



**HAL**  
open science

# Influence de la microstructure semi-cristalline du Poly(Ether-Ketone-Ketone) sur la perméabilité à l'hydrogène

Tristan Durand, Olivier de Almeida

## ► To cite this version:

Tristan Durand, Olivier de Almeida. Influence de la microstructure semi-cristalline du Poly(Ether-Ketone-Ketone) sur la perméabilité à l'hydrogène. JNC23: Journées Nationales sur les Composites 2023, AMAC, UFC, Supmicrotech-ENSMM, CNRS, Jul 2023, Besançon, France. hal-04606794

**HAL Id: hal-04606794**

**<https://hal.science/hal-04606794>**

Submitted on 10 Jun 2024

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

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

# **Influence de la microstructure semi-cristalline du Poly(Ether-Ketone-Ketone) sur la perméabilité à l'hydrogène**

## ***Influence of semi-crystalline microstructure on hydrogen permeability of Poly(Ether-Ketone-Ketone)***

**T. Durand<sup>1</sup>, O. De Almeida<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> : Institut Clément Ader  
Université de Toulouse, CNRS UMR 5312, IMT Mines Albi, UPS, INSA, ISAE-SUPAERO  
Campus Jarlard, 81013 Albi, France  
e-mail : tristan.durand@mines-albi.fr

### **Résumé**

Dans un contexte de transition écologique, l'aéronautique s'oriente dans le développement d'avions à propulsion hydrogène. Aussi, la recherche de légèreté étant toujours essentielle dans ce secteur, de nouveaux réservoirs en matériaux polymères et composites doivent être développés pour stocker ce nouveau carburant. L'étanchéité des réservoirs est alors le critère primordial, et celle-ci est caractérisée par la perméabilité des matériaux.

Le Poly-Ether-Ketone-Ketone (PEKK) fait partie des polymères envisagés pour la fabrication de ces réservoirs. Dans le but de mieux comprendre les phénomènes gouvernant leur perméabilité, des tests ont été réalisés sur différents PEKK ayant des ratios T/I et des taux de cristallinité différents. Les résultats montrent que le taux de cristallinité n'est pas forcément synonyme de meilleure étanchéité et qu'il est nécessaire d'affiner la description de la microstructure par les 3 phases Cristal/MAF/RAF afin de prédire le comportement en perméation de ce matériau semi-cristallin. Il apparaît que l'augmentation du ratio T/I du PEKK favorise la diffusion au sein de la RAF, limitant donc l'effet bloquant des cristallites.

### **Abstract**

In a context of ecological transition, aeronautics is moving towards the development of hydrogen-powered aircraft. Also, the search for lightness being always essential in this sector, new tanks made of polymer and composite materials must be developed to store this new fuel. The tightness of the tanks is therefore the primary criterion, and this is characterized by the permeability of the materials.

Poly-Ether-Ketone-Ketone (PEKK) is one of the polymers considered for the manufacture of these tanks. In order to better understand the phenomena governing their permeability, tests were carried out on different PEKK with different T/I ratios and crystallinity rates. The results show that the crystallinity ratio is not necessarily synonymous of a better impermeability and that it is necessary to refine the description of the microstructure by the 3 phases Crystal/MAF/RAF in order to predict the permeation behavior of this semi-crystalline material. It appears that increasing the T/I ratio of PEKK favors diffusion within the RAF, thus limiting the blocking effect of crystallites.

**Mots Clés :** Perméabilité, Hydrogène, Polymère, Composite, Réservoirs

**Keywords :** Permeability, Hydrogen, Polymer, Composite, Storage

## **1. Introduction**

Le développement de réservoirs de stockage d'hydrogène (H<sub>2</sub>) en matériaux organiques est une condition essentielle pour le déploiement de ces technologies dans le domaine des transports. En effet, qu'il s'agisse d'un stockage à l'état gazeux sous pression ou à l'état liquide dans des conditions cryogéniques, la réduction de la masse des réservoirs est essentielle, en particulier pour le transport aéronautique et spatial. La fabrication de réservoirs de stockage à l'aide de composites haute performance renforcés de fibres longues représente ainsi une option pertinente. Pour autant, stocker de l'hydrogène avec des matériaux polymères ou composites reste un véritable défi en raison du faible encombrement stérique de la molécule de dihydrogène. Le contrôle des fuites des réservoirs nécessite donc une parfaite compréhension des phénomènes de perméation.

La cristallinité des matrices thermoplastiques constitue un facteur clé de la solubilité et de la diffusion des gaz dans les polymères et composites à matrice thermoplastique [1]. Cette étude vise donc à mieux comprendre le rôle de la structure cristalline sur la perméation des gaz et en particulier dans les composites à matrice thermoplastique haute performance de la famille des Poly(Aryl-Ether-Ketone) (PAEK). Etant donné que la cristallinité du Poly(Ether-Ether-Ketone) (PEEK) peut difficilement être modifiée, le Poly(Ether-Ketone-Ketone) (PEKK) a été sélectionné pour étudier la perméabilité en fonction de sa cristallinité.

## 2. Théorie de la perméabilité

La théorie de la perméabilité repose sur le couplage de phénomènes de diffusions et de sorption/désorption [2]. La perméabilité est, en effet, définie par le produit de la diffusion, qui définit la cinétique du transport moléculaire dans la matière, et de la solubilité, qui représente l'affinité thermodynamique ( $P = D \times S$ ). Ses unités sont :

$$P = \frac{n_{gaz} [mol] \times \text{épaisseur} [m]}{\text{temps} [s] \times dp [MPa] \times \text{Surface} [m^2]} \quad (\text{Eq.1})$$

Le mouvement diffusif résulte d'un gradient de pression partielle au sein d'un échantillon qui se traduit par un gradient de concentration de l'espèce diffusante. Il est généralement décrit par la loi de diffusion de Fick :

$$J(x, t) = -D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \quad (\text{Eq.2})$$

Avec  $C$  la concentration ( $\text{mol.m}^{-3}$ ),  $D$  le coefficient de diffusion ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ) supposé indépendant de  $C$  et  $J$ , la densité de flux surfacique molaire ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ). D'autre part, dans le cas de gaz simples à faible pression ( $p < 10$  bars) où les interactions gaz-polymère sont négligeables [1], la solubilité  $S$  peut être définie par la loi d'Henry et injectée dans l'Eq.2 pour définir complètement la perméabilité :

$$C = S \times p \quad (\text{Eq.3})$$

$$J(x, t) = -D \times S \times \frac{\partial p(x, t)}{\partial x} \quad (\text{Eq.4})$$

$$J(x, t) = -P \times \frac{\partial p(x, t)}{\partial x} \quad (\text{Eq.5})$$

## 3. Matériaux et méthodes

### 3.1 Matériaux d'étude

Des échantillons de PEKK de différents ratios Terephthaloyl/Isophthaloyl (T/I) ont été fournis par ARKEMA sous forme de films de 100 $\mu\text{m}$ . Les propriétés fournisseurs de ces matériaux sont regroupées dans le Tab. 1.

L'extrusion des films induisant des taux de refroidissement élevés, les films sont globalement amorphes. Un traitement thermique à l'état caoutchoutique (allant de 250°C à 200°C selon le ratio T/I [3]) a permis d'ajuster leur cristallinité par cristallisation froide. Le taux de cristallinité massique  $X_c$  des films initiaux et traités a été déterminé par calorimétrie différentielle à balayage (DSC Perkin Elmer 8000) selon la formule suivante :

$$X_c = \frac{\Delta H_f - \Delta H_{cf}}{\Delta H_{100\%}} \quad (\text{Eq.6})$$

Avec  $\Delta H_f$ , l'enthalpie de fusion en  $J.g^{-1}$ ,  $\Delta H_{cf}$ , l'enthalpie de cristallisation froide et  $\Delta H_{100\%}=130 J.g^{-1}$ , l'enthalpie de fusion du cristal de PEKK [4]. Les mesures ont été réalisées sur des échantillons de polymères purs de 8-10 mg en utilisant une rampe de chauffage de  $10^\circ C.min^{-1}$ . Les valeurs des taux de cristallinité massique des échantillons bruts et traités thermiquement sont disponibles dans le Tab. 2. La cristallisation froide a permis d'obtenir des cristallinités allant de 22% pour le 6002 jusqu'à 33% pour le 8002. Sans surprise, la cristallinité varie proportionnellement au ratio T/I due à la proportion de monomères linéaires croissante.

PEKK	6002	7002	8002
Formule chimique	$C_{20}H_{12}O_3$		
$T_g$ ( $^\circ C$ )	160	162	165
$T_f$ ( $^\circ C$ )	305	332	358
Ratio T/I	60/40	70/30	80/20

Tab. 1 : Caractéristiques thermiques et chimiques du PEKK pour différents ratios T/I

### 3.2 Mesures de perméabilité

La perméabilité a été mesurée à l'aide d'un dispositif d'essais développé spécialement pour le projet (Fig 1.a). Il est basé sur le principe de la différence de pression partielle entre une chambre d'admission et de détection. Pour des raisons de sécurité, le gaz utilisé dans cet article pour la perméabilité est l'hélium 6.0 qui a une taille proche à celle de l'hydrogène. La pression est fixée à 0.5 bar dans la chambre d'admission et à  $p < 10^{-4}$  mbar dans la chambre de détection. Le gaz traversant le matériau est détecté soit par un capteur de pression à cathode froide (volume fermé), soit par un spectromètre de masse.

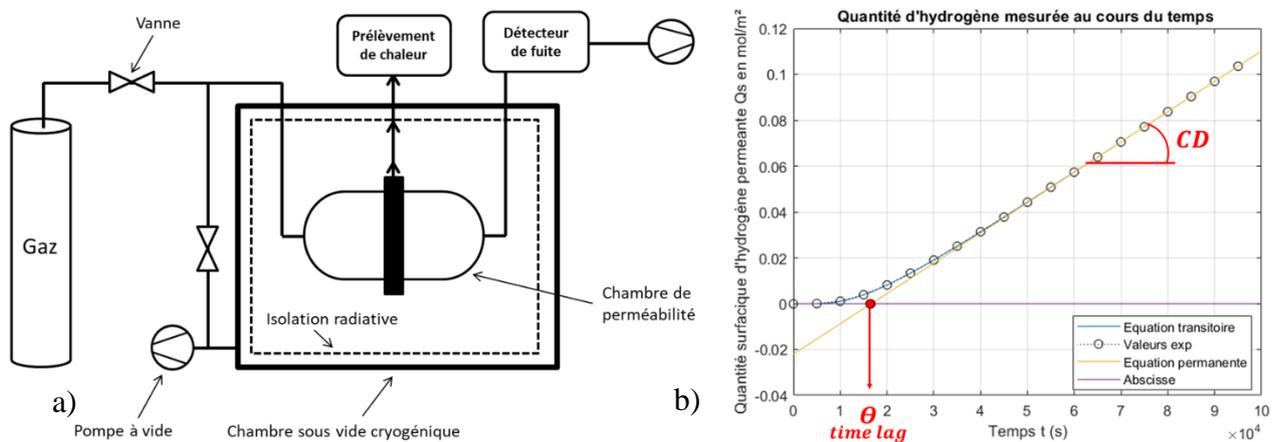


Fig 1 : Schématisation de l'appareil de perméabilité au gaz (a) et d'un exemple de courbe de résultat (b)

Expérimentalement, la perméabilité, diffusion et solubilité se déterminent à partir d'une courbe traçant une quantité de gaz traversant la membrane en fonction du temps (Fig 1.b). Le coefficient directeur  $CD$  de la courbe permet de déduire la perméabilité :

$$P = CD \times \frac{e}{p_{admission}} \quad (Eq.7)$$

Avec  $e$  l'épaisseur de la membrane (m) et  $p_{admission}$ , la pression d'admission de gaz (MPa). Le coefficient de diffusion se détermine grâce au « time-lag »  $\theta$  représentant le temps de transition du système vers un régime permanent :

$$D = \frac{e^2}{6\theta} \quad (\text{Eq.8})$$

Enfin, la solubilité résulte du rapport de la perméabilité par la diffusion :

$$S = \frac{P}{D} \quad (\text{Eq.9})$$

## 4. Résultats et discussions

### 4.1 Résultats expérimentaux de perméabilité, diffusion et solubilité

Les résultats de perméabilité, diffusion et solubilité à l'hélium des polymères amorphes et semi-cristallins sont répertoriés dans le Tab. 2.

PEKK		$X_c$ (%)	$X_{MAF}$ (%)	$X_{RAF}$ (%)	$P \times 10^9$ (mol.m <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> .MPa <sup>-1</sup> )	$D \times 10^{10}$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$S$ (mol.m <sup>-3</sup> . MPa <sup>-1</sup> )
6002	I	1.10	90.3	8.60	1.93	1.69	11.4
	C	22.0	47.0	31.0	0.995	1.20	8.28
7002	I	1.20	84.6	14.2	1.87	1.66	11.3
	C	28.0	40.0	32.0	0.968	1.26	7.67
8002	I	6.20	75.4	18.4	1.71	1.55	11.0
	C	33.0	30.0	37.0	1.00	1.34	7.46

Tab. 2 : Résultats de perméabilité  $P$ , diffusion  $D$  et solubilité  $S$  pour différents PEKK dans leur état initial (I) et cristallisé (C)

L'analyse préliminaire des résultats confirme bien l'effet bloquant de la phase cristalline sur la perméabilité du gaz. Néanmoins, la courbe  $P = f(X_c)$  obtenue avec l'ensemble des données des 3 grades de PEKK (Fig 2.a) montre que, contrairement à ce qui pouvait être attendu d'après la littérature [6], la perméabilité cesse de décroître à partir d'un certain niveau de cristallinité. En effet, les 3 grades ont des taux de cristallinités bien différents mais ont des perméabilités très proches. Cela laisse à penser que le ratio T/I a un impact sur la perméabilité et que les 3 matériaux sont à considérer séparément (Fig 2.b).

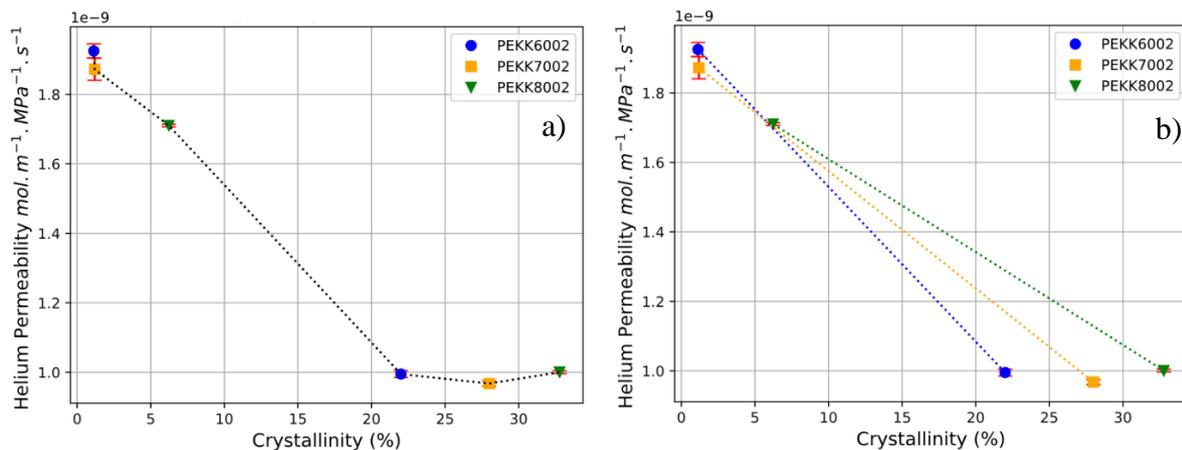


Fig 2 : Evolution de la perméabilité en fonction de la cristallinité pour différents ratios T/I analysés ensemble (a) et séparément (b)

L'influence du ratio T/I est confirmée en distinguant les contributions de  $D$  et  $S$  sur la perméabilité (Fig 3). Il apparaît en effet distinctement que si la solubilité décroît continument pour les 3 matériaux

en fonction du taux de cristallinité, l'évolution de la diffusion avec la cristallinité présente une discontinuité. Les trois grades de PEKK semblent donc bien avoir des comportements distincts.

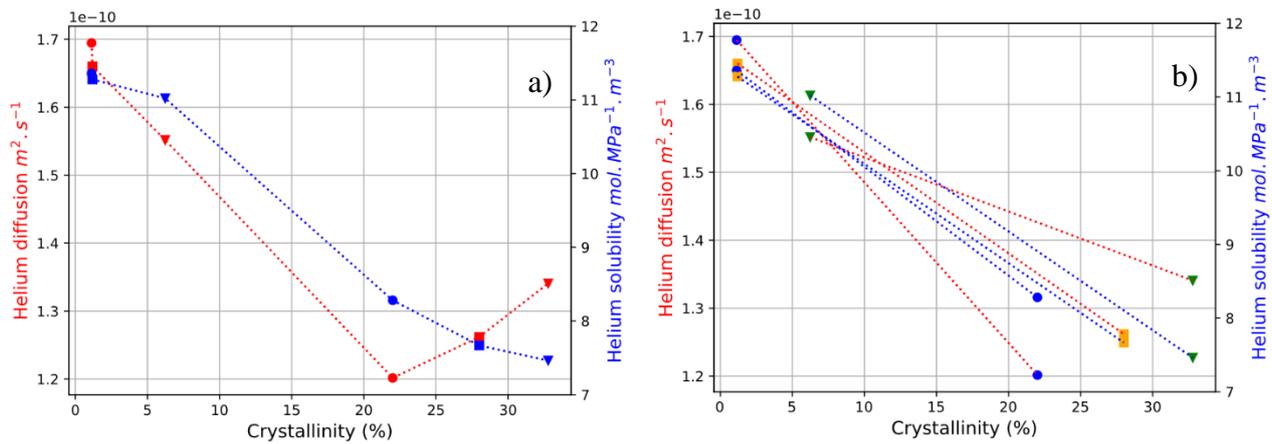


Fig 3 : Evolution de la diffusion et solubilité en fonction de la cristallinité pour différents ratios T/I analysés ensemble (a) puis séparément (b)

#### 4.2 Analyse biphasique de la perméabilité

La première hypothèse qui peut être avancée pour expliquer la différence de comportement des 3 grades de PEKK, c'est que leur phase amorphe présente un comportement différent en fonction du ratio T/I (la phase cristalline étant supposée imperméable). Ceci peut être analysé en identifiant les propriétés des phases amorphes de chaque grade en considérant des matériaux biphasique Cristal/Amorphe [1].

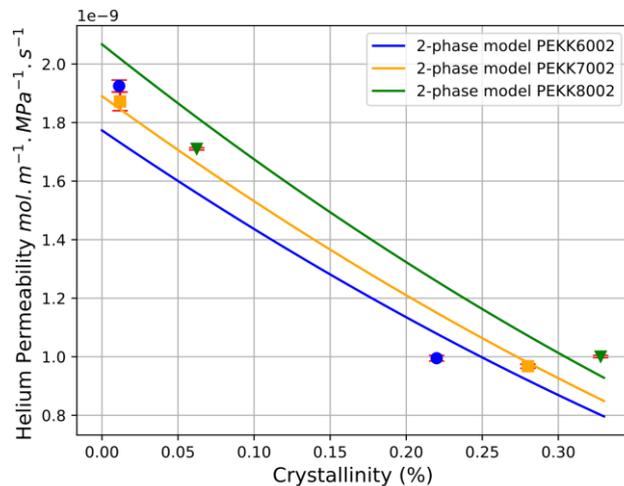


Fig 4 : Prédiction de la perméabilité à partir du modèle biphasique par méthode inverse, et valeurs des coefficients de diffusion  $D_a$  et solubilité  $S_a$  de la phase amorphe identifiées à partir du modèle biphasique (Eq. 10)

PEKK	6002	7002	8002
$D_a$ [ $m^2.s^{-1}$ ]	1.99	2.05	2.14
$S_a$ [ $mol.MPa^{-1}.m^{-3}$ ]	8.93	9.22	9.65

Cette approche consiste à décrire la perméabilité  $P_{sc}$  des matériaux semi-cristallins au travers des contributions  $P_a$ ,  $D_a$  et  $S_a$ , respectivement la perméabilité, la diffusion et la solubilité de la phase amorphe selon l'Eq.10.

$$P_{SC} = (1 - X_c)D_a \times (1 - X_c)S_a = (1 - X_c)^2 P_a \quad (\text{Eq. 10})$$

L'évolution de la perméabilité avec la cristallinité est globalement retranscrite avec le modèle biphasique dans la mesure où la cristallinité reste le facteur principal de la réduction de la perméation. Ce modèle s'avère toutefois incapable de retranscrire le changement de comportement induit par le ratio T/I de monomères. De plus, contrairement aux résultats expérimentaux qui suggèrent un

changement important du régime de diffusion en fonction du ratio T/I, le modèle indique préférentiellement une augmentation de la solubilité de la phase amorphe avec le ratio T/I alors que les matériaux ont des natures chimiques identiques.

### 4.3 Microstructure semi-cristalline triphasique

Une explication de la différence de comportement des grades de PEKK a pu être trouvée en affinant l'analyse de la microstructure semi-cristalline. L'analyse DSC des échantillons a en effet révélé une relation non linéaire entre l'enthalpie de fusion du matériau et sa capacité calorifique au passage de la température de transition vitreuse  $T_g$  (Fig 5). Cette observation indique la présence d'une phase supplémentaire dans le système Cristal/Amorphe : la « Phase Rigide Amorphe » (RAF). Elle correspond à une phase amorphe contrainte à proximité des cristallites. Par opposition, la partie amorphe libre de contraintes est nommée « Phase Mobile Amorphe » (MAF). Leurs pourcentages massiques peuvent être déterminées par DSC grâce aux formules suivantes :

$$X_{RAF} = 1 - X_{MAF} - X_c \quad (\text{Eq.11})$$

$$X_{MAF} = \frac{\Delta C_p(T_g)}{\Delta C_{p,0\%}(T_g)} \quad (\text{Eq.12})$$

Avec  $\Delta C_p(T_g)$ , le saut de capacité thermique massique au passage de la transition vitreuse à la température  $T_g$  en  $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{C}^{-1}$ , et  $\Delta C_{p,0\%}(T_g)$  le changement de capacité thermique massique à  $T_g$  pour un polymère 100% amorphe (obtenu par extrapolation des données expérimentales).

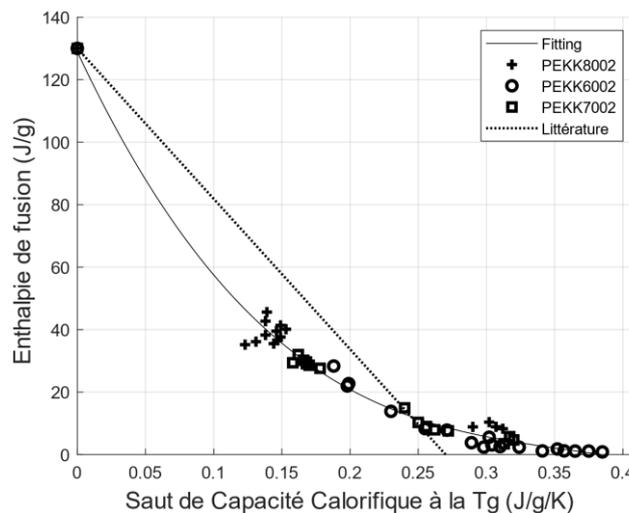


Fig 5 : Evolution de l'enthalpie résiduelle de cristallisation du PEKK sur différents ratios T/I en fonction du saut de capacité calorifique à la Tg. Mesures faites par DSC à 10°C/min.

Comme le montre la Fig 5, les résultats de  $\Delta C_p(T_g)$  et de  $X_c$  pour les trois grades de PEKK et pour différents temps de traitement thermique indiquent que la relation entre le taux de MAF et le taux de cristallinité est identique quel que soit le grade de PEKK considéré. L'évolution non linéaire confirme par ailleurs la présence d'un taux de RAF significatif dans les trois grades. A noter également que la valeur obtenue dans cette étude pour  $\Delta C_{p,0\%}(T_g)$  est de 0.384 J/g/K. Elle diffère de celle du PEEK disponible dans la littérature (0.27 J/g/K dans [5]).

A partir de la description triphasique de la microstructure semi-cristalline des différents grades de PEKK, il est possible de modéliser la perméabilité des polymères à partir de la contribution de la RAF et de la MAF [7] :

$$D_{SC} = X_{MAF}D_{MAF} + X_{RAF}D_{RAF} \quad (\text{Eq.13})$$

$$S_{SC} = X_{MAF}S_{MAF} + X_{RAF}S_{RAF} \quad (\text{Eq.14})$$

$$P_{SC} = D_{SC} \times S_{SC} \quad (\text{Eq.15})$$

A partir des taux massiques de MAF et RAF, ce modèle permet de découpler leurs contributions sur la diffusion et la solubilité (Fig 6.b & c).

En distinguant les phases amorphes mobile et rigide, la perméabilité peut être prédite avec précision (Fig 6.a), ce qui conforte la pertinence du modèle triphasique proposé. Les valeurs obtenues indiquent par ailleurs que la RAF joue un rôle non-négligeable sur la perméabilité du polymère, les autres valeurs de diffusion et de solubilité restant globalement constantes (Fig 6.b & c). Ce résultat est donc cohérent avec les résultats expérimentaux qui montrent une évolution significative de la diffusion avec le ratio T/I.

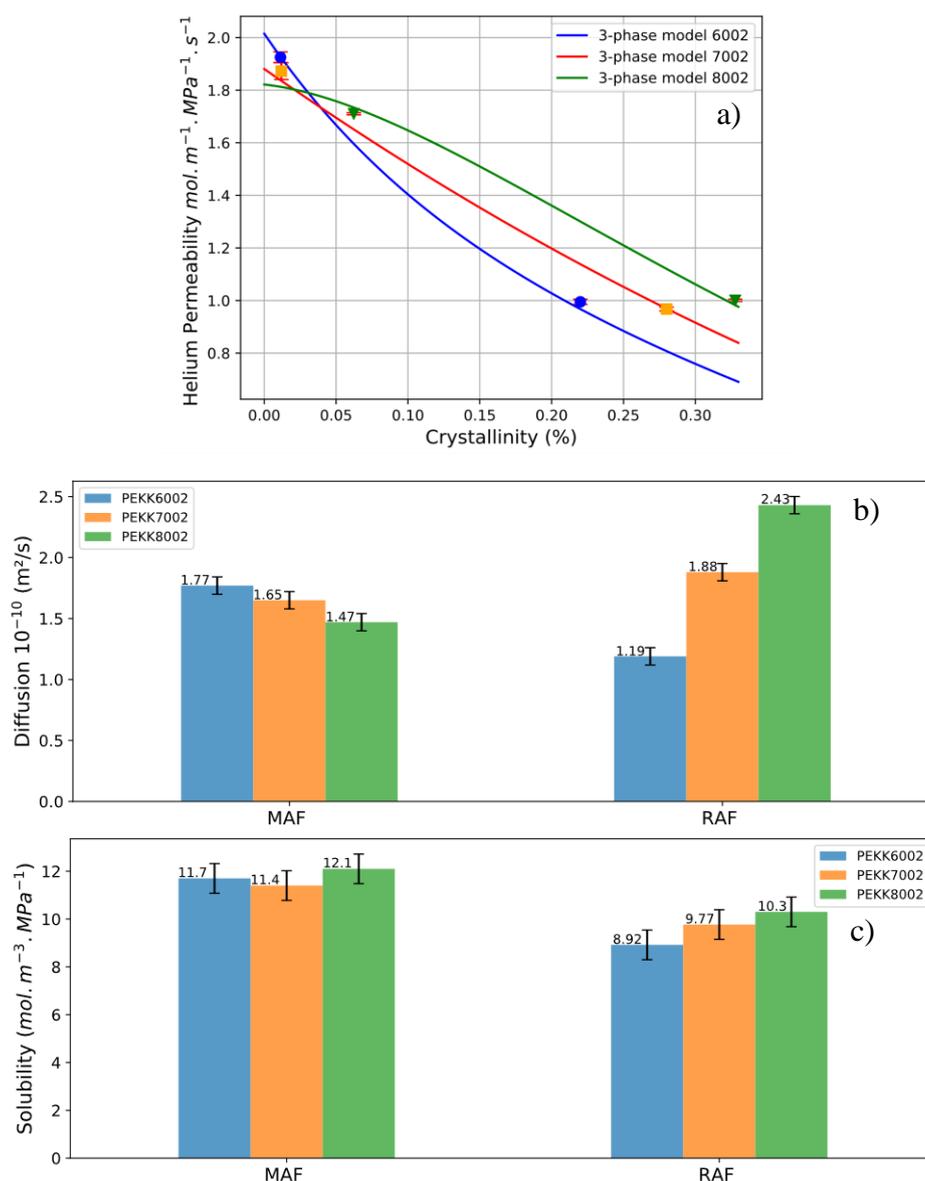


Fig 6 : Prédiction de la perméabilité à partir du modèle triphasique par méthode inverse (a), et valeurs des coefficients de diffusion  $D_a$  (b) et solubilité  $S_a$  (c) des phases MAF et RAF identifiées à partir du modèle triphasique (Eq. 13-15)

Selon le ratio T/I, la perméation au sein du polymère augmente en raison de l'augmentation de la diffusion dans la RAF. Deux explications peuvent être avancées pour expliquer cela [7]. Il pourrait s'agir d'une différence de densité entre la RAF et la MAF qui laisserait plus ou moins passer le gaz.

Cependant, il semblerait qu'il y ait autant de sources indiquant que la RAF est moins dense que la MAF que son contraire, ce qui ne permet pas de trancher. Ce comportement pourrait aussi être provoqué par la présence de volume libre dont la présence serait plus ou moins favorisée par la différence de mobilité de la RAF en fonction du ratio T/I.

### Conclusions et perspectives

La comparaison de grades de PEKK avec différents ratios T/I et taux de cristallinité a permis d'étudier l'impact de la microstructure sur la perméabilité. Les résultats expérimentaux ont révélé que le ratio de monomères T/I influence le comportement en perméabilité du PEKK. La description de la microstructure du PEKK avec une approche triphasique Cristal/RAF/MAF permet d'expliquer les différences constatées entre les matériaux. En particulier, il apparaît que la RAF a un rôle non négligeable sur la diffusion du gaz au sein de ces polymères et que cet effet est d'autant plus marqué que le taux de cristallinité est élevé. Ceci pourrait être lié à un changement de densité de la RAF en fonction du grade de PEKK.

Dans le cadre du projet HYPOCCRYT, l'influence de la microstructure sur la perméabilité sera également étudiée dans le domaine cryogénique ( $T < 120\text{K}$ ), c'est-à-dire, au plus proche des conditions d'utilisation des réservoirs LH2. La thermo dépendance de la diffusion et de la solubilité sera analysée en détail, en prenant notamment en compte le rôle de la RAF.

### Remerciements

Nous remercions la région Occitanie et Airbus pour le financement du projet « Hydrogen Permeability of Organic Composites at Cryogenic Temperatures » (HYPOCCRYT). Nous tenons aussi à remercier Arkema pour la fourniture des matériaux.

### Références

- [1] M. H. Klopffer et B. Flaconneche, « Transport Properties of Gases in Polymers: Bibliographic Review », *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*, vol. 56, n° 3, p. 223-244, mai 2001, doi: 10.2516/ogst:2001021.
- [2] J. Crank, *The mathematics of diffusion*, 2d ed. Oxford, [Eng]: Clarendon Press, 1975.
- [3] T. Choupin, « Mechanical performances of PEKK thermoplastic composites linked to their processing parameters », p. 143.
- [4] D. J. Blundell et B. N. Osborn, « The morphology of poly(aryl-ether-ether-ketone) », *Polymer*, vol. 24, n° 8, p. 953-958, août 1983, doi: 10.1016/0032-3861(83)90144-1.
- [5] B. Wunderlich, « The ATHAS database on heat capacities of polymers », *Pure and Applied Chemistry*, vol. 67, n° 6, p. 1019-1026, janv. 1995, doi: 10.1351/pac199567061019.
- [6] L. Monson, S. I. Moon, et C. W. Extrand, « Permeation resistance of poly(ether ether ketone) to hydrogen, nitrogen, and oxygen gases », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 127, n° 3, p. 1637-1642, févr. 2013, doi: 10.1002/app.37517.
- [7] U. Sonchaeng, F. Iñiguez-Franco, R. Auras, S. Selke, M. Rubino, et L.-T. Lim, « Poly(lactic acid) mass transfer properties », *Progress in Polymer Science*, vol. 86, p. 85-121, nov. 2018, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2018.06.008.