

# Perméabilité dans le PE fondu

La perméation de gaz dans les polymères fait l'objet de nombreuses études en modélisation moléculaire. La diffusion est déterminée par la dynamique [73, 81–87] ou par la méthode de Monte Carlo cinétique [88]. La solubilité est calculée par la méthode de Monte Carlo classique [11, 25, 74, 87]. Le polyéthylène fait partie des polymères les plus étudiés, aussi bien en modélisation moléculaire [11, 25, 73] que par des équations d'état, comme PC-SAFT [89–91] ou les contributions de groupe GCLF-EOS [92].

La température de fusion du polyéthylène se situe vers 403 K, ce qui est bien au-dessus des températures d'utilisation de ce polymère dans les conduites flexibles. La modélisation à haute température (433 K) de la perméabilité de gaz dans le fondu de PE est plus aisée car l'échantillonnage de l'espace des phases et des configurations est facilité par l'apport d'énergie thermique au système.

Les résultats à haute température servent donc à tester les modèles et les méthodes (mouvements Monte Carlo et ensemble osmotique) afin de les appliquer ensuite à basse température, dans le polymère semi-cristallin.

## 1 Validation des potentiels sur les chaînes courtes

Le choix des potentiels moléculaires s'est basé sur l'expérience acquise au sein du laboratoire. Le potentiel AUA4 [53, 93, 94], basé sur le modèle AUA de Toxvaerd [95, 96], est utilisé pour les alcanes. Pour les gaz, comme indiqué dans le chapitre 3, des modèles de la littérature ont été choisis.

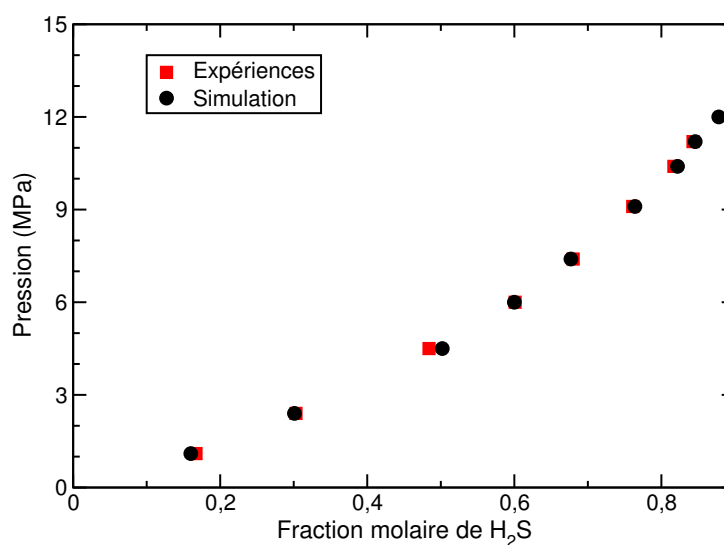


FIG. 5.1 – Equilibre liquide-vapeur de H<sub>2</sub>S/nC<sub>15</sub> à 426,6 K. Les points expérimentaux sont extraits du travail de Laugier et Richon [97]. Les simulations ont été faites dans l'ensemble de Gibbs NPT [66].

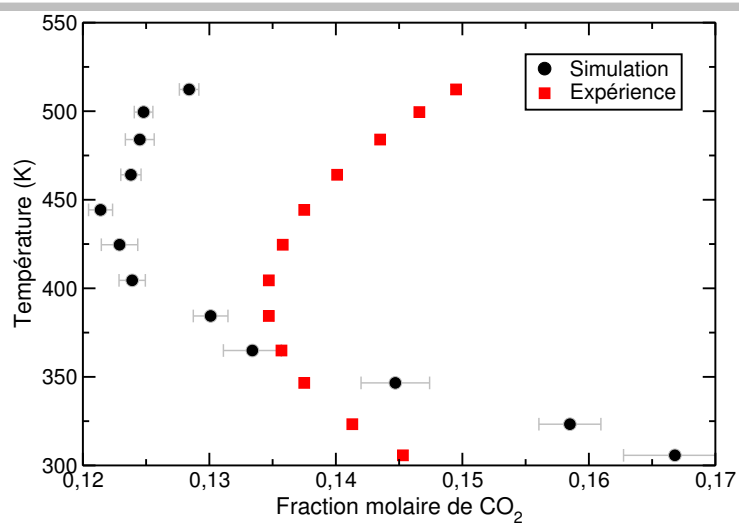


FIG. 5.2 – Isochore d'un mélange CO<sub>2</sub>/nC<sub>16</sub>. La fraction molaire de CO<sub>2</sub> est prise dans la phase liquide. Les points expérimentaux proviennent du travail de Breman [98].

### 1.1 H<sub>2</sub>S/nC<sub>15</sub> et CO<sub>2</sub>/nC<sub>16</sub>

En s'appuyant sur les résultats d'expériences menées sur des systèmes gaz/chaînes courtes, par Laugier et Richon pour H<sub>2</sub>S/nC<sub>15</sub> [97] et par Breman pour CO<sub>2</sub>/nC<sub>16</sub> [98], des simulations ont été réalisées pour valider les potentiels choisis.

Comme le montre la figure 5.1, le potentiel de Kristof et Liszi [34] pour H<sub>2</sub>S reproduit parfaitement la courbe d'équilibre liquide-vapeur dans le pentadécane (nC<sub>15</sub>). Pour CO<sub>2</sub>, l'isochore (voir figure 5.2) a été calculée grâce à des simulations dans l'ensemble de Gibbs NVT, en se basant sur le volume moyen d'une simulation NPT à 305 K et 1,242 MPa. Une légère différence apparaît par rapport à l'isochore expérimentale mais, compte-tenu de l'étroitesse de la gamme des fractions molaires, l'accord est satisfaisant.

On peut remarquer que les fractions molaires expérimentales de H<sub>2</sub>S et CO<sub>2</sub> dans les alcanes linéaires, de longueurs de chaîne comparables, sont de 0,136 pour CO<sub>2</sub> et de 0,303 pour H<sub>2</sub>S à 426 K et 2,47 MPa. La solubilité de H<sub>2</sub>S est donc près du double de celle de CO<sub>2</sub> dans les alcanes.

Concernant le système H<sub>2</sub>S/nC<sub>15</sub> à 426,6 K, la pression critique, au-delà de laquelle le mélange devient monophasique, est d'environ 15 MPa [99]. Au-delà, d'une certaine longueur de chaîne, il a été remarqué que la pression critique n'est que très peu influencée par la longueur de chaîne des alcanes. Les simulations effectuées à des pressions proches de ce point critique deviennent rapidement instables et la convergence est très longue, voire impossible, à atteindre. Dans l'optique de simuler de très longues chaînes, il paraît raisonnable que la gamme de pressions étudiée reste inférieure à 10 MPa, pour ne pas se retrouver confronté à des temps de simulation prohibitifs.

### 1.2 CO<sub>2</sub>/nC<sub>44</sub>

Afin de vérifier la validité de l'ensemble osmotique, un test a été effectué avec le système CO<sub>2</sub>/nC<sub>44</sub>. Ce système a pu être comparé aux résultats expérimentaux de Gasem [100]. Des simulations dans l'ensemble de Gibbs, qui est l'ensemble statistique de référence pour les équilibres liquide-vapeur, ont également été menées sur ce système, à titre de comparaison.

Les simulations dans l'ensemble osmotique comprennent 40 chaînes de nC<sub>44</sub> à 423 K. Les fugacités calculées par les simulations NPT préalables de la phase gaz sont indiquées dans le tableau 5.1. Les mouvements sont tentés avec des probabilités identiques à celles indiquées dans le tableau 5.2 (page 92). L'équilibre chimique est assuré par des mouvements de transfert de molécule d'une boîte à l'autre, dans l'ensemble de Gibbs, et par des mouvements d'insertion/destruction dans l'ensemble osmotique. Les autres

paramètres de simulation sont indiqués dans l'appendice C.

|                       |       |       |       |       |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|
| Pression de gaz (MPa) | 1     | 3     | 5     | 7     |
| Fugacité (MPa)        | 0,988 | 2,892 | 4,713 | 6,433 |

TAB. 5.1 – Fugacités de CO<sub>2</sub> dans la phase gaz à 423 K.

La figure 5.3 présente les résultats des simulations dans l'ensemble osmotique (cercles noirs), à comparer avec celles menées dans l'ensemble de Gibbs (triangles bleus) et les expériences (carrés rouges). Les simulations

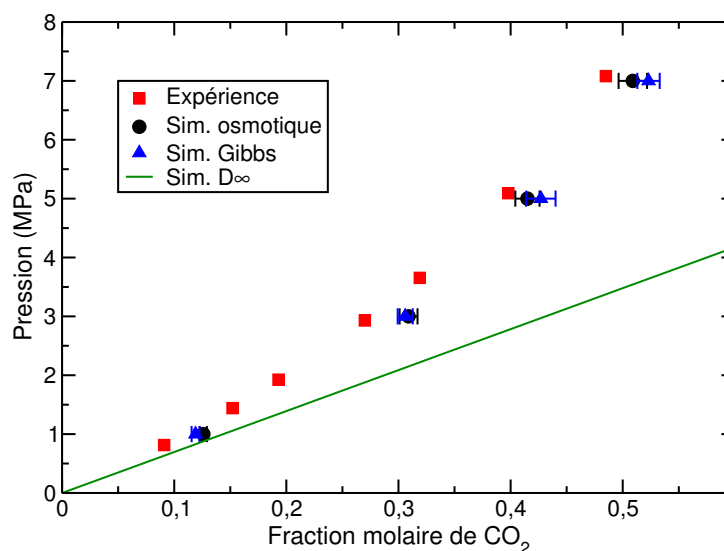


FIG. 5.3 – Evolution de la pression en fonction de la fraction molaire en CO<sub>2</sub> dans le nC<sub>44</sub> à 423 K. Les données expérimentales proviennent du travail de Gasem [100].

dans l'ensemble osmotique sont en très bon accord avec celles effectuées dans l'ensemble de Gibbs. Les écarts entre les méthodes sont inférieures aux barres d'erreur calculées. Les courbes simulées sont très proches des points expérimentaux avec toutefois une tendance systématique à surestimer la concentration en gaz dans la phase polymère. Cette surestimation est sans doute due au modèle moléculaire de CO<sub>2</sub>.

La droite présentée sur la figure 5.3 correspond au calcul à dilution infinie. La constante de Henry massique calculée est de 97,75 MPa et donne un bon accord avec les simulations et l'expérience. Il apparaît que le régime de Henry

n'est valide que sur une très faible gamme de pressions, inférieures à 1 MPa. Comme pour les méthodes utilisant l'ensemble osmotique et l'ensemble de Gibbs, la méthode de dilution infinie montre une tendance à surestimer la concentration en CO<sub>2</sub> dans la phase liquide. Cette erreur systématique est imputable à une mauvaise description des interactions gaz/polymère puisque les interactions gaz/gaz sont inexistantes dans le régime de Henry.

## 2 Perméabilité du PE aux gaz purs : CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>S

La perméabilité de gaz dans les fondus de polymères a été souvent étudiée expérimentalement [101–104]. Concernant H<sub>2</sub>S, il n'existe aucune donnée de perméabilité dans de longues chaînes. Pour CO<sub>2</sub>, on peut citer les études de Sato [103], Chaudhary [102] et Areerat [104]. Les données présentées par Sato et Chaudhary sont à 433 K et ont servi de référence aux simulations.

### 2.1 Solubilité

#### Préparation et détails des simulations

La solubilité dans le fondu a été étudiée à 433 K pour être bien au-dessus de la température de fusion du PE, qui est à 400 K environ. La phase polymère ainsi modélisée est un fondu. Les études de solubilité ont été réalisées sur des systèmes contenant 8 chaînes de nC<sub>200</sub> dans l'ensemble osmotique. La valeur de la contrainte osmotique  $\sigma$  (voir chapitre 3, section 2.3) est égale à la valeur de la pression de gaz dans la phase vapeur.

Les configurations initiales sont issues des simulations de la phase polymère pure, dans les mêmes conditions de température et de pression. Les probabilités de tenter les mouvements sont indiquées dans le tableau 5.2. Les mouvements de translation, rotation et insertion/destruction ne sont tentés que sur des molécules de gaz. Les mouvements de flip, recroissance, reptation, rotation concertée et de pontage (DB + IDR) (voir le chapitre 3) ne sont tentés que sur les chaînes de nC<sub>200</sub>. Les simulations durent de 1.10<sup>8</sup> à 4.10<sup>8</sup> pas Monte Carlo et les moyennes sont prises sur au moins 10<sup>8</sup> pas, à partir du moment où la convergence est atteinte.

Pour des simulations dans l'ensemble osmotique, il est nécessaire d'imposer la fugacité du gaz ou le potentiel chimique, qui se calcule par une simulation *NPT* préalable de la phase gaz seule, dans laquelle des tests d'insertion sont réalisés. Le système est composé de 500 molécules de gaz. Seuls des mouvements de translation, rotation et de changements de volume sont

| Mouvement             | gaz              |                 |                 | polymère          | boîte |
|-----------------------|------------------|-----------------|-----------------|-------------------|-------|
|                       | H <sub>2</sub> S | CO <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> | nC <sub>200</sub> |       |
| translation           | 0,1              | 0,1             | 0,2             | -                 | -     |
| rotation              | 0,1              | 0,1             | 0               | -                 | -     |
| insertion/destruction | 0,145            | 0,145           | 0,145           | -                 | -     |
| flip                  | -                | -               | -               | 0,1               | -     |
| recroissance          | -                | -               | -               | 0,1               | -     |
| reptation             | -                | -               | -               | 0,1               | -     |
| ConRot                | -                | -               | -               | 0,14              | -     |
| DB                    | -                | -               | -               | 0,07              | -     |
| IDR                   | -                | -               | -               | 0,14              | -     |
| changement de volume  | -                | -               | -               | -                 | 0,005 |

TAB. 5.2 – Probabilités de tenter les mouvements pour les simulations gaz/nC<sub>200</sub> dans l'ensemble osmotique.

tentés. Les probabilités sont indiquées dans le tableau 5.3. Pour avoir une

| Mouvement            | H <sub>2</sub> S | CO <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> | boîte |
|----------------------|------------------|-----------------|-----------------|-------|
| translation          | 0,33             | 0,33            | 0,7             | -     |
| rotation             | 0,33             | 0,33            | 0               | -     |
| test d'insertion     | 0,335            | 0,335           | 0,295           | -     |
| changement de volume | -                | -               | -               | 0,005 |

TAB. 5.3 – Probabilités de tenter les mouvements pour les simulations de gaz pur dans l'ensemble *NPT*.

bonne statistique sur le potentiel chimique, 10<sup>7</sup> pas Monte Carlo sont effectués. En général, la convergence est atteinte en moins de 5.10<sup>5</sup> pas.

Pour chaque gaz, des simulations à dilution infinie ont également été réalisées dans l'ensemble *NPT*. La configuration initiale, déjà équilibrée en densité, contient 15 chaînes de nC<sub>100</sub>. Des tests d'insertions de molécules de gaz sont tentés (voir tableau 5.4) pour évaluer le potentiel chimique du gaz. De 1.10<sup>8</sup> à 2.10<sup>8</sup> pas Monte Carlo sont effectués pour prendre les moyennes sur au moins 10<sup>8</sup> pas. Les autres paramètres de simulation sont indiqués dans l'appendice C.

| Mouvement            | gaz   | polymère | boîte |
|----------------------|-------|----------|-------|
| test d'insertion     | 0,145 | -        | -     |
| flip                 | -     | 0,15     | -     |
| recroissance         | -     | 0,15     | -     |
| reptation            | -     | 0,15     | -     |
| ConRot               | -     | 0,15     | -     |
| DB                   | -     | 0,1      | -     |
| IDR                  | -     | 0,15     | -     |
| changement de volume | -     | -        | 0,005 |

TAB. 5.4 – Probabilités de tenter les mouvements pour les simulations à dilution infinie dans l'ensemble  $NPT$ .

### Résultats pour chaque gaz

Dans les courbes qui sont montrées ensuite (figures 5.4 à 5.7), les incertitudes statistiques sur les points de simulations sont inférieures à la taille des symboles.

#### CO<sub>2</sub>

La figure 5.4 montre les résultats des simulations pour CO<sub>2</sub>. Les fugacités imposées au cours des simulations dans l'ensemble osmotique sont résumées dans le tableau 5.5. Il apparaît que les simulations dans l'ensemble osmotique sont en bon accord avec la méthode de dilution infinie sur le nC<sub>100</sub>. Le système se comporte conformément à la loi de Henry sur le domaine de pressions représenté sur la figure. A titre de comparaison, la dilution infinie donne une constante de Henry de 86,4 MPa. La régression linéaire sur les points calculés dans l'ensemble osmotique donne une constante de Henry de 97,2 MPa, en accord avec la dilution infinie.

Toutefois, il semble, par rapport aux données expérimentales, que les simulations ont tendance à surestimer la concentration en CO<sub>2</sub> dans la phase, confirmant ainsi ce qui a été observé pour le nC<sub>44</sub> (voir section 1.2). La matrice polymère étant correctement modélisée par le potentiel AUA4, comme il est montré dans le chapitre 4, l'explication de cette surestimation réside sans doute dans une mauvaise représentation des interactions gaz/polymère.

#### H<sub>2</sub>S

La solubilité de H<sub>2</sub>S montre un comportement bien différent de celui observé pour CO<sub>2</sub> (figure 5.5). La solubilisation de H<sub>2</sub>S dans la matrice polymère ne suit le régime de Henry que pour des pressions relativement faibles,

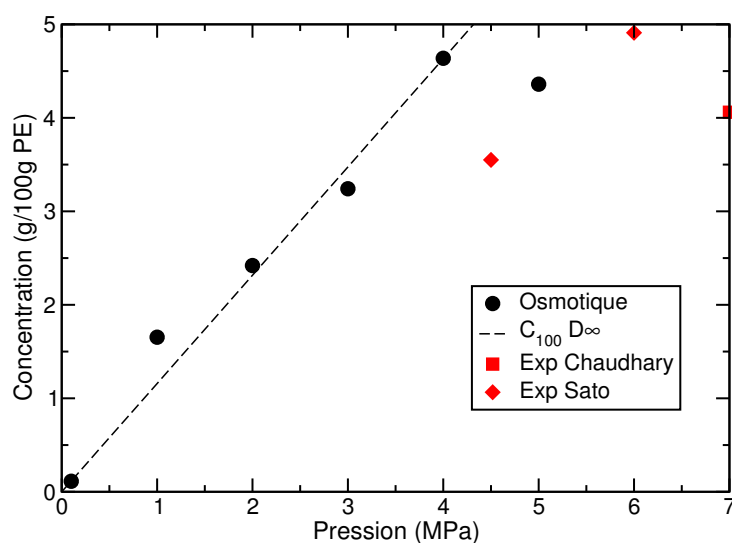


FIG. 5.4 – Concentration en  $\text{CO}_2$ , dans 8 chaînes de  $n\text{C}_{200}$  ou 15 de  $n\text{C}_{100}$ , en fonction de la pression de gaz à 433 K. Les points expérimentaux de Sato [103] sont dans le LDPE ; ceux de Chaudhary [102] sont dans le HDPE.

| Pression<br>(MPa) | Fugacités (MPa) |                      |               |
|-------------------|-----------------|----------------------|---------------|
|                   | $\text{CO}_2$   | $\text{H}_2\text{S}$ | $\text{CH}_4$ |
| 0,1               | 0,0999          | 0,0998               | 0,0999        |
| 1                 | 0,9891          | 0,9782               | 0,9971        |
| 2                 | 1,9545          | 1,9141               | 1,9885        |
| 3                 | 2,9035          | 2,8047               | 2,9767        |
| 4                 | 3,8293          | 3,6545               | 3,9594        |
| 5                 | 4,7347          | 4,4614               | -             |

TAB. 5.5 – Fugacités des gaz calculées à partir des simulations  $NPT$  de la phase vapeur à 433 K.

inférieures à 1 MPa. Sur ce domaine de pressions, la dilution infinie montre un très bon accord avec les simulations dans l'ensemble osmotique.

Dans le régime de Henry, la solubilité de  $\text{H}_2\text{S}$  apparaît comme environ deux fois celle de  $\text{CO}_2$ . La constante de Henry calculée par dilution infinie pour  $\text{H}_2\text{S}$  vaut 52,6 MPa, contre 86,4 MPa pour le  $\text{CO}_2$ . Ce résultat rejoint ce qui avait été observé dans les chaînes courtes de pentadécane et de hexa-



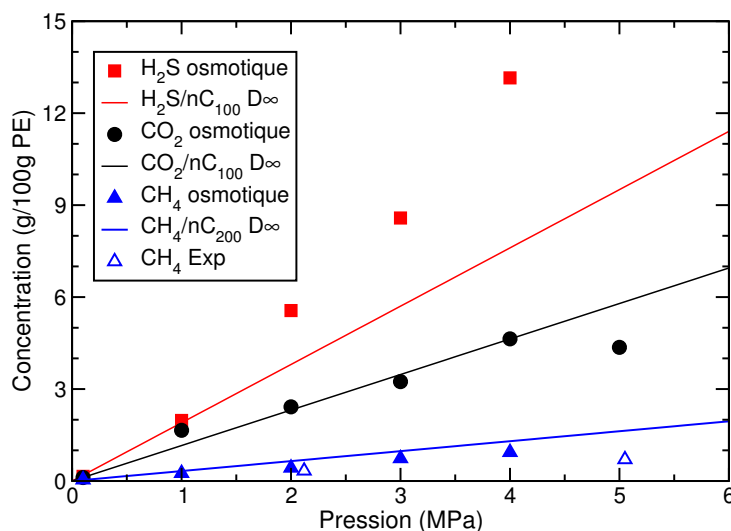


FIG. 5.5 – Concentration en H<sub>2</sub>S (rouge), CO<sub>2</sub> (noir) et CH<sub>4</sub> (bleu) dans 8 chaînes de nC<sub>200</sub>, en fonction de la pression de gaz à 433 K. Les calculs à dilution infinie pour H<sub>2</sub>S et CO<sub>2</sub> ont été conduits dans 15 chaînes de nC<sub>100</sub>. Les points expérimentaux pour CH<sub>4</sub> sont extraits du travail de Lundberg [105].

décane (voir partie 1.1).

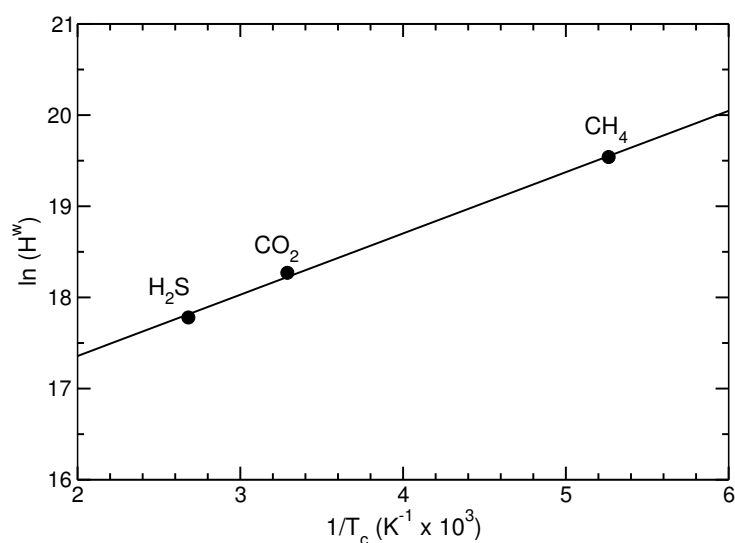
#### CH<sub>4</sub>

CH<sub>4</sub> est quant à lui un gaz qui ne se solubilise que très faiblement dans le polyéthylène (voir figure 5.5). La solubilité est indépendante de la pression. La constante de Henry, calculée par la méthode de dilution infinie, vaut 308 MPa, ce qui est en très bon accord avec les résultats dans l'ensemble osmotique. Les simulations sont en bon accord avec les données expérimentales de Lundberg [105]. La concentration en CH<sub>4</sub> dans le PE est 5 fois inférieure à celle de CO<sub>2</sub> pour la même pression, 8 fois inférieure à celle de H<sub>2</sub>S, dans le régime de Henry. Contrairement à H<sub>2</sub>S et CO<sub>2</sub> qui sont des gaz sous-critiques à température ambiante, CH<sub>4</sub> est super-critique (voir tableau 5.6). Il est connu [19] que de tels gaz sont beaucoup moins solubles dans les polymères. Durrill *et al.* [101] a établi, à 461 K, une corrélation entre le logarithme de la constante de Henry et l'inverse de la température critique du gaz, et ce, quelle que soit la nature du polymère :

$$\ln(H^W) \propto (1/T_c). \quad (5.1)$$

La courbe 5.6 montre que ce comportement se retrouve dans le polyéthylène.

| Gaz                      | H <sub>2</sub> S | CO <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> |
|--------------------------|------------------|-----------------|-----------------|
| Température critique (K) | 373              | 304             | 190             |
| Pression critique (MPa)  | 9,01             | 7,38            | 4,60            |

TAB. 5.6 – Températures et pressions critiques de H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>FIG. 5.6 – Logarithme de la constante de Henry  $H^W$  des gaz, à 433 K, dans le polyéthylène fondu en fonction de l'inverse de la température critique  $T_c$  des gaz purs.

lène fondu à 433 K. D'autres corrélations ont été fréquemment reportées dans la littérature entre la solubilité et le paramètre  $\epsilon$  du gaz [101, 106, 107]. Elles perdent de leur pertinence lorsque les molécules possèdent des moments multipolaires forts ou sont anisotropes mais ces corrélations se généralisent à beaucoup de molécules en utilisant la température critique plutôt que le paramètre Lennard-Jones  $\epsilon$ . Les solubilités relatives des gaz purs dans le polyéthylène, dans la limite du régime de Henry, sont donc gouvernées en priorité par les propriétés thermodynamique du gaz pur.

## 2.2 Gonflement

La solubilisation de gaz dans la phase polymère entraîne le gonflement de la phase. Les molécules en s'absorbant dans la matrice écartent les chaînes

de polymères. Il est important de bien connaître ce gonflement pour bien comprendre les mécanismes au niveau moléculaire et anticiper les problèmes de cloquage du polymère.

Dans l'ensemble osmotique, le volume de la boîte est totalement libre de fluctuer, en l'absence de contraintes hormis celle de la pression engendrée par le gaz. Cela permet de calculer le gonflement de la matrice polymère, contrairement aux simulations à dilution infinie. La figure 5.7 présente les

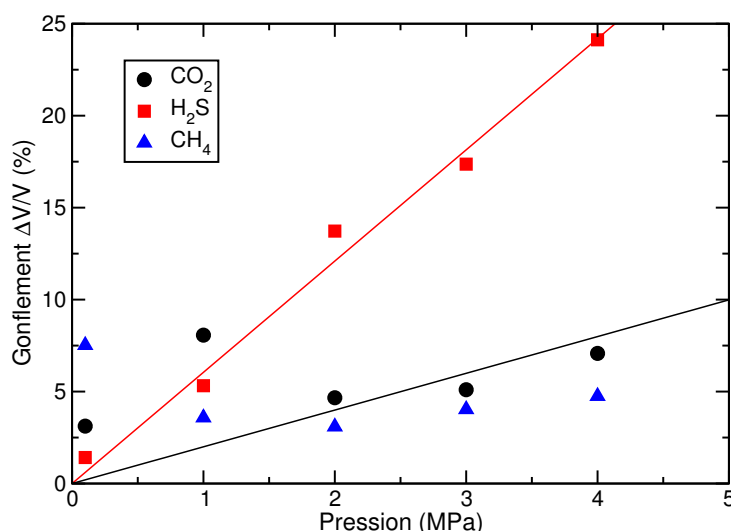


FIG. 5.7 – Gonflement de la matrice polymère sous l'effet de la solubilisation de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S et CH<sub>4</sub> à 433 K. L'influence de la pression sur la densité du polymère pur est négligé dans le calcul du taux de gonflement.

taux de gonflement de la matrice en fonction de la pression pour CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S et CH<sub>4</sub>. Le gonflement est calculé à partir de la référence constituée par la phase « polymère pur ». Comme il est dit dans le chapitre 4, la variation de densité de la matrice polymère avec la pression est négligeable dans la gamme des pressions étudiée ici et le volume de référence occupé par 8 chaînes de nC<sub>200</sub> est égal à 47400 Å<sup>3</sup> soit une densité de 785 kg/m<sup>3</sup>.

Le taux de gonflement est fortement lié à l'augmentation de la pression. Les points de simulation pour H<sub>2</sub>S montrent même l'existence d'une évolution linéaire dans cette gamme de pressions, alors que le système quitte rapidement le régime de Henry (voir la courbe de concentration 5.5). Pour CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>, les points à basse pression, inférieure à 1 MPa, semblent souffrir d'une large surestimation du volume moyen. Sans doute, la convergence

n'a-t-elle pas été bien établie pour ces points-là. Cela rejoint les résultats en concentration de gaz dans la matrice (figure 5.4), où le point à 1 MPa est bien au-dessus de la droite de dilution infinie.

Ce point montre la forte dépendance de la solubilité du gaz vis-à-vis de la densité de la matrice. Une matrice dont la densité est trop faible, donc avec un plus grand volume libre, permet la solubilisation d'une plus grande quantité de gaz. La qualité de la reproduction des propriétés PVT de la phase polymère est un des aspects clés pour l'établissement d'un modèle prédictif de perméation. Le modèle et les techniques de simulation, présentées dans le chapitre 3, sont performants, comme en attestent les tests au chapitre 4 mais dans certains cas, néanmoins, la convergence est parfois difficile à établir malgré un nombre très élevé de pas Monte Carlo.

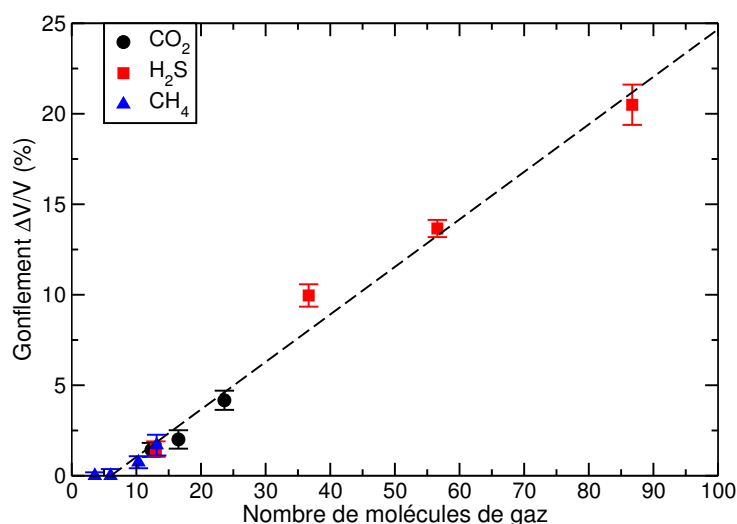


FIG. 5.8 – Gonflement de la matrice polymère (8 chaînes de  $nC_{200}$ ) sous l'effet de la solubilisation de  $CO_2$ ,  $H_2S$  et  $CH_4$  à 433 K. Evolution en fonction du nombre de molécules de gaz solubilisées.

Le gonflement lié à la solubilisation de  $CH_4$  dans la matrice est semblable à celui observé pour  $CO_2$ , alors que le nombre de molécules solubilisées, et la concentration, sont largement inférieurs. En s'intéressant à l'évolution du gonflement en fonction du nombre de molécules de gaz solubilisées (voir figure 5.8), il apparaît que le gonflement de la matrice polymère évolue de manière similaire pour les trois gaz étudiés. Le gonflement est proportionnel au nombre de molécules de gaz insérées dans la matrice. Le gonflement apparaît donc comme un phénomène lié purement à la gêne stérique plutôt que

lié à la nature du gaz. Il est possible de calculer le volume molaire du gaz  $v_g$  dans la phase en utilisant la pente de la droite de la figure 5.8. En effet, le volume molaire est  $v_G = \partial V / \partial N_G$ . En utilisant la définition du gonflement (exprimée en %), on a :

$$v_G = \frac{a}{100} V_{PE} \mathcal{N} \quad (5.2)$$

où  $a$  est la pente de la droite,  $V_{PE}$  le volume du polymère pur et  $\mathcal{N}$  le nombre d'Avogadro. Les trois gaz étudiés présentent des volumes molaires identiques qui valent 7,6 mm<sup>3</sup>/mol. Bien que la molécule de CO<sub>2</sub> soit modélisée par 3 centres de force, ce qui en ferait une molécule plus « grosse » que les molécules de CH<sub>4</sub> et de H<sub>2</sub>S, sa taille apparente, perçue par les chaînes de polymère, est comparable à celle de ces deux dernières molécules.

## 2.3 Diffusion

### Préparation et détails des simulations

Les simulations de dynamique moléculaire s'appuient sur les résultats de calculs Monte Carlo de solubilité. La configuration initiale, issue du calcul Monte Carlo, est choisie telle que le nombre de molécules de gaz solubilisées dans le polymère est proche (arrondi à l'unité près) du nombre moyen de molécules en Monte Carlo. La densité de la configuration initiale est ensuite amenée, par quelques pas de dynamique à la valeur d'équilibre calculée par la méthode de Monte Carlo. Une fois la configuration équilibrée, le coefficient de diffusion est calculé par des simulations  $NVT$  longues de 10 à 30 ns. Les différents paramètres de simulation sont indiqués dans l'appendice C.

### Coefficients de diffusion

Le coefficient de diffusion est calculé à partir du déplacement carré moyen des particules de gaz (voir chapitre 3). En réalité, puisque le coefficient de diffusion est une grandeur hors équilibre, on évalue le coefficient d'auto-diffusion des particules de gaz. Dans la limite des faibles concentrations, les deux coefficients sont identiques.

La diffusion de petites molécules dans les polymères est un processus activé, comme le montrent les travaux de Takeushi [108], Müller-Plathe [81, 109] et Boyd *et al.* [73, 110]. A basse température, les molécules sont piégées pendant de longues périodes, de l'ordre de la nanoseconde, dans des cages et n'en sortent que par des sauts peu fréquents. Lorsque la température augmente, la diffusion devient semblable à celle d'un fluide avec une large gamme de fréquences de sauts. L'énergie d'activation associée à ce phénomène change

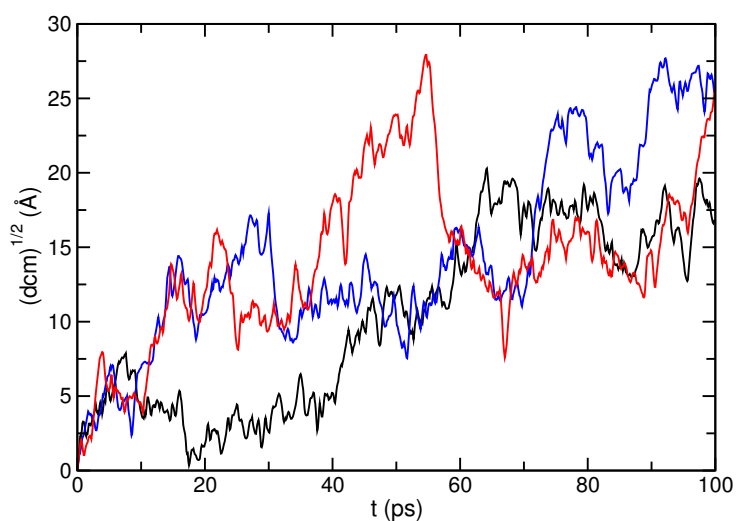


FIG. 5.9 – Mobilité, caractérisée par le déplacement carré moyen (dcm), de trois molécules de  $\text{CO}_2$  dans 8 chaînes de  $n\text{C}_{200}$  à 433 K. Une large gamme de fréquences de saut est observée.

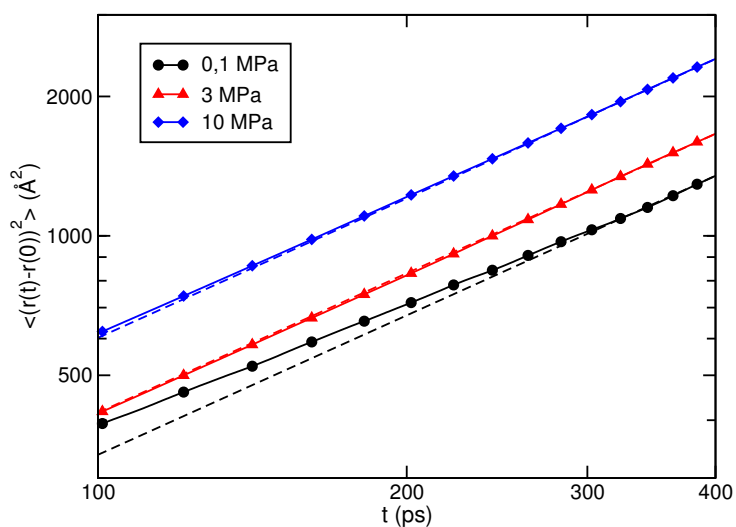


FIG. 5.10 – Déplacement carré moyen des molécules de  $\text{CO}_2$  dans le  $n\text{C}_{200}$  à 433 K, pour différentes pressions. Les courbes pointillées représentent l'asymptote du régime diffusif atteint après 300 ps environ.

en conséquence. Dans les simulations à haute température, qui sont présentées ici, le mécanisme de diffusion ressemble bien à celui d'un liquide, comme le montre la figure 5.9, avec des sauts dont les fréquences varient dans une large gamme.

Le déplacement carré moyen de CO<sub>2</sub> dans le PE, pour différentes pressions, est présenté dans la figure 5.10. Le régime diffusif est établi après 300 ps environ, quelle que soit la pression. Plus la pression, ou la concentration en gaz, augmente, plus le déplacement carré moyen augmente.

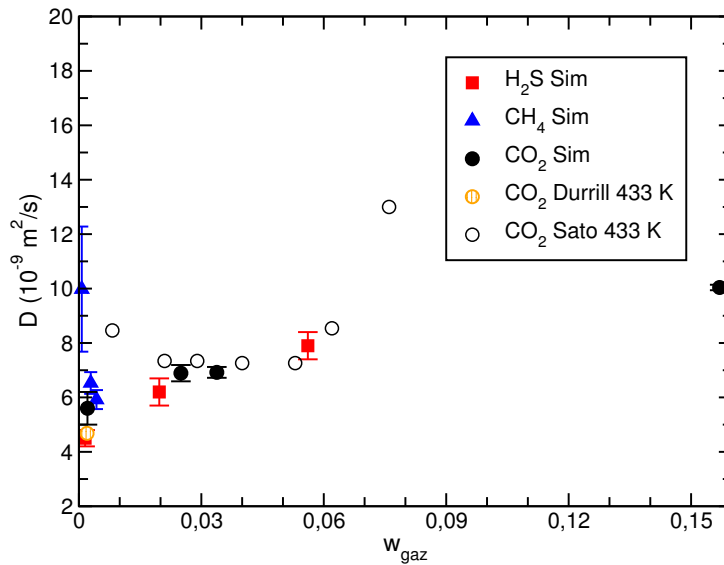


FIG. 5.11 – Coefficient de diffusion  $D$  de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S et CH<sub>4</sub> dans le nC<sub>200</sub> à 433 K en fonction de la fraction massique en gaz  $w_{\text{gaz}}$  dans la phase. Les cercles vides correspondent aux expériences de Sato [103] à 453 K.

La figure 5.11 présente les coefficients de diffusion calculés pour les gaz CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S et CH<sub>4</sub> dans le nC<sub>200</sub>. Pour ces deux premiers gaz, il apparaît que le coefficient de diffusion augmente avec la concentration en gaz, en accord avec les expériences de Sato [103] sur le CO<sub>2</sub> à 453 K. On peut noter que les points expérimentaux de Sato à haute concentration remontent de manière surprenante. Il n'est fait cependant aucun commentaire sur ces points et une régression linéaire en  $\log D$  est réalisée sur ces données. Pour H<sub>2</sub>S, on observe une augmentation du coefficient de diffusion avec la concentration plus importante que pour CO<sub>2</sub>. Cela s'explique par le taux de gonflement qui est plus important pour H<sub>2</sub>S que pour CO<sub>2</sub>, laissant plus d'espace aux

molécules de gaz pour diffuser.

Les coefficients de diffusion de  $\text{CH}_4$  ont été calculés sur des simulations de 10 ns avec un registre de 600 ps. La gamme de concentrations étudiée pour  $\text{CH}_4$  est étroite par rapport à celles pour  $\text{H}_2\text{S}$  et  $\text{CO}_2$ . Cela s'explique simplement par le fait que les calculs de dynamique sont issus des simulations Monte Carlo où les concentrations de  $\text{CH}_4$  aux mêmes pressions sont très faibles. On observe toutefois le comportement inverse, à savoir que le coefficient de diffusion diminue lorsque la concentration en gaz augmente. Toutefois, le calcul à 0,1 MPa ( $w_{\text{gaz}} = 7.10^{-4}$ ) est aberrant. Il est à rapprocher du problème observé en Monte Carlo pour les données de concentration et de gonflement sur le même système.

## 2.4 Structure locale et dynamique

### Dynamique : modes de Rouse

L'augmentation de la concentration en gaz dans la matrice a pour conséquence de plastifier les chaînes de polymère. A l'échelle microscopique, cela se traduit par une mobilité segmentale accrue et une diffusion plus rapide des molécules de gaz. Pour valider cette explication, une étude sur les processus dynamiques locaux a été menée sur le système  $\text{CO}_2/\text{nC}_{200}$ . Elle s'appuie sur l'examen des modes de Rouse des chaînes.

Pour des chaînes gaussiennes, Rouse a choisi de représenter chaque bille de la chaîne comme étant reliée à deux autres billes voisines par des ressorts qui exercent sur la bille des forces élastiques. Une force de friction visqueuse, due au milieu, proportionnelle à la vitesse de la bille est également appliquée à la bille, ainsi qu'une force aléatoire traduisant l'agitation thermique. Pour résoudre l'équation du mouvement de chaque bille, Rouse a introduit les coordonnées normales  $\mathbf{X}_k$  définies par :

$$\mathbf{X}_{k=1\dots N-1} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \cos\left(\frac{\pi k}{N}\left(i + \frac{1}{2}\right)\right) \mathbf{r}_i(t) \quad (5.3)$$

où  $\mathbf{r}_i$  sont les coordonnées atomiques et  $N$  le nombre de billes dans la chaîne. Le mode  $\mathbf{X}_k$  correspond au mode de vibration d'une sous-chaîne contenant  $N/k$  billes. La fonction de corrélation normalisée de ces modes s'écrit :

$$C_k(t) = \frac{\langle \mathbf{X}_k(t) \cdot \mathbf{X}_k(0) \rangle}{\langle \mathbf{X}_k^2(0) \rangle} = \exp\left(-\frac{t}{\tau_k}\right) \quad (5.4)$$

où  $\tau_k$  est le temps de relaxation associé au mode  $\mathbf{X}_k$ . Pour des chaînes s'écartant de la chaîne gaussienne de Rouse, la fonction de corrélation est mieux



décrite par une exponentielle étirée :

$$C_k(t) = \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau_k^*}\right)^{\beta_k}\right) \quad (5.5)$$

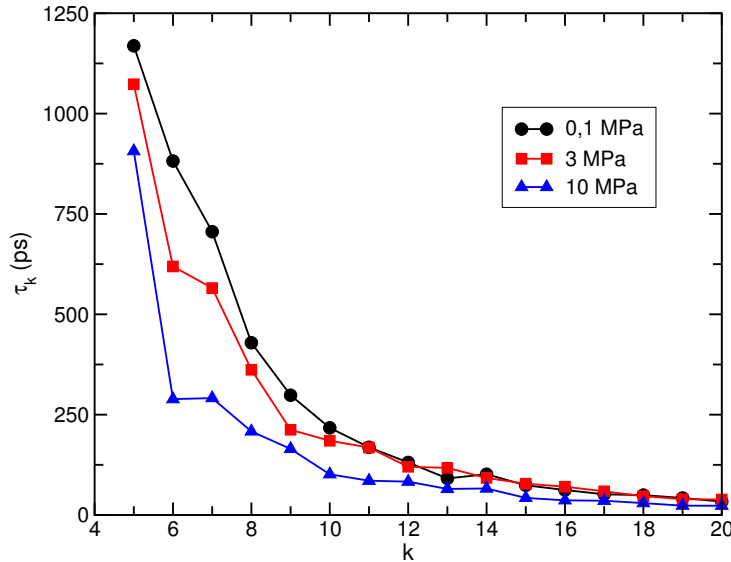


FIG. 5.12 – Temps de relaxation  $\tau_k$  des modes de Rouse pour CO<sub>2</sub> dans le nC<sub>200</sub> à 433 K pour les différents modes  $k$ , à différentes pressions.

La figure 5.12 présente les temps de relaxation des modes de Rouse pour le nC<sub>200</sub> lors de la solubilisation de CO<sub>2</sub> pour différentes pressions. Les coefficients  $\beta_k$  ont été trouvés constants sur la gamme de pression étudiée avec des valeurs comprises dans l'intervalle [0,72;0,78]. Certains modes de relaxation, pour  $k = 6$  et  $7$ , soit des segments d'une trentaine d'atomes, semblent particulièrement affectés par l'augmentation de la pression de 0,1 à 10 MPa. Considérant que la concentration en gaz est directement liée à la pression, on peut supposer que la présence des molécules de gaz est responsable de cette diminution des temps de relaxation par plastification du polymère à haute pression. Aucune explication n'a pu être formulée pour justifier l'influence des gaz solubilisés sur la relaxation de ces modes particuliers.

### Structure : Distribution de paires

La manière dont les molécules de gaz se solubilisent à l'intérieur de la matrice polymère peut être étudiée grâce aux fonctions de distribution de

paires (voir chapitre 4).



Les fonctions de distribution de paires des différentes interactions (gaz/gaz et gaz/polymère) pour  $H_2S/nC_{200}$  sont présentées dans la figure 5.13. L'intensité du pic représentant les interactions S/S est très importante. Les molécules de  $H_2S$  montrent une très forte affinité les unes envers les autres et préfèrent s'assembler en agrégats que se disperser de manière homogène dans la matrice.

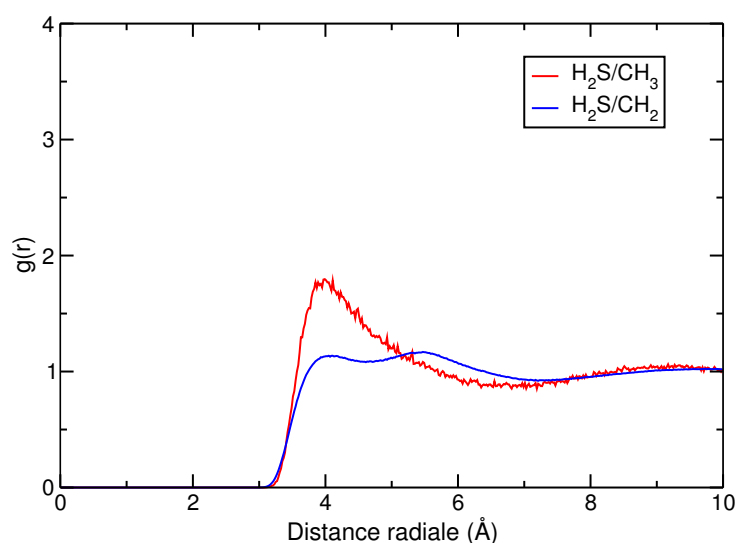


FIG. 5.13 – Fonction de distribution de paires de  $H_2S$  dans le  $nC_{200}$  à 433 K et 4 MPa.

Au niveau des interactions gaz/polymère, on peut constater une affinité plus grande pour les bouts de chaîne que pour le corps des chaînes. La plus grande mobilité des bouts de chaîne permet aux molécules de s'insérer facilement dans leur entourage. La courbe S/ $CH_2$  présente deux pics d'intensité proche de 1. Le deuxième pic correspond au  $CH_2$  voisin du  $CH_2$  donnant le premier pic. Le fait que l'intensité des pics soit à peine plus grande que 1 indique que les molécules de gaz voient les  $CH_2$  comme un milieu homogène. Il n'y a donc pas d'affinité particulière entre  $H_2S$  et le corps des chaînes.

Au niveau de l'évolution de la structure avec la pression, il n'apparaît aucun changement visible dans la forme de la fonction de distribution de paires. On peut toutefois en apprendre davantage en étudiant la coordination des molécules de  $H_2S$ . La coordination  $c$  est calculée simplement à partir de

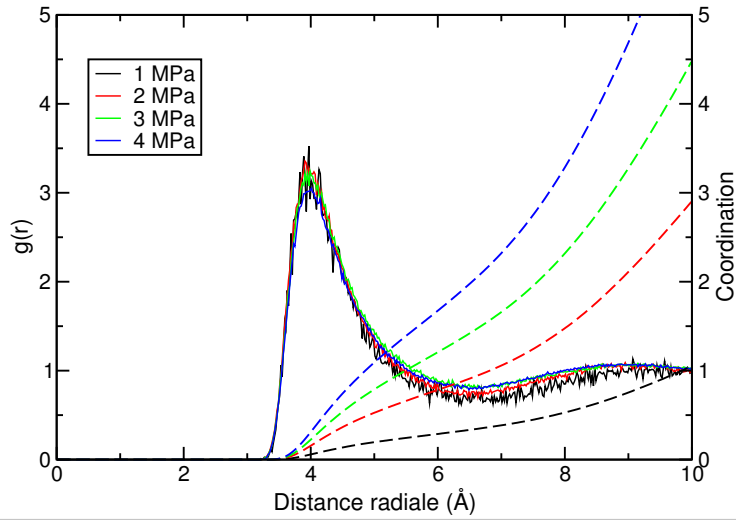


FIG. 5.14 – Fonction de distribution de paires S/S de H<sub>2</sub>S dans le nC<sub>200</sub> à 433 K. Evolution en fonction de la pression. Les courbes en pointillés sont les coordinations calculées pour chaque pression (le code couleur des  $g(r)$  est conservé).

la fonction de distribution  $g(r)$  par :

$$c(R) = 4\pi\rho \int_0^R g(r)r^2 dr \quad (5.6)$$

où  $R$  est le rayon de la sphère de coordination étudiée et  $\rho$  est la densité en nombre de particules, ici H<sub>2</sub>S. En intégrant la fonction  $g(r)$  sur le premier pic, *i.e.* jusqu'au minimum local à 6,5 Å environ, on obtient la coordination d'une molécule de H<sub>2</sub>S au sein d'un agrégat. Ces valeurs sont rassemblées dans le tableau 5.7. Il apparaît que les coordinations de H<sub>2</sub>S dans les agrégats

| Pression (MPa)                                | 1     | 2     | 3     | 4     |
|---|-------|-------|-------|-------|
| H <sub>2</sub> S/H <sub>2</sub> S             | 0,333 | 0,910 | 1,418 | 1,975 |
| Coordination CO <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> | 0,185 | 0,292 | 0,427 | 0,609 |
| CH <sub>4</sub> /CH <sub>4</sub>              | -     | 0,129 | 0,264 | 0,329 |

TAB. 5.7 – Evolution, en fonction de la pression, de la coordination à 6,5 Å de H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> par les molécules de gaz dans les agrégats.

augmente avec la pression, c'est-à-dire avec la concentration en gaz dans la

matrice.  $\text{H}_2\text{S}$  est très soluble, même à basse pression. De petits agrégats se forment très rapidement, puis, lorsque la pression augmente, leur nombre et leur taille augmentent. À 4 MPa, le nombre de molécules dans les agrégats atteint une moyenne de 3.

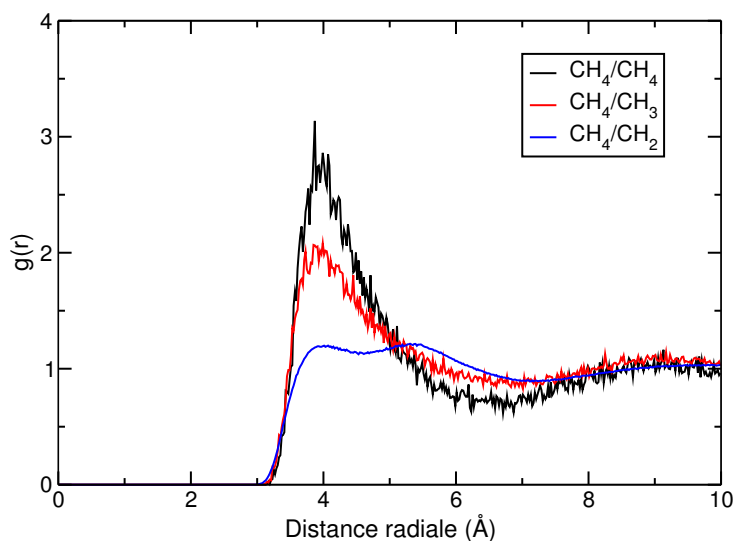


FIG. 5.15 – Fonction de distribution de paires de  $\text{CH}_4$  dans le  $n\text{C}_{200}$  à 433 K et 4 MPa.

La fonction de distribution de paires pour  $\text{CH}_4$  (figure 5.15) montre un comportement assez similaire à celui observé pour  $\text{H}_2\text{S}$ . Les courbes  $\text{CH}_4/\text{CH}_4$  (noire) et  $\text{CH}_4/\text{CH}_3$  (rouge) présentent un pic à 3,9 Å. Les molécules de gaz se rassemblent autour des bouts de chaîne  $\text{CH}_3$  plutôt que le long de la chaîne. La courbe  $\text{CH}_4/\text{CH}_2$  (bleue) présente un deuxième pic vers 5,4 Å correspondant aux groupements  $\text{CH}_2$  deuxièmes voisins placés à une longueur de liaison C-C, soit 1,535 Å, des précédents.

L'évolution avec la pression de la fonction de distribution de paires (figure 5.16) est faible. L'intensité du pic augmente de 2 à 3 MPa mais reste constante de 3 à 4 MPa. À faible pression, la probabilité de former des agrégats est forte mais ce phénomène est contre-balançé par le remplissage des vides de la matrice par des molécules isolées. À plus haute pression, le remplissage des vides devient plus difficile et favorise la formation des agrégats. On observe ensuite le même comportement qu'avec  $\text{H}_2\text{S}$ , à savoir que la taille des agrégats augmente avec la concentration en gaz.

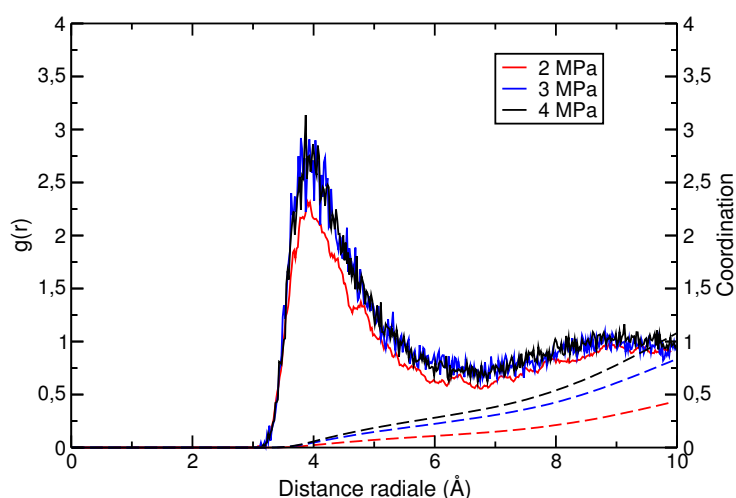


FIG. 5.16 – Fonction de distribution de paires de CH<sub>4</sub>/CH<sub>4</sub> dans le nC<sub>200</sub> à 433 K. Evolution en fonction de la pression. La courbe à 2 MPa a été lissée pour diminuer le bruit dû au faible nombre de molécules. Les courbes en pointillés sont les coordinations calculées pour chaque pression (le code couleur des  $g(r)$  est conservé).

### CO<sub>2</sub>

La figure 5.17 présente la fonction de distribution de paires intermoléculaire pour les interactions gaz/gaz du CO<sub>2</sub> à 433 K et 4 MPa. Comme pour H<sub>2</sub>S et CH<sub>4</sub>, les molécules de CO<sub>2</sub> ont tendance à se regrouper au sein de la matrice, avec une distance préférentielle pour les centres de masse de 4,0 Å environ.

Les oxygènes sont très proches les uns des autres, avec un pic à 3,2 Å, malgré la répulsion électrostatique. Un deuxième pic sur la courbe O/O est observé. Il correspond au second oxygène de la molécule de CO<sub>2</sub>. Son étalement est dû à la libre orientation de la molécule. Toutes les courbes faisant intervenir l'oxygène présentent ainsi un pic dû au second oxygène de la molécule. Le pic C/O est assez étalé en raison de la rotation de CO<sub>2</sub> autour de l'oxygène lié à un oxygène d'une autre molécule. L'arrangement entre molécules au sein des agrégats est assez libre. Les molécules de CO<sub>2</sub> pointent les unes vers les autres au niveau des oxygènes (distance la plus courte). L'orientation relative des molécules est flexible comme l'indique l'étalement des pics C/O et le deuxième pic O/O.

Au niveau des interactions avec le polymère (voir figure 5.18), les molécules de CO<sub>2</sub> se trouvent à proximité des bouts de chaîne (CH<sub>3</sub>), comme cela

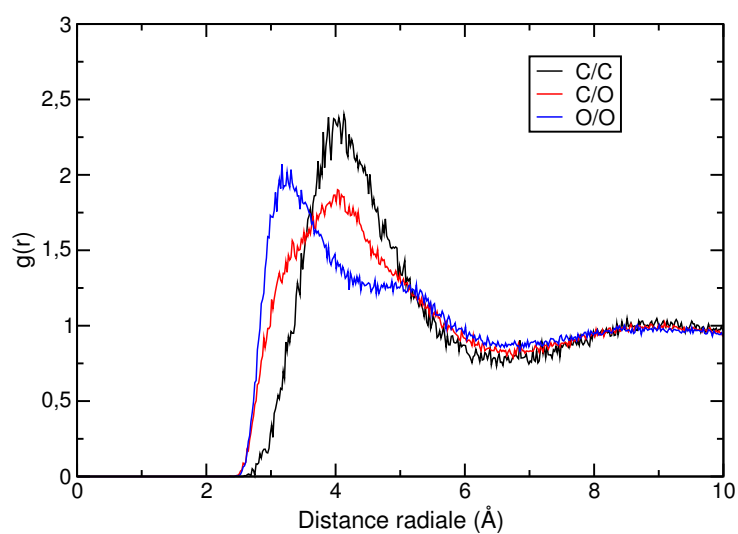


FIG. 5.17 – Fonction de distribution de paires intermoléculaires pour les interactions  $\text{CO}_2/\text{CO}_2$  à 433 K et 4 MPa.

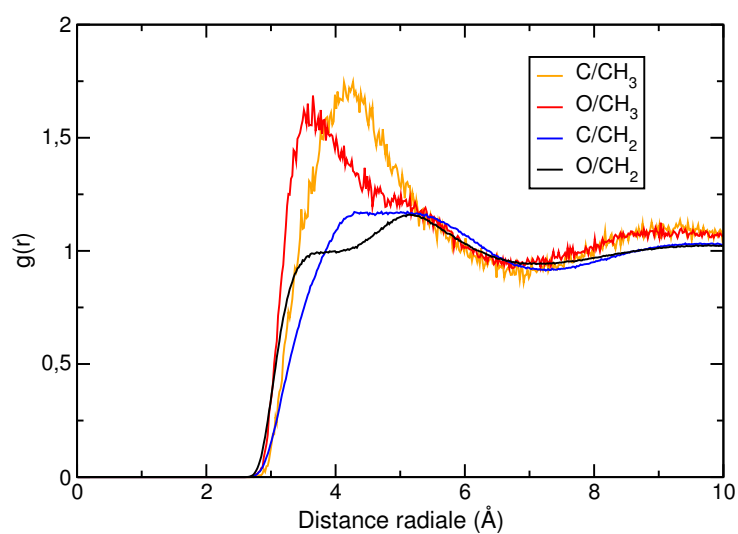


FIG. 5.18 – Fonction de distribution de paires intermoléculaires pour les interactions  $\text{CO}_2/n\text{C}_{200}$  à 433 K et 4 MPa.

a été observé pour  $\text{H}_2\text{S}$  et  $\text{CH}_4$ . Le pic C/ $\text{CH}_3$  est décalé, à 4,2 Å, par rapport au pic O/ $\text{CH}_3$  à 3,6 Å, en raison du  $\sigma$  plus petit de O (2,757 Å) par rapport à celui de C (3,033 Å). La courbe C/ $\text{CH}_2$  indique clairement qu'il n'y a pas

d'affinité particulière entre les molécules de gaz et le corps de la chaîne. Les groupements  $\text{CH}_2$  sont perçus de manière homogène par les molécules de gaz. De même, la courbe  $\text{O}/\text{CH}_2$  indique qu'il n'y a pas d'orientation privilégiée de la part de  $\text{CO}_2$  vis-à-vis du corps de la chaîne.

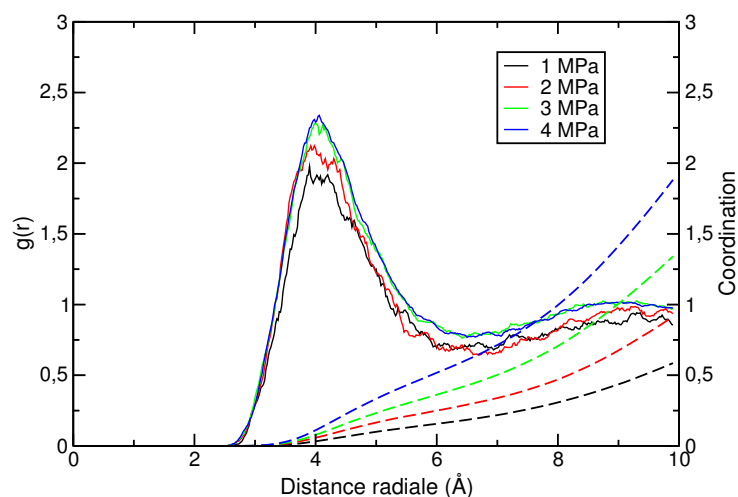


FIG. 5.19 – Fonction de distribution de paires C/C de  $\text{CO}_2$  à 433 K. Evolution avec la pression de gaz. Les courbes en pointillés sont les coordinations calculées pour chaque pression (le code couleur des  $g(r)$  est conservé).

L'évolution des interactions gaz/gaz sur la gamme de pressions, 1-4 MPa, est similaire à celle observée pour  $\text{CH}_4$ , comme le montre la figure 5.19. Les regroupements de molécules de gaz sont plus favorisés à haute pression mais apparaissent dès les basses pressions. La coordination des centres de masse C par les autres molécules de gaz augmente avec la pression.

Le phénomène d'aggrégation des molécules de gaz au sein de la matrice, à proximité des bouts de chaînes a déjà été observé dans la littérature. Les études de de Pablo *et al.* [11, 25, 74] sur le méthane et l'éthylène dans le polyéthylène révèlent également ce comportement.

### 3 Conclusion

Les résultats de solubilité de gaz dans les alcanes courts ont montré que les potentiels utilisés sont prédictifs et donnent de très bons accords avec les expériences, malgré une légère surestimation des quantités solubilisées pour  $\text{CO}_2$ .

Dans les chaînes longues,  $nC_{100}$  et  $nC_{200}$ , les résultats de concentration sont en bon accord avec l'expérience pour  $CO_2$ . Les concentrations en  $CH_4$  et  $CO_2$  évoluent suivant la loi de Henry dans la gamme de pression étudiée, de 0,1 à 5 MPa. Pour  $H_2S$ , le système sort du régime de Henry très rapidement pour des pressions supérieures à 1 MPa et la solubilité est quasiment le double de celle de  $CO_2$  aux pressions inférieures. Cela confirme les résultats observés sur les chaînes courtes.

Le gonflement augmente linéairement avec la pression en gaz quel que soit la nature du gaz, et indépendamment du mode de solubilisation (mode de Henry ou de Flory-Huggins). Le gonflement de la matrice est directement lié à la quantité de gaz solubilisée, *i.e.* au nombre de molécules présentes dans la matrice. Les molécules de gaz repoussent les chaînes de polymère pour se solubiliser dans les espaces ainsi créés. On peut définir un volume molaire de gaz dans le polymère et il est apparu que ce dernier est quasiment identique pour les trois gaz étudiés.

L'étude du coefficient de diffusion montre que  $H_2S$  est plus mobile que  $CO_2$  dans le PE fondu. La plus grande concentration en  $H_2S$  par rapport à  $CO_2$ , à pression identique, plastifie le polymère ce qui augmente la mobilité des segments et contribue à améliorer la diffusion des espèces pénétrantes. Malgré l'absence de confrontation directe avec l'expérience (température différente pour  $CO_2$ ), il semble que les résultats obtenus soient prédictifs. L'étude des modes de Rouse pour  $CO_2$  a révélé que la dynamique des segments de 30 atomes de carbone environ est affectée de manière très marquée par l'augmentation de la concentration en gaz dans la matrice. Ce comportement n'a pas pu être élucidé à l'heure actuelle.

Les fonctions de distribution de paires, caractérisant la structure locale, montrent que les molécules de gaz se regroupent en agrégats aux abords des bouts de chaînes qui sont très mobiles. La taille des agrégats varie avec la nature du gaz et augmente avec la pression.  $H_2S$ , qui est un gaz bien plus soluble que  $CO_2$  et  $CH_4$ , forme des agrégats plus importants à pression identique. L'étude de la fonction de distribution de paire pour le méthane, qui se solubilise faiblement dans la matrice, montre que l'aggrégation des molécules de gaz est un phénomène qui est favorisé lorsque la concentration augmente. Cette évolution n'est pas visible pour  $H_2S$  dont la concentration est rapidement élevée, ce qui entraîne immédiatement une forte aggrégation de molécules au sein de la matrice.