

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Mécanique des Fluides, Procédés, Énergétique**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Florence DUBELLEY

Thèse co-dirigée par **Corine BAS**, **Lionel FLANDIN** et **Emilie PLANES**

préparée au sein du **Laboratoire d'Électrochimie et de Physico-chimie
des Matériaux et Interfaces**
dans l'École Doctorale I-MEP2

Mécanismes de dégradation des enveloppes barrières pour application Panneaux Isolants sous Vide.

Thèse soutenue publiquement le « **6 Avril 2016** »,
devant le jury composé de :

Mme Corine BAS

Professeur, LEPMI, Université Savoie Mont-Blanc, co-directeur

Mme Jannick DUCHET-RUMEAU

Professeur, IMP, INSA de Lyon, Rapporteur

Mme Sophie DUQUESNE

Professeur, UMET, Université Lille 1, Rapporteur

M. Lionel FLANDIN

Professeur, LEPMI, Université Savoie Mont-Blanc, co-directeur

Mme Samira KHERROUF

Ingénieur de Recherche, ADEME, Invitée

M. Jean-Charles MAJESTE

Professeur, IMP, Université Jean Monnet, Président

Mme Emilie PLANES

Maître de Conférences, LEPMI, Université Savoie Mont-Blanc, co-directeur

M. Bernard YRIEIX

Ingénieur de Recherche, EDF R&D les Renardières, Invité



REMERCIEMENTS

Les remerciements, cette fameuse page qui débute le manuscrit, qui suscite la curiosité de tous (Y serais-je ?), mais qui ironiquement marque aussi la fin d'une aventure ... Une aventure de quatre ans rendue possible par beaucoup de personnes auxquelles je souhaite témoigner toute ma gratitude et mes remerciements. Chacun dans votre différence vous m'avez apporté votre soutien : par un geste, par un mot, par des conseils, ... Alors parce qu'il n'y a pas d'autre mot pour le dire et parce qu'il est souvent difficile de trouver les mots justes, tout simplement MERCI à vous.

Merci à l'ensemble des membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce travail de thèse :

- Monsieur Jean-Charles Majesté, pour avoir présidé ce jury ;
- Madame Sophie Duquesne et Madame Jannick Duchet-Rumeau pour avoir accepté d'évaluer ce travail de thèse en tant que rapporteurs, pour la qualité de votre compte rendu et pour les questions que vous avez soulevées lors de la soutenance ;
- Monsieur Bernard Yrieix pour sa participation et pour ses remarques pertinentes sur ces travaux d'un point de vue applicatif. Je tiens également à vous remercier pour votre casquette « d'encadrant industriel ». Merci pour votre confiance, votre aide tout au long de ce travail et pour votre disponibilité.
- Madame Samira Kherrouf pour sa participation et votre appui dans le projet.

Merci à mes encadrants de thèse Corine, Emilie et Lionel. Je tiens à vous remercier pour votre appui scientifique à travers vos conseils, votre disponibilité et votre écoute, j'ai énormément appris avec vous. Merci également de la confiance que vous m'avez accordé et pour votre soutien moral.

Merci à l'ensemble des membres du Projet EMMA-PIV : Antoine Batard, Jean-David Bernard, Mathilde Colmet-Daage, Thierry Duforestel, Christophe Gourgues, Bénédicte Larrieu, Estelle Perrin, Emmanuelle Pons et Pascal Rousset. Merci pour tous les échanges et pour la bonne humeur lors des réunions de projet. Je tiens à remercier Emmanuelle pour sa gentillesse et ses précieuses corrections lors de la relecture du manuscrit. Merci également à vous, Christophe, Estelle et Bénédicte pour les approvisionnements de l'ensemble des échantillons. J'en profite également pour apporter mon soutien et mes encouragements à Antoine en pleine phase de rédaction.

Merci à tous les collègues pour votre accueil, votre aide et vos conseils à la fois dans la recherche, dans l'enseignement et au quotidien autour d'un café ou d'un repas.

- Aux collègues du LMOPS : Anna et Marjorie, Ali, Nicolas, Julien, Sylvain, Lara, Ioannis, Hussein, Sylvie, David, Patrice. Merci également à ceux qui m'ont précédé et qui m'ont montré les différentes étapes/phases d'une thèse : Sarah, Assma, François, Charles, Christophe, Mathieu et Gilles. Des remerciements particuliers à Christophe pour son aide mécanique, à Gilles pour raccourcir mes journées au labo (ok ce n'est arrivée qu'une fois ☺) et à Assma pour tous les moments de « papote » comme tu le dis. Merci à Pauline pour ta collaboration dans ce projet. Merci à Géraldine, qui a pris le temps de répondre à mes questions sur le sujet quand je suis arrivée, et aux stagiaires (Nathalie et

Nicolas), qui auront également contribué au projet. Nous pouvons dire que nous formons une petite famille de « Pivistes » (☺). Et puis merci à Zeinab qui reprend le flambeau des doctorants avec Antoine, Sacha, Maxime et Quentin.

- Aux collègues de SGM : Pascale, Antonio, Olivier, Jean-Claude, François. Merci à Jean-Louis d'avoir accepté d'être mon tuteur pédagogique pour la partie enseignement. Merci à Nadège et Vincent pour votre aide au quotidien dans les manips mais aussi pendant les TP.
- Les personnes du service général de l'IUT : Anne-Claude, Virginie, Jenny, Pascale.P, Marc. Merci Catherine pour les petits moments de discussion dans le bus le matin.

Merci aux amis qui sont là pour nous faire sortir le week end : Marie, « Friedrich » (désolée j'étais obligée ^^), Angélique et Seb.

Merci à Madame Martine Blat-Yrieix, sans qui finalement toute cette histoire n'aurait pas eu lieu.

Merci à la famille ! A mes « petits vieux », comme j'aime les appeler, qui m'ont toujours appuyée dans mes décisions. A mon « frère » qui m'a toujours encouragé et soutenu dans mes études. A toi Nico qui m'a épaulé tout au long de cette aventure qu'est la thèse mais qui m'a également supporté (il faut le dire) dans mes moments de « *Calimero* » mais aussi de « *Gestapo* » ou encore de « *Petit Padawan* ».

SOMMAIRE

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS	1
SOMMAIRE	3
NOMENCLATURE	9
INTRODUCTION GENERALE	11
 PARTIE I : CONTEXTE ET PROBLEMATIQUE DE L'ETUDE	 13
1. Contexte Energie / Bâtiment	13
1.1 Contexte énergétique.....	13
1.2 Isolation thermique des bâtiments.....	14
1.2.1 Les transferts de chaleur d'une paroi	14
1.2.2 Isolants thermiques : vers les matériaux super-isolants.....	14
1.2.3 Quels matériaux pour la rénovation ?	15
2. Les panneaux isolants sous vide	17
2.1 Matériau de cœur.....	17
2.2 Enveloppe barrière multicouche	18
2.2.1 Structure de l'enveloppe.....	18
2.2.2 Matériaux constitutifs de l'enveloppe	19
2.2.2.1 Matériau support	19
2.2.2.2 Soudabilité	19
2.2.2.3 Collage	20
2.3 Problématique du vieillissement / Durabilité	20
3. Enjeux des travaux de recherche sur les PIV dans le cadre de la thèse	21
3.1 Positionnement du Projet EMMA-PIV.....	21
3.2 Problématique / Objectif de l'étude.....	22
 PARTIE II : MATERIAUX ET METHODES	 25
1. Matériaux.....	25
1.1 Enveloppe barrière multicouche pour super isolant thermique	25
1.1.1 PET métallisé.....	25
1.1.1.1 PET	25
1.1.1.2 Métallisation	26
1.1.2 Polypropylène bi-orienté (BOPP) métallisé.....	26
1.1.3 Colle polyuréthane (PU)	27
1.1.4 Couche scellante.....	28
1.2 Vieillissement.....	28

1.3	Autres Polymères.....	29
2.	Méthodes.....	29
2.1	Observations macroscopiques et microscopiques.....	30
2.1.1	MICROVU.....	30
2.1.2	Microscopie Optique.....	31
2.1.3	Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et spectroscopie d'analyse dispersive en énergie (EDX).....	31
2.1.3.1	Préparation des échantillons.....	31
2.1.3.2	Caractérisation des échantillons.....	31
2.2	Traction.....	32
2.3	La gravimétrie d'absorption de vapeur d'eau (DVS).....	33
2.3.1	Appareil.....	33
2.3.2	Essai.....	34
2.3.2.1	Séchage.....	34
2.3.2.2	Isotherme.....	34
2.3.3	Exploitation des données.....	35
2.3.3.1	Solubilité.....	35
2.3.3.2	Diffusion.....	36
2.4	La calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	36
2.5	Spectroscopie.....	38
2.5.1	Spectroscopie Infrarouge (FTIR).....	38
2.5.2	Microscopie Infrarouge.....	39

PARTIE III : RESULTATS ET DISCUSSION41

CHAPITRE 1 : SORPTION ET DIFFUSION DE L'EAU DANS LE PET43

1.	Etude bibliographique.....	43
1.1	Principes généraux.....	43
1.1.1	Théorie sur la perméabilité des polymères.....	44
1.1.2	Mesure des coefficients de transport.....	45
1.1.2.1	Mesure de perméation.....	46
1.1.2.2	Mesure de sorption gravimétrique.....	47
1.1.2.2.1	Mode de sorption et coefficient de solubilité.....	48
1.1.2.2.2	Cinétique de sorption et coefficient de diffusion.....	50
1.1.2.2.3	Bilan.....	51
1.1.3	Paramètres influençant les mécanismes de transports.....	52
1.1.3.1	Influence de la température.....	52
1.1.3.2	Influence du polymère.....	53
1.1.3.2.1	Cristallisation.....	53
1.1.3.2.2	Tg et Volume libre.....	54
1.1.3.2.3	Autres.....	54
1.2	Cas du PET.....	54
1.2.1	Equilibre de sorption.....	55
1.2.2	Cinétique de sorption.....	57
1.2.3	Coefficient de Diffusion.....	57

1.2.4	Rôle de la cristallisation.....	59
1.2.4.1	Comparaison entre PET amorphe et PET semi-cristallin	59
1.2.4.2	Cristallisation au cours de la sorption	60
1.2.5	Influence de la température : détermination des énergies d'activation.....	61
1.2.6	Conclusion	62
2.	ARTICLE: Sorption and diffusion of water vapor in amorphous PET.....	69
2.1	Materials and Methods.....	69
2.1.1	Material	69
2.1.2	Method : Dynamic Vapor Sorption (DVS)	69
2.2	Results and Discussion.....	70
2.2.1	Problematic.....	70
2.2.2	Diffusion coefficients and sorption isotherms.....	73
2.2.2.1	Diffusion coefficients : Model adaptation.....	73
2.2.2.2	Sorption Coefficient	78
2.2.2.3	Conclusion	80
2.2.3	Temperature dependencies	80
2.2.3.1	Sorption and diffusion.....	80
2.2.3.2	Microstructure : swelling and densification.....	82
2.3	Conclusion	84
3.	Effet de la cristallisation sur les propriétés de sorption et diffusion de l'eau dans le PET. 89	
3.1	Cinétique de Sorption.....	89
3.2	Coefficient de Diffusion	90
3.3	Isothermes de Sorption	91
3.4	Gonflement	93
3.5	Influence de la température : Détermination des énergies d'activation.....	94
3.6	Conclusion	95
CHAPITRE 2 : DEGRADATION HYGROTHERMIQUE DU PET		99
1.	Vieillessement du PET – Etude bibliographique.....	99
1.1	Mécanismes de dégradation du PET	99
1.2	Caractérisations chimiques et structurales	100
1.2.1	A l'échelle moléculaire.....	100
1.2.2	A l'échelle microscopique	101
1.2.3	A l'échelle méso et macroscopique	102
1.3	Cinétique d'hydrolyse du PET	103
1.3.1	Influence du RH	104
1.3.2	Influence de la température.....	105
1.3.3	Influence de la structure du polymère.....	106
1.4	Dégradation du PET dans un PIV	107
1.5	Conclusion	108
2.	ARTICLE : The hygrothermal degradation of PET in laminated multilayer	113
2.1	Introduction	113
2.2	Materials and Methods.....	115

2.2.1	Materials	115
2.2.2	Methods :	116
2.2.2.1	Macroscopic study	116
2.2.2.1.1	Infrared spectroscopy	116
2.2.2.1.2	DSC	116
2.2.2.2	Microscopic study	117
2.3	Results and Discussion	117
2.4	Conclusion	127
CHAPITRE 3 : DELAMINATION DES INTERFACES COLLEES		133
1.	Introduction bibliographique	133
1.1	Mode de rupture des assemblages collés	133
1.2	Origines des ruptures	134
1.2.1	Influence des contraintes mécaniques sur l'assemblage collé	134
1.2.2	Chargement thermique	135
1.2.3	Les sollicitations environnementales sur l'assemblage collé	137
1.3	Etat des lieux PIV	137
1.4	Objectif de l'étude - hypothèse	138
2.	ARTICLE : Dimensional changes of polyester and polyolefin films. Correlation with delamination in multilayer.	141
2.1	Introduction	141
2.2	Experimental	142
2.2.1	Materials	142
2.2.2	Methods	143
2.2.2.1	Characterization	143
2.2.2.1.1	MICROVU	143
2.2.2.1.2	Scanning Electron Microscopy (SEM)	143
2.2.2.1.3	Tensile Test	144
2.2.2.2	Dimensional change measurement after annealing	144
2.3	Results	145
2.3.1	Dimensional changes	145
2.3.2	Time dependence of the dimensional changes	147
2.3.3	Correlation with multilayer	147
2.3.3.1	Study of complex C2	148
2.3.3.2	Study of complex C3	150
2.4	Stress	152
2.5	Conclusion	154
3.	Dégradation chimique de la colle polyuréthane	157
3.1	Vieillissement de colle polyuréthane	157
3.1.1	Les principaux mécanismes de dégradation du polyuréthane	157
3.1.2	Vieillissement artificiel	158
3.1.3	Analyse du vieillissement : identification de marqueurs et cinétique	159
3.1.3.1	Observations macroscopiques	159
3.1.3.2	Modification au niveau moléculaire	159
3.2	Etude des défauts	161

3.2.1	Présentation des défauts.....	161
3.2.2	Analyses des défauts par spectroscopie IR.....	162
3.3	Conclusion quant à la dégradation de la colle	164
4.	Conclusion quant aux délaminations	166

PARTIE IV : MECANISMES DE DEGRADATION DES ENVELOPPES BARRIERES.....169

1.	Introduction.....	169
2.	Démarche expérimentale.....	169
3.	Résultats et Discussion	170
3.1	Bilan des études sur composants et complexes.....	170
3.2	Cas du PIV.....	172
3.2.1	Observation macroscopiques et microscopiques.....	172
3.2.2	Analyse des interfaces	174
3.2.2.1	Zone 1	174
3.2.2.2	Zone 2	175
3.2.2.3	Zone 3	178
4.	Conclusion et perspectives	180
4.1	Bilan des défauts observés	180
4.2	Corrélation avec les mécanismes de dégradation	180
4.3	Perspectives d'études futures	182

ANNEXE 1 : METHODOLOGIE185

ANNEXE 2 : EWF187

NOMENCLATURE

NOMENCLATURE

Lettres latines

a	Activité chimique	-
b	Coefficient d'affinité de Langmuir	Pa ⁻¹
C	Concentration volumique	cm ³ (STP).cm ⁻³ (Polymère)
C _H '	Capacité de Langmuir	-
D	Coefficient de Diffusion	m ² /s
e _{elem}	Epaisseur d'un composant	m
E	Module de Young	MPa
E _i	Energie d'activation pour	J/mol
G ₁₁	Fonction de cluster	-
h	Epaisseur de la membrane	m
ΔH _i	Enthalpie	J/mol
I	Intensité (Absorbance)	-
J	Quantité de perméant (Flux)	kg/(m ² .s)
k _D	Coefficient de solubilité de Henry	cm ³ (STP).cm ⁻³ (Polymère).Pa ⁻¹
L	Longueur	m
m	Masse	g
M _w , M _n	Masse molaire	g/mol
M ^S	Module biaxiale	MPa
p	Pression	Pa
P	Perméabilité	kg/(m.s.Pa)
Q	Quantité cumulée de perméant	kg/(m ² .s)
R _{th}	Résistance thermique surfacique	(m ² .K)/W
R	Constante des gaz parfaits	J/(K.mol)
S	Coefficient de solubilité	cm ³ (STP).cm ⁻³ (Polymère).Pa ⁻¹
t	Temps	s
T	Température	°C
V _m	Volume molaire	cm ³ /mol
V	Volume	cm ³
X _{c_m}	Taux de cristallinité massique	% wt
X _{c_v}	Taux de cristallinité volumique	% vol

Lettres grecques		
α	Coefficient d'expansion thermique	K^{-1}
α'	Coefficient de retrait	K^{-1}
β	Facteur d'immobilité des chaînes	-
χ	Paramètre enthalpique d'interaction	-
δ	Variation dimensionnelle	%
ϕ	Facteur de pondération	-
γ	Angle de mesure par rapport à MD	rad
η	Facteur de gonflement	g/s
φ	Fraction volumique	-
λ	Conductivité thermique	$W/(m.K)$
Π	Perméance	$kg/(m^2.s.Pa)$
θ	Dépendance angulaire	rad
ρ	Masse volumique	g/cm^3
σ	Contrainte	MPa
ω	Fraction massique	-
τ	Facteur de tortuosité	-
τ_R	Constante de temps : relaxation non-Fickienne	s
ν	Coefficient de poisson	-

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Il est désormais inutile, tant elles sont connues et tant leur pertinence est acceptée, de préciser les différentes mesures françaises visant la construction de bâtiments neufs et la réhabilitation de bâtiments existants selon des standards de haute performance énergétique et environnementale afin de diminuer par 4 nos émissions de CO₂ à l'horizon 2020. L'isolation thermique est un des moyens pour y parvenir. Si l'on ajoute à cela que l'épaisseur de l'isolant est un facteur de limitation du marché (emprise au sol et perte de surfaces habitables pour la réhabilitation, limitation des marges du constructeur), il apparaît clairement un intérêt certain à utiliser des produits d'isolation de faible épaisseur. Dans ce secteur, les super-isolants thermiques (matériaux dont la conductivité thermique est inférieure à celle de l'air immobile 25 mW/(K.m)) constituent la seule piste permettant d'atteindre les objectifs de performance et de répondre aux besoins du marché de faible épaisseur. Le panneau isolant sous vide, PIV, avec une conductivité thermique de 4 mW/(m.K) semble être une des technologies les plus prometteuses au niveau des matériaux super-isolants.

Le PIV est principalement constitué d'un matériau de cœur nano-poreux dans lequel un vide assez poussé est établi, permettant ainsi d'atteindre des faibles conductivités thermiques. Un complexe barrière multicouche polymère-métal permet d'assurer le maintien du vide durant la durée de vie du composant. Seulement, aujourd'hui la seule application durablement sûre des meilleurs PIV actuels est en isolation par l'intérieur de parois lourdes pour des bâtiments en climat tempéré ou froid. Ils ne répondent que minoritairement aux besoins du marché de l'isolation. Dans l'objectif d'étendre le domaine d'emploi des PIV, notamment pour des températures supérieures ou égales à 50 °C (pour des applications telles que l'isolation par l'extérieur ou de combles), il est nécessaire d'améliorer les performances d'étanchéité des complexes barrières métallisées, ces derniers représentant le point faible de l'isolant.

Des travaux antérieurs, s'inscrivant dans le Projet PREBAT¹ « BARISOL » (2007-2010) ont mené à une enveloppe multicouche optimisée en terme de configuration. Cette optimisation, reposant à la fois sur une analyse fonctionnelle du produit, sur le choix des composants et sur une caractérisation de ses propriétés d'étanchéité (à l'air et à la vapeur d'eau) et de résistance mécanique, ont permis de mieux comprendre les facteurs pertinents de la performance des enveloppes. Toutefois, cette enveloppe n'est stable au vieillissement qu'à faible température (< 50 °C).

Le projet EMMA-PIV² (2012-2016) se propose donc d'étudier la durabilité de la performance thermique des PIV, en évaluant les différentes voies techniques d'amélioration de l'étanchéité des complexes barrières métallisées. L'une de ces voies est de comprendre quels sont les mécanismes à l'origine de la dégradation des enveloppes barrières qui conduisent à un vieillissement prématuré des PIV en fonctionnement. Ce travail de thèse s'inscrit donc dans l'étude des mécanismes à 70 °C – 90 %HR, conditions considérées comme critiques. Après une introduction généraliste sur le contexte et la problématique de l'étude et une présentation des « Matériaux et Méthodes », ce manuscrit s'articulera autour de 3 chapitres.

¹ **PREBAT** : Programme de Recherche et d'Expérimentation sur l'Energie dans le Bâtiment

² **EMMA-PIV** : Expérimentations et Modélisation pour la Multiplication d'Applications des Panneaux Isolants sous Vide.

En introduction de ces chapitres, une observation très macroscopique d'une enveloppe barrière vieillie, en température et humidité, sera effectuée permettant ainsi d'extraire les différents axes d'études correspondant aux différents chapitres. Les travaux réalisés couvrant des domaines assez larges et parfois différents et éloignés, chaque chapitre comportera une partie bibliographique spécifique :

Le **Chapitre 1** sera tout d'abord consacré aux mécanismes de transport de l'eau dans le PET, qui est le matériau polymère le plus exposé. Nous évaluerons la perméance qui est une signature directe de la performance du film, mais aussi les coefficients de diffusion et de sorption afin d'identifier les mécanismes de dégradation et d'affiner les prévisions de durée de vie des PIV. Cette étude sera menée à l'aide de mesures de sorption gravimétrique de vapeur d'eau qui sont extrêmement sensibles. Le PET amorphe sera tout d'abord considéré, puis le cas du BOPET semi-cristallin utilisé dans les complexes sera traité.

Le **Chapitre 2** portera sur l'action de l'eau dans le PET à plus long terme. Celle-ci conduit à une dégradation chimique par hydrolyse. Des analyses classiques physico-chimiques (notamment la spectroscopie infrarouge (IR)) et microstructurales (par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)) seront utilisées pour quantifier les modifications chimiques des polymères. Par ailleurs les techniques de microscopie IR pourront s'avérer intéressantes dans la réalisation d'études plus locales afin de révéler éventuellement des gradients de dégradation dans le complexe liés à un mécanisme de diffusion dans les couches.

Le **Chapitre 3** concernera le comportement de l'assemblage à 70 °C. Des mesures fines de retrait effectuées sur les différents films organiques constitutifs seront présentées. Ces mesures ont été réalisées avec comme objectif d'établir des corrélations avec les différentes délaminations observées après vieillissement des complexes. Une étude de l'interface collée sera également menée, celle-ci pouvant subir des dégradations chimiques au cours du vieillissement.

Une **quatrième et dernière partie** se présentera sous forme de *Review*. Les différents travaux, principalement réalisés à l'échelle des composants individuels et des complexes, seront alors transposés aux PIV, donnant lieu à de nouvelles perspectives.

PARTIE I

CONTEXTE ET PROBLEMATIQUE DE L'ETUDE

PARTIE I : CONTEXTE ET PROBLEMATIQUE DE L'ETUDE

Dans ce premier chapitre nous reviendrons dans un premier temps sur les raisons qui sont à l'origine des différents projets sur l'isolation thermique des bâtiments et plus particulièrement sur les PIV. Puis un rapide état de l'art sur les matériaux constitutifs de ces derniers sera réalisé. Enfin, les objectifs de ces travaux de thèse, replacés dans le projet EMMA-PIV, seront présentés.

1. Contexte Energie / Bâtiment

1.1 Contexte énergétique

L'évolution actuelle du contexte national et international est marquée, d'un côté, par une forte progression de l'intérêt pour la protection de l'environnement et la lutte contre le changement climatique et, de l'autre, par un accroissement de la demande en énergie et en matières premières. Or, à l'horizon 2050, la France s'est engagée à diviser par quatre ses émissions de gaz à effet de serre¹. C'est au travers des lois issues du Grenelle de l'Environnement qu'est mise en œuvre une démarche pour réduire les consommations énergétiques et les émissions associées dans l'ensemble des secteurs économiques, notamment dans celui du bâtiment. En effet, le parc immobilier en France est estimé 33,4 millions de logements (dont 60 % construits avant 1973) et plus de 931 millions de m² de bâtiments tertiaires². Le secteur du bâtiment est le premier consommateur d'énergie avec une part de 44 % de l'énergie totale et producteur de 22 % des émissions nationales de CO₂². Le chauffage représente près de deux tiers de ces consommations d'énergie et la majeure partie des émissions de dioxyde de carbone en raison du contenu élevé en carbone des combustibles fossiles (gaz 44 % et fioul 14 %). Le secteur du bâtiment constitue donc un immense gisement d'économies d'énergie et de réduction des émissions de CO₂.

Afin de renforcer ce plan d'action, la France montre depuis près de 40 ans (depuis le premier choc pétrolier en 1974) sa volonté de réduire l'impact environnemental par la mise en place de réglementation pour que les bâtiments respectent des critères minimum de performance énergétique (Réglementations Thermiques en France: RT1974, RT 1988, RT2000, RT2005, RT2012). La RT2020 en préparation vise plus loin dans la réglementation puisqu'elle prévoit que toute nouvelle construction génère plus d'énergie que celle qu'elle nécessite pour fonctionner. L'objectif est de construire à long terme des bâtiments à énergie positive (BEPOS).

Grâce aux différentes réglementations, la consommation énergétique a pu être réduite avec l'amélioration des systèmes de chauffage, minimisant les ressources, mais aussi avec une amélioration des systèmes d'isolation de l'habitat, minimisant les pertes thermiques. En effet, ce contexte a poussé les industriels à mettre au point des solutions techniques capables de répondre aux exigences. Aujourd'hui, les logements neufs consomment 60 % d'énergie en moins qu'en 1973 pour un confort équivalent. Cependant, la moitié du parc immobilier,

construit avant la première réglementation de 1974, n'est pas ou très peu isolé et représente 2/3 de la consommation d'énergie de chauffage. Il apparaît clairement que l'enjeu majeur pour le respect de ces différents engagements porte sur la rénovation du bâtiment ancien par une amélioration de l'isolation thermique.

1.2 Isolation thermique des bâtiments

1.2.1 Les transferts de chaleur d'une paroi

L'isolation thermique est le moyen pour limiter le flux de chaleur entre deux milieux à températures différentes. Le rôle de l'isolation est de freiner ou limiter cet échange de chaleur qui varie dans le temps. Les échanges de chaleur résultent d'une somme des trois modes de transmission : la conduction, la convection et le rayonnement. Au cœur des isolants conventionnels il n'y a pas de convection et le transfert thermique est dominé par la conduction gazeuse, bien que les contributions de conduction solide à travers la matrice et de transfert radiatif ne soient pas négligeables (Figure 1).

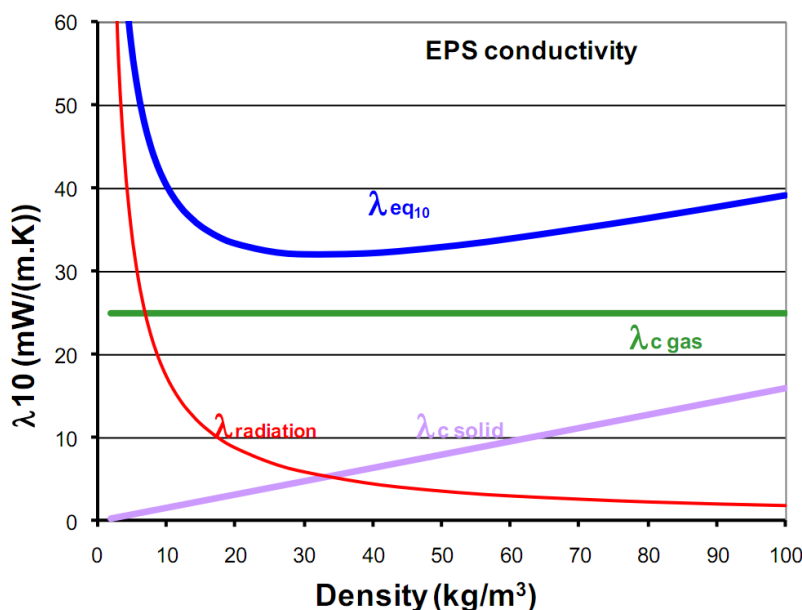


Figure 1 Conductivité thermique des isolants conventionnels dominée par la conductivité du gaz³

1.2.2 Isolants thermiques : vers les matériaux super-isolants

Les matériaux isolants classiques répertoriés dans la littérature tels que les matériaux minéraux (laine de verre, laine de roche), les matériaux synthétiques (polystyrène expansé (PSE) ou extrudé (XPS), polyuréthane (PUR)), et les matériaux biosourcés (liège, laine de chanvre...) ont une conductivité thermique λ inférieure à 65 mW/(m.K). On constate que les plus performants sont ceux pour lesquels la conduction thermique dans la matrice solide et le transfert radiatif sont proches de zéro. Ces contributions sont respectivement diminuées par l'utilisation de matériaux hautement poreux et divisés et par leur opacification au rayonnement infra-rouge. La conductivité thermique des isolants conventionnels reste ainsi

toujours supérieure à celle de l'air immobile 25 mW/(m.K) à pression atmosphérique. Une nouvelle classe d'isolants est cependant en cours de développement. Ils sont qualifiés de super-isolants thermiques car ils présentent une conductivité inférieure à ce seuil.

Le principe de base des isolants classiques est d'immobiliser le gaz qu'ils renferment, il s'agit le plus souvent d'air (95 à 99 % en volume), et ainsi d'annuler la convection naturelle. La super-isolation repose sur une amélioration des performances thermiques en réduisant la contribution de la conduction gazeuse. Une réduction de mobilité des molécules de gaz est possible en les confinant dans des cavités de taille inférieure ou égale au libre parcours moyen des molécules (70 nm en conditions de température et pression ambiante). La conduction thermique gazeuse est alors fortement réduite, c'est l'effet Knudsen⁴. L'aérogel de silice est l'exemple type d'un tel matériau. Sa conductivité sur matériaux optimisés est comprise entre 10 et 20 mW/(m.K) et le classe dans les super-isolants. Pour réduire encore la conductivité thermique de tels poreux nano-structurés, majoritairement dits méso-poreux selon les recommandations de l'IUPAC³ (2 à 50 nm), ils sont utilisés sous vide partiel. Afin de conserver ce vide après application, les matériaux sont enveloppés d'un revêtement multicouche à base de polymère et d'aluminium. Les panneaux ainsi préparés, appelés panneaux isolant sous vide (PIV), présentent des conductivités thermiques à l'état neuf inférieures ou égales à 5 mW/(m.K).

1.2.3 Quels matériaux pour la rénovation ?

L'enjeu majeur pour l'isolation thermique du bâtiment concerne, de fait, le parc existant. Il est donc impératif de proposer des solutions pour la rénovation. En effet, les constructions neuves ne représentent qu'une très faible fraction des déperditions d'énergies (peu nombreuses au regard du parc ancien et peu déperditives). Les normes les plus drastiques sur le neuf, ne permettront pas de réaliser des économies significatives si l'on ne solutionne pas les problèmes du parc existant.

Les déperditions de chaleur dans une habitation peuvent se situer à différents niveaux et principalement à travers les parois opaques (murs 20 à 28 %, toitures 22 à 35 %, planchers 15 à 29 %⁵). Pour répondre aux exigences de la RT2012, les résistances thermiques minimales à atteindre pour chaque zone à isoler sont répertoriées dans le Tableau 1. La résistance thermique surfacique R_{th} ((m².K)/W) d'un matériau caractérise sa capacité à ralentir le transfert de chaleur réalisé par conduction. Elle dépend de la conductivité thermique λ (m/(W.K)) du matériau selon l'Equation 1 et augmente avec l'épaisseur e (m).

$$R_{th} = \frac{e}{\lambda}$$

Equation 1

³ IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

Tableau 1 Résistances thermiques ((m².K)/W) recommandées dans le cas de la rénovation⁶

Parois opaques	BBC 2012	BEPOS 2020
Isolation combles	$R \geq 8$	$R \geq 10$
Isolation murs	$R \geq 4$	$R \geq 5$
Isolation planché	$R \geq 4$	$R \geq 5$

BBC : bâtiment basse consommation**BOPES** : bâtiment à énergie positive

Bien que la qualité des isolants classiques ne cesse d'augmenter, ceux-ci présentent des limitations pour la rénovation du bâti ancien. En effet, d'après la Figure 2 on constate que pour isoler une paroi opaque par l'intérieur suivant la réglementation thermique, les épaisseurs d'isolants conventionnels peuvent atteindre 40 cm. Ces épaisseurs réduisent considérablement les surfaces habitables dont les prix, notamment dans les métropoles, n'ont cessé d'augmenter. L'épaisseur d'une rénovation thermique de plancher bas est également un facteur limite pour la réhabilitation (épaisseur raisonnablement accessible : 45 mm).

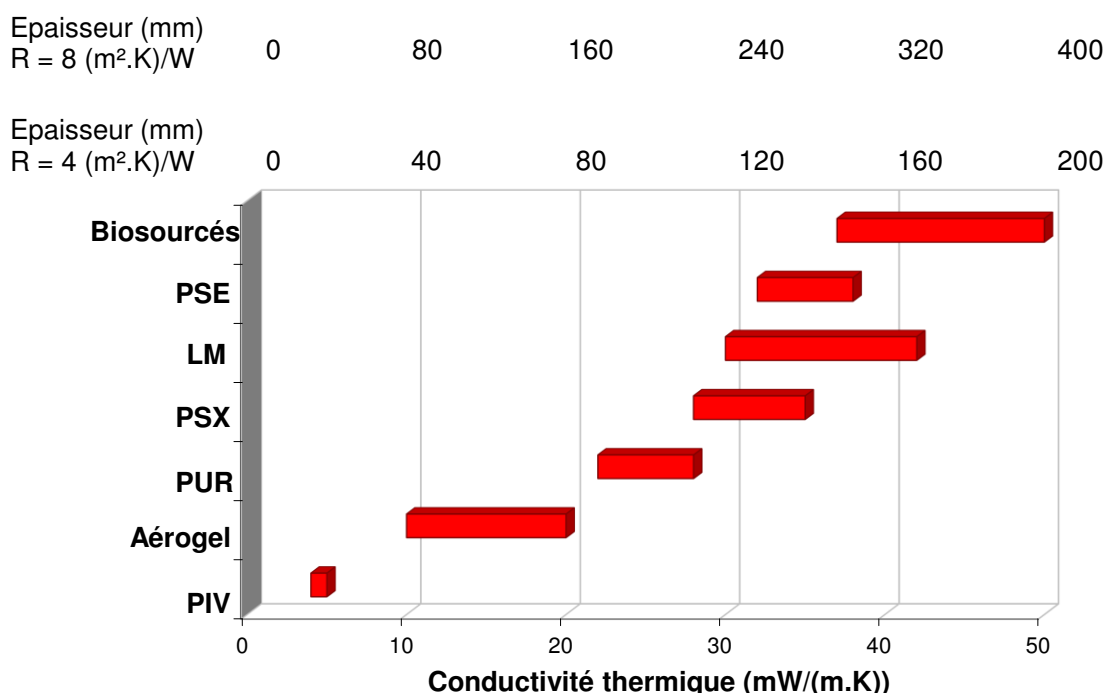


Figure 2 Conductivité thermique de plusieurs isolants conventionnels et épaisseur nécessaire pour obtenir une résistance thermique ≥ 4 (m².K)/W (d'après les conductivités thermiques extraites de la littérature⁶)

Les épaisseurs importantes d'isolants traditionnels nécessaires à l'isolation des bâtiments ont donc largement motivé le développement des super-isolants. De fait, pour une même résistance thermique, les épaisseurs peuvent être divisées par 4 comparées à une laine minérale (LM – Figure 2). De plus, leur très forte performance intrinsèque leur permet d'approcher le maximum de gain énergétique théorique (en fait le niveau de déperdition de la paroi avant son isolation) dès les tous premiers centimètres (Figure 3).

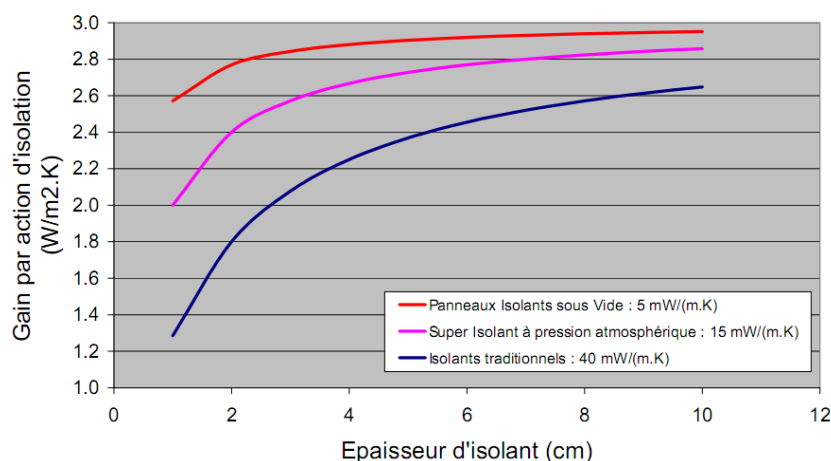


Figure 3 Gain sur une valeur de U en fonction de l'épaisseur ajoutée de divers isolants (exemple d'un U initial = 3 W/(m².K))⁷

Dans ce contexte, les panneaux isolants sous vide constituent *a priori* la seule piste permettant de concilier les impératifs de performance et les attentes du marché.

2. Les panneaux isolants sous vide

Les panneaux isolants sous vide (PIV) se présentent sous la forme de panneaux composites constitués d'une matrice solide micro ou nano-poreuse de faible densité. Ce cœur est encapsulé sous vide par une enveloppe barrière multicouche aux bords soudés imperméable aux gaz et à la vapeur d'eau (Figure 4). Une protection mécanique de la structure à l'aide de parement est également nécessaire afin d'assurer la durée de vie des PIV et de leur mise en place sans dommage.

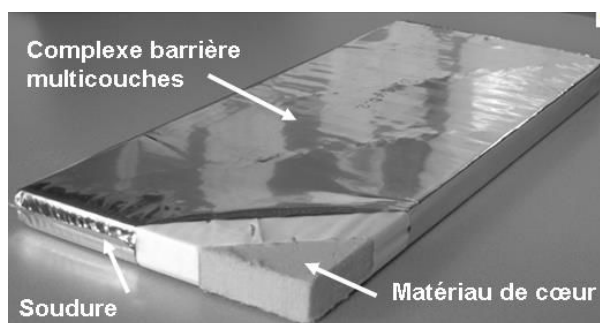


Figure 4 Constitution d'un panneau isolant sous vide (© Va-Q-tec)

2.1 Matériau de cœur

Le matériau de cœur est principalement composé de silice pyrogénée méso-poreuse dans laquelle un opacifiant infrarouge est dispersé pour éliminer les transferts de chaleur radiatifs ainsi que des fibres de verre ou de polymère qui améliorent sa tenue mécanique. La nanostructuration permet à la fois l'utilisation de pression plus élevées facilitant ainsi la mise

sous vide et assurant au PIV une plus grande durabilité que les matériaux à pores micrométriques. En effet, pour une même conductivité thermique, la pression utile pour une mise sous vide du matériau de cœur est d'autant plus faible que la taille des pores est petite. Il en est de même pour la remontée de la conductivité avec celle de la pression. Si la conductivité des cœurs en silice pyrogénée double de valeur, dépassant les 10 mW/(m.K) pour une pression comprise entre 10 et 100 mbar, d'autres matériaux poreux ont déjà atteint cette conductivité pour une pression de 1 mbar (Figure 5).

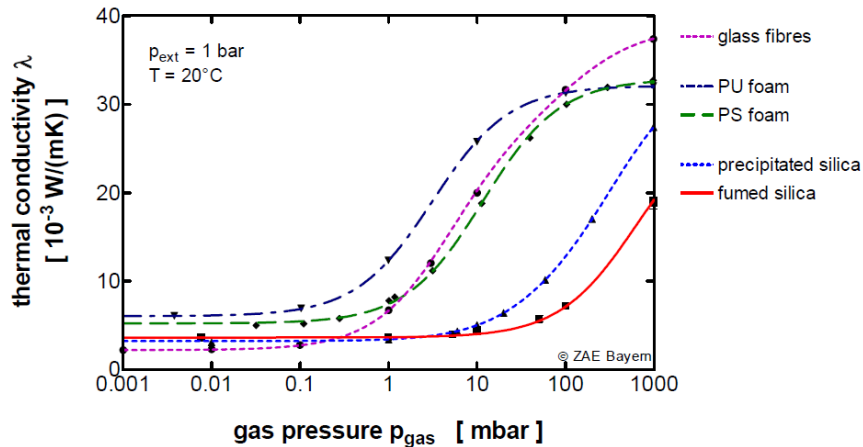


Figure 5 Conductivité de PIV en fonction de la pression et de la nature du matériau de cœur⁸

Bien que le matériau de cœur possède à l'état initial des propriétés thermiques excellentes, celui-ci reste relativement sensible à l'humidité et aux gaz atmosphériques. A terme, les performances du matériau de cœur dépendront donc de la capacité de l'enveloppe à le protéger du transfert de l'humidité et des gaz. Des propriétés ultra barrières sont donc recherchées pour la conception de l'enveloppe multicouche.

2.2 Enveloppe barrière multicouche

2.2.1 Structure de l'enveloppe

Les enveloppes barrières des PIV font appel à une structure multicouche polymère / métal, associant différents composants par collage. Si de nombreuses structures existent sur le marché aujourd'hui, deux types principaux d'enveloppe se différencient. Le premier type de complexe, constitué d'une feuille d'aluminium laminée épaisse (environ 10 μm), d'un film support polymère et d'une couche scellante, est très étanche aux gaz et à la vapeur d'eau mais génère des ponts thermiques importants (Figure 6 - AF) qui réduisent significativement les performances d'ensemble des panneaux. A l'inverse le second type d'enveloppe, moins conductrice mais présentant également de moins bonnes propriétés barrières, se constitue d'un ensemble de films polymères métallisés à l'aluminium et d'une couche scellante (Figure 6 - MF). Le nombre de couches, leurs compositions, leurs dispositions ainsi que leurs épaisseurs diffèrent suivant les constructeurs et l'application.

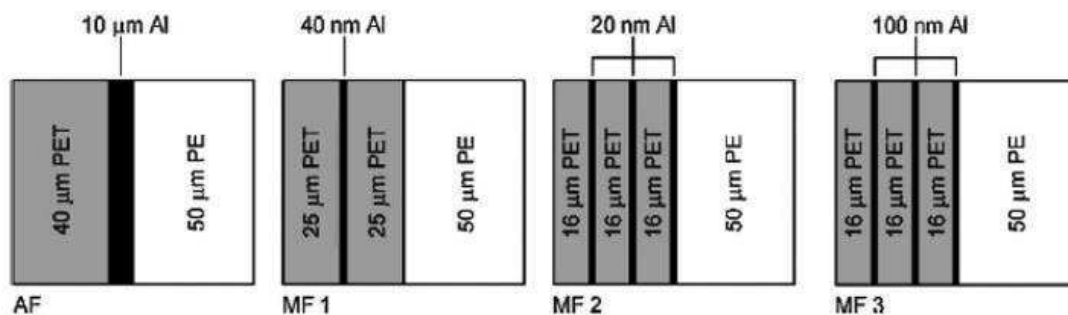


Figure 6 Exemple de structure d'enveloppe barrière pour PIV⁹

De nombreuses études comparatives^{8, 10, 11}, comme la thèse de Géraldine Garnier traitant de « la conception et l'optimisation des enveloppes pour super isolants thermiques sous vide », ont montré que le second type d'enveloppe était la meilleure solution, en terme de propriétés barrières, avec un optimum pour les complexes constitués de trois couches de polymères métallisés.

Il a également été montré que l'épaisseur du dépôt d'aluminium est un facteur clé dans l'optimisation de complexe¹¹. Les fortes épaisseurs de dépôt limitent la présence de trous, augmentant ainsi la performance barrière. Cette épaisseur de dépôt est toutefois limitée par le procédé de mise en œuvre et par la formation de ponts thermiques.

Le choix des matériaux pour l'enveloppe multicouche est primordial afin de lui conférer les propriétés recherchées, à savoir d'excellentes propriétés barrières, mais également une résistance mécanique suffisante et une aptitude à la soudabilité.

2.2.2 Matériaux constitutifs de l'enveloppe

2.2.2.1 Matériau support

Le polyéthylène téréphtalate (PET) bi-orienté est principalement employé car il possède d'excellentes propriétés mécaniques. Ce polymère est également apprécié car il facilite les associations avec les couches métalliques : le dépôt d'aluminium sur PET peut être optimisé pour atteindre une excellente qualité. Récemment, des films EVOH (Ethylene Vinyl-alcohol copolymer) ont été combinés avec des films de PET dans la structure du complexe pour augmenter les propriétés barrières et ainsi améliorer la durabilité des PIV¹².

2.2.2.2 Soudabilité

La soudure de l'enveloppe barrière doit permettre le maintien sous vide du PIV. Sa qualité première est donc son étanchéité. Cette dernière est toutefois difficile à caractériser. On suppose alors que l'étanchéité de la soudure est corrélée à sa tenue mécanique. Cette hypothèse est probablement un peu trop contraignante, mais est partiellement justifiée par le mécanisme de soudage des polymères thermoplastiques par enchevêtrement¹³.

Le PEBD (polyéthylène basse densité) reste le matériau le plus utilisé à cette fin, bien que le PP soit de plus en plus employé. Ces deux polymères présentent de bonnes propriétés

barrières à l'oxygène et à l'azote. D'autre part, des études ont montré, qu'une fois les conditions de soudage (T, t) optimisées, la tenue mécanique d'un complexe avec un film scellant de PP est meilleure que celle avec un film scellant de PE^{14, 15}. L'EVOH est également une nouvelle piste d'amélioration. Des études menées par Kuraray¹² ont montré qu'un PIV avec un film scellant d'EVOH présentait une plus faible remontée en conductivité thermique qu'un PIV avec un film scellant de PE après vieillissement thermique. Le rôle de l'eau sur l'EVOH devra toutefois encore être étudié avec attention.

2.2.2.3 Collage

La cohésion entre les différents composants est assurée par une fine couche d'adhésif d'une épaisseur micrométrique (1-3 μm). L'adhésif principalement employé est un système polyuréthane bi-composant (polyol additivé d'un durcisseur isocyanate). Il a été montré que ce système d'adhésif présentait une sensibilité à l'hydrolyse à long terme¹⁶. Un polyol avec une base polyéther permettrait de limiter le phénomène. Il a également été montré qu'il est préférable d'utiliser des colles sans chlore pour éviter toute corrosion de l'aluminium¹¹.

2.3 Problématique du vieillissement / Durabilité

Les critères les plus importants pour un PIV haute qualité sont une faible conductivité thermique et une durée de vie suffisante¹⁷. La durée de vie des PIV visée dans le bâtiment est de l'ordre de 50 ans pour des applications qui sont sollicitées, même sur de courtes durées, par des températures et des humidités élevées. Or les enveloppes des PIV ne sont pas totalement étanches aux gaz atmosphériques sur cette échelle de temps.

La durée de vie d'un PIV peut être définie comme la durée entre sa fabrication et le moment où un critère de fin de vie est atteint. Le critère de fin de vie couramment choisi correspond à une valeur maximale de la conductivité thermique du PIV (qui peut être fixée à 8 ou 11 $\text{mW}/(\text{K.m})$)¹⁸. La conductivité thermique d'un matériau poreux est fonction croissante de la pression interne. L'augmentation de la conductivité au cours du temps est donc corrélée à une remontée de pression du fait du processus de vieillissement. Ce dernier est lié à la perméation des gaz (oxygène et azote) et de la vapeur d'eau à travers l'enveloppe. La perméation gazeuse est extrêmement faible et difficile à quantifier sur l'échelle de temps des expérimentations en laboratoire. C'est pourtant cette même perméation qui est responsable de la perte de fonctionnalité après plusieurs décennies d'utilisations des PIV. La remontée en pression peut être de l'ordre de quelques mbar/an, en fonction de la membrane utilisée pour l'enveloppe, et des conditions climatiques environnantes.

L'EMPA⁴ a mené une campagne expérimentale sur des PIV à température relativement basse (23 °C), mais des conditions d'humidité sévères (80 %HR). Après 10 ans d'exposition dans ces conditions climatiques constantes, une remontée en pression de 17,5 mbar a été mesurée, équivalente à une augmentation de la conductivité thermique de 2,2 $\text{mW}/(\text{m.K})$ ^{19 20}. L'évolution de la conductivité thermique étant une fonction linéaire du temps¹⁸, et le modèle

⁴ **EMPA** : Laboratoire fédéral d'essai des matériaux de recherche (Suisse)

expérimental étant en bon accord avec la théorie sur les 10 premières années de vieillissement (2,3 W/(m.K)), il est possible d'estimer la conductivité thermique du PIV après 50 ans de conditionnement : soit environ 14,5 mW/(m.K) (en supposant que la conductivité thermique initiale du PIV est de 4,5 mW/(m.K)). D'autres simulations et données expérimentales référencées dans la thèse de Mathias Bouquerel¹⁸ permettent de dire que dans des conditions en température et humidité modérées, les PIV sont compatibles avec des applications de longue durée. Par exemple l'isolation par l'intérieure de parois lourdes pour des bâtiments en climat tempéré ou froid. Dans des conditions plus extrêmes, telles que l'isolation extérieure ou l'isolation des combles, où la température et l'humidité peuvent atteindre des valeurs élevées, l'utilisation de PIV ne peut pas être conseillée en toute sécurité aujourd'hui. En effet, des études de vieillissement accéléré à 50 °C / 70 %HR ont montré que l'augmentation de conductivité thermique est de l'ordre de 0,79 mW/(m.K.a)²⁰. Pour une durée de conditionnement de 50 ans, la conductivité thermique peut donc être estimée à 44 mW/(m.K) en fin de vie. Cette valeur étant bien supérieure à celle de l'air immobile, le PIV n'est plus super isolant depuis longtemps.

Dans le cas des conditions extrêmes, les augmentations de pression et d'humidité sont donc fortement accélérées. Cette perte rapide de performance est attribuée à une dégradation de l'enveloppe des panneaux au cours du temps qui voit ses propriétés barrières diminuer. En effet, une dégradation des polymères, une corrosion des couches métalliques ou un phénomène de délamination peuvent se produire pendant toute la durée de vie du PIV²¹.

La prévision de la durée de vie d'un PIV est donc directement liée à la performance des films barrières qui protègent le cœur et peuvent être considérés comme le point faible du PIV. Ces produits doivent nécessairement être optimisés en fonction de leurs applications.

3. Enjeux des travaux de recherche sur les PIV dans le cadre de la thèse

3.1 Positionnement du Projet EMMA-PIV

Ces travaux de thèse s'inscrivent dans le cadre du projet ANR⁵ « EMMA-PIV » (Expérimentations et Modélisations pour la Multiplication des Panneaux Isolants sous Vide) (2012-2016).

Ce projet vise à apporter une réponse aux besoins du marché d'isolants de faible épaisseur notamment pour des applications sollicitées à fortes températures et fortes humidités. Pour cela deux verrous essentiels doivent être levés :

- La compréhension des phénomènes de transferts de masse au travers des complexes barrières ;
- L'amélioration de l'étanchéité d'un facteur 5 à 10 des complexes barrières.

⁵ ANR n°12-VBDU-004

Les moyens pour y parvenir consistent donc à mener en parallèle :

- une recherche sur l'identification et la modélisation des phénomènes physiques de transfert de masse opérant dans les complexes barrières permettant la mise en œuvre de modèles physiques capables de simuler sur plusieurs décennies le comportement thermique des PIV dans des applications variées. Un large programme d'essais en température et humidité, sur des enveloppes barrières et sur des PIV, a été mis en place afin de valider les différents modèles physiques mais également pour permettre leur mise en œuvre.
- Une étude du vieillissement des complexes commerciaux afin de développer des nouveaux systèmes plus résistants aux températures et humidités les plus élevées rencontrées dans les applications bâtiment.

L'enjeu de ce projet est double. Tout d'abord un enjeu énergétique et environnemental pour répondre aux exigences de diminution des émissions de CO₂ et de réduction des consommations énergétiques, mais également un enjeu industriel et social. L'amélioration des complexes barrières permettra le développement du marché du PIV favorisant ainsi une production de masse et donc un accroissement des emplois.

3.2 Problématique / Objectif de l'étude

Dans l'objectif de développer des complexes barrières présentant une étanchéité 5 à 10 fois plus forte que celle des complexes actuels et résistants aux températures élevées (50 à 70 °C) et humidités élevées (90 %HR) sur des durées de vie de 50 ans, il est nécessaire d'identifier et de comprendre les mécanismes de dégradation à l'origine des vieillissements prématurés des enveloppes barrières des PIV actuels.

L'aspect durabilité a donc été évalué à l'aide d'essais de vieillissement accélérés dans des conditions hygrothermiques sévères à la fois sur des complexes seuls et des PIV. Des caractérisations ont été réalisées sur des enveloppes barrières à l'état initial et après vieillissement pour valider et analyser le type et la nature des dégradations. Nous avons ainsi cherché à comprendre les mécanismes de vieillissement en suivant l'évolution des propriétés physiques et chimiques au cours du temps.

Dans le chapitre qui suit, « Matériaux et Méthodes », nous présenterons les matériaux et les méthodes expérimentales classiques employées pour la caractérisation des matériaux avant et après vieillissement.

REFERENCES

- [1] *Plan Climat*. Ministère de l'Economie et du Développement Durable, 2014.
- [2] *Les Chiffres Clés du Bâtiment*. ADEME, 2013.
- [3] B. Yrieix. Architected materials for thermal functionalities. In *ARCHIMAT*, 2014.
- [4] M.G. Kaganer. Thermal insulation in cryogenic engineering. *Israel Program for Scientific Translations*, 1969.
- [5] J.D. Bernard. Vision économique de la super isolation dans le bâtiment. In *Journées Techniques du GEsSI*, 2014.
- [6] www.toutsurlisolation.com.
- [7] Document scientifique emma-piv - anr n°12-vbdu-004. Technical report, 2012.
- [8] H. Simmler, S. Brunner, H. Heinemann, H. Schwab, K. Kumaran, P Mukhopadyaya, D. Quenard, H. Sallée, K. Noller, E. Küçükpinar-Niarchos, C. Stramm, M. Tenpierik, H. Cauberg, and M. Erb. Vacuum insulation panels. study on vip-components and panels for service life prediction of vip in building applications (subtask a). Technical report, IEA/ECBCS Annex 39 HiPTI-project, 2005.
- [9] R. Baetens, B.P. Jelle, J.V. Thue, M.J. Tenpierik, S. Grynning, S Uvslokk, and A. Gustavsen. Vacuum insulation panels for building applications: A review and beyond. *Energ Buildings*, 42(2):147 – 172, 2010.
- [10] A. Binz, A. Moosmann, G. Steinke, U. Schonhardt, F. Fregnan, H. Simmler, S. Brunner, K. Ghazi, R. Bundi, U. Heinemann, H. Schwab, H. Cauberg, M. Tenpierik, G. Johannesson, d Erb M. Thorsell, T. a, and B. Nussbaumer. Vacuum insulation in the building sector systems and applications (subtask b). Technical report, IEA/ECBCS Annex 39 HiPTI-project, 2005.
- [11] G. Garnier, Y. Brechet, and L. Flandin. Development of an experimental technique to assess the permeability of metal coated polymer films. *J Mater Sci*, 44(17):4692–4699, 2009.

- [12] M. Nakaya. Plastic barrier film development with ethylene vinyl-alcohol (evoh) film and new film for warm applications. In *12th International Vacuum Insulation Symposium*, 2015.
- [13] N. Kim, H. Kang, K.J. Hwang, C. Han, W.S. Hong, D. Kim, E. Lyu, and H. Kim. Study on the degradation of different types of backsheets used in {PV} module under accelerated conditions. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 120, Part B(0):543 – 548, 2014.
- [14] E. Planes, S. Marouani, and L. Flandin. Optimizing the heat sealing parameters of multilayers polymeric films. *J Mater Sci*, 46:5948–5958, 2011.
- [15] F. Dubelley, E. Planes, C. Bas, and L Flandin. Study of heat sealing of polymer multilayers. In *11th International Vacuum Insulation Symposium*, 2013.
- [16] S. Brunner and H. Simmler. In situ performance assessment of vacuum insulation panels in a flat roof construction. *Vacuum*, 82(7):700 – 707, 2008.
- [17] R Caps, H. Beyrichen, D. Kraus, and S. Weismann. Quality control of vacuum insulation panels: Methods of measuring gas pressure. *Vacuum*, 82(7):691 – 699, 2008.
- [18] M. Bouquerel. *Influence des transferts hygro-aérauliques sur les transferts thermiques dans les super-isolants nanostructurés sous vide*. PhD thesis, CETHIL Centre de Thermique de Lyon, 2012.
- [19] E. Pons, B. Yrieix, and S. Brunner. Evaluation of vips after mild artificial aging during 10 years: Focus on the core behavior. In *12th International Vacuum Insulation Symposium*, 2015.
- [20] R. Caps, I. Wallaschek, I. Abu-Shawriyeh, and S. Brunner. Methods for evaluation of thermal conductivity increase of vips. In *12th International Vacuul Insulation Symposium*, 2015.
- [21] G. Garnier. *Conception et optimisation des enveloppes pour super-isolants thermiques sous vide*. PhD thesis, Institut Polytechnique de Grenoble, 2009.

PARTIE II

MATERIAUX ET METHODES

PARTIE II : MATERIAUX ET METHODES

1. Matériaux

1.1 Enveloppe barrière multicouche pour super isolant thermique

La structure optimisée du complexe, suite aux travaux de thèse de Géraldine Garnier¹ et du projet BARISOL, présente trois couches de PET métallisées (nommée par la suite PETM1F pour PET métallisé une face), qui assurent les propriétés mécaniques et barrières, et une couche scellante polyoléfine permettant le maintien sous vide du PIV. L'ensemble des films est assemblé par complexage avec un système de colle par la société REXOR, un des partenaires du projet. La structure du complexe est représentée dans la Figure 7 et le Tableau 2 présente la nomenclature des différentes interfaces. Chaque matériau constituant le complexe est présenté dans la partie suivante.

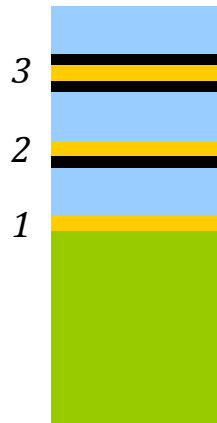


Figure 7 Schéma de la structure du complexe
(bleu : PET 12 µm ; noir : Aluminium 80nm ;
orange : adhésif PU 3 µm ; vert : PE 50 µm).

Tableau 2 Nomenclature donnée des
différentes interfaces

Interface	Nom
3	PETM1F/M1FPET
2	PETM1F/PETM1F
1	PE/PETM1F

1.1.1 PET métallisé

1.1.1.1 PET

Le film PET de référence est un film polyester commercial de 12 µm d'épaisseur, transparent avec un traitement chimique type corona en surface pour permettre une meilleure adhésion de la métallisation. Le film est produit par la compagnie DuPont Teijins Films par extrusion en filière plate puis bi-étiré. Les principales caractéristiques du film PET fournies par le fabricant sont reportées dans le Tableau 3. Pour chacune de ces grandeurs, la référence normative à la méthode de mesure employée est indiquée.

Tableau 3 Propriétés principales du film polyester

Propriétés	Valeurs caractéristiques		Unité	Méthode de mesure
Résistance à la rupture	MD	200	MPa	ASTM D 882
	TD	220		
Allongement à la rupture	MD	100	%	ASTM D 882
	TD	100		
Module de Young	MD	4200	MPa	ASTM D 882
	TD	4200		
Retrait à 150 °C pendant 30 min	MD	1.5	%	ASTM D 1204
	TD	0		
Retrait à 200 °C pendant 30 min	MD	4.5	%	ASTM D 1204
	TD	1.5		
MD : Machine Direction				
TD : Transverse Direction				

1.1.1.2 Métallisation

La métallisation du film PET s'effectue par un procédé physique en phase vapeur par évaporation thermique sous vide. L'aluminium utilisé est non allié d'une pureté égale à 99.5 % (Al série 1000, qualité classe A5). Celui-ci, présenté sous forme de fil en bobine, est déroulé à vitesse contrôlée dans un creuset chauffé à très haute température (1500 °C). Un vide primaire puis secondaire jusqu'à 4.10^{-4} mbar, créé dans l'enceinte, entraîne la sublimation de l'aluminium.

Les films PET de notre étude ont été métallisés avec une épaisseur de 100 nm. Leur perméance, déterminée au Deltaperm par EDF suivant la norme ASTM D-1434-82 (2003) à 40 °C, 40 %RH² est de $(3,7.10^{-13} \pm 0,8.10^{-13})$ kg/(m².s.Pa). La mesure ne pouvant être réalisée sur le film de PET vierge, il est toutefois possible de la comparer à celle d'un PET dont le taux de cristallinité est proche : $3,0.10^{-12}$ kg/(m².s.Pa). La métallisation améliore donc d'un facteur 10 les propriétés barrières.

1.1.2 Polypropylène bi-orienté (BOPP) métallisé

Dans l'objectif d'améliorer les propriétés barrières à la vapeur d'eau, le film PP bi-orienté 12,5 µm métallisé (35 nm) a été proposé comme solution en couche extérieure car il apparaît moins sensible à l'humidité. Le film polymère présente également un traitement corona en face opposée à la métallisation pour permettre une meilleure adhésion lors du complexage. Les propriétés principales fournies par le fabricant sont regroupées dans le Tableau 4.

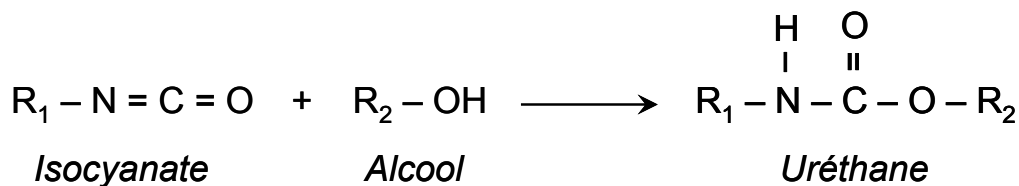
Tableau 4 Propriétés principales du polypropylène bi-orienté métallisé

Propriétés		Valeurs caractéristiques	Unité	Méthode de mesure
Résistance à la rupture	MD	151	MPa	ASTM D 882
	TD	310		
Allongement à la rupture	MD	180	%	ASTM D 882
	TD	60		
Module de Young	MD	1.9	GPa	ASTM D 882
	TD	3.4		
Retrait à 140 °C pendant 15 min	MD	8.0	%	ASTM D 1204
	TD	5.0		
MVTR* - 38 °C, 90 %RH		0.005	g/100in ² /day	ASTM F1249
Barrière O ₂ – 23 °C, 0%RH		0.6	Cc/100in ² /day	ASTM D3985

*MVTR : Moisture Vapor Transmission Rate

1.1.3 Colle polyuréthane (PU)

La colle utilisée pour le complexage des films est de type polyuréthane bi-composant obtenue par la polymérisation de polyols et d'isocyanates conformément à la réaction suivante (Figure 8) :

**Figure 8 Réaction de base de polymérisation d'un système uréthane**

Le choix du système PU pour les PIV de l'étude s'est porté sur un isocyanate aromatique basé sur un TDI (Diisocyanate de toluène) et un polyol aromatique à base de fonctions ester. Chaque constituant est fourni en solution avec un solvant, respectivement l'acétate d'éthyle et le méthyl éthyl cétone (MEK). Ces différentes données fabricants ont été vérifiées par des analyses physico-chimiques (RMN et spectroscopie IR). Le mélange est réalisé à stœchiométrie (11:100 en masse respectivement) et est dilué dans du solvant MEK afin d'atteindre une viscosité d'emploi. Celle-ci est ensuite déposée sur un film, par un système de complexage, en fine couche d'une épaisseur égale à environ 2 µm, soit 2 à 2,5 g/m². Un séchage à 120 °C pendant quelques secondes permet une première évaporation des solvants avant lamination par calandrage du second film (film d'apport). Les bobines de films complexés sont ensuite stockées à température ambiante pendant 2 semaines minimum pour permettre la réticulation complète de la colle.

Des systèmes de colle autosupportées pour l'étude en laboratoire ont été réalisés. Le mélange a été préparé dans les mêmes proportions (à stœchiométrie) mais sans ajout de solvant. La colle est ensuite déposée sur une feuille siliconée. Afin d'éviter au maximum les bulles de gaz en surface, les échantillons sont placés sous air comprimé via l'appareil

LAMPLAN M.M806 pendant 2 heures. La réticulation des colles est ensuite conduite à chaud à 70 °C. La cinétique de réticulation est suivie par spectroscopie IR en mode transmission sur pastille KBr (Bromure de Potassium). Une durée d'environ 80 heures, à cette température, est nécessaire pour atteindre un taux de conversion de 90 % de la fonction isocyanate (NCO). Après réticulation, le système de colle est analysé par DMA (Analyse Mécanique Dynamique) en traction à une fréquence de 1 Hz. La température de transition T_α , associée à la température de transition vitreuse, ainsi que le module de conversion E' à 70 °C sont déterminée à (20 ± 5) °C et 10 MPa respectivement.

1.1.4 Couche scellante

Deux polyoléfines ont été sélectionnés comme couche scellante : un polyéthylène basse densité (PE) et un polypropylène (PP). Ces deux films de 50 μm d'épaisseur sont fabriqués par la compagnie Amcor Flexibles Dax par extrusion bulle. Ils présentent un traitement corona en surface pour une meilleure adhésion lors du complexage. Leurs principales propriétés sont regroupées dans le Tableau 5.

Tableau 5 Propriétés principales des polyoléfines

Propriétés		Valeurs caractéristiques		Unité	Méthode de mesure
		PE	PP		
Résistance à la rupture	MD	34	33	MPa	ISO 527 1-3
	TD	26	32		
Allongement à la rupture	MD	800	1400	%	ISO 527 1-3
	TD	900	1500		
Seuil d'écoulement	MD	15	11	MPa	ISO 527 1-3
	TD	11	10		
Perméabilité H ₂ O (vapeur) 38°C-90 %HR		4		g/(m ² .day)	

1.2 Vieillissement

Différentes structures multicouches (Tableau 6) ont été soumises à un vieillissement statique en conditions sévères : 70 °C et 90 %HR, identifiées comme les conditions maximales atteintes dans le bâtiment³. Les vieillissements ont été réalisés en enceintes climatiques, qui imposent à la fois la température et l'humidité, par un des partenaires du projet, EDF. Deux approches différentes destinées à évaluer la résistance des complexes au vieillissement hygrothermique ont été menées. La première est appliquée aux multicouches sous forme de « coupon », c'est-à-dire d'une feuille A4 environ dont les deux faces sont exposées. Dans ce cas, un système de montage permettant le maintien des complexes dans les enceintes conçu par le LMOPS¹ a été utilisé. La seconde approche consiste à réaliser les vieillissements des enveloppes à tester sur PIV. Dans ce cas, seule la face extérieure des complexes est exposée. Les PIV utilisés ont été réalisés à partir de ces complexes par la société Microtherm avec un cœur de silice pyrogénée.

Tableau 6 Représentation schématique des échantillons vieilliss ainsi que leur condition de vieillissement

	Format	Temps (jours)	Structure multicouche*
C1	Complexe	0, 12, 24, 48, 96, 192	
C2	Complexe	0, 12, 24, 48, 96, 192	
C3	Complexe	0, 12, 24, 48, 96, 192	
PIV-C2	PIV	450	
B1	Complexe	550	
PIV-C1	PIV	870	

*gris = BOPET; gris foncé = BOPP; blanc = PU; noir = aluminium; point = PE, hachure = PP

1.3 Autres Polymères

Dans le cas de l'étude gravimétrique de sorption d'eau du PET (Chapitre 1), le film de référence utilisé pour les différents complexes (1.1.1.1) ne peut être analysé directement. En effet, les mesures par sorption gravimétrique de vapeur d'eau nécessitent des échantillons de masse comprise entre 1 mg et 4,5 g avec un faible volume (2.3). De plus le PET adsorbant très peu d'eau, il faut une masse de polymère suffisante pour que la sorption d'eau soit mesurable par l'appareil. Le film de PET de 12 μm ne nous permettant pas de réunir ces conditions, deux échantillons de PET massif ont donc été fournis par la société REXOR :

- un PET amorphe de 280 μm pour comprendre les phénomènes de transport des molécules d'eau ;
- un PET bi-orienté de 250 μm avec un taux de cristallinité $X_c = 35 \text{ \%wt}$, proche de celui du film de référence 12 μm .

2. Méthodes

La recherche de marqueurs de vieillissement des enveloppes barrières multicouches a été établie selon une approche multi-échelles reliant les propriétés micro et macro-structurales. Pour les besoins de l'étude, des méthodes d'analyses et de traitements ont été mises en place pour évaluer les propriétés des matériaux avant et après vieillissement et ainsi les corréler avec les dégradations des complexes et leurs pertes de performance. Ces travaux seront plus largement décrits dans la partie III, « Résultats et discussions », de ce manuscrit. Dans la partie qui suit, les techniques couramment employées pour caractériser les polymères seront détaillées.

2.1 Observations macroscopiques et microscopiques

2.1.1 MICROVU

L'observation des défauts en surface des complexes ainsi que les cartographies de ceux-ci ont été réalisées par méthode optique à l'aide de l'appareil de mesure sans contact : MicroVu Vertex 410. Cet appareil est équipé :

- d'une table support échantillon motorisée qui se déplace selon l'axe des X et Y, avec une source de lumière permettant l'observation en transmission des échantillons.
- d'un support contenant le zoom qui peut se déplacer en Z pour permettre la mise au point manuellement ou automatiquement. Ce support dispose également d'un système vidéo pour les acquisitions d'images et d'un système d'éclairage pour les observations en réflexion composé de diodes électroluminescentes (LED).

Pour les cartographies des surfaces des complexes, celles-ci sont obtenues par recombinaison de plusieurs images. Les surfaces d'échantillons à analyser ont une surface de 140 mm x 120 mm. Environ 230 images ont été nécessaires à un grandissement x21 pour obtenir une image complète de toute la surface de l'échantillon. Chaque image est obtenue avec une résolution de 640*480 pixels. L'obtention de l'image complète a été rendue possible par la translation de la table motorisée selon l'axe X puis Y d'un pas égal à la taille de l'image, soit respectivement un déplacement de 8.7838 mm en X et 6.5878 mm en Y (Tableau 7). Les images ainsi obtenues ont été assemblées à l'aide du logiciel d'analyse d'image *ImageJ*.

Tableau 7 Dimension de la photo unitaire (640x480 pixel) en mm

ZOOM	X (640 pixels)	Y (480 pixels)
21	8.7838	6.5878
25	7.5923	5.6942
29	6.4216	4.8162
35	5.3943	4.0457
42	4.4404	3.3303
53	3.5629	2.6722
67	2.7877	2.0907
83	2.2731	1.7048
99	1.8923	1.4192
117	1.6062	1.2046
136	1.3773	1.0329

On notera que l'éclairage est effectué en réflexion et avec 30 % en moyenne de la puissance maximale des LED (32 W). Le photoémetteur étant composé d'un anneau de LED, l'éclairage formé est circulaire ce qui peut engendrer des effets de bords sur les images. Ces effets restent visibles sur l'image finale après assemblage. Toutefois, cet artefact n'a pas d'impact direct sur nos mesures.

Pour l'observation des défauts, une simple photographie est réalisée après optimisation des paramètres : grandissement et éclairage.

2.1.2 Microscopie Optique

Les différentes zones de défauts ont également été observées par microscopie optique à l'aide du microscope DMLM de LEICA. Ce dernier est équipé d'une caméra CDD permettant d'effectuer les acquisitions d'image. Les observations ont été réalisées en transmission mais également en réflexion, suivant le type de défaut étudié, et a des grandissement compris entre x12,5 et x1000.

2.1.3 Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et spectroscopie d'analyse dispersive en énergie (EDX)

La microscopie électronique à balayage ainsi que la spectroscopie d'analyse dispersive en énergie ont été utilisées dans l'objectif d'étudier les différentes interfaces des complexes multicouches après vieillissement en conditions sévères.

2.1.3.1 Préparation des échantillons

Deux types d'observation sont effectués, et, pour chacun d'eux, une méthode différente de préparation des échantillons est utilisée :

- Analyse de surface, dite observation « à plat », ce qui ne nécessite aucune préparation spécifique ;
- Observation en coupe des multicouches : les échantillons sont maintenus dans des cônes de microtome. Une résine époxy est coulée à l'intérieure du cône pour maintenir l'échantillon par la suite. Une fois la résine durcie, le cône en plastique est retiré et la surface de l'échantillon est découpée à l'aide d'un microtome LEICA EMKMR2 avec des coupes successives de 20 μm à 1 μm pour obtenir une surface nette.

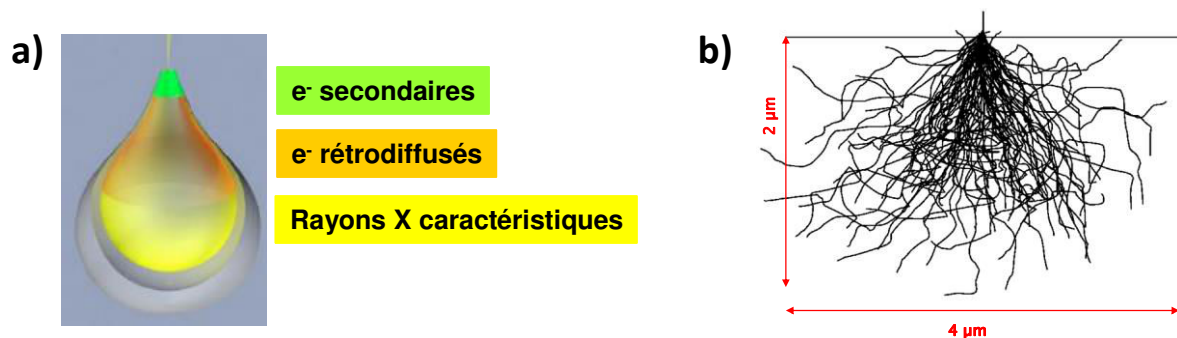
Dans les deux cas, les échantillons sont fixés à l'aide d'un scotch carbone sur un support métallique MEB et des ponts de laques d'argent sont réalisés afin de permettre les liaisons conductrices entre la surface de l'échantillon et le support. Un dépôt de 30 nm d'or/palladium est ensuite réalisé à la surface des échantillons pour permettre l'évacuation des électrons et limiter ainsi les effets de chargement pendant les observations.

2.1.3.2 Caractérisation des échantillons

Les observations microscopiques ont été réalisées à l'aide d'un MEB LEO STEREOSCAN 440 sur la plateforme ASTRE de l'Université Savoie Mont Blanc. Deux détecteurs ont été utilisés au cours de notre étude : le détecteur d'électrons secondaires, permettant d'observer la topographie de la surface, et le détecteur d'électrons rétrodiffusés,

mettant en avant le contraste chimique avec des zones plus claires pour les parties contenant les atomes les plus lourds. La plupart des images réalisées ont été obtenues avec une tension comprise entre 15 à 20 keV et des grossissements compris entre 500 et 5000.

Les analyses par spectroscopie EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy) ont été réalisées à l'aide d'une sonde Quantax EBSD (diffraction des électrons rétrodiffusés) (Bruker AXS) couplée au MEB. Dans le cas de nos analyses, les échantillons sont bombardés par un faisceau d'électrons d'énergie de l'ordre de 15 à 20 keV pendant 500 sec et à une distance optimale de travail d'environ 20-25 mm. L'impact provoque le rayonnement de rayons X caractéristiques des éléments constituant l'échantillon. Ce détecteur permet d'identifier les photons et donc la nature des éléments présents. L'interaction électron-matière se produit dans une poire de dimensions de l'ordre du micromètre ce qui permet une bonne résolution spatiale (Figure 9a et b).



**Figure 9 a) Schéma de la poire d'interaction en microscopie électronique (© C.M.E.B.A),
b) Simulation de Monte Carlo d'une poire d'interaction dans un polymère avec une tension de 15 keV.**

Les photons X sont captés par le détecteur, le nombre de coups (directement relié au nombre de photons émis passant par le détecteur) étant compris entre 1000 et 2000 dans nos conditions expérimentales. En fin d'analyse, des cartographies des surfaces étudiées sont réalisées pour les éléments chimiques suivants : Al, C, O et N.

2.2 Traction

Les essais de traction ont été réalisés sur le banc de traction ADAMEL LHOMARGY, équipé d'un capteur de force de 100N. Les éprouvettes ont été découpées à l'emporte-pièce sous forme d'haltère de type B2 suivant la norme ISO527, dans le sens machine (MD) et le sens transverse (TD). Les échantillons sont soumis à une sollicitation en traction à vitesse imposée, 5 mm/min. La force appliquée en fonction de l'allongement est enregistrée puis convertie en contrainte en fonction de la déformation. Dans un premier temps les mesures ont été effectuées à (23 ± 1) °C afin de déterminer le module de Young E et la contrainte au seuil d'écoulement σ_y des films constitutifs, ces derniers ne figurant pas toujours sur les *datasheets*. Dans un second temps, ces mêmes paramètres ont été déterminés à (70 ± 1) °C.

2.3 La gravimétrie d'absorption de vapeur d'eau (DVS)

2.3.1 Appareil

Les essais de sorption gravimétrique de vapeur d'eau ont été réalisés sur un DVS-IGASorp (Dynamic Vapour Sorption) de la société « Hiden Isochema Limited » (Warrington, Angleterre) (Figure 10a). Cet appareil mesure la masse d'un échantillon à l'aide d'une microbalance de type Cahn dans des atmosphères de température et d'humidité contrôlées. La plage d'utilisation du DVS est de 5 à 85 °C en température et de 0 à 95 %HR en humidité relative.

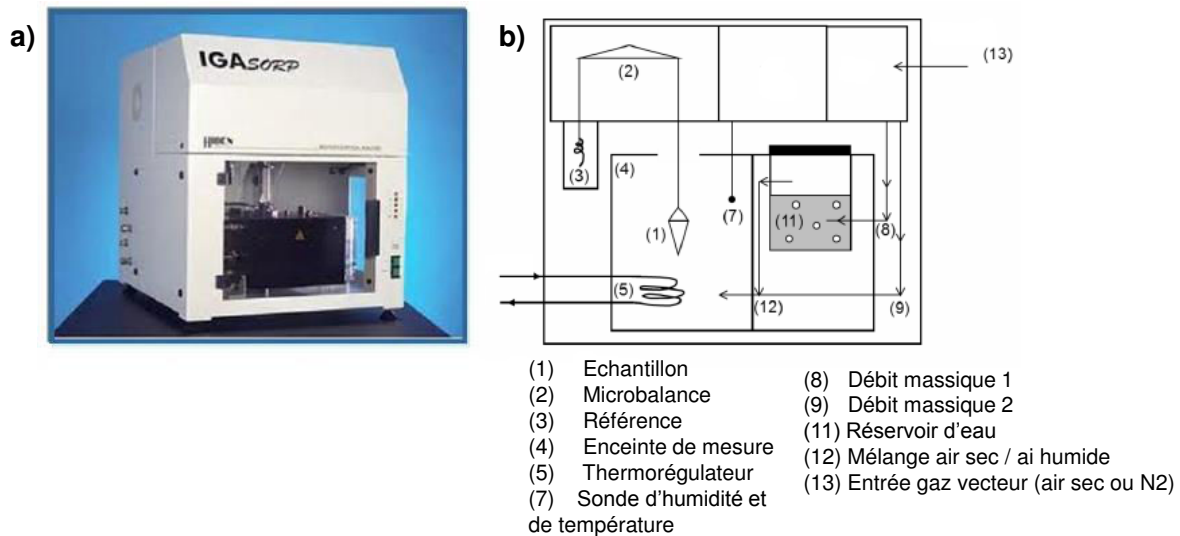


Figure 10 a) DVS IGASorp (© Hiden Isochema), b) schéma du système de microbalance

Les atmosphères humides sont obtenues par mélange d'un flux humide et d'un flux sec séparés qui sont commandés par deux régulateurs de débit massique différents. Le gaz vecteur utilisé peut être soit de l'air sec ou de l'azote. Le flux humidifié résultant est vérifié dans la chambre de l'échantillon avec une sonde d'humidité Rotronic, qui mesure en permanence la teneur en eau (avec une précision de ± 1 % entre 0-90 %HR et ± 2 % entre 90-95 %HR) et fournit des informations à l'instrument pour permettre un contrôle automatisé (précision de la régulation $\pm 0,1$ %RH). Dans le cas de nos essais, l'azote a été choisi comme gaz vecteur avec un flux d'application de 250 ml/min environ. La température jouant un rôle important dans la maîtrise du RH, la mesure nécessite un contrôle de température très stable. Celui-ci est effectué avec une sonde platine Pt 100 dont la précision de mesure est de $\pm 0,1$ °C et la précision de régulation de $\pm 0,05$ °C.

La mesure de masse est assurée par une microbalance électronique ultra-sensible (Figure 10b). La microbalance est isolée de la chambre d'échantillon et elle est maintenue à 90 °C pour éviter des effets de condensation et donc son endommagement. L'échantillon est suspendu à un crochet pour limiter l'effet de la condensation pendant l'expérience. La capacité de la balance est de 1 mg à 4,5 g et celle-ci dispose de 3 gammes de pesée : 25/200/1000 mg. Le choix de la gamme de pesée dépend de la quantité d'eau sorbée par le matériau pour un cycle donné. Dans le cas de notre étude sur le PET, la masse des

échantillons est d'environ 70 mg, ce qui offre une surface de contact de 2x2 cm², et la gamme de pesée sélectionnée est 200 mg. Pour cette gamme, la précision est de 1 µg.

2.3.2 Essai

Les mesures de sorption d'eau s'effectuent en deux étapes : un séchage pour retirer l'eau résiduelle suivi par un isotherme de sorption permettant de déterminer les différents paramètres de sorption et de diffusion.

2.3.2.1 Séchage

Le séchage du PET est effectué à 40 °C. Cette température est choisie pour accélérer le séchage sans pour autant modifier la structure du polymère. L'échantillon est considéré comme sec lorsque sa masse devient stable, et donc lorsque $|m_t/m_\infty| \rightarrow 1$.

Un calcul préliminaire a permis d'évaluer le temps de séchage nécessaire pour un échantillon de PET amorphe de 900 µm à 40 °C via l'Equation 2 :

$$\left| \frac{m_t}{m_\infty} \right| \rightarrow 1 \Rightarrow t = \frac{\pi h^2}{16D}$$

Equation 2

Avec h l'épaisseur de l'échantillon (m). Pour un coefficient de diffusion D de $6,1 \cdot 10^{-13}$ m²/s (d'après Shigotemi et al.⁴ pour un PET amorphe mesuré à 45 °C – 12 %HR) proche de nos conditions de séchage, on obtient un temps de 72 heures.

2.3.2.2 Isotherme

Après que la masse sèche soit atteinte, l'échantillon est exposé à une température fixe (23, 40, 50, 60 ou 70 °C) et à un profil d'humidité relative (RH): de 0 à 90 % avec un incrément de 10 ou 5 % d'humidité relative (Tableau 8).

Tableau 8 Conditions expérimentales pour le PET amorphe

Temperature (°C)	p ₀ (mbar)	Isothermes
23	28.1	0 % à 90 %, incrément de 10 %RH
40	73.8	
50	123	
60	199	0 % à 30 %, incrément de 5 %RH
70	312	30 % à 90 %, incrément de 10 %RH

L'incrémentation de palier RH s'effectue automatiquement. Celle-ci s'effectue soit après un temps fixe, soit lorsque la variation de masse Δm entre deux relevés successifs est inférieure à 1 %. Une étude préliminaire sur un PET amorphe de 280 µm a mis en évidence que la

seconde méthode ne permettait pas forcément d'atteindre l'équilibre de masse (Figure 11). Une durée fixe de 48 h par palier d'humidité relative a donc été choisie et jugée suffisante pour observer un équilibre de masse à basse température et humidité relative.

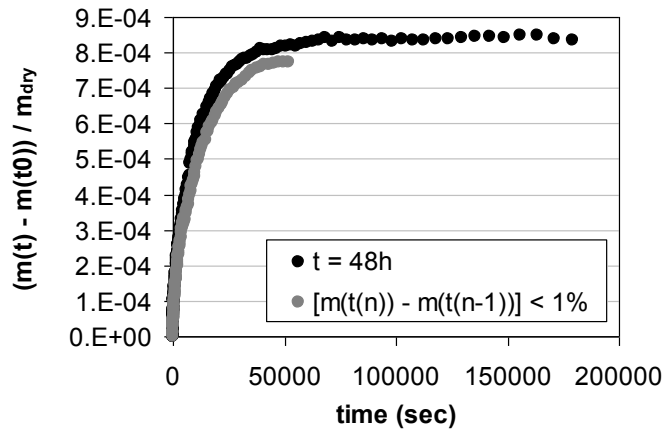


Figure 11 Cinétique de sorption APET 280 µm à 23 °C / 30 %RH. Comparaison des deux méthodes d'incrémentation du palier RH

2.3.3 Exploitation des données

2.3.3.1 Solubilité

La masse d'eau sorbée à l'équilibre, m_{48h} , est utilisée pour déterminer la concentration en eau à l'équilibre dans le polymère C ($\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3(\text{polymère})$) comme suit pour chaque palier d'humidité relative:

$$C = \frac{m_{48h} \times V_m}{M_w \times V_p}$$

Equation 3

Avec V_m , le volume molaire ($22414 \text{ cm}^3/\text{mol}$), M_w la molaire du perméant, ici l'eau, (18 g/mol) et V_p le volume du polymère (cm^3). L'isotherme de sorption est obtenu en traçant cette concentration en fonction de la pression partielle d'eau (p) déterminée par l'équation :

$$p = \frac{RH(\%)}{100} \times p_0$$

Equation 4

Où p_0 est la pression de vapeur saturante de l'eau déterminée d'après la formule de Dupré (Tableau 8).

2.3.3.2 Diffusion

Dans le cas de la diffusion Fickienne et pour des films, le coefficient de diffusion peut être déterminé à partir de l'Equation 5.

$$\frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-\frac{D(2n+1)^2 \pi^2 t}{h^2}\right]$$

Equation 5

Pour évaluer D , une modélisation des données expérimentales pour chaque palier d'humidité est réalisée avec le modèle proposé dans l'Equation 5 avec le logiciel Gnuplot. Afin de simplifier le calcul, nous avons choisi de fixer le paramètre n .

Dans le cas du PET amorphe 280 μm , la cinétique de sorption à 23 °C – 10 %HR est modélisée à l'aide de l'Equation 5 en faisant varier n de 1 à 1000. La somme finale des carrés des résidus, entre les données expérimentales et le fit, est tracée en fonction de n (Figure 12). Cette dernière diminue avec n pour se stabiliser à partir de $n=10$ environ. Pour le traitement des données et par la suite, la valeur de 100 a donc été retenue.

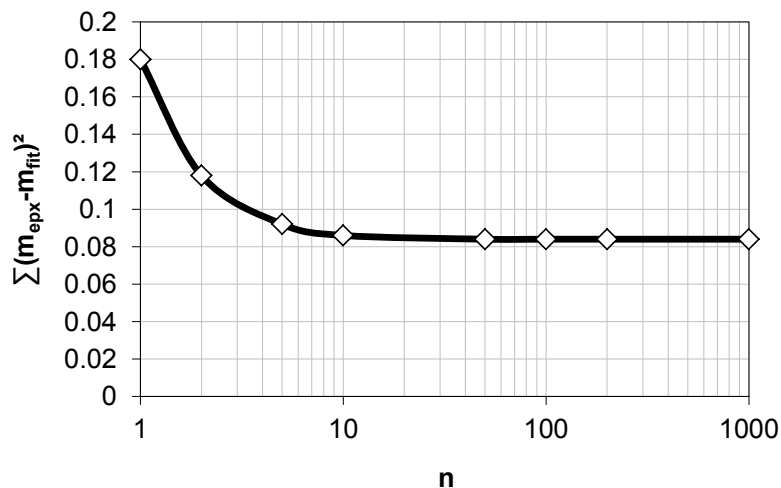


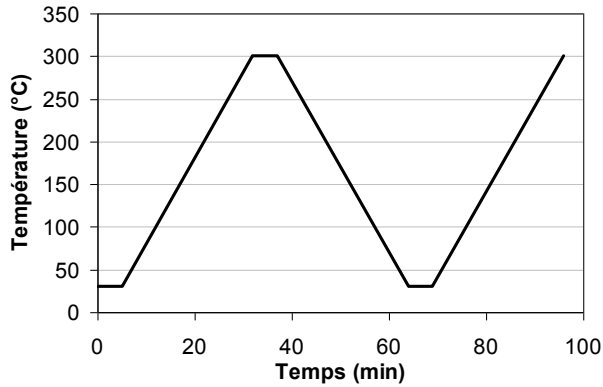
Figure 12 Somme finale des carrés des résidus en fonction de n

2.4 La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'une DSC-7 de Perkin-Elmer sous atmosphère d'azote. Une ligne de base est enregistrée préalablement lorsque les deux fours sont vides pour une vitesse de chauffe identique à celle choisie pour les échantillons de l'étude et ce sur une même gamme de température afin d'enregistrer la réponse de l'appareil. Le système est ensuite calibré avec un étalon d'indium ($T_m = 156,6$ °C, $\Delta H_m = 28,4$ J/g) et un étalon de zinc ($T_m = 419,5$ °C). La référence utilisée est une capsule d'aluminium vide. Les échantillons ont une masse comprise entre 5 et 10 mg, déterminée à l'aide d'une balance électronique de précision relative de 10^{-4} g.

Les endothermes ont été réalisés dans une gamme de température comprise entre 30 et 300 °C à une vitesse de balayage de 10 °C / min suivant le programme suivant (Figure 13) :

a)



b)

N° étape	Consignes
1	Isotherme 30 °C – 5 min
2	30 °C → 300 °C à 10 °C/min*
3	Isotherme 300 °C – 5 min
4	300 °C → 30 °C à 10 °C/min
5	Isotherme 30 °C – 5 min
6	30 °C → 300 °C à 10 °C/min**

* histoire thermique du polymère
** propriétés intrinsèques du polymère

Figure 13 a) schéma du programme de DSC, b) tableau regroupant les consignes

Le thermogramme obtenu suite à la réalisation d'un essai présente la différence de chaleur en fonction de la température de l'échantillon. Ainsi, les phénomènes de cristallisation et de fusion sont respectivement marqués par la présence d'un pic exothermique et d'un pic endothermique. Le taux de cristallinité massique (wt%) Xc_m du polymère peut être définie comme suit :

$$Xc_m = \frac{\Delta H_m + \Delta H_c}{\Delta H_m^\infty}$$

Equation 6

Avec ΔH_m , l'enthalpie de fusion, ΔH_c l'enthalpie de cristallisation et ΔH_m^∞ l'enthalpie de fusion d'un cristal parfait (125 J/g dans le cas du PET)^{1, 5}.

Dans le cas des complexes multicouches, le film de PET ne présente pas de pic de cristallisation à froid lors de la première montée en température. En effet, en sortie de production, le PET est déjà semi-cristallin. Le taux de cristallinité du PET dans un complexe multicouche est alors déterminé par la relation suivante :

$$Xc_m = \frac{1}{\omega_{PET}} \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^\infty}$$

Equation 7

Avec ω_{PET} la fraction massique de PET dans le multicouche déterminé à partir des masses volumiques et des épaisseurs de chaque composant du complexe :

$$w_{PET} = \frac{(\rho_{PET} \times \varphi_{PET})}{\sum \rho_i \times \varphi_i}$$

Equation 8

Avec ρ_i la masse volumique du matériau (g/cm³) et φ_i la fraction volumique de celui-ci (Tableau 9).

Tableau 9 Données pour déterminer la fraction massique du PET dans un complexe multicouche

Matériau	Masse volumique (g/cm ³)	Epaisseur d'une couche (µm)
PET	1.337	12
Aluminium	2.7	0.100
PU	1	2
PE	0.9	50
PP	0.9	50

Néanmoins, il est nécessaire d'utiliser le taux de cristallinité volumique Xc_v (vol %) pour effectuer une corrélation entre la spectroscopie IR et les analyses DSC:

$$Xc_v = \frac{\rho_{PETa} \times Xc_m}{\rho_{PETa} \times Xc_m + (1 - Xc_m) \rho_{PETsc}}$$

Equation 9

avec ρ_{PETa} et ρ_{PETsc} , les masses volumiques du PET amorphe et semi-cristallin, respectivement égales à 1.337 g/cm³ et 1.476 g/cm³ ^{1, 5}

2.5 Spectroscopie

Les techniques expérimentales des spectrosopes IR vont permettre d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau et de suivre les modifications de la structure chimique sous l'influence du vieillissement hygrothermique 70 °C / 90 %HR.

2.5.1 Spectroscopie Infrarouge (FTIR)

Les échantillons sont analysés à l'aide d'un spectromètre, Perkin-Elmer, Paragon 1000, équipé d'un dispositif de réflexion (PIKE Diamond MIRacle TM, Pike Technologies, Madison) pour les mesures en ATR (Attenuated Total Reflectance). Les spectres sont enregistrés dans un intervalle de fréquence comprise entre 600-4000 cm⁻¹, avec une résolution spectrale de 4 cm⁻¹ et une accumulation de 16 scans. Le rayonnement infrarouge ne sonde que la surface de l'échantillon. Le spectre background préalablement enregistré dans les mêmes conditions est automatiquement soustrait. Une correction de la ligne de base, un zéro

manuel à 1800 cm^{-1} et une normalisation avec la vibration des C-H aromatique à 720 cm^{-1} sont effectués pour chaque spectre.

Cas du PET :

Les analyses préliminaires ont mis en évidence que les spectres IR sont dépendants de l'angle entre le faisceau incident et l'orientation principale (MD) de l'échantillon (Figure 14). Bien que le faisceau ne soit pas polarisé, le mode ATR induit une polarisation de la réponse de l'échantillon. Les variations spectrales dues à l'effet d'orientation sont faibles mais elles peuvent toutefois être supérieures aux variations relatives à la dégradation. C'est pour cette raison que les analyses ont été effectuées en faisant varier l'angle entre la direction principale de l'échantillon et le faisceau incident de 0° à 360° avec un pas de $22,5^\circ$.

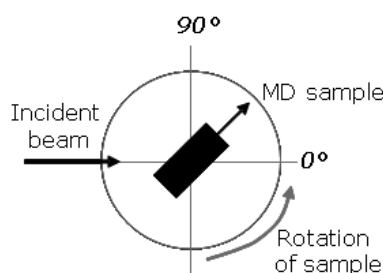


Figure 14 Orientation de l'échantillon par rapport au faisceau incident.

2.5.2 Microscopie Infrarouge

Les analyses des échantillons sont réalisées en mode réflexion avec un cristal de germanium grâce à un microscope IR Spotlight 400 Perkin Elmer couplé à un spectromètre IR Spectrum One Perkin Elmer. Le Spotlight 400 est capable de collecter 170 spectres en une seconde grâce à un détecteur linéaire segmenté MCT (Mercure Cadmium Tellure) à double matrice arrangés en 16 éléments de détection infrarouge. Ce dernier nécessite un refroidissement à l'azote liquide.

Les images spectrales ont été acquises grâce à un système de table motorisée avec :

- Une taille de pixel de résolution $1,56\text{ }\mu\text{m}$
- une accumulation de 16 scans par pixel
- une résolution spectrale de 4 cm^{-1}
- dans une gamme de longueur d'onde $700\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$

Les surfaces analysées ont une dimension de $150\text{ }\mu\text{m} \times 50\text{ }\mu\text{m}$, ce qui génère environ 3000 spectres par surface. Pour chaque spectre, le blanc (ATR background), obtenu pour les mêmes résolutions spectrale et spatiale, est soustrait automatiquement via le logiciel d'utilisation « Spectrum Image ». Une correction atmosphérique ainsi qu'une correction de bruit ont été effectuées. Lors de la normalisation des spectres, un zéro manuel à 1800 cm^{-1} est réalisé. Le traitement des données sera détaillé dans le Chapitre 2.

REFERENCES

- [1] G. Garnier. *Conception et optimisation des enveloppes pour super-isolants thermiques sous vide*. PhD thesis, Institut Polytechnique de Grenoble, 2009.
- [2] E. Pons, B. Yrieix, L. Heymans, F. Dubelley, and E. Planes. Permeation of water vapor through high performance laminates for VIPs and physical characterization of sorption and diffusion phenomena. *Energy Buildings*, 85(0):604 – 616, 2014.
- [3] B. Yrieix, B. Morel, and E. Pons. VIP service life assessment: Interactions between barrier laminates and core material, and significance of silica core ageing. *Energy Buildings*, 85(0):617 – 630, 2014.
- [4] T. Shigetomi, H. Tsuzumi, K. Toi, and T. Ito. Sorption and diffusion of water vapor in poly(ethylene terephthalate) film. *J Appl Polym Sci*, 76(1):67–74, 2000.
- [5] R. Y. F. Liu, Y. S. Hu, D. A. Schiraldi, A. Hiltner, and E. Baer. Crystallinity and oxygen transport properties of pet bottle walls. *J Appl Polym Sci*, 94(2):671–677, 2004.

PARTIE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

PARTIE III : RESULTATS ET DISCUSSION

Les vieillissements statiques sur PIV en conditions sévères 70 °C – 90 %HR ont été conduits pendant 3 ans aux Renardières par EDF. Après cette période d'exposition, le matériau de cœur n'est plus sous vide, la conductivité thermique du PIV est équivalente à celle de l'air immobile (25 mW/(m.K)) et le PIV n'est plus alors considéré comme un super isolant, il ne remplit plus sa fonction. La Figure 15 représente les mesures de conductivités effectuées pendant la première année de vieillissement. Le vieillissement du PIV, caractérisé par l'augmentation de la conductivité, s'effectue dès la première année de conditionnement.

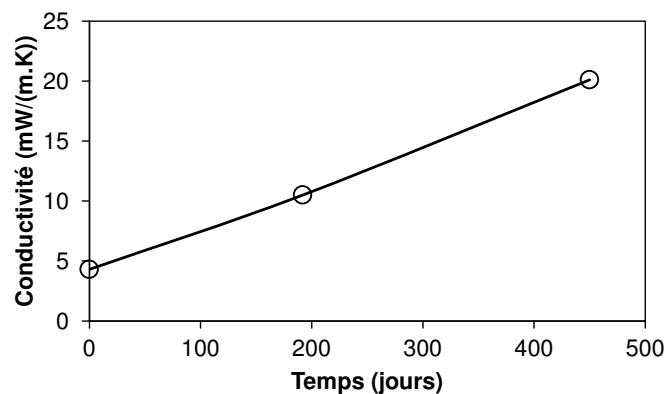


Figure 15 Conductivité du PIV d'étude en fonction du temps

La raison de cette perte de fonction est que le complexe présente de multiples défauts macroscopiques en surface (Figure 16b en comparaison avec la Figure 16a).

a)



b)



Figure 16 a) Enveloppe barrière à t0, b) Fragment de l'Enveloppe barrière après vieillissement sur PIV (70 °C – 90 %HR – 870 jours)

D'un point de vue très pratique, nous constatons tout d'abord une forte fragilisation du complexe après vieillissement. Celle-ci rend compte d'une perte des propriétés mécaniques de l'enveloppe. Ce comportement est très spécifique des conditions sévères pour lesquelles les effets de l'eau sont amplifiés par la température. La dégradation chimique a des répercussions directes sur les propriétés microstructurales des polymères, et donc sur leur tenue mécanique. Il est vraisemblable que l'action de l'eau conduit à une dégradation

chimique du PET et de la colle polyuréthane. Dans le cas du PET, une hydrolyse des chaînes polymères peut être observée conduisant à un phénomène de scission des chaînes et la diminution de la masse molaire associée peut sans doute expliquer la perte de propriété mécanique constatée. Il est également possible que l'action de l'eau puisse sur un polymère induire différents phénomènes physiques comme la plastification et le gonflement, qui participent aussi à la fragilisation des films. Les propriétés mécaniques des matériaux constitutifs du complexe, et donc les propriétés mécaniques du complexe en lui-même, peuvent s'en trouver altérées.

Une simple observation permet également de mettre en évidence une dégradation prononcée des couches d'aluminium. Les conditions sont également sévères pour la barrière métallique qui s'est probablement dégradée par corrosion.

Finalement l'observation visuelle suggère que les différentes interfaces du complexe sont des points faibles dans le maintien de la cohésion de la structure. L'analyse très macroscopique des complexes multicouches nous révèle en effet des délaminations à toutes les interfaces que ce soit métal/polymère ou polymère/polymère. Des auteurs ont déjà reporté ces décohésions interfaciales au cœur de matériaux similaires et proposé différentes origines. Ces dernières pourraient être liées d'une part aux procédés de fabrication des films, de métallisation et de complexage⁶, mais aussi à la dégradation chimique des différents composants constituant l'interface⁷.

Afin d'augmenter la durabilité des PIV, il est nécessaire de mieux appréhender les mécanismes de dégradation afin de proposer des solutions efficaces d'amélioration des complexes. La dégradation des complexes doit ainsi être caractérisée à différentes échelles, pour pouvoir identifier les causes principales de perte de propriétés.

Nous nous intéresserons tout d'abord aux mécanismes de transport de l'eau dans le PET qui est le matériau polymère le plus exposé.

⁶ T. Djilali. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2007

⁷ Kurtz,S et al., Technical report, IEA-PVPS, 2014.

CHAPITRE 1

SORPTION ET DIFFUSION DE L'EAU DANS LE PET

CHAPITRE 1 : SORPTION ET DIFFUSION DE L'EAU DANS LE PET

Ce chapitre est divisé en trois parties. Dans un premier temps une étude bibliographique généraliste sur la perméabilité des polymères puis axée sur la sorption d'eau dans le PET, qui nous le rappelons est le matériau le plus exposé dans les enveloppes, sera réalisée. Dans un second temps des mesures de sorption gravimétrique de vapeur d'eau seront effectuées sur un PET. Ces mesures permettront d'évaluer les coefficients de sorption et de diffusion afin d'identifier les modifications microstructurales induites par une exposition en température et humidité du film PET, ayant un impact direct sur ses propriétés fonctionnelles (mécaniques et barrières). Les analyses seront tout d'abord réalisées sur un PET amorphe pour l'aspect général. Les résultats seront présentés sous la forme d'un article rédigé en anglais. Les analyses seront ensuite transposées sur un PET semi-cristallin, souvent privilégié au PET amorphe dans la conception des enveloppes barrières.

1. Etude bibliographique

1.1 Principes généraux

La propriété barrière aux gaz (O_2 , N_2 et vapeur d'eau) est le facteur déterminant de la performance des complexes multicouches métallisés. L'évaluation de ces propriétés se fait habituellement par l'utilisation du concept de perméabilité ou perméance. Sa mesure sur des produits aussi étanches que les complexes commerciaux pour enveloppe de PIV a nécessité la mise au point de méthodes spécifiques, soit sur des coupons de films ou complexes (méthode optique par mesure d'éclairement¹, méthode manométrique² ou bien sur des PIV fabriqués avec les complexes de l'étude (méthode indirecte par mesure de gain de masse²). Il a été mis en évidence que ce sont principalement les micro-défauts (tels que les trous) dans la couche métallisée qui gouvernent le débit total de perméation et donc que la qualité de la métallisation est le facteur principal de la performance barrière³ (Figure 17).

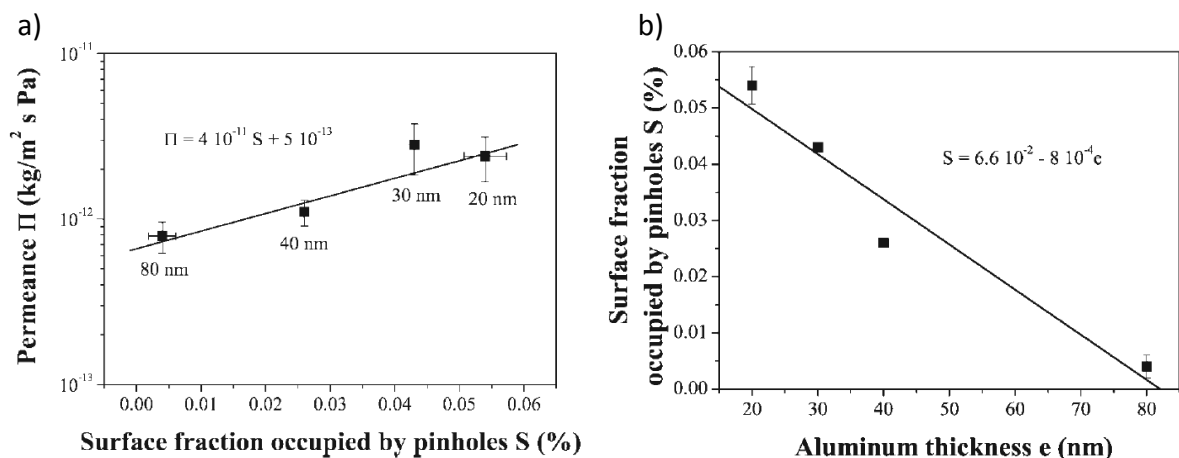


Figure 17 a) Variation de la perméance avec la fraction surface de trous. b) Dépendance de la fraction surfacique de trous avec l'épaisseur de dépôt d'aluminium.³

Néanmoins, le comportement du polymère pour la perméation gazeuse est crucial pour la compréhension des propriétés barrières de ces membranes multicouches puisque la diffusion des espèces perméantes se produit à travers le film polymère lui-même. Il est possible d'obtenir la perméabilité totale d'une membrane multicouche grâce à une loi de superposition correspondant à une stratification idéale, *Ideal Lamine Theory (ILT)*, dès lors que les propriétés de chaque couche sont connues³.

$$\frac{h}{P_{ILT}} = \sum \frac{e_{elem}}{P_{elem}}$$

Equation 10

où e_{elem} et h sont respectivement l'épaisseur de chaque couche élémentaire et l'épaisseur totale de la membrane multicouche ($\sum e_{elem} = h$), P_{elem} et P_{ILT} sont respectivement les perméabilités apparentes de chaque couche élémentaire et la perméabilité apparente de la membrane multicouche dans son ensemble.

L'étude séparée de ces membranes polymères homogènes constitue donc une première étape, notamment l'étude du PET qui est la première couche de polymère de l'enveloppe barrière à être exposée aux transferts de masses. Même si la perméance est le paramètre le plus pertinent pour évaluer la performance de l'enveloppe barrière et des constituants, la mesure du coefficient de diffusion et de sorption est un bon moyen pour affiner les prédictions de durée de vie des PIV en caractérisant les différents phénomènes pour un couple polymère/pénétrant.

1.1.1 Théorie sur la perméabilité des polymères

Le transfert d'un gaz à travers les polymères résulte d'un mécanisme de sorption-diffusion⁴. Celui-ci peut être décrit sous la forme d'un processus en trois étapes (Figure 18) :

- Condensation et solubilisation du pénétrant à la surface de la membrane (adsorption)
- Diffusion de l'espèce perméante dissoute à travers la membrane (diffusion).
- Evaporation sur l'autre face de la membrane (désorption).

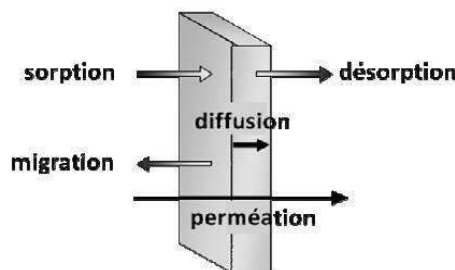


Figure 18 Phénomène de transport de matière au travers d'un film⁴

La vitesse de pénétration d'un gaz à travers une membrane peut être décrite par une loi de Fick :

$$J_i = D_i \nabla C_i$$

Equation 11

J_i , la quantité de perméant traversant le polymère par unité d'aire, D_i est le coefficient de diffusion et ∇C_k le gradient de concentration du perméant dans toutes les directions du polymère.

Quand la diffusion se passe seulement dans une direction x (épaisseur de la membrane considérée bien inférieur aux autres dimensions), que le gaz est considéré comme parfait ou que les concentrations sont faibles, la relation se réduit à :

$$J_x = -D \frac{\partial C}{\partial x}$$

Equation 12

Pour une membrane homogène non poreuse à t fixe et en faisant l'hypothèse d'un coefficient de diffusion homogène, la loi de Fick en régime permanent peut être intégrée sur l'épaisseur. Ainsi la perméabilité P aux gaz considérés dépend de deux facteurs, en supposant que la loi de Henry (variation linéaire de la concentration avec la pression) soit validée:

$$P = D \times S$$

Equation 13

Avec S le coefficient de solubilité : paramètre thermodynamique qui caractérise le nombre de molécules de gaz sorbées à la surface, et D le coefficient de diffusion : paramètre cinétique qui caractérise la mobilité des molécules de gaz qui diffusent à travers la membrane.

1.1.2 Mesure des coefficients de transport

Différentes stratégies expérimentales sont utilisées pour déterminer P , S et D .

- Une technique courante consiste à mesurer, dans une expérience de perméation au gaz, la perméabilité P à l'état stable et le coefficient de diffusion D dans le régime transitoire qui précède l'état stable, qui est appelée la méthode du « time-lag ». S est alors estimé selon le modèle de solution-diffusion comme le rapport de P divisé par D (Figure 19).
- Une procédure plus précise repose sur les déterminations indépendantes de P dans les expériences de perméation à l'état stable et S dans les mesures d'équilibre de sorption. Dans ce cas, D est estimé en utilisant le modèle de solution-diffusion comme étant le rapport de P divisé par S .
- La troisième variante possible est la mesure directe de S et D dans des expériences de cinétique de sorption et l'estimation de P en tant que produit de S et D (Figure 19).

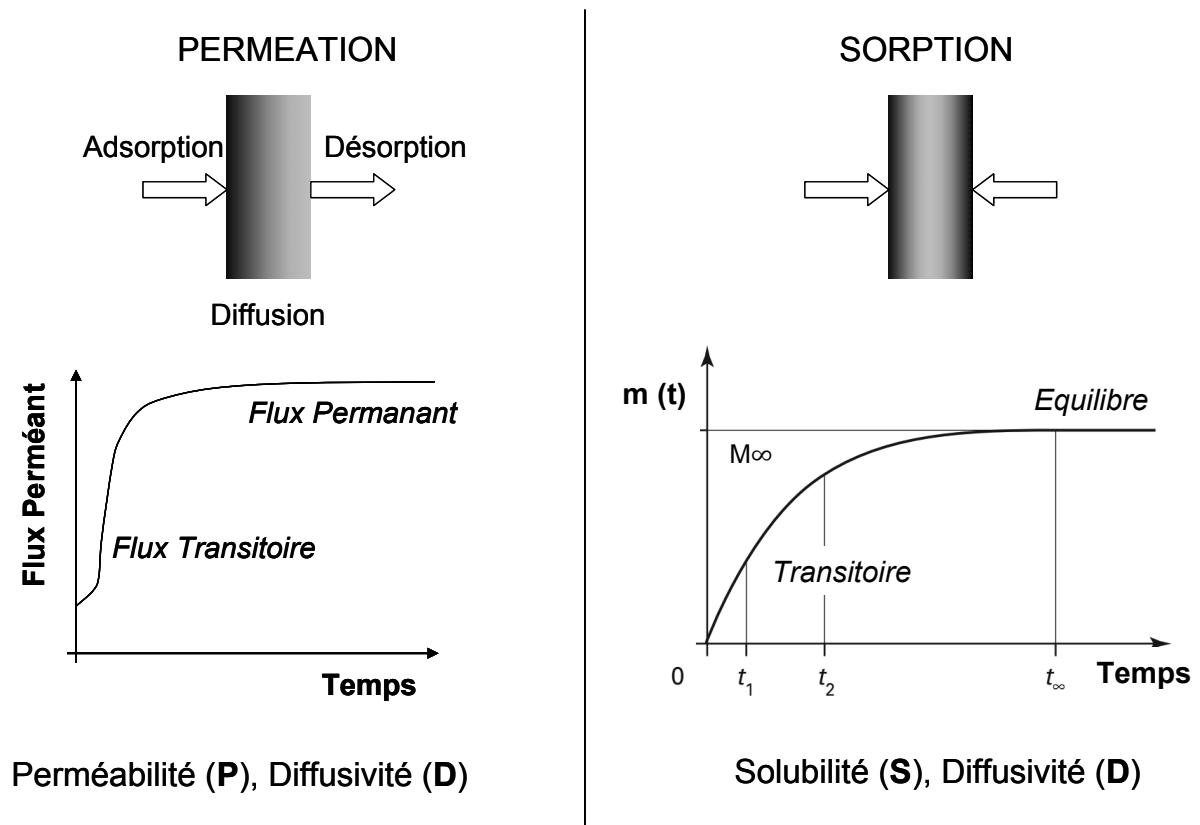


Figure 19 Les mesures de perméation et sorption-diffusion sont deux approches complémentaires⁵

1.1.2.1 Mesure de perméation

Le principe de base pour mesurer le débit de perméation à travers une membrane, pour les gaz et la vapeur d'eau est le suivant : une membrane est placée entre deux atmosphères gazeuses de pression et composition différentes, le côté amont avec une pression partielle plus élevée que le côté aval. La mesure du flux de perméant au travers de la membrane est mesurée et celui-ci augmente jusqu'à un flux stabilisé (régime permanent). En régime permanent, le flux de perméation stabilisé J_{∞} est lié à la perméabilité P par la relation suivante :

$$J_{\infty} = P \frac{\Delta p}{h}$$

Equation 14

Avec h l'épaisseur totale de la membrane et Δp la différence de pression entre les deux atmosphères.

L'examen du régime transitoire permet de remonter au coefficient de diffusion via la méthode dite du « time-lag » (Figure 20). Pour cela, la quantité cumulée de perméant ayant traversée l'échantillon, Q , est calculée en intégrant le signal de flux. Ainsi, l'extrapolation à Q nul de la

courbe de quantité cumulée de perméant en fonction du temps permet l'obtention d'un temps caractéristique t_L lié au coefficient de diffusion par la relation :

$$D = \frac{h^2}{6t_L}$$

Equation 15

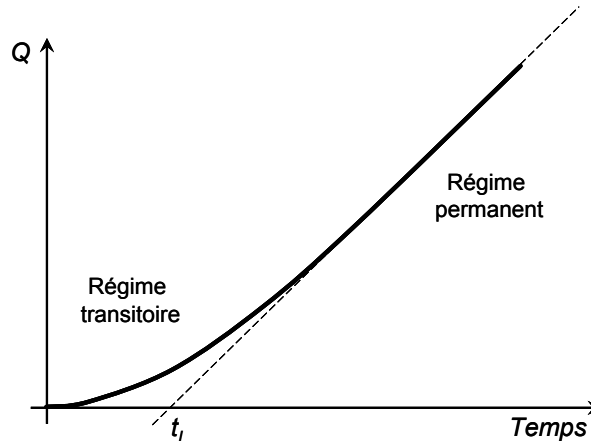


Figure 20 Détermination du coefficient de diffusion par mesure manométrique : méthode du « time lag »

Plusieurs méthodes sont disponibles pour mesurer ces deux paramètres : la méthode manométrique (pour tous les gaz)², la méthode de la coupelle^{1, 3}, la méthode électrolytique (vapeur d'eau), le test au calcium (vapeur d'eau), la méthode à l'eau tritiée (vapeur d'eau)⁶.

1.1.2.2 Mesure de sorption gravimétrique

Les méthodes gravimétriques sont disponibles pour mesurer les isothermes de sorption, et ainsi les coefficients de solubilité et de diffusion de gaz dans des polymères. Le principe de la méthode gravimétrique est de mesurer la variation de masse d'un échantillon lorsque la composition gazeuse environnante est modifiée (Figure 21).

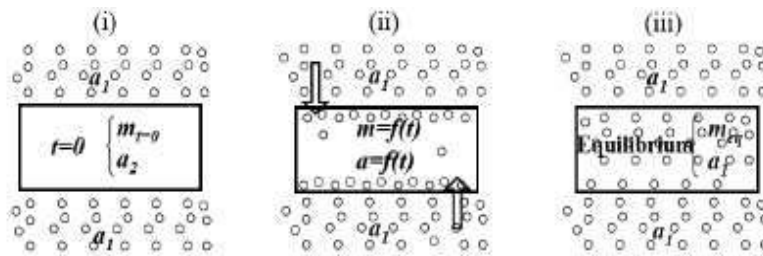


Figure 21 Mécanisme de sorption dans un polymère⁵

En mode dynamique, i.e. lorsque la pression partielle du pénétrant passe d'une valeur p_0 à une valeur p_∞ , il est possible d'étudier la diffusion du pénétrant dans les polymères. En mode statique, i.e. à pression partielle constante, ces essais permettent d'accéder aux valeurs d'équilibre d'un polymère exposé à une certaine pression et ainsi d'accéder à la solubilité S du perméant dans le polymère. Si des mesures sont effectuées à une même température

pour différentes pressions, cela permet d'obtenir les isothermes de sorption du solvant solvaté dans le polymère.

1.1.2.2.1 Mode de sorption et coefficient de solubilité

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 microvides⁷. La quantité de molécules dissoutes dispersées dans la matrice du polymère à l'équilibre et leur mode de sorption, dans des conditions données, sont gouvernés par la thermodynamique du système polymère/pénétrant. Il existe cinq cas classiques de sorption⁴ représentés sur la Figure 22. Le Tableau 10 indique pour chaque modèle de sorption la nature des interactions dominantes.

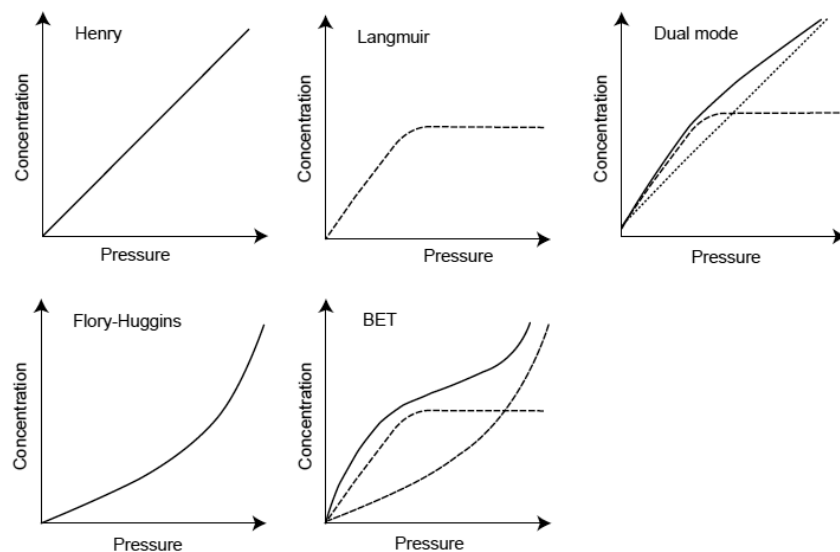


Figure 22 courbes typiques d'isotherme de sorption ⁴

Tableau 10 Nature des interactions pour chaque modèle de sorption illustré en Figure 22 ⁴

Sorption mode	Main component interactions
Henry	polymer-polymer
Langmuir	polymer-penetrant
Dual mode	combination of Henry's and Langmuir modes
Flory-Huggins	penetrant-penetrant
BET	combination of Langmuir and Flory-Huggins modes

Le comportement le plus simple est celui de la loi de Henry : la concentration du pénétrant dans le polymère (C) est proportionnelle à la pression partielle (p) selon l'équation:

$$C = k_D \times p$$

Equation 16

k_D étant le coefficient de solubilité de Henry du pénétrant dans le polymère.

Le gaz est dispersé aléatoirement dans la matrice, ce qui fait que les interactions polymère/polymère sont préférées. Ce mode est essentiellement observé pour de faibles pressions. Pour les pressions élevées, la concentration du pénétrant dans le polymère peut dévier de la loi de Henry. Cette courbure positive peut être attribuée au mécanisme de Flory-Huggins décrit par l'équation suivante⁸ :

$$\ln(a) = \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \ln(\varphi_i) + (1 - \varphi_i) + \chi(1 - \varphi_i)^2$$

Equation 17

Où a représente l'activité thermodynamique du composé, définie par la pression de vapeur p divisée par la pression saturante p_0 à la température expérimentale, φ_i est la fraction volumique de perméant dans le polymère et χ le paramètre enthalpique d'interaction entre le soluté et le polymère. Dans ce cas, les interactions entre les molécules diffusantes sont plus fortes que les interactions pénétrant/polymère. Deux interprétations physiques de ce comportement sont possibles :

- Plastification du polymère par les molécules sorbées
- Association de clusters (gonflement)⁴

Une concavité peut être observée dans le domaine des faibles activités. Elle est attribuée à un mécanisme de type Langmuir et est interprétée comme le piégeage de molécules de perméants dans des sites spécifiques (micro-vides) établissant des interactions pénétrant/polymère⁴. Ces isothermes sont souvent modélisées avec succès par le Dual Mode. Ce modèle postule donc l'existence de deux populations de molécules diffusantes. La concentration totale est donc la somme des populations de Henry (C_D) et de Langmuir (C_H) :

$$C = C_D + C_H = k_D p + \frac{C'_H b p}{1 + b p}$$

Equation 18

C'_H est la capacité de Langmuir qui est homogène à une concentration (le volume de la monocouche divisé par le volume totale), et b est le coefficient d'affinité de Langmuir (Pa^{-1}).

Le dernier cas de sorption est le mécanisme de BET (Brunauer-Emmet-Teller). Il correspond à la combinaison des mécanismes de Langmuir et de Flory-Huggins. De nombreux modèles mathématiques ont été développés par divers auteurs afin de définir les paramètres de solubilité (G.A.B (Guggenheim-Anderson-de Boer), Hasley, Oswin, Smith...)⁹. Dans le cas des matériaux hydrophylques tel que les fibres naturelles^{9, 10} et diverses membranes¹¹, le modèle de Park est le plus utilisé. Ce modèle correspond à de la multisorption qui peut être divisé en trois étapes : Langmuir sorption, Loi de Henry et clustering.

1.1.2.2.2 Cinétique de sorption et coefficient de diffusion

La diffusion est le processus responsable du déplacement de la matière d'un point d'un système vers un autre point. Dans l'étude de la diffusion de solvants dans les polymères, différents comportements peuvent être observés. La diffusion du solvant est liée aux propriétés physiques du polymère et aux interactions entre le polymère et le solvant. Alfrey et al.¹² ont proposé une classification fondée sur les vitesses relatives de diffusion et de relaxation du polymère. Selon les cas de figure, ces auteurs distinguent une diffusion soit Fickienne (Cas I), soit non Fickienne (Cas II) ou soit une diffusion anormale. Pour avoir une idée du mécanisme impliqué des transports, une pratique courante consiste à ajuster les résultats de sorption par une loi du type^{13 14}:

$$\frac{m_t}{m_\infty} = Kt^n$$

Equation 19

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

Diffusion Fickienne (Cas I) : $n=1/2$

Le Cas I est généralement observé quand on travaille au-dessus de la température de transition vitreuse (T_g). Quand le polymère est à l'état caoutchoutique, les chaînes macromoléculaires ont une mobilité élevée qui permet une diffusion du solvant facilitée. Donc la vitesse de relaxation du polymère est supérieure à la vitesse de diffusion du solvant. Dans le cas de la diffusion Fickienne dans une seule direction (la membrane est considérée comme infinie, i.e. épaisseur $\gg$ aux autres dimensions), la diffusion peut être modélisée à partir de la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Equation 20

La solution exacte de cette équation pour une plaque exposée sur ses deux faces à une pression partielle de l'eau p_∞ peut s'écrire¹⁵ :

$$\frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[-\frac{D(2n+1)^2 \pi^2 t}{h^2} \right]$$

Equation 21

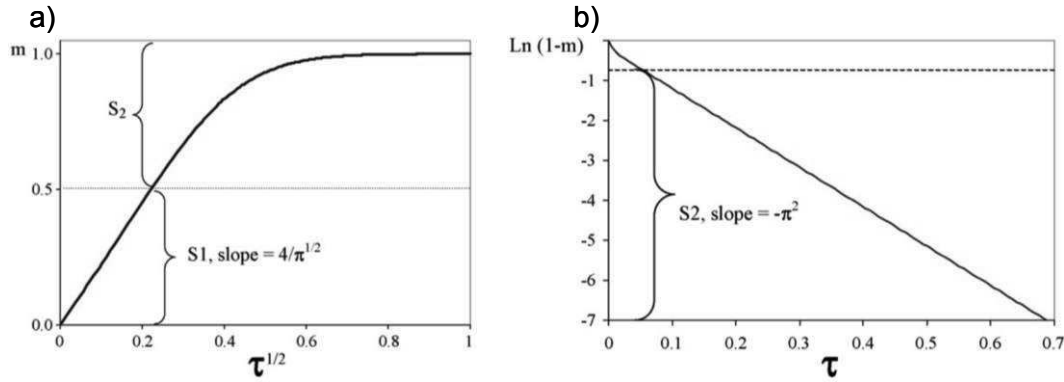


Figure 23 Cinétique de sorption a) en fonction de $\sqrt{t}$, b) variation de $\ln(1-m)=f(t)$ pour la seconde partie de la sorption, i.e. $mt/m_\infty > 0.5$ ¹⁶

Aux temps courts, $m_t/m_\infty < 0.5$, la solution analytique est donnée par l'Equation 22. D est alors déterminé à partir de la pente de la courbe $m_t/m_\infty=f(\sqrt{t})$ (Figure 23a). Aux temps long, $m_t/m_\infty > 0.5$, D est obtenu à l'aide de l'Equation 23 (Figure 23b).

$$\frac{m_t}{m_\infty} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{Dt}{h^2}}$$

Equation 22

$$\ln\left(1 - \frac{m_t}{m_\infty}\right) = \ln\left(\frac{8}{\pi^2}\right) - \frac{\pi^2 Dt}{h^2}$$

Equation 23

Diffusion non Fickienne (Cas II) : $n=1$ et diffusion anormale : $1/2 < n < 1$

Ce cas est principalement observé pour les polymères vitreux, quand la température de l'étude est en dessous de T_g . Dans le cas II, la vitesse de diffusion est plus rapide que la vitesse de relaxation du polymère, alors que dans la diffusion anormale ces deux vitesses sont de même ordre de grandeur. Les phénomènes de sorption sont affectés par la présence de micro-vides et par les cinétiques de gonflement. Dans les deux cas, les coefficients de diffusion deviennent fonction du temps.

1.1.2.2.3 Bilan

Les formes des isothermes de sorption et des cinétiques de diffusion déterminent la perméabilité du polymère. Detellante et al.¹¹ regroupent dans un tableau (Tableau 11) la dépendance du coefficient de diffusion et de sorption avec l'activité pour les différents modes de sorption identifiés.

Tableau 11 Variation des coefficients de sorption et diffusion avec l'activité de l'eau en fonction du type d'isotherme de sorption pour les polymères ¹¹

Classification	Activity dependence of solubility (<i>S</i>) and diffusivity (<i>D</i>) coefficients	Characteristics of the system	Polyimides examples [7]
Type 1: Henry	<i>S</i> and <i>D</i> independent of <i>a</i> ^a	Weak water-polymer interactions	BPDA-ODA, Ultem
Type 2: clustering	<i>S</i> $\nearrow$ and <i>D</i> $\searrow$ when <i>a</i> $\nearrow$	Hydrophobic polymer matrix	6FDA-ODA
Type 3: dual-mode (Henry-Langmuir)	<i>S</i> $\searrow$ and <i>D</i> $\nearrow$ when <i>a</i> $\nearrow$	Glassy polymers	BPDA-DDS, PMDA-ODA, LARC-TPI
Type 4: Flory-Huggins	<i>S</i> $\nearrow$ and <i>D</i> $\nearrow$ when <i>a</i> $\nearrow$	Strong water-polymer interactions	None
Type 5: BET II ^b	Sigmoid <i>S</i> and <i>D</i> $\nearrow$ when <i>a</i> $\nearrow$	Very hydrophilic polymers (polar or ionic groups)	None

^a *a*: water activity.

^b BET II: Brunauer-Emmett-Teller model [8].

Pour les faibles sorption dans les polymères, les coefficients de sorption et diffusion sont généralement indépendants de la concentration de gaz dans le polymère ce qui entraîne aucun changement au niveau de la perméabilité. Cependant, certains perméants sorbent dans des polymères à un degré tel qu'ils plastifient le polymère et entraînent une augmentation du coefficient de diffusion et par la même occasion de la perméabilité. Cela s'explique par l'augmentation du volume libre qui augmente la mobilité des chaînes polymères. Inversement, les phénomènes de clustering conduisent à une diminution du coefficient de diffusion^{17, 18}. Le dual mode entraîne quant à lui une diminution de la perméabilité avec l'augmentation de pression.

1.1.3 Paramètres influençant les mécanismes de transports

De nombreux facteurs peuvent influencer les mécanismes de diffusion et de sorption : le perméant, le polymère, la compatibilité polymère / perméant et les facteurs environnementaux. Dans le cas de notre étude, notre attention se portera plus particulièrement sur l'impact de la température et des propriétés des polymères.

1.1.3.1 Influence de la température

La diffusion dans les polymères est un processus thermo-activé ¹⁹. La dépendance de la diffusivité vis-à-vis de la température est donc représentée par la loi d'Arrhénius. La perméabilité dépend également de la température suivant la loi Arrhénius :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right)$$

Equation 24

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{E_P}{RT}\right)$$

Equation 25

Les termes pré-exponentiels, D_0 et P_0 , représentent les valeurs limites des différents coefficients de transport pour une agitation moléculaire infinie ($T \rightarrow \infty$), E_D et E_P les énergies

d'activation pour la diffusion et la perméabilité. L'effet de la température sur le coefficient de solubilité est quant à lui couramment exprimé par la relation de Van't Hoff ⁷:

$$S = S_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_S}{RT}\right)$$

Equation 26

S_0 , le facteur pré-exponentiel et ΔH_S l'enthalpie nécessaire à la dissolution d'une mole de perméant dans le polymère. En accord avec l'équation, l'énergie d'activation de perméation peut être définie comme la somme de l'énergie d'activation de la diffusion et de l'enthalpie de sorption :

$$E_P = E_D + \Delta H_S$$

Equation 27

L'effet de la température sur la perméabilité est principalement déterminé par l'impact de la température sur la diffusivité et la sorption. Pour la diffusion, l'énergie d'activation est toujours positive. L'enthalpie de sorption peut quant à elle être positive ou négative. Si la variation du coefficient de diffusion avec la température prime sur l'enthalpie de sorption, la perméabilité augmentera avec la température et inversement.

1.1.3.2 Influence du polymère

1.1.3.2.1 Cristallisation

L'augmentation de la cristallinité dans un polymère diminue généralement la perméabilité aux gaz. La cristallinité influence donc à la fois les coefficients de solubilité et de diffusion. L'hypothèse est que dans un polymère semi-cristallin, la sorption et la diffusion ne se produisent que dans la partie amorphe. Pour cela, on suppose que la nature de la phase amorphe est la même malgré l'existence de zones cristallines. Les domaines cristallins sont donc des barrières imperméables pour la diffusion, et des volumes exclus pour la sorption. Le modèle à deux phases est souvent utilisé pour décrire la solubilité dans un polymère semi-cristallin ²⁰ :

$$S = S_a \varphi_a$$

Equation 28

Avec S_a , le coefficient de solubilité d'un polymère amorphe et φ_a la fraction volumique de phase amorphe dans le polymère semi-cristallin.

Michaels et al ²¹, expriment l'effet de cristallinité sur la diffusion de pénétrant en utilisant le modèle suivant :

$$D = \frac{D_a}{\tau\beta}$$

Equation 29

où D_a est le coefficient de diffusion pénétrant dans le polymère amorphe, τ est facteur de tortuosité caractérisant le chemin emprunté par les molécules de perméant à travers les régions amorphes et β est le facteur d'immobilisation des chaînes. S'il est considéré que la taille des cristallites, leur forme et leur orientation n'ont pas d'influence sur la solubilité dans les polymères de manière significative, ces facteurs peuvent être importants dans le cas de la diffusion et sont pris en compte dans le facteur β .

La perméabilité d'un polymère semi-cristallin peut donc s'exprimer par l'expression suivante :

$$P = S_a \varphi_a \frac{D_a}{\tau\beta}$$

Equation 30

A partir de cette équation, il apparaît qu'un taux de cristallinité élevé a un impact positif sur les propriétés de barrière, car il a un impact linéaire direct sur le coefficient de solubilité et augmente la longueur du chemin effectif pour la diffusion.

1.1.3.2.2 Tg et Volume libre

Les phénomènes de diffusion peuvent être décrits par la théorie des volumes libre. De manière générale, la solubilité des gaz, la diffusivité et la perméabilité augmentent avec l'augmentation du volume libre²². Le volume libre est directement lié à la température de transition vitreuse du polymère. Différents mécanismes peuvent être à l'origine d'une modification de la T_g et par conséquent du volume libre : si la plastification par l'eau réduit la T_g , la cristallisation quant à elle l'augmente.

1.1.3.2.3 Autres

D'autres paramètres liés principalement à la morphologie des chaînes du polymère dans la phase amorphe tels que l'orientation des chaînes, la taille des chaînes, la taille des cristallites ... vont avoir une influence sur les paramètres de transports que sont S , D et P^4 .

1.2 Cas du PET

Différentes études sur les mesures de perméation, sorption et diffusion ont été menées dans le cas du PET pour différents perméants liquides (solvant, alcool ²³⁻²⁶...) et gazeux (O_2 , N_2 , H_2O , He , CO_2 , ... ^{10, 18, 21, 27-39}). Dans le cas des panneaux isolants sous vide, les gaz

susceptibles de modifier, d'altérer les propriétés de l'enveloppe de ce dernier sont O_2 et N_2 ainsi que la vapeur d'eau. La sorption d'eau dans les polyesters est plus complexe que la sorption d' O_2 ou de N_2 . En effet, l'eau est plus condensable et présente une plus grande interaction avec la matrice polymère. La sorption d'eau peut entraîner des modifications structurales du PET modifiant ainsi les propriétés mécaniques et barrières de ce dernier. Auras et al.⁴⁰ ont montré dans une étude que la présence de vapeur d'eau augmentait la diffusion et diminuait la sorption des molécules d' O_2 dans un PET. Les molécules d'eau vont occuper les volumes libres (ou micro-cavités) favorisant ainsi le transfert des molécules d' O_2 .

Le paragraphe suivant résume les données de la littérature sur les mesures de sorption/diffusion de la vapeur d'eau et de l'eau liquide dans le cas du PET.

1.2.1 Equilibre de sorption

Le PET est un polymère qui absorbe très peu d'eau. Les isothermes de sorption des PET amorphe et/ou semi cristallin sont généralement d'écrit par une relation linéaire entre la concentration en eau dans le polymère et l'humidité relative (Loi de Henry)^{41 29, 39 30}.

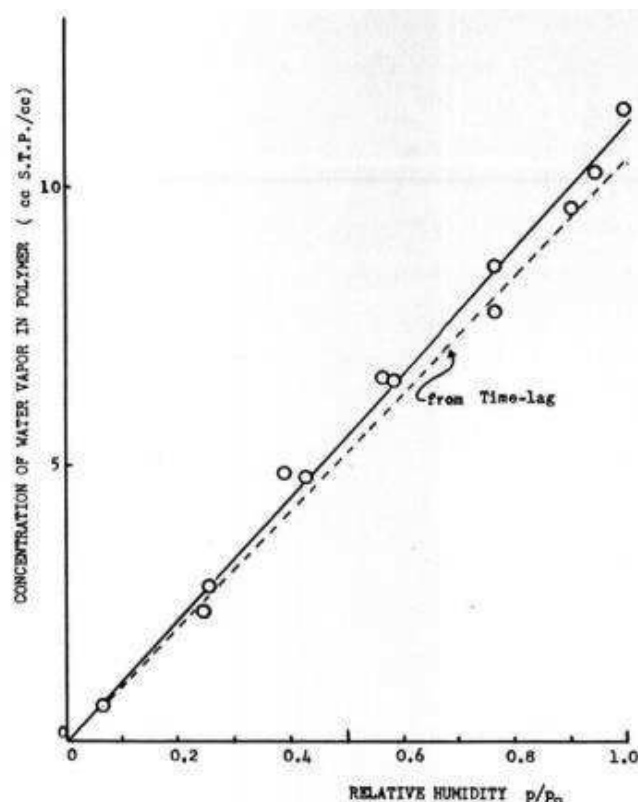


Figure 24 Isotherme de Sorption d'eau du PET 25 °C³⁹

Une concavité peut être observée dans le domaine des faibles activités et est attribué dans ce cas à un mécanisme de type Langmuir et interprété comme le piégeage des molécules d'eau sur des sites établissant des interactions particulièrement fortes avec elles (liaison hydrogène de l'eau avec les groupements en fin de chaîne du polymère). Le Dual Mode est alors privilégié³⁸. D'autres auteurs encore décrivent les isothermes de sorption comme linéaire à faible concentration suivit d'une déviation (up-swing) à haute humidité^{18, 27, 42 43-45}.

Cette partie convexe de la courbe peut être associée à un gonflement par la formation de clusters d'eau ou à la plastification du PET. Les modèles alors utilisés pour décrire ces isothermes de sorption sont plus complexe. Dans le cas du PET, Burgess et al.¹⁸ utilisent le Dual Mode pour les faibles humidités relatives puis utilisent le modèle de Flory Huggins à haut taux d'humidité.

Le début de plastification ou de la formation des clusters peut être déterminé qualitativement à l'aide de la théorie de Zimm et Lundberg⁴⁶ et de la « fonction de cluster » qu'ils proposent (G_{11}) :

$$\frac{G_{11}}{V_1} = -(1-\varphi_1) \left[\frac{\partial \left(\frac{a_1}{\varphi_1} \right)}{\partial a_1} \right]_{p,T} - 1$$

Equation 31

où a_1 est l'activité de l'eau (i.e. p/p_0), φ_1 est la fraction volumique de l'eau et V_1 représente le volume molaire partiel de l'eau.

La méthode consiste à tracer $\varphi_1(G_{11}/V_1)$ en fonction de l'activité (p/p_0). Typiquement, ce dernier paramètre est différent de zéro et positif lorsque qu'il y a formation de cluster ou plastification du polymère et est proche de zéro pour la faible concentration d'eau où le phénomène de clustering est moins commun. La Figure 25 montre la formation de cluster et/ou de plastification à partir d'une activité de 0,7 dans le cas de la sorption d'eau d'un PET amorphe à 30°C.

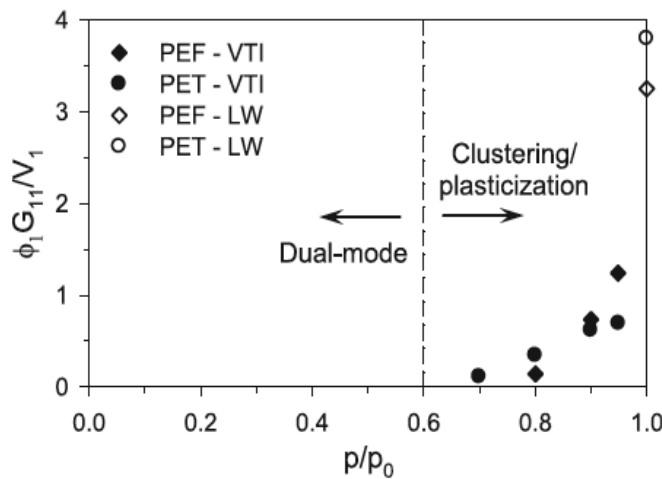


Figure 25 Détermination du début de plastification ou de clustering suite à un isotherme de sorption¹⁸.

1.2.2 Cinétique de sorption

Dans le cas où la diffusion de l'eau dans le PET est considérée comme Fickienne, l'équilibre de masse étant alors atteint, l'Equation 21 (3.1.2.2.2) décrit parfaitement la cinétique de sorption^{2, 30}. Les différents auteurs^{36, 38, 41, 47} utilisent alors le plus souvent l'Equation 22 (3.1.2.2.2) pour déterminer les coefficients de diffusion. Cependant, certains travaux montrent qu'à fort taux d'humidité l'équilibre de masse n'est pas atteint (Figure 26) et que l'atteinte du vrai équilibre de masse demanderait trop de temps^{27, 48}. Burgess et al.²⁷ indiquent que l'écart entre la masse atteinte et le vrai équilibre est faible de par la sorption associée à une relaxation non fickienne. La cinétique de sorption peut alors être présentée comme la somme d'une diffusion Fickienne et d'un processus de relaxation, ce dernier étant modélisé par un formalisme proposé par Berens et Hopfenberg⁴⁸.

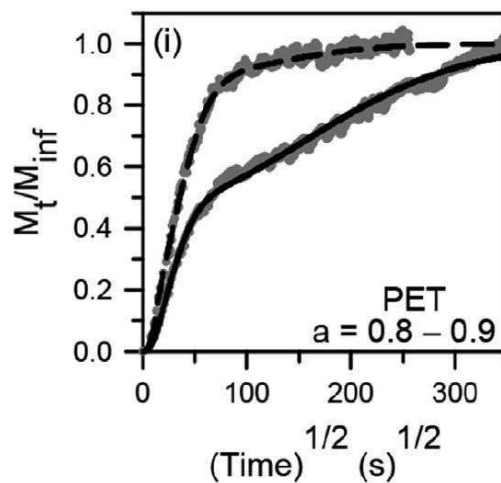


Figure 26 Sorption et désorption d'eau dans un PET à 35°C et une activité = 0.8 – 0.9²⁷

1.2.3 Coefficient de Diffusion

Le coefficient de diffusion D extrait des différentes cinétiques de sorption apparaît le plus souvent comme indépendant de l'humidité relative à température ambiante (20-25 °C) et pour de faible activité (Figure 27).

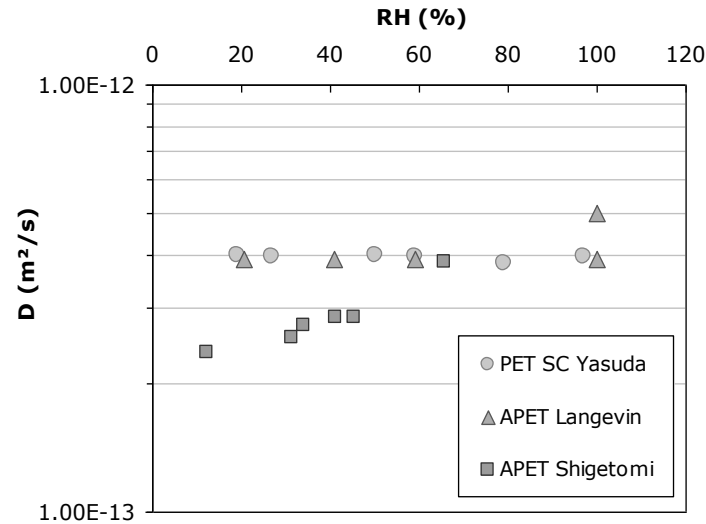


Figure 27 Coefficients de Diffusion à 20-25 °C en fonction de l'humidité relative. Review bibliographique ^{30, 38, 39}

Dans le cas d'études à plus hautes températures, 35 °C^{27, 38} et 45 °C³⁸, le coefficient de diffusion augment avec l'humidité relative (Figure 28 et Figure 29). Selon les auteurs, cette augmentation indique un phénomène de plastification. Cette plastification peut s'expliquer par une diminution de la température de transition vitreuse, T_g , avec le taux d'humidité. Langevin et al.³⁰ ont montré dans une étude sur le PET à 25 °C, que lorsque l'on augmente l'humidité relative, la T_g diminue de 76 °C à 63 °C.

Dans le cas où D diminuerait avec l'humidité relative, un phénomène de clustering serait observé³⁸. Toutefois, Burgess et al.²⁷ observent une augmentation de D avec l'humidité relative mais n'exclut pas pour autant le mécanisme de clustering qui peut accompagner la plastification sans pour autant être visible sur l'évolution de D avec l'humidité relative.

Yasuda et al.³⁹ et Hubble et al.⁴⁹ assurent eux aussi qu'un phénomène de gonflement se produit pour le PET en présence d'eau.

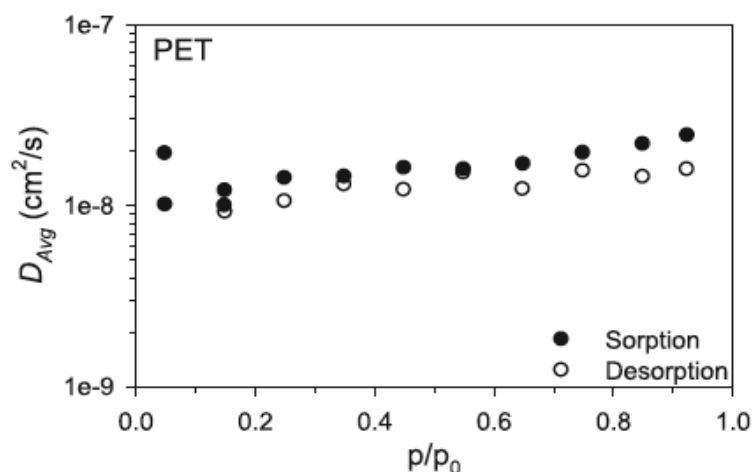


Figure 28 Coefficient de Diffusion d'un film de PET en fonction de l'activité de l'eau à 35 °C²⁷

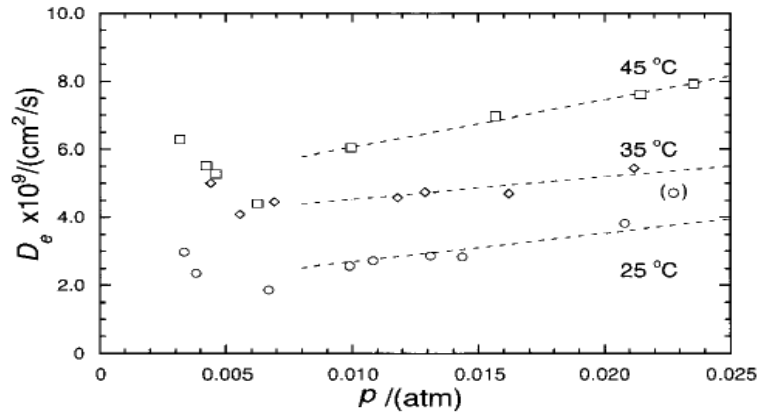


Figure 29 Coefficient de Diffusion d'un film de PET en fonction de la pression en vapeur d'eau à 25 °C, 35 °C et 45 °C ³⁸

1.2.4 Rôle de la cristallisation

1.2.4.1 Comparaison entre PET amorphe et PET semi-cristallin

De manière générale, si on compare les données de la littérature entre les différents PET (Tableau 12), le coefficient de diffusion et de sorption sont plus importants dans le cas d'un PET amorphe que d'un PET semi-cristallin d'après l'approximation de l'Equation 32 ^{21, 41}. En effet les phases cristallines représentent des volumes exclus pour la sorption et empêchent l'accessibilité aux zones amorphes allongeant ainsi le chemin de diffusion.

$$D \approx D_a(1 - \varphi_c)$$

Equation 32

D'autres modèles ont été développés reliant la fraction volumique de phase cristalline et le coefficient de diffusion. La diversité des modèles met en évidence l'influence de la morphologie de la phase amorphe.

$$D = D_a(1 - \varphi_c^{1/2})$$

Equation 33 ³⁶

$$D = D_a(1 - \varphi_c^{3/2})$$

Equation 34 ³⁶

$$D = D_a \frac{2 \times (1 - \varphi_c)}{(1 + \varphi_c)}$$

Equation 35 ³⁶

Rueda et al. ³⁶ ont effectué une étude sur un PET amorphe et sur des PET semi-cristallin issus de traitement thermique du PET amorphe (Figure 30). Le coefficient de diffusion diminue en fonction du taux de cristallinité suivant l'Equation 33 :

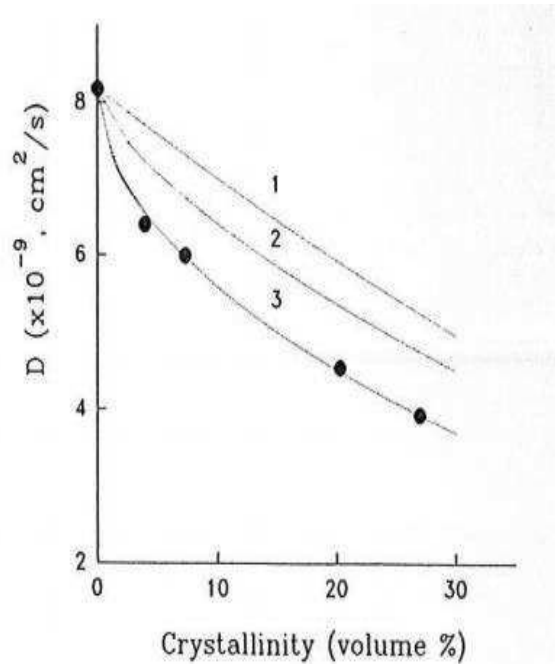


Figure 30 Variation du coefficient de diffusion avec le taux de cristallinité du PET. Les différentes courbes 1, 2 et 3 représentent les différents modèles mathématiques proposés dans la littérature³⁶

1.2.4.2 Cristallisation au cours de la sorption

Une diminution de la température de cristallisation du PET (déterminé après essais) en fonction de l'humidité relative à laquelle il a été exposé a pu être observée³⁰. Cette diminution, associée à l'augmentation du taux de nucléation, peut entraîner des modifications au niveau de la cristallisation du PET. En effet, si les mesures de sorption sont effectuées à des températures proches de T_g et T_c , l'eau diminuant ces deux températures, la cristallisation deviendra d'autant plus facile.

La cristallisation en cours de sorption peut être visible au niveau des courbes cinétiques. La cristallisation se traduit par concavité au niveau du plateau de la courbe de sorption. Cette concavité correspond à une diminution de la masse de l'échantillon due à une désorption d'eau suite à la formation de cristallites qui sont imperméables. Bastioli et al.⁴⁷ observent ce phénomène sur un PET amorphe en immersion dans l'eau à partir de 57°C. Le phénomène est d'autant plus marqué que la température d'étude est proche de la température de transition vitreuse T_g (Figure 31). Concernant le coefficient de diffusion, aucune variation significative n'a été observée lors de la cristallisation pendant la sorption⁴¹.

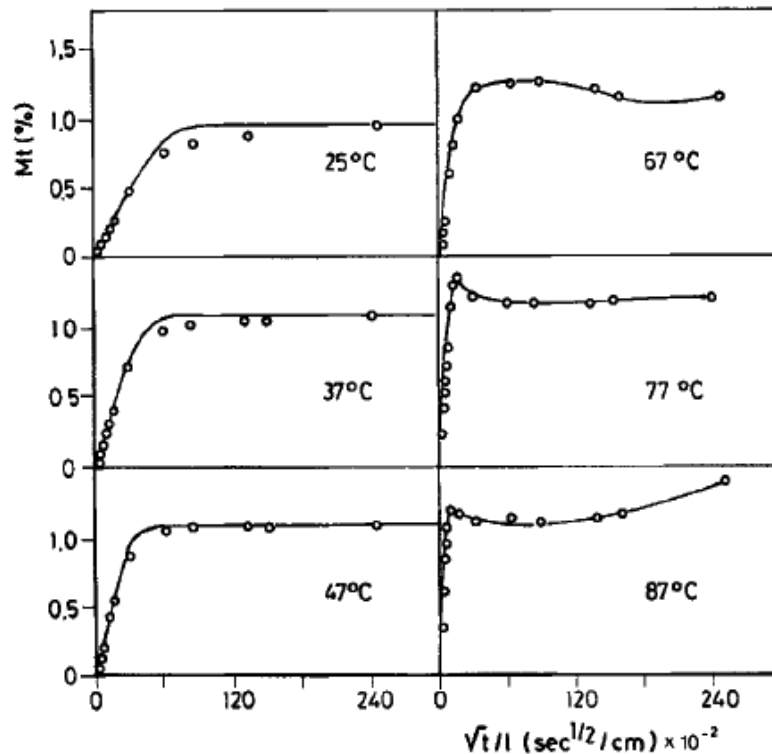


Figure 31 Cinétiques de sorption du PET en immersion dans l'eau à 25, 37, 47, 57, 77 et 87 °C. ⁴⁷

1.2.5 Influence de la température : détermination des énergies d'activation

L'étude de la sorption d'eau dans le PET par différents auteurs sur une gamme importante en température a permis de déterminer les énergies d'activation de sorption et de diffusion (Tableau 12). Les énergies d'activation vont dépendre de la plage de température étudiée et également de la nature du PET (semi-cristallin ou amorphe) mais restent cependant du même ordre de grandeur. Dans le domaine vitreux, les énergies d'activation apparaissent plus importantes que dans le domaine caoutchoutique (Figure 32). La limite entre les deux domaines dépend de la température de transition vitreuse, cette dernière dépendant également de l'humidité relative. La zone de transition entre 60 °C et 80 °C, respectivement les températures de transition vitreuse d'un PET amorphe humide et sec, est une zone où le comportement du polymère peut être considéré comme non Fickian et où des phénomènes de cristallisation et plastification peuvent avoir été observés.

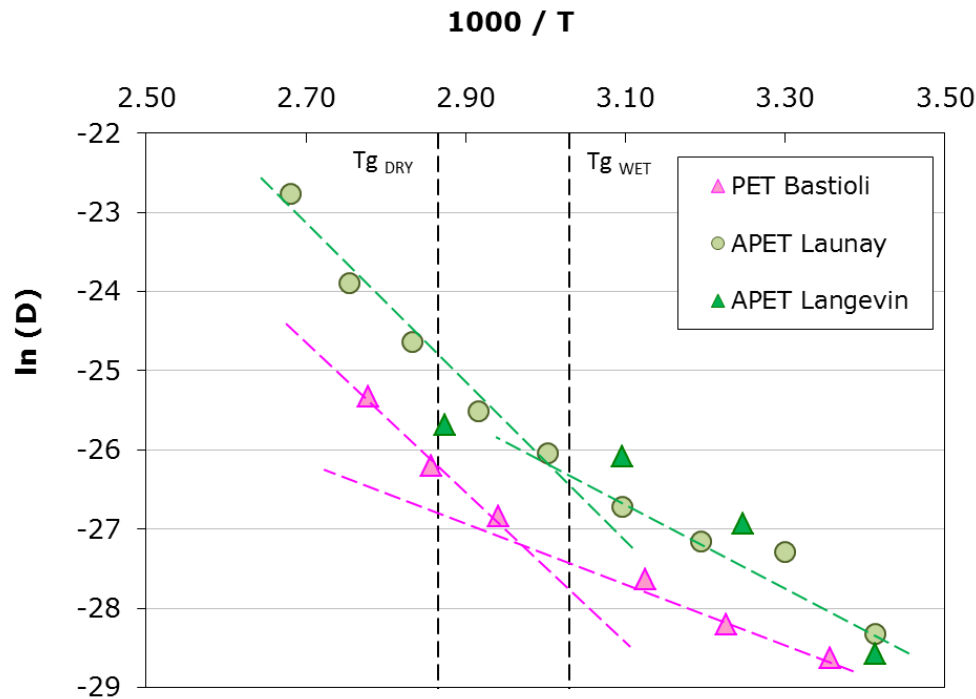


Figure 32 Détermination des énergies d'activation d'un PET semi cristallin (en rose)⁴⁷ et d'un PET amorphe (en vert)^{30, 41}

1.2.6 Conclusion

Le PET, absorbant moins de 1 % d'eau (g/g_{dry}) dans des conditions saturées en vapeur d'eau à température ambiante, est considéré comme un matériau hydrophobe. Ce relativement faible gain de masse n'a pas incité les travaux sur la sorption et la diffusion de l'eau. Cependant, l'interaction de l'eau sorbée avec la matrice PET reste un problème industriel important. Certains auteurs mettent en avant un comportement linéaire entre la teneur en eau du PET et l'humidité relative (loi de Henry). D'autres indiquent que cette proportionnalité n'est plus vérifiée à trop forte humidité relative. Ceci suggérant alors des modifications importantes de propriétés du PET telles que le gonflement par formation de cluster d'eau et la diminution de la transition vitreuse par plastification. Les changements de microstructures peuvent ainsi avoir des conséquences concrètes sur les propriétés d'usage (barrières et mécaniques). Il est donc important de déterminer les modifications structurales du PET dans les différentes conditions d'application des PIV afin de pouvoir prédire la durabilité du système. La partie suivante, sous forme d'article rédigé en anglais, consiste en une étude détaillée des propriétés de sorption et de diffusion de l'eau dans un PET amorphe par une méthode gravimétrique sur une large fenêtre de température (23 et 70 °C) et d'humidité relative (0 et 90 %RH).

Tableau 12 Données de la littérature sur la sorption et la diffusion de l'eau dans le PET

Ref	Type	T (°C)	RH (%)	Type isotherme	k _D	D	ΔH _s	E _D
Bastiolli et al. ⁴⁷	SC	25	100		3,63.10 ⁻³	3,7.10 ⁻¹³		T<T _g
		37				5,6.10 ⁻¹³		35,2
		47				1,0.10 ⁻¹²		
		67				2,2.10 ⁻¹²		T>T _g
		77				4,2.10 ⁻¹²		72,2
		87				1,0.10 ⁻¹¹		
Launay et al. ⁴¹	A	20	100		4,1.10 ⁻³	5,0.10 ⁻¹³	T<80°C -28	T<60°C 42
		30			2,6.10 ⁻³	1,4.10 ⁻¹²		
		40			1,8.10 ⁻³	1,6.10 ⁻¹²		
		50			1,5.10 ⁻³	2,5.10 ⁻¹²		
		60			9,8.10 ⁻⁴	4,9.10 ⁻¹²		
		70			7,0.10 ⁻⁴	8,3.10 ⁻¹²	T>80°C -45	
		80			5,1.10 ⁻⁴	2,0.10 ⁻¹¹		
		90			3,8.10 ⁻⁴	4,2.10 ⁻¹¹		
		100			2,5.10 ⁻⁴	1,3.10 ⁻¹⁰		
Shmalz et al. ⁴¹	SC	100				6,3.10 ⁻¹¹		T>100°C 36,2
		120				1,0.10 ⁻¹⁰		
		130				1,4.10 ⁻¹⁰		
		140				1,9.10 ⁻¹⁰		
		150				2,5.10 ⁻¹⁰		
		160				3,3.10 ⁻¹⁰		
		170				3,9.10 ⁻¹⁰		
		180				5,1.10 ⁻¹⁰		
Davies ⁴¹		190				6,3.10 ⁻¹⁰		
58 ,2								
Langevin et al. ³⁰	A	20	20,5	Linéaire → Henry	6,6.10 ⁻³	4,5.10 ⁻¹³		
			41					
			59					
			100					
Langevin et al. ³⁰	A	20	100			3,9.10 ⁻¹³		
		35				2,0.10 ⁻¹²		
		50				4,7.10 ⁻¹²		
		75				7,0.10 ⁻¹²		
Hubbell et al. ³⁰	SC 15-20 %	30		Linéaire	2,5.10 ⁻³	5,45.10 ⁻¹³		
Myers et al. ³⁰	SC 15-20 %	25		S-shaped	3,76.10 ⁻³	5,6.10 ⁻¹³		
Iwazaki et al. ³⁰	A	30		Linéaire + déviation	3,02.10 ⁻³			
Ito et al. ³⁰	A	20			5,12.10 ⁻³			
Jarabin via ³⁰	A	23	32, 43, 51, 75, 90	Linéaire	5,11.10 ⁻³			
Yasuda et al. ³⁹	SC 15-20%	25	20-97	Linéaire → Henry	3,34.10 ⁻³	3,9.10 ⁻¹³		43,5
Fukuda et al. ⁴²	A	30		Linéaire (dual-mode)+ déviation	2,81.10 ⁻³	1,4.10 ⁻¹³		
Rueda et al. ³⁶	A	25				8,2.10 ⁻¹³		
	SC 30%	25				3,9.10 ⁻¹³		
k _D (cm ³ (STP).cm ⁻³ (polymer).Pa ⁻¹)								
D (m ² /sec)								
ΔH _s et E _p kJ/mol								

Ref	Type	T (°C)	RH (%)	Type isotherme	k_D	D	ΔH_s	E_D
Gouanve et al. ¹⁰	Fibre PET	25	0-100	Linéaire (petite déviation à partir de $a=0,95$)	$7,5.10^{-3}$	$1,0.10^{-13}$		
Burgess et al. ^{18, 27}	A	35 15 25 45	0-100	Linéaire (dual mode) + déviation	$2,4.10^{-3}$	$1,5.10^{-12}$	-47	46
Pons et al. ²	SC 32%	25 40	0-82	Linéaire → Henry	$2,5.10^{-3}$ $1,3.10^{-3}$		-36	54
	A	25 40			$1,6.10^{-3}$	$5,3.10^{-13}$		
	SC 32%	25				$3,2.10^{-13}$		
		25	12 34 45 66	Linéaire → dual mode	$1,39.10^{-3}$		-22	
Shigetomi et al. ³⁸	SC 52%	35	10 21 29 38	Linéaire → dual mode	$1,35.10^{-3}$			36
		45	5 7 10 22	Linéaire → dual mode	$1,29.10^{-3}$			
Pegoretti et al. ⁵⁰	SC	70	80			$2,5.10^{-12}$		
k_D (cm ³ (STP).cm ⁻³ (polymer).Pa ⁻¹) D (m ² /sec) ΔH_s et E_p kJ/mol								

REFERENCES

- [1] G. Garnier, Y. Brechet, and L. Flandin. Development of an experimental technique to assess the permeability of metal coated polymer films. *J Mater Sci*, 44(17):4692–4699, 2009.
- [2] E. Pons, B. Yrieix, L. Heymans, F. Dubelley, and E. Planes. Permeation of water vapor through high performance laminates for VIPs and physical characterization of sorption and diffusion phenomena. *Energ Buildings*, 85(0):604 – 616, 2014.
- [3] G. Garnier, B. Yrieix, Y. Brechet, and L. Flandin. Influence of structural feature of aluminum coatings on mechanical and water barrier properties of metallized pet films. *J Appl Polym Sci*, 115(5):3110–3119, 2010.
- [4] M. H. Klopffer and B. Flaconneche. Transport de molecules gazeuses dans les polymeres : revue bibliographique. *Oil. Gas. Sci. Technol*, 56(3):223–244, 2001.
- [5] S. Marais. Experimentale techniques for gaz and vapour transport. In *XXIX EMS Summer School on Membranes*, 2012.
- [6] M. Bouquerel. *Influence des transferts hygro-aérauliques sur les transferts thermiques dans les super-isolants nanostructurés sous vide*. PhD thesis, CETHIL Centre de Thermique de Lyon, 2012.
- [7] S. Matteucci, Y. Yampolskii, B.D. Freeman, and I. Pinnau. Transport of gases and vapors in glassy and rubbery polymers. *Materials science of membranes for gas and vapor separation*, 1:47, 2006.
- [8] P.J. Flory. Principles of polymer chemistry. *Cornell University Press*, 1953.
- [9] F. Gouanve, S. Marais, A. Bessadok, D. Langevin, C. Morvan, and M. Metayer. Study of water sorption in modified flax fibers. *J Appl Polym Sci*, 101(6):4281–4289, 2006.
- [10] F. Gouanve, S. Marais, A. Bessadok, D. Langevin, and M. Metayer. Kinetics of water sorption in flax and PET fibers. *Eur Polym J*, 43(2):586 – 598, 2007.
- [11] V. Detallante, D. Langevin, C. Chappey, M. Metayer, R. Mercier, and M. Pineri. Water vapor sorption in naphthalenic sulfonated polyimide membranes. *J Membr Sci*, 190(2):227 – 241, 2001.
- [12] T. Alfrey, E. F. Gurnee, and W. G. Lloyd. Diffusion in glassy polymers. *J Polym Sci , Polym Phys*, 12(1):249–261, 1966.
- [13] G.S. Park and J. Crank. Diffusion in polymers. *Academic Press*, 1968.
- [14] T.M. Aminabhavi, U.S. Aithal, and S.S Shukla. An overview of the theoretical models used to predict transport of small molecules through polymer membranes. *Polym.Rev.*, 28(3-4):421–474, 1988.
- [15] J. Crank. The mathematics of diffusion: 2d ed. *Clarendon Press*, 1975.

- [16] N. Follain, J.M. Valleton, L. Lebrun, B. Alexandre, P. Schaezel, M. Metayer, and S. Marais. Simulation of kinetic curves in mass transfer phenomena for a concentration-dependent diffusion coefficient in polymer membranes. *J Membr Sci*, 349:195 – 207, 2010.
- [17] J. L. Williams, H. B. Hopfenberg, and V. Stannett. Water transport and clustering in poly[vinyl chloride], poly[oxyethylene], and other polymers. *J. macromol. Sci. B*, 3(4):711–725, 1969.
- [18] S.K. Burgess, D.S. Mikkilineni, D.B. Yu, D.J. Kim, C.R. Mubarak, R.M. Kriegel, and W.J. Koros. Water sorption in poly(ethylene furanoate) compared to poly(ethylene terephthalate). part 1: Equilibrium sorption. *Polymer*, 55(26):6861 – 6869, 2014.
- [19] R.M. Barrer. Nature of the diffusion process in rubber. *Rubber Chem Technol*, 10(4):673–674, 1937.
- [20] S. W. Lasoski and W. H. Cobbs. Moisture permeability of polymers. i. role of crystallinity and orientation. *J Polym Sci*, 36(130):21–33, 1959.
- [21] A.S. Michaels, W.R. Vieth, and J.A. Barrie. Diffusion of gases in polyethylene terephthalate. *J Appl Phys*, 34(1):13–20, 1963.
- [22] C.C. Hu, C.S. Chang, R.C. Ruaan, and J.Y. Lai. Effect of free volume and sorption on membrane gas transport. *J Membr Sci*, 226:51–61, 2003.
- [23] P. Chandra and W.J. Koros. Sorption and transport of methanol in poly(ethylene terephthalate). *Polymer*, 50(1):236 – 244, 2009.
- [24] P. Chandra and W.J. Koros. Sorption of lower alcohols in poly(ethylene terephthalate). *Polymer*, 50(17):4241 – 4249, 2009.
- [25] S.N. Dhoot, B.D. Freeman, and M.B. Stewart. Sorption and transport of linear esters and branched alkanes in biaxially oriented poly(ethylene terephthalate). *Ind Eng Chem Res*, 43(12):2966–2976, 2004.
- [26] S.N. Dhoot, B.D. Freeman, and M.B. Stewart. Sorption and transport of linear and branched ketones in biaxially oriented polyethylene terephthalate. *Polymer*, 45(16):5619 – 5628, 2004.
- [27] S.K. Burgess, D.S. Mikkilineni, D.B. Yu, D.J. Kim, C.R. Mubarak, R.M. Kriegel, and W.J. Koros. Water sorption in poly(ethylene furanoate) compared to poly(ethylene terephthalate). part 2: Kinetic sorption. *Polymer*, 55(26):6870 – 6882, 2014.
- [28] Y. S. Hu, R. Y. F. Liu, M. Rogunova, D. A. Schiraldi, S. Nazarenko, A. Hiltner, and E. Baer. Oxygen-barrier properties of cold-crystallized and melt-crystallized poly(ethylene terephthalate-co-4,4'-biphenylene). *J Polym Sci , Part B: Polym Phys*, 40(22):2489–2503, 2002.

- [29] S.A. Jabarin and E.A. Lofgren. Effects of water absorption on physical properties and degree of molecular orientation of poly (ethylene terephthalate). *Polym Eng Sci*, 26(9):620–625, 1986.
- [30] D. Langevin, J. Grenet, and J.M. Saiter. Moisture sorption in pet influence on the thermokinetic parameters. *Eur Polym J*, 30(3):339 – 345, 1994.
- [31] A. Launay, F. ThomINETTE, and J. Verdu. Hydrolysis of poly(ethylene terephthalate). a steric exclusion chromatography study. *Polym Degrad Stab*, 63(3):385 – 389, 1999.
- [32] A.A. Natsu, E.A. Lofgren, and S.A. Jabarin. Effect of morphology on barrier properties of poly(ethylene terephthalate). *Polym Eng Sci*, 45(3):400–409, 2005.
- [33] A. Polyakova, R. Y. F. Liu, D. A. Schiraldi, A. Hiltner, and E. Baer. Oxygen-barrier properties of copolymers based on ethylene terephthalate. *J Polym Sci , Part B: Polym Phys*, 39(16):1889–1899, 2001.
- [34] A. Polyakova, E. V. Stepanov, D. Sekelik, D. A. Schiraldi, A. Hiltner, and E. Baer. Effect of crystallization on oxygen-barrier properties of copolyesters based on ethylene terephthalate. *J Polym Sci , Part B: Polym Phys*, 39(16):1911–1919, 2001.
- [35] N. Qureshi, E. V. Stepanov, D. Schiraldi, A. Hiltner, and E. Baer. Oxygen-barrier properties of oriented and heat-set poly(ethylene terephthalate). *J Polym Sci , Part B: Polym Phys*, 38(13):1679–1686, 2000.
- [36] D. R. Rueda and A. Varkalis. Water sorption/desorption kinetics in poly(ethylene naphthalene-2,6-dicarboxylate) and poly(ethylene terephthalate). *J Polym Sci , Part B: Polym Phys*, 33(16):2263–2268, 1995.
- [37] D. J. Sekelik, E. V. Stepanov, S. Nazarenko, D. Schiraldi, A. Hiltner, and E. Baer. Oxygen barrier properties of crystallized and talc-filled poly(ethylene terephthalate). *J Polym Sci , Part B: Polym Phys*, 37(8):847–857, 1999.
- [38] T. Shigetomi, H. Tsuzumi, K. Toi, and T. Ito. Sorption and diffusion of water vapor in poly(ethylene terephthalate) film. *J Appl Polym Sci*, 76(1):67–74, 2000.
- [39] H. Yasuda and V. Stannett. Permeation, solution, and diffusion of water in some high polymers. *J Polym Sci*, 57(165):907–923, 1962.
- [40] R. Auras, B. Harte, and S. Selke. Effect of water on the oxygen barrier properties of poly(ethylene terephthalate) and polylactide films. *J Appl Polym Sci*, 92(3):1790–1803, 2004.
- [41] A. Launay, F. ThomINETTE, and J. Verdu. Water sorption in amorphous poly(ethylene terephthalate). *J Appl Polym Sci*, 73(7):1131–1137, 1999.
- [42] M. Fukuda, H. Kawai, N. Yagi, O. Kimura, and T. Ohta. Fti.r. study on the nature of water sorbed in poly(ethylene terephthalate) film. *Polymer*, 31(2):295 – 302, 1990.

- [43] M Iwasaki, M Fukuda, and H Kawai. Fundamental studies on the interaction between moisture and textiles. viii: Moisture sorption properties of poly (ethylene terephthalate) fibers?high-speed spun filaments and chemically and/or physically modified staple fibers. *Sen'i Gakkaishi*, 46(1):1–14, 1990.
- [44] D. A. S. Ravens and I. M. Ward. Chemical reactivity of polyethylene terephthalate. hydrolysis and esterification reactions in the solid phase. *Trans Faraday Soc*, 57:150–159, 1961.
- [45] A.W. Myers, J.A. Meyer, C.E. Rogers, V. Stannet, and M. Szwarc. Studies in the gas and vapour permeability of plastic films and coated papers. *Tappi J*, 45:58–67, 1961.
- [46] B.H. Zimm and J.L. Lundberg. Sorption of vapors by high polymers. *J Phys Chem*, 60(4):425–428, 1956.
- [47] C. Bastioli, I. Guanella, and G. Romano. Effects of water sorption on the physical properties of pet, pbt, and their long fibers composites. *Polym Compos*, 11(1):1–9, 1990.
- [48] A.R Berens and H.B Hopfenberg. Diffusion and relaxation in glassy polymer powders: 2. separation of diffusion and relaxation parameters. *Polymer*, 19(5):489 – 496, 1978.
- [49] W. H. Hubbell, H. Brandt, and Z. A. Munir. Transient and steady-state water vapor permeation through polymer films. *J Polym Sci , Polym Phys*, 13(3):493–507, 1975.
- [50] A. Pegoretti and A. Penati. Effects of hygrothermal aging on the molar mass and thermal properties of recycled poly(ethylene terephthalate) and its short glass fibre composites. *Polym Degrad Stab*, 86(2):233 – 243, 2004.

2. ARTICLE: Sorption and diffusion of water vapor in amorphous PET.

2.1 Materials and Methods

2.1.1 Material

The base film is a polyethylene terephthalate (PET) of 280 μm in thickness. This polymer was supplied by Rexor (38, Paladru - France). It is amorphous with a glass transition temperature at 75 $^{\circ}\text{C}$, as measured by DSC.

2.1.2 Method : Dynamic Vapor Sorption (DVS)

Kinetic gravimetric sorption experiments were performed using a DVS IGASORP instrument (Hidden Isochema). This system provides a humidified nitrogen stream by mixing a separate wet and dry stream. The RH is controlled by two individual mass flow controllers. The resulting humidified stream is further verified in the sample chamber with a RH probe. The latter continuously monitors the water content and allows feedback to the instrument and an accurate automated control. This system was also equipped with an ultra-sensitive recording microbalance whose the accuracy was close to 2 μg . This microbalance was isolated from the specimen chamber and maintained at 90 $^{\circ}\text{C}$ to avoid condensation effect. Water uptakes were performed on a small section of PET film: approximately 1 cm^2 and 70 mg. The sample is hung on a hook to limit the condensation during the experiment. The sample was first dried in DVS chamber to 0% RH at 40 $^{\circ}\text{C}$ (below T_g) during 72 h to establish a dry mass. After dry mass was achieved, the sample was exposed at a fixed temperature to the following relative humidity (RH) profile: from 0 to 90 % in % RH increments by step of 10 or 5 % RH. Relative humidity depends of the partial pressure of water (p) and the saturation vapor pressure of water (p_0):

$$RH(\%) = \frac{p}{p_0} \times 100$$

Equation 36

The water uptake was recorded as a function of time. A constant duration of 48 h was utilized for each RH step unless noted otherwise. This interval was sufficient to observe a mass equilibrium at low temperature and low humidity. This equilibrium mass uptake value, m_{48h} , was used to determine the equilibrium water concentration in the polymer C ($\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3(\text{polymer})$) as follows:

$$C = \frac{m_{48h} \times V_m}{M_w \times V_p}$$

Equation 37

Where V_m is the molar volume (22414 cm^3/mol), M_w the water molecular weight (18 g/mol) and V_p the polymer volume (cm^3).

Complete sorption was collected at five temperatures: 23, 40, 50, 60 and 70 °C. The sorption cycles were reported in the Table 1 with the saturation vapor pressure of water p_0 , which are determined using the Dupré formula.

Table 1 Experimental conditions on amorphous PET

Temperature (°C)	p_0 (mbar)	RH ranging and increments.
23	28.1	0 % to 90 % by step of 10 %RH
40	73.8	
50	123	
60	199	0 % to 30 % by step of 5 %RH
70	312	30 % to 90 % by step of 10 %RH

2.2 Results and Discussion

2.2.1 Problematic

The Figure 33 represents the mass gain and the relative humidity increments obtained during water vapor sorption measurements in amorphous PET at 40°C.

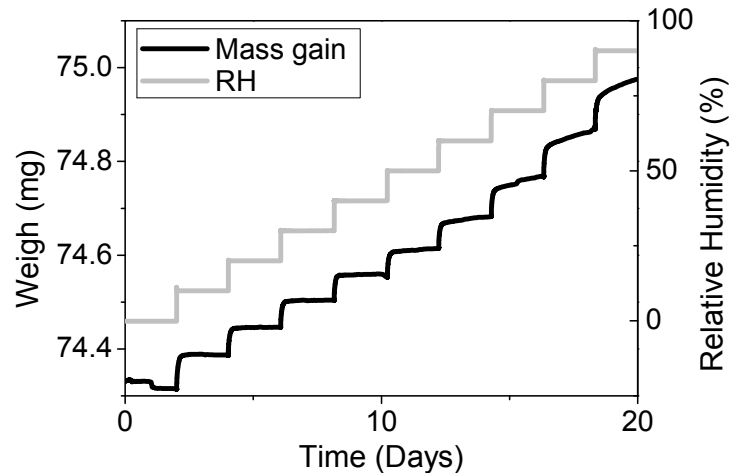


Figure 33 Mass gain and relative humidity increments obtained during water vapor measurements in amorphous PET at 40 °C

We confirm that the humidity in the specimen chamber was controlled with extreme accuracy. This remains true at the highest tested temperatures. This measurement was in agreement with the specifications of the apparatus: ± 1 %RH between 0 and 90 %RH and ± 2 %RH from 90 to 95 %RH. The step duration fixed at 48 h is extremely long, as compared to that commonly noted in other studies: for examples, 3 h in the study of Shigetomi et al.¹ for a semi-crystalline PET, 6 h in the Langevin et al.² study, or 11 h in the study of Burgess et al.³ for an amorphous PET. We decided to increase the RH step because of the increase in mass versus time for RH above 50 %RH. This surprising mass drift was also observed in other conditions (T, RH). It is the main purpose of the current paper.

Overall three qualitatively different behaviors may be observed in the range (T, RH) of our study, in some agreement with others literature works^{1, 3-5}. The three cases are presented in Figure 34.

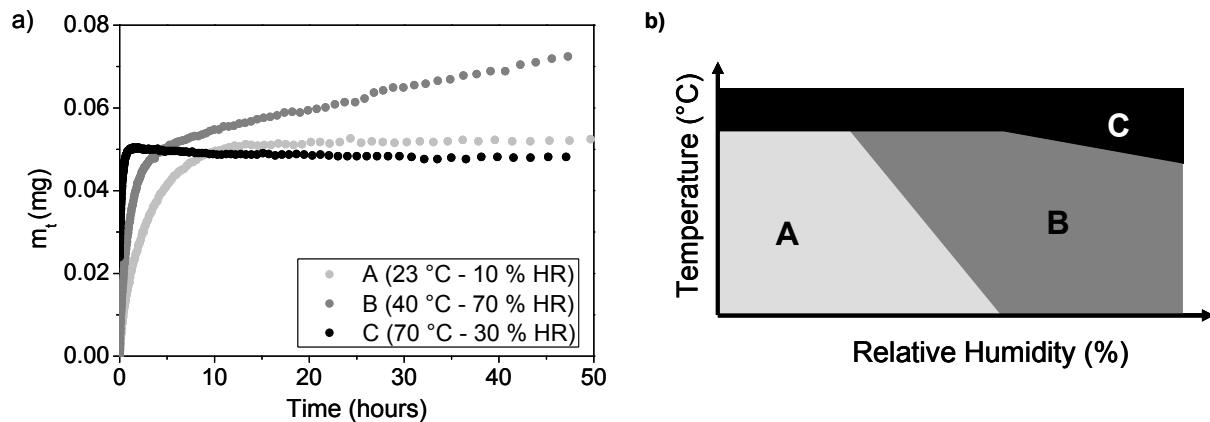


Figure 34 a) Kinetics data recorded for three experimental conditions, b) (T,RH) Range for each identified sorption kinetic

The type A was observed for example at 23 °C and 10 %HR. The sorption-rate curve showed a mass stabilization, Figure 34a. This was expected in the case of PET at low temperature and humidity and in agreement with Fickian-type sorption.

The type B was observed for example at 40 °C and 70 %HR, Figure 34a. The sorption-rate curve exhibited a mass drift and mass equilibrium was not reached after 48 h of exposition. This behavior had already been measured, also at moderated temperature and at high relative humidity^{3, 5}. Burgess et al.³ associated this peculiar behavior to morphological changes within the polyesters, such as plasticization and increase in free volume in the conditioned samples. The same phenomenon was also described for a couple of glassy polymers in contact with condensable vapors⁶⁻¹⁰. The authors proposed that some swelling had appeared either induced by plasticization and/or clustering mechanisms of the solvent molecules.

The type C was observed for example at 70 °C and 30 %HR, Figure 34a. The sorption-rate curve exhibits a surprising non-monotonic behavior. Instead the mass first increased fairly rapidly for the first minutes of exposition to the new RH, this is followed by a slow but significant decline and a constant behavior. The “overshoot” in the weight of the sample has been reproduced with great accuracy. This may be understood with the help of the article by Bastioli et al.⁴ on liquid water sorption in PET at different temperatures comprised between 23 and 87°C. The authors clearly demonstrated a crystallization phenomenon above the glass transition temperature T_g . Crystallization of PET can produce this slight concavity in the plateau level of kinetic curves. Indeed, crystallization mechanism can induce a water rejection in the amorphous phase and its oversaturation⁴. The crystallization was further confirmed by the authors with DSC experiments. They demonstrated a secondary melting endotherm, attributed to new crystallites aggregates of higher surface energy. In summary, the sorption of liquid water induces a growth of imperfect and primary crystallites in PET^{11, 12}.

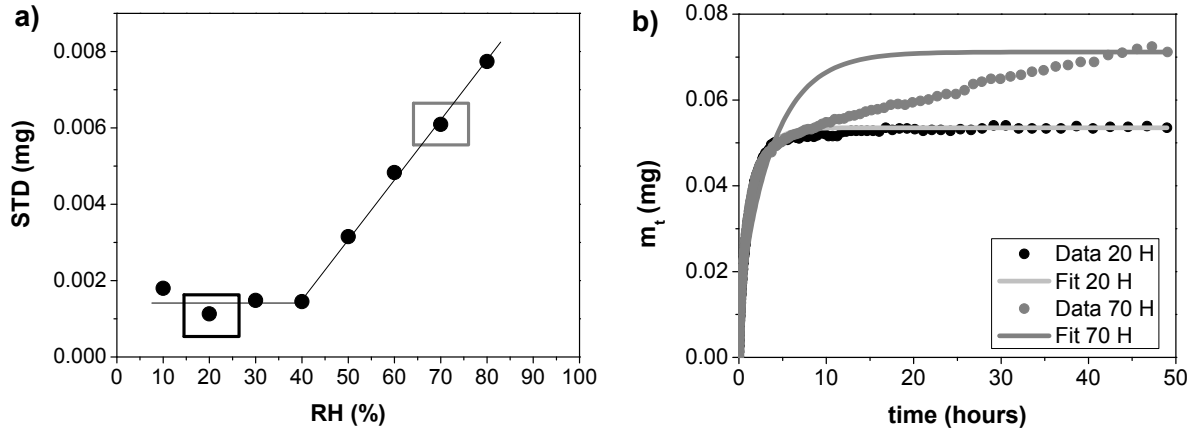
It seemed reasonable that the reduction in weight measured in our sample arose from water rejection which in turn was caused by a polymer densification. The latter may be related to the physical ageing and/or crystallization. DSC experiments conducted on our samples revealed a distinct endotherm related to physical ageing. This was however also observed in A and B samples. The hypothesis of water rejection by physical ageing in the amorphous phase was thus unlikely. In contrast, PET presents towards crystallization a peculiar behavior. The initially amorphous polymer could well crystallize slowly above its T_g . If the sorption was conducted at temperature (70 °C) slightly below the midpoint of the T_g measured by DSC (75 °C), Langevin et al.² clearly showed in their work that T_g decreased with the relative humidity. In addition the C regime was only reached with a combination between temperature and humidity. A lower temperature could be compensated to some extent by a larger RH. It is thus suggested that this third behavior in the sorption mechanism is a crystallization favored by hydric plasticization of the amorphous phase. DSC measurements could unfortunately not directly confirm the cold crystallization, the amplitude of the endotherm falls within the uncertainty of the apparatus. Some plasticization was however noticed with the samples C for which cold crystallization started 5 °C below that of samples A and B. The water-induced crystallization process is favored by liquid as compared to gas water sorption.

The Figure 34b presented a schematic classification of these three behaviors as a function of temperature and humidity. The type of sorption (A, B, or C) is relatively straightforward with a visual examination of the sorption curves. We found that type B can be also derived more rigorously from the calculation of the diffusion coefficient. It was calculated a very common way, from the time dependence of the mass uptake curves. The experimental data were adjusted to the Fick's second law for the sorption of water in a film described by Crank et al.¹³ using equation:

$$\frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-\frac{D(2n+1)^2 \pi^2 t}{h^2}\right]$$

Equation 38 – Model 1

In this equation, m_t represents the water uptake at time t , m_∞ is the water uptake at equilibrium (48 h in the present case), h (m) the thickness of sample and D ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) the Fickian diffusion coefficient. The STandard Deviation (STD) in mg, defined between Equation 38 and the experimental data, was evaluated to validate the fit. Figure 35 a represents the STD at 40 °C for each sorption step between 10 and 90 %RH. The STD is initially very low, indicating a good adjustment of the data to the equation with the parameters (example at 20 %HR in Figure 35 b). In other words, the experimental data do not present any drift, this is a type A behavior. In contrast, above 40%RH, the STD increased steadily with the relative humidity. The increase of the STD revealed the increasing disagreement between Equation 38 and the experimental data when the RH was raised (example at 70 %HR in Figure 35 b).



From the previous results, the sorption and diffusion in PET are different from that commonly observed in glassy polymers. The Fickian model should thus be altered to account for the structural changes that occur with water and temperature. We will now try and propose a modification of the Fickian diffusion model to better describe the time dependence of the sorption.

2.2.2 Diffusion coefficients and sorption isotherms

2.2.2.1 Diffusion coefficients : Model adaptation

The sorption of type B samples was non-Fickian, probably because of polymer swelling (plasticization and/or clustering mechanisms). This kind of behavior is likely to reveal a protracted polymer structural relaxation at long times^{3, 8, 9}. Berens et al.¹⁴ proposed a mathematical formalism to model this non-Fickian relaxation behavior. In this model, the Fickian diffusion is superimposed to a first order relaxation process. They are both assumed to exist independently, and can therefore be simply combined with a linear superposition:

$$\frac{m_t}{m_{\infty}} \Big|_{BH} = \left[\phi_F \left(\frac{m_t}{m_{\infty}} \Big|_F \right) + (1 - \phi_F) \left(1 - \exp \left(-\frac{t}{\tau_R} \right) \right) \right]$$

Equation 39¹⁴

Where ϕ_F represents the weighting factor which specifies the relative contribution of each uptake mode, τ_R is the time constant for the non-Fickian relaxations, and the subscripts “BH” and “F” represent the infinite series solutions obtained using the Berens-Hopfenberg and Fickian (Equation 38) formalisms respectively.

Equation 39 was first used to model the water uptake data between 0.1 and 0.9 activities at 40 °C. A value of $\phi_F=1$ means that the water sorption presented no mass drift, or simply a strictly Fickian diffusion (Figure 36). This direct mathematical treatment confirmed that the samples were basically Fickian up to 40 %RH. In contrast; a systematic decrease of ϕ_F was observed above 50 %RH, revealing the transition between the types A and B (Figure 36). Our results for ϕ_F were in remarkable agreement with Burgess et al.³ observations at 35 °C, also

added to Figure 36. For the τ_R our results are significantly different from the ones reported by Burgess et al.³ We measured a constant relaxation time, independent from the activity. Looking more closely to the experimental data, which were conscientiously provided by the authors in reference³, we found out that the measurement time had varied from one RH to the next. The low RH measurements were not performed for a long enough time and therefore the relaxation time was not properly revealed.

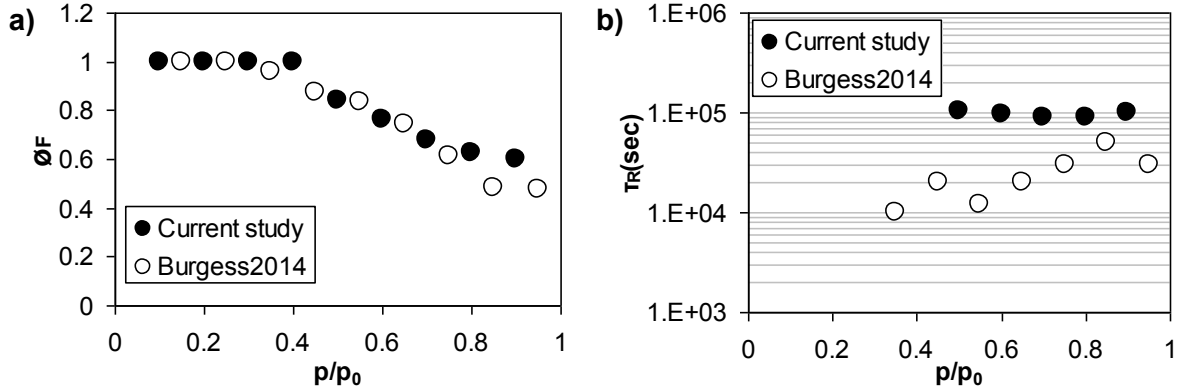


Figure 36 a) plot of ϕ_F , b) plot of τ_R for water sorption at 40 °C for Current study and at 35 °C from Burgess 2014³

The ϕ_F values remained anyway the most pertinent parameter, because it permitted to separate between the type of sample (from A to B). In order to better quantify the phenomenon, we propose here a new model, *Model 2*. It is based on the Berens-Hopfenberg formalism (Equation 39), with a linear approximation ηt added to the Equation 38 to describe the non-Fickian behavior:

$$m_t = m_\infty \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[-\frac{D(2n+1)^2 \pi^2 t}{h^2} \right] \right) + \eta t$$

Equation 40 – Model 2

Where η (g/s) quantifies the mass drift over time. To allow comparison between the different experimental conditions, η was normalized to the initial mass of the sample m_{DRY} and expressed in $(\mu\text{g}/(\text{g}_{\text{dry}} \cdot \text{s}) \cdot 10^{-3})$. If case of stabilization after the swelling, Equation 40 is only valid in the time range where the mass drift was observed.

In the Figure 37, the new *Model 2* is presented. The grey symbol represents the experimental data. Dash curve corresponds to the first part of the model and linked to the Fickian diffusion. The linear approximation part corresponding to the mass deviation is in Dot-dash curve. The complete model is represented in solid line. The model optimization was performed by minimizing the residual sum of squares using the fitting ability of the *Gnuplot* software.

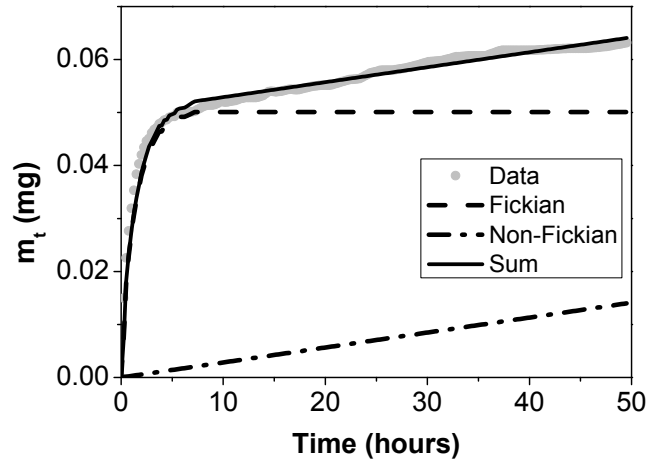


Figure 37 Model 2 decomposition

Model 1 and *Model 2* were applied to the three A, B and C observed behaviors as shown in Figure 38. No difference was observed with type A, Fickian behavior (Figure 38a). The usefulness of *Model 2* is clearly revealed with type B behavior. This model allows to follow the changes with time for the entire sorption curve (Figure 38b). For the C type, both *Models 1 and 2* were not adapted to follow the non-monotonous behavior with time (Figure 38c). *Model 2* should overall be preferred to adjust the water sorption isotherm because it describes both the Fickian and swelling phenomena.

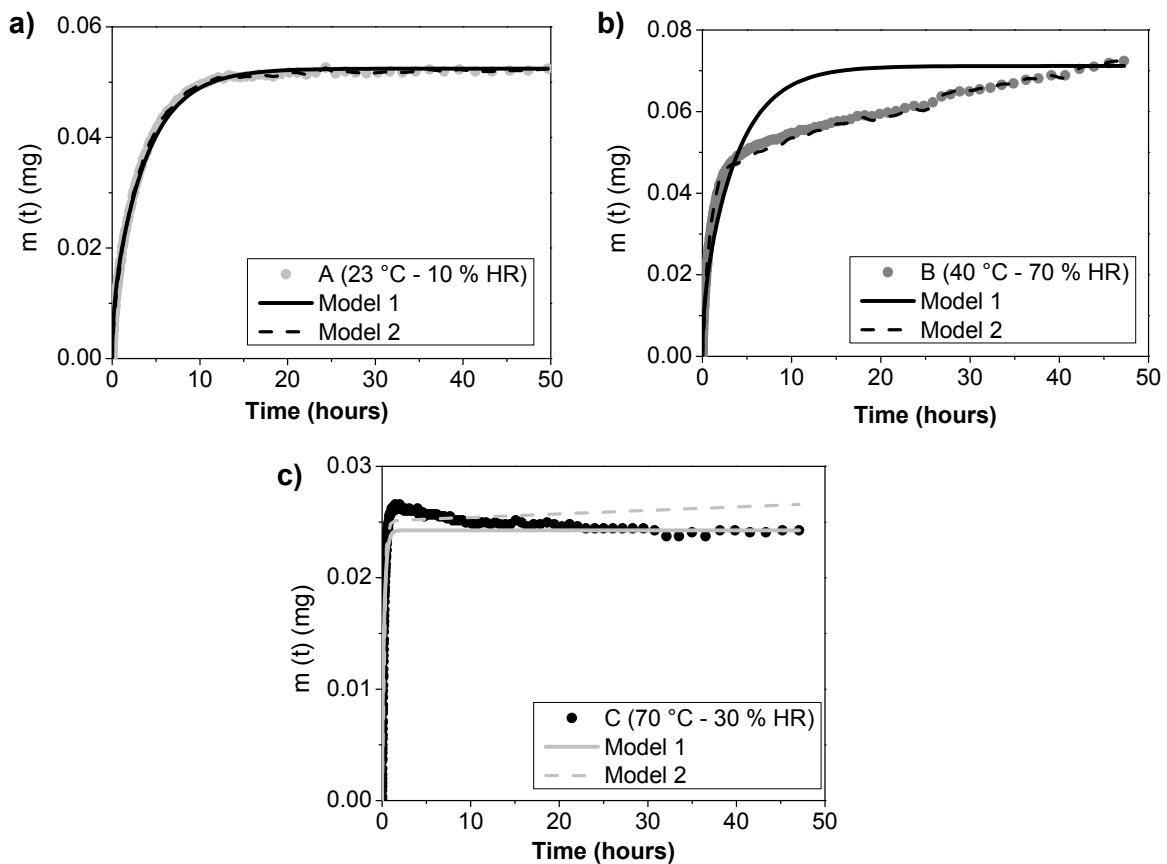


Figure 38 Comparison between model 1 and model 2 with experimental data for the three different sorption kinetics, a) Type A, b) type B, c) Type C.

The diffusion coefficients and STD were determined for each temperature/RH couple studied for comparison. The application of *Model 1* for the sorption kinetics at 23 °C showed a deviation of the STD coefficient from 70 %RH (Figure 39). The latter resulted from a time drift in the sample's mass. *Model 2* was then successfully applied. Although *Model 1* does not seem appropriate, the diffusion coefficients mathematically obtained with the two models appeared identical for all measured RH. In other words the mass drift did not seem to affect much the value of D . In addition, the diffusion coefficient appeared rather constant as a function of relative humidity even for high activity, where the samples started to swell.

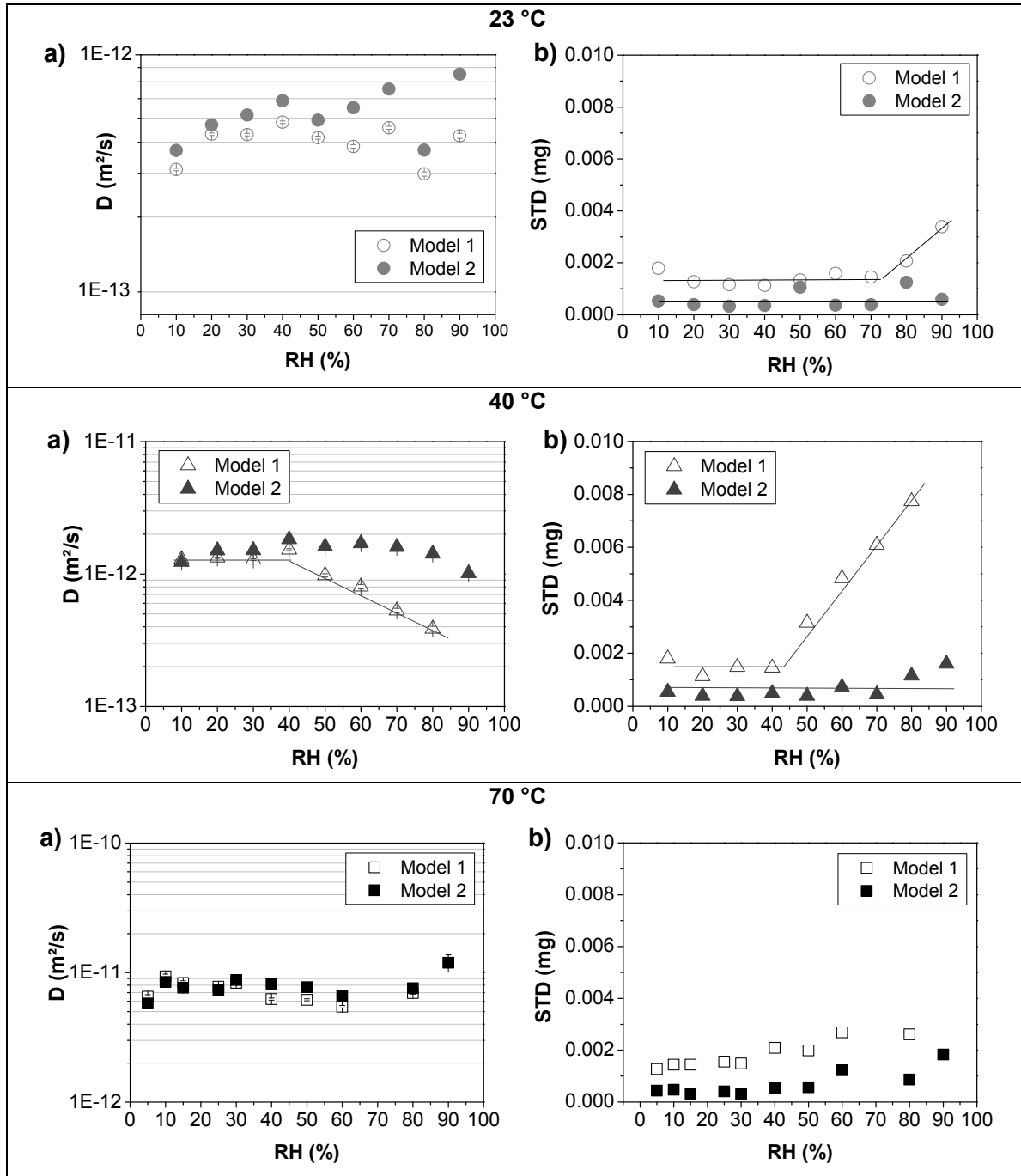


Figure 39 Influence of *Model 1* and *Model 2* on different parameters a) Diffusion coefficient, at different temperature and relative humidity, b) STandard Deviation

In contrast, at 40 °C *Model 1* showed a mass drift from 50% RH and it had a direct impact on the diffusion coefficient (Figure 39). D appeared to decrease with the relative humidity. This reduction of the diffusion coefficient may only be observed with *Model 1*, because the Fickian model did not accurately describe the experimental data. In other words, the diffusion coefficient is actually likely to depend only on the temperature. *Model 2* not only furnishes more accurate data, but also prevents bias originating from changes in the microstructures. Here again, without the mass drift (i.e. RH < 50 %) the diffusion coefficients obtained with the two models are identical (Figure 39). This indicated that *Model 2* can be safely used without altering the results related to Fickian process.

For sorption kinetics carried out at 70 °C, no significant change in STD with relative humidity was observed, so no drift mass on the uptakes curve was supposed (Figure 39). The diffusion coefficients from *Model 1* and *Model 2* were equal and appeared independent from the relative humidity.

In summary, the coefficient of Fickian diffusion D does not depend on the relative humidity. Changes in the values of D rather indicate problems with the fitting procedure. It was thus decided to define D as the average of the values obtained over the entire range of relative humidity (Table 2).

On the contrary, η quantifies the mass drift of the sorption kinetics and varies with both temperature and RH (Figure 40). At 40 °C, the mass drift was observed from 50 %RH. For this relative humidity, η became larger than the lowest measurable value estimated at $0.5 \cdot 10^{-3} \mu\text{g}/(\text{g}_{\text{dry}} \cdot \text{s})$. η further continuously increased with the relative humidity (Figure 40). This indicated a larger tendency to heterogeneous swelling from plasticization and/or clustering. The amplitude of time dependent swelling was also much larger at 40 than 23 °C.

At 70 °C, below 40 %RH, (Type C) η seemed mathematically negative (Figure 40). This results from the short time overshoot induced by the polymer densification. From 40 %RH, η became positive and increased. This resulted from a competition between swelling and densification. In this range of temperature/RH less pronounced overshoot is observed. Finally, above 80 %RH, η decreased and became negative again. This also corresponded to a visible overshoot in the mass uptakes curve, from the decrease of T_g that promotes densification².

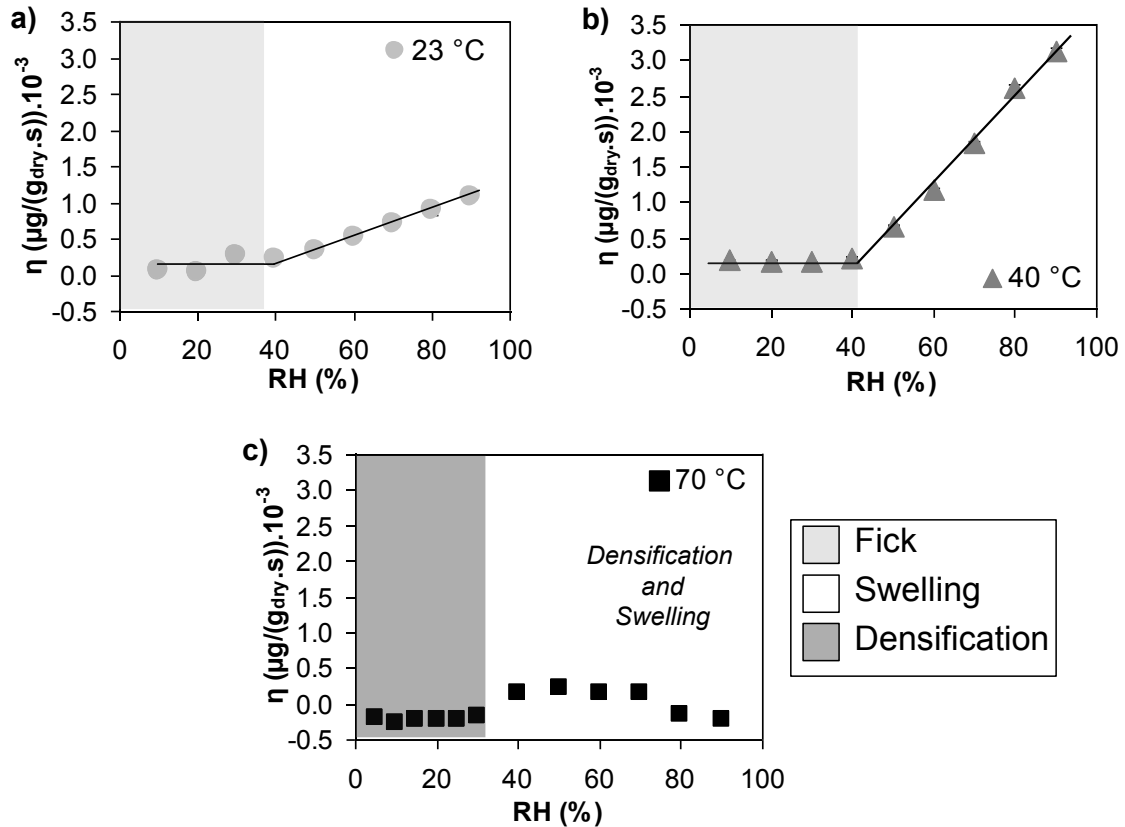


Figure 40 Dependence of η with the relative humidity and temperature

2.2.2.2 Sorption Coefficient

Water sorption in amorphous PET at 23°C was described by a linear relationship between the water concentration C_{exp} and the activity (Figure 41a). At 40 °C and 70 °C, the linear behavior at low activity was followed by an up-swing effect for high relative humidity (Figure 41b, c).

Several mathematical models exist to describe water sorption isotherm and to determine the water sorption properties and possible interactions between water molecules and materials (GAB, Flory-Huggins, Park ...). Some experimental sorption-rate curves exhibited a mass drift and mass equilibrium was not reached. Therefore, the sorption isotherms had a time dependence. A correction of this latter was possible. From the Fickian part of *Model 2* (dash curve in Figure 37), a corrected final mass named $m_{48h,cor}$ could be determined. This latter permitted to redefine the concentration C_{cor} which was represented by closed symbols for the water sorption isotherm at 23, 40 and 70 °C in the Figure 41. Then, a linear behavior between water content C_{cor} and relative humidity was observed over the entire humidity range at 23 °C and 40 °C, contrary to experimental data C_{exp} . This may confirm that the two mechanisms, Fickian sorption and swelling, appeared independent of each other. In addition, the swelling was found not depend on previous states. So, clustering mechanism seems to be causing the swelling and no plasticization, although the coefficient D appeared constant with relative humidity. Indeed, some authors¹⁵ had shown that formation of water cluster was accompanied by a decrease of the coefficient D with an increasing vapor activity.

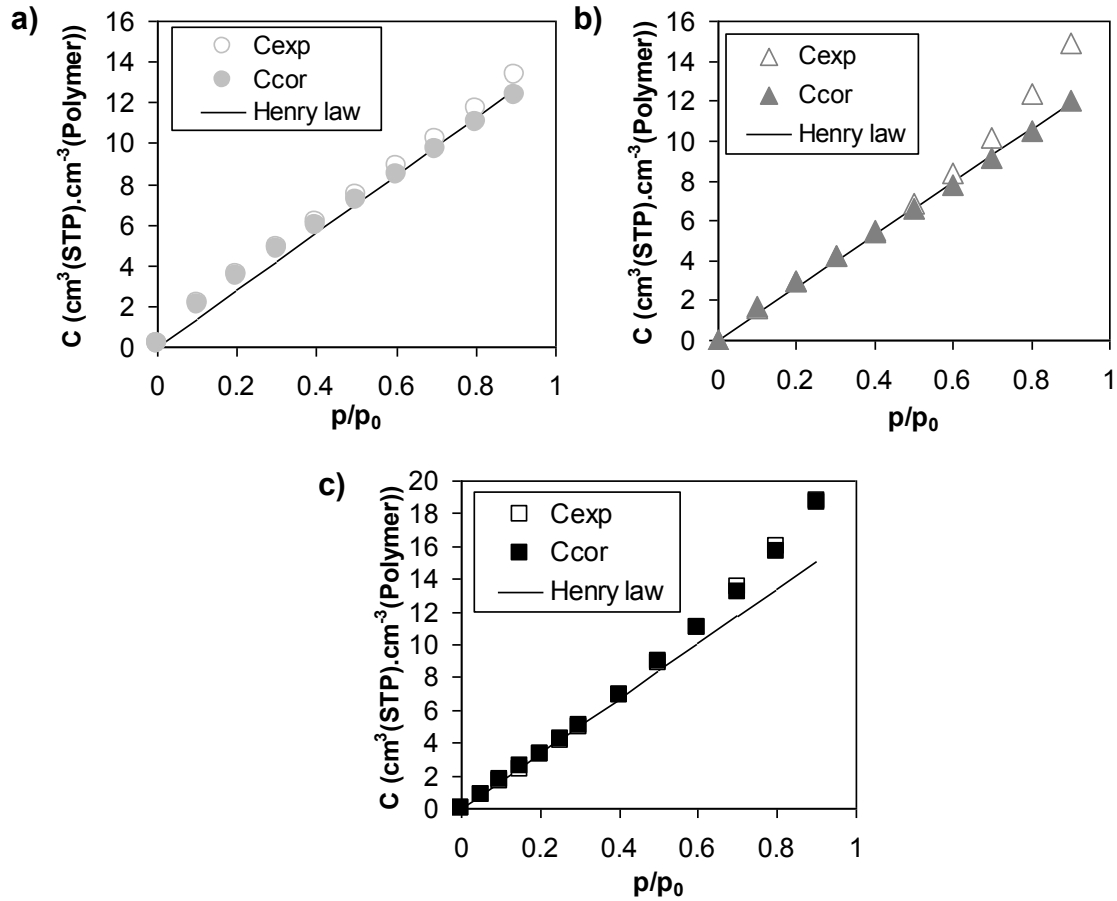


Figure 41 Water Vapor sorption isotherms at a) 23°C, b) 40°C and c) 70°C

At 23 °C, as for the diffusion coefficient, mass drift on sorption kinetics, as evidenced by the STD parameter (Figure 39) and η (Figure 40), had no influence on the sorption isotherm. This can be explained by a low swelling.

The sorption isotherms at 70 °C, with time dependence (C_{exp}) and corrected thereof (C_{cor}), were represented in Figure 41c and were identical. A deviation to linearity was observed from 40 % RH and can't be corrected with C_{cor} . Maybe, this can be explained by the mechanisms combination: densification and swelling.

The linear relation between the water concentration corrected in PET, C_{cor} , and the ratio p/p_0 is in agreement with the theoretical Henry's law and the Fickian-sorption properties can be determined:

$$C_{cor} = k_D p$$

Equation 41

With k_D the Henry's law solubility coefficient ($\text{cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^3(\text{Polymer}).\text{Pa})$) and p the partial pressure of water (Equation 36). k_D values, reported in Table 2, exhibited an excellent agreement with the results from various studies in the literature concerning both amorphous^{2, 16, 17} and semi crystalline PET¹⁸.

2.2.2.3 Conclusion

Table 2 included all sorption parameters and diffusion coefficients between 23 °C and 70 °C and for a wide range of relative humidity (0 to 90 % RH) using *Model 2* (Equation 40) and the Henry's law (Equation 41).

Table 2 Sorption and Diffusion values for amorphous PET

T (°C)	RH range	k_D	D
23	0-90	$5.00.10^{-3}$	$6.10.10^{-13}$
40	0-90	$1.80.10^{-3}$	$1.50.10^{-12}$
50	0-90	$1.08.10^{-3}$	$2.64.10^{-12}$
60	0-50	$0.66.10^{-3}$	$3.55.10^{-12}$
70	0-30	$0.54.10^{-3}$	$8.00.10^{-12}$
k_D ($\text{cm}^3(\text{STD}).\text{cm}^{-3}(\text{Polymer}).\text{Pa}^{-1}$) ($\pm 0.1.10^{-3}$)			
D ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) (± 0.001 to $0.1.10^{-12}$)			

Three different behaviors have been demonstrated with each their characteristic. For the A behavior only a Fickian process was observed, contrary to B behavior, for which a Fickian process and a swelling phenomenon were coupled. The C behavior was very particular, since a Fickian process, a reduced swelling phenomenon compared to B behavior and a densification mechanism were associated. This study allowed highlighting the microstructural modifications of amorphous PET induced by an exposition in temperature and in humidity.

2.2.3 Temperature dependencies

2.2.3.1 Sorption and diffusion

The water vapor sorption isotherms for APET at 23, 40, 50, 60 and 70 °C were presented in Figure 42a.

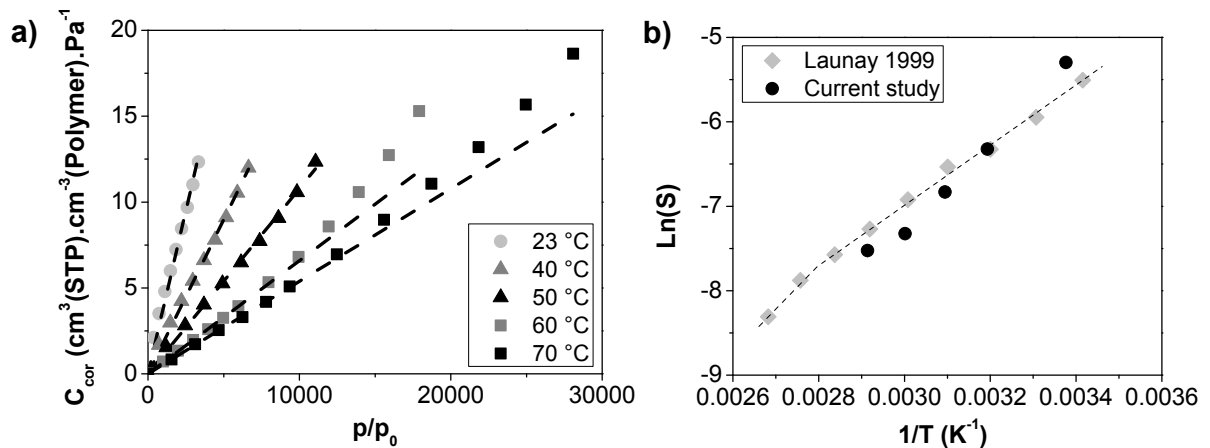


Figure 42 a) Sorption isotherms for water vapor in amorphous PET at 23°C, 40°C, 50°C, 60°C and 70°C, b) Arrhenius plot of Henry solubility coefficient (S)

The solubility coefficient was determined on a specific relative humidity range, where the Henry's law can be applied (dotted lines in Figure 42a). The temperature dependency of

Henry solubility coefficient k_D of the PET/water system was represented in Figure 42b and was in agreement with a law of Arrhenius or Van't Hoff:

$$S = S_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_s}{RT}\right)$$

Equation 42

S the solubility coefficient (in our study, the Henry solubility coefficient k_D), S_0 , the solubility coefficient for an infinite molecular agitation ($T \rightarrow \infty$) and ΔH_s , the dissolution enthalpy of water in PET. As $\Delta H_s = (-35 \pm 2)$ kJ/mol was negative, a decrease in the solubility of water in PET was observed with an increasing temperature. This expressed the fact that the water had more and more difficulties in condensing in the polymer when the temperature was raised. This result was in agreement with the literature^{1, 17, 19}. Launay et al.¹⁹ studied the water sorption in amorphous PET in the 0-100 °C temperature range. Their experimental data were plotted in Figure 42b. The solubility coefficient decreased with temperature and an apparent activation energy $\Delta H_s = -28$ kJ/mol was measured between 0 and 80°C. The data of Launay et al. showed a distinct change of slope after 80°C. This temperature was very close to the glass transition temperature of PET and this indicated that the solubility process was very different in vitreous state compared to rubbery state. Different activation energy was measured between 80 °C and 100 °C and estimated to -45 kJ/mol for this temperature range.

The values of the diffusion coefficient were plotted on Figure 43a as function of relative humidity at 23, 40, 50, 60 and 70 °C.

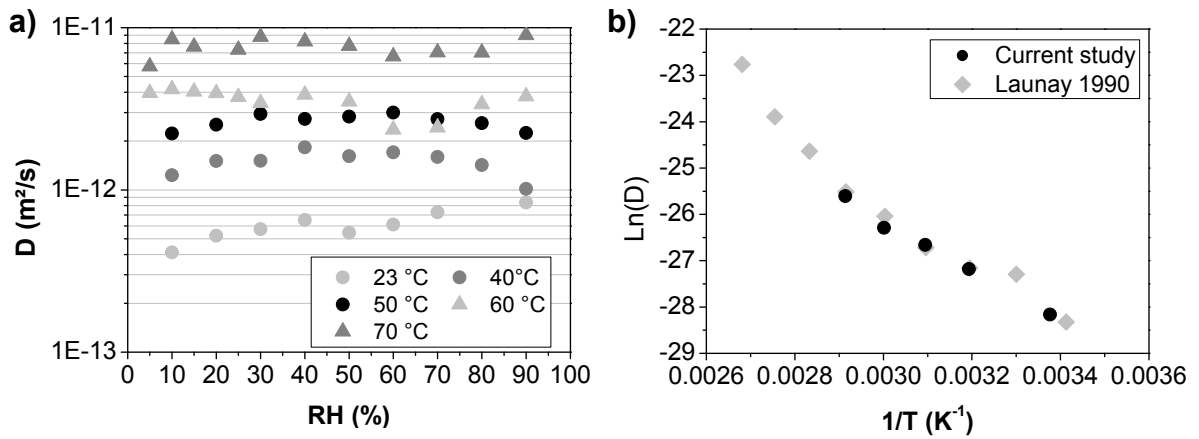


Figure 43 a) Variation of the diffusion coefficient of water obtained with Model 2 (equation 12) vs. Relative humidity, b) Arrhenius plot of diffusion coefficient

As discussed previously, the diffusion coefficient was relatively constant with relative humidity and an average of D was determined across the full RH range. The dependency of D with temperature was represented in Figure 43b. Water diffusion kinetics obeyed to Arrhenius law:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right)$$

Equation 43

Where D_0 , the diffusion coefficient for an infinite molecular agitation ($T \rightarrow \infty$) and E_D , the apparent activation energy of the diffusion process. As $E_D = (44 \pm 2)$ kJ/mol was positive, an increase in the diffusion of water in PET was observed with an increasing temperature. The activation energy determined by Launay et al.¹⁹ and Burgess et al.³, in the same range of temperature were respectively 42 kJ/mol and 46 kJ/mol and were in agreement with our study. This effect may be expressed in terms of an increase in free volume directly related to the bulk expansion and hence, the diffusion process of molecules was facilitated.

To conclude, the activation energies were determined considering only the Fickian diffusion. If it is clearly shown that around 70 °C polymer densification occurs, no clear effect can be observed on the activation energies. Moreover, only one domain can be distinguished, when some authors discerned two or three domains^{4, 19}.

2.2.3.2 Microstructure : swelling and densification

It was also possible to perform a detailed study of the influence of coupled temperature and humidity conditions on the microstructure of PET. For this, a comprehensive study of η was performed. In fact, this parameter allowed determining the important modifications of polymer. As explained previously, some negative values indicated a densification phenomenon contrary to positive values, which signified a swelling phenomenon. When this parameter was close to 0, the solubility and diffusion processes were only Fickian. Figure 44a represented the η variations with temperature for different relative humidity values.

Until 50 °C, two mechanisms can be clearly distinguished: Fickian diffusion and swelling. The maximum of η in amorphous PET was observed at 50 °C and 90 %RH. Under these conditions, swelling was the fastest. This suggests that the mass equilibrium will be reached more quickly. The densification mechanism appeared at 60 °C for a relative humidity superior at 50 %RH. At 70 °C, mechanisms combination was observed: densification and swelling. Swelling depended on the relative humidity but also appeared to be a thermally activated phenomenon by following Arrhenius law (dash line in Figure 44):

$$\eta = B \exp\left(-\frac{E_\eta}{RT}\right)$$

Equation 44

With E_η (J/mol) an activation energy, B a constant, R the gas constant (J/(K.mol)) and T the temperature (K). The activation energy E_η appeared constant with the relative humidity and equal to 51 kJ/mol (Figure 44b). This energy was of the same order of magnitude than the sorption and diffusion.

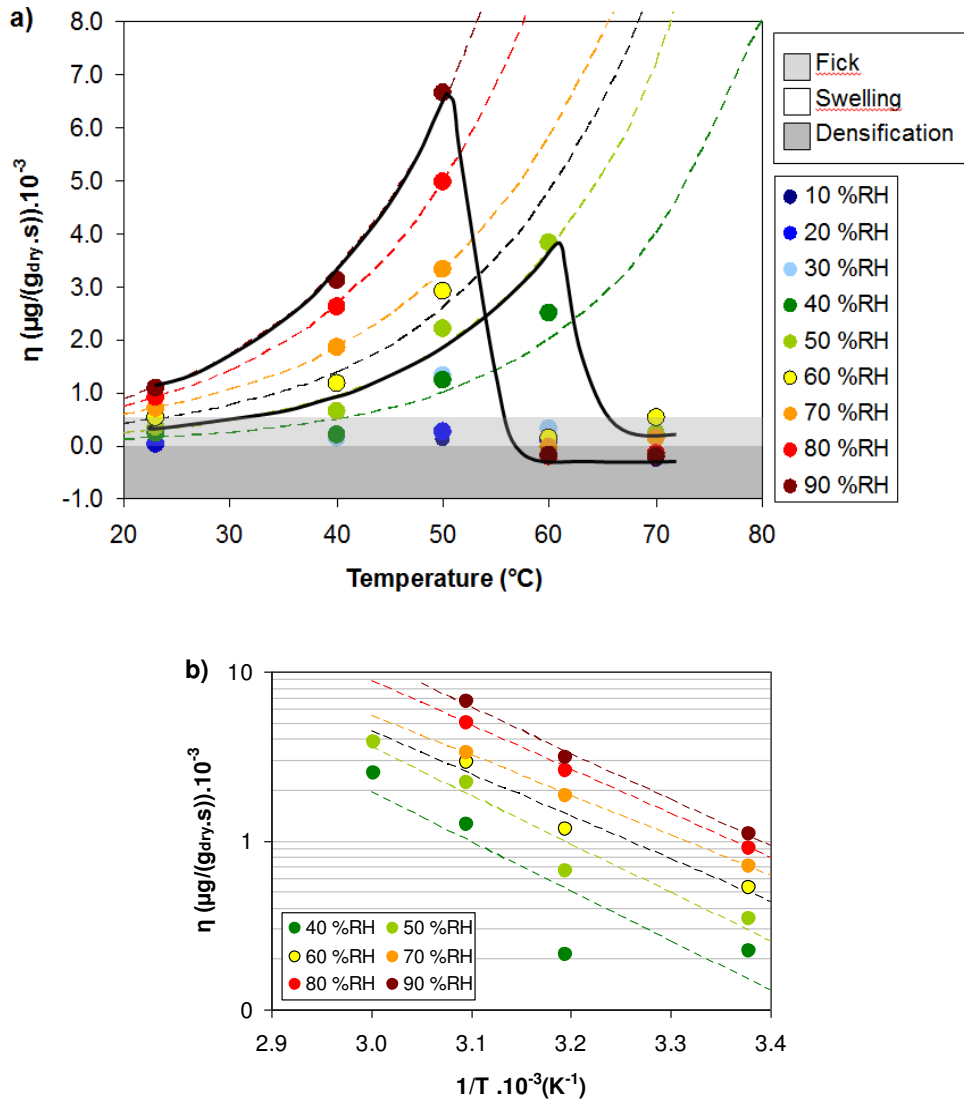


Figure 44 a) Variation of η with temperature and relative humidity. Solid line: guideline for 50 %RH and 90 %RH, Dash line: Arrhenius law b) Arrhenius plot of η

The map presented in Figure 45 was another representation of the Figure 44. The limits of the various mechanisms observed in different sorption isotherms were plotted on this graph. It was interesting to note that these limits correspond to isobars:

- The mass drift on kinetics sorption curves allowed to delimit the Fick diffusion and the swelling phenomenon and seems to take place at a pression close to 3700 Pa
- The overshoot existence permitted to delimit the densification mechanism and the swelling phenomenon and seems to take place at a pression close to $p = 12000$ Pa

On this graph, it was also reported the PET glass transition temperature variation as a function of relative humidity issued from work of Langevin et al.². At high temperatures and humidity, the swelling was coupled to the densification of polymer. It was noted that all of these observations were made in a specific case. These domain limits were valid for an exposure time of 48h and also resulted from the thermal and hygric history of the polymer.

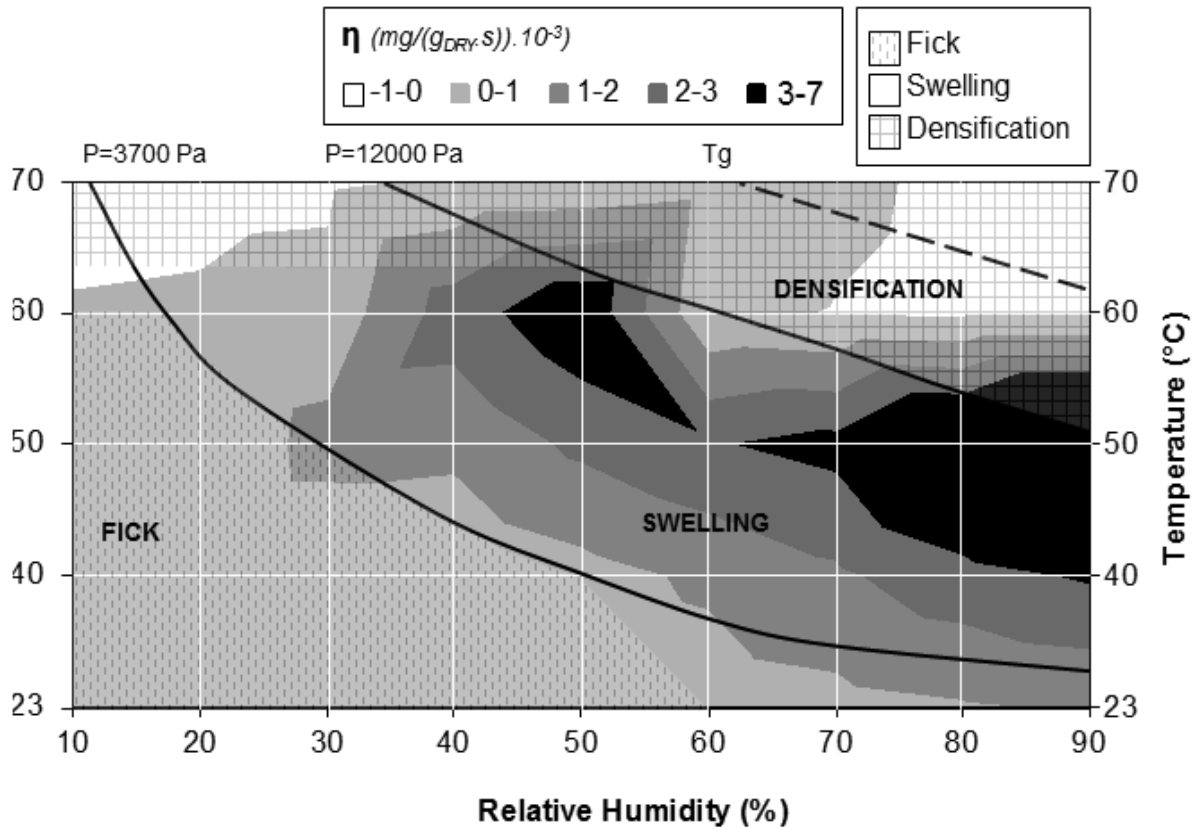


Figure 45 Variation of η with temperature and relative humidity. Each node represents an experimental data.

2.3 Conclusion

Water vapor sorption in amorphous polyethylene terephthalate has been investigated by using a gravimetric method in the 23 – 70 °C temperature range. The water sorption isotherms followed a quasi linear relation with the relative humidity at low water concentration in agreement with Fickian-type sorption and was followed by an up-swing effect for high relative humidity. At high activity, the water vapor curves also exhibited a mass drift, and mass equilibrium was not reached. Sorption kinetics have been decomposed in two parts: the first one associated with a Fickian process at short times and the second one with a non Fickian process relaxation at long time. These variations were associated with the swelling phenomenon by clustering mechanism. The model proposed by Berens and Hopfenberg was simplified by a linear approximation to introduce a new parameter from this to quantify the swelling. Another behavior can be identified during the water vapor sorption, specially at high temperature and humidity. For example, at 70 °C, close to the PET T_g , sorption kinetic displayed an overshoot of the mass at low time exposure. This latter has been attributed to PET densification. These three behaviors: Fick, swelling and densification observed for an amorphous PET were simplified in Figure 46 for variable temperature and humidity conditions. It was apparent that domain limits were not fixed because they depended on the time exposure at (T, RH) range and on the PET history (thermal and hydric). However, we need to be aware of three mechanisms involved in the case of PET for different applications.

The Fickian parameters, k_D and D , and the swelling parameters η appeared also thermally activated and responded the Arrhenius law in the 23-70 °C temperature range.

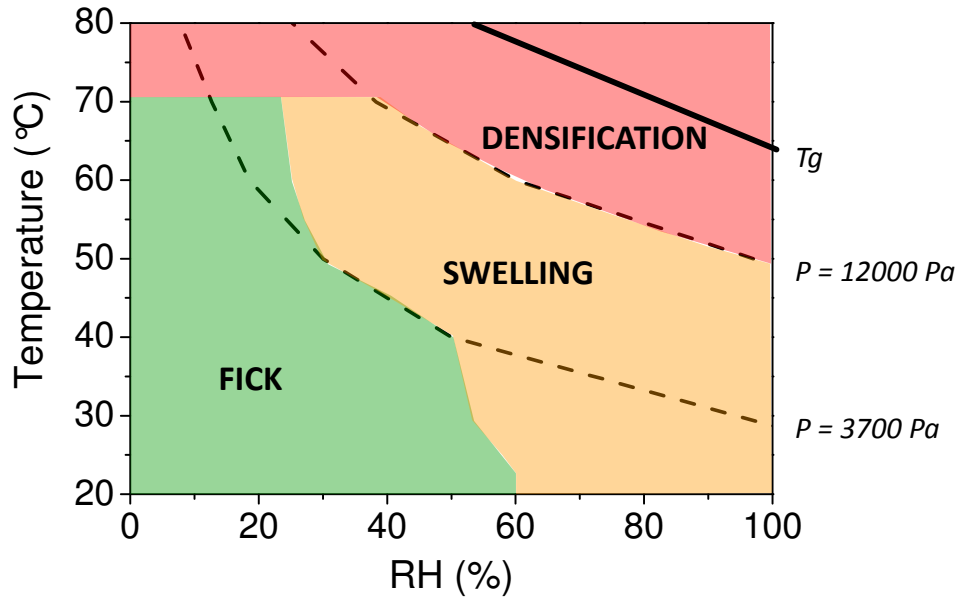


Figure 46 Phase diagram of PET behavior for various temperature and relative humidity. Dash curve = isobars (Fick / Swelling : 3700 Pa, Swelling / Densification : 12000 Pa)

REFERENCE

- [1] T. Shigetomi, H. Tsuzumi, K. Toi, and T. Ito. Sorption and diffusion of water vapor in poly(ethylene terephthalate) film. *J Appl Polym Sci*, 76(1):67–74, 2000.
- [2] D. Langevin, J. Grenet, and J.M. Saiter. Moisture sorption in pet influence on the thermokinetic parameters. *Eur Polym J*, 30(3):339 – 345, 1994.
- [3] S.K. Burgess, D.S. Mikkilineni, D.B. Yu, D.J. Kim, C.R. Mubarak, R.M. Kriegel, and W.J. Koros. Water sorption in poly(ethylene furanoate) compared to poly(ethylene terephthalate). part 2: Kinetic sorption. *Polymer*, 55(26):6870 – 6882, 2014.
- [4] C. Bastioli, I. Guanella, and G. Romano. Effects of water sorption on the physical properties of pet, pbt, and their long fibers composites. *Polym Compos*, 11(1):1–9, 1990.
- [5] A. Pegoretti and A. Penati. Effects of hygrothermal aging on the molar mass and thermal properties of recycled poly(ethylene terephthalate) and its short glass fibre composites. *Polym Degrad Stab*, 86(2):233 – 243, 2004.
- [6] P. Chandra and W.J. Koros. Sorption and transport of methanol in poly(ethylene terephthalate). *Polymer*, 50(1):236 – 244, 2009.
- [7] P. Chandra and W.J. Koros. Sorption of lower alcohols in poly(ethylene terephthalate). *Polymer*, 50(17):4241 – 4249, 2009.
- [8] S.N. Dhoot, B.D. Freeman, and M.B. Stewart. Sorption and transport of linear and branched ketones in biaxially oriented polyethylene terephthalate. *Polymer*, 45(16):5619 – 5628, 2004.
- [9] S.N. Dhoot, B.D. Freeman, and M.B. Stewart. Sorption and transport of linear esters and branched alkanes in biaxially oriented poly(ethylene terephthalate). *Ind Eng Chem Res*, 43(12):2966–2976, 2004.
- [10] V. Detallante, D. Langevin, C. Chappey, M. Metayer, R. Mercier, and M. Pineri. Water vapor sorption in naphthalenic sulfonated polyimide membranes. *J Membr Sci*, 190(2):227 – 241, 2001.
- [11] R.C. Roberts. Poly(ethylene terephthalate) i:heat of fusion. *Polymer*, 10:113 – 116, 1969.
- [12] R.C. Roberts. Poly(ethylene terephthalate) ii:morphological changes on annealing. *Polymer*, 10:117 – 125, 1969.
- [13] J. Crank. The mathematics of diffusion: 2d ed. *Clarendon Press*, 1975.
- [14] A.R Berens and H.B Hopfenberg. Diffusion and relaxation in glassy polymer powders: 2. separation of diffusion and relaxation parameters. *Polymer*, 19(5):489 – 496, 1978.

- [15] J. L. Williams, H. B. Hopfenberg, and V. Stannett. Water transport and clustering in poly[vinyl chloride], poly[oxymethylene], and other polymers. *J.macromol.Sci.B*, 3(4):711–725, 1969.
- [16] S.A. Jabarin and E.A. Lofgren. Effects of water absorption on physical properties and degree of molecular orientation of poly (ethylene terephthalate). *Polym Eng Sci*, 26(9):620–625, 1986.
- [17] S.K. Burgess, D.S. Mikkilineni, D.B. Yu, D.J. Kim, C.R. Mubarak, R.M. Kriegel, and W.J. Koros. Water sorption in poly(ethylene furanoate) compared to poly(ethylene terephthalate). part 1: Equilibrium sorption. *Polymer*, 55(26):6861 – 6869, 2014.
- [18] H. Yasuda and V. Stannett. Permeation, solution, and diffusion of water in some high polymers. *J Polym Sci*, 57(165):907–923, 1962.
- [19] A. Launay, F. Thominet, and J. Verdu. Water sorption in amorphous poly(ethylene terephthalate). *J Appl Polym Sci*, 73(7):1131–1137, 1999.

3. Effet de la cristallisation sur les propriétés de sorption et diffusion de l'eau dans le PET.

Après cette étude plutôt fondamentale sur la sorption d'eau dans le PET amorphe, celle-ci va être transposée au cas du PET semi-cristallin. En effet, les PET semi-cristallins sont souvent privilégiés dans la conception des enveloppes barrières pour PIV afin d'assurer les propriétés mécaniques nécessaires. En outre, les cristallites réduisent le volume libre disponible pour le transport des gaz, la phase cristalline étant considérée comme imperméable par rapport à la phase amorphe¹. En première approximation, on pourrait donc considérer que le mécanisme de diffusion-sorption a lieu seulement dans la phase amorphe et que l'étude précédemment effectuée sur le PET amorphe pourrait suffire à expliquer le comportement des semi-cristallins des enveloppes barrières. Ainsi la phase amorphe du semi-cristallin interagirait de la même manière avec les molécules d'eau qu'un PET amorphe. Cependant, l'étude bibliographique montre que la morphologie et l'orientation de la phase amorphe peuvent impacter les propriétés de perméation². Ce phénomène est lié à l'impact de la phase cristallisée sur le volume libre de la phase amorphe. La phase amorphe d'un système hétérogène n'est pas équivalente à celle d'un film amorphe. On peut observer une augmentation ou une diminution des propriétés de transport. De plus il est important de prendre en considération les interphases qui peuvent avoir une influence. En effet la phase amorphe au voisinage des cristallites est moins dense, favorisant ainsi les microcavités et donc une augmentation de la sorption dans ces régions. Par conséquent, une étude identique à celle du PET amorphe a été entreprise pour comprendre les mécanismes de sorption et diffusion de la vapeur d'eau dans un PET semi-cristallin. Le PET support de l'enveloppe barrière ne pouvant être analysé par sorption gravimétrique de vapeur d'eau (DVS) du fait de sa faible épaisseur (12 μm), un PET semi cristallin et bi-orienté (BOPET) d'épaisseur comparable à celle du PET amorphe (250 μm), et dont le taux de cristallinité ($X_c = (35 \pm 2) \% \text{wt}$) est comparable à celui du film support ($X_c = (33 \pm 2) \% \text{wt}$), a été utilisé.

Il est connu que l'épaisseur de l'échantillon joue un rôle dans la sorption d'eau dans le polymère. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de masse augmente avec l'épaisseur de l'échantillon³. Nous avons choisi de négliger cet effet sur nos échantillons n'ayant que 30 μm d'écart sur 250 μm . Les coefficients de sorption et de diffusion ont ainsi été comparés directement entre les deux types d'échantillons.

Les mesures de sorption gravimétrique ont été effectuées à 40 °C et 70 °C. Il s'agit de cycles longs, pour favoriser la stabilisation.

3.1 Cinétique de Sorption

Comme pour le PET amorphe, différentes cinétiques de sorption sont observées dans la plage de température et d'humidité étudiée (Figure 47a):

- Type A' (par exemple pour 70 °C – 30 %HR) : La cinétique de sorption présente une stabilisation de masse attendue. Ce type de comportement est identique à celui du type A du PET amorphe.
- Type B' (par exemple pour 40 °C – 80 %HR) : une dérive de masse peut être observée et l'équilibre de masse n'est pas atteint après 48h d'exposition. Le PET semi cristallin subi ainsi un phénomène de gonflement comme le PET amorphe dont le comportement est de type B.
- Type D (par exemple pour 70 °C – 70 %HR) : Comme pour le type B', une dérive de masse est observée traduisant un phénomène de gonflement. Mais contrairement à ce dernier, la stabilisation de masse est obtenue après 48 h d'exposition.

Contrairement au PET amorphe, aucun pic de masse aux temps courts traduisant un phénomène de densification du polymère n'est observable sur les différentes cinétiques de sorption. Ceci semble aller dans le sens d'une densification par cristallisation pour l'APET.

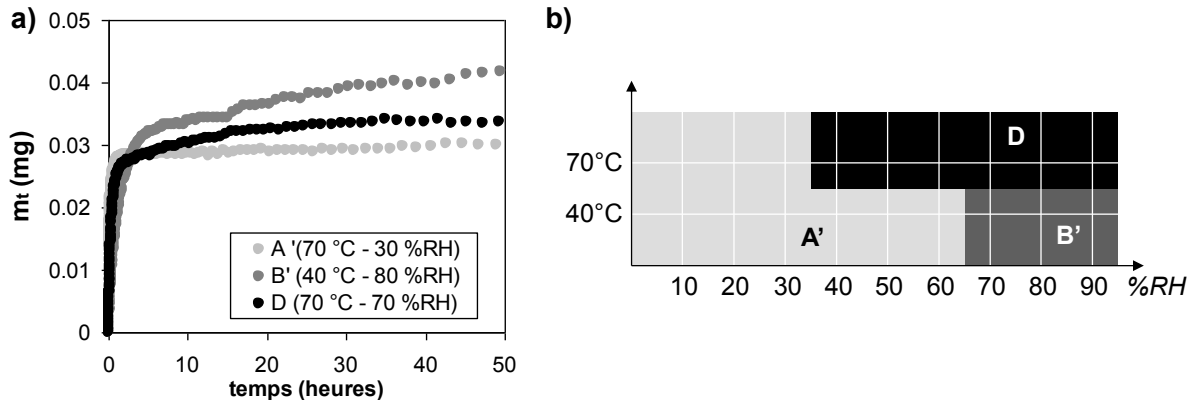


Figure 47 a) Cinétiques de sorptions pour trois conditions expérimentales, b) Classification (T, HR) des différents types de cinétique de sorption identifiés

La classification des différents types de cinétique de sorption, Figure 47b, a été effectuée par observation des courbes et traitements des données, développés par la suite.

3.2 Coefficient de Diffusion

Les coefficients de diffusion D (m^2/sec) sont déterminés pour chaque condition (T, HR) en modélisant les courbes de prise de masse par le *Model 2* (Equation 40) définie dans la publication et rappelé ci-dessous. Ces derniers sont représentés sur la Figure 48 en fonction de l'humidité relative en comparaison avec les résultats obtenus pour le PET amorphe par la même méthode.

$$m_t = m_{48h} \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[-\frac{D(2n+1)^2 \pi^2 t}{h^2} \right] \right) + \eta t$$

Equation 40 – Model 2

Avec m_t (g) la masse sorbée au temps t (s), m_{48h} (g) la masse en fin de palier, h (m) l'épaisseur du polymère et η (g/s) le coefficient de dérive de masse. Dans le cas du type D, la stabilisation de masse est exclue pour l'application de l'équation du *Model 2*.

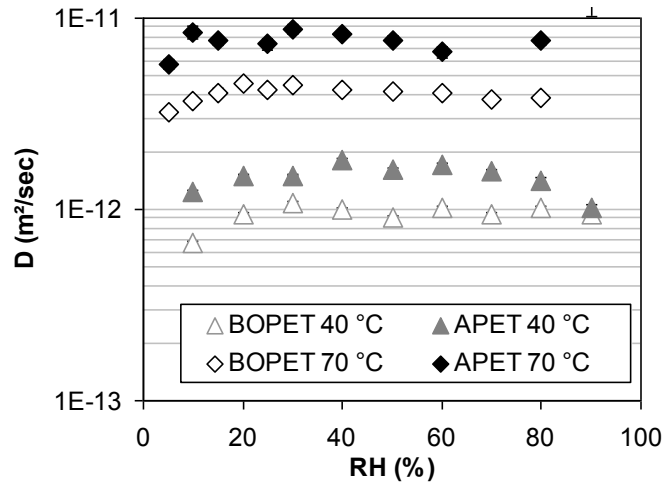


Figure 48 Coefficients de Diffusion D du PET amorphe et du PET semi-cristallin (BOPET) à 40 °C et 70 °C pour différentes humidités relatives

Comme pour le PET amorphe, le coefficient de diffusion du BOPET apparait constant avec l'humidité relative quel que soit la température étudiée (Figure 48). Le coefficient de diffusion Fickien est alors obtenu en effectuant la moyenne des D sur l'ensemble de la gamme HR analysée (Tableau 13).

$$D \approx D_a(1-\phi_c)$$

Rappel – Equation 32

Tableau 13 Coefficient de diffusion – Moyenne sur toute la gamme d'humidité relative (m²/s)

T (°C)	Expérimental		Calcul (Equation 32)
	APET	BOPET	BOPET
40	$(1.6 \pm 0.2) \cdot 10^{-12}$	$(9.5 \pm 1.1) \cdot 10^{-13}$	$1.1 \cdot 10^{-12}$
70	$(7.6 \pm 0.9) \cdot 10^{-12}$	$(3.7 \pm 0.4) \cdot 10^{-12}$	$5.4 \cdot 10^{-12}$

Le coefficient de diffusion D du PET semi-cristallin (BOBET) s'avère inférieur à celui du PET amorphe (APET), comme attendu par la théorie dans le cas de l'approximation générale rappelée ci-dessous (Equation 32). Les données expérimentales du BOPET sont en accords avec les données théoriques déterminées à partir des données expérimentales de l'APET.

3.3 Isothermes de Sorption

Pour chaque palier d'humidité, la masse à 48h est déterminée (m_{48h}), permettant le calcul de la concentration expérimentale en eau dans le polymère C_{exp} et le tracé des isothermes de sorptions. Ces derniers sont représentés sur la Figure 49.

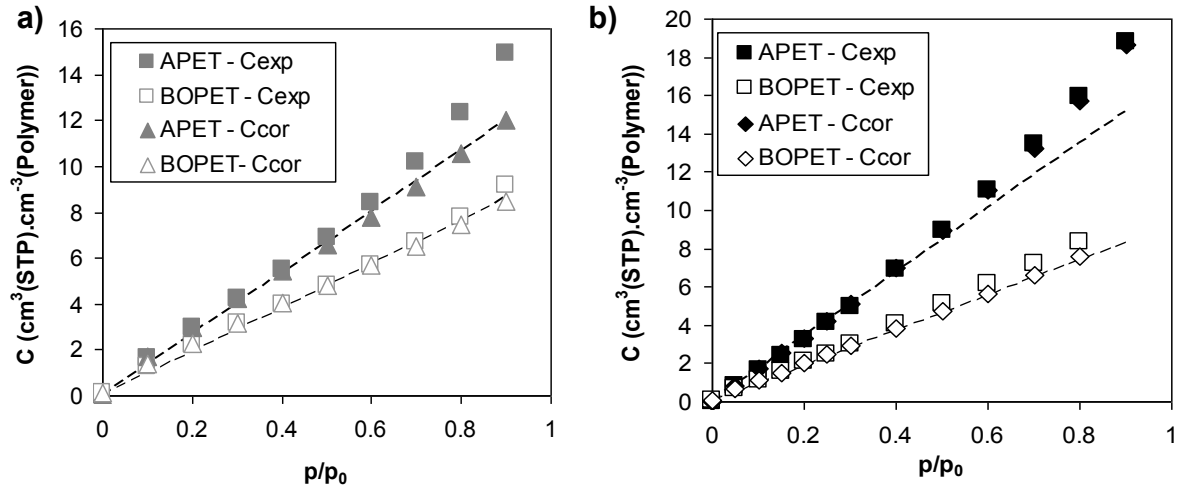


Figure 49 Isothermes de sorption du APET et du BOPET à a) 40 °C, b) 70 °C

A 40 °C, une relation linéaire entre la concentration de l'eau dissoute dans le PET semi-cristallin (BOPET) et sa pression partielle dans la phase gazeuse est observée sur toute la gamme d'humidité relative étudiée, contrairement au PET amorphe qui présentait une dérive à la linéarité pour les fortes humidités relatives (Figure 49a). Il semble donc que la sorption soit de type Fickienne dans le cas du BOPET, sans gonflement apparent.

A 70 °C, le comportement linéaire aux faibles humidités relatives est suivi par une courbure positive de l'isotherme à partir de 40 %HR dans le cas de l'APET et du BOPET, traduisant un phénomène de gonflement.

Les coefficients de solubilité de Henry k_D sont déterminés à partir des concentrations corrigées C_{cor} (Figure 49a,b) et reportés dans le Tableau 14. Comme attendu par la littérature (Equation 28), le coefficient de solubilité de Henry du BOPET se montre inférieur à celui de l'APET (Tableau 14). Les données expérimentales du BOPET sont en accords avec les données théoriques déterminées à partir des données expérimentales de l'APET.

$$S = S_a \varphi_a$$

Rappel - Equation 28

Tableau 14 Coefficient de solubilité de Henry ($\text{cm}^3(\text{STD}).\text{cm}^{-3}(\text{Polymère}).\text{Pa}^{-1}$) expérimentaux et théoriques pour le APET et le BOPET

T (°C)	Expérimental		Calcul (Equation 28)
	APET	BOPET	BOPET
40	$1.70.10^{-3}$	$1.19.10^{-3}$	$1.13.10^{-3}$
70	$0.54.10^{-3}$	$0.33.10^{-3}$	$0.34.10^{-3}$

3.4 Gonflement

A partir de l'équation du *Model 2*, les coefficients de dérive de masse η (g/s) sont déterminés pour chaque conditions expérimentales (T, HR). Pour permettre une comparaison entre les différentes données des échantillons amorphe (APET) et semi-cristallin (BOPET), une normalisation est effectuée par rapport à la masse de la phase amorphe du polymère sec m_{a-DRY} . Le paramètre η est alors exprimé en $(\mu\text{g}/(\text{g}_{\text{dry}}.\text{s}).10^{-3})$.

La Figure 50a représente le paramètre η pour toute la gamme d'humidité relative étudiée à 40 °C pour les deux échantillons : APET et BOPET. Les cinétiques de sorption du BOPET présentent une dérive de la masse à partir de 70 %HR qui traduisent donc un phénomène de gonflement, bien qu'aucune courbure positive de l'isotherme de sorption n'ait été observée après 70 %HR (Figure 49a). Cela peut s'expliquer par une dérive de la masse « totale » trop faible pour avoir un impact direct sur l'isotherme de sorption.

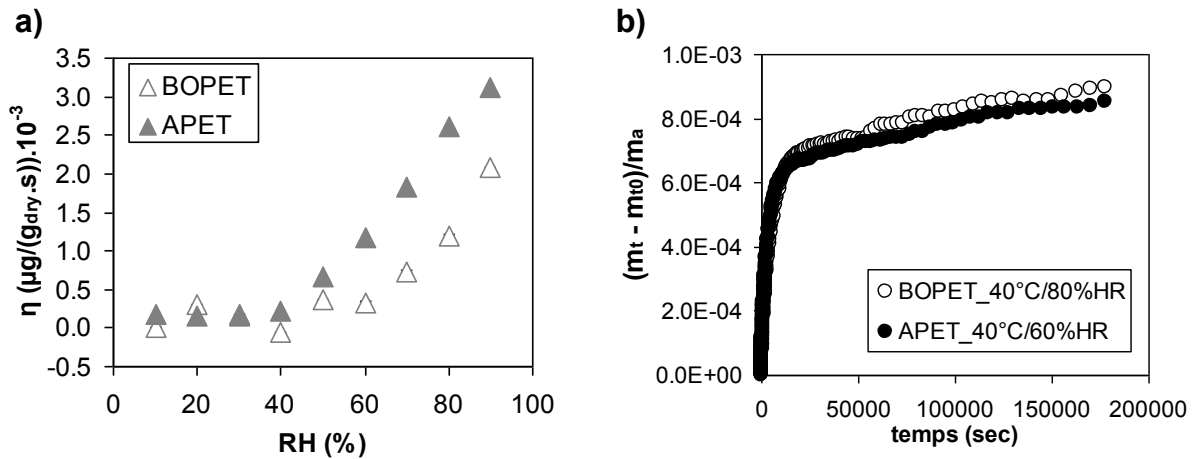


Figure 50 a) Variation de η avec l'humidité relative pour le BOPET et le APET à 40 °C, b) Comparaison des cinétiques de sorption à 40 °C entre BOPET et APET pour une même concentration d'eau sorbée.

La dérive de la masse débute pour une humidité relative supérieure de 20 % dans le cas du BOPET relativement à l'APET (Figure 50a). Toutefois, il est possible de remarquer que dans les deux cas, le gonflement apparaît pour une concentration expérimentale d'eau sorbée C_{exp} quasi identique: $6.6 \text{ cm}^3(\text{STP}).\text{cm}^{-3}(\text{Polymère})$ pour l'APET et $6.5 \text{ cm}^3(\text{STP}).\text{cm}^{-3}(\text{Polymère})$ pour le BOPET (Figure 49a), η apparaissant également comparable entre les deux échantillons (Figure 50a). Le gonflement de la phase amorphe dans le BOPET semble donc « retardé » par les cristallites agissant comme barrière et limitant ainsi le phénomène de diffusion de l'eau. Néanmoins, la phase amorphe du BOPET gonfle de manière équivalente à celle du PET amorphe (i.e. à la même vitesse et sorbe la même proportion d'eau) (Figure 50b).

La Figure 51 représente le paramètre η pour toute la gamme d'humidité relative étudiée à 70 °C pour les deux échantillons : APET et BOPET.

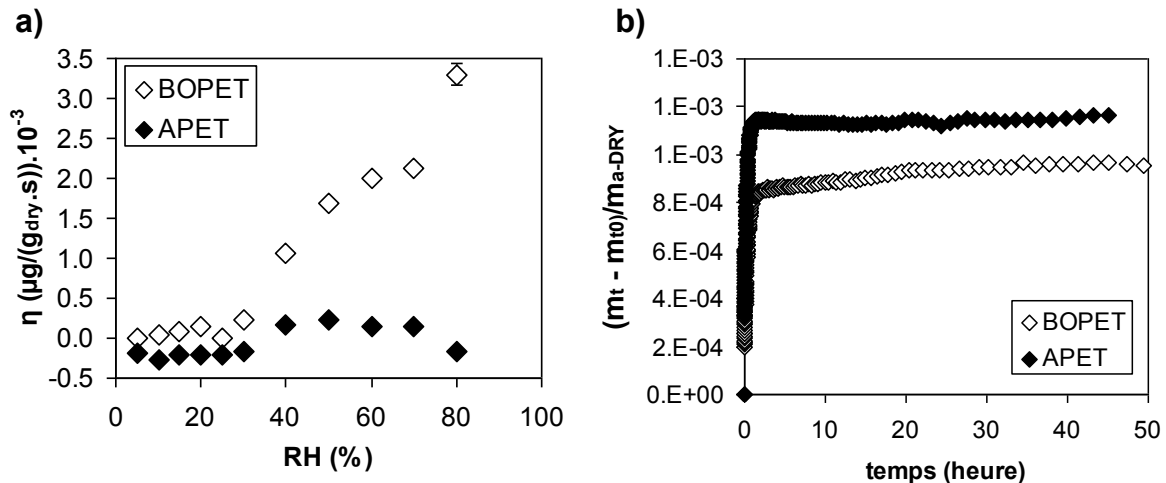


Figure 51 a) Variation de η avec l'humidité relative pour le BOPET et le APET à 70 °C, b) Comparaison des cinétiques de sorption à 70 °C – 40 %HR entre BOPET et APET.

Le paramètre η devenant supérieure à $0.5 \cdot 10^{-3} \mu\text{g}/(\text{g}_{\text{dry}}\cdot\text{s})$ à partir de 40 %HR pour le BOPET, les cinétiques de sorption montrent une dérive de la masse et donc un gonflement de la phase amorphe. Cette observation est en accord avec la courbure positive de l'isotherme de sorption dès 40 %HR. Le BOPET étant déjà fortement cristallin initialement, l'exposition en condition humide n'est pas suffisante pour engendrer une densification du système, et donc une concavité au niveau des cinétiques de sorption pour les temps courts, contrairement à l'APET (Figure 51b). Le BOPET à 70 °C est donc soumis à une diffusion Fickienne à laquelle s'ajoute un phénomène de gonflement pour les fortes humidités. Il est possible de considérer le gonflement comme « total » puisque l'équilibre de masse est atteint pour chaque humidité relative analysée et ce même après 48 h d'exposition (Figure 51b).

3.5 Influence de la température : Détermination des énergies d'activation

A partir des résultats à 40 et 70 °C, il est possible de déterminer un ordre de grandeurs des énergies d'activation de sorption et de diffusion pour le BOPET. Les énergies d'activation ΔH_s et E_D du PET amorphe et du PET semi-cristallin apparaissent identiques, à savoir -35 kJ/mol et 44 kJ/mol respectivement (Figure 52 a,b).

Le phénomène de sorption Fickien semblerait thermo-activé de manière semblable dans un PET amorphe et un PET semi-cristallin. Les données de la littérature d'échantillons comparables, analysés dans des conditions expérimentales proches, sont regroupées dans le Tableau 15. Contrairement aux résultats précédents, les énergies d'activations apparaissent différentes entre les deux types de PET. Cette divergence peut s'expliquer par l'emploi de diverses méthodes expérimentales.

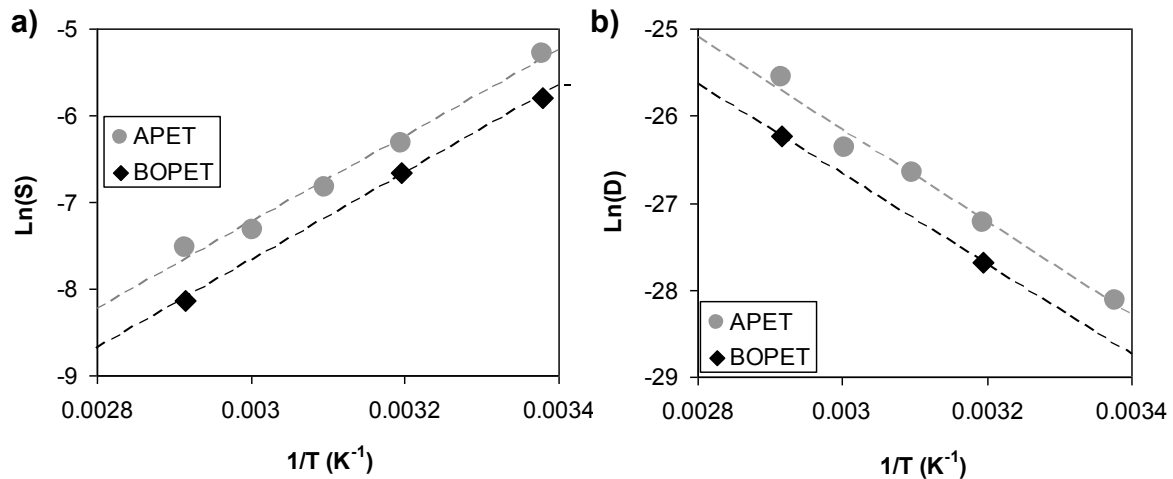


Figure 52 Détermination des Energies d'Activation de sorption (a) et de diffusion (b) dans le BOPET. Comparaison avec le APET

Tableau 15 Energies d'activation pour la sorption et diffusion du PET (amorphe et semi-cristallin) obtenus dans la littérature

Auteurs	Type PET	Conditions	ΔH_s (kJ/mol)	E_D (kJ/mol)	Méthode
Pons et al. ⁴	PET $\phi_c=32\%$	25 à 70 °C 0-82 %HR	-36	54	Deltaperm
Burgess et al. ^{5,6}	PET amorphe	15, 25, 35, 45 °C 0 -100 %HR	-47	46	DVS

Comme pour le APET, le phénomène de gonflement dans le BOPET semble thermiquement activé puisque à 70 °C la dérive de masse, et donc le gonflement, apparaît pour une humidité relative moindre qu'à 40 °C (Figure 50a et Figure 51a). L'énergie d'activation déterminée est de $E_\eta = (41 \pm 11)$ kJ/mol et tout à fait compatible à celle déterminée pour l'APET. Des études seraient à mener pour d'autres températures (23, 50 et 60 °C) afin de venir confirmer ces premiers résultats.

3.6 Conclusion

L'étude de la sorption d'eau par un PET semi-cristallin a été débutée à 40 et 70 °C sur une large gamme d'humidité relative (0 à 90 %HR).

A 40 °C, le comportement du PET semi-cristallin apparaît identique à celui du PET amorphe, quoiqu'un peu retardé dans le temps. Aucune déviation à la loi de Henry n'est constatée sur l'isotherme de sorption expérimentale. Toutefois, les cinétiques de sorption mettent en évidence un gonflement de la phase amorphe par formation de cluster d'eau à partir de 70 %HR. Ce gonflement se profile pour une humidité relative plus importante que dans le cas de l'APET. Cependant il semblerait que le phénomène de clustering se produise pour une même concentration d'eau sorbée dans le BOPET et le APET et ce à une vitesse identique (η évolue de manière semblable en fonction de la pression partielle pour l'APET et le BOPET (Figure 50a)).

A 70 °C, le PET semi-cristallin et le PET amorphe présentent des cinétiques de sorption différentes. Si la densification du PET amorphe est possible, ce phénomène ne semble pas se produire dans le cas du semi-cristallin, de part un taux de cristallinité déjà important au départ. Le BOPET présente alors un comportement Fickien accompagné d'un gonflement par formation de cluster d'eau dans la phase amorphe aux fortes humidités relatives.

Les différents paramètres extraits dans le domaine de Fick, coefficient de solubilité de Henry k_D et coefficient de diffusion D , sont en accord avec les données de la littérature. Le coefficient de diffusion D apparaît constant avec le taux d'humidité quel que soit la température de l'étude. De plus les modèles à deux phases (Equation 28 et Equation 32) proposés respectivement par Lasoski et al.¹ et Michaels et al.² pour décrire la sorption et la diffusion dans un polymère semi-cristallin sont vérifiés entre les deux échantillons.

La diffusion, la sorption et le gonflement apparaissent comme des phénomènes thermiquement activés dont les énergies d'activation sont respectivement 44, -35 et 41 kJ/mol à la fois pour un PET amorphe et un PET semi-cristallin. Le phénomène de cristallisation au cours de la sorption semble altérer le gonflement.

Dans le cas de l'application des PIV, considérer que la phase amorphe du BOPET se comporte comme le PET amorphe est une bonne approximation dans un premier temps pour l'évaluation des paramètres de sorption et diffusion et donc de la perméabilité, même si les modifications structurales (gonflement, densification) sont fonction du temps d'exposition ainsi que de l'histoire thermique.

REFERENCES

- [1] S.W. Lasoski and W.H. Cobbs. Moisture permeability of polymers. i. role of crystallinity and orientation. *J Polym Sci*, 36(130):21–33, 1959.
- [2] A.S. Michaels, W.R. Vieth, and J.A. Barrie. Diffusion of gases in polyethylene terephthalate. *J Appl Phys*, 34(1):13–20, 1963.
- [3] S.A. Jabarin and E.A. Lofgren. Effects of water absorption on physical properties and degree of molecular orientation of poly (ethylene terephthalate). *Polym Eng Sci*, 26(9):620–625, 1986.
- [4] E. Pons, B. Yrieix, L. Heymans, F. Dubelley, and E. Planes. Permeation of water vapor through high performance laminates for VIPs and physical characterization of sorption and diffusion phenomena. *Energ Buildings*, 85(0):604 – 616, 2014.
- [5] S.K. Burgess, D.S. Mikkilineni, D.B. Yu, D.J. Kim, C.R. Mubarak, R.M. Kriegel, and W.J. Koros. Water sorption in poly(ethylene furanoate) compared to poly(ethylene terephthalate). part 1: Equilibrium sorption. *Polymer*, 55(26):6861 – 6869, 2014.
- [6] S.K. Burgess, D.S. Mikkilineni, D.B. Yu, D.J. Kim, C.R. Mubarak, R.M. Kriegel, and W.J. Koros. Water sorption in poly(ethylene furanoate) compared to poly(ethylene terephthalate). part 2: Kinetic sorption. *Polymer*, 55(26):6870 – 6882, 2014.

CHAPITRE 2

DEGRADATION HYGROTHERMIQUE DU PET

CHAPITRE 2 : DEGRADATION HYGROTHERMIQUE DU PET

Avant d'étudier la dégradation du PET sur complexe puis sur PIV après vieillissement à 70 °C et 90 %RH, qui fera l'objet d'un article rédigé en anglais, un état de l'art sur le phénomène bien connu du mécanisme de l'hydrolyse du PET a été réalisé.

1. Vieillissement du PET – Etude bibliographique

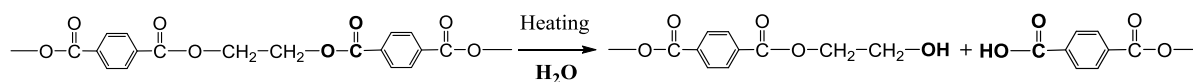
1.1 Mécanismes de dégradation du PET

Deux processus de vieillissement du PET¹ sont généralement distingués :

- Le vieillissement **chimique** qui entraîne des modifications de la structure macromoléculaire et par conséquent des changements des propriétés mécaniques du polymère. D'après la littérature, le PET est ainsi sensible à la température (dégradation thermique), la présence d'oxygène (oxydation, thermo-oxydation, photo-dégradation) ou de solvant comme l'eau (hydrolyse).
- Le vieillissement **physique** qui modifie la configuration spatiale du réseau macromoléculaire.

En condition d'utilisation, le PET des PIV peut être soumis à l'action de la température, de la vapeur d'eau et de l'oxygène. La température maximale d'utilisation des PIV ayant été identifiée à 70°C (comme mentionnée précédemment), les dégradations thermiques et oxydatives sont quasi inexistantes. En effet ces dernières se produisent seulement à haute température^{2, 3}, à savoir à partir de température proche de celle de la fusion T_m , i.e. près de 270 °C dans le cas du PET. Le PET présent dans les PIV sera donc principalement soumis à un mécanisme de dégradation par hydrolyse. Le mécanisme d'hydrolyse a largement été étudié dans la littérature en milieu neutre, acide et basique. Pour l'application PIV, l'hydrolyse est considérée comme neutre, car provoquée seulement par l'action de l'eau et de la température. L'hydrolyse est un mécanisme qui se produit principalement pour des températures supérieures à T_g en milieu humide⁴. De nombreuses études concernant la dégradation hydrolytique du PET ont été menées soit dans les conditions de fabrication du PET, i.e. pour des températures proches de T_m ^{2, 3}, soit dans des conditions de hautes températures et pressions nécessaires pour le recyclage chimique du PET par dépolymerisation⁵. Le comportement hygrothermique du PET à plus basses températures a également été analysé afin d'évaluer la stabilité de ce polyester dans les conditions d'utilisation^{4, 6-12}.

Quel que soit le domaine de température étudié, le processus d'hydrolyse se caractérise par des coupures de chaînes au niveau des fonctions ester et par la formation des groupements terminaux en alcools (OH) et en acides carboxyliques (COOH) (Figure 53).

Figure 53 Mécanisme d'hydrolyse du PET ¹³

La scission de chaînes macromoléculaires serait régie par la diffusion de l'eau dans la phase amorphe, la phase cristalline jouant le rôle de barrière imperméable. La phase cristalline serait insensible à l'hydrolyse jusqu'à un certain degré d'avancement de la dégradation¹. Lorsque la phase cristalline est susceptible d'être l'hydrolysée, ce sont ses extrémités, les chaînes repliées, qui seraient altérées ^{14, 15} (Figure 54).

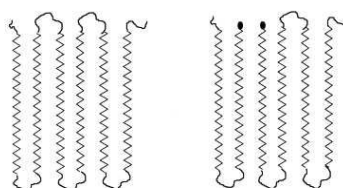


Fig. 4. Scheme of a hydrolysis act in a chain fold.

Figure 54 Schéma de l'hydrolyse de la « phase cristalline » ¹⁴

Différents auteurs ont observé que le taux de cristallinité (X_c) ^{4, 6-8} ou la densité (d) ^{9, 11, 16} augmente pendant l'hydrolyse. Cette cristallisation est favorisée par la température et le phénomène de plastification par l'eau ¹⁷. Ces différentes augmentations (X_c , d) peuvent être expliquées en considérant que les fragments de chaînes résultants de la scission deviennent suffisamment libres pour trouver un réarrangement spatial plus stable sous la forme de cristallites¹⁸. Ce phénomène est appelé dans la littérature « chimie-cristallisation » ^{5, 7, 14, 16, 18, 19}.

1.2 Caractérisations chimiques et structurales

Les changements de structure du PET liés à l'hydrolyse ont pu être mis en évidence par différents auteurs et par différents moyens d'analyses.

1.2.1 A l'échelle moléculaire

A l'échelle moléculaire, plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour révéler la présence d'acides carboxyliques en bout de chaînes et ainsi confirmer le phénomène de coupures de chaînes. La plus utilisée est le dosage acido-basique proposée par Phol ²⁰. Si cette technique est assez simple et largement utilisée ^{4, 7, 8, 10, 21, 22}, elle suppose une mise en solution du PET. Hosseini et al.²¹ ont ainsi mis en évidence par cette technique un doublement de la concentration en COOH après 25 jours de vieillissement à 85 °C en immersion dans l'eau (Figure 55). La spectroscopie infrarouge a aussi été utilisée pour étudier l'évolution de groupements fonctionnels et donc la formation des acides carboxyliques à l'état solide ²². En spectroscopie infrarouge, l'acide carboxylique présente deux bandes de valence : une bande de forte intensité vers 1700 cm⁻¹ correspondant à la

vibration des groupements carbonyles ($\nu_{C=O}$) et une bande large et de moyenne intensité dans la région $2500 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ associée à la vibration des liaisons hydroxyles (ν_{O-H}). Signalons que la spectroscopie IR peut aussi être utilisée pour identifier les modifications structurales, notamment celles liées au phénomène de cristallisation précédemment évoqué¹⁵.

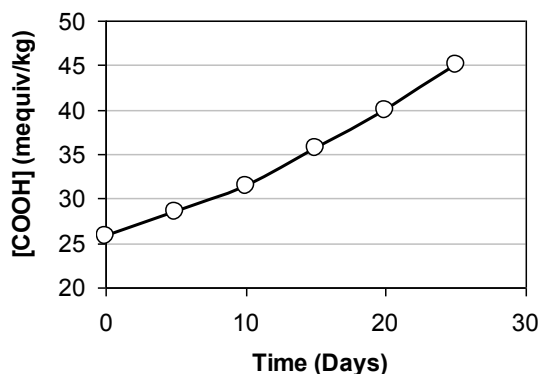


Figure 55 [COOH] en fonction du temps d'immersion dans l'eau à 85 °C (Données retracées à partir des valeurs d'Hosseini et al.²¹)

D'après la bibliographie, d'autres méthodes de caractérisations chimiques nécessitant la mise en solution du PET peuvent être utilisées pour déterminer les masses molaires moyennes du polymère et ainsi mettre en évidence le phénomène de scissions de chaînes. Les techniques utilisées sont la viscosimétrie en solution diluée^{6-9, 11, 14, 21} et dans une moindre mesure la chromatographie (SEC, GPC)^{10, 14}. Launay et al.¹⁴ ont ainsi mis en évidence par couplage des méthodes (SEC et viscosimétrie en solution diluée) que la masse molaire moyenne M_v (obtenue par viscosimétrie) et que l'indice de polydispersité I_p diminuaient selon une fonction hyperbolique pour atteindre une valeur asymptotique après immersion dans l'eau à 100 °C pendant 30 jours. Ces résultats sont confirmés par Foulc et al.¹⁰ à 120 °C. Les auteurs supposent que la variation de l'indice de polydispersité est négligeable et que celui-ci peut être considéré comme égal à 2 pendant l'hydrolyse du PET. Ainsi les auteurs considèrent que l'hydrolyse du PET peut être associée à un processus de scissions de chaînes aléatoires.

1.2.2 A l'échelle microscopique

A l'échelle microscopique, la cristallisation induite par la scission de chaîne est déterminée par Calorimétrie Différentielle à Balayage - DSC^{6, 16}, colonne de densité^{7, 8, 11} et Diffractométrie des Rayons X - DRX⁴. Les auteurs mettent tous en évidence une augmentation du X_c au cours du vieillissement. Cependant Foulc et al.¹⁰ rapportent qu'après un certain degré d'avancement de l'hydrolyse, il est difficile de conclure sur l'évolution de X_c . D'après les auteurs, deux phénomènes coexisteraient : i) une augmentation du X_c par hydrolyse de la phase amorphe, ii) une diminution du X_c par hydrolyse de la phase cristalline.

Les analyses DSC permettent également l'étude de la microstructure du polymère via l'analyse des différentes températures de transition : T_g (température de transition vitreuse),

T_c (température de cristallisation) et T_m (température de fusion). Une diminution de la T_g en première montée peut ainsi indiquer une plastification du polymère¹⁷. La T_g en seconde montée est directement reliée à la masse molaire en nombre M_n par la relation de Fox et Flory⁶:

$$T_g = T_g^\infty - \frac{K}{M_n}$$

Equation 45

Avec T_g^∞ la température de transition vitreuse pour un polymère de masse molaire moyenne en nombre infinie et K une constante dépendant du polymère.

Une diminution de T_g caractérise une diminution de la masse molaire et met donc en évidence un phénomène de scissions de chaînes⁶.

Ballara et al.¹⁶ ont également montré que la température de cristallisation T_c augmentait au cours du vieillissement, et que celle-ci était liée à une diminution de la masse molaire. Foulc et al.¹⁰ confirment ce comportement mais seulement sur des temps courts de vieillissement. A partir d'un certain degré d'avancement dans l'hydrolyse du PET, cette température caractéristique diminue.

Une augmentation de T_m avec le vieillissement peut également révéler une augmentation de la cristallinité¹⁶. Toutefois celle-ci n'est pas toujours observée. Pegoretti et al.⁶ montrent que la T_m n'est pas affectée par le traitement hygrothermique. Foulc et al.¹⁰ mettent quant à eux en évidence une diminution de T_m avec le temps de vieillissement et corrélient cet abaissement avec une réduction du taux de cristallinité. En effet, d'après la relation de Gibbs-Thomson, l'abaissement de T_m indique une diminution de la taille des cristallites¹⁰ ou une modification de l'énergie de surface à l'interface amorphe/cristal interprétée souvent comme une diminution de la qualité de la phase cristalline¹⁰. Ces deux phénomènes confirment les scissions de chaînes dans la phase cristalline, et donc l'hydrolyse, ainsi que la diminution du taux de cristallinité évoqué précédemment.

Si les températures de transition vitreuse et le taux de cristallinité semblent être des paramètres relativement pertinents de la dégradation par hydrolyse du PET, il paraît difficile d'utiliser les températures de fusion et de cristallisation.

1.2.3 A l'échelle méso et macroscopique

A l'échelle macroscopique, les propriétés mécaniques sont souvent étudiées via des essais de traction simple afin d'évaluer l'impact du phénomène d'hydrolyse. Des études ont été effectuées en conditions humides pour des températures proches de T_g (70 °C⁶, 85 °C²³ ou supérieures à T_g (120 °C¹⁰). Si aucune variation du module de Young E n'est observée après vieillissement, les essais de traction mettent en évidence une augmentation de la contrainte au seuil d'écoulement²³ et une diminution de la contrainte maximale^{6, 10, 23} et de l'allongement à rupture^{6, 23}. D'après les études menées par Pegoretti et al.⁶ la diminution de la contrainte maximale peut être associée à une diminution de la masse molaire (Figure 56). Des essais

mécaniques de rupture sur éprouvettes entaillées ont également été menés (70 °C⁶, 87 °C²⁴). Une diminution du facteur d'intensité de contrainte critique K_{Ic} ^{6, 24} et de l'énergie de rupture G_{Ic} ²⁴ sont observées, ce qui traduit une augmentation de la cristallinité et une fragilisation du PET par hydrolyse.

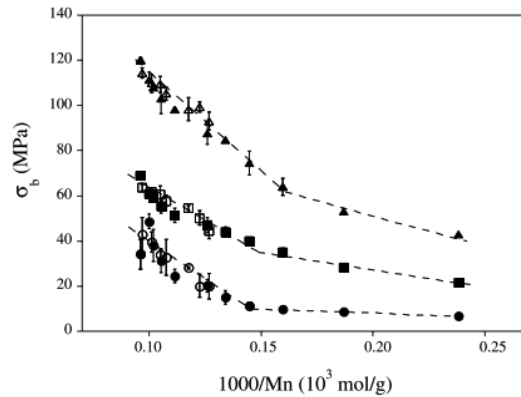


Figure 56 Variation de la contrainte maximale en fonction de la perte de masse molaire au cours de la dégradation du rPET à (○) 80 %RH, (●) 100 %RH, du rPET-15GF à (■) 100 %RH, (□) 80 %RH, du rPET-30GF à (▲) 100 %RH, (△) 80 %RH¹²

A partir de ces différents résultats, plusieurs auteurs ont établi des cinétiques de dégradation.

1.3 Cinétique d'hydrolyse du PET

Du fait de la complexité chimique du monomère PET, la cinétique de dégradation par hydrolyse n'est que partiellement établie. En effet, des points apparaissent comme encore discutés dans la littérature, tels que⁵ :

- Le rôle des fins de chaînes: effet catalyseur des groupes terminaux acides carboxyliques
- Les modifications morphologiques induites par la dégradation
- Le caractère aléatoire ou non des scissions de chaînes

D'après la bibliographie, deux tendances ont pu être dégagées : cette cinétique de dégradation est corrélée soit à un phénomène d'autocatalyse par les fonctions acides carboxyliques^{3, 18, 22, 25}, soit à un mécanisme contrôlé par la diffusion de l'eau^{9, 26}. De plus, il semble que les effets physiques tels que l'augmentation de la cristallinité et de l'hydrophilie pourraient expliquer ce caractère auto-accélééré¹⁶ de cette dégradation.

Ainsi, deux modèles ressortent de l'étude bibliographique⁵ :

- Le premier est un modèle cinétique d'ordre 0,5^{22, 25}

$$[COOH]_t^{1/2} - [COOH]_0^{1/2} = kt$$

Equation 46

Avec $[\text{COOH}]$ la concentration en acide carboxylique à l'instant t et t_0 et k la constante de vitesse.

- Le second est un modèle classique du second ordre, appelé également pseudo modèle du premier ordre ^{6, 9, 26, 27}

$$\log\left(\frac{A}{A-x}\right) = kt$$

Equation 47

Avec A la concentration molaire initiale de fonction ester, x le nombre de mole d'ester ayant réagi à l'instant t et k la constante de vitesse.

Zimmerman et al.³ et Ballara et Verdu¹⁶ considèrent quant à eux que la réaction d'hydrolyse est du premier ordre seulement sur les temps courts puis présente un caractère auto-accélééré par la suite. La loi cinétique (l'Equation 47) devrait alors être adaptée par l'ajout d'un terme pour prendre en considération cette autocatalyse.

La constante de vitesse k des différents modèles dépend des conditions environnementales comme la température et l'humidité, mais également de la structure du polymère : degré de cristallinité, morphologie et forme. ^{8, 18, 21, 25, 26}

1.3.1 Influence du RH

Plusieurs auteurs montrent que la dégradation par hydrolyse est accélérée en présence d'humidité ^{6-9, 28, 29}. McMahon et al.⁹ observent que la relation entre la constante de vitesse k et le taux d'humidité relative est linéaire pour des films de PET de faible épaisseur (film PET de 0,5 mil = 12,7 μm) mais devient non-linéaire pour des films de plus forte épaisseur (feuille de 10 mil = 250 μm) (Figure 57).

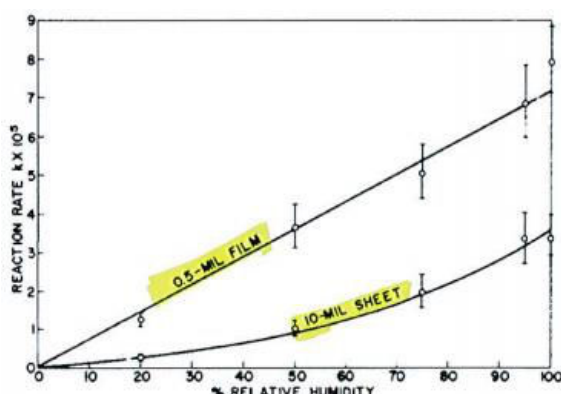


Figure 57 Constante de cinétique en fonction de l'humidité de relative à 85 °C. ⁹

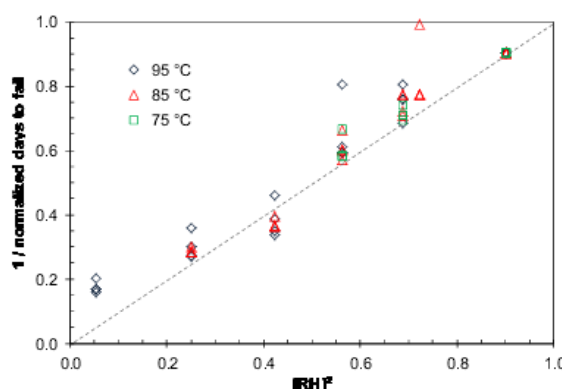


Figure 58 Constante de dégradation du PET en fonction du carré de l'humidité relative pour différentes températures ²⁹

Cette différence pourrait s'expliquer selon les auteurs par les phénomènes de diffusion mais également par des différences physico-chimiques entre le film et la feuille (1.3.3). Pickett et al.²⁹ quant à eux, suggèrent que la relation entre constante de vitesse k et le taux d'humidité est plutôt d'ordre 2 (Figure 58). Notons que cette observation a été réalisée sur des films de 178 μm et 197 μm et serait en accord avec les résultats de McMahon et al.⁹ obtenus sur un film de 250 μm (Figure 57).

1.3.2 Influence de la température

Concernant l'influence de la température, le taux de dégradation par hydrolyse augmente avec la température, en particulier au-dessus de T_g ^{7, 8, 28} (Figure 59).

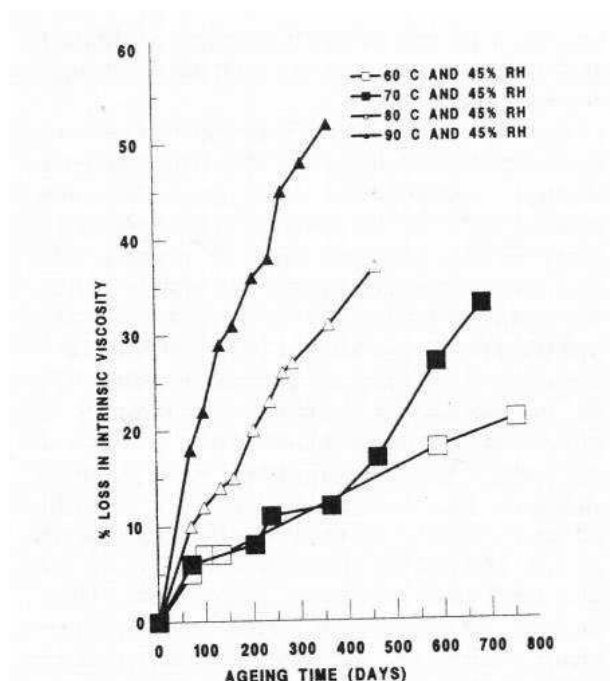


Figure 59 Perte de viscosité intrinsèque du PET 300 μm en fonction du temps de vieillissement à 45 %HR et à (□) 60 °C, (■) 70 °C, (▲) 80 °C, (△) 90 °C⁷

Des études menées à différentes températures ont permis de montrer que la constante de vitesse k suit une loi d'Arrhenius. Les énergies d'activations, E_a , trouvées dans la littérature, ont été regroupées dans le Tableau 16 et apparaissent dépendantes de la température.

La plus faible énergie d'activation, 75 kJ/mol ²², est obtenue pour une étude menée à des températures bien supérieures à la T_g du PET tandis que la plus forte énergie d'activation est déterminée suite à des mesures effectuées à des températures inférieures et proches de T_g ²⁹. Cependant, l'énergie d'activation du processus semble être « unique » lorsque les études couvrent une large gamme de température^{9, 26}. On remarquera également que pour une même plage de température, des énergies d'activation différentes peuvent être déterminées pour le PET. La structure du polymère peut être à l'origine des différentes valeurs de E_a .

Tableau 16 Energies d'activation de l'hydrolyse issues de la bibliographie

Auteurs	Gamme Température	Type échantillon	Ea (kJ/mol)
McMahon et al. ⁹	60 °C à 130 °C	Film de PET SC 12,7 µm	108
		Film de PET SC 250 µm	125
Pickett et al. ²⁹	65 °C à 95 °C	Film de PET SC 12,7 µm et 17,8 µm	136
Zhang et al. ²²	120 °C à 160 °C	Film PET SC 200 µm	75
Golike et al. ²⁶	60 °C à 175 °C	Film de PET SC de 25 µm à 187 µm	95
Ravens et al. ²⁵	150 °C à 220 °C		113
Davies et al. ²⁷	60 °C à 220 °C	Data Golike ²⁶ et Ravens ²⁵ rassemblées	105

1.3.3 Influence de la structure du polymère

Le taux de dégradation du PET par hydrolyse dépend de la nature du matériau, du taux de cristallinité et de la morphologie^{4, 7, 8, 28}. Edge et al.²⁸ ont montré qu'un film cinématographique était plus stable qu'une bouteille d'eau, elle-même plus stable qu'un PET amorphe dans les conditions d'hydrolyse entre 60 et 90 °C à 45 %RH et 100 %RH. Les auteurs ont associé cet effet à une différence d'orientation et de cristallinité des polymères. Pirzadeh et al.⁴ ont analysé des fibres de PET avec un taux d'étirage différent ainsi que des granules de PET (Figure 60). La dégradation est moins importante après 28 jours d'exposition pour la fibre totalement orientée (FDY) que pour la fibre partiellement orientée (POY). Les auteurs expliquent cette différence par une différence de cristallinité due à l'étirage. Les granules, qui présentent un taux de cristallinité intermédiaire entre les deux types de fibres, montrent une vitesse de dégradation intermédiaire.

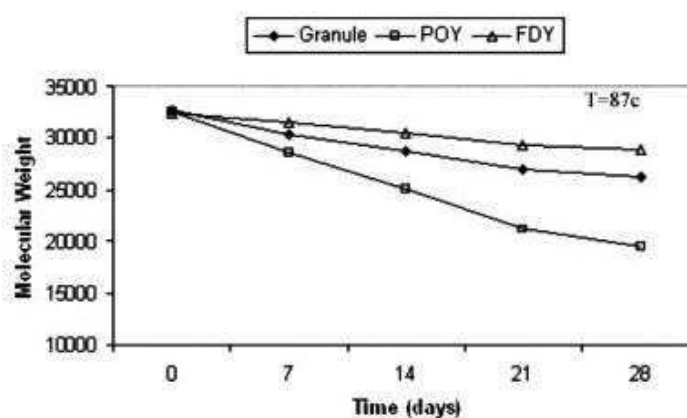


Figure 60 Variation de la masse molaire des chaînes de PET en immersion dans l'eau à 87 °C pour différents types d'échantillons POY : partly oriented yarn, FDY : fully drawn yarn.⁴

La dégradation étant régie par la diffusion de l'eau dans la phase amorphe, le PET semi-cristallin présente de manière générale une dégradation plus lente que le PET amorphe. La différence entre les énergies d'activation pour deux PET semi-cristallins, de l'étude de McMahon et al.⁹ (Tableau 16), peut s'expliquer par une différence de structure induite par le procédé de fabrication (le PET 0.5 mil est plus orienté), la densité, la cristallinité, la masse molaire ou l'épaisseur.

1.4 Dégradation du PET dans un PIV

Des essais de vieillissement accéléré ont été menés sur les films modèles polymère-métal qui composent l'enveloppe barrière des PIV dans des conditions d'exposition sévères (70 °C, 90 %RH) pendant 200 jours³⁰. Une cinétique de dégradation a été réalisée à partir de caractérisations structurales à l'échelle micro, méso et macroscopique (DSC, microscopie optique MO, Traction, Perméation) (Figure 61).

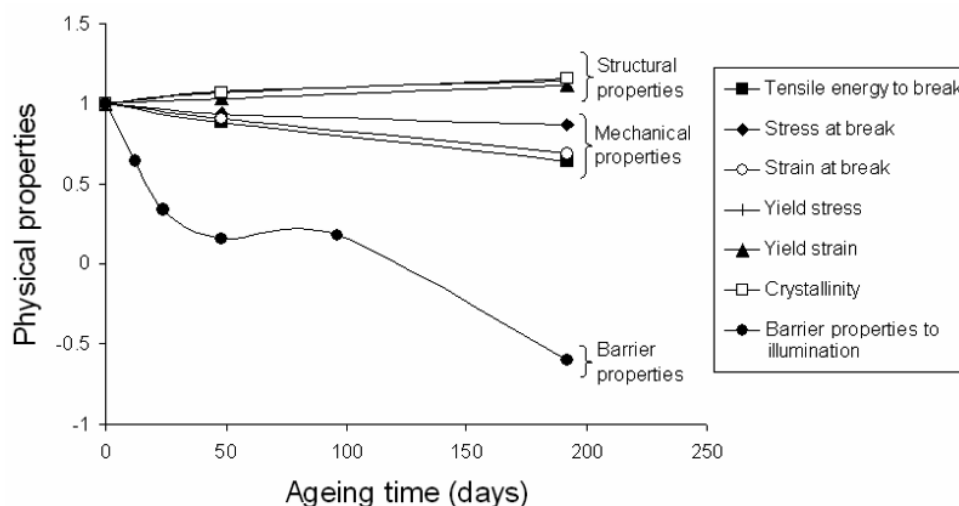


Figure 61 Variation des propriétés physiques du film PET métallisé en fonction du temps de vieillissement à 70 °C – 90 %RH³⁰

Une augmentation de la cristallinité des films métallisés a été observée au cours du vieillissement et celle-ci a été associée à une diminution de 20 % de la masse molaire des chaînes. En revanche, les répercussions du vieillissement sur les propriétés mécaniques sont moindres : une augmentation de la contrainte et de la déformation au seuil d'écoulement sont observées tandis que la contrainte et l'allongement à rupture diminuent. Ceci a été interprété comme une conséquence des modifications de structure qui conduisent à une densification du matériau. En ce qui concerne les propriétés barrières, elles diminuent fortement après 6 mois de vieillissement. Il semble que cela soit essentiellement dû à une dégradation de la couche d'aluminium et non à une dégradation du PET.

1.5 Conclusion

La diffusion de molécules d'eau à travers un film polymère de PET, exposé à de fortes températures et humidités, entraîne une rupture des chaînes macromoléculaires et une dégradation chimique de ce dernier. Ces modifications microstructurales vont être à l'origine d'une fragilisation du film et donc d'une perte de ses performances mécaniques. Les propriétés de transports de gaz étant directement influencées par la structure chimique du matériau, ceci peut induire une perte des propriétés barrières. Bien que les membres de la communauté des PIV aient conscience de cette problématique très peu d'étude ont été menées. L'objectif de ce chapitre de thèse, présenté sous forme d'article rédigé en anglais, est donc multiple :

- Poursuivre les travaux débutés par Géraldine Garnier sur la dégradation du PET par hydrolyse avec une approche à l'échelle moléculaire et microscopique pour établir une cinétique de dégradation plus longue, soit supérieure à 200 jours.
- Etudier la dégradation chimique du PET en condition réelle d'application, c'est-à-dire comme enveloppe de PIV.
- Evaluer la dégradation des couches externes et internes de PET de l'enveloppe barrière multicouche afin de révéler un éventuel gradient de dégradation.

REFERENCES

- [1] K.L. Nait-Ali. *Le PET recyclé en emballages alimentaires: Approche expérimentale et modélisation*. PhD thesis, Université Montpellier II. Sciences et Techniques du Languedoc, 2008.
- [2] S. Al-AbdulRazzak and S.A. Jabarin. Processing characteristics of poly(ethylene terephthalate): hydrolytic and thermal degradation. *Polym Int*, 51(2):164–173, 2002.
- [3] H. Zimmerman and N.T. Kim. Investigations on thermal and hydrolytic degradation of poly(ethylene terephthalate). *Polym Eng Sci*, 20(10):680–683, 1980.
- [4] E. Pirzadeh, A. Zadhoush, and M. Haghighat. Hydrolytic and thermal degradation of pet fibers and pet granule: The effects of crystallization, temperature, and humidity. *J Appl Polym Sci*, 106(3):1544–1549, 2007.
- [5] D. Carta, G. Cao, and C. D’Angeli. Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate) (pet) by hydrolysis and glycolysis. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 10(6):390–394, 2003.
- [6] A. Pegoretti and A. Penati. Effects of hygrothermal aging on the molar mass and thermal properties of recycled poly(ethylene terephthalate) and its short glass fibre composites. *Polym Degrad Stab*, 86(2):233 – 243, 2004.
- [7] N.S. Allen, M. Edge, M. Mohammadian, and K. Jones. Physicochemical aspects of the environmental degradation of poly(ethylene terephthalate). *Polym Degrad Stab*, 43(2):229 – 237, 1994.
- [8] N.S. Allen, M. Edge, M. Mohammadian, and K. Jones. Hydrolytic degradation of poly(ethylene terephthalate): Importance of chain scission versus crystallinity. *Eur Polym J*, 27(12):1373 – 1378, 1991.
- [9] W. McMahon, H.A. Birdsall, G.R. Johnson, and C.T. Camilli. Degradation studies of polyethylene terephthalate. *J Chem Eng Data*, 4(1):57–79, 1959.
- [10] M.P. Foulc, A. Bergeret, L. Ferry, P. Ienny, and A. Crespy. Study of hygrothermal ageing of glass fibre reinforced PET composites. *Polym Degrad Stab*, 89(3):461 – 470, 2005.
- [11] A. Launay, F. ThomINETTE, and J. Verdu. Hydrolysis of poly(ethylene terephthalate): a kinetic study. *Polym Degrad Stab*, 46(3):319 – 324, 1994.
- [12] A. Pegoretti and A. Penati. Recycled poly(ethylene terephthalate) and its short glass fibres composites: effects of hygrothermal aging on the thermo-mechanical behaviour. *Polymer*, 45(23):7995 – 8004, 2004.
- [13] B.J. Holland and J.N. Hay. The thermal degradation of pet and analogous polyesters measured by thermal analysis fourier transform infrared spectroscopy. *Polymer*, 43(6):1835 – 1847, 2002.

- [14] A. Launay, F. ThomINETTE, and J. Verdu. Hydrolysis of poly(ethylene terephthalate). a steric exclusion chromatography study. *Polym Degrad Stab*, 63(3):385 – 389, 1999.
- [15] A. Miyake. The infrared spectrum of polyethylene terephthalate. i the effect of crystallization. *J Polym Sci*, 38(134):479–495, 1959.
- [16] A. Ballara and J. Verdu. Physical aspects of the hydrolysis of polyethylene terephthalate. *Polym Degrad Stab*, 26(4):361 – 374, 1989.
- [17] D. Langevin, J. Grenet, and J.M. Saiter. Moisture sorption in pet influence on the thermokinetic parameters. *Eur Polym J*, 30(3):339 – 345, 1994.
- [18] C. Sammon, J. Yarwood, and N. Everall. An ftir study of the effect of hydrolytic degradation on the structure of thinPET films. *Polym Degrad Stab*, 67(1):149 – 158, 2000.
- [19] V. Bellenger, M. Ganem, B. Mortaigne, and J. Verdu. Lifetime prediction in the hydrolytic ageing of polyesters. *Polym Degrad Stab*, 49(1):91 – 97, 1995.
- [20] H.A. Pohl. Determination of carboxyl end groups in polyester, polyethylene terephthalate. *Anal Chem*, 26(10):1614–1616, 1954.
- [21] S.S. Hosseini, S. Taheri, A. Zadhoush, and A. Mehrabani-Zeinabad. Hydrolytic degradation of poly(ethylene terephthalate). *J Appl Polym Sci*, 103(4):2304–2309, 2007.
- [22] H. Zhang and I. M. Ward. Kinetics of hydrolytic degradation of poly(ethylene naphthalene-2,6-dicarboxylate). *Macromolecules*, 28(23):7622–7629, 1995.
- [23] G. Oreski and G.M. Wallner. Aging mechanisms of polymeric films for PV encapsulation. *Sol Energy*, 79(6):612 – 617, 2005.
- [24] C. Bastioli, I. Guanella, and G. Romano. Effects of water sorption on the physical properties of pet, pbt, and their long fibers composites. *Polym Compos*, 11(1):1–9, 1990.
- [25] D. A. S. Ravens and I. M. Ward. Chemical reactivity of polyethylene terephthalate. hydrolysis and esterification reactions in the solid phase. *Trans Faraday Soc*, 57:150–159, 1961.
- [26] R.C. Golike and S.C. Lasoski. Kinetics of hydrolysis of polyethylene terephthalate films. *J Phys Chem*, 64(7):895–898, 1960.
- [27] T. Davies, P.L. Goldsmith, D.A.S. Ravens, and I.M. Ward. The kinetics of the hydrolysis of polyethylene terephthalate film. *J Phys Chem*, 66(1):175–176, 1962.
- [28] M. Edge, M. Hayes, M. Mohammadian, N.S. Allen, T.S. Jewitt, K. Brems, and K. Jones. Aspects of poly(ethylene terephthalate) degradation for archival life and environmental degradation. *Polym Degrad Stab*, 32(2):131 – 153, 1991.

[29] J.E. Pickett and D.J. Coyle. Hydrolysis kinetics of condensation polymers under humidity aging conditions. *Polym Degrad Stab*, 98(7):1311 – 1320, 2013.

[30] G. Garnier, Y. Brechet, and L. Flandin. Development of an experimental technique to assess the permeability of metal coated polymer films. *J Mater Sci*, 44(17):4692–4699, 2009.

2. ARTICLE : The hygrothermal degradation of PET in laminated multilayer

2.1 Introduction

In contrast with other plastic films, PET films are characterized by very large toughness over a large temperature range. Its relatively large price compared to polyolefin makes PET a specialty film, even if it represents a considerable market. PET may be used whenever the application requires strong and stable films. Some studies focused on the degradation of polymer multilayers targeting various applications: photovoltaic¹⁻³ or packaging, food packaging⁴. PET films may also be coated with typically 50 nm of aluminum to produce materials with high barrier properties to air and water^{5, 6}. In the latter case the performance and added value of the complex films are more difficult to both obtain and characterize, because they result from a structure with dissimilar interacting elements. This study concerns a multilayer film made with PET layers coated with evaporated aluminum and a sealant material (polyolefin) used for Vacuum Insulation Panels (VIP). These films were designed for their superior barrier properties and ageing resistance in severe conditions, 70 °C and 90%RH. These conditions were identified as the most critical in the building application⁷. The main goal of current work is to try and reveal how the PET endures ageing and preserves its barrier properties. It also led to better understand the changes in chemical and physical properties of all PET layers overtime and the way they may be characterized.

PET may undergo a significant hydrolysis in humid condition close to its glass transition temperature⁸. Hydrolysis of PET results is described as a random chain scission at ester linkage inducing the formation of hydroxyl and carbonyl end groups (Figure 62). This is accompanied by a decrease in the molecular weight. Numerous authors⁸⁻¹¹ have reported an increase in the density as a consequence of this chemical degradation. This phenomenon is a chemi-crystallisation that is essentially specific to PET. The hydrolysis mainly occurs within the amorphous part of the polymer, where the water can diffuse. The reduction of the molecular weight in these chain segments may then impart enough mobility for the polymer to crystallize.

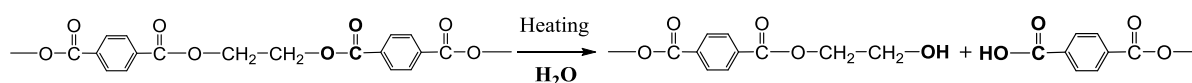


Figure 62: Mechanism of PET hydrolysis (Adapted from Holland et al.¹² and Wu et al.¹³)

Physical methods for the characterization of PET hydrolysis have been largely documented and include: X-ray diffraction¹⁴, density measurements⁹⁻¹¹, DSC^{15, 16}, viscometry^{9-11, 14, 16, 17}, titration¹⁸ and vibrational spectroscopy (IR and Raman)^{3, 15, 19, 20}. Most of these techniques can unfortunately not be used in heterogeneous structure such as multilayer, because the individual layer can hardly be separated from one another for proper measurement. Infrared or Raman microscopy seemed better suited, for the good characterization of the chemical changes that can be obtained with a high resolution in a solid state³.

Our experience confirmed that IR microscopy is preferable to Raman spectroscopy to track the changes in chemical structure after ageing multilayered polymeric films. The assignment

of most of the infrared bands for PET was discussed in various publications²¹⁻²⁶. For unaged PET, active modes may be ascribed with reasonable confidence, see Figure 63 and Table 3. After hydrolysis, the formation of hydroxyl groups at the chain end can be observed in the 2500–3500 cm^{-1} region. An additional band at 3290 cm^{-1} may be associated with O-H stretching vibration of the carboxyl ends group, while the broad band at about 3540 cm^{-1} was assigned to the O-H stretching vibration of hydroxyl ends²⁰. However, the hydroxyl groups are strongly influenced by the presence of water and a meticulous sample drying is necessary. The hydrolysis phenomena can also be evidenced with the ester band at 1750 cm^{-1} ²⁷ and the carbonyl band at 1730 cm^{-1} ^{19, 28}. Infrared spectroscopy also allowed the study of the crystallization, which can be a consequence of PET hydrolysis as mentioned previously. The infrared spectra of amorphous and semi-crystalline PET show distinct differences (Figure 63). Crystalline regions of PET were associated with the *trans* glycol conformation of the polymer repeat unit, whereas amorphous regions were related to both *gauche* and *trans* conformations. Thus an increase in the polymer crystallization ratio can result in a variation in the band characteristic of the *gauche* conformation compared to a band characteristic of the *trans* conformation. Many of coupling bands arising from vibrations of the ethylene glycol: I_{1450}/I_{1470} ²⁹⁻³¹, I_{1370}/I_{1340} ²⁹⁻³⁵, I_{1370}/I_{846} ³⁶, I_{1100}/I_{1120} ²⁹, I_{898}/I_{973} ^{29, 31, 37, 38} can be defined to study a crystallization process in a PET with FTIR.

PET-based multilayers or VIPs were aged at 70°C and 90%RH. 70°C is a temperature close to glass transition (T_g) of PET which should favours degradation as suggested by Pirzadeh et al.¹⁴. We analysed the PET layers by infrared spectroscopy after severe ageing conditions in order both to identify the most significant degradation markers and to establish a degradation kinetic. The spatial resolution of microscopic infrared analyses was then utilized to compare the chemical changes of the inner PET layers of the complex with that of the outer layer.

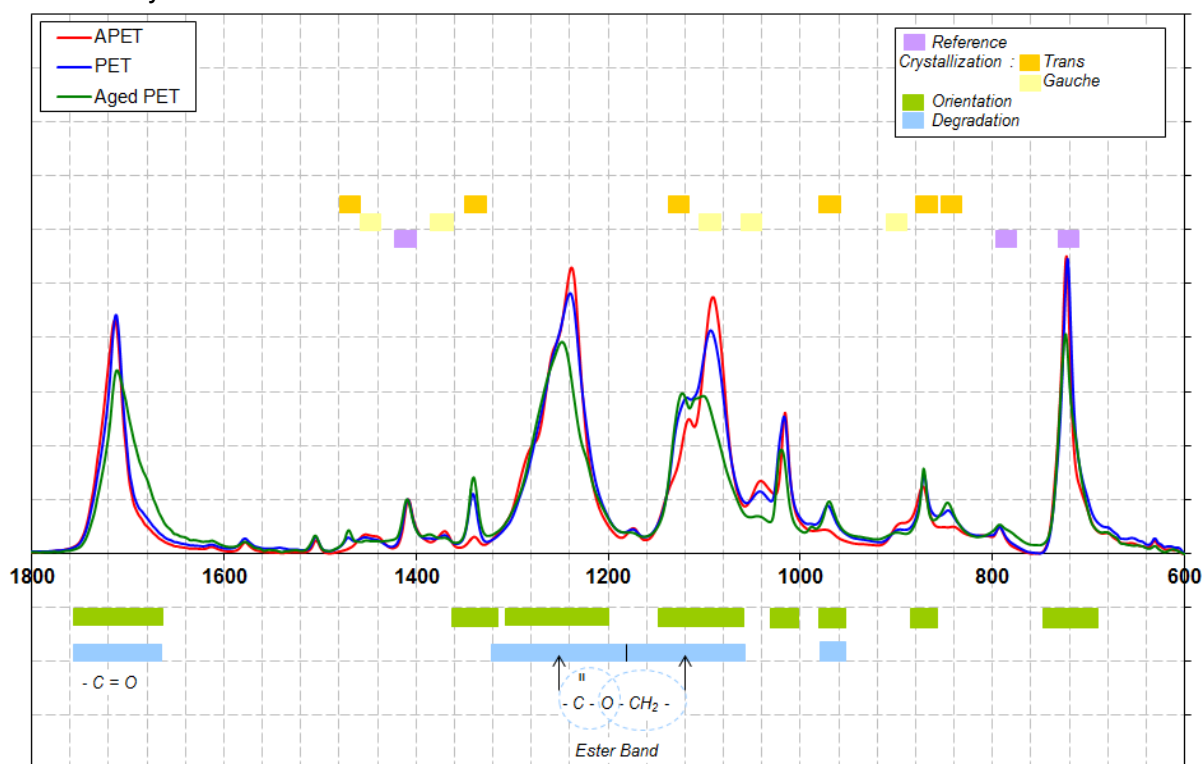


Figure 63 IR spectra of bioriented PET (PET), amorphous PET (APET) and aged PET for 870 days with characteristic bands of crystallization, orientation and degradation

Table 3 The assignment of bands in the 1800-700 cm⁻¹ region

Wavenumber (cm ⁻¹)	Changes on crystallization	Assignment	References
1715		C=O stretching Ester	19, 27, 28
1685		C=O stretching COOH	
1470	Crystalline	EG trans – CH ₂ bending	19, 26-28
1450	Amorphous	EG gauche – CH ₂ bending	19, 26-28, 39
1410*		In plane C-H bending of the benzene ring	33-35, 40, 41
1370	Amorphous	EG gauche – CH ₂ wagging	26, 27, 29, 31-35, 40, 42
1340	Crystalline	EG trans – CH ₂ wagging	26, 27, 29, 31-35, 40-42
1255	Amorphous / Crystalline	Ester group (-C-O-C=O) stretching	27, 29, 40
1120	Crystalline	EG trans Ester group (-C-O-C-) stretching	21, 27, 29, 33, 34, 40, 43
1096	Amorphous	EG gauche Ester group (-C-O-C-) stretching	21, 27, 29, 33, 34, 40, 43
1040	Amorphous	EG gauche – CH ₂ stretching	22, 40
1020		In plane bending of C-H benzene ring	29, 33
973	Crystalline	EG trans – C-O stretching	25, 26, 29, 31, 34, 38-40
898	Amorphous	EG gauche – CH ₂ rocking	25, 26, 29, 31, 34, 38-40
874	Crystalline	Out-of-plane C-H in benzene ring	38
845	Crystalline	EG trans – CH ₂ rocking	30, 40, 44
790*			22, 37-39
730		Out of plane C-H bending of the benzene ring	24, 33

* reference band

2.2 Materials and Methods

2.2.1 Materials

The barrier envelopes used in this study were provided by REXOR Company (38, France). Two structures of multilayer were studied. The first one was composed of two layers of PET (12 µm) coated with evaporated aluminum (80 nm) assembled with a polyurethane adhesive layer (2 µm). The second one is slightly different and was composed of four layers: three layers of PET (12 µm) coated with aluminum (80 nm) and a layer of polyethylene or polypropylene (50 µm) assembled with three adhesive layers (2 µm). This assembly was designed as complex. The VIP sample consists in a microporous silica core encapsulated in the complex sealed under low air pressure. An amorphous PET designed as APET, with 280 µm thickness, and a semi-crystalline PET designed as BOPET, with 250 µm thickness, provided by REXOR Company (38, France) were also analyzed.

Multilayers ageing

The multilayers, either complex or VIP form, were exposed at 70 °C and 90 %RH in climatic chamber⁴⁵ for various durations up to 870 days (Table 4). In the case of VIP, a direct contact with water vapor was observed on the PET outer layer also designed as PET1, while only water vapor can also diffuse from the sealing layer in the complex.

Table 4 Designation and characteristics of specimens studied

	Format	time	Multilayer structure*
C1	Complex	0 (<i>reference</i>)	
C2	Complex	200 days	
PIV-C2	PIV	450 days	
B1	Complex	550 days	
PIV-C1	PIV	870 days	

* grey = PET; white = Adhesive; black = aluminium; dot = PE, hatching = PP

2.2.2 Methods :

2.2.2.1 Macroscopic study

2.2.2.1.1 Infrared spectroscopy

FTIR-ATR measurements were performed with a Perkin Elmer spectrometer, Paragon 1000, equipped by a single reflexion device (PIKE Diamond MIRacle™, Pike Technologies, Madison). All spectra were obtained in the 600-4000 cm⁻¹ spectral region using a resolution of 4 cm⁻¹ and 16 scans. The infrared spectrometer used in this study was not polarized. Nevertheless, the IR spectra on PET samples were found to significantly depend on the angle of the incident beam with the sample (Figure 64). The analyses were therefore be carried out by varying the angle between the main direction of the sample and the incident beam from 0 ° to 360 ° with a step of 22.5 °. With radar chart representations, the maximum and minimum values of absorption intensity related to two perpendicular directions were determined, for unaged and aged samples, Figure 64.

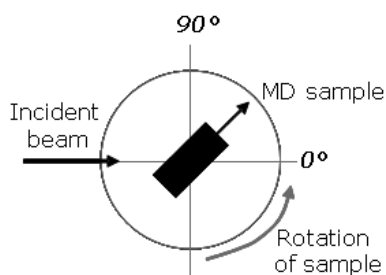


Figure 64 Sample orientation to the incident beam (MD: machine direction)

2.2.2.1.2 DSC

The measurements were carried out on a DSC-7 instrument (Perkin-Elmer). The instrument was calibrated with an indium ($T_m=156.6\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Delta H_m=28.4\text{ J/g}$) and a zinc ($T_m=419.5\text{ }^{\circ}\text{C}$) standards. The reference was an empty aluminium pan. The average mass of samples was

taken between 5 and 10 mg, measured exactly. The samples were heated from 30 to 300 °C at a scan rate of 10 °C/min. The amount of semi-crystalline phase in PET could be determined with the integrated signal of the melting peak. The area of this peak is proportional to the weight fraction X_{c_m} (wt%) of crystalline polymer:

$$X_{c_m} = \frac{1}{w_{PET}} \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^\infty}$$

Equation 48

Where w_{PET} the weight fraction of PET in multilayer (obtained from the thicknesses and density of different layers composing the film), ΔH_m is the enthalpy of the polymer specimen and ΔH_m^∞ is the melting enthalpy of 100% crystalline PET (125 J/g⁴⁶). The volume crystallinity ratio X_{c_v} (vol%) was used to correlate IR spectroscopy and DSC analyses:

$$X_{c_v} = \frac{\rho_{PETa} \times X_{c_m}}{\rho_{PETa} \times X_{c_m} + (1 - X_{c_m}) \rho_{PETsc}}$$

Equation 49

with ρ_{PETa} and ρ_{PETsc} , the density of the amorphous and crystalline PET phases, respectively equal to 1.337 g/cm³⁴⁷ and 1.476 g/cm³⁴⁷

2.2.2.2 Microscopic study

The multilayers of the VIP system were embedded in epoxy resin and cut with a microtome. The IR images were recorded in reflexion mode on a Perkin Elmer Spotlight 400 system with germanium crystal connected to a Spectrum Perkin Elmer One spectrometer. The scanning was performed in imaging mode by a 16 point dual array liquid N₂ cooled MTC detector. Spectral images were acquired with a pixel size of 1.56 µm x 1.56 µm with 16 scans per pixel at a spectral resolution of 4 cm⁻¹ from wavelength region 700 – 4000 cm⁻¹. Atmospheric and noise corrections were performed for all measurements using the Spotlight software.

2.3 Results and Discussion

As mentioned in the experimental part, ATR-FTIR spectra of bioriented PET film significantly were found to depend on the angle of the incident beam on the sample, regardless of the ATR crystal and the spectrometer. This unexpected effect was attributed to the slight polarization induced by the ATR crystal that revealed the bioriented anisotropic structure of the PET. A dichroic behaviour of PET had already been studied by Cole et al.⁴⁰, but using polarized source. They concluded that the bands specifically associated with the gauche conformation showed low or negligible dichroism, whereas the *trans* conformation bands presented a significant dichroic effect. The carbonyl band and the out-of-plane ring C-H band have a perpendicular dichroism. These observations are summarized in Figure 63.

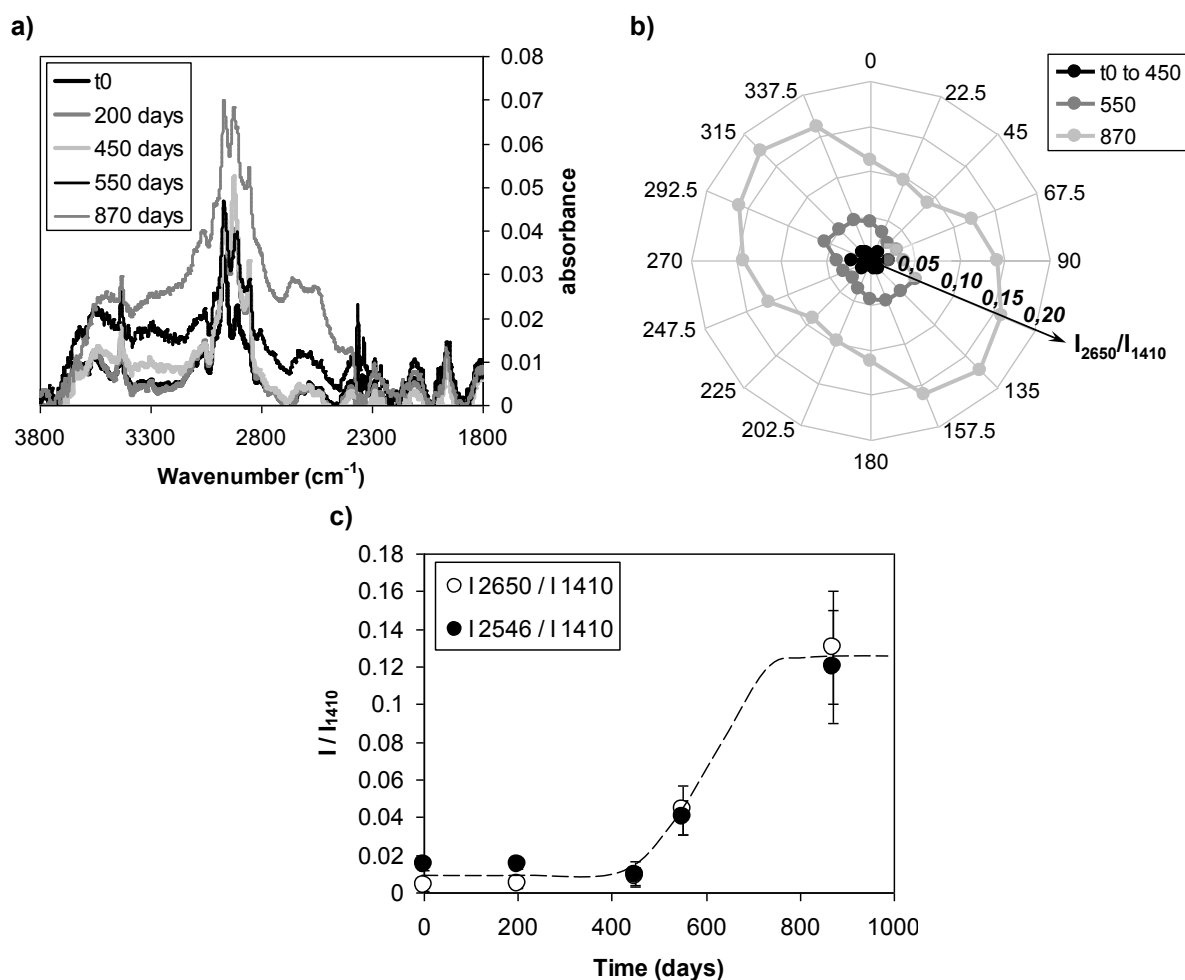


Figure 65 a) IR spectra of outer PET layer between 3800 and 1800 cm^{-1} for different ageing times, b) change in the I_{2650}/I_{1410} ratio with the film orientation for different ageing times, c) Intensity of two bands 2650 and 2546 cm^{-1} characteristic of carboxylic acid functions versus ageing times, and the dotted line is guideline

Our experiments, as well as that of other groups^{42, 48, 49}, are in fair agreement with this publication. Although the orientation effects might seem minor at a first glance, they might alter the very bands that are useful to follow the ageing of PET. In the present study, the effect of orientation may not be neglected, the even overcomes the changes from ageing. To understand the effect of ageing and properly separate it from the orientation, the intensities of selected IR were drawn using radar charts. For clarification in this paper, all the spectra were drawn in the direction related the highest absorption band signal.

In agreement with PET hydrolysis mechanism (Figure 62), the analyses of FTIR spectra were first focused in the OH stretching wavenumber. Figure 65a represents IR spectra of outer PET layer for different ageing times between 3800–1800 cm^{-1} at the 112.5° incident beam. The spectra were normalized at 1410 cm^{-1} . This band, assigned to a C-H aromatic ring vibration, and is commonly chosen as reference (Table 3).

After 550 days of ageing, an additional broadband with high intensity was observed in this O-H region. It was accompanied by two peak shoulders around 2550 cm^{-1} and 2650 cm^{-1} . These changes in spectra can be associated with the vibration of the O-H bond ($\nu_{\text{O-H}}$) of carboxylic acid functions. The relative intensity of these two bands was shown in Figure 65c

as a function of ageing time. Each point represents the average of the ratios for all directions of analysis. The uncertainty bars represent the orientation effect (Figure 65b). If a very small variation of the carboxylic acids was observed before 550 days of ageing, a substantial increase was evidenced to 870 days (Figure 65c). We assume that the development of carboxylic acid functions stabilized after 1000 days, when the envelope became extremely brittle. The decrease of mechanical property made the samples hard to manipulate and indicates an advanced state in PET degradation.

Carboxylic acids functions exhibited a second valence band associated with vibration bond of carbonyl group, $\nu_{C=O}$, close to 1700 cm^{-1} . However carbonyl links were also present in the ester function, which is present in PET. During hygrothermal ageing of PET, hydrolysis leads to the formation of carboxylic acid groups with the ageing time at the expense of the esters functions. Based on the literature^{19, 28}, carbonyl stretching vibration of carboxylic acids appears 20 cm^{-1} lower than the associated ester.

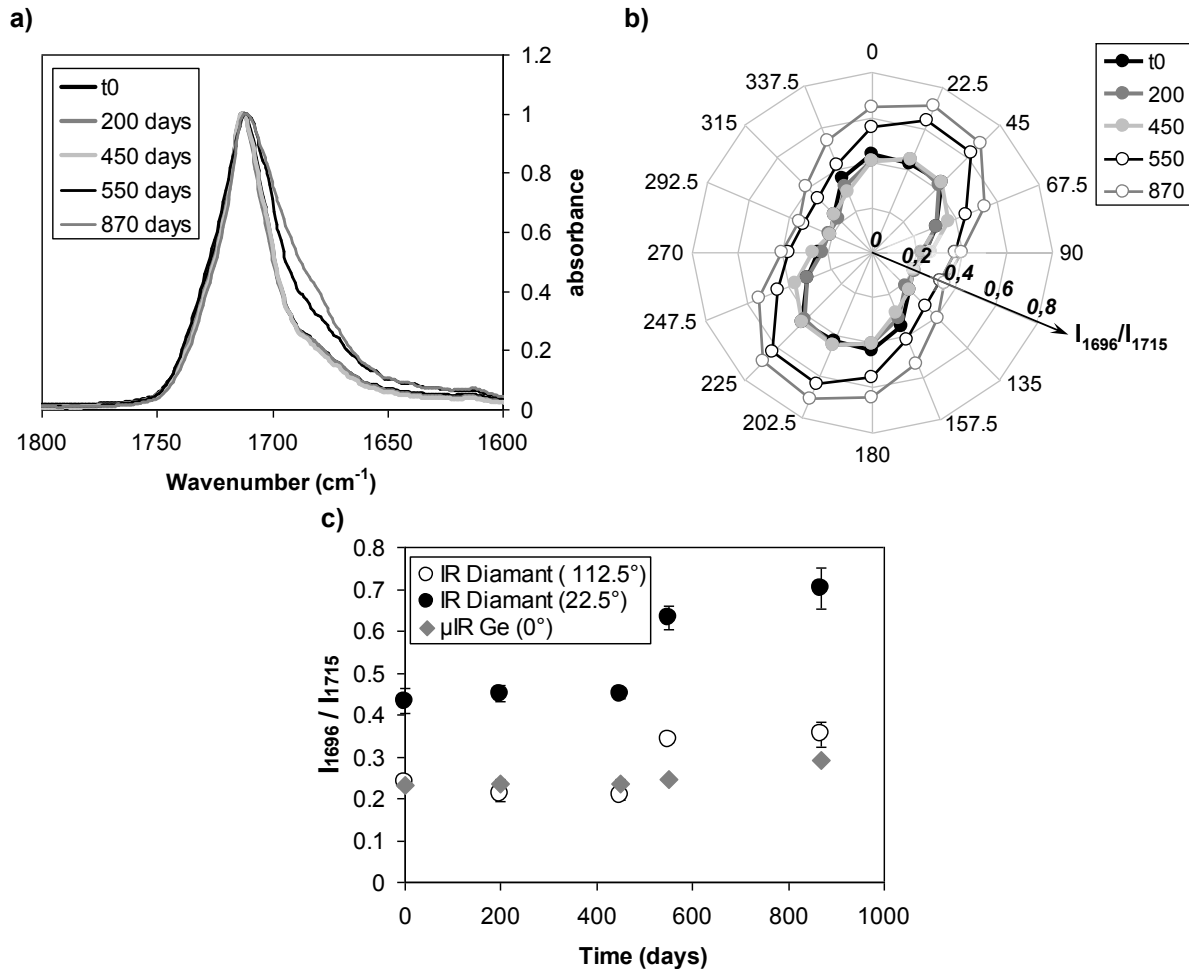


Figure 66 a) IR spectra of the outer PET layer between 1800 and 1600 cm^{-1} for different ageing times, b) Variation of carbonyl index (I_{1696}/I_{1715}) with the film orientation and with ageing times, c) Carbonyl index versus ageing times for the maximal and minimal orientation effect

IR spectra of outer PET layer fresh and aged between 1680 and 1725 cm^{-1} at the 22.5° incident beam were presented in Figure 66a. The spectra were normalized to the maximum of the carbonyl band at 1715 cm^{-1} . The absorption band around 1715 cm^{-1} can be assigned to the $C=O$ stretching vibration of ester group according to the literature¹⁹. A shoulder at

1696 cm^{-1} increased in intensity with increasing ageing times. This peak shoulder was commonly assigned to the C=O stretching vibration of acid-terminated function in hydrolyzed PET. Thus, the carbonyl index, defined as the ratio between the intensity at 1696 cm^{-1} and the intensity at 1715 cm^{-1} , characterized the PET hydrolysis. This index for the outer PET layer of the barrier envelope after different durations was shown in Figure 66b for all directions. From this radar chart plot, the two directions corresponding to maximal and minimal orientation effect can be determined, and variation of this index for these two directions versus ageing time was presented in Figure 66c. The change of the index due to the orientation effect of about 2.1 is important and larger than the variation related to the degradation. Nevertheless, this increase of this 1696 cm^{-1} vibration due to the ester hydrolysis is constant regardless the orientation and of about 1.7. The increase in carbonyl index is significant after 550 days ageing for the outer PET layer. This result was consistent with the previous ones obtained for hydroxyl group vibrations in the $3400\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$ wavenumber range.

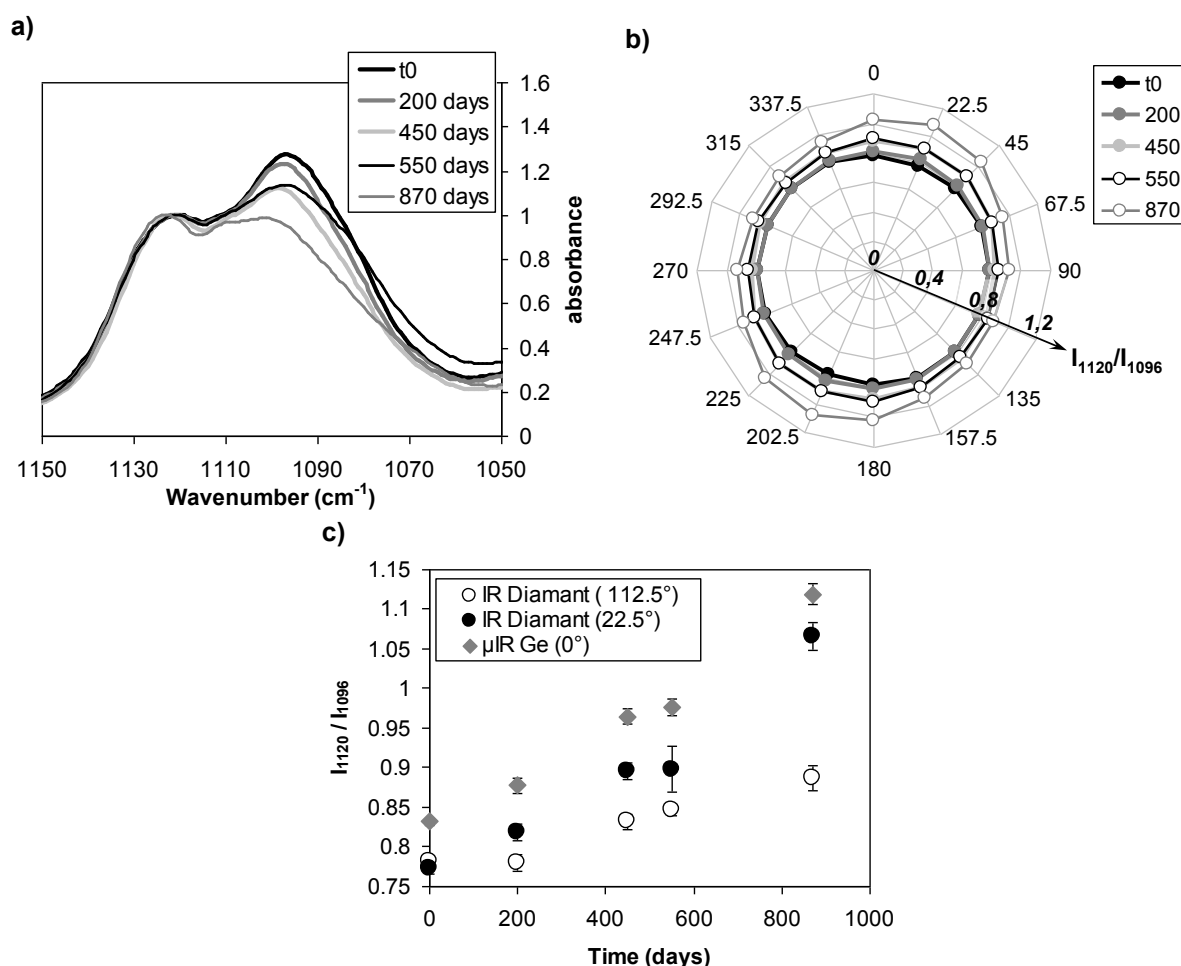


Figure 67 a) IR spectra of the outer PET layer between 1150 and 1050 cm^{-1} for different ageing times, b) Variation of the ratio I_{1120}/I_{1096} with the film orientation and with ageing times, c) Variation of the ratio I_{1120}/I_{1096} versus ageing times for the maximal and minimal orientation effect

Other changes in the PET infrared spectrum were observed after ageing, like the $\nu(\text{C-O-C})$ stretching vibration assigned to the ester function around 1120 cm^{-1} and 1096 cm^{-1} . Figure 67a reveals the decrease with time of the intensity of the band at 1096 cm^{-1} . This absorption

bands have been attributed to the *gauche* transition of ethylene glycol group and the stretching of the ester C-O-C bond in the amorphous phase, whereas the band at 1120 cm^{-1} have been attributed to the *trans* transition and the stretching of the ester C-O-C bond in the crystalline phase. Thus crystalline and amorphous regions in PET were respectively associated with the *trans* glycol conformation of the polymer repeated unit and with the *gauche* and the *trans* conformation. Consequently the ratio of the intensity of peaks at 1120 cm^{-1} and 1096 cm^{-1} was studied (Figure 67 b and c). An increase of this ratio with ageing time indicated a crystallisation of PET. This was in agreement with several published articles that mentioned a chemi-crystallization resulting from PET hydrolysis. In addition both the larger absorption at 1120 cm^{-1} and the reduced one at 1096 cm^{-1} , are accompanied with a peak shift to higher wavenumbers.

According to the literature^{31, 37}, the ratio of the intensity at 973 cm^{-1} (*trans* conformation) and 898 cm^{-1} correlates with the degree of crystallinity of PET^{21, 50}. Nevertheless the band at 898 cm^{-1} took the form of a peak shoulder with very low intensity. The uncertainties in the measurements associated in this region were too large to observe the 15% changes in crystallinity. Other authors^{33, 41} determined *trans*-glycol ratio to evaluate the crystallization by comparing a band related to *trans* conformation of ethylene (973 cm^{-1} , 1340 cm^{-1}) with a reference band (1410 cm^{-1} , 793 cm^{-1}). The intensity of these two bands was very low and the combination with band at 973 cm^{-1} induced a non-quantitative analysis. The band at 720 cm^{-1} with a relatively high intensity, located close to the band 973 cm^{-1} , was then chosen as the comparison band.

The IR spectra of outer PET layer fresh and aged between 1000 and 950 cm^{-1} at the 112.5° incident beam were presented in Figure 68a. The spectra were normalized to the maximum of the carbonyl band to reveal changes. A radar chart plot (Figure 68b) also showed two directions with minimal and maximal intensities. No significant change was detected for the minimal value. The maximal ratio between the bands at 973 and 720 cm^{-1} versus ageing times was presented in Figure 68c. A change after 550 days of ageing was observed.

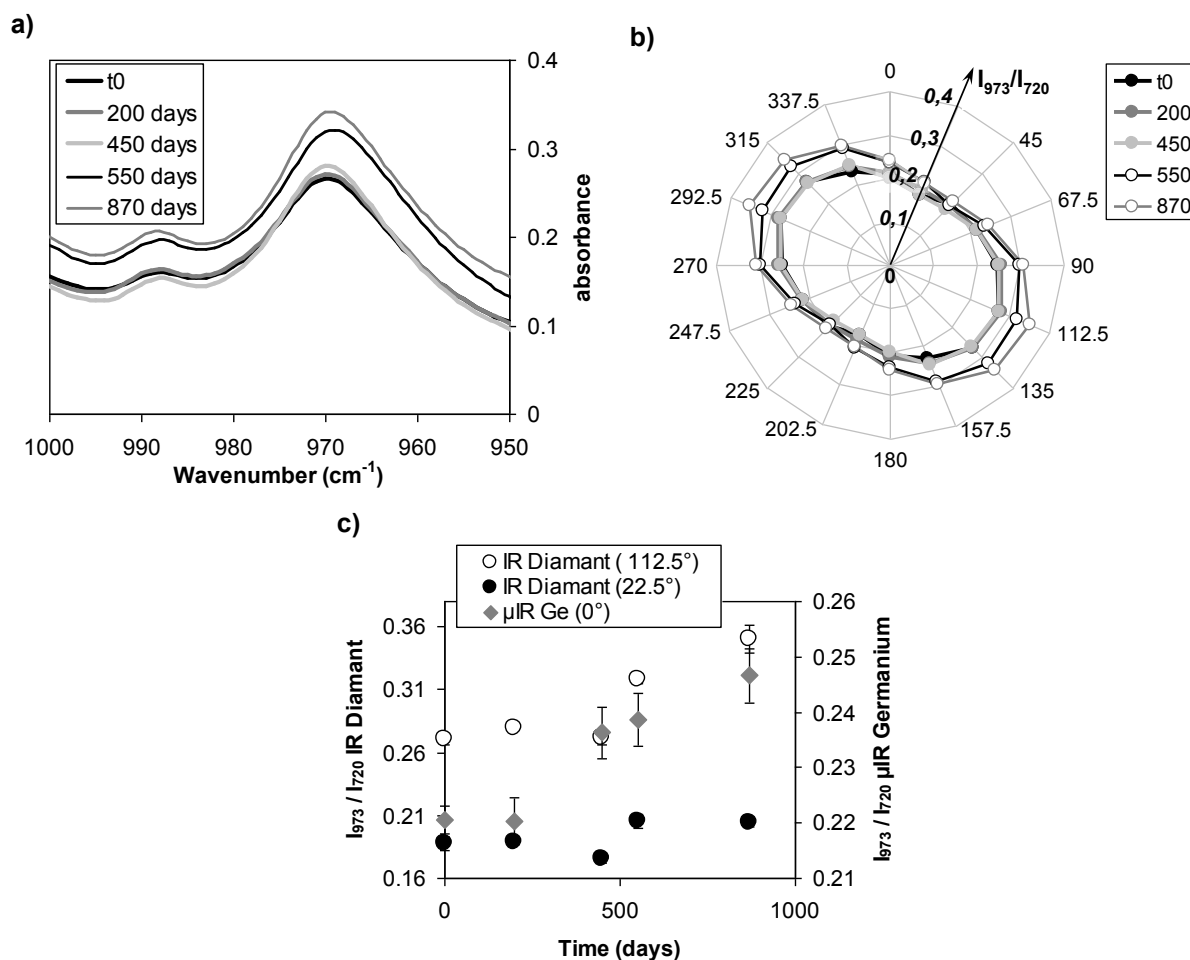


Figure 68 a) IR spectra of the outer PET layer between 1000 and 920 cm⁻¹ for different ageing times, b) Variation of the ratio I_{973}/I_{720} with the film orientation and with ageing times, c) Variation of the ratio I_{973}/I_{720} versus ageing times for the maximal and minimal orientation effect

The I_{973}/I_{720} and I_{1120}/I_{1096} ratios were plotted as a function of the carbonyl index I_{1696}/I_{1717} in Figure 69. This increase in carboxylic acid functions was accompanied by an increase in crystallinity. PET hydrolysis lead to the formation of carboxylic acid and thereby induced a chain scission process. The molar mass decreased, promoting crystallization. In addition, both lines had similar slopes. This is in agreement with the previous results and confirmed that both ratios I_{973}/I_{720} and I_{1120}/I_{1096} returned the same information.

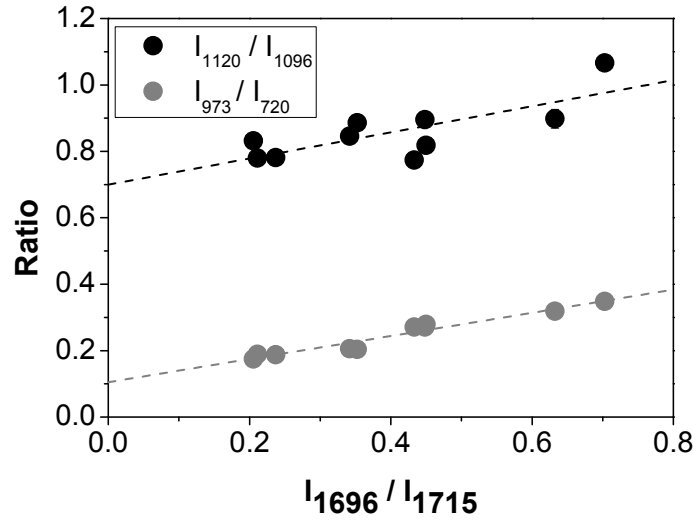


Figure 69 Variation of ratios I_{973}/I_{720} and I_{1120}/I_{1096} (returning crystallinity) of versus ratio I_{1696}/I_{1715} (representing the carbonyl index)

From the ratio I_{1120} / I_{1096} ($\mathcal{R}$), it was possible to estimate a volume crystallinity of PET, $X_{C_{V-IR}}$. For this, two references were used: the amorphous (APET) and the semi-crystalline PET (BOPET). Preliminary analyses of these two samples by IR spectroscopy and DSC were performed. The data from these characterizations are given in the Table 5.

Table 5 Data of two references samples: semi-crystalline PET (BOPET) and amorphous PET (APET)

Name	X_{C_v} (%vol) by DSC	$\mathcal{R} = I_{1120}/I_{1096}$	I_{973}/I_{720}
BOPET	31 ± 2	$\mathcal{R}_{SC} = 0.78 \pm 0.01$	0.07 ± 0.01
APET	2 ± 2	$\mathcal{R}_a = 0.52 \pm 0.01$	0.23 ± 0.04

From these measurements, the crystallinity of PET $X_{C_{V-IR}}$ may be estimated with the index $\mathcal{R}$ using:

$$X_{C_{V-IR}} = \frac{\mathcal{R} - \mathcal{R}_a}{\mathcal{R}_{SC} - \mathcal{R}_a} \times X_{C_v}(BOPET)$$

Equation 50

With $X_{C_v}(BOPET)$ the crystallinity of BOPET determined by DSC analysis, $\mathcal{R}_a$ and $\mathcal{R}_{SC}$ ratio for amorphous and semi-crystalline PET respectively.

The $X_{C_{V-IR}}$ obtained on the fresh and aged samples were presented in Figure 70. A good correlation of these values was observed with the DSC methods. They both agreed that the PET crystallizes while ageing. From I_{973}/I_{720} , the estimated crystallinity of PET for the outer PET layer aged 870 days was $(43 \pm 8) \%$ vol, based on data reported in Table 5 and with Equation 50. These results were consistent with the ones for ratio I_{1120}/I_{1096} .

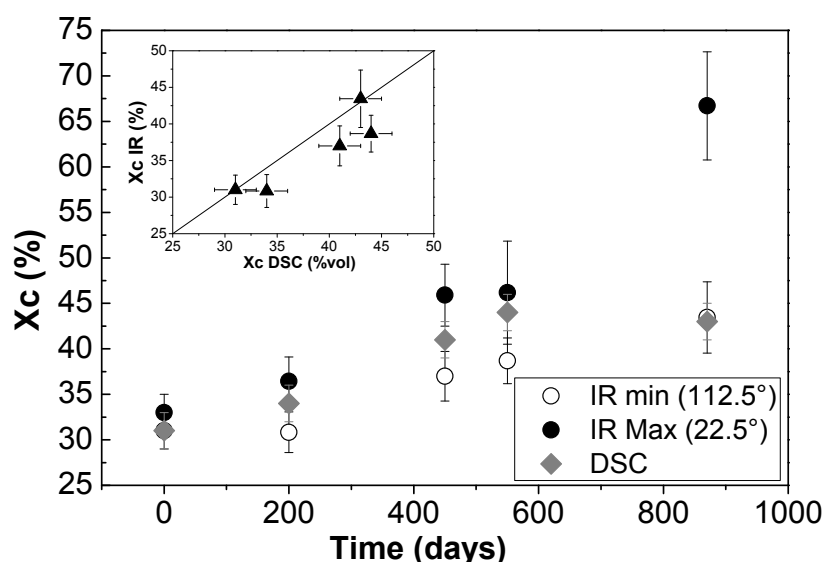


Figure 70 Crystallinity ratio (%vol) X_c evaluated by two methods (DSC and IR spectroscopy) versus ageing time, (in insert) Correlation between the two methods of crystallinity ratio measurements

While the IR ratio was measured on the outer PET layer, DSC analysis was performed on all layers of the envelope barrier and the crystallinity ratio was calculated assuming that the three PET layers underwent the same chemi-crystallization. It is tempting to believe that water and air molecules diffusion in a complex induced a degradation gradient. In the case where only the outer PET layer would be affected, the crystallinity was estimated at 67 %vol at 870 days. This value was in agreement with the X_{cv-IR} maximum value. To verify this assumption, IR microscopy was conducted on cross-section of multilayer aged under real conditions (VIP) to compare the degradation state between inner and outer PET layers.

The effect of the nature of the crystal in the ATR measurement had to be first evaluated with microscopy measurements. Figure 66, Figure 67 and Figure 68 confirmed that germanium and diamond crystals essentially gave the same results. We could thus utilize the method for the inner layer characterization.

Regular, microscopic observation of envelope was first made to locate the area to be analysed, Figure 71a. The optical micrograph furnished enough contrast to clearly observe the four polymer layers of the complex (Figure 71a). In the following, the outer PET layer will be named PET1, the central one PET2 and the last one, close to sealant material PET3. ATR images were acquired across a $150 \times 50 \mu\text{m}^2$ region of the ATR crystal, following the experimental conditions described in methods part.

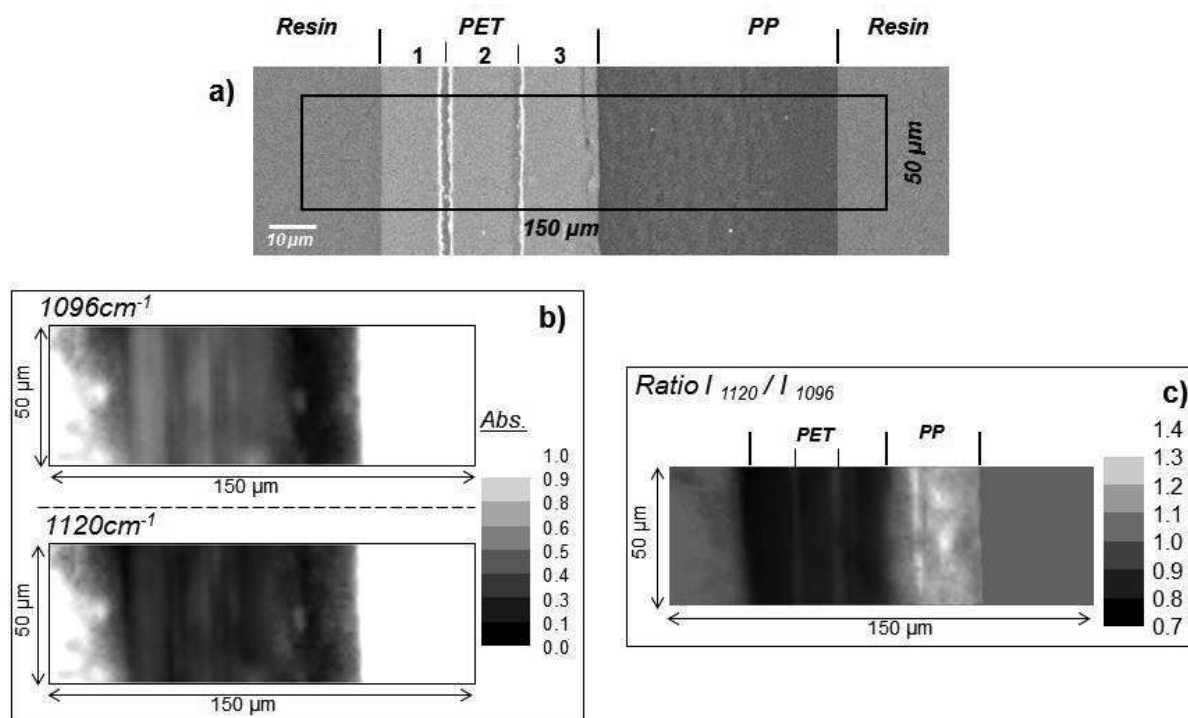


Figure 71 a) Microscopic observation of the envelope, b) Maps at 1096 cm^{-1} and at 1120 cm^{-1} with a greyscale for absorbance, c) Map of ratio I_{1120}/I_{1096}

Analyzed area was composed about 3000 spectra. Each pixel represent a spectra made from an average of 4 scans. The results of these analyses were presented with a greyscale map related to the absorbance value of the vibration bands. For example the Figure 71b showed the intensity of the bands at 1096 cm^{-1} and at 1120 cm^{-1} . Black corresponds to zero absorbance and white a total absorbance of 100%. Each map may thus be viewed as a matrix with numbers. It can thus be easily post-treated with an image processing software, such as *ImageJ*. In particular a mathematical division of any two absorbances may be performed. The numerical results correspond to another image, where each pixel furnishes the ration between the absorbance at two different wavenumbers, as presented in Figure 71c. We first validated the method with known images and known results. In agreement with the optical microscopy, four different layers were evidenced. For each layer, a light statistical analysis was performed to furnish the average and standard deviation of the absorbance ratios. This method was also applied to study the ratio I_{973}/I_{720} . This analysis was undertaken on VIP samples aged for 450 and 870 days to estimate difference in the degradation kinetics for the three PET layers. The results are plotted with a box-plot representation (Figure 72).

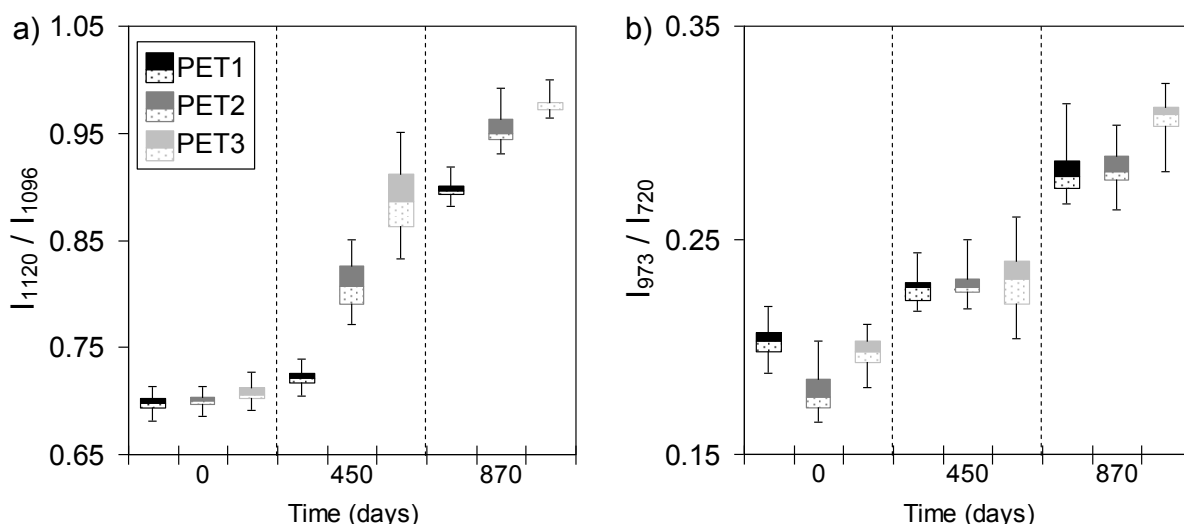


Figure 72 a) Ratio I_{1120}/I_{1096} and b) I_{973}/I_{720} versus ageing times for three PET layers
The lower and upper edges of the boxes represent the 25th and 75th percentile values respectively. The lower and upper whiskers represent the standard deviation. The horizontal lines near the centre of each box represent the median, the dark square is the mean value and the cross lines correspond to the outliers

The Figure 72a depicted the ratio I_{1120}/I_{1096} for three PET layers as a function of degradation time. First, the ratio I_{1120}/I_{1096} increased with an increasing ageing time for all PET layers. This was in agreement with previous results. In addition a significant difference in I_{1120}/I_{1096} ratios was observed between the three PET layers within same envelope after 450 days and 870 days of ageing. This difference was larger than that observed between the three PET films of the reference envelope. More surprisingly, the I_{1120}/I_{1096} ratios suggest that the PET3 is more degraded than PET2, which is in turn more degraded than PET1. This result refutes the transfer of water molecules through the envelope over time^{51, 52}. Another mechanism had thus to take place in addition to the PET hydrolysis. The PET layers were metalized and assembled with a thin adhesive layer. IR analysis revealed that the latter was made with polyurethane (PU) composed of ester and/or ether functions. The ester functions were also susceptible to be hydrolyzed over time and ether (C-O-C) functions to be altered. In IR spectroscopy, ester and ether function gave characteristic bands at 1100 cm^{-1} . The spectral responses of the adhesive PU and PET were thus superimposed in this wavenumber region in Figure 73.

From this graph, the difference of degradation observed between the three PET layers within a multilayer envelope can be interpreted by the damage of PU adhesive. Therefore the second ratio I_{973}/I_{720} was utilized to probe the degradation of PET. From the literature, the IR spectrum of polyurethane adhesive has no band in the region $1000\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ (Figure 73) but includes a band around 740 cm^{-1} . The latter band does not seem to be affected by the degradation mechanisms in temperature and humidity.

The Figure 72b shows the value of the ratio I_{973}/I_{720} for three PET layers as a function of degradation time. The evolution over time of the ratio I_{973}/I_{720} for PET1 was correlated with all previous comments. Surprisingly, the I_{973}/I_{720} ratios between the different PET films within the envelope were in uncertainties range. In other words, no gradient of degradation may be

observed between the three PET layers after 450 days and 870 days. In contrast, the degradation appeared homogeneous in the envelope.

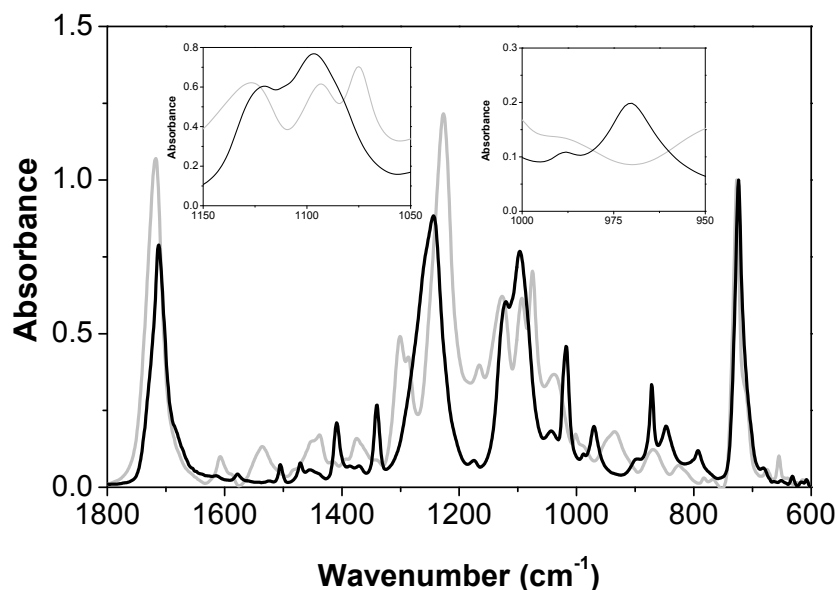


Figure 73 IR spectra: comparison between PU adhesive (green line) and PET (black line).

2.4 Conclusion

This study shows an efficient method to monitor accurately the state of degradation of PET films or structures in a barrier envelope. We first propose, with the help of the literature, a complete assignment of infrared bands of PET. Each peak was identified and associated to a structural feature: crystallization, orientation and ageing of the polymer. In a second step, the study of PET outer layer allowed highlighting several chemical markers characteristic of the polymer hydrolysis. The ester hydrolysis of PET induces the reduction of the molecular weight which, in turn, favours the crystallisation. The change from IR analyses can be evidenced after 400 days ageing at 70 °C under 90 %RH. The use of infrared microscopy enabled the local characterization of the polymer multilayer degradation of the VIP envelope.

PET hydrolysis had noticeable consequences on its mechanical properties: it induced a strong embrittlement of the polymer envelope. The hydrolysis induced also the carboxylic acid and ethylene glycol formation. Both products can be responsible for a pH change in VIP envelope, which might lead to aluminium corrosion⁵³. The latter will in turn reduce the barrier properties of the VIP envelope. After 450 days of ageing in continuous severe conditions, the VIP had lost most of its thermal insulation properties. For real applications such as roof terrace, 450 days approximately corresponds to 20 years, with 20 days of rough conditions every year⁷. Other mechanisms will also be the cause of degradation of the VIP envelope barrier, such as the damage of PU adhesive as shown in this work. This latter will be also discussed in the next chapter.

REFERENCES

- [1] M. Jorgensen, K. Norrman, and F.C. Krebs. Stability/degradation of polymer solar cells. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 92(7):686 – 714, 2008.
- [2] N. Kim, H. Kang, K.J. Hwang, C. Han, W.S. Hong, D. Kim, E. Lyu, and H. Kim. Study on the degradation of different types of backsheets used in {PV} module under accelerated conditions. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 120, Part B(0):543 – 548, 2014.
- [3] E. Planes, B. Yrieix, C. Bas, and L. Flandin. Chemical degradation of the encapsulation system in flexible PV panel as revealed by infrared and raman microscopies. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 122(0):15 – 23, 2014.
- [4] A.B. Goulas, K.A. Riganakos, and M.G. Kontominas. Effect of ionizing radiation on physicochemical and mechanical properties of commercial multilayer coextruded flexible plastics packaging materials. *Radiat Phys Chem*, 68(5):865 – 872, 2003.
- [5] G. Garnier, Y. Brechet, and L. Flandin. Development of an experimental technique to assess the permeability of metal coated polymer films. *J Mater Sci*, 44(17):4692–4699, 2009.
- [6] H. Simmler and S. Brunner. Vacuum insulation panels for building application: Basic properties, aging mechanisms and service life. *Energ Buildings*, 37(11):1122 – 1131, 2005.
- [7] B. Yrieix, B. Morel, and E. Pons. VIP service life assessment: Interactions between barrier laminates and core material, and significance of silica core ageing. *Energ Buildings*, 85(0):617 – 630, 2014.
- [8] A. Pegoretti and A. Penati. Recycled poly(ethylene terephthalate) and its short glass fibres composites: effects of hygrothermal aging on the thermo-mechanical behaviour. *Polymer*, 45(23):7995 – 8004, 2004.
- [9] N.S. Allen, M. Edge, M. Mohammadian, and K. Jones. Physicochemical aspects of the environmental degradation of poly(ethylene terephthalate). *Polym Degrad Stab*, 43(2):229 – 237, 1994.
- [10] N.S. Allen, M. Edge, M. Mohammadian, and K. Jones. Hydrolytic degradation of poly(ethylene terephthalate): Importance of chain scission versus crystallinity. *Eur Polym J*, 27(12):1373 – 1378, 1991.
- [11] A. Launay, F. ThomINETTE, and J. Verdu. Hydrolysis of poly(ethylene terephthalate): a kinetic study. *Polym Degrad Stab*, 46(3):319 – 324, 1994.
- [12] B.J. Holland and J.N. Hay. The thermal degradation of pet and analogous polyesters measured by thermal analysis fourier transform infrared spectroscopy. *Polymer*, 43(6):1835 – 1847, 2002.
- [13] T. Wu and Y. Ke. The absorption and thermal behaviors of pet-sio2 nanocomposite films. *Polym Degrad Stab*, 91(9):2205 – 2212, 2006.

- [14] E. Pirzadeh, A. Zadhoush, and M. Haghighat. Hydrolytic and thermal degradation of pet fibers and pet granule: The effects of crystallization, temperature, and humidity. *J Appl Polym Sci*, 106(3):1544–1549, 2007.
- [15] A. Ballara and J. Verdu. Physical aspects of the hydrolysis of polyethylene terephthalate. *Polym Degrad Stab*, 26(4):361 – 374, 1989.
- [16] A. Pegoretti and A. Penati. Effects of hygrothermal aging on the molar mass and thermal properties of recycled poly(ethylene terephthalate) and its short glass fibre composites. *Polym Degrad Stab*, 86(2):233 – 243, 2004.
- [17] W. McMahon, H.A. Birdsall, G.R. Johnson, and C.T. Camilli. Degradation studies of polyethylene terephthalate. *J Chem Eng Data*, 4(1):57–79, 1959.
- [18] H.A. Pohl. Determination of carboxyl end groups in polyester, polyethylene terephthalate. *Anal Chem*, 26(10):1614–1616, 1954.
- [19] B. Du, R. Yang, and X. Xie. Investigation of hydrolysis in poly(ethylene terephthalate) by ftir-atr. *Chin J Polym Sci*, 32(2):230–235, 2014.
- [20] H. Zhang and I. M. Ward. Kinetics of hydrolytic degradation of poly(ethylene naphthalene-2,6-dicarboxylate). *Macromolecules*, 28(23):7622–7629, 1995.
- [21] C.Y. Liang and S. Krimm. Infrared spectra of high polymers: Part ix. polyethylene terephthalate. *J Mol Spectrosc*, 3:554 – 574, 1959.
- [22] A. Miyake. The infrared spectrum of polyethylene terephthalate. i the effect of crystallization. *J Polym Sci*, 38(134):479–495, 1959.
- [23] S. Krimm. *Infrared spectra of high polymers*. Springer Berlin Heidelberg, 1960.
- [24] F. J. Boerio, S. K. Bahl, and G. E. McGraw. Vibrational analysis of polyethylene terephthalate and its deuterated derivatives. *J Polym Sci , Polym Phys*, 14(6):1029–1046, 1976.
- [25] R. G. J. Miller and H. A. Willis. An independent measurement of the amorphous content of polymers. *J Polym Sci*, 19(93):485–494, 1956.
- [26] I.M. Ward and M.A. Wilding. Infra-red and raman spectra of poly(m-methylene terephthalate) polymers. *Polymer*, 18(4):327 – 335, 1977.
- [27] C. Sammon, J. Yarwood, and N. Everall. An ftir study of the effect of hydrolytic degradation on the structure of thinPET films. *Polym Degrad Stab*, 67(1):149 – 158, 2000.
- [28] J.V. Gulmine, P.R. Janissek, H.M. Heise, and L. Akcelrud. Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering. *Polym Degrad Stab*, 79(3):385 – 397, 2003.

- [29] Z. Chen, J.N. Hay, and M.J. Jenkins. FTIR spectroscopic analysis of poly(ethylene terephthalate) on crystallization. *Eur Polym J*, 48(9):1586 – 1610, 2012.
- [30] K.C. Cole, J. Guevremont, A. Ajji, and M.M. Dumoulin. Characterization of surface orientation in poly(ethylene terephthalate) by front-surface reflection infrared spectroscopy. *Appl Spectrosc*, 48(12):1513–1521, 1994.
- [31] P.G. Karagiannidis, A.C. Stergiou, and G.P. Karayannidis. Study of crystallinity and thermomechanical analysis of annealed poly(ethylene terephthalate) films. *Eur Polym J*, 44(5):1475 – 1486, 2008.
- [32] J.R. Atkinson, F. Eidlestone, and J.N. Hay. An investigation of glass formation and physical ageing in poly(ethylene terephthalate) by ft-ir spectroscopy. *Polymer*, 41(18):6965 – 6968, 2000.
- [33] M. Bertoldo, M. Labardi, C. Rotella, and S. Capaccioli. Enhanced crystallization kinetics in poly(ethylene terephthalate) thin films evidenced by infrared spectroscopy. *Polymer*, 51(16):3660 – 3668, 2010.
- [34] K.R. Kirov and H.E. Assender. Quantitative atr-ir analysis of anisotropic polymer films: Surface structure of commercial pet. *Macromolecules*, 38(22):9258–9265, 2005.
- [35] D.J. Walls. Application of atr-ir to the analysis of surface structure and orientation in uniaxially drawn poly(ethyleneterephthalate). *Appl Spectrosc*, 45(7):1193–1198, 1991.
- [36] V. Causin, C. Marega, G. Guzzini, and A. Marigo. Forensic analysis of poly(ethylene terephthalate) fibers by infrared spectroscopy. *Appl Spectrosc*, 58(11):1272–1276, 2004.
- [37] J. C. Rodriguez-Cabello, J. Santos, J. C. Merino, and J. M. Pastor. Thermally induced structural changes in low-shrinkage poly(ethylene terephthalate) fibers. *J Polym Sci , Part B: Polym Phys*, 34(7):1243–1255, 1996.
- [38] L. Quintanilla, J.C. Rodriguez-Cabello, T. Jawhari, and J.M. Pastor. Structural analysis of injection-moulded semicrystalline polymers by fourier transform infra-red spectroscopy with photoacoustic detection and differential scanning calorimetry: 1. poly(ethylene terephthalate). *Polymer*, 34(18):3787 – 3795, 1993.
- [39] S.B. Lin and J.L. Koenig. Spectroscopic characterization of the rotational conformations in the disordered phase of poly(ethylene terephthalate). *J Polym Sci , Polym Phys*, 20(12):2277–2295, 1982.
- [40] K.C. Cole, A. Ajji, and E. Pellerin. New insights into the development of ordered structure in poly(ethylene terephthalate). 1. results from external reflection infrared spectroscopy. *Macromolecules*, 35(3):770–784, 2002.
- [41] N. W. Hayes, G. Beamson, D. T. Clark, D. S.-L. Law, and R. Raval. Crystallisation of pet from the amorphous state: Observation of different rates for surface and bulk using xps and ftir. *Surf Interface Anal*, 24(10):723–728, 1996.

- [42] A. Ajji, K.C. Cole, M.M. Dumoulin, and J. Brisson. Amorphous orientation of poly(ethylene terephthalate) by x-ray diffraction in combination with fourier transform infra-red spectroscopy. *Polymer*, 36(21):4023 – 4030, 1995.
- [43] J. Stokr, B. Schneider, D. Daskocilova, J. Lovy, and P. Sedlacek. Conformational structure of poly(ethylene terephthalate). infra-red, raman and n.m.r. spectra. *Polymer*, 23(5):714 – 721, 1982.
- [44] K.C Cole, H. Ben Daly, B. Sanschagrin, K.T. Nguyen, and A. Ajji. A new approach to the characterization of molecular orientation in uniaxially and biaxially oriented samples of poly(ethylene terephthalate). *Polymer*, 40(12):3505 – 3513, 1999.
- [45] G. Garnier, S. Marouani, B. Yrieix, C. Pompeo, M. Chauvois, L. Flandin, and Y. Brechet. Interest and durability of multilayers: from model films to complex films. *Polym Adv Technol*, 22(6):847–856, 2011.
- [46] Y. S. Hu, A. Hiltner, and E. Baer. Improving oxygen barrier properties of poly(ethylene terephthalate) by incorporating isophthalate. ii. effect of crystallization. *J Appl Polym Sci*, 98(4):1629–1642, 2005.
- [47] R. Y. F. Liu, Y. S. Hu, D. A. Schiraldi, A. Hiltner, and E. Baer. Crystallinity and oxygen transport properties of pet bottle walls. *J Appl Polym Sci*, 94(2):671–677, 2004.
- [48] J. Guevremont, A. Ajji, K.C. Cole, and M.M. Dumoulin. Orientation and conformation in poly(ethylene terephthalate) with low draw ratios as characterized by specular reflection infra-red spectroscopy. *Polymer*, 36(17):3385 – 3392, 1995.
- [49] A. Ajji, J. Guevremont, K.C. Cole, and M.M. Dumoulin. Orientation and structure of drawn poly(ethylene terephthalate). *Polymer*, 37(16):3707 – 3714, 1996.
- [50] P. Lapersonne, D.I. Bower, and I.M. Ward. Molecular orientation and conformational changes due to uniaxial-planar deformation of poly(ethylene terephthalate) films. *Polymer*, 33(6):1277 – 1283, 1992.
- [51] M. Bouquerel, T. Duforestel, D. Baillis, and G. Rusaouen. Mass transfer modeling in gas barrier envelopes for vacuum insulation panels: A review. *Energ Buildings*, 2012.
- [52] E. Pons, B. Yrieix, L. Heymans, F. Dubelley, and E. Planes. Permeation of water vapor through high performance laminates for VIPs and physical characterization of sorption and diffusion phenomena. *Energ Buildings*, 85(0):604 – 616, 2014.
- [53] J.R. Davis. *Corrosion of aluminum and aluminum alloys*. ASM International, 1999.

CHAPITRE 3

DELAMINATION DES INTERFACES COLLEES

CHAPITRE 3 : DELAMINATION DES INTERFACES COLLEES

Les précédentes analyses menées sur l'action de l'eau dans le PET individuellement ont montré à court terme un phénomène de gonflement par un mécanisme de clustering, et à long terme son hydrolyse. Ces deux mécanismes, induisant une modification de la structure chimique du PET, sont à l'origine de la fragilisation de l'enveloppe. Toutefois, entre ces deux temps extrêmes, des délaminations apparaissent aux niveaux des interfaces, ces dernières ne semblant pas concerner le PET. Ce chapitre s'intéressa donc aux interfaces collées.

Dans un premier temps une bibliographie non exhaustive sur les interfaces collées sera réalisée. Le chargement thermique induit par l'élévation de température pendant le vieillissement hygrothermique à 70 °C peut engendrer un retrait des films polymères constitutifs de l'enveloppe barrière. La seconde partie de ce chapitre, rédigée sous forme d'article en anglais, présentera donc les mesures fines de retrait effectuées sur différents films organiques constitutifs. Ces mesures ont été réalisées avec comme objectif d'établir des corrélations avec les différentes délaminations observées après vieillissement des complexes. La colle polyuréthane présente au niveau de ces interfaces se révélera comme l'un des points faibles. La dernière partie de ce chapitre sera donc consacrée à la dégradation chimique de l'adhésif sur composant seul mais également dans les complexes.

1. Introduction bibliographique

La cohésion entre les différents composants de l'enveloppe barrière est assurée par une fine couche d'adhésif d'une épaisseur de quelques microns. La perte d'adhésion entre les différentes couches de l'enveloppe est catastrophique, car elle permet la diffusion d'air et d'eau dans l'enveloppe et donc la perte de fonctionnalité des PIV. Plus généralement, la tenue d'un multicouche est contrôlée par le plus faible de ses constituants : substrats, adhésif, ou interface entre ces derniers¹.

1.1 Mode de rupture des assemblages collés

La rupture des matériaux multicouches peut se produire selon plusieurs mécanismes plus ou moins combinés. On définit généralement trois modes de rupture d'assemblages collés (Figure 74) :

- **Adhésive** : lorsque la rupture se produit à l'interface, la cohésion intrinsèque de chacun des matériaux constitutifs est meilleure que l'adhésion
- **Cohésive** : La rupture ne se produit pas à l'interface. Dans ce cas, la cohésion des matériaux, adhésif ou substrat, est plus faible que l'adhésion.

- **Mixte** : La rupture est considérée à la fois cohésive à certains endroits et adhésive à d'autres.

La qualité d'un collage s'évalue par la nature de la rupture. Ce dernier est considéré comme optimisé lors de rupture cohésive. Le substrat révèle alors ses propriétés optimales, et la résistance de l'assemblage repose sur les propriétés propres à l'adhésif¹.

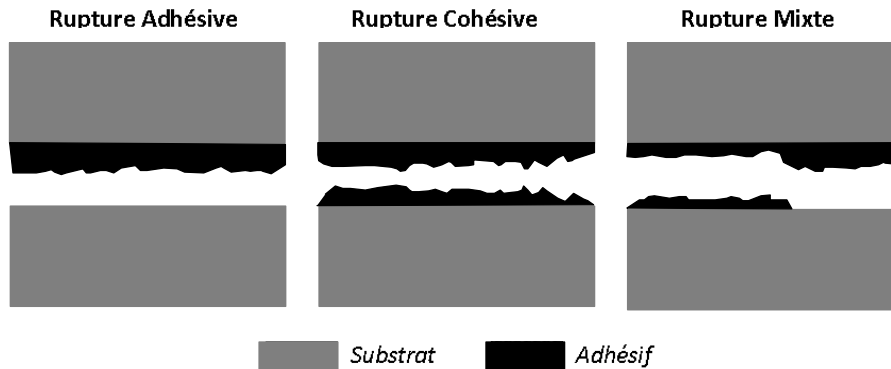


Figure 74 Schématisation des modes de rupture des joints collés

Notons que la distinction entre rupture adhésive et cohésive peut dépendre de l'échelle d'observation. La présence du composé A sur la face B non observé à l'œil nu, peut parfois être détectée par des méthodes d'analyses de surfaces plus fines (microscopie optique, MEB, microscopies IR et Raman).

Quel que soit le type de rupture, les théories mécaniques la décrivent comme l'initiation et la propagation d'un défaut. L'origine des défauts peut être multiple dans le cas de multicouches. Nous nous proposons dans un premier temps d'étudier les travaux antérieurs généraux relatifs aux origines des ruptures d'assemblages collés, avant de traiter le cas particulier des PIV.

1.2 Origines des ruptures

En conditions de service, les assemblages collés sont principalement soumis à deux types de sollicitations, qu'elles soient statiques ou dynamiques :

- Les contraintes mécaniques
- Les sollicitations environnementales (humidité et température principalement)

Ces sollicitations modifient les propriétés intrinsèques de l'adhésif ou les interfaces entre matériaux.

1.2.1 Influence des contraintes mécaniques sur l'assemblage collé

Les joints collés peuvent être testés sous différents types de sollicitations mécaniques : traction, compression, cisaillement, pelage, flexion, fluage, ... La nature et la répartition des

contraintes mécaniques dans un assemblage collé dépendent du mode de sollicitation et de la nature des différents composants (substrats et adhésif), ainsi que leurs épaisseurs. Toute déformation peut, mathématiquement, se décomposer en une combinaison des déformations selon trois modes indépendants, les modes I à III (Figure 75) :

- mode I : le clivage
- mode II : le cisaillement longitudinal
- mode III : le cisaillement transversal

Le mode I est considéré comme le plus sévère, car il induit les résistances à la fracture les plus faibles².

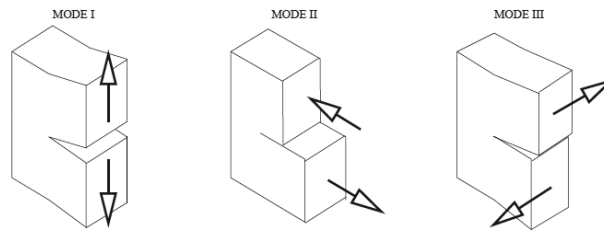


Figure 75 Illustration des trois modes de propagation d'une fissure³

L'optimisation des performances et durabilités des joints collés doit tenir compte des modes de sollicitation auxquels les assemblages seront soumis lors de l'utilisation finale⁴. Pour l'application PIV, les enveloppes multicouches subissent des variations de températures importantes, ainsi que des sollicitations environnementales sévères telles que l'humidité relative.

1.2.2 Chargement thermique

Le terme de « chargement thermique » ne renvoie pas à la température appliquée à l'assemblage collé mais à l'action de cette température sur l'état de contraintes au sein de cet assemblage⁵. Sous l'effet de la variation de température ΔT (K), les différents composants de l'assemblage collé, substrat et adhésif, peuvent se dilater ou se rétracter. La part réversible de ce comportement est régie par le coefficient d'expansion thermique du matériau (α en K^{-1}) suivant l'Equation 51 ci-dessous, dans laquelle L_0 représente la longueur initiale de l'échantillon (m), ΔL (m) la variation de longueur au cours du traitement thermique et ΔT un écart de température suffisamment faible pour que α puisse être considéré comme constant.

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \alpha \Delta T$$

Equation 51

Avec $\Delta L/L_0 > 0$ ou $\Delta L/L_0 < 0$, respectivement dans le cas d'une dilatation ($\Delta T > 0$) ou d'une rétraction ($\Delta T < 0$).

A cette déformation réversible, il est possible d'ajouter des déformations irréversibles après mise en température telles que le fluage ou encore le retrait du à un retour vers l'équilibre des chaînes macromoléculaires.

Les fluctuations importantes de température sont donc susceptibles d'altérer indirectement la durabilité du joint collé. En effet, les déformations engendrées au sein des différents matériaux par la variation de température peuvent générer des contraintes plus ou moins importantes qui atteindront ou non des valeurs seuils au-delà desquelles la résistance de l'assemblage sera affectée. Ceci est particulièrement marqué avec les assemblages multi-matériaux, pour lesquels les coefficients de dilatation varient entre constituants⁵. A titre d'exemple, Djaili⁵ présente six comportements typiques d'assemblages, en fonction de la température et des coefficients de dilatation des éléments assemblés (Figure 76).

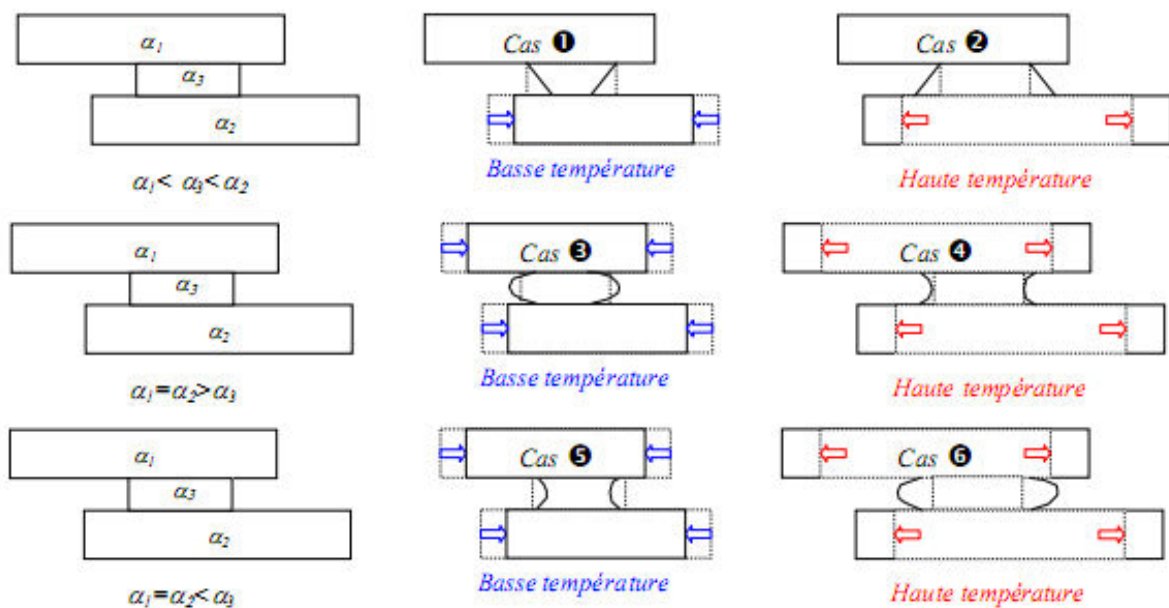


Figure 76 Effets des dilatations différentielles sur le joint adhésif⁵

Ce travail montre que des contraintes internes apparaissent dans l'assemblage et peuvent avoir comme origine soit la dilatation thermique des composants, soit le retrait thermique des composants, soit une différence importante de comportement thermique entre les composants⁵.

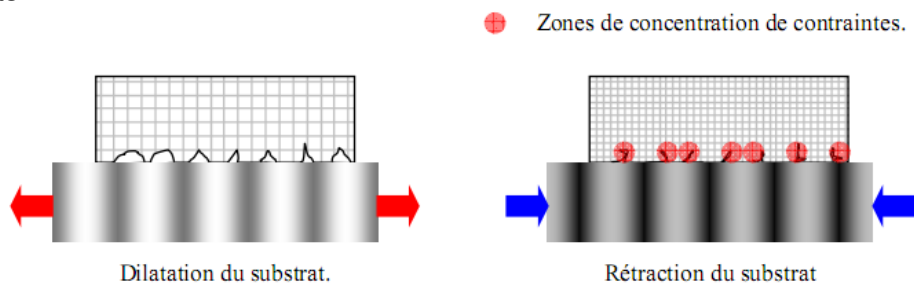


Figure 77 Fissuration du joint adhésif résultant de la dilatation ou rétraction du substrat⁵

Lorsque le substrat se dilate, les points d'accroche de l'adhésif sur la surface s'éloignent. Ce phénomène peut, s'il atteint une amplitude suffisante, créer des fissures sollicitées en mode

d'ouverture à l'interface. Lorsque le substrat se rétracte, les points d'accroche du réseau se rapprochent et créent des zones de concentration de contraintes internes de compression⁵ (Figure 77).

Notons en outre que les complexes multicouches des PIV peuvent être contraints sans même avoir été soumis à des chargements thermiques extérieurs. En effet, des contraintes internes peuvent résulter de l'effet du retrait de l'adhésif post-polymérisation (et donc après complexage), d'une différence de température entre les films polymères au moment du laminage ou de rigidités différentes entre les films. Ces actions peuvent occasionner un curling des complexes qui les rend parfois impropre à l'usage. Djilali⁵ souligne à juste titre que ces contraintes d'origines différentes peuvent s'additionner aux chargements thermiques et ne peuvent être négligées.

1.2.3 Les sollicitations environnementales sur l'assemblage collé

Les PIV étant principalement sollicités en température et dans un environnement pouvant être humide, nous devons nous intéresser aux effets couplés de la température et de l'eau sur la durabilité des joints collés.

Les effets potentiels de la dégradation thermique sont nombreux, bien qu'ils varient fortement en fonction de la nature du polymère utilisé comme adhésif et de la température. De manière générale, la pénétration d'eau dans un assemblage collé peut induire un vieillissement à plusieurs niveaux : de la matrice polymère, de l'interface adhésif/substrat, ou de l'adhésif lui-même. La pénétration des molécules d'eau dans les polymères peut conduire à plusieurs phénomènes répertoriés : une plastification, un gonflement, ou une dégradation chimique du réseau par hydrolyse. La zone interfaciale entre l'adhésif et le substrat est une zone particulière où s'établissent des liaisons physiques ou chimiques polymère/substrat. La diffusion de l'eau à l'interface peut rompre ces liaisons, notamment si le substrat présente des sites hydrophiles qui favorisent les interactions eau/substrat⁶.

Tous les mécanismes de vieillissement qui engendrent des modifications chimiques et microstructurales de l'adhésif, doivent être pris en compte car ils augmentent les risques de rupture cohésive ou adhésive de l'assemblage collé. Il est difficile d'exclure a priori des modes de dégradation dans nos systèmes qui contiennent des liaisons chimiques sensibles à l'eau et à la température et qui risquent au cours de leur utilisation d'être confrontés à des conditions sévères.

1.3 Etat des lieux PIV

Après conditionnement en atmosphères chaudes et humides, les systèmes PIV (60 °C, 80 %HR)⁷, et les complexes barrières seuls (70°C, 90 %HR)⁸ présentent des délaminations visibles aux différentes interfaces. Celles-ci sont particulièrement marquées à l'interface entre le polymère support et la couche scellante. Différents auteurs suggèrent que l'hydrolyse du système de colle polyuréthane est à l'origine de ces dégradations. Cette dernière est en outre accélérée par la condensation de l'eau aux interfaces. L'hydrolyse de la

colle PU conduirait ainsi à une réduction de sa résistance mécanique et, à long terme, aux délaminations. Dans la littérature, une deuxième hypothèse a été proposée quelque fois pour l'origine des délaminations. Elles seraient induites par la contrainte de cisaillement issue des différents coefficients d'expansion thermique des films polymères et polymères métallisés⁹. A notre connaissance, aucune étude n'a été mise en place à ce jour pour vérifier quantitativement ou même qualitativement ces hypothèses.

1.4 Objectif de l'étude - hypothèse

Les délaminations des complexes barrières pourraient résulter de l'hydrolyse de la colle polyuréthane, ou de la différence entre les coefficients d'expansion thermique des composants. Nous nous proposons d'étudier de manière systématique ces deux hypothèses, et leurs relations plausibles avec l'apparition de défauts sur les complexes ou les PIV.

- Dans un premier temps (Chapitre 3 – 2.), nous développerons un outil de mesure des déformations induites par la température sur les films constitutifs, d'un point de vue macroscopique et nous rapprocherons ces résultats du retour d'expérience. Cette première partie sera traitée sous forme d'article rédigé en anglais.
- Dans un deuxième temps (Chapitre 3 – 3.), des méthodes d'analyses de modifications chimiques au sein de l'adhésif après vieillissement en conditions sévères seront proposées et appliquées à des complexes vieillis afin d'identifier les mécanismes impliqués.

REFERENCES

- [1] M. Coulaud. *Rôle des interfaces et interphases dans les assemblages collés*. PhD thesis, Ecole Doctorale Matériaux de Lyon, 2007.
- [2] T.H.T Nguyen. *Modèle d'endommagement des assemblages collés: identification et application à la description d'un essai de vieillissement accéléré*. PhD thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 2008.
- [3] D. Grégoire. *Initiation, propagation, arrêt et redémarrage de fissures sous impact*. PhD thesis, Institut National de Sciences Appliquées de Lyon, 2008.
- [4] N. Houhou. *Durabilité des interfaces collées béton/renforts composites: développement d'une méthodologie d'étude basée sur un dispositif de fluage innovant conçu pour être couplé à un vieillissement hygrothermique*. PhD thesis, Université Paris-Est, 2012.
- [5] T. Djilali. *Elaboration d'une solution de collage pour les assemblages travaillant à haute température et basse température: le Joint Multi-Adhésifs. Mise en oeuvre de la solution technologique et prédiction de son comportement en service*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2007.
- [6] M.A Bruneaux. *Durabilité des assemblages collés: modélisation mécanique et physico-chimique*. PhD thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 2004.
- [7] H. Simmler and S. Brunner. Vacuum insulation panels for building application: Basic properties, aging mechanisms and service life. *Energ Buildings*, 37(11):1122 – 1131, 2005.
- [8] G. Garnier, S. Marouani, B. Yrieix, C. Pompeo, M. Chauvois, L. Flandin, and Y. Brechet. Interest and durability of multilayers: from model films to complex films. *Polym Adv Technol*, 22(6):847–856, 2011.
- [9] H. Simmler, S. Brunner, H. Heinemann, H. Schwab, K. Kumaran, P Mukhopadaya, D. Quenard, H. Sallée, K. Noller, E. Küçükpinar-Niarchos, C. Stramm, M. Tenpierik, H. Cauberg, and M. Erb. Vacuum insulation panels. study on vip-components and panels for service life prediction of vip in building applications (subtask a). Technical report, IEA/ECBCS Annex 39 HiPTI-project, 2005.

2. ARTICLE : Dimensional changes of polyester and polyolefin films. Correlation with delamination in multilayer.

2.1 Introduction

Polymer - metal multilayers films are widely used in food packaging¹. They provide attractive combinations of mechanical toughness and barrier properties to air and water. With the proper outer layer these films may easily be assembled by bonding and welding. Extreme barrier properties can be reached² by staking and gluing together several metalized films. This unique set of properties makes these structures plausible envelopes for Vacuum Insulation Panels³. With these materials, the adhesion between the layers controls the durability of the envelope and thereby that of the panel³. The delamination of the barrier envelope, observed by different authors^{4,5}, causes premature failure of a VIP⁶. The interfacial delamination between assembled films is a well identified and recurrent problem. Unfortunately a series of very dissimilar causes might be contribute to this degradation. A proper identification would be required to mitigate the problem. Most authors suggested that the delaminations could initially either originate from chemical or mechanical issues. In the first case, environmental elements (UV, temperature, humidity) are supposed to alter the constitutive materials and interfaces⁷. In the second case, delaminations are viewed as the result of internal stresses⁸ (thermomechanical cycling, monotonous or vibrational loading).

Very few studies have been published concerning the causes for delamination of the envelope in VIP. This might be surprising because several authors describe the similar emergence over time of parallel and periodically placed stripes with homogeneous sizes. These observations are likely to indicate a well-defined underlying physical mechanism. On the mechanical standpoint, delamination could be induced by shear stress from different hygro-thermal expansion properties of metallic and polymeric layers³ or by the shrinkage of the polymeric films. Li et al.⁹ did mention that the intrinsic shrinkage values of the polymer layers are important in determining the difference between adhesion and delamination. It was however also proposed that the chemical hydrolysis of the Polyurethane adhesive was the principal reason for weakening the interfaces in moist environments⁶. The apparent contradiction between the authors might as well result from the differences in the films or from the ageing conditions.

The shrinkage in polymer results from the molecular relaxation of the chains. They recover the entropy that was reduced by the drawing process. This primarily concerns the amorphous segment orientation and amorphous chain extension^{10, 11}. It is likely that lamellar crystals and their orientation also alters the film's shrinkage.

The treatment temperature¹² and duration^{13, 14} of the isothermal annealing influence also the amount of shrinkage. Many standard methods have been developed to quantify the shrinkage in polymeric films. The recommendations vary from one author to the next, but are designed to furnish reasonable results in a limited time (Table 6). The changes induced by the softening temperature (T_g or T_m) are however so large that they control the mechanism. Rodriguez et al.¹² showed that PET fibers exhibit practically no shrinkage below the glass transition temperature. The structural changes induced by T_g however provoke incomparable changes in all the properties of the polymer. The shrinkage is no exception.

Table 6 Methods to quantify the shrinkage of polyester and polyolefin films

Polymer	Temperature (°C)	Tg or Tm (°C)	Duration (min)	Reference
PEBD	100	105 (Tm)	5	ISO11501 ¹⁵
PP	125	170 (Tm)	5	ISO11501 ¹⁵
	135		7	Standard ¹⁶
PP with aluminium	140	170 (Tm)	15	Data sheet ¹⁷
PET	150 or 200	70 – 80 (Tg) 255 (Tm)	30	Data sheet ¹⁸
	110		10	Osaki ¹⁹
	25 to 225		60	Rodriguez et al. ¹²

In our study, two multilayers designed for VIP application in different condition are studied. After hygrothermal aging in severe conditions at 70 °C / 90 %RH and 200 days, the interfaces present debonding visible to the naked eye. We discuss the most plausible origins of these failures. First, thermal treatment was carried on all polymer films which composed these multilayers at 70 °C²⁰ during 200 days, to remain close to the application of VIP. Measurements of the dimensional changes after annealing were performed. This study was then combined with a series of characterization techniques to help discriminate between the mechanisms.

2.2 Experimental

2.2.1 Materials

Two multilayers, supplied by Rexor company (38, France) were characterized after ageing in a climatic chamber at 70 °C and 90 %HR for up to six month. The first film (C2), was composed of three layers of polyethylene terephthalate bi-oriented BOPET (12 µm) coated with evaporated aluminium (80 nm) (designed as PETM1F) and a layer of polypropylene PP (50 µm) assembled with three adhesive layers (2 µm in thickness). The second one (C3) is slightly different and composed with a bi-oriented polypropylene layer BOPP (12.5 µm) coated with evaporated aluminium (35 nm) (designed as PPM1FF), two layers of PETM1F and a layer of polyethylene PE (50 µm) assembled with three adhesive layers (2 µm). They were referenced as shown in Table 7. The individual polymeric films (Table 7), also provided by Rexor company (38, France), were also characterized before and after annealing at 70 °C.

Table 7 Designation and characteristics of specimens studied

Sample	Thikness	Schema of the structure *
PETM1F	12 μm with 80 nm aluminum	
PPM1F	12,5 μm with 35 nm aluminum	
PE	50 μm	
PP	50 μm	
C2	92 μm	
C3	92 μm	

* pink = BOPET; purple: BOPP; white = Adhesive; black = aluminium; blue = PE, green = PP

2.2.2 Methods

2.2.2.1 Characterization

2.2.2.1.1 MICROVU

In order to measure the dimensional changes (cf. 9.2.2.2), the surfaces of the samples were observed using a three-dimensional measurement apparatus: MICROVU Vertex410. This machine was used as an optical microscope in reflection mode. The images were taken at a low magnification of 21 times. Lighting, composed of light emitting diodes, was employed between 10 and 30% of its maximum capacity (32 W) according to the observed samples. At this magnification, each image was 640 * 480 pixels, i.e. 8.78 mm x 6.59 mm. About 230 images were carefully combined to reconstruct the studied area. The X and Y position of the machine is controlled with a motorized table, while the Z axis is slightly varied from one image to the next to optimise the sharpness. The set of images was finally assembled using the *ImageJ* software. Image acquisition was performed at $(23 \pm 1) ^\circ\text{C}$ and 50 %RH.

2.2.2.1.2 Scanning Electron Microscopy (SEM)

The multilayers were placed in a hollow cone that was further filled with epoxy resin. The extremity was then cut with a microtome to reveal the different layers. Scanning Electron Microscopy analyses of the complexes were performed on a LEO STEREOSCAN 440 SEM of ASTRE platform (Savoie Mont Blanc University). A very thin layer of gold and palladium was applied onto samples to prevent charging in the SEM. The cross sections of the multilayer were analyzed in back-scattered electrons at 15-20 kV accelerating voltage and with a magnification x2000.

2.2.2.1.3 Tensile Test

Tensile test were performed on standard dumb-bell shape specimens with 12 mm in gauge length L_0 and 2 mm in width (ISO527 sample-test B2) at $(70 \pm 1)^\circ\text{C}$ on an ADAMEL Lhomargy tensile machine (100 N) with a cross-head speed of 5 mm/min. Tensile tests were carried out in two loading directions: in machine direction (MD) and transverse direction (TD). For each direction, five specimens were tested. The Young modulus E and the yield stress σ_y were determined from European standard ISO 527.

2.2.2.2 Dimensional change measurement after annealing

The method to determine the dimensional change on heating was adapted from the standard ISO 11501 (classification index T 54-105)¹⁵.

Two specimens of polymer shall be prepared, with approximate dimensions of 120 mm x 140 mm (Figure 78a). Differences in lengths allow differentiating the machine direction (MD) and the transverse direction (TD) of the sample. From 10 mm from the edge of the specimen, a frame was gently drawn with a fine felt. This defined the measurement area. Crosses were lightly drawn every 20 mm to define a regular mesh. Surface characterization was carried out using the MICROVU before heating. The specimens were then placed flat on the kaolin bed of depth approximately 20 mm placed in metal container and previously heated at 70°C . Surfaces of samples were dusted with kaolin. The samples were then exposed to 70°C in a circulating-air oven at 50 %RH for 1, 17, 40, 96 and 192 days. At the end of the each heating period, the containers were removed from the oven. When the kaolin was at room temperature, the samples were pulled out and their surface was riddled with a brush to remove the excess of clay. Surface characterization was carried out using the MICROVU after heating.

Expression of results:

For each specimen, the longitudinal (MD – 0°), transverse (TD – 90°) and diagonal (45° and 135°) gauge lengths were determined using *ImageJ* software before (L_0) and after (L) heating. Changes in lengths were expressed as a percentage using the equation:

$$\delta = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100$$

Equation 52

δ can be positive or negative. A negative value corresponds to shrinkage and a positive value to elongation of the film in the considered direction.

The results are presented on a radar chart plot (Figure 78b), and fitted to Equation 53, to estimate the shrinkage for every direction.

$$\delta = A \cos^2(\gamma - \vartheta) + B \sin^2(\gamma - \vartheta)$$

Equation 53

Where γ (rad) angle between the machine direction (0°) and the measurement direction, A (%) the minimum of shrinkage (or the maximum of dilatation), B (%) the maximum of shrinkage (or the minimum of dilatation) and θ (rad), angle between the machine direction (0°) and the direction according to the A value. Polymeric films may be isotropic or anisotropic depending of their manufacturing process (Figure 78b). The measurement of four points (MD, TD, 45° and 135°) was representative enough to get the angular dependence of the deformation. This has been verified with a measurement every 15° , giving 12 directions from 0° to 180° .

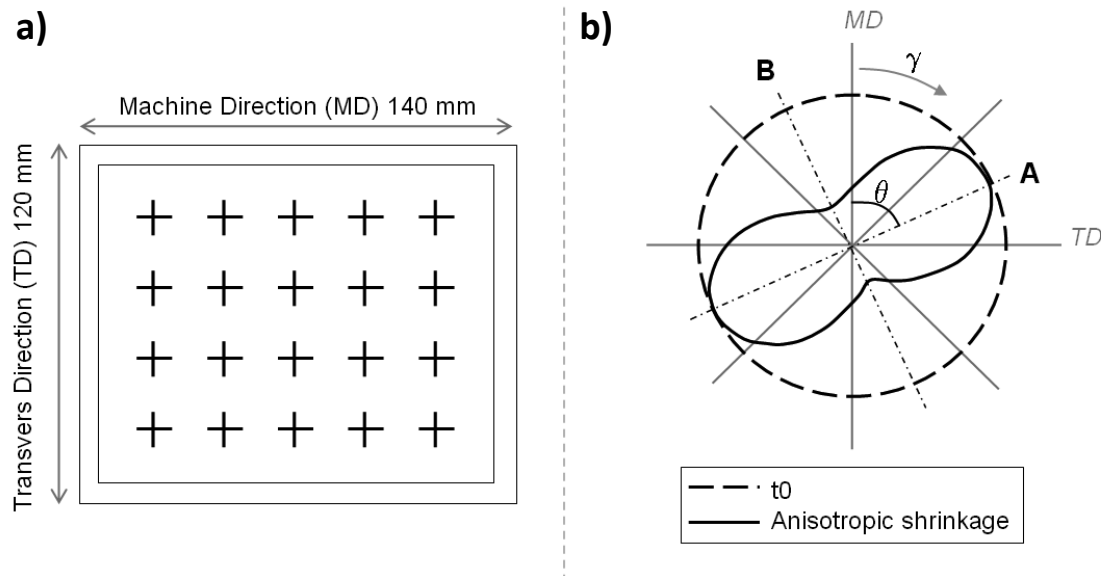


Figure 78 a) sample schema b) Angular dependence of thermal shrinkage δ in case of anisotropic film

2.3 Results

2.3.1 Dimensional changes

The effect of orientation on the dimensional changes after heating the individual polymers films at 70°C is shown in Figure 79. This series of data was obtained after 192 days at this temperature. The results were found with good experimental reproducibility. A , B and θ could be accurately determined using Equation 53. They were reported in Table 8. Extremely different behaviors were observed from one film to the next both qualitatively and quantitatively.

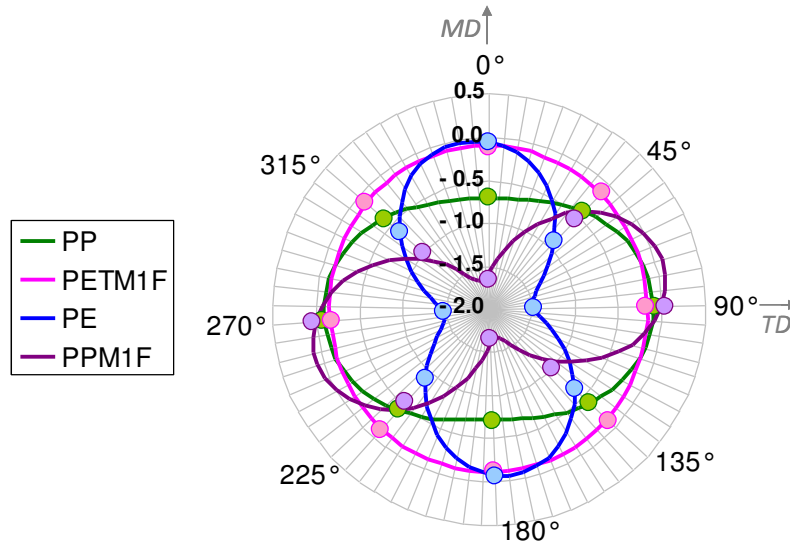


Figure 79 Angular dependence of thermal shrinkage for polymer film after 192 days at 70 °C
(circle: experimental points, line: fit ($\delta = A \cos^2(\gamma - \vartheta) + B \sin^2(\gamma - \vartheta)$
Equation 53))

Table 8 Dimensional change values after 192 days

	PETM1F	PPM1F	PE	PP
A (%)	-0.11 ± 0.12	0.08 ± 0.15	-0.05 ± 0.12	-0.10 ± 0.11
B (%)	-0.16 ± 0.16	-1.66 ± 0.13	-1.49 ± 0.18	-0.72 ± 0.15
θ (°)	-	83 ± 5	3 ± 5	90 ± 5

**Uncertainty between two samples.*

First, PETM1F presented very little dimensional changes, and basically furnished the uncertainty of the measurements (Table 8). This result might seem surprising because the PET was biaxially stretched during extrusion process. In a similar measurements S.Osaki¹⁹ showed a significant isotropic shrinkage of about 0.3 % in all directions with BOPET. Their measurements were however made at elevated temperature to mimic the pasteurization (10 minutes at 110 °C). In addition, we found out that metallization changes the films and affect the shrinkage. A BOPET metallized with 80 nm aluminum reduces the amount of shrinkage by a factor two as compared to the neat counterpart. Metallization thus induces a dimensional stabilization of BOPET.

The stabilization effect of the metallization was not confirmed with PPM1F. It showed a noticeable and anisotropic shrinkage with an angular dependence of -10 ° with the machine direction. The anisotropic behavior is in agreement with the supplier's datasheet. The largest shrinkage for all films (-1.7 %) was measured with this sample.

For the non-metallized constitutive PP or PE sealant materials, the heat treatment induced an anisotropic shrinkage of about -0.7 and -1.5 %, respectively. These Polyolefin films were fabricated by blown film process. The draw ratio in this case is an order of magnitude larger than the blow up ratio²¹. An anisotropic shrinkage with MD larger than TD was expected. This

behaviour was evidenced on the PP film. PE however presented the opposite behaviour. This inversion has already been observed in previous studies^{22, 23}. It may result from numerous processing parameters: temperature, blow up ratio, drawdown ratio, die gap and land length, and so on. This is beyond the scope of the current study. We decided to focus on the consequences on the global structure of the individual film behaviour. One way to vary the shrinkage of the individual film is to study the time dependency.

2.3.2 Time dependence of the dimensional changes

The kinetic of the shrinkage was studied on all the films. Figure 80 shows the dimensional changes in MD and TD directions versus annealing time. A typical behaviour was observed, roughly following an exponential decay, in agreement with the literature¹³. This was also accompanied by a stepwise change that occurs very quickly when the films are heated. This can be observed on Figure 80 with the first values that were obtained after less than one day. The initial step is also a good indication of the final size reduction of each film. This series of data is especially interesting to help understand the macroscopic behaviour of the complex made from them.

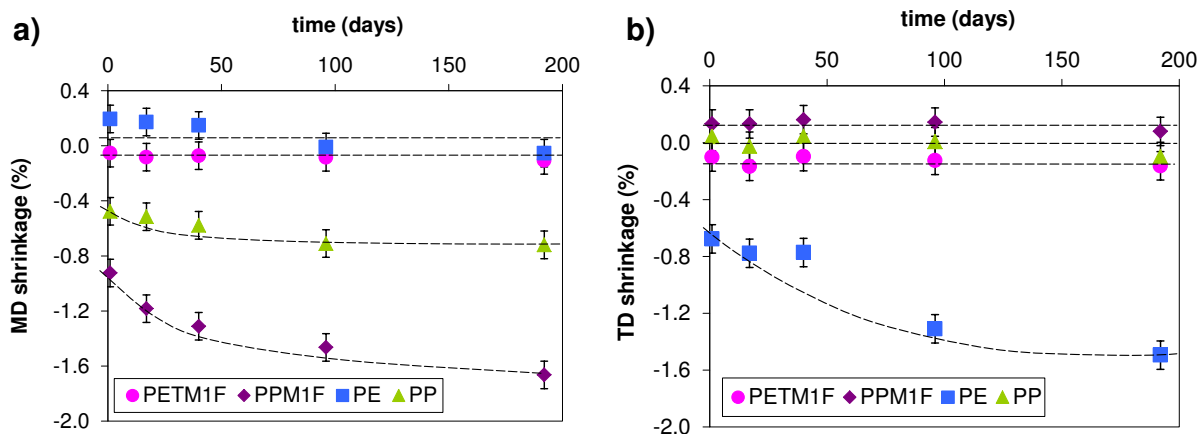


Figure 80 Variation of the shrinkage in MD and TD directions with annealing time (the dotted lines are eye guidelines)

2.3.3 Correlation with multilayer

C2 (3PETM1F + PP) and C3 (PPM1F + 2PETM1F + PE) complex were aged at 70 °C and 90 %RH for 192 days. Macroscopic observations were carried out in time. An evaluation grid (Table 9), based on the significance of defects, was set up to estimate the state of degradation of the complex after ageing.

Table 9 Multilayer films: Evaluation of degradation

Qualitative mark of degradation	Comments
0	OK
1	Significant curling
2	Delamination, lack of aluminium, bubbles

Figure 81 shows the qualitative observations made on the complex over time. The first flaws on C3 were observed after only 12 days of ageing. The film was out of order because of large delaminations after about 50 days. C2 appeared somewhat more stable, the first defects were found after 24 days and the film preserved its structure for about 100 days.

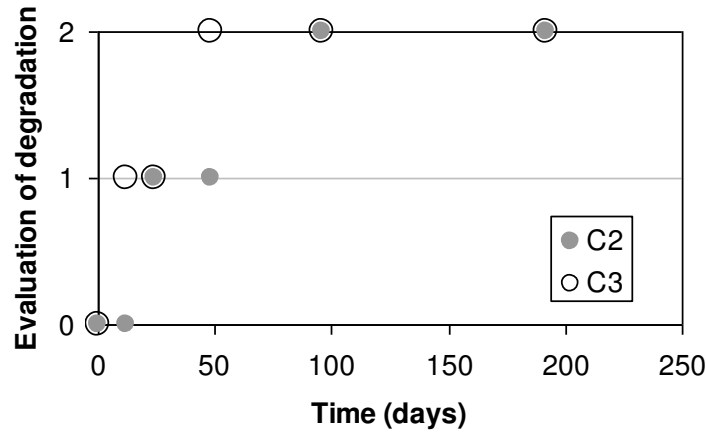


Figure 81: Evaluation of degradation during severe ageing at 70 °C and 90 %RH.

According to this classification and the macroscopic observations at 192 days when the experiment was stopped, the complex C2 seems more resistant than C3 to severe conditions (70 °C and 90 %RH).

2.3.3.1 Study of complex C2

At the end of annealing, small and localized delaminations at the interface PETM1F/PP could be found in the C2 complex. They were placed in the transverse direction (Figure 82a) and seem to originate from PP shrinkage (Figure 82b).

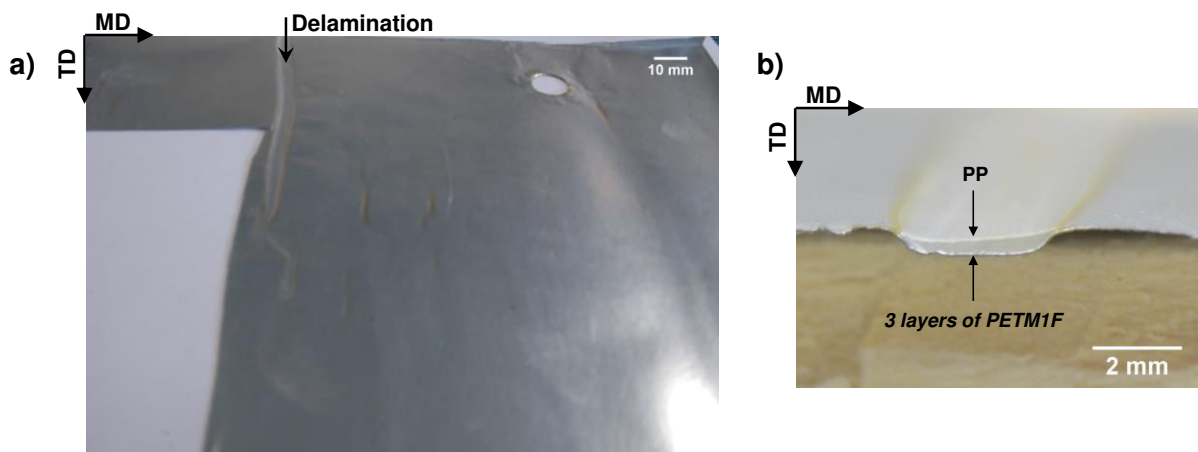


Figure 82 Pictures of C2, a) PP surface with delamination in TD direction b) edge of the complex illustrate the PP/PETM1F delamination.

The surface of the PP layer in the C2 complex after 192 days of ageing is presented on Figure 83a. This large scale image shows two white stripes that were attributed to a

delamination. Two cuts were performed in this sample (B and C) to probe the layer integrity in the two possible cases. SEM analyses were then performed. Figure 83b and Figure 83c are the SEM micrographs of these cross sections. Figure 83b confirmed that the three PET layers and the sealant remained glued to one another. The different polymers layers were clearly identifiable. Figure 83c revealed that the delamination occurs at the PETM1F / PP interface. By comparison with Figure 83b, one can safely conclude that this delamination was produced by the thermal ageing and not the sample preparation.

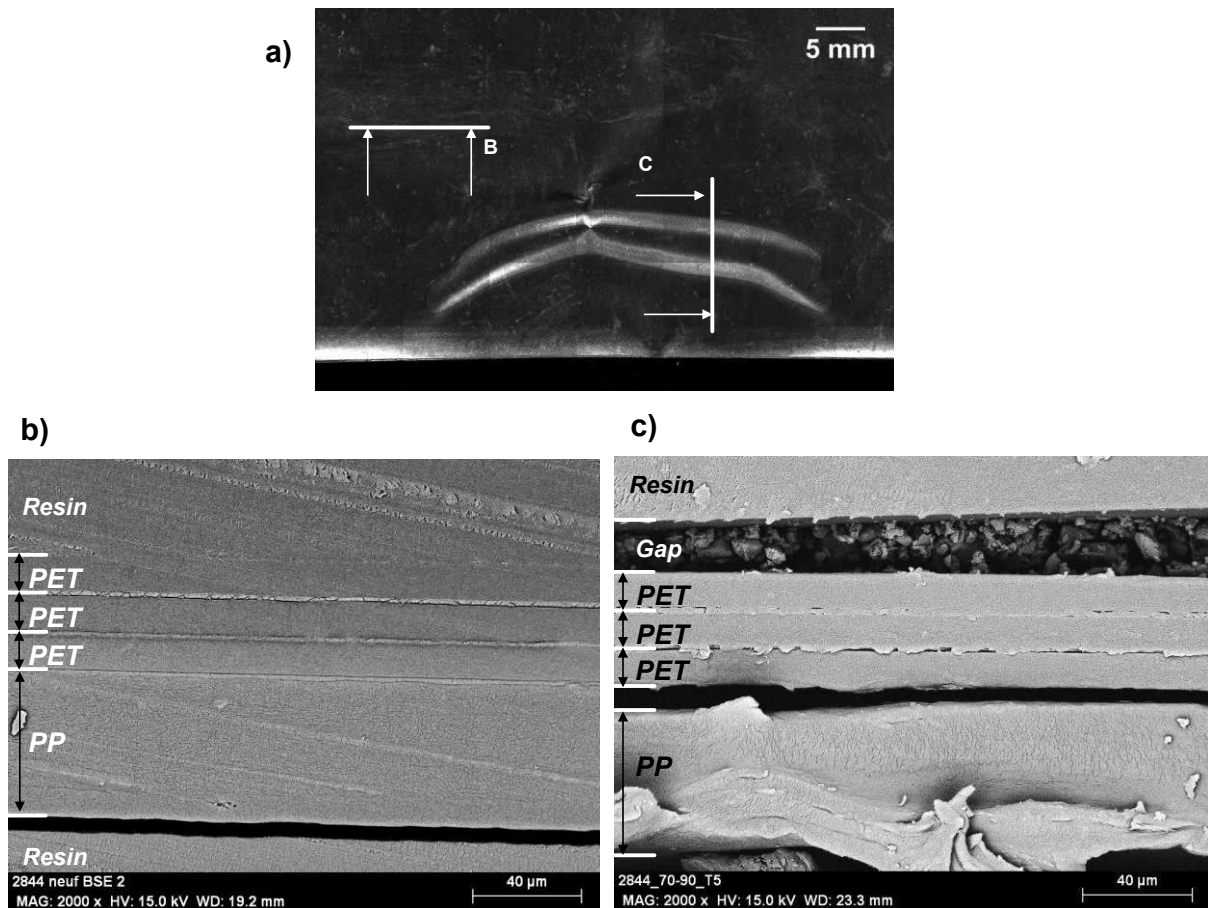


Figure 83 a) Surface of the PP layer of the complex C2 obtained with the MICROVU, b) micrograph of the cross section in area B, c) micrograph of the cross section in area C

Because it may be considered stable at 70 °C, this delamination is unlikely to result from the PETM1F film by itself. The PP film were found to shrink in the main direction (MD) (Figure 84a).

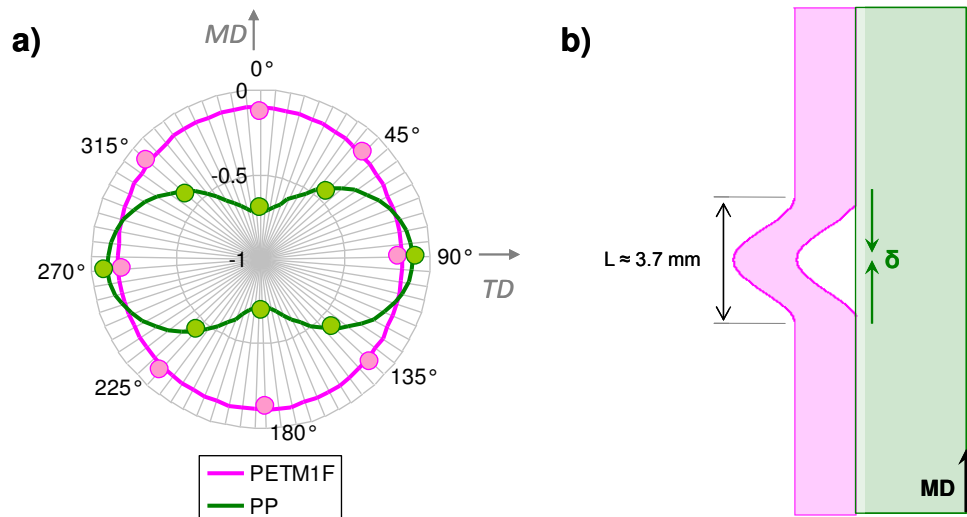


Figure 84 a) Angular dependence of thermal shrinkage for PETM1F (pink) and PP (green) at 70 °C after 192 days, b) schematic drawing illustrating delamination at interfaces of complex C2 (green: PP layer, pink: 3 PETM1F layers)

The shear stress between the two materials thus induces a tension also oriented in MD. The Transverse Direction of the stripes in Figure 84a are coherent with a stress release between the two films. The phenomenon is schematically presented in Figure 84b. This qualitative information should also be confirmed on a more quantitative basis. A model will be proposed after the analysis of C3.

2.3.3.2 Study of complex C3

The complex C3 displayed numerous delaminations, also located in the PE/PETM1F interface (Figure 85a). These flaws extended over the entire length of the sample, in rather linear stripes regularly placed in the sample. More surprisingly this sample actually had defects in both MD (D1) and TD (D2) directions. The well-defined delaminations periodicity of 32 mm and 25 mm and the regularity in size of 6 mm and 4 mm, for D1 and D2 respectively, clearly highlight the underlying physical phenomenon. In Figure 85b the debonding failure D1, in machine direction, was connected to the PE shrinkage (Figure 86a). As for the D2 (Figure 85c) counterpart, it is approximately oriented at -10° relative to the transverse direction, and thus seem to relate to the shrinkage of metalized film (figure 9a). SEM observations were also made to confirm the interface delamination between the sealant polyolefin and the PET.

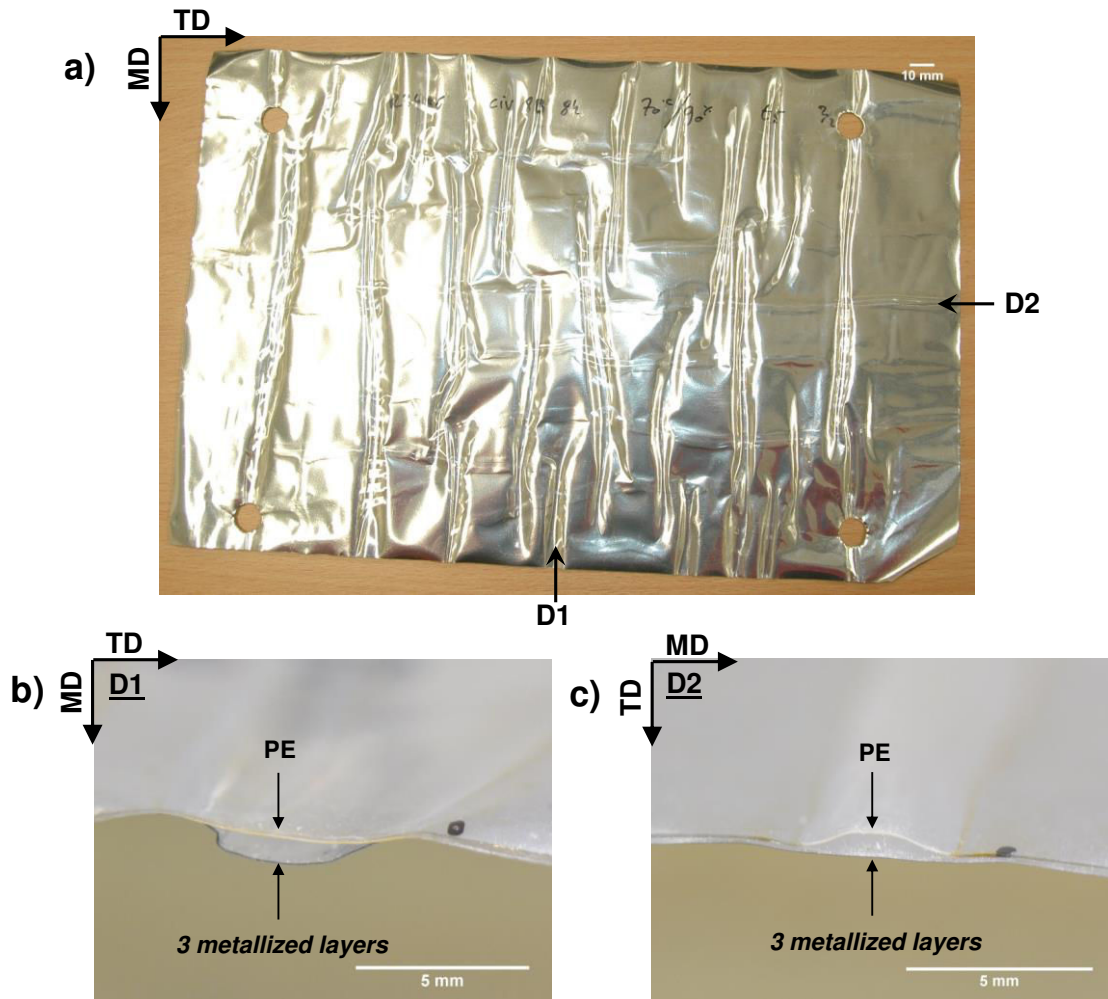


Figure 85 Pictures of C3 a) PE surface, b, c) edge of sample illustrate respectively delamination in MD and in TD at PE/PETM1F interface

The width of the debonded area was significantly larger with the PE as compared to the PPM1F outer layer. A reasonable explanation may be proposed for this result by comparing the relative stiffness of PETM1F and PPM1F at 70 °C (Table 10). If the driving force for delamination is the product of the shrinkage of a material by the stiffness of the film at a given temperature PPM1F should indeed lead to less intense delaminations. Figure 86b,c recaps the delamination origin at interfaces of C3 complex.

In summary, the shrinkage of the polymer is plausibly the reason for the delaminations at PET/sealant interfaces. More specifically, the difference in shrinkage between two films seems to control the appearance of defects. In other words the durability of the envelopes could be largely improved by selecting films with very low entropic frustration. In the next section we will address the more quantitative question of actual internal stresses at this interface.

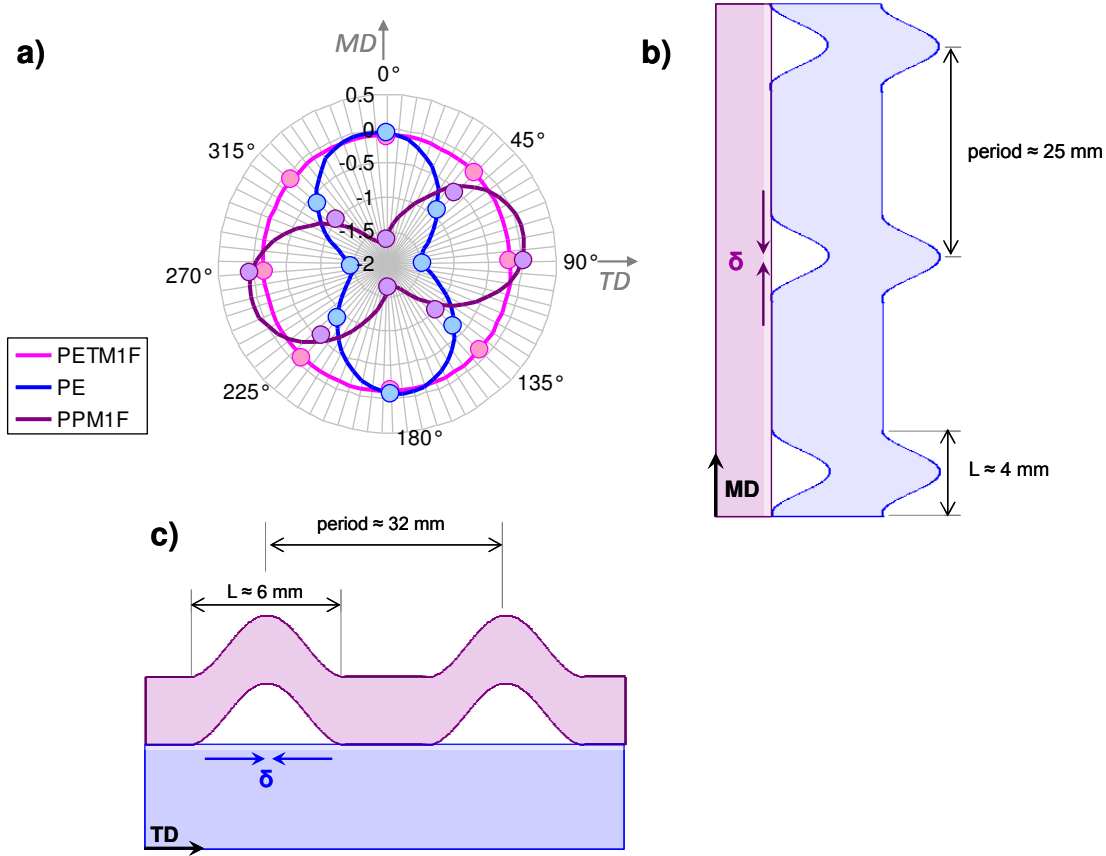


Figure 86a) Angular dependence of thermal shrinkage for PETM1F (pink), PPM1F (purple) and PE (blue) at 70 °C after 192 days, b,c) schematic drawing illustrating delamination at interfaces of C3 complex, for D1 and D2 respectively (blue: PE layer, purple: laminate PPM1F+2PETM1F)

2.4 Stress

To determine the stresses at the multilayer interfaces, the bi-layer model was considered. At first, the bi-layer was composed of PETM1F layer and PP layer (Figure 87). Their mechanical characteristics at 70 °C (Young's modulus E , yield stress σ_y and Poisson's ratio ν), are summarized in Table 10. The effect of thermal expansion is considered negligible when compared to the shrinkage of polymer films. The latter may be associated with a negative expansion coefficient and a shrinkage coefficient α' can be defined for each polymer according to the following expression:

$$\alpha'^s = \frac{\Delta L^s / L_0^s}{\Delta T}$$

Equation 54

with $\Delta L/L_0$, the shrinkage (%) at 192 days, ΔT (K), the temperature change (23 °C to 70 °C)..

Table 10 Thermoelastic characteristics of polymer and interfacial stresses at 70 °C

		E (MPa)	M (MPa)	ν	α' (K ⁻¹)	σ_y traction (MPa)
PETM1F	MD	3300 ± 279	5320 ± 280	0.38	0	65 ± 3
	TD	3185 ± 89	5140 ± 415	0.38	0	63 ± 1
PPM1F	MD	340 ± 20	570 ± 60	0.40	-3.5.10 ⁻⁴	14 ± 1
PE	TD	30	545	0.45	-3,1.10 ⁻⁴	5
PP	MD	94 ± 22	157 ± 45	0.40	-1,5.10 ⁻⁴	4 ± 1

The determination of the theoretical residual stresses was based on some hypotheses. The thickness of the bi-layer was expected to be significantly smaller than the other two dimensions. The interface was supposed perfect: the adhesive layer itself was not considered, and no debonding or cracks preexisted at the interface. No external mechanical loading was applied to the component. An equilibrated homogeneous temperature throughout the bi-layer was assumed within the sample. The temperature was raised homogeneously from T_0 to 70 °C. In whole problem, the hypothesis of small disturbances was considered. The stress distribution was studied as a function of the distance in the thickness dimension from the interface designed as X_3 in Figure 87 . Because of the perfect interface assumption, a continuous displacements and deformations was obtained from the PP to the PETM1F. The stresses σ_{11} assumed homogeneous at the interface, where determined in each material (exponent s and f respectively for the PETM1F and the sealant layer PE or PP) via an analytic model developed by Forest et al.²⁴ : (for details, see reference).

$$\sigma_{11}^s = M^s (C - \Delta T \times \alpha'^s)$$

Equation 55

with M^s , biaxial elasticity modulus (Table 10) and C a constant which depends of temperatures (T and T_0), thicknesses, shrinkage coefficients and biaxial elasticity modulus of polymers.

The stresses at the interface, $X_3 = 0$, were determined and reported in Table 11.

Table 11 Stresses at interface for each bi-layer considered

	PETM1F / PP (MD)	PETM1F / PE (TD)
σ_{11} PETM1F (MPa)	-6.6	-10.9
σ_{11} PE or PP (MPa)	0.9	0.7
$\Delta\sigma_{11}$ (MPa)	7.5 ± 1.0	11.6 ± 1.0

From this thermomechanical model the shrinkage of the sealant film induces negatives stresses in the PETM1F. This means a compression of the film at the interface. In contrast, positive stresses in the PP would result in a tensile state for the interface (Figure 87).

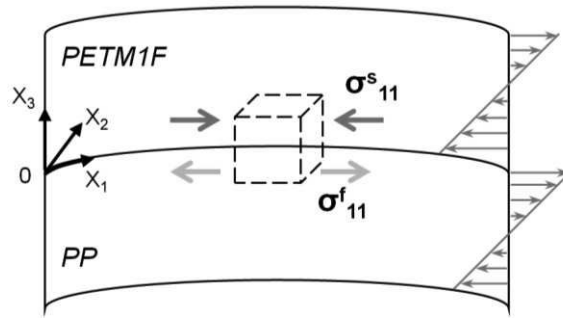


Figure 87 Schematic diagram of bi-layer PETM1F/PP structure bended under the action of residual stresses.

It is thus likely that the internal stresses on polyurethane adhesive produce a sufficient shear to rupture in interface (Figure 88).

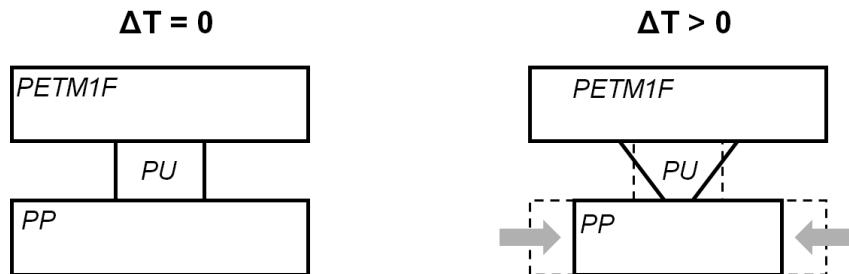


Figure 88 Focus on the interface: effect of internal stresses on the adhesive

The same argument can be conducted for other polymer bi-layer, PETM1F / PE. The results were reported in Table 11. This always resulted from a shearing of the adhesive layer at interface. The shrinkage of the polymer films at 70 °C thus appeared necessary but probably not sufficient to be held, by itself, responsible for delamination.

2.5 Conclusion

A method, based on the standard ISO 11501¹⁵, has been established to determine the shrinkage of polymer films at 70 °C, the temperature of interest regarding many applications. This adaptation helped furnish result closer to the applied need for understanding the interfacial delamination in PIV envelopes. The metalized PET films were found stable after 200 days of annealing in severe conditions, but bellow the T_g of the polymer. In contrast, three polyolefin films -metalized or not- exhibit significant and anisotropic shrinkage. The delaminations observed on various polyester/polyolefin interfaces appeared perpendicular to the direction of shrinkage of the polyolefin. A gradual increase in the severity of the delamination was also revealed when the shrinkage of the polyolefin sealant was increased. This observation was made possible by a kinetic study of the degradation that revealed more and larger flaws over time. On the quantitative standpoint, the resulting stresses of about 6 MPa caused the shearing of PU adhesive located at the interface. In summary, the shrinkage of the polymeric film can essentially be held responsible for the decohesions in the multilayer. The intrinsic degradation of polyurethane adhesive at interfaces will be studied in the next part of the chapter 3.

REFERENCES

- [1] R. Ahvenainen. *Novel foof packaging techniques*. Elsevier, 2003.
- [2] M.K. Willems, K. Schild, and G. Hellinger. Numerical investigation on thermal bridge effects in vacuum insulating elements. In *Proceedings of the 7th international vacuum insulation symposium*, 2005.
- [3] H. Simmler, S. Brunner, H. Heinemann, H. Schwab, K. Kumaran, P Mukhopadyaya, D. Quenard, H. Sallée, K. Noller, E. Küçükpinar-Niarchos, C. Stramm, M. Tenpierik, H. Cauberg, and M. Erb. Vacuum insulation panels. study on vip-components and panels for service life prediction of vip in building applications (subtask a). Technical report, IEA/ECBCS Annex 39 HiPTI-project, 2005.
- [4] G. Garnier, S. Marouani, B. Yrieix, C. Pompeo, M. Chauvois, L. Flandin, and Y. Brechet. Interest and durability of multilayers: from model films to complex films. *Polym Adv Technol*, 22(6):847–856, 2011.
- [5] H. Li, H Chen, X Li, and W. Duan. Degradation of {VIP} barrier envelopes exposed to alkaline solution at different temperatures. *Energ Buildings*, 93:208 – 216, 2015.
- [6] H. Simmler and S. Brunner. Vacuum insulation panels for building application: Basic properties, aging mechanisms and service life. *Energ Buildings*, 37(11):1122 – 1131, 2005.
- [7] M. Köntges, S. Kurtz, C. Packard, U. Jahn, K.A. Berger, K. Kato, T. Friesen, H. Liu, and M.V. Iseghem. Performance and reliability of photovoltaic systems, subtask 3.2:review of failures of photovoltaic modules. Technical report, IEA-PVPS, 2014.
- [8] S.Y. Kook and R.H. Dauskardt. Moisture-assisted subcritical debonding of a polymer/metal interface. *J Appl Phys*, 91(3):1293–1303, 2002.
- [9] X.M. Li, Y. Ji, Y. Yin, Y.Y. Zhang, Y. Wang, and T. He. Origin of delamination/adhesion in polyetherimide/polysulfone co-cast membranes. *J Membr Sci*, 352:173 – 179, 2010.
- [10] F. Geleji, L. Koezy, L. Fulop, and G. Bodor. *J.Polym.Sci*, 58:253–273, 1977.
- [11] R.J. Samuels. Structured polymer properties. *J. Wiley and Sons*, 1974.
- [12] J. C. Rodriguez-Cabello, J. Santos, J. C. Merino, and J. M. Pastor. Thermally induced structural changes in low-shrinkage poly(ethylene terephthalate) fibers. *J Polym Sci , Part B: Polym Phys*, 34(7):1243–1255, 1996.
- [13] M. Poncot, J. Martin, J. M. Hiver, D. Verchere, and A. Dahoun. Study of the dimensional instabilities of laminated polypropylene films during heating treatments. *J. Appl. Polym. Sci.*, 125(5):3385–3395, 2012.

- [14] F.J. Balta-Calleja and A. Peterlin. Plastic deformation of polypropylene. vi. mechanism and properties. *J Macromol Sci B.*, 4(3):519–540, 1970.
- [15] Determination of dimensional change on heating.
- [16] Dimensional stability - procedure mtm3.
- [17] http://www.toraytpa.com/sites/default/files/data_sheets/TFN%20PS-0185%20PC3%20Data%20Sheet%202011%20%28English%29.pdf.
- [18] <http://docs-europe.electrocomponents.com/webdocs/1111/0900766b81111eb5.pdf>.
- [19] S. Osaki. A new method for quick determination of molecular orientation in poly(ethylene terephthalate) films by use of polarized microwaves. *Polym J*, 19(7):821–828, 1987.
- [20] B. Yrieix, B. Morel, and E. Pons. VIP service life assessment: Interactions between barrier laminates and core material, and significance of silica core ageing. *Energ Buildings*, 85(0):617 – 630, 2014.
- [21] J. Laffargue. *Etude et modélisation des instabilités du procédé de soufflage gaine*. PhD thesis, Ecole des Mines de Paris, 2003.
- [22] J. Breil. Oriented film technology. *Multilayer Flexible Packaging*, 2009.
- [23] J. Breil. New developments for biaxially stretched polyolefin films with linear motor driven simultaneous stretching technology. *Society of Plastic Engineers*, 2002.
- [24] Amestoy M. Forest, S. and, G. Damamme, S. Kruch, V. Maurel, and M. Maziere. Mécanique de milieux continus. Cours - Ecole des Mines de Paris.

Bien que le retrait des films soit à l'origine des délaminations observées aux niveaux des interfaces, la colle polyuréthane semble être l'un des points faibles. Lors de l'étude locale de la dégradation du PET dans le complexe vieillis sur PIV (Chapitre 2), certains résultats laissaient à penser à une dégradation de la colle. La microscopie IR et Raman ne nous permettant pas d'étudier localement la colle aux interfaces, des analyses chimiques à plat des jonctions ont été réalisées après un pelage mécanique. Une bibliographie sur l'hydrolyse du polyuréthane précédera la présentation des résultats.

3. Dégradation chimique de la colle polyuréthane

3.1 Vieillessement de colle polyuréthane

La dégradation au cours du temps de la colle polyuréthane soumise aux effets de la température et de l'humidité a tout d'abord été vérifiée par spectroscopie infrarouge sur des échantillons modèles. L'objectif de cette démarche était de réaliser des courbes d'étalonnage qui pourraient, par la suite, être utilisées pour caractériser les interfaces PET/PP délaminées des complexes multicouches. On envisage ainsi de séparer les différents mécanismes de dégradation et d'estimer l'état de dégradation de la colle polyuréthane.

3.1.1 Les principaux mécanismes de dégradation du polyuréthane

Deux familles de polyuréthane peuvent être distinguées : les éthers et les esters. Plusieurs auteurs¹ ont proposé que les polyuréthanes ester soient plus sensibles à l'hydrolyse que les polyuréthanes éther.

Les deux fonctions les plus susceptibles de s'hydrolyser dans la chaîne polyuréthane sont l'ester et l'uréthane. Le groupement ester s'hydrolyse en créant un acide et un alcool^{1, 2} (Figure 89).

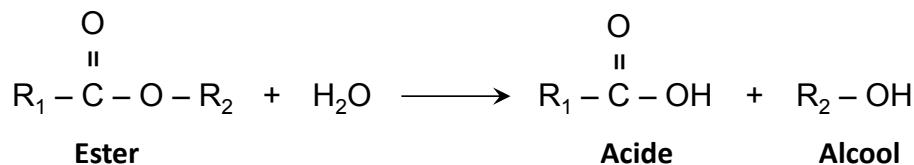


Figure 89 Hydrolyse du groupement ester

Le groupement uréthane s'hydrolyse en donnant un acide carbamique et un alcool. L'acide carbamique formé est instable et entraîne facilement des réactions additionnelles telles que la formation d'une amine primaire avec dégagement de CO₂ (Figure 90).

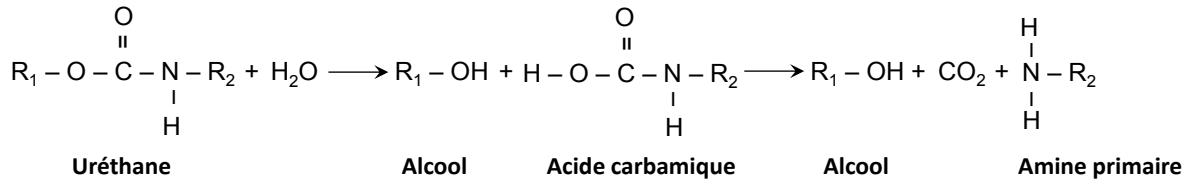


Figure 90 Hydrolyse du groupement uréthane

La littérature s'accorde sur le fait que le groupement uréthane est moins susceptible de s'hydrolyser que l'ester^{1, 3}. Ces deux mécanismes d'hydrolyse aboutissent en tout cas à une scission des chaînes et donc à une diminution de la densité de réticulation du réseau PU.

Différentes études ont montré que la vitesse de dégradation du polyuréthane est influencée par la température et le taux d'humidité du conditionnement du polymère.

Salazar et al.⁴ ont étudié la dégradation d'un PU ester à 50  C / 75 %HR et 70  C / 75 %HR. La dégradation est considérée complète après respectivement 18 mois et 4 semaines de vieillissement.

Pellizzi et al.¹ ont analysé des mousses polyuréthanes ester à 90  C à 1, 40, 50, 55, et 60 %HR. L'hydrolyse de la partie polyol, caractéristique des polyuréthanes à base ester, a été mise en évidence par ATR-IRTF : le ratio ester (C=O) / hydroxyle (OH) représente l'avancement de la réaction d'hydrolyse (Figure 91). On constate donc de manière attendue que la cinétique d'hydrolyse s'accélère avec le taux d'humidité et la température.

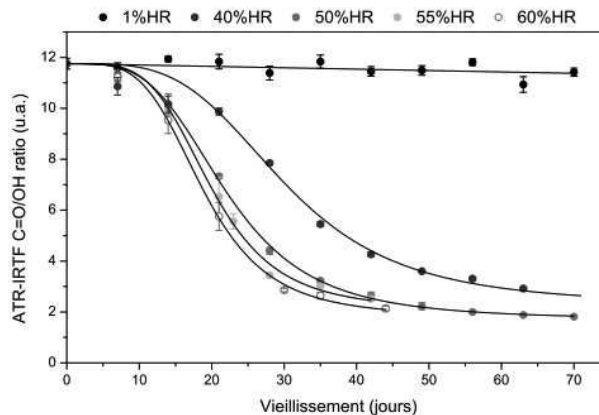


Figure 91 Evolution du ratio C=O / OH au cours du vieillissement de mousse polyuréthane à 90  C dans différentes atmosphères humides¹

3.1.2 Vieillissement artificiel

Les vieillissements ont été réalisés en laboratoire sur les films de colles autosupportés (Partie II : Matériaux et Méthodes) dans une atmosphère proche des conditions de vieillissement des PIV étudiés (70  C et 90 %HR). Pour cela les échantillons ont été placés dans un « dessiccateur » en verre dont l'humidité intérieure élevée est apportée par de l'eau UHQ versée en son fond. L'ensemble est installé dans une enceinte climatique pour contrôler la température. Des prélèvements sont effectués après 29, 48, 96 et 273 jours de

vieillissement. Les analyses spectroscopiques par FTIR sont réalisées après séchage à 70 °C. On rappellera que la température de transition T_α ainsi que le module de conversion E' à 70 °C, propriétés déterminées par DMA, sont de (20 ± 5) °C et 10 MPa respectivement (Partie II : Matériaux et Méthodes).

3.1.3 Analyse du vieillissement : identification de marqueurs et cinétique

3.1.3.1 Observations macroscopiques

L'aspect visuel des échantillons évolue au cours du vieillissement. Leur couleur change de jaune claire / transparent à l'origine jusqu'à des teintes orange / brunâtre voire noires. Le jaunissement puis brunissement a été signalé dans la littérature, et même relié au vieillissement thermique des polyuréthanes à base d'isocyanates aromatiques^{4, 5}. En plus du changement de couleur, un écoulement de l'échantillon peut être observé lors de vieillissements à 70 °C. La colle présente finalement, après séchage, un aspect de plus en plus visqueux au cours du vieillissement. Ces observations macroscopiques soulignent la dégradation de la colle en fonction du temps, elles ne sont toutefois que qualitatives et ne permettent pas de comparer des états de vieillissement.

3.1.3.2 Modification au niveau moléculaire

Les modifications des bandes d'absorption du spectre infrarouge du polyuréthane permettent d'obtenir des informations directes sur les modifications chimiques qui se produisent lors du vieillissement. Les Figure 92 et Figure 93 représentent les réponses spectrales des colles au cours du vieillissement respectivement dans les gammes spectrales 4000-1800 cm^{-1} et 1800-700 cm^{-1} . Les spectres sont normalisés par rapport à la bande 720 cm^{-1} , correspondant aux déformations des C-H aromatiques, choisie comme référence.

Dans le domaine spectral compris entre 4000-1800 cm^{-1} (Figure 92), la formation d'une bande large est observée. Celle-ci est accompagnée de deux épaulements autour de 2550 cm^{-1} et 2650 cm^{-1} . Ces réponses pourraient être attribuées aux vibrations des groupements hydroxyles OH ($\nu_{\text{O-H}}$) des acides carboxyliques. En outre, l'augmentation de l'absorption infrarouge entre 3600-3200 cm^{-1} peut trouver son origine dans la formation des groupements alcool. Deux bandes à 3315 cm^{-1} et 3500 cm^{-1} sont également observables après le vieillissement. La première bande, présente dans le spectre de référence ($t=0$), est attribuée aux vibrations N-H des amines secondaires. La seconde bande se forme au cours du vieillissement et est caractéristique des vibrations N-H des amines primaires issues de l'hydrolyse de l'uréthane.

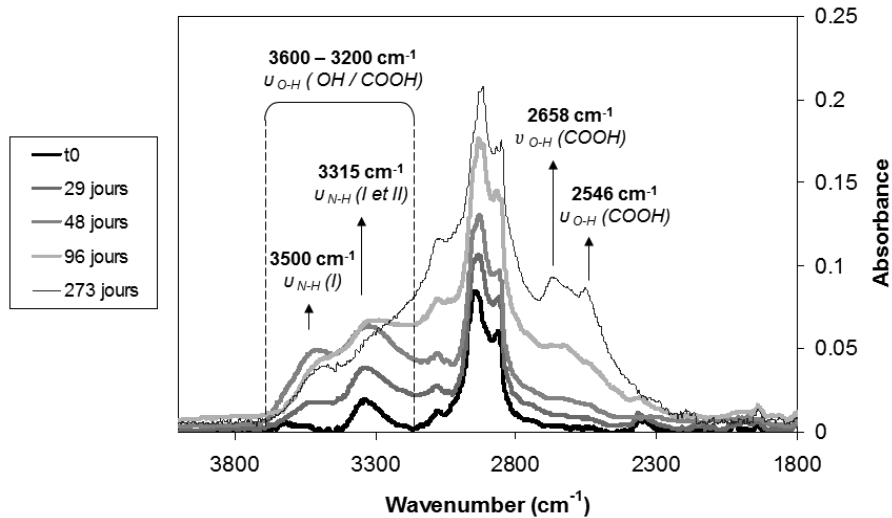


Figure 92 Réponse spectrale dans la gamme 4000-1800 cm^{-1} de la colle polyuréthane vieillie à 70 °C / 90 %HR avec attribution des bandes caractéristiques pour différents temps de vieillissement.

Dans le domaine spectral compris entre 1800 et 700 cm^{-1} (Figure 93), l'hydrolyse des groupements ester peut être mise en évidence par la diminution relative d'intensité de la bande d'absorption à 1715 cm^{-1} et la formation d'une bande à 1685 cm^{-1} . D'après la littérature⁶, cette première bande peut être attribuée à la vibration des groupements carbonyles ($\nu_{\text{C=O}}$) des fonctions ester, et l'épaule 30 cm^{-1} plus bas en nombre d'onde à la vibration des groupements carbonyles ($\nu_{\text{C=O}}$) des acides carboxyliques, comme mentionné dans le chapitre vieillissement du PET (Chapitre 2) de la thèse.

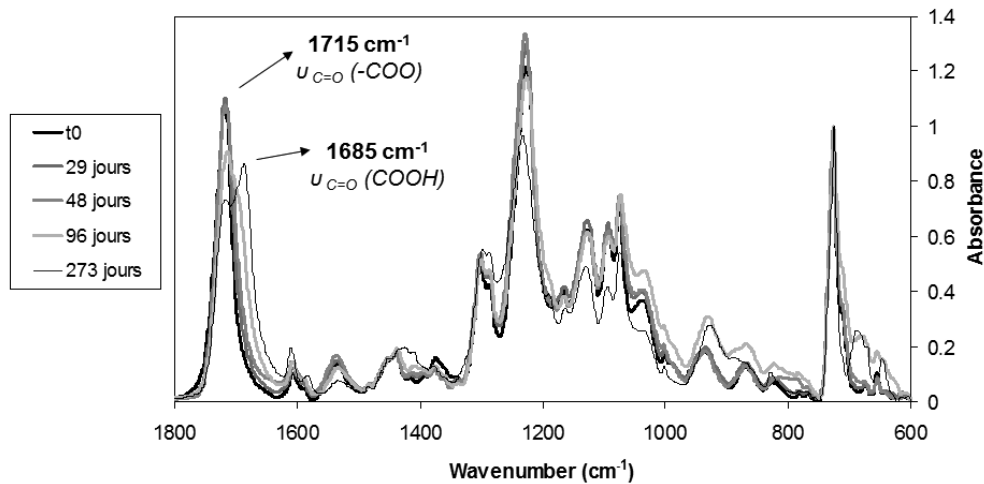


Figure 93 Réponse spectrale dans la gamme 1800-700 cm^{-1} de la colle polyuréthane vieillie à 70 °C / 90 %HR avec attribution des bandes caractéristiques pour différents temps de vieillissement.

Pour suivre la cinétique d'hydrolyse de la colle polyuréthane à 70 °C – 90 %HR, après de nombreux essais, trois bandes d'absorptions ont été sélectionnées comme marqueurs de dégradation :

- bande à 3500 cm^{-1} , marqueur de l'hydrolyse de la fonction uréthane (N-H (I))
- bande à 1685 cm^{-1} et 1715 cm^{-1} , marqueurs de l'hydrolyse de la fonction ester.

La Figure 94 représente l'évolution de l'intensité de ces trois bandes d'absorption, normalisée par rapport à la bande de référence 720 cm^{-1} , correspondant aux déformations des C-H aromatiques, en fonction du temps de vieillissement hygrothermique.

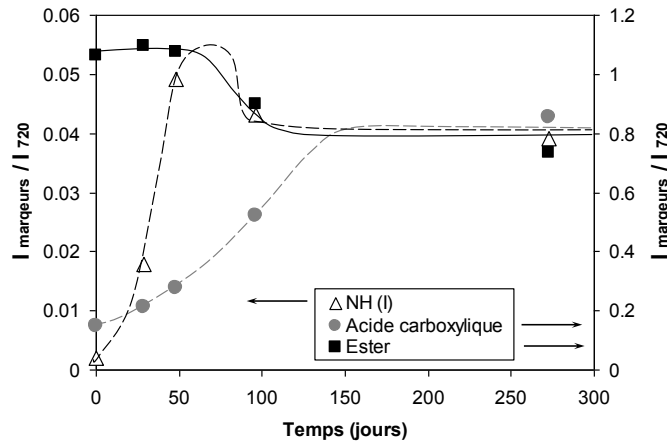


Figure 94 Cinétique d'hydrolyse de la colle polyuréthane à 70 °C et 90 %HR: Evolution des marqueurs au cours du vieillissement

L'augmentation de la bande d'adsorption à 1686 cm^{-1} ainsi que la diminution de l'intensité de la bande à 1715 cm^{-1} traduisent bien l'hydrolyse de la fonction ester. Parallèlement l'augmentation de la bande à 3500 cm^{-1} indique l'hydrolyse de l'uréthane. Toutefois cette dernière bande se situe dans une région affectée par les vibrations des liaisons hydroxyles liées à la fois aux acides carboxyliques, aux acides carbamiques, aux alcools et à la présence d'eau résiduelle. Les trois marqueurs semblent se stabiliser vers 150 / 200 jours de vieillissement à 70 °C / 90 %HR ce qui indiquerait une dégradation très importante des fonctions esters et uréthanes de la colle PU.

Les spectres bruts de la Figure 93 et les trois marqueurs qui en sont extraits montrent de manière concordante une hydrolyse marquée de la colle polyuréthane autosupportée, même pour des temps courts. Cette dégradation chimique induit des ruptures de chaînes conduisant inexorablement à une diminution de la densité du réseau de réticulation dans le polymère à des stades avancés, conformément aux observations macroscopiques.

3.2 Etude des défauts

3.2.1 Présentation des défauts

Outre les délaminations aux interfaces PET/PP sur un complexe vieilli environ 200 jours à 70 °C et 90 %HR (Echantillon C2), nous avons observés des défauts linéaires et de petites tailles. Ces derniers se caractérisent par des plis visibles à la fois depuis la face PET et la couche scellante des multicouches : ils semblent surfaciques et présentent une coloration orangée (Figure 95). Ces défauts, appelés par la suite « traces orange », ont une coloration similaire à celle des films autosupportés de colle. Ils sont attribués à une dégradation de cette dernière à l'interface PET/couche scellante et à la prémisses de délamination induite par le retrait de la couche scellante. Les délaminations s'accompagnent d'une coloration orange sur leurs bords qui semblent localisées à l'interface.

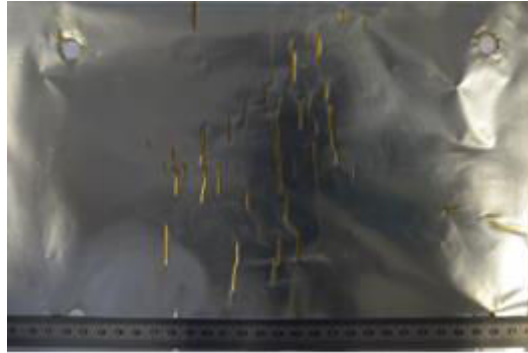


Figure 95 Photographie côté face scellante (PP) du complexe C2 vieilli 200 jours à 70 °C et 90 %HR

Dans la partie suivante nous nous attacherons tout d'abord à vérifier l'hypothèse selon laquelle les traces orange résultent de la modification chimique de la colle PU. Dans un second temps nous essaierons d'estimer si les délaminations sont issues d'une rupture adhésive ou cohésive de la colle.

3.2.2 Analyses des défauts par spectroscopie IR

Un pelage mécanique est d'abord effectué à l'interface PET/PP pour permettre une analyse directe des zones de défauts, comme représenté schématiquement Figure 96.

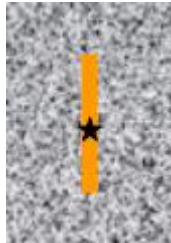
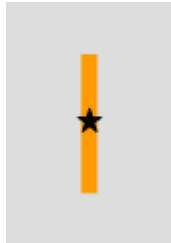
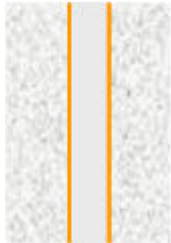
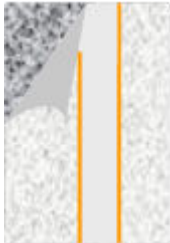
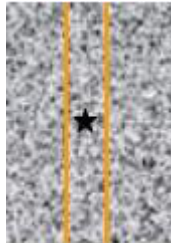
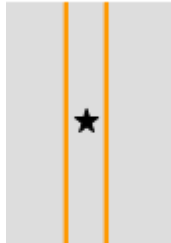
Traces Orange			
			
Trace orange visible face PP	Pelage mécanique	Face PET	Face PP
Interface PET/PP après pelage mécanique			
Délaminations			
			
Délamination visible face PP	Pelage mécanique	Face PET	Face PP
Interface PET/PP après pelage mécanique			

Figure 96 Représentation schématique des défauts avant et après pelage mécanique (L'étoile noire indique la zone d'analyse par spectroscopie IR)

Après pelage mécanique, les quatre zones de défauts sont analysées par spectroscopie IR (Figure 96 – Etoiles noires). Pour chaque spectre obtenu, une factorisation de la réponse spectrale est effectuée à partir des réponses spectrales individuelles de chaque composant à l'aide de l'équation suivante :

$$IR_{\text{DEFAULT}} = \sum IR_X \phi_X + \sum IR_{Xv} \phi_{Xv}$$

Equation 56

Avec IR_{DEFAULT} l'absorbance de la zone de défaut analysée, IR_X l'absorbance du composant (PU, PET, PP) x non vieilli, IR_{Xv} l'absorbance du composant x vieilli.

La résolution de l'Equation 56 est réalisée avec le solveur du logiciel d'exploitation Microsoft Excel en minimisant la somme des résidus au carré et permet d'extraire les fractions ϕ_x et ϕ_{xv} des différents composants non vieillis et vieillis respectivement. Un exemple de factorisation est donné Figure 97.

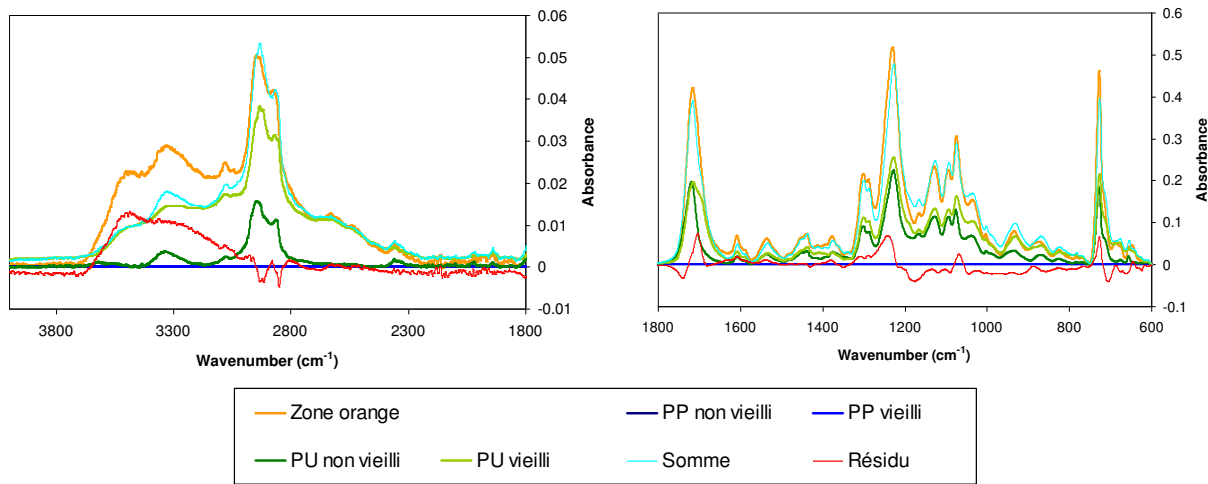


Figure 97 Exemple de factorisation du spectre IR de la trace orange sur la face de PP à partir des spectres IR des différents constituants.

A partir des fractions des différents composants non vieillis ω_x et vieillis ω_{xv} , les fractions totales $\omega_{x(\text{Total})}$ des deux polymères principaux (Colle PU et PET ou PP suivant la face analysée) sont déterminées par l'Equation 57 et représentées sur les Figure 98 a et b respectivement pour les traces orange et les délaminations.

$$\phi_{X(\text{total})} = \frac{\phi_X + \phi_{Xv}}{\sum \phi_X + \sum \phi_{Xv}}$$

Equation 57

Les spectres IR révèlent ainsi que la trace orange est constituée quasi-exclusivement de colle PU (Figure 98a). Ceci est d'ailleurs vérifié sur les deux faces en regard : PET et couche scellante PP. Pour la zone délamination (Figure 98b), les deux surfaces PET et PP présentent, au contraire, une réponse spectrale composée d'une faible fraction de colle PU (environ 20 %). Deux informations peuvent être déduites de cette dernière observation. Tout d'abord

il apparait qu'une rupture cohésive de l'interface PET/PP serait à l'origine de la délamination de par la présence de colle PU sur les deux faces. Cette rupture cohésive a également été observée par des analyses de microscopie Raman de l'interface mettant en évidence de la colle PU à la surface du PET et du PP. Finalement la quantité de colle observée à l'interface délaminée est très faible comparée à la quantité de colle présente dans la zone orange. Cette dernière observation suggère un fluage de la colle dégradée vers les extrémités des défauts. Ce fluage est d'autant plus plausible qu'il est similaire à celui observé macroscopiquement sur les échantillons de colles autosupportés vieillies.

Pour ces deux défauts, il est possible d'estimer quantitativement l'état de dégradation de la colle à l'aide des courbes d'étalonnage obtenues sur films autosupportés. Nous utiliserons en particulier la bande d'absorption à 1686 cm^{-1} , caractéristique de la formation des COOH. Les réponses spectrales du PET et de la colle PU sont très proches. En outre la dégradation de ces deux polymères affecte les mêmes bandes d'absorption. Nous nous sommes donc principalement attachés à l'analyse des faces PP. Ce dernier ne présente que peu de bandes d'absorption IR, et aucune ne se trouve dans la région des carbonyles (1700 cm^{-1}).

Pour les deux zones de défauts analysées, trace orange et délamination côté PP, les intensités de la bande à 1686 cm^{-1} normalisée à 720 cm^{-1} sont respectivement mesurées à 0,31 et 0,36. Le report de ces valeurs sur la Figure 94 permet d'estimer un temps de dégradation de la colle au sein des défauts équivalent à 50-60 jours pour les films autosupportés en conditions sévères. Il s'agit d'un état de dégradation relativement important qui confirme donc clairement l'hypothèse d'une dégradation marquée de la colle.

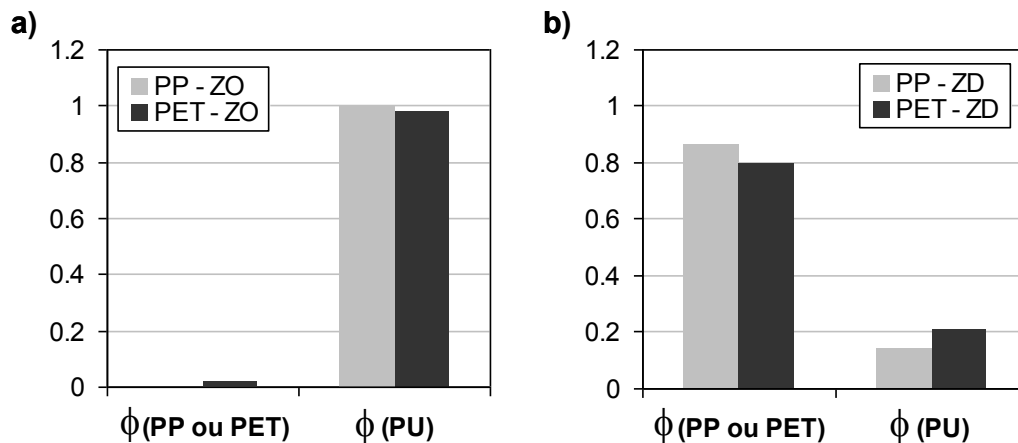


Figure 98 Détermination des fractions des composants principaux sur les différentes faces analysées des défauts a) les traces orange (ZO), b) les délaminations (ZD).

3.3 Conclusion quant à la dégradation de la colle

Les analyses des interfaces par spectroscopie IR ont permis de mettre en évidence la dégradation de la colle PU au cœur des défauts linéaires orangés visibles sur les complexes 200 jours à 70 °C – $90\text{ \%RH}$. Le degré de dégradation de la colle correspond à environ deux mois d'exposition directe de cette dernière à des conditions sévères (films autosupportés).

La colle a donc subi d'importantes scissions de chaines induisant de fortes réductions de propriétés mécaniques. Cette dégradation chimique est en bon accord avec les phénomènes de ruptures cohésives observés dans la colle à l'interface PP/PET sollicitée en cisaillement au cours du temps.

Une analyse complémentaire par microscopie optique (en transmission) de la couche de PP, après pelage mécanique, au niveau des zones de défauts, (Figure 99a) ainsi que les analyses par spectroscopie IR suggère que les traces orange observées représentent la première étape de dégradation avant la délamination. La perte de propriétés mécaniques de la colle dégradée permet son écoulement au cours du temps. On observe *in fine* une diminution de l'épaisseur de colle dans les zones délaminées et la formation d'un bourrelet en périphérie. La Figure 99 b représente de manière schématique les deux zones de défauts en comparaison avec l'état initial.

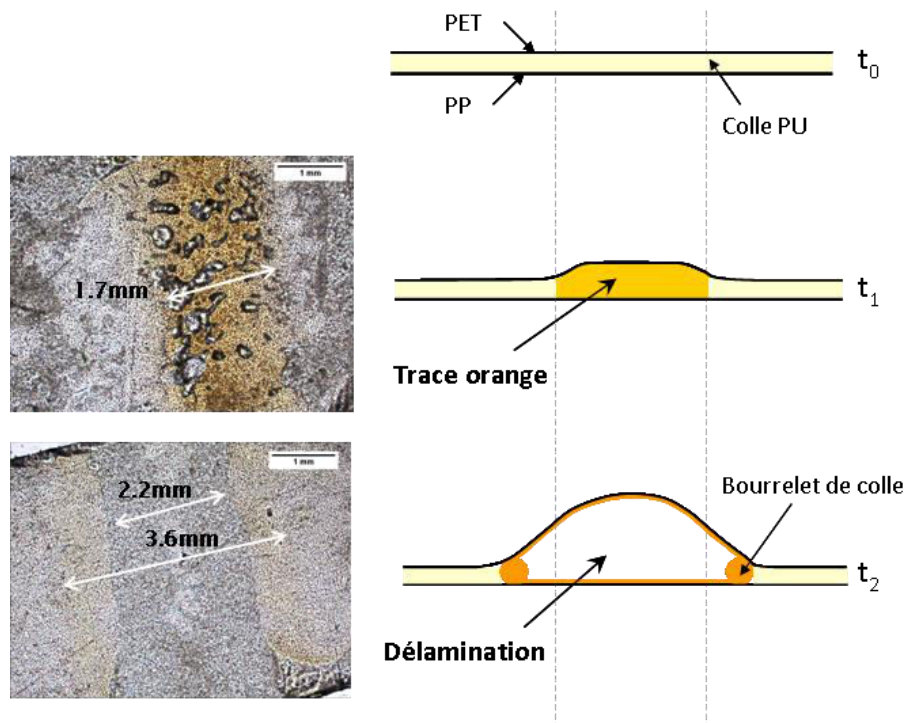


Figure 99 (gauche) Micrographies optiques par transmission du PP après pelage mécanique de l'interface PET/PP des deux zones de défaut (haut : trace orange, bas : délamination), (droite) Représentation schématique de l'interface au cours du vieillissement

4. Conclusion quant aux délaminations

Sur le complexe C2, soumis à des conditions environnementales sévères (70 °C et 90 %HR), on observe des délaminations et des prémisses de délamination à l'interface PETM1F/PP à partir de 96 jours (t4) (Figure 100). Avant 96 jours, le complexe présente une tendance à se rétracter sans défauts majeurs apparents se manifestant par du curling. La coloration orange visible depuis la face scellante à partir de t4 (soit 96 jours), indique que la dégradation de la colle à l'interface PETM1F/PP du complexe a débuté entre 48 et 96 jours. Cette coloration s'intensifie vers les teintes brunâtres jusqu'à 192 jours (t5), traduisant une augmentation de la dégradation de la colle polyuréthane dans le temps. La dégradation de la colle par hydrolyse, confirmée par spectroscopie infrarouge sur les complexes, est rendue possible par la diffusion de l'eau, provenant fort probablement de la couche scellante. Cette dégradation chimique induit une diminution des propriétés mécaniques de la colle.

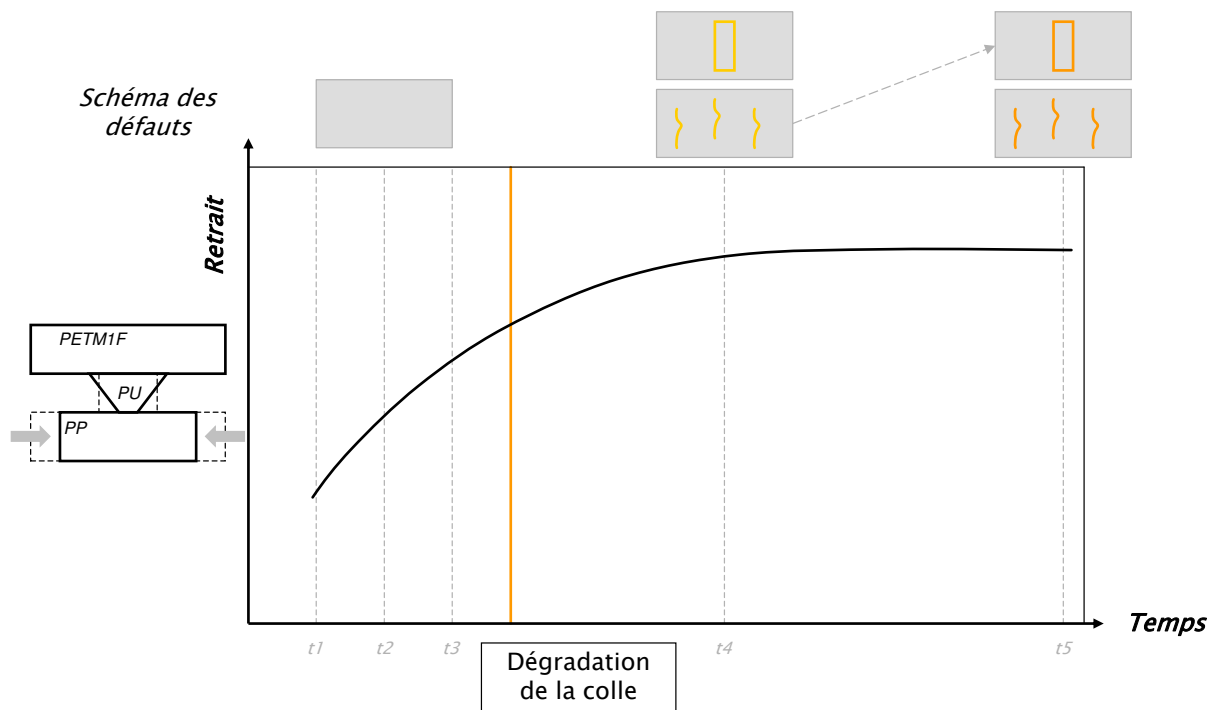


Figure 100 : Représentation schématique des dégradations du complexe C2 après vieillissement à 70 °C / 90 %RH corrélé aux mesures de retrait effectuées sur le film scellant de PP. (les rectangles et les serpentins représentent respectivement les délaminations et les traces orange)

Les analyses ont montré que le film de PP présentait un retrait après mise en température. Ce retrait est observé perpendiculairement à la direction de délamination. Il augmente de manière exponentielle inverse en fonction du temps aux temps courts, jusqu'à atteindre une valeur limite. Des contraintes sont alors générées à l'interface engendrant un cisaillement de la colle polyuréthane. Ces contraintes ne semblent pas suffisantes pour observer des délaminations si l'on se réfère à l'interface PPM1F et PETM1F du complexe C3, zone moins exposée à la dégradation chimique. Ainsi, on peut conclure que les délaminations résultent donc du retrait induisant un cisaillement de la colle couplé à une perte des propriétés

mécaniques de cette dernière conduisant à terme finalement à une rupture cohésive de l'interface.

Le retrait des films semble donc à l'origine de la formation des délaminations ainsi que de leur taille et de leur périodicité. La structure du complexe semble également jouer un rôle important. Toutefois la colle apparait comme l'un des composants limitant du système. Des études de vieillissement sur de nouvelles structures de complexe, composés de films présentant un retrait moindre et d'une colle polyuréthane éther moins sensible à l'hydrolyse, seraient à mener pour compléter ce travail.

REFERENCES

- [1] A. Pellizzi. *Etude du vieillissement des mousses de polyuréthane ester et consolidation par les aminoalkylalkoysilanes*. PhD thesis, Université d'Evry Val d'Essonne, 2012.
- [2] J.V. Cauich-Rodriguez, F. Hernandez-Sanchez, J.M. Cervantes-Uc, and L.H. Chan-Chan. *Degradation of polyurethanes for cardiovascular applications*. INTECH Open Access Publisher, 2013.
- [3] P.Y. Le Gac, D. Choqueuse, and D. Melot. Description and modeling of polyurethane hydrolysis used as thermal insulation in oil offshore conditions. *Polymer Testing*, 32(8):1588 – 1593, 2013.
- [4] M.R. Salazar, J.M. Lightfoot, B.G. Russell, W.A. Rodin, M. McCarthy, D.A. Wroblewski, E.B. Orlor, D.A. Spieker, R.A. Assink, and R.T. Pack. Degradation of a poly(ester urethane) elastomer. iii. estane 5703 hydrolysis: Experiments and modeling. *J Polym Sci , Part A: Polym Chem*, 41(8):1136–1151, 2003.
- [5] M.R. Salazar and R.T. Pack. Degradation of a poly(ester urethane) elastomer. ii. kinetic modeling of the hydrolysis of a poly(butylene adipate). *J Polym Sci , Part B: Polym Phys*, 40(2):192–200, 2002.
- [6] B. Du, R. Yang, and X. Xie. Investigation of hydrolysis in poly(ethylene terephthalate) by ftir-atr. *Chin J Polym Sci*, 32(2):230–235, 2014.
- [6] B. Du, R. Yang, and X. Xie. Investigation of hydrolysis in poly(ethylene terephthalate) by ftir-atr. *Chin J Polym Sci*, 32(2):230–235, 2014.

PARTIE IV

MECANISMES DE DEGRADATION DES ENVELOPPES BARRIERES

PARTIE IV : MECANISMES DE DEGRADATION DES ENVELOPPES BARRIERES

1. Introduction

Afin d'étendre le domaine d'emploi des PIV, il est nécessaire d'améliorer les performances d'étanchéité des enveloppes barrières. Cet assemblage de films polymères métallisés représente le point limitant la durée de vie des PIV. En effet, des études de vieillissement de complexes commerciaux¹ ont révélé leurs dégradations accélérées pour des températures supérieures à 50 °C. On observe notamment une augmentation de perméance à la vapeur d'eau. Pour conférer une durée de vie suffisante aux PIV, il faut donc améliorer l'étanchéité des complexes (un facteur 5 à 10 est visé), pour limiter la remontée en pression du cœur au cours du fonctionnement, et améliorer leur tolérance aux températures et humidités élevées. Il est donc nécessaire d'identifier et de comprendre les mécanismes de dégradation à l'origine des vieillissements prématurés des enveloppes barrières des PIV actuels.

2. Démarche expérimentale

La démarche qui a été suivie a consisté à effectuer des vieillissements accélérés à 70 °C-90 %RH, condition identifiée comme la plus sévère pour le bâtiment français², sur des PIV. Un exemple d'enveloppe barrière qui pourrait être utilisée pour ce type d'application est constituée de trois couches de polyéthylène téréphtalate PET métallisées avec 80 nm d'aluminium (PETM1F) et d'une couche scellante de polyéthylène PE de 50 µm. Ces quatre couches sont assemblées par collage avec un adhésif de type polyuréthane PU, d'épaisseur 2-3 µm par interface. La structure du complexe est représentée dans la Figure 7 et le Tableau 2 présente la nomenclature des différentes interfaces.

Après vieillissement, des observations macroscopiques et microscopiques (microscope optique et MEB) ont été réalisées en comparaison avec l'état initial pour identifier les différents types de dégradation subie par l'enveloppe barrière. Des analyses de surface telles que la spectrométrie d'énergie des rayons X (EDX) ou la spectroscopie IR ont permis une caractérisation beaucoup plus fine. Ensuite, l'objectif a été de comprendre les mécanismes de vieillissement à l'origine des dégradations observées.

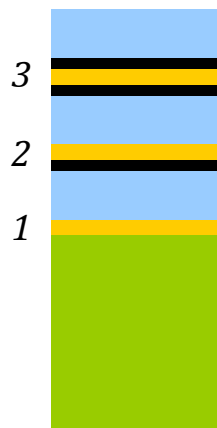


Figure 101 Schéma de la structure du complexe (bleu : PET 12 µm ; noir : Aluminium 80nm ; orange : adhésif PU 3 µm ; vert : PE 50 µm).

Tableau 17 Nomenclature donnée des différentes interfaces

Interface	Nom
3	PETM1F/M1FPET
2	PETM1F/PETM1F
1	PE/PETM1F

Les temps de vieillissement étant relativement importants, des vieillissements sur des composants seuls et sur complexes ont été menés en parallèle. Dans le cas des complexes, l'exposition des deux faces accélère le processus de vieillissement de ces « coupons » en comparaison des enveloppes de PIV. Du fait de la complexité du multicouche (présenté ci-dessus), quelques biplexes (deux films de polymères complexés) ont été étudiés afin de réaliser une étude spécifique d'une interface (interface 3 par exemple). Un complexe similaire mais comportant une couche scellante PP a aussi été étudié.

3. Résultats et Discussion

3.1 Bilan des études sur composants et complexes

Au travers des différentes études présentées dans ce manuscrit, quelques défauts types d'enveloppes multicouches polymère/métal ont été répertoriés. La Figure 102 permet de récapituler leur nature et leur chronologie d'apparition. Les dégradations ont été mises en évidence par l'étude hygrothermique des composants individuels et des complexes. Leurs origines peuvent être diverses : chimiques, microstructurales ou mécaniques, elles concernent les matériaux ou leurs interfaces (Figure 7).

Pour résumer, des mesures gravimétriques de sorption d'eau (Chapitre 1) ont montré que cette dernière conduit à un gonflement du PET étendu par un mécanisme de « clustering » ainsi qu'à une densification. Ces phénomènes physiques, pilotés par la température et l'humidité, apparaissent aux temps relativement courts (typiquement quelques jours) et participent à la fragilisation des films.

Aux temps plus longs, l'eau conduit à une hydrolyse du PET. Cette dégradation chimique a été mise en évidence au sein des couches extérieures de différents complexes au cours du temps par spectroscopie IR à l'aide de différents marqueurs (Chapitre 2). La formation d'acide carboxylique ainsi qu'une augmentation du taux de cristallinité, caractéristiques du phénomène de scission des chaînes et donc de l'hydrolyse, se révèlent à partir de 400 jours

d'expositions à 70 °C – 90 %HR. Une étude plus locale par microscopie IR, a permis une analyse individuelle des couches internes de PET de complexes vieillis sur PIV. Il s'avère que les trois couches de PET de l'enveloppe présentent une dégradation très homogène après 450 et 870 jours de vieillissement.

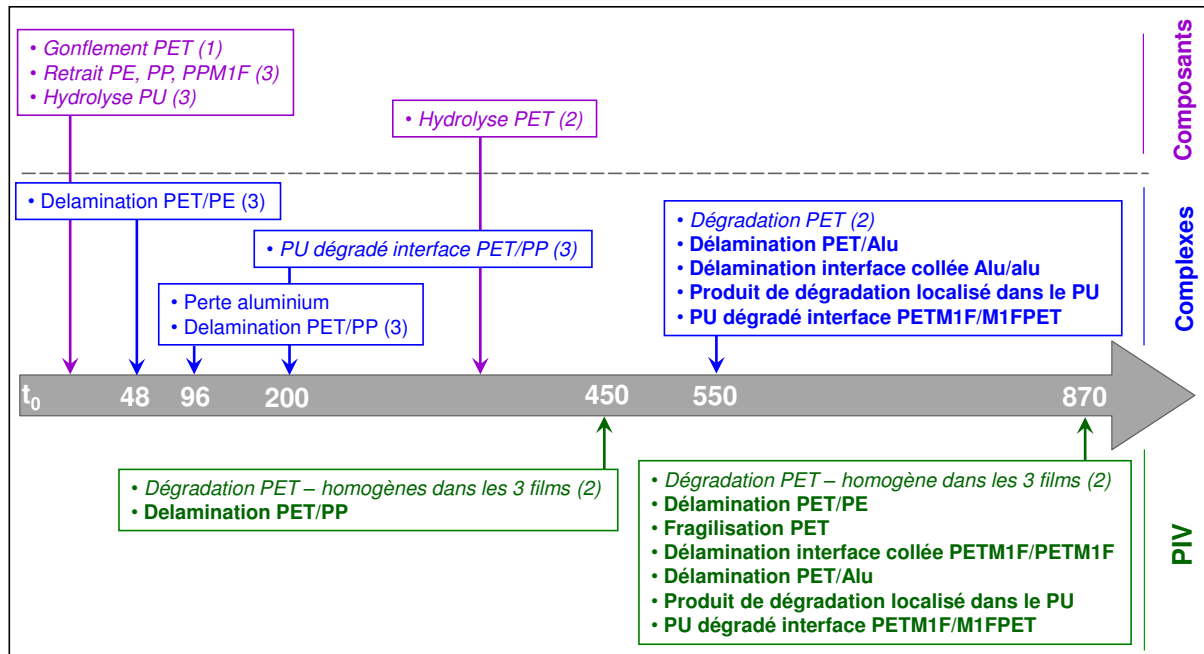


Figure 102 Observation des différents défauts et mécanismes de dégradation au cours du temps à l'échelle des composants (violet), du complexe seul (bleu) et du complexe sur PIV (vert) [style italique : mécanisme de dégradation ; style «normal » et « gras » : défauts respectivement mis en évidence dans les articles et dans le bilan]

De plus, des mesures dimensionnelles sur les films constitutifs (Chapitre 3) ont montré qu'une élévation de température pouvait entraîner un retrait anisotrope des polymères, provoqué par des contraintes internes issues du procédé de fabrication. Si les films polyoléfinés PE et PP présentent un retrait anisotrope après 200 jours à 70 °C (respectivement de -1,5 et -0,7 %), le PETM1F probablement stabilisé par la couche de métallisation ne présente pas de retrait. Les différences de retrait entre deux films constitutifs PE/PETM1F ou PP/PETM1F dans le complexe semblent être à l'origine des délaminations présentes sur les complexes. Celles-ci résultent de la relaxation mécanique des frustrations entropiques et se forment perpendiculairement à la direction du retrait. Des contraintes sont ainsi générées à l'interface, sollicitant la colle PU en cisaillement. Cette dernière s'est révélée être le point faible de la jonction. En effet, une étude plus fine d'une délamination à l'interface PP/PETM1F après 200 jours de vieillissement a révélé d'une part la dégradation chimique de la colle par hydrolyse, et d'autre part une rupture cohésive au cœur de la colle. Il a également été montré que le vieillissement de la colle se traduit par une coloration de plus en plus orange au cours du vieillissement. Cette coloration, bien que peu spécifique, a déjà été décrite à la suite de dégradations chimiques de polyuréthanes à base d'isocyanates aromatiques³.

La partie suivante décrit l'étude du complexe d'exemple (Figure 7) vieilli en conditions sévères pendant 870 jours sur PIV. L'objectif est, dans un premier temps, de dresser un bilan et de reporter l'ensemble des défauts observables sur cette enveloppe très dégradée.

L'estimation, par comparaison aux matériaux précédents, de leur ordre d'apparition et de leur criticité devra permettre de proposer un schéma global des mécanismes de dégradation de l'enveloppe barrière multicouche polymère métal.

3.2 Cas du PIV

3.2.1 Observation macroscopiques et microscopiques

Suite à une exposition de 2,5 ans à 70 °C – 90 %RH, le matériau de cœur du PIV n'est plus sous vide, sa conductivité thermique est équivalente à celle de l'air immobile (25 mW/(m.K)) et le panneau n'est alors plus super isolant. Cette perte de fonction résulte de multiples défauts macroscopiques visibles à la surface de l'enveloppe (Figure 103a).

D'un point de vue très pratique, on remarque tout de suite une forte fragilisation du complexe vieilli. Il semble en outre que différentes interfaces du complexe soient également endommagées et n'assurent plus la cohésion de la structure. En effet trois types de zones distinctes peuvent être visibles en surface du complexe, Figure 103a:

- une première zone, transparente avec une coloration orange en surface (zone 1) ;
- une seconde (zone grise) dont la surface semble identique à l'échantillon initial. Localement il est possible de constater une dégradation de l'aluminium, probablement provoquée par un phénomène de corrosion au cours du vieillissement (zone 3);
- une dernière et troisième zone, présentant un état de surface rugueux et orangé (zone 2).

Nous avons choisi de conserver l'association proposée entre la coloration orangée aux interfaces et la dégradation de la colle polyuréthane³.

Un échantillon présentant ces trois types de zones a été observé au MEB, Figure 103b. Les micro-analyses EDX confirment ces premières observations, (Figure 103c). Seuls les éléments chimiques présents initialement dans les enveloppes barrières (oxygène, carbone, azote et aluminium) ont été cartographiés. L'oxygène, l'azote et le carbone étant des éléments chimiques légers, les analyses EDX seules ne sont pas toujours très pertinentes. La corrélation avec les observations macroscopiques, permet toutefois d'établir une identification.

L'analyse de la surface dans la zone 1 par EDX indique la présence de carbone (C) et l'absence des éléments chimiques oxygène (O) et aluminium (Al) (Figure 103c). La surface est donc celle d'un polymère, contenant peu d'oxygène. Cela pourrait correspondre au film de PE. Des mesures d'épaisseurs proches de 50 µm confirment cette hypothèse. La présence d'azote (N), caractéristique de la colle PU dans le complexe, est aussi constatée en surface et corrobore l'observation d'une coloration orange en surface. L'enveloppe barrière semble donc présenter une rupture à l'interface PE/PETM1F après vieillissement.

L'analyse EDX de la zone 2 montre une présence partielle d'aluminium (Figure 103c). On observe donc la délamination d'une interface métallisée : n°2 ou 3 de la Figure 7. Les mesures montrent également de l'oxygène en surface. Ce dernier peut résulter de la corrosion de l'aluminium (oxyde ou hydroxyde), ou de la réponse du PET. En effet, la taille de la poire d'interaction de 2 μm (d'après la simulation de Monte Carlo) est à comparer à l'épaisseur de la couche d'aluminium, environ 80 nm.

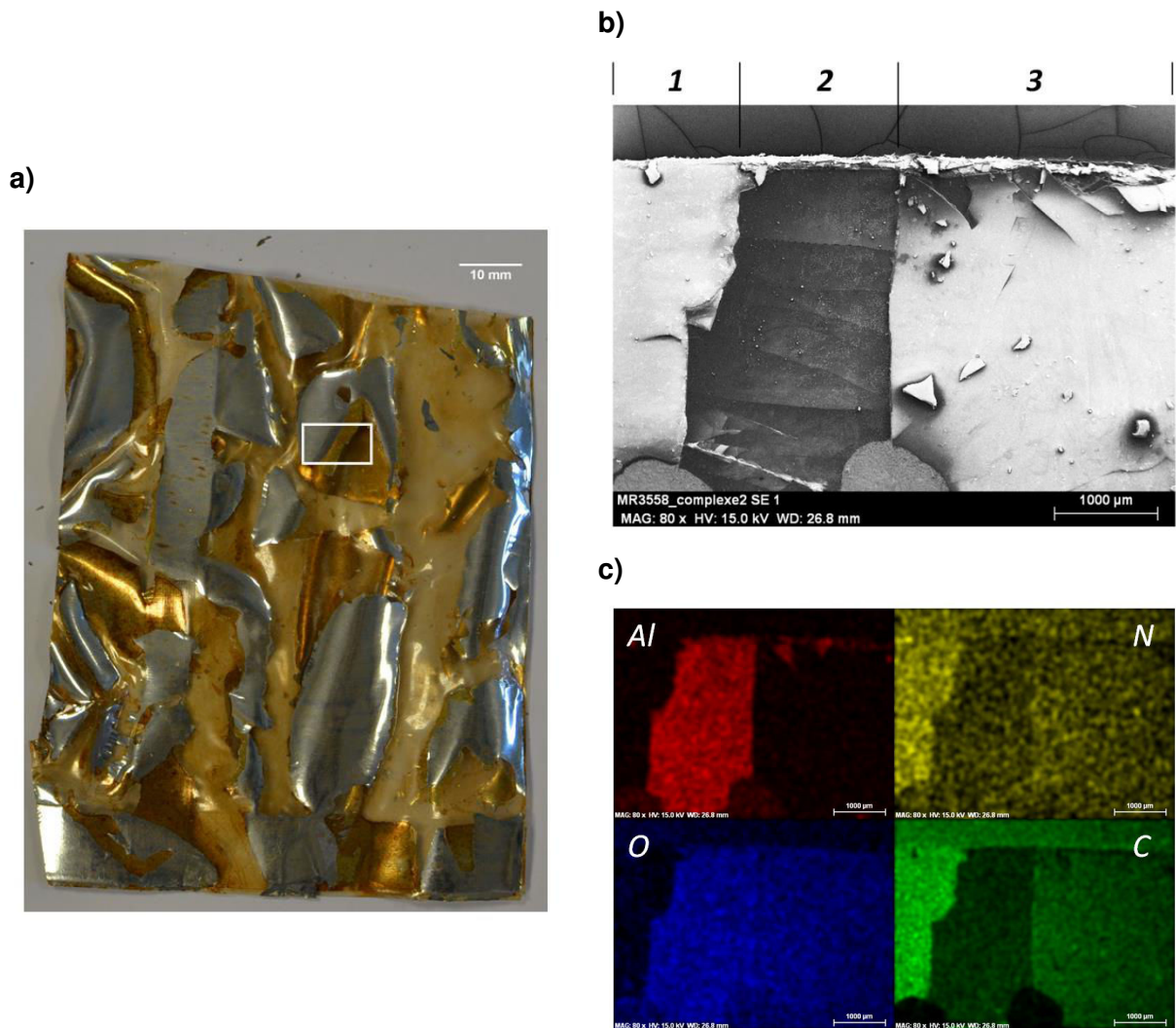


Figure 103 a) Echantillon d'enveloppe barrière après vieillissement sur PIV à 70 °C – 90 %HR pendant 870 jours, b) Observation microscopique par MEB des trois zones identifiées macroscopiquement (carré blanc sur l'image a), c) Analyse EDX réalisée dans les différentes zones

L'oxygène et le carbone sont également présents dans la zone 3 (Figure 103c), la surface correspond probablement au PET. L'épaisseur de l'échantillon dans cette zone est de 90 μm , proche de celle du complexe à l'état initial. La zone 3 ne fait l'objet d'aucune délamination et l'ensemble des couches y sont présentes et solidaires.

Un bilan des défauts répertoriés dans le complexe après vieillissement est présenté Figure 104. Des observations microscopiques en coupe des différentes zones, ainsi que des analyses de surface par spectroscopie IR permettront de vérifier ces premières observations.

Nous nous attacherons également à améliorer la localisation des différentes ruptures, ainsi que les mécanismes à leurs origines.

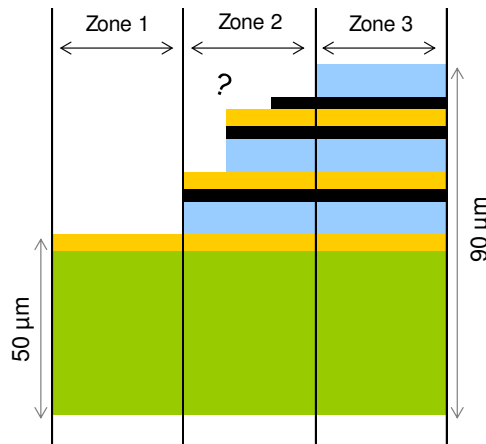


Figure 104 Représentation schématique de l'état du complexe après vieillissement à 70 °C - 90 %HR pendant 3 ans après observations macroscopiques

3.2.2 Analyse des interfaces

3.2.2.1 Zone 1

L'observation microscopique en coupe de cette zone 1 révèle un seul film polymère d'épaisseur 50,6 µm (Figure 105). Cette épaisseur est comparable à celle du film de PE. Des essais de spectroscopie IR confirment cette structure chimique. Ces analyses révèlent de plus la présence de colle PU en surface. Ces mesures permettent donc de valider l'origine du dépôt orangé déjà observé à plusieurs reprises. Le vieillissement du PIV a donc conduit à la délamination de l'interface collée n°1 PE/PETM1F du complexe par rupture cohésive de l'adhésif ou adhésive de l'interface PU/PET. Les premières observations sont confirmées.

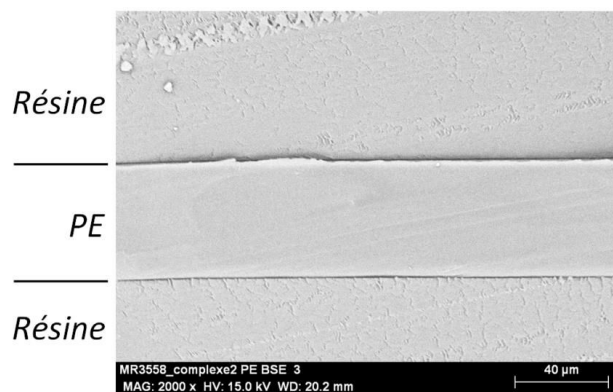


Figure 105 Micrographie MEB réalisée dans la zone de défaut n°1 et identification des différentes couches

Cette délamination s'explique par l'association du retrait du film polymère PE et l'hydrolyse de la colle PU. Grâce à l'étude des surfaces d'une zone délaminée à l'interface PP/PETM1F, il est possible de conclure à une rupture cohésive de l'interface PE/PETM1F dans cette zone 1.

3.2.2.2 Zone 2

La Figure 106 gauche présente l'observation microscopique en coupe de la zone 2. La mesure des épaisseurs permet d'identifier les couches PE et PET, respectivement de 60 µm et 13,5 µm. L'analyse EDX de cette même zone confirme celle effectuée à plat avec la présence d'aluminium (Figure 106 droite). L'interface qui semble donc affectée par la dégradation est la jonction collée aluminium/PET (interface n°2).

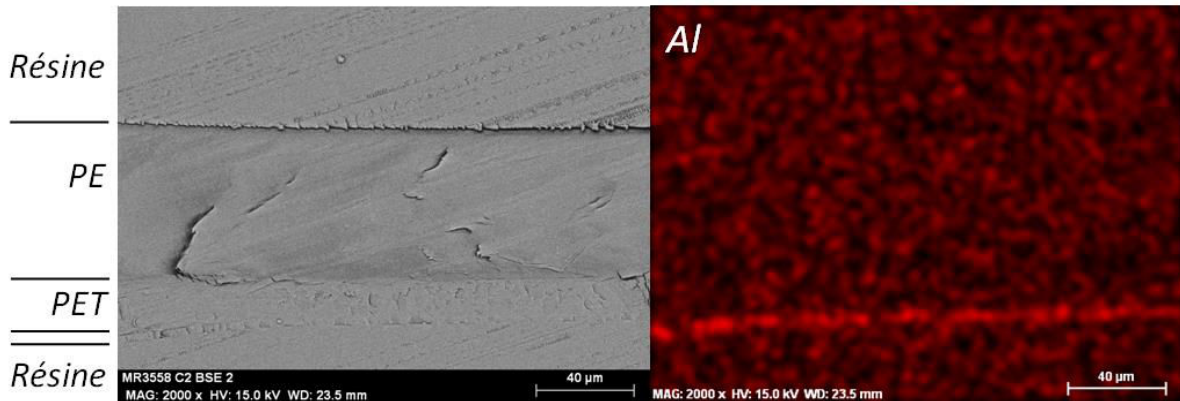


Figure 106 (gauche) Micrographie MEB réalisée dans la zone de défaut n°2 et identification des différentes couches, (droite) Analyse EDX : Aluminium

Macroscopiquement, la surface de la zone 2 présente une coloration orange. Une analyse par spectroscopie IR a été réalisée afin de confirmer la présence de PU dégradé. La réponse spectrale n'étant pas seulement associée à la présence de colle PU (Figure 107), une factorisation est effectuée avec l'équation suivante :

$$IR_{zone} = \sum IR_X \phi_X + \sum IR_{Xv} \phi_{Xv}$$

Rappel – Equation 56

Avec IR_{zone} l'absorbance de la zone analysée, IR_X celle du composant (PU, PET) x non vieilli, IR_{Xv} l'absorbance IR du composant x vieilli. La résolution de l'Equation 56 est réalisée en minimisant la somme des résidus au carré (par exemple avec le solveur d'Excel). On extrait alors les fractions ϕ_X et ϕ_{Xv} des différents composants non vieillis et vieillis respectivement.

Le spectre de la zone 2 est donc associé à de la colle PU dégradée et du PET dégradé (Figure 107). Notons ici que la présence de PET dans le spectre IR révèle une dégradation potentielle de la couche d'aluminium. En effet, pour un PET métallisé neuf, il n'est normalement pas possible d'analyser la couche PET par spectroscopie IR du côté aluminium. Les réponses spectrales du PET et de la colle PU étant trop proches, et leurs dégradations affectant les mêmes bandes d'absorptions, les marqueurs de d'hydrolyse de la colle PU identifiés dans le chapitre 3 ne peuvent être utilisés pour déterminer l'avancée de dégradation. Il est toutefois possible d'identifier une colle PU dégradée. Le temps équivalent de dégradation peut être estimé par rapport aux films autosupportés. La factorisation de différents spectres de colle obtenus à différents stades de dégradation (de 29 à 273 jours), nous permet d'estimer le temps équivalent de dégradation à environ 100 jours de films auto supporté. C'est un état d'hydrolyse avancé.

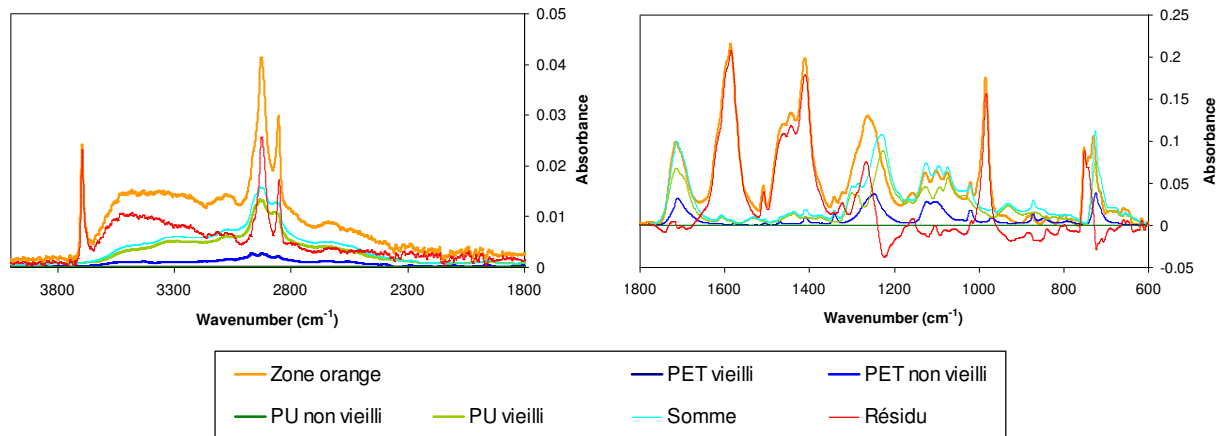


Figure 107 Factorisation du spectre IR de la zone 2 à partir des spectres IR des différents composants de l'enveloppe barrière

Le vieillissement du PIV a donc conduit à la délamination de la jonction collée n°2 PETM1F/PETM1F du complexe. Les observations microscopiques et les analyses IR, EDX confirment la rupture au niveau de l'interface PU/PET. Toutefois, ces dernières ne permettent pas de conclure sur une rupture cohésive de l'adhésif ou adhésive de l'interface PU/PET.

Par ailleurs, la factorisation révèle la présence d'un résidu non nul à l'interface dans la colle PU (en rouge sur les Figure 107 et Figure 108).

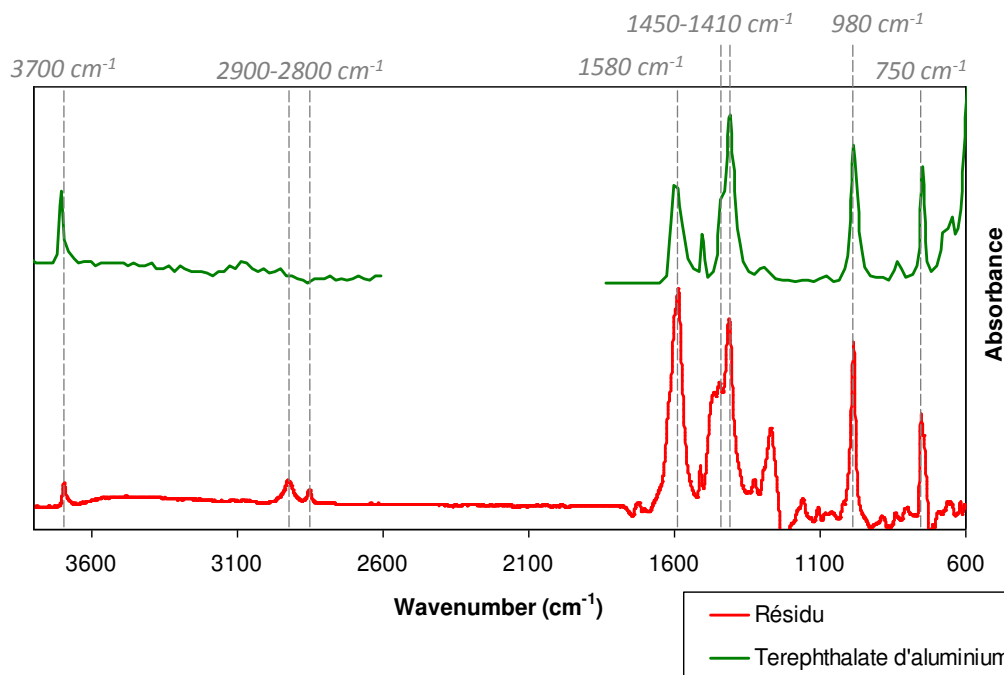


Figure 108 Spectre IR du résidu issu de l'analyse de la zone 2 en comparaison avec les spectres IR du MIL-53Al⁴

Ce résidu présente des bandes dans la région des $1700\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$, caractéristiques des fonctions carboxyliques. Alors que la bande vers 1580 cm^{-1} est liée à l'élongation asymétrique des liaisons --COO^- , les bandes vers 1410 et 1450 cm^{-1} sont liées à l'élongation

antisymétrique. La bande à 980 cm^{-1} peut être associée aux vibrations des liaisons OH d'un groupe hydroxyle. De plus, le résidu montre une bande fine vers 3700 cm^{-1} , caractéristique des liaisons (OH) libres complexées avec un métal^{5, 6}. Ce résidu pourrait donc correspondre à un téréphtalate d'aluminium (Figure 108), plus couramment appelé dans la littérature MIL-53(AL) $[\text{Al}(\text{OH})(1,4\text{-benzenedicarboxylate})]_n$ ⁴ (Figure 109).

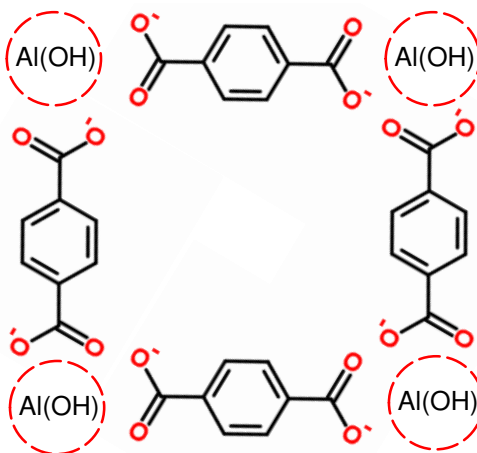


Figure 109 Schéma du $[\text{Al}(\text{OH})(1,4\text{-benzenedicarboxylate})]_n$ pour $n=4$ (inspiré de Paranthaman et al.⁷)

La présence de ce produit de dégradation chimique impliquant l'aluminium peut s'expliquer par l'hydrolyse du PET. En effet, la présence d'acide téréphtalique, issu de l'hydrolyse du PET par scission de chaînes, peut entraîner une diminution du pH à la surface de l'aluminium. La variation de pH dans un espace confiné à la surface de l'aluminium peut contribuer à la dissolution de l'aluminium⁸ avec formation d' Al^{3+} . Ces derniers pouvant alors se combiner avec l'acide téréphtalique. La Figure 110 confirme cette hypothèse. En effet, cette dernière représente le marqueur infrarouge des acides carboxyliques I_{2658}/I_{1720} en fonction du marqueur infrarouge des liaisons metal-OH I_{3700}/I_{1720} pour les films non vieillis et vieillis constituant l'enveloppe barrière et pour des interfaces métallisées et non métallisées. Le produit de dégradation complexé avec Al^{3+} n'est présent qu'en présence d'acide carboxylique et qu'aux interfaces présentant de l'aluminium.

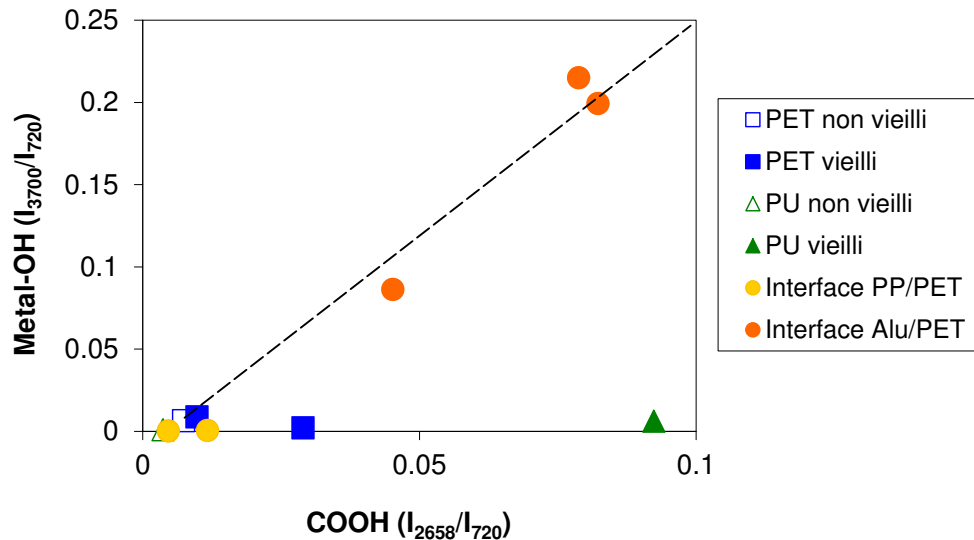


Figure 110 Marqueur IR des liaisons Metal-OH (I_{3700}/I_{720}) en fonction du marqueur IR des acides carboxyliques (I_{2658}/I_{720}) (guideline)

3.2.2.3 Zone 3

Les observations microscopiques en coupe de la zone 3 sont présentées sur la Figure 111 gauche et la Figure 112 gauche. Si la cohésion entre les trois couches de PETM1F semble persister après 870 jours de vieillissement (Figure 111 gauche), de nombreuses délaminations et fissures à l'intérieur des couches PET sont toutefois observables localement (Figure 111 et Figure 112 gauche). Comme le montre la Figure 112 droite réalisée sur un échantillon neuf de référence, ces défauts ne semblent pas être générés par la préparation. En somme, une importante fragilisation du PET après 870 jours de vieillissement est observée, signe d'une perte significative des propriétés mécaniques. Ceci peut être en partie expliqué par la dégradation chimique du PET mise en évidence précédemment sur des multicouches vieillis en complexe ou sur PIV (Chapitre 2).

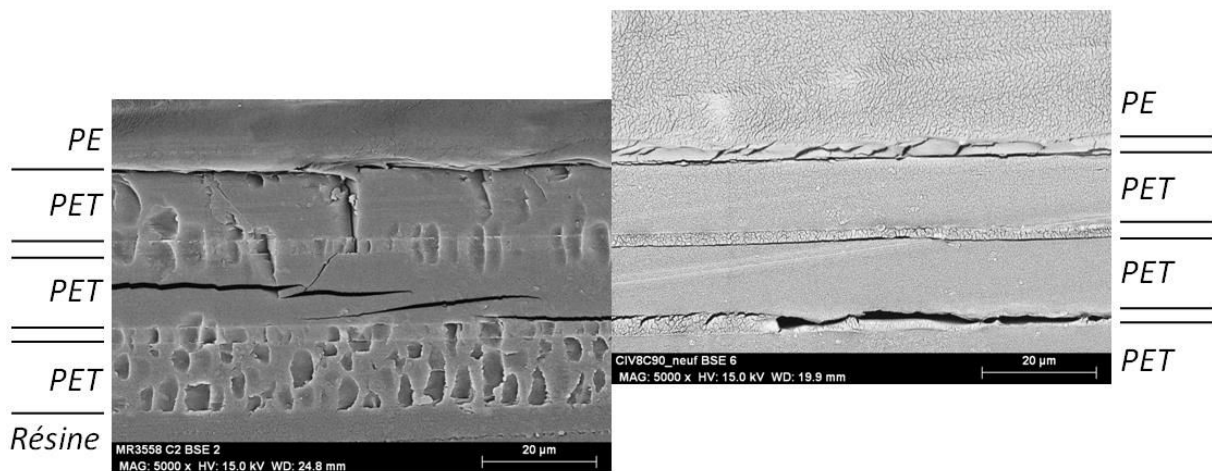


Figure 111 (gauche) Micrographie MEB réalisée dans la zone de défaut n°3 et identification des différentes couches, (droite) Micrographie MEB de l'enveloppe barrière à t_0

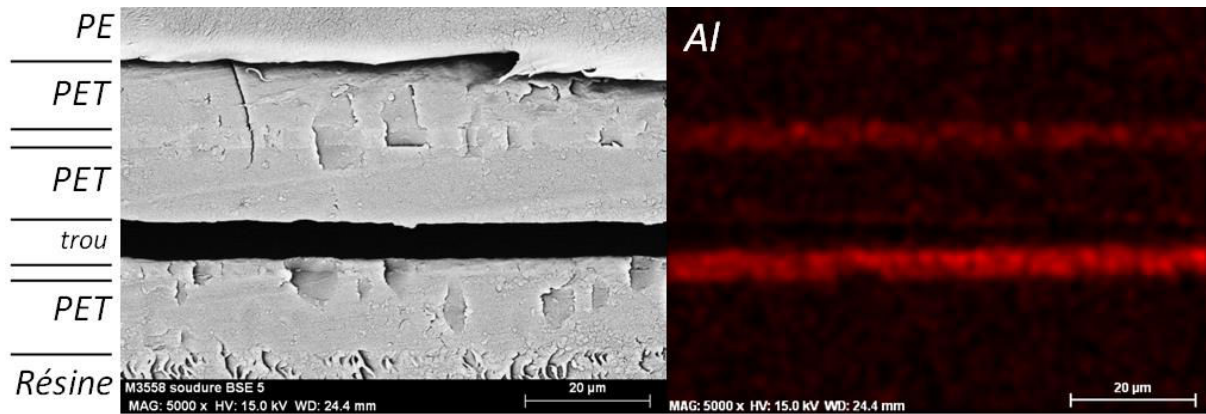


Figure 112 (gauche) Micrographie MEB réalisée dans la zone de défaut n°3 et identification des différentes couches, (droite) Analyse EDX : Aluminium

Les délaminations observables à l'interface PETM1F/M1FPET (Figure 112 gauche) n'ont jusqu'à présent pas été étudiées. Cette interface est constituée de deux couches métalliques PETM1F séparées par la colle dans le complexe neuf. Les deux couches métalliques semblent se retrouver du même côté de la délamination d'après les analyses EDX (Figure 112 droite), sur la partie inférieure du trou. Il semble donc qu'il s'agisse d'une rupture adhésive de la jonction PET/Aluminium. Ce type de délamination ne peut a priori avoir les mêmes origines que les délaminations PE/PETM1F, puisqu'elles se situent à l'interface de deux couches ayant les mêmes caractéristiques de retrait. Mais d'autres explications peuvent être avancées. En effet, les changements de microstructure du PET tels que du gonflement ou de la densification observés sous l'effet de l'humidité peuvent aussi avoir des conséquences sur les interfaces comme par exemple une rupture des liaisons mécaniques et chimiques.

Une fois l'interface PET/aluminium rompue, le PET peut subir un retrait (non négligeable contrairement au PET métallisé, (Chapitre 3)) et donc se déformer librement, ce qui peut conduire à la formation de délaminations.

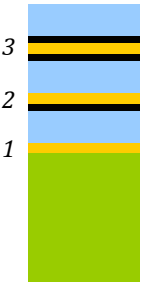
Des analyses complémentaires réalisées sur un biplexe (deux couches de PETM1F assemblés par collage, les faces métallisées en regard) ont révélé un deuxième type de décohésion à l'interface n°3 (PETM1F/M1FPET) après 550 jours de vieillissement à 70 °C – 90 %HR. Comme pour l'interface PETM1F/PETM1F, les observations et analyses de surfaces indiquent la présence de colle et d'un produit de dégradation identique à celui identifié précédemment dans la zone 2. Une rupture adhésive de l'interface PU/aluminium ou cohésive de la colle a pu se produire. Comme pour l'interface PETM1F/PETM1F, une rupture à l'interface PU/PET, adhésive ou cohésive, peut se produire.

4. Conclusion et perspectives

4.1 Bilan des défauts observés

En conclusion, il semble que les différentes interfaces du complexe soient des points faibles dans le maintien de la cohésion de la structure. En effet, l'analyse à la fois macroscopique, microscopique et de surface des complexes multicouches nous révèle des délaminations à toutes les interfaces, que ce soit métal/polymère ou polymère/polymère. Le Tableau 18 présente l'ensemble de ces délaminations recensées ainsi que le mode de rupture associé.

Tableau 18 Tableau récapitulatif des délaminations aux différentes interfaces d'un complexe barrière

Echantillon t_0	Interface	Délamination observée	Mode de rupture		
			✓ Confirmé	✗ Non confirmé	
	1 PET/PP	✓	Rupture cohésive PU 		
	2 PETM1F/PET	✓		Rupture cohésive PU 	Rupture Adhésive PU/PET 
	3 PETM1F/M1FPET	✓	Rupture interface PET/Aluminium 	Rupture cohésive PU 	Rupture Adhésive PU/Aluminium 

4.2 Corrélation avec les mécanismes de dégradation

Grâce à l'étude de différents films, complexes ou PIV vieillis dans des conditions sévères (70 °C / 90 %HR) pour différents temps, il a été possible de recenser et de classer sur une échelle de temps l'ensemble des défauts existants (Figure 102). Pour chaque type de défauts, les mécanismes de dégradation associés ont été ajoutés.

En utilisant ce dernier bilan, il a été possible de discriminer les deux principaux mécanismes de dégradation de l'enveloppe multicouche polymère/métal du PIV vieillie en conditions sévères. Le premier est l'hydrolyse du PET. En effet, le PET extérieur constituant l'enveloppe barrière des PIV, commence par s'hydrolyser, conduisant à la formation d'acide téréphtalique. La formation de ce produit peut ensuite engendrer une diminution du pH à la jonction PET/aluminium de la première interface, favorisant ainsi la corrosion de l'aluminium. L'interface métallisée n'assurant plus sa fonction par perte de ses propriétés barrières, les couches internes peuvent être dégradées successivement et ainsi conduire à une remontée en pression du PIV (Figure 113).

En parallèle de ces dégradations chimiques, les films polymères présents dans l'enveloppe peuvent subir des modifications microstructurales et de propriétés mécaniques. En effet sous l'effet de l'humidité et de la température, un gonflement ou une densification du PET est observé, ce qui peut conduire à une rupture partielle polymère/métal. De plus, à 70 °C, les polyoléfinés utilisés comme couche scellante présentent un fort retrait anisotrope. Une différence de retrait suffisante entre le film scellant et le film support de métallisation peut engendrer des contraintes internes à l'interface collée, induisant un cisaillement de l'adhésif polyuréthane PU. Au cours du vieillissement, le PU se dégrade chimiquement par hydrolyse conduisant à une perte de propriétés mécaniques. La dégradation de la colle est rendue possible par la perte des propriétés barrières de l'enveloppe, mais principalement par le transfert des molécules d'eau via les soudures, points faibles de l'étanchéité de l'enveloppe barrière. En effet, les délaminations sont observées en premier lieu au niveau des soudures après vieillissement (Figure 113).

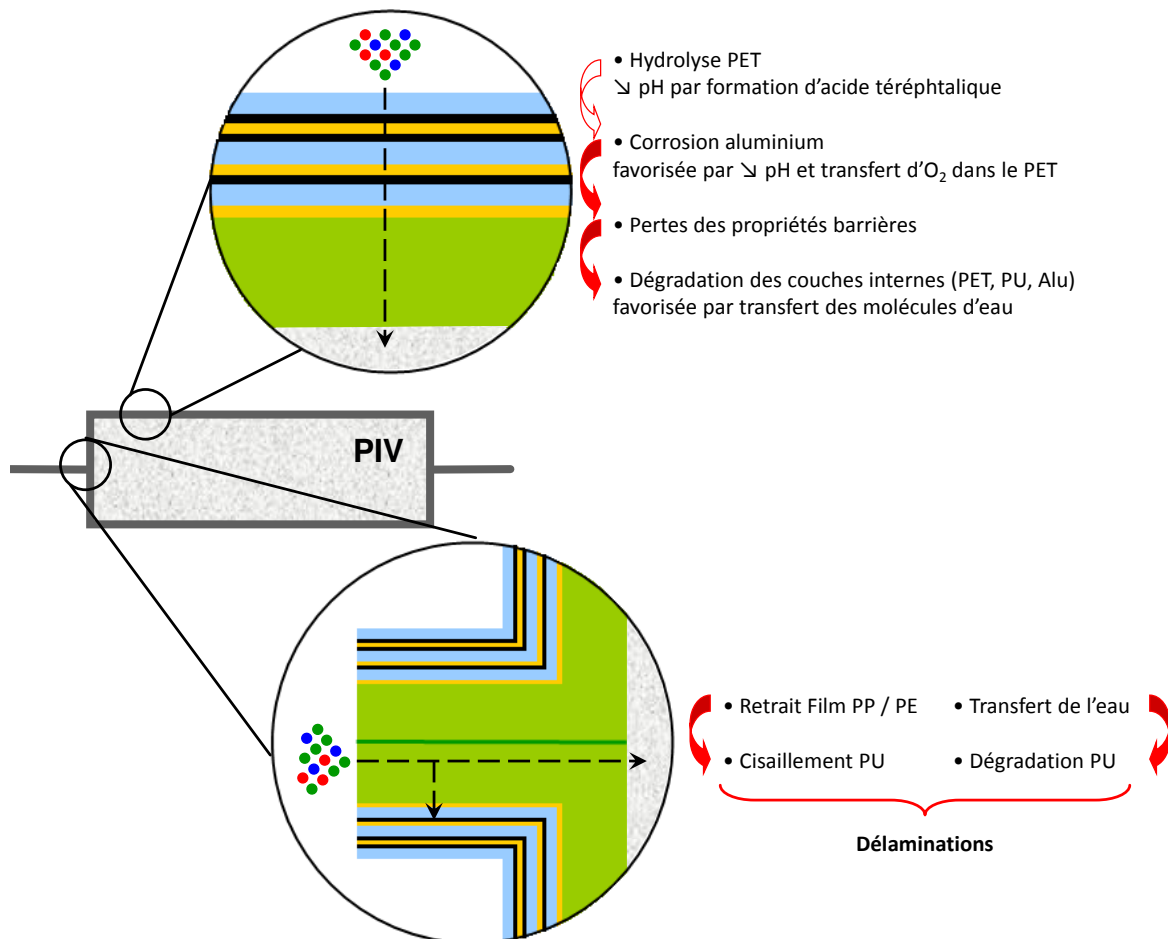


Figure 113 Mécanismes de dégradation d'une enveloppe barrière multicouche polymère-métal au cours du fonctionnement d'un PIV sollicité à 70 °C et 90 %HR.

4.3 Perspectives d'études futures

Bien que l'ensemble de ces analyses permettent de confirmer l'état de dégradation avancé des différentes couches polymères après vieillissement, la corrosion de l'aluminium par l'acide téréphtalique reste encore à prouver. Pour cela des observations par microscopie optique de l'état de surface d'un film de PET métallisé immergé dans des solutions d'acide téréphtalique, mais également d'éthylène glycol et d'eau, vont être réalisées dans un premier temps. Par la suite des mesures d'OCP (open-circuit-potentiel) ainsi que des courbes de polarisation seront effectuées pour suivre les différents paramètres de corrosion et déterminer le cas échéant les vitesses de corrosion.

Concernant l'étude des soudures, une évaluation de leur étanchéité paraît difficile à première vue. Mais il est sans doute possible d'établir une corrélation avec la tenue mécanique de la soudure. Il serait donc intéressant de suivre l'évolution des propriétés mécaniques des soudures PE et PP au cours d'un vieillissement en conditions sévères.

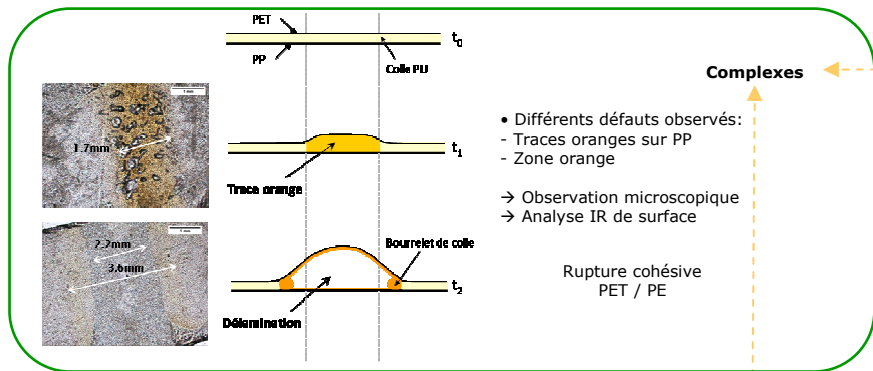
REFERENCES

- [1] G. Garnier. *Conception et optimisation des enveloppes pour super-isolants thermiques sous vide*. PhD thesis, Institut Polytechnique de Grenoble, 2009.
- [2] B. Yrieix, B. Morel, and E. Pons. VIP service life assessment: Interactions between barrier laminates and core material, and significance of silica core ageing. *Energ Buildings*, 85(0):617 – 630, 2014.
- [3] A. Pellizzi. *Etude du vieillissement des mousses de polyuréthane ester et consolidation par les aminoalkylalkoysilanes*. PhD thesis, Université d'Evry Val d'Essonne, 2012.
- [4] M. Meilikhov, K. Yuseenko, and R.A. Fischer. Incorporation of metallocenes into the channel structured metal-organic frameworks mil-53(al) and mil-47(v). *Dalton Trans.*, 39:10990–10999, 2010.
- [5] P. Rallapalli, K. P. Prasanth, D. Patil, R.S. Somani, R. V. Jasra, and H. C. Bajaj. Sorption studies of co₂, ch₄, n₂, co, o₂ and ar on nanoporous aluminum terephthalate [mil-53(al)]. *J Porous Mat.*, 18(2):205–210, 2010.
- [6] F. Zhang, X. Zou, F. Sun, H. Ren, Y. Jiang, and G. Zhu. Growth of preferential orientation of mil-53(al) film as nano-assembler. *Cryst.Eng.Comm*, 14:5487–5492, 2012.
- [7] S. Paranthaman, F.X. Coudert, and A.H. Fuchs. Water adsorption in hydrophobic mof channels. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12:8124–8130, 2010.
- [8] J.R. Davis. *Corrosion of aluminum and aluminum alloys*. ASM International, 1999.

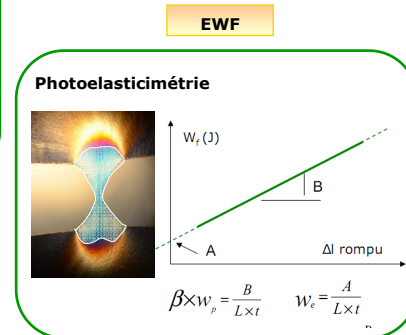
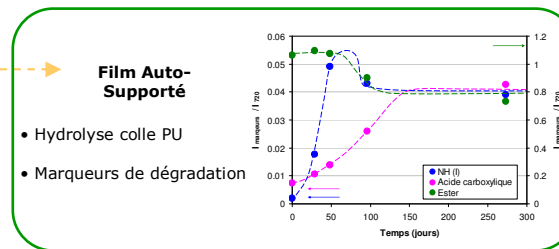
ANNEXES

ANNEXE 1 : METHODOLOGIE

Cette première annexe reprend de manière schématique l'ensemble des travaux réalisés autour de la dégradation d'enveloppes barrières multicouches soumises à un vieillissement hygrothermique de 70 °C – 90 %RH.



DEGRADATION COLLES



RETRAIT

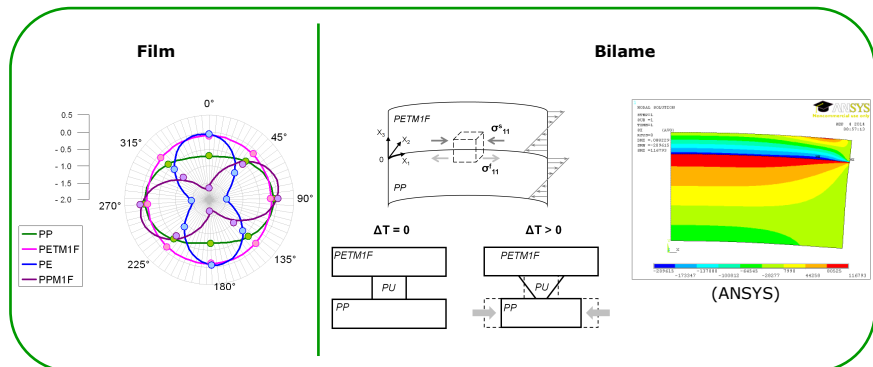
DELAMINATION

VIEILLISSEMENT 70°C / 90%HR

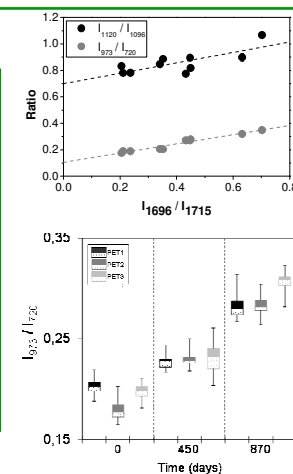
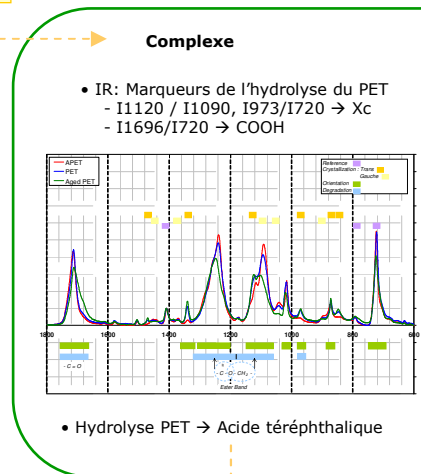
SOUDEURE

Complexe

- Dégradation PE / PP
- Analyse IR
- Etanchéité
- Analyse mécanique: PELAGE

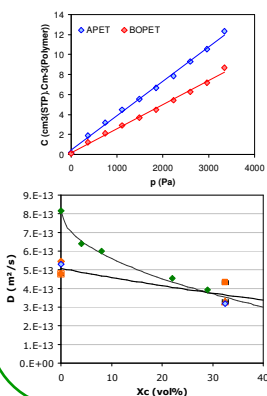


DEGRADATION PET



Transfert de l'eau

INFLUENCE Xc



INFLUENCE T, RH

Cinétique de sorption

- Fick (A)
- Gonflement (B)
- Densification (C)

→ Adaptation du Model

Gonflement

→ Dérive de l'isotherme de sorption

→ D constant

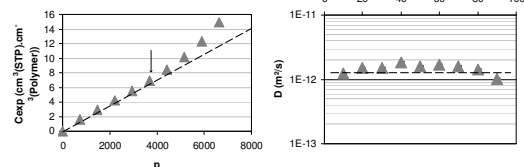
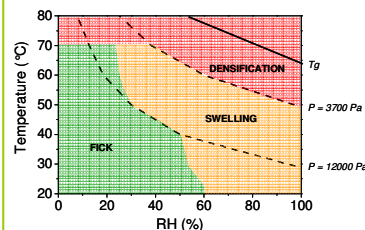


Diagramme de phase du PET amorphe

→ Limites isobares fonction du temps

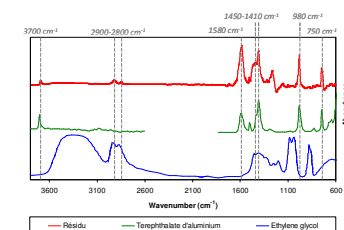


Coefficients

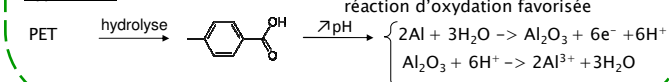
- S (Fick)
- D (Fick)
- η paramètre gonflement

→ Loi d'Arrhénius

Résidu Complexage Acide téréphthalique + Al³⁺



Hypothèse:



ANNEXE 2 : EWF

La résistance à la perforation des films polymères peut être obtenue en effectuant des essais de traction sur des éprouvettes entaillées (Méthode « EWF » (Essential Work of Fracture)). Une nouvelle méthode, couplant ces essais de traction avec la photoélasticimétrie, a été développée afin de mieux comprendre les mesures EWF et a fait l'objet d'un article publié dans *Journal of Applied Polymer Science*.

Determination of the fracture energy in polymeric films by *in situ* photoelasticimetry on double edge notch specimen

Florence Dubelley,^{1,2,3} Emilie Planes,^{1,2} Corine Bas,^{1,2} Bernard Yrieix,³ Lionel Flandin^{1,2}

¹Univ. Savoie Mont Blanc, LEPMI, Chambéry, F-73000, France

²CNRS, LEPMI, Grenoble, F-38000, France

³EDF R&D, Matériaux Et Mécanique Des Composants, Site Des Renardières, Moret-sur-Loing, 77818, France

Correspondence to: E. Planes (E-mail: Emilie.planes@univ-smb.fr)

ABSTRACT: The fracture toughness is key parameters to select polymeric films. The essential work of fracture (EWF) is a phenomenological but efficient way to characterize this resistance to fracture. One can gain valuable information on the resistance to perforation and propagation of flaws. A new technique was developed to better understanding the EWF experiments. A tensile test combined to photoelasticimetry allows following *in situ* the geometry and amount of plastic deformation on double edge notched specimen. The EWF parameters are determined when the plastic deformation appears constant, so when the fracture energy W_f only contributes to rupture filament. This new methodology requires just a single sample, whereas at least five specimens are required for general method. It will help characterize expensive polymeric films or reveal the heterogeneous behavior, for instance after polymer ageing. © 2015 Wiley Periodicals, Inc. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, 132, 42854.

KEYWORDS: mechanical properties; optical properties; polyolefins

Received 27 May 2015; accepted 24 August 2015

DOI: 10.1002/app.42854

INTRODUCTION

Polymers are a part of everyday life as they are used in a wide variety of applications. Their fracture toughness is often a key parameter when used as films or membranes, where a small flaw may result in the loss of these key properties. This is especially the case in food packaging, or any of the numerous applications where the polymer is used as a barrier. The perforation and the tearing of the film, consisting of several layers of polymers, lead to the loss of barrier properties – gas and water vapor – and therefore the protection of the food.

Damage phenomena result either from design or construction error (assembly, manufacture, transportation ...) or ageing of the polymer. The tensile strength of materials is commonly used as a parameter to estimate their resistance to tearing.

In the literature related to fracture mechanics, more distinctive methods of analysis are proposed. In the case of thin films, the essential work of fracture (EWF) method is usually preferred.^{1–7} This technique presents a straightforward specimen's preparation and easy testing procedure. It furnishes meaningful results on parameters otherwise difficult to obtain. EWF method enables to determine both the energy used to propagate a crack (specific essential work of fracture w_e) and that dissipated in a plastic deformation process (βw_p).

Various authors brought to light relationships between the physico-chemical properties of the polymeric film and the mechanical properties from the EWF method. For instance, Garnier *et al.*⁸ and Vu *et al.*⁹ showed the influence of the crystallinity of PET on w_e . Moukheiber *et al.*¹⁰ studied the influence of the chain length and ionic exchange capacity (IEC) of Nafion-like structures on EWF parameters for membranes used in fuel cells. Barany *et al.*¹¹ and several other^{7,12} tested the resistance to tearing of polymeric films after hydrothermal aging (100%HR, 60°C). Barany showed it induces spectacular changes in PET: the essential work of fracture w_e is divided by 12, while βw_p dropped by a ratio of 0.3. This series of experiments mean that the perforation becomes much easier after aging. This will jeopardize the final product. In comparison, more conventional mechanical properties such as Young's modulus or even elongation at break failed to reveal the changes within the polymer induced by aging. The strong discrepancy between the experimental results also means that the tensile tests are not appropriate to probe this kind of damage.

Unfortunately, the EWF method requires the use of at least five samples of the same kind in order to vary the initial length of the filament. Getting a homogeneous series of samples is often not compatible with the study of polymer aging. This is expensive, time consuming, and most of all strong heterogeneities

may result from the aging step. We propose here a new technique from which the same amount of information may be obtained with a single sample. The latter method was first obtained by coupling of photoelasticimetry and tensile test on notched specimen. The photoelasticimetry was employed to observe, by birefringence, the rupture propagation and the area altered by the stress at every moment of the test. Various authors have already used the photoelasticimetry to observe their samples without linking their comments directly to the EWF parameters.^{10,13,14} To implement this method, the used polymer film has to be transparent, birefringent under mechanical stress, thin, and ductile to meet different criteria for applying EWF method. The Polyethylene (PE) seems to be a good candidate and has already been the subject of many studies.^{2,4,14–21}

EXPERIMENTAL

Material

The base film is a Low Density Polyethylene (LDPE) film of 40 μm in thickness. This is a semi-crystalline polymer with about 34 wt % crystallinity as measured by DSC.

Tensile Test

Tensile tests were performed on standard dumb-bell shape specimens with a 12 mm gauge length L_0 and 2 mm width (ISO527 sample-test B2) at room temperature ($(23 \pm 1)^\circ\text{C}$) on an ADAMEL Lhomargy tensile machine (100 N) with a cross-head speed of 5 mm min^{-1} .

Tensile tests were carried out in two loading directions: in machine (MD) and transverse (TD) directions. For each direction, five specimens were tested.

The data were plotted in a true stress σ_H versus true strain ε_H , which were obtained assuming a constant volume of the specimens during deformation²²:

$$\sigma_H = \frac{F}{S_0} \left(1 + \frac{\Delta L}{L_0} \right) \quad (1)$$

$$\varepsilon_H = \ln \left(1 + \frac{\Delta L}{L_0} \right) \quad (2)$$

with F the Load (N), S_0 the initial surface (m^2) on which the force is applied and ΔL is elongation (m).

Essential Work of Fracture

The Double-Edge Notched Tension (DENT) method was first developed by Broberg^{23–25} for characterizing fracture resistance. It was then extended by Cotterell and Reddel²⁶ to the current concept of essential work of fracture to metal sheets, before extending to polymers.⁵

The fundamental concept of the EWF method is based on the energy partition, which separates the total fracture energy into two components:

$$W_f = W_e + W_p \quad (3)$$

W_e , the essential work of fracture (J), represents the energy dissipated in the inner fracture process zone (IFPZ), where the tearing process occurs. W_e can be interpreted as the work required to create two new surfaces. This work is used initially

to form a necking at the crack-tip and then to tear this necking. W_p , the non-essential work of fracture (J), represents the energy dissipated in the outer plastic deformation zone (OPDZ), where the plastic deformation and heat dissipative process occur.

The essential work of fracture W_e is proportional to the ligament length L and the non-essential work of fracture W_p is dimensionally proportional to a surface L^2 as represented in the following equation:

$$W_f = w_e L t + \beta w_p t L^2 \quad (4)$$

with w_e the specific essential work of fracture (kJ m^{-2}), w_p the specific non-essential work of fracture (MJ m^{-3}), L the ligament length (m), t the thickness of sample (m), and β a shape factor related to the shape of the plastic zone.

By referring all terms to the unit surface, the following equation is obtained:

$$w_f = \frac{W_f}{L t} = w_e + \beta w_p L \quad (5)$$

with w_f specific work of fracture (kJ m^{-2}).

According to this equation, a linear relationship is founded between L and w_f . w_e can be obtained by extrapolating w_f versus L line to $L=0$, considered as fracture toughness, and βw_p can be obtained from the slope of the curve. w_f versus L curve is carry out by conducting DENT tests for different ligament lengths.

This test is to be performed in plane-stress conditions. The ligament length L must thus be larger than 3–5 times the sample's thickness and smaller than the third of its width. In this condition, the plastic deformation occurs within the ligament section and the edge effects are attenuated. For plane stress conditions, two other requirements should be met^{1,5,27}: full ligament yielding prior to crack initiation and self-similar load-displacement curves.

For the measurement, DENT specimens used in the present study were cut from rectangular shape (length: 50 mm and width: 25 mm) in the Machine Direction (MD) and Transverse Direction (TD), Figure 1. The length of the ligament L , ranging from 2 to 8 mm, was measured precisely using an optical microscope MICRO.VU VERTEX. The specimens were loaded on an ADAMEL Lhomargy tensile machine (100 N) at a cross-head speed of 5 mm min^{-1} .

Photoelasticimetry

Photoelasticimetry is a technique based on the optical birefringence induced by the application of a stress. The material, optically isotropic at rest (optical index n_0), becomes anisotropic when is subjected to mechanical loading. This phenomenon was first reported by Brewster in the 19th century. The change in indices was thoroughly linked to the main strains by Maxwell and Neumann.²⁸

Photoelasticimetry bench consist of a circular polariscope. This polariscope includes a light source (white), a polarizer, and an analyzer (that is crossed with respect to the polarizer), two quarter-wave-plates inserted between polaroids. These quarter-wave-plates positioned at 90° to each other and their optical axes are at 45° to those of the analyzer and polarizer. They allow

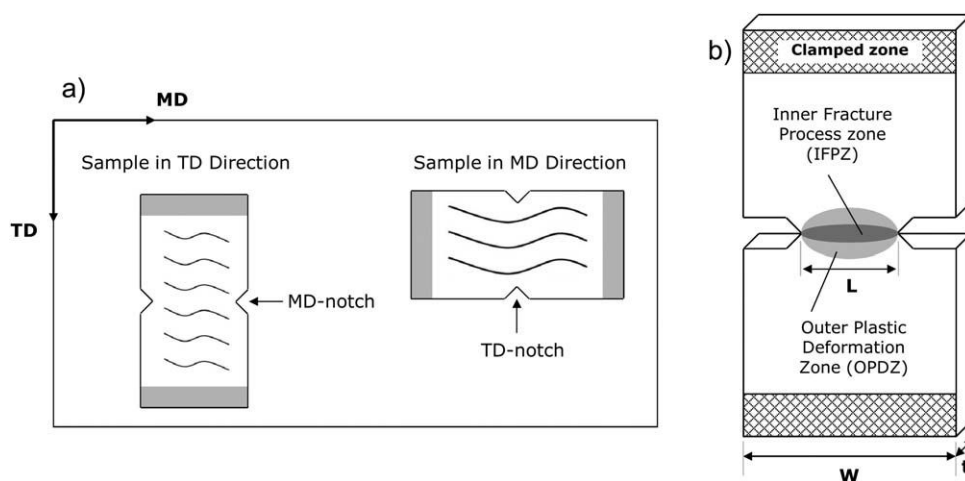


Figure 1. (a) Definition of MD and TD direction and (b) DENT geometry showing the process (IFPZ) and the plastic zone (OPDZ).

to get rid of the isoclines and to observe shamelessly isochromatics. A camera was used to record (one photography per second) the birefringence development of the DENT and dumb bell shape specimens, crack propagation and the size of the plastic zone. At analyzer output, the intensity of light conforms to the following equation²⁸:

$$I = A \sin^2 \left(\frac{\pi C d}{\lambda} (\sigma_1 - \sigma_2) \right) \quad (6)$$

with I the Intensity, A a constant, C the stress optical coefficient (Brewster, $1 \text{ Br} = 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$), λ the wavelength (cm^{-1}), and d the sample thickness (m).

Under white light, each color (λ) extinguishes at a different value of $(\sigma_1 - \sigma_2)$ and is then observed complementary color fringes in sample:

$$I=0 \quad \sin^2 \left(\frac{\pi C d}{\lambda} (\sigma_1 - \sigma_2) \right) = 0 \quad \frac{C d}{\lambda} (\sigma_1 - \sigma_2) = N \quad (7)$$

with N the order of fringe. The Michel Levy Color Chart allows a fairly objective assessment of the observed color and of the corresponding optical delay ($\delta = N\lambda$).²⁹

RESULTS AND DISCUSSION

Optical Stress Coefficient

Prior to EWF test, tensile tests were performed on the PE in order to determine the stress optical coefficient C . A high value of C helps the observation of birefringence on the sample. The tensile curves (true stress versus true strain) are presented in Figure 2 for both directions, MD and TD. The slight anisotropy of PE is visible.

In photoelasticimetry, the isochrones order is the most reliable way to first identify the main constraints. For each color an optical delay $\delta = N\lambda$ is associated to a change of one order. In addition, eq. (7) in tensile test simply becomes:

$$C = \frac{\delta}{d_0 \sigma_1} \quad (8)$$

The coefficient C then determined by knowing that for each color σ_1 matches an optical delay δ . The optical stress coefficient

in both directions (TD and MD) are sufficient to observe photoelasticimetry in PE even at low stresses. The optical delay for transition order 1 to order 2 was chosen (from purple to violet). The correlation between image analysis and $\sigma_H - \varepsilon_H$ curve furnished σ_1 and C . The stress optical coefficients in TD and MD direction are respectively $(1093 \pm 29) \text{ Br}$ in TD direction and $(916 \pm 45) \text{ Br}$ in MD direction, after thickness correction (constant volume). These values are in agreement with the ones proposed in the literature for PE by Koyama *et al.* (1300 Br).³⁰ Other authors evaluated the same coefficient to be in the range $1200\text{--}2200 \text{ Br}$.^{30,31}

Classic EWF Method

Figure 3 displays the load-displacement curve of DENT specimens with various ligament lengths in both directions (MD and TD). The maximum load and extension at rupture increased as expected with ligament's length. A similar shape

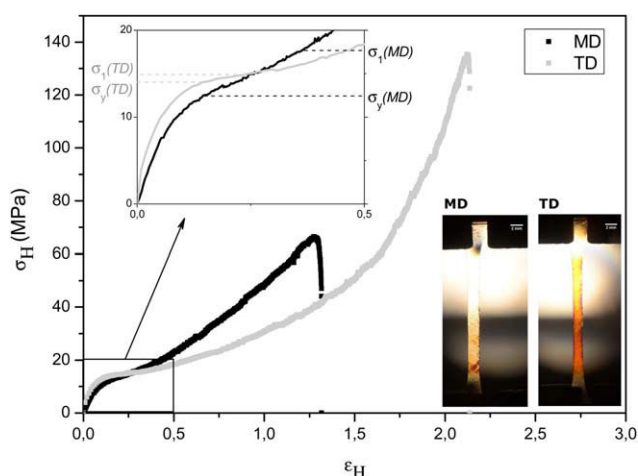


Figure 2. Typical true stress–true strain curves of PE samples under tensile test in MD and TD directions with photoelastic observation at σ_1 . [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

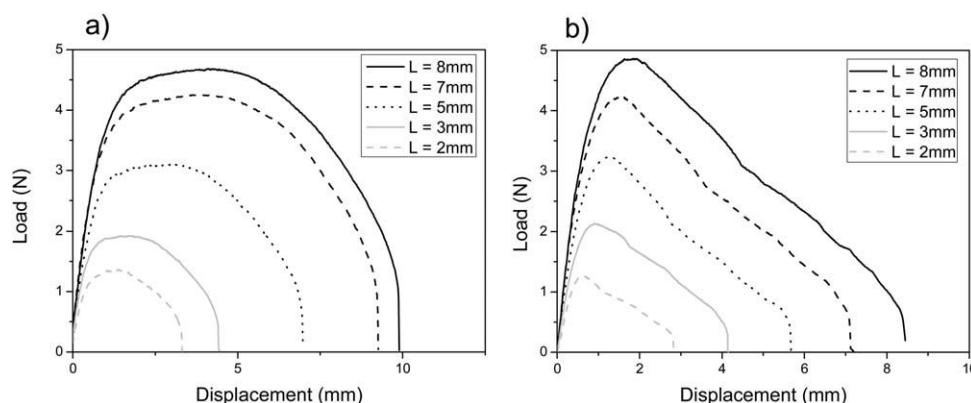


Figure 3. Load-displacement curves of DENT specimens of PE (a) in MD direction, (b) in TD direction.

of load-displacement curve was observed for all measured lengths for each direction. This is typical for good EWF conditions.

Figure 4 presents the load-displacement curve superposed with the ligament length, as measured by image analysis during the DENT test versus displacement for the PE with 7 mm initial ligament length in MD direction. The same curves for the PE with 7 mm initial ligament length in TD direction are plotted in Figure 5.

In both directions (MD and TD), the crack propagation, as revealed by image analysis, takes place slightly before the polymer yields. In other words, the ligament is not in complete yielding before the propagation. The last criterion for properly applying the EWF method is not met.

Many experimental studies using the EWF concepts^{1,10,32,33} were however performed on polymeric systems in the same conditions, as noticed by Barany *et al.*¹ It seems actually reasonable to assume that the similarity in load-displacement curves and plane-stress conditions are the only real prerequisites to the appropriate application of the EWF method.

This was further validated in Figure 6 that depicts the essential work of fracture as a function of the ligament length for PE in both notch directions (MD and TD). A linear correlation is evidenced, as theoretically expected. Very large R^2 coefficients (0.997 and 0.986 in MD and TD, respectively) are found, even with a large range of initial length. Williams and Rink proposed that this value should be above 0.98 for EWF analysis.³⁴

w_e and βw_p are summarized in Table I. Casellas *et al.*²¹ studied a similar LDPE in similar conditions. Their results, reported in Figure 6, are in very good agreement with our data in the TD direction. The authors did however not present the anisotropy of their materials in their publication.

In Figure 6, a small anisotropy of the polymer in tensile test was observed, Table I. The difference between MD and TD is significantly more noticeable in the values of the specific essential work of fracture w_e and the non-essential work of fracture βw_p . The TD-notch (crack propagates in TD direction) appeared tougher than the MD-notch. These results are likely to result from the polymeric chains, preferentially oriented in MD direction as shown in Figure 1(a). The covalent bonds in the

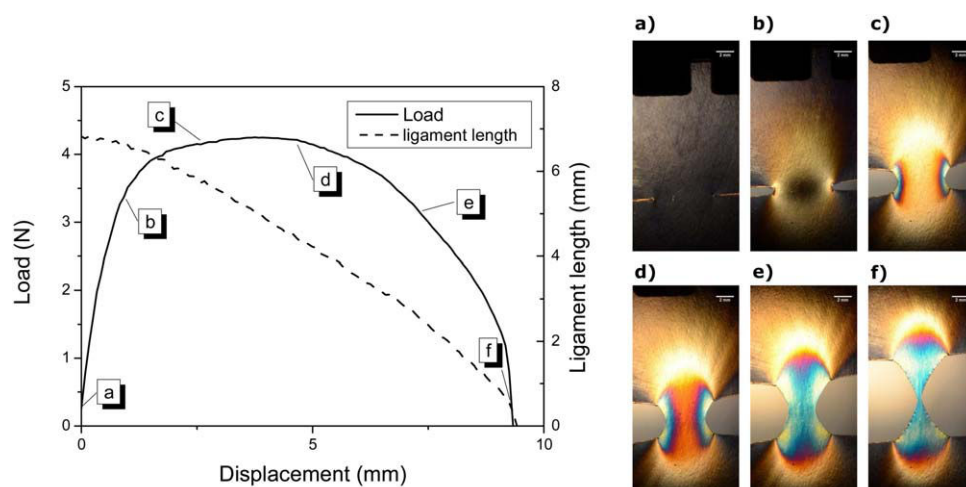


Figure 4. Load-displacement curve and propagation of fracture of ligament length $L=7$ mm in MD direction with (a–f) the different stages of plastic zone development/crack propagation. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

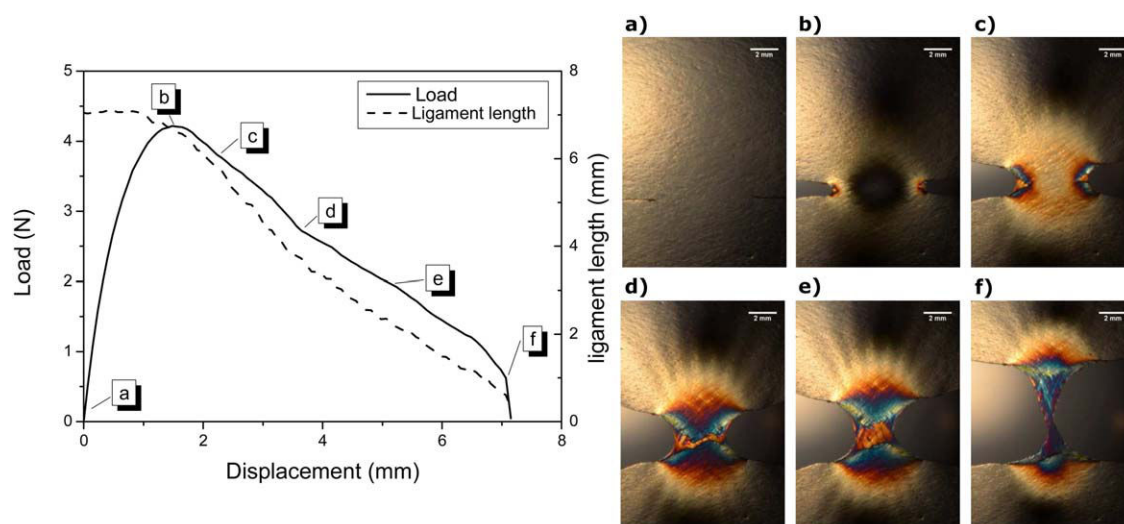


Figure 5. Load-displacement curve and propagation of fracture of ligament length $L=7$ mm in TD direction with (a–f) the different stages of plastic zone development/crack propagation. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

polymer chains prevent the initiation and propagation of the defects. This observation is in agreement with that of Lee *et al.* on polyethylene film of 30 μm in thickness.¹⁴

New EWF Method: With One Sample

In eq. (4), L is the initial length of the ligament and W_f is the total energy required to break the entire ligament length L . As the physical model for the J analysis of the tearing of ductile polymers, it was assumed that the crack propagation was independent of the crack growth history.³⁵ Consequently we can consider that this length L may also be viewed as a continuous sum of small ligaments l , which can break gradually and independently from each others. It is possible to substitute in the previous equation the total ligament length L by l , the change in ligament length at some time τ . As a result, W_f depends on the length l , noted $W_f[l]$, and corresponds to the energy necessary to break the length left on the ligament l :

$$W_f(l) = w_e l + l^2 t \beta w_p \quad (9)$$

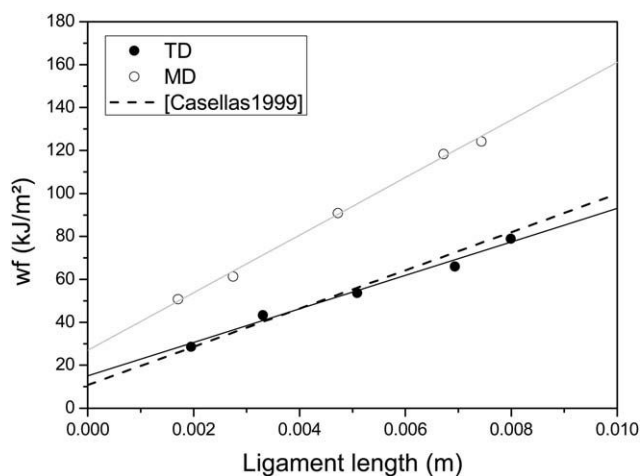
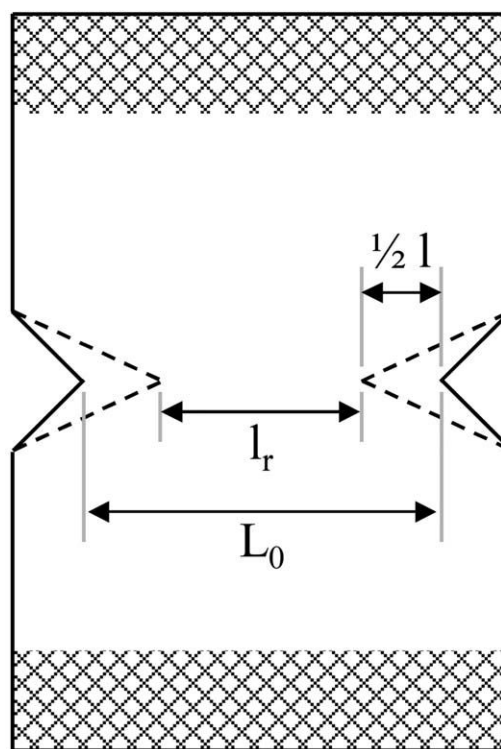


Figure 6. Relationship between the specific work of fracture and the ligament length under EWF test.

Table I. Calculated EWF Parameters

	w_e (kJ m^{-2})	βw_p (MJ m^{-3})
MD	27 ± 2	13.4 ± 0.4
TD	15 ± 3	7.8 ± 0.5



— t_0 : initial state
 --- t_0+dt : after loading dF

Figure 7. Definition of the different ligament lengths during the test.

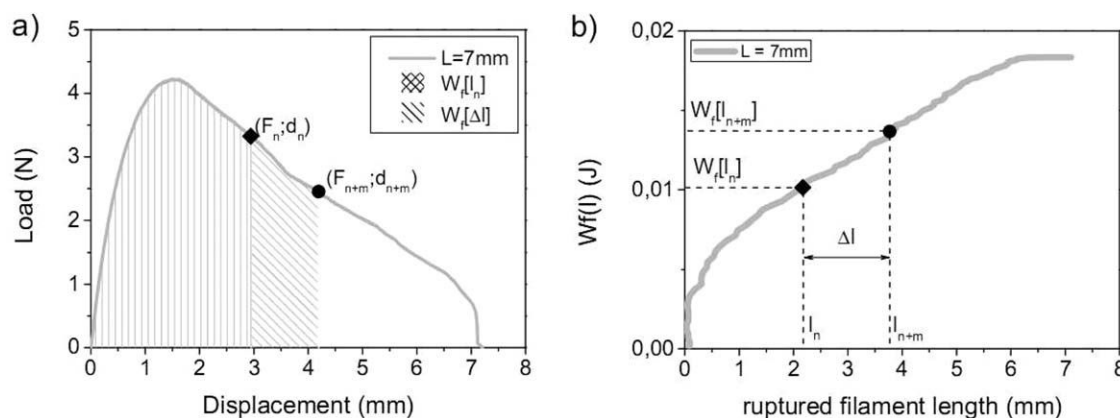


Figure 8. (a) Load-displacement curve of DENT specimen with $L=7$ mm in MD direction and (b) Energy W_f required to gradually break the ligament l .

In this equation, it is possible to distinguish the elastic and plastic energy generated with the increase of the ligament length l .

A careful image analysis was used to determine accurately the length of the remaining ligament l_r as a function of time τ (and thus for a given displacement). Knowing the initial length L of the ligament, the length of the broken ligament is defined by:

$$l = L - l_r \quad (10)$$

Figure 7 summarizes the different lengths of the ligament during the test.

The energy $W_f[l]$ is determined using the raw load-displacement curve. The energy required to break a length l_n is given by the integration of the raw data up to a crosshead displacement d_n . $W_f[l_n]$ indeed corresponds to the area under the load-displacement curve to the point of coordinates $(F_n; d_n)$. The next displacement Δd of the crosshead causes a rupture Δl of ligament and the corresponding energy is $W_f[\Delta l]$, Figure 8(a). The energy to break $l_{n+m} = \Delta l + l_n$ becomes:

$$W_f(l_{n+m}) = W_f(l_n) + W_f(\Delta l) \quad (11)$$

This is resumed until complete rupture of the ligament. With this stepwise method, one can directly measure, with a single run, the energy $W_f[l]$ required to gradually break the ligament, as a function of the amount of ruptured film. This incremental approach is summarized in Figure 8. As explained previously with the eq. (9) this fracture energy W_f can be elastic and plastic.

$W_f[l]$ curve has a parabolic shape, as expected with eq. (9). On $W_f[L]$ curve, Figure 9, three regimes are identified:

1. Plain stress/strain transition;
2. Plane stress uncontained yield;
3. Plane stress contained yield.

w_e and w_p should be measured in pure plane stress state independently from the energy used to yielding the film. This may be easily identified in the $W_f[l]-l$ curve, Figure 8(b), to obtain w_e and w_p with the new method.

Measurements of the Shape Factor. The shape factor β is linked to the OPDZ geometry. The OPDZ is sometimes observable in post-mortem samples.^{1,11,36} Martinez *et al.* exhibit in their work the shape factor by using the relation between h (plastic zone height) and l for different possibilities for the plastic zone shape,³⁷ Figure 10.

In the present work with PE, the plastic area is not visible on post-mortem samples. In contrast, photoelasticimetry characterization may be advantageously used to dynamically and accurately measure the OPDZ and determine its shape factor. Photoelastic observations of OPDZ in TD and MD directions are given respectively in Figure 11. The selected areas correspond to frontier between areas where the stress is above and below the yield stress of the polymer as determined by tensile tests.

For the test in MD direction, the determination of the shape factor is possible by a straightforward identification of h and l parameters. On the other hand, for the test in TD direction, estimating the value of h is more difficult. In addition, the shape of OPDZ changes with time with both kinds of sample. The determination of the actual OPDZ area was thus preferred. The limit of the measurement of OPDZ area is considered as the transition of order 1 to order 2 ($\delta = 575 \times 10^{-9}$ m). Macroscopically it is characterized by a transition from purple to

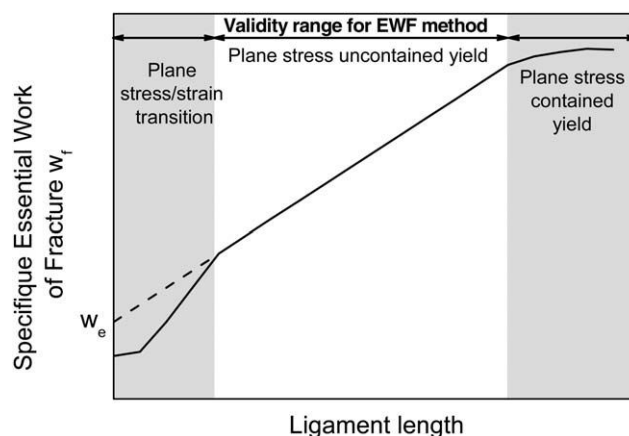


Figure 9. Schematic variation of the specific work fracture with ligament length.

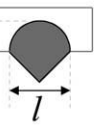
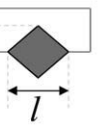
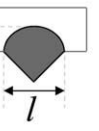
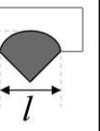
	Circle	Diamond	Ellipse	Parabolic
Geometry				
β value	$\beta = \frac{\pi}{4}$	$\beta = \frac{\pi h}{2l}$	$\beta = \frac{\pi h}{4l}$	$\beta = \frac{h}{kl}$

Figure 10. OPDZ geometry and relationship with the parameter.

violet from Michel Levy Color Chart. This method was preferred because it seemed not subjective. In addition, the true stress σ_H to $\delta = 575 \times 10^{-9}$ m was found equal to 14.50 MPa, very close to the true stress at the yield of 14.1 ± 0.5 MPa in TD direction, Figure 2. The transition purple to violet can thus be used to designate the limit for OPDZ.

These measurements were performed for each direction and ligament length thanks to a meticulous image analysis. The results in Figure 12 reveal that the OPDZ area initially increases with

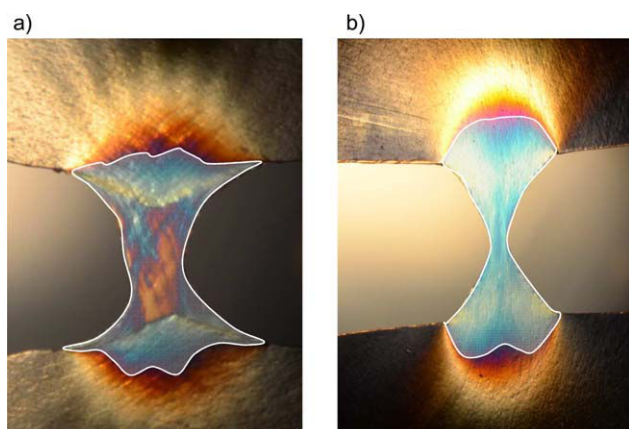


Figure 11. Photoelastic observation of crack propagation and OPDZ (a) in TD direction and (b) in MD direction. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

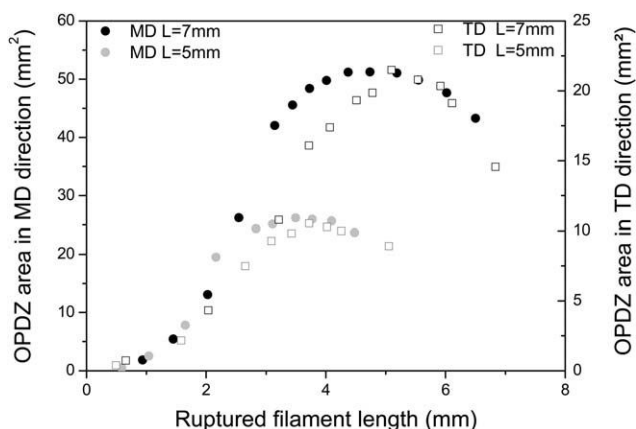


Figure 12. OPDZ areas of DENT PE versus rupture filament length l with $L = 7$ mm and 5 mm in MD and TD directions.

the rupture of the ligament. This expected behavior indicates that the ductile films accommodate the stress localization to prevent rupture in the DENT sample. On the sample with initially 7 mm of filament, a plateau is reached where the amount of plastic deformation is somewhat constant after about 3 mm of filament rupture. At the end of the test, the measured amount of OPDZ decreases. These observations are in good agreement with the results from Lee *et al.*,¹⁴ who performed similar measurements on PE films with 30 μm in thickness.

From these observations, it was possible to assume that when the OPDZ area appeared constant, the sole contribution of W_f was a specific energy to break the filament. This is thus directly associated to W_e .

Identification of EWF Parameters. Quite interestingly, the curve $W_f[l]$ presents a linear behavior in the constant OPDZ area regime, Figure 13. Following the method commonly used for EWF tests, the intersection of the straight line $W_f[l]$ (in OPDZ area constant) with the y-axis is defined as the fracture energy W_e in Figure 13. The specific fracture energy w_e is then deduced by dividing W_e by the total surface broken (tL).

The βw_p parameter may be determined using eq. (12), directly derived from the eq. (5):

$$\beta w_p = \frac{w_f - w_e}{L} \quad (12)$$

Figure 14 presents the extracted EWF parameters obtained with our samples for MD and TD directions. w_e and βw_p values were

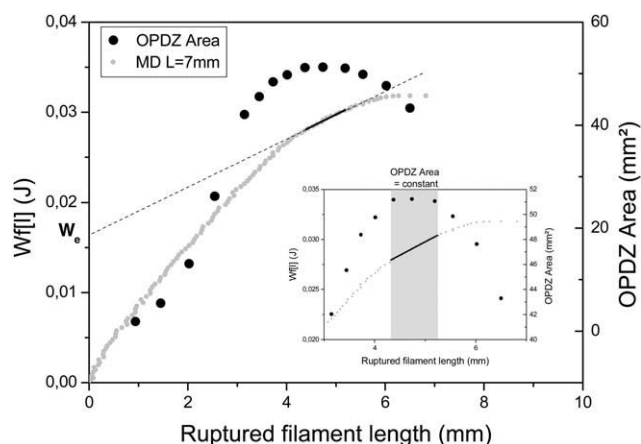


Figure 13. Determination of the plane stress state contained yield on $W_f[l]-l$ curve with the constant OPDZ area.

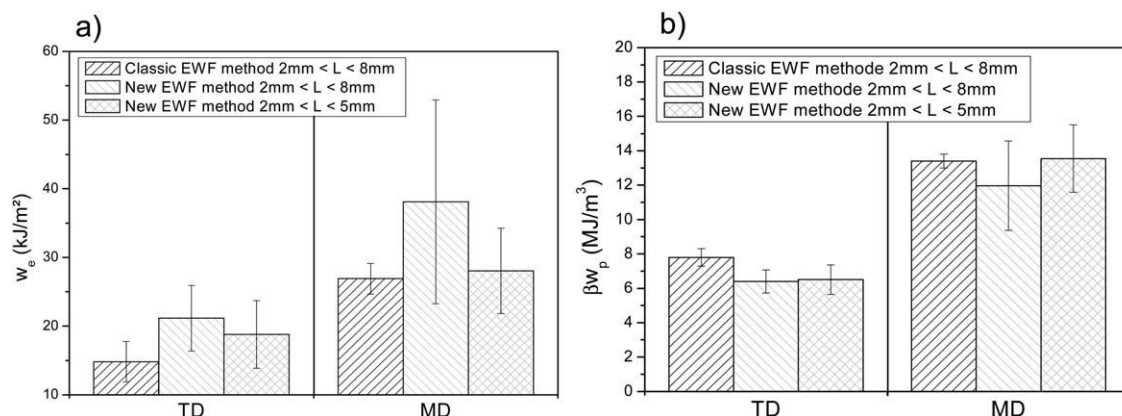


Figure 14. Comparison of EWF parameters calculated between the two methods.

plotted both from conventional EWF tests and from the method described in the present work. In the latter case, w_e was averaged for all ligament lengths. As a result, the error bars for w_e are rather large, especially in MD direction.

To try and understand where this scatter came from, the w_e values were plotted individually as a function of the ligaments length in Figure 15. The values of w_e very close to the ones obtained with the regular EWF test for short filament gradually deviate for longer values, and especially for $L=7$ mm.

This result demonstrates that the length of the ligament must be chosen sufficiently small as compared to the total width of the sample. This hypothesis was already made in the EWF tests in order to contain the plastic deformation at the section of the ligament. It is usually accepted that the length of the filament should not exceed one-third of the sample's width.¹ Although this requirement mathematically fulfilled with our sample with ligaments of 7 mm and 8 mm the current measurements clearly show that the plastic surface may be extended outside of the ligament, which causes an over-estimation of w_e . In other words, the geometrical requirements on the EWF methods should be reinforced with our systems.

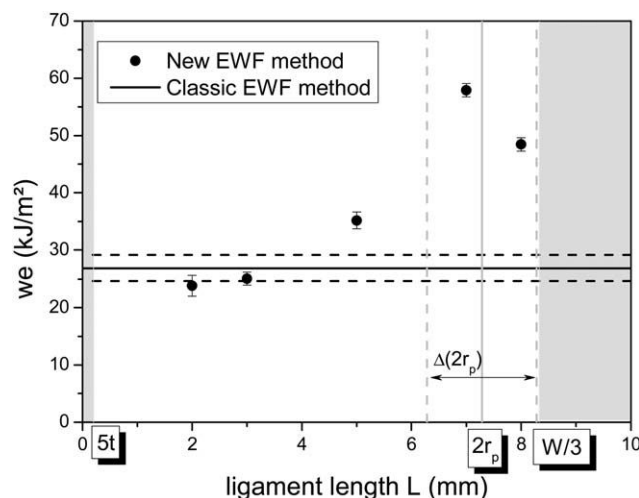


Figure 15. Specific essential work of fracture of DENT specimen in MD direction for different ligaments length.

Defining the size of the plastic zone as $2r_p$ (this definition was also classically applied for numerous polymer films, as for example polyethylene,²⁰ another upper limit for the length of the ligament for the proper application of the EWF method should be verified. The value of $2r_p$ is given by the following equation^{6,20}:

$$2r_p = \frac{1}{\pi} \frac{E w_e}{\sigma_y^2} \quad (13)$$

with E the Young's Modulus (Pa). E was measured with the tensile test showed above, and was close to 160 MPa for the MD direction. Following eq. (13), $2r_p$ would become 7.3 mm. With the uncertainty on w_e and other parameters, the ligament length 7 mm can be considered out of validity range, Figure 15. The parameters w_e and βw_p determined by disregarding the 7 mm and 8 mm ligaments length are in good agreement with the ones derived from the regular EWF method, Figure 14.

CONCLUSIONS

A new technique was developed to better understanding the EWF experiments. It revealed a narrow window in ligament length where the method may be applied rigorously, i.e. following the mechanical hypotheses. Experimentally, the estimation of w_e and βw_p parameters remains satisfactory in a much broader range of filament length. It suggests that the initial hypotheses for the Cotterell test may be too demanding. The coupled measurements proposed in this study permitted to determine w_e and βw_p with a single sample. The only limitation of this new method is that its rigorous application requires a material that becomes birefringent under constraints. A tensile test coupled to photoelasticity may first be used to determine the stress optical coefficient of the materials. The choice of the right ligament length L is essential to obtain reliable results. It must be in the validity range of $5t < L < (2r_p \cdot W/3)$. The coupled measurements showed that one should preferentially use a ligament length as far from these limits as possible. If L is close to $5t$, OPDZ area is small and difficult to observe accurately. In contrast, if L is close to $W/3$, w_e may be overestimated. $L=5$ mm seems to be a good compromise in our case. The series of measurements shed some new light on the EWF testing method and will now be very useful to determine the resistance to crack propagation with very little amount of material. We believe it

will be especially helpful for expensive or hard to process polymeric films or to characterize the heterogeneous behavior of films, for instance after ageing.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge the ANR (French National Research Agency) for his financial support of the EMMA-PIV projects. This work was performed within the framework of the center of Excellence of Multifunctional Architected Materials (CEMAM) n°AN-10-LABX-44-01. Special thanks are also given to Pauline Ratel and Nicolas Crowin for their assistance and numerous hours to perform experimental work.

REFERENCES

1. Barany, T.; Czigany, T.; Karger-Kocsis, J. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 1257.
2. Wu, J.; Mai, Y. W. *Polym. Eng. Sci.* **1996**, *36*, 2275.
3. Saleemi, A. S.; Nairn, J. A. *Polym. Eng. Sci.* **1990**, *30*, 211.
4. Mai, Y. W.; Powell, P. J. *Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **1991**, *29*, 785.
5. Mai, Y. W.; Cotterell, B. *Int. J. Fract.* **1986**, *32*, 105.
6. Karger-Kocsis, J.; Czigany, T. *Polymer* **1996**, *37*, 2433.
7. Barany, T.; Foldes, E.; Czigany, T. *Express. Polymer. Lett.* **2007**, *1*, 180.
8. Garnier, G.; Chehab, B.; Yrieix, B.; Brechet, Y.; Flandin, L. *J. Mater. Sci.* **2009**, *44*, 5537.
9. Vu, H. N.; Gauthier, C.; Lame, O.; Cavaillé, J. Y. *Polym. Int.* **2012**, *61*, 1094.
10. Moukheiber, E.; Bas, C.; Flandin, L. *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 2717.
11. Barany, T.; Karger-Kocsis, J.; Czigany, T. *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, *82*, 271.
12. Ho, C. H.; Vu-Khanh, T. *Theor. Appl. Fract. Mech.* **2004**, *41*, 103.
13. Light, M. E.; Lesser, A. J. *J. Mater. Sci.* **2005**, *40*, 2861.
14. Lee, C. H.; Sue, H. J.; Fiscus, D. M. *Polym. Test* **2013**, *32*, 256.
15. Peres, F. M.; Shön, C. G. *J. Mater. Sci.* **2008**, *43*, 1844.
16. Pegoretti, A.; Castellani, L.; Franchini, L.; Mariani, P.; Penati, A. *Eng. Fract. Mech.* **2009**, *76*, 2788.
17. Na, B.; Lv, R. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2006**, *44*, 2880.
18. Mai, Y. W.; Cotterell, B.; Horlyck, R.; Vigna, G. *Polym. Eng. Sci.* **1987**, *27*, 804.
19. Kwon, H. J.; Jar, P. Y. B. *Polym. Eng. Sci.* **2007**, *47*, 1327.
20. Chan, W. Y. F.; Williams, J. G. *Polymer* **1994**, *35*, 1666.
21. Casellas, J. J.; Frontini, P. M.; Carella, J. M. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *74*, 781.
22. G'sell, C.; Jonas, J. J. *J. Mater. Sci.* **1979**, *14*, 583.
23. Broberg, K. B. *J. Mech. Phys. Solids* **1975**, *23*, 215.
24. Broberg, K. B. *J. Mech. Phys. Solids* **1971**, *19*, 407.
25. Broberg, K. B. *Int. J. Fract. Mech.* **1968**, *4*, 11.
26. Cotterell, B.; Reddel, J. K. *Int. J. Fract.* **1977**, *13*, 267.
27. Cotterell, B.; Pardo, T.; Atkins, A. G. *Eng. Fract. Mech.* **2005**, *72*, 827.
28. Brémand, F.; Cotttron, M.; Doumalin, P.; Dupré, J. C.; Germaneau, A.; Valle, V. *Techniques De L'ingénieur* **2011**, R1850v2, 1.
29. M. Magnus, Michel-Lévy Color Chart. Identification of Minerals in Polarized Light. Technical Report, Carl Zeiss Microlmaging GmbH TU Bergakademie Freiberg – Institute of Geology and Paleontology, **2011**.
30. Koyama, K.; Ishizuka, O. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **1989**, *27*, 297.
31. Gortemaker, F. H.; Hansen, M. G.; de Cindio, B.; Janeschitz-Kriegl, H. *Rheol. Acta.* **1976**, *15*, 242.
32. Ll, M.; Maspocho, V.; Hénault, D.; Ferrer-Balas, J.; Ivelasco, O. O.; Santana, *Polym. Test* **2000**, *19*, 559.
33. Karger-Kocsis, J. *Polym. Bull.* **1996**, *37*, 119.
34. Williams, J. G.; Rink, M. *Eng. Fract. Mech.* **2007**, *74*, 1009.
35. Hodgkinson, J. M.; Williams, J. G. *J. Mater. Sci.* **1981**, *16*, 50.
36. Zhao, H.; Li, R. K. Y. *Mech. Mater.* **2006**, *38*, 100.
37. Martinez, A. B.; Gamez-Perez, J.; Sanchez-Soto, M.; Velasco, J. I.; Santana, O. O.; Ll, M.; Maspocho, *Eng. Fail. Anal.* **2009**, *16*, 2604.

Mécanismes de dégradation des enveloppes barrière pour application PIV.

Résumé

Le panneau isolant sous vide, PIV est principalement constitué d'un matériau de cœur nano-poreux encapsulé sous vide par une enveloppe barrière multicouche polymère-métal. Dans l'objectif d'étendre le domaine d'emploi des PIV sur le marché de l'isolation thermique du bâtiment, il est nécessaire d'améliorer les performances d'étanchéités et la résistance en température et humidité des complexes barrières métallisés, ces derniers représentant le point faible des PIV. Ce travail a pour objectif d'identifier les différentes modifications subies par ces complexes au cours de leurs fonctionnement et de déterminer les mécanismes à l'origine de leur dégradation prématurée. Des vieillissements à 70 °C et 90 %RH (conditions maximales d'utilisations identifiées pour le bâtiment français) ont été réalisés à la fois sur les composants, sur les complexes et sur les PIV pour des temps compris entre 1 et 870 jours. A l'échelle microscopique, la dégradation chimique du polyéthylène téréphthalate (PET) et de l'adhésif polyuréthane (PU) ont été étudiées par spectroscopie IR. Des marqueurs de l'hydrolyse ont ainsi pu être identifiés et ont permis de mettre en évidence la dégradation de ces deux composants au sein du complexe. L'hydrolyse ayant des répercussions directes sur les propriétés mécaniques des polymères explique la fragilisation à long terme de l'enveloppe. L'action de l'eau entraîne également un gonflement et une plastification du PET, mis en évidence par mesure gravimétrique. Ces derniers peuvent entraîner des modifications de microstructure ayant des répercussions directes sur les mécanismes de transports des molécules d'eau et ainsi participer à la fragilisation du complexe. A l'échelle macroscopique, des mesures fines de retrait des films polymères ont été réalisées. Ces dernières ont été corrélées aux différentes délaminations de l'enveloppe barrière. Des analyses aux interfaces ont permis de déterminer le mode de rupture, adhésif ou cohésif.

Mots clés : PIV, multicouche polymère-métal, dégradation, durabilité, vieillissement, hydrolyse PET, hydrolyse PU, retrait, mesure de sorption.

Vacuum Insulation Panels (VIPs): Defects identification on the multilayer in order to investigate the effect of hygrothermal ageing in severe conditions

Abstract

Vacuum Insulation Panels (VIPs) were already developed some time ago for low-temperature applications such as refrigerators. More recently, they have been used for the building application. They consist of a fine powder or fiber core material (fumed silica, glass fiber, PU foam) enveloped by a polymer-metal. The latter is responsible for preventing gas and water molecules from breaking the vacuum. Nevertheless, the use of VIPs for this application was limited for applications in severe conditions as for example: temperature, humidity and mechanical load. At high temperature and/or humidity, the most critical component of a VIP is the envelope: both for the tightness point of view and for its degradation. Consequently in these conditions, the vacuum was degraded and durability of the panel performance was decreased sharply.

This work focuses on the degradation mechanisms of the polymer-metal envelope. The effect of hygrothermal ageing (70 °C and 90 %RH) on envelope was investigated at different scales:

- Microscopic: High humidity is at the origin of the hydrolysis of some components such as Polyethylene terephthalate (PET) and polyurethane adhesive (PU). Hydrolysis is directly at the origin of the changes mechanical properties, leading to embrittlement of the complex. An additional microstructural modifications was evidence in PET at high humidity and also contributes to embrittlement of the complex.
- Macroscopic: shrinkage of polymer film seems to be the origin of debonding in polymer-metal multilayer.

Keywords: VIP, polymer-metal multilayer, degradation, durability, ageing, PET hydrolysis, PU hydrolysis, shrinkage, sorption measurement.