film de polymère en sandwich

3.4 De la perméabilité du film polymère simple à la perméabilité des membranes multicouches barrières aux gaz

entre deux couches de dépôts contenant des défauts. Basé sur l'hypothèse que les zones de la couche de dépôt sans défaut sont imperméables, et que la taille et la distribution des défauts circulaires sont connues, le film avec ses deux dépôts est assimilé à un réseau de résistances (voir figure 3.12). Chaque défaut (considéré comme entrée ou sortie en fonction du côté) est associé à ce que l'on appelle une *résistance de cylindre*, calculée à partir d'une simulation axisymétrique par éléments finis (sous COMSOL Multiphysics), et les défauts cylindriques sont reliés par ce qu'on appelle des *résistances de champ*, calculées à partir d'une résolution analytique 2D du problème du dipôle dans la théorie des champs.



(a) Trois résistances en série entre deux défauts



(b) Réseau de résistances entre les défauts de la couche de dépôt supérieure (cercles noirs continus) et les défauts de la couche inférieure (cercles gris tiretés)

FIGURE 3.12 – Modèle hybride de Thorsell pour la perméation gazeuse à travers un film polymère en sandwich entre deux couches de dépôt [111, 120]

La perméabilité à l'oxygène estimée avec ce modèle est cohérente avec d'autres résultats de modèles ou données expérimentales, même si la distribution de défauts utilisée pour la simulation et la valeur expérimentale de la perméabilité ne sont pas prises sur le même échantillon, ce qui ne permet pas d'estimer la précision de ce modèle.

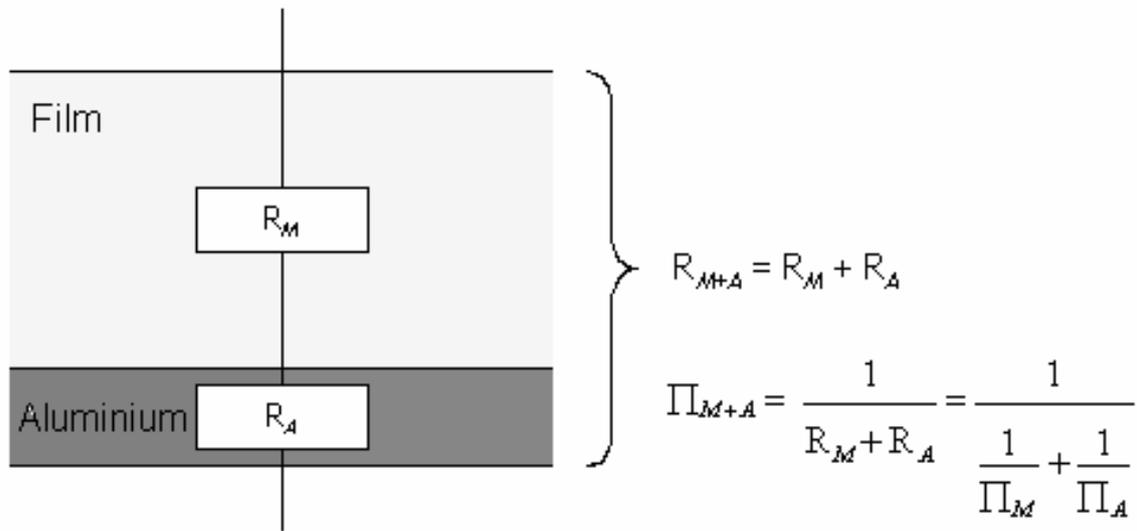
3.4.3.7 Modèle de Garnier pour la perméabilité à la vapeur d'eau d'un film avec dépôt

Garnier *et al.* [116] ont proposé un autre modèle fondé sur l'analogie avec un système électrique, avec des résistances en parallèle et en série. Le principe est analogue à ce qui est présenté dans le paragraphe 3.4.2. Les couches de polymère et les couches de dépôt sont considérées comme des résistances en série (voir figure 3.13a). Pour la couche de dépôt, on y distingue les zones sans défaut, qui ont pour perméance celle de l'aluminium, et les trous, qui ont pour perméance celle de la colle. Chacune de ces zones se voit associer une résistance, et pour calculer la résistance totale de la couche de dépôt, on considère un réseau de résistances en parallèle (voir figure 3.13b).

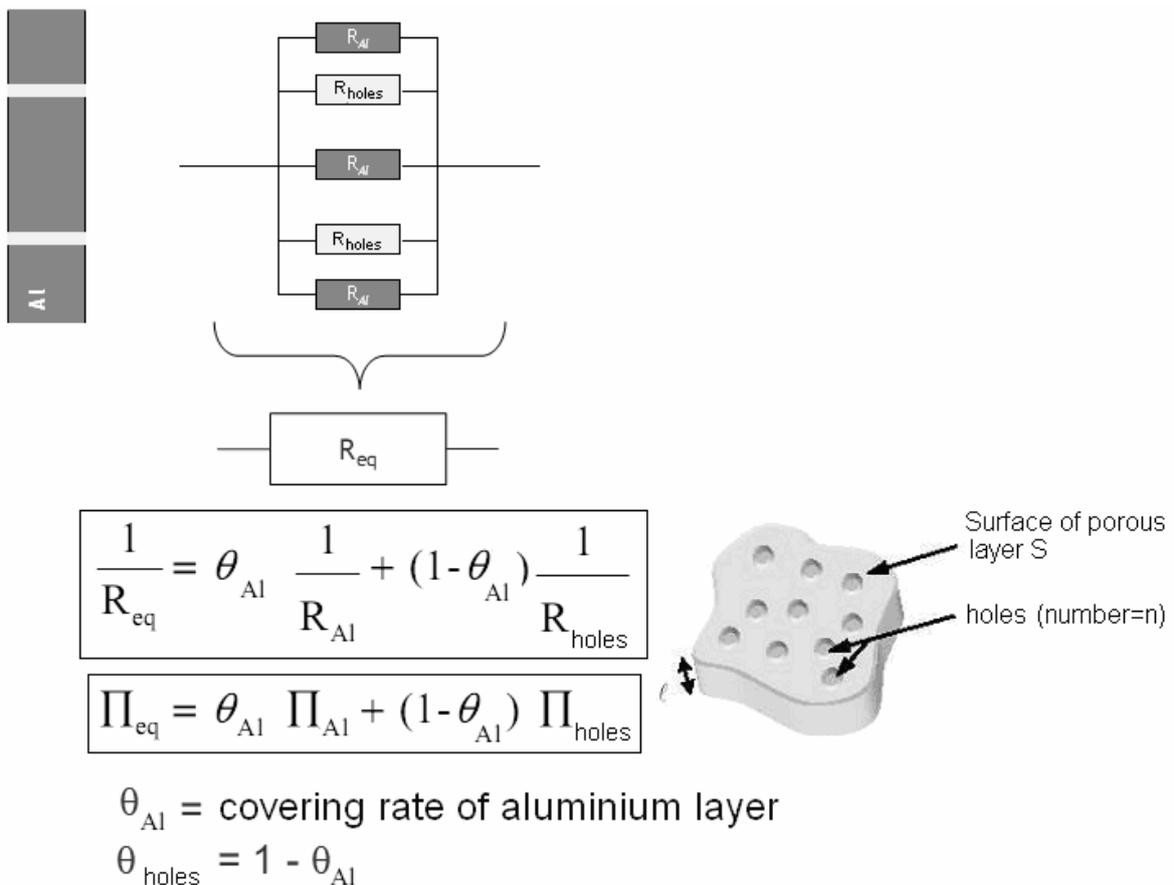
Pour un film polymère recouvert d'un dépôt d'aluminium, où la fraction surfacique des défauts dans la couche de dépôt est égale à $\pi r_0^2 n_0$, et où la condition $n_0 \pi r_0^2 \ll 1$ s'applique, la perméabilité apparente $Pe_{app,coated}$ est d'après ce modèle :

$$Pe_{app,coated} = \eta_{tot} \left(\frac{\eta_{poly}}{Pe_{poly}} + \frac{\eta_{coat}}{n_0 \pi r_0^2 Pe_{glue} + Pe_{alu}} \right)^{-1} \quad (3.71)$$

Pour l'utilisation du modèle, la fraction surfacique des défauts $n_0 \pi r_0^2$ a été mesurée par microscopie électronique à balayage. Les résultats sont visibles sur la figure 3.10 pour quatre



(a) Film polymère et son dépôt d'aluminium, considérés comme un bicouche



(b) Dépôt d'aluminium contenant des micro-défauts (micro-trous)

FIGURE 3.13 – Analogie des résistances électriques pour la modélisation de la perméance d'un film polymère recouvert d'un dépôt d'aluminium [116]

3.4 De la perméabilité du film polymère simple à la perméabilité des membranes multicouches barrières aux gaz

épaisseurs de métallisation. Les perméabilités prévues par le modèle à partir de ces fractions surfaciques de défauts sont reportées sur la figure 3.14 en fonction de l'épaisseur de métallisation. La comparaison de ces résultats avec les valeurs expérimentales montre un accord décrit comme étonnamment bon par les auteurs. Le bon accord est surprenant car il a été observé par de nombreux auteurs que la perméabilité n'est pas une fonction de la fraction surfacique totale de défauts mais plutôt de la densité de défauts [102, 121].

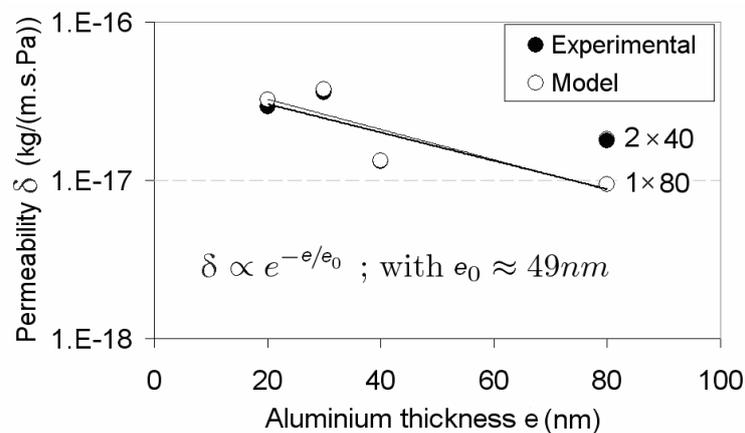


FIGURE 3.14 – Comparaison des résultats du modèle et des mesures pour la perméabilité d'un film polymère recouvert d'un dépôt d'aluminium ($T = 25\text{ °C}$ and $\phi = 90\text{ \% HR}$) [116]

3.4.3.8 Influence de la température et mécanismes de transport

Henry *et al.* [101] ont mesuré les énergies d'activation de la perméabilité à l'oxygène et à la vapeur d'eau d'un film PET seul, d'un film PET recouvert d'un dépôt d'oxyde d'aluminium (AlO_x), et d'un autre film PET recouvert d'un dépôt d'oxyde d'indium-étain (ITO). L'énergie d'activation de la perméabilité à l'oxygène a été identifiée comme identique pour tous les films. L'interprétation de ce résultat est que le transport par diffusion se produit uniquement dans le polymère, et que la couche de dépôt joue le rôle d'une barrière absolue, qui ne peut être traversée par les molécules perméantes qu'à travers les micro-défauts. Le transport de l'oxygène est donc une perméation dont le mécanisme est déterminé par les micro-défauts. L'énergie d'activation de la perméabilité à la vapeur d'eau est, par contre, dépendante de la présence et du type de dépôt, ce qui indique soit que le transport par diffusion peut également se produire dans ce cas à travers la partie non-endommagée de la couche de dépôt, soit que la partie endommagée se modifie avec la température et que cela affecte la perméation de la vapeur d'eau mais pas celle de l'oxygène, ou encore qu'une interaction entre les molécules d'eau et la couche de dépôt existe.

Fahlteich *et al.* [103] ont observé le même comportement pour la perméation de l'oxygène et de la vapeur d'eau à travers un film PET recouvert d'un dépôt d'oxyde de silicium (SiO_x), et d'un autre film PET recouvert d'un dépôt d'oxyde de zinc-étain (ZTO). La perméation de l'oxygène à travers ces films est un mécanisme déterminé par les micro-défauts, avec une énergie d'activation constante, alors que pour la perméation à la vapeur d'eau, il existe également une interaction chimique entre la vapeur d'eau et la couche de dépôt, qui engendre une variation de l'énergie d'activation.

La différence de valeur de l'énergie d'activation de la perméabilité, pour les films polymères avec ou sans dépôt mince et pour des dépôts de différentes natures, semble être un

Chapitre 3 : Modélisation des transferts massiques dans les PIV – Synthèse bibliographique

bon moyen pour détecter le mécanisme de transport de gaz. Au-delà de ces deux exemples particuliers, d'autres expériences rapportées dans la littérature tendent à prouver que la perméation de l'oxygène et de l'azote à travers les films polymères recouverts d'un dépôt de matériau inorganique (métaux, oxydes métalliques...) est un processus basé sur la distribution des micro-défauts, tandis que pour la vapeur d'eau un mécanisme de transport supplémentaire existe, impliquant probablement un phénomène de condensation capillaire ou tout autre interaction entre l'eau et le matériau [72, 100, 113].

3.4.4 Synthèse

Les propriétés barrières d'un film polymère simple ne sont pas suffisantes pour plusieurs applications où les débits de perméation des gaz atmosphériques doivent être extrêmement faibles, ce qui inclut les panneaux d'isolation sous vide. Avec une couche de dépôt de matériau inorganique sur le substrat polymère, typiquement de 10 à 100 nm de silice, d'oxyde métallique ou de métal pur, les propriétés de perméation peuvent être améliorées par un ou deux ordres de grandeur. La superposition de plusieurs films recouverts de ces dépôts conduit à des propriétés barrière encore meilleures, la membrane multicouche se comportant comme plusieurs barrières en série. La perméabilité apparente peut être calculée grâce à des lois physiques analogues à celles utilisées pour les circuits électriques.

Le mécanisme de perméation à travers les films polymères recouverts de dépôts, principalement étudié pour la vapeur d'eau et l'oxygène, est considéré comme un processus basé sur les micro-défauts. En effet, l'épaisseur très faible des couches de dépôt conduit à la présence d'une distribution de micro-défauts, qui dépend entre autres des matériaux constituant le substrat polymère et la couche de dépôt, et de l'épaisseur de ce dépôt. Les perméabilités des matériaux bruts utilisés pour les dépôts sont plusieurs ordres de grandeur inférieures à celles des polymères ou des colles (dans les membranes multicouches) qui sont directement adjacents, de sorte que les micro-défauts représentent un trajet beaucoup plus efficace à travers la couche de dépôt que la zone sans défaut.

Afin d'augmenter les propriétés barrière, le nombre et la taille des micro-défauts doivent être minimisés. La perméabilité apparente d'un film polymère recouvert d'un dépôt, ou d'une membrane multicouche contenant ce type de films, semble avoir la même dépendance à la température que le polymère seul pour la perméation de l'oxygène et l'azote : le débit de gaz est totalement bloqué par les zones sans défaut des couches de dépôt, l'air sec ne diffuse qu'à travers le polymère et les micro-défauts vides ou remplis de colle. Pour la vapeur d'eau, cependant, il semble qu'une interaction entre la couche de dépôt et les molécules d'eau existe, comme pourrait l'indiquer la différence entre l'énergie d'activation de la perméabilité des polymères avec et sans dépôt.

3.5 Conclusion

La problématique des transferts de masse dans les PIV est une question cruciale lorsque l'on s'intéresse à la durabilité des matériaux de super isolation sous vide. Une durée de vie correcte pour les applications bâtiment n'est assurée que si la capacité à maintenir une faible pression et un faible taux d'humidité pendant plusieurs décennies dans le PIV est garantie.

La théorie des transferts massiques pour la perméation des gaz atmosphériques à travers les enveloppes de PIV est basée sur le modèle de sorption-diffusion, initialement conçu

pour la perméation à travers les membranes polymères homogènes. Ce modèle, mathématiquement très facile à utiliser, s'est montré plutôt cohérent avec les observations expérimentales sur plusieurs polymères. Cependant, la démonstration thermodynamique de ce modèle n'est pas simple, et beaucoup d'hypothèses sont nécessaires. Un grand nombre de modèles alternatifs sont également proposés, principalement pour les polymères amorphes et semi-cristallins. Ils sont souvent basés sur l'hypothèse que la fraction volumique du polymère cristallin et la fraction amorphe ont un comportement différent. En ce qui concerne l'influence des paramètres externes sur les propriétés de perméation des polymères, la thermo-activation, suivant une loi d'Arrhenius pour la dépendance de la température, a été observée à plusieurs reprises. L'influence de la pression totale n'a pas été observée sur des expériences avec une pression inférieure à 1 MPa.

Les exigences concernant les propriétés barrières des enveloppes des PIV sont bien plus fortes que dans les applications plus classiques des enveloppes barrières, c'est-à-dire principalement l'emballage alimentaire ou pharmaceutique. La différence provient d'une part des niveaux de pression et d'humidité à maintenir dans les PIV qui sont très bas, d'autre part, et c'est la difficulté majeure, de la durée pendant laquelle ces conditions doivent être maintenues. Des durées de vie de 30 à 50 ans nécessitent des niveaux de prise de pression et d'humidité par an très faibles pour obtenir les valeurs cibles au bout de plusieurs décennies. L'ajout d'un dépôt de matériau inorganique (métaux, oxydes métalliques, oxydes de silicium) sur un film polymère permet de baisser de manière très efficace la perméabilité apparente d'un tel film : deux ordres de grandeur peuvent être gagnés par cette méthode. La superposition de plusieurs de ces films recouverts d'un dépôt inorganique, permet de diminuer la perméance apparente de la membrane multicouche ainsi formée. En effet, la membrane multicouche ainsi formée se comporte comme plusieurs films barrières élémentaires en série, la perméabilité moyenne est à peu près conservée, mais l'épaisseur totale est augmentée, et donc la perméance réduite d'autant.

Le modèle de sorption-diffusion a été étendu à ce type de membrane multicouche contenant des films polymères métallisés, utilisée comme enveloppe de PIV. Il a été montré que le mécanisme de transport de molécules dans ces films métallisés est un processus lié à la présence de micro-défauts. Les zones sans défaut d'une couche de dépôt jouent le rôle d'obstacles infranchissables pour la perméation des molécules de gaz, qui ne franchissent cette couche qu'à travers les micro-défauts qu'elle contient. Ces défauts de taille micrométrique, micro-trous et micro-fissures, doivent leur présence à la faible épaisseur du dépôt de matériau inorganique (typiquement 10 à 100 nm) qui rend quasiment impossible la réalisation d'une couche d'épaisseur uniforme sans défaut. La minimisation de la perméabilité apparente passe par la réduction du nombre et de la taille de ces défauts. Il apparaît expérimentalement qu'une augmentation de l'épaisseur de la couche de dépôt réduit progressivement la valeur de la perméabilité apparente du bi-couche constitué du substrat polymère et de son dépôt. Avec une assez bonne approximation, il est possible de considérer qu'au delà d'une certaine valeur critique de l'épaisseur du dépôt, la perméabilité atteint une valeur minimale, qui n'est ensuite plus dépendante de l'épaisseur de la couche de dépôt. Cette valeur critique de l'épaisseur du dépôt est a priori dépendante des matériaux utilisés pour le support et pour le dépôt, de la technique de dépôt, et du gaz considéré. Ce comportement a été principalement observé pour la vapeur d'eau et l'oxygène, mais n'a pas été démontré pour tous les gaz. Pour le film support (substrat de polymère), des simulations numériques ont également introduit l'idée d'une épaisseur critique, mais une validation expérimentale est nécessaire pour cette hypothèse.

Pour la perméation de l'air sec, la dépendance en température des propriétés de per-

Chapitre 3 : Modélisation des transferts massiques dans les PIV – Synthèse bibliographique

méation d'un film polymère métallisé ou d'une membrane multicouche contenant ce type de film dépend principalement des propriétés des polymères, ce qui valide l'hypothèse d'un transport par les défauts de la couche de dépôt. Le dépôt ne joue qu'un rôle de filtre, réduisant le débit total d'un certain facteur mais sans altérer la dépendance du polymère aux facteurs extérieurs tels que la température. Une loi d'Arrhenius utilisée avec l'énergie d'activation correspondant à la perméation à travers le polymère seul (sans dépôt) permet de représenter avec une faible erreur la dépendance en température de la perméation du film polymère avec son dépôt.

Pour la perméation de la vapeur d'eau, en revanche, lorsque l'on utilise la loi d'Arrhenius pour modéliser l'influence de la température, on observe un décalage entre les énergies d'activation de la perméabilité à la vapeur d'eau pour les films avec ou sans dépôt métallique. Il semble donc qu'une interaction métal / molécules d'eau existe lors du transfert de masse. Le dépôt ne jouerait donc plus un simple rôle de filtre, mais modifierait les mécanismes de perméation, et ainsi l'influence des facteurs externes (ici la température) sur la perméabilité.