

Perméabilité dans le PE semi-cristallin

Les résultats à haute température nous ont permis de mieux cerner les différences de comportement entre les différents gaz tout en validant de manière satisfaisante les méthodes, et en particulier l'ensemble osmotique. Toutefois, le véritable défi de ce travail est de mettre au point un modèle prédictif à basse température, lorsque le polymère est semi-cristallin, sans modéliser explicitement les zones cristallines de la matrice, ce qui serait trop coûteux en temps de calcul. Ce chapitre traite des résultats de solubilité et de diffusion à basse température, à 293 K, et de la prise en compte de la cristallinité avec une utilisation originale de l'ensemble osmotique.

A basse température, l'échantillonnage des configurations en Monte Carlo est assez difficile. Pour accélérer la convergence des simulations, la technique de *parallel tempering* a été utilisée dans les simulations décrites dans ce chapitre.

Au niveau des références expérimentales, cette étude s'appuie sur les expériences menées à l'IFP par B. Flaconnèche et M.H. Klopffer [111, 112] sur la perméabilité de CO₂, de CH₄ et de leur mélange dans le PE. Il s'agit soit de mesures directes de solubilité par gravimétrie, soit de mesures indirectes à partir de courbes de perméabilité. Par ailleurs, la perméabilité de CO₂ et de CH₄ dans le polyéthylène semi-cristallin a été fréquemment étudiée [107, 113, 114] et en particulier par Michaels et Bixler [21, 106, 115].

1 Perméabilité des gaz purs : CO₂, H₂S et CH₄

Concernant les courbes qui sont présentées dans cette section, l'absence de barres d'erreur indique que les erreurs statistiques des simulations sont inférieures à la taille des symboles.

1.1 Solubilité et gonflement

Les solubilités et les gonflements liés à la solubilisation de CO₂, H₂S et CH₄ dans le polyéthylène semi-cristallin sont étudiés dans cette section. La matrice polymère est constituée de 15 chaînes de nC₇₀, chaînes plus petites qu'à haute température (nC₁₀₀ et nC₂₀₀) afin de réduire les temps de calcul.

Préparation et détails des simulations

Les simulations s'appuient sur des configurations de nC₇₀ pur équilibrées en Monte Carlo à 293 K. Les solubilités pour différentes pressions sont calculées par une simulation en *parallel tempering* sur 8 processeurs où les pressions, et les fugacités correspondantes, sont échangées entre les 8 boîtes. La température est identique dans toutes les boîtes. Les fugacités des gaz sont indiquées dans le tableau 6.1. Elles ont été calculées par une simulation NPT préalable de la phase gaz avec des tests d'insertion. Les probabilités de ten-

Pression (MPa)	Fugacité (MPa)		
	CO ₂	H ₂ S	CH ₄
0,1	0,0996	0,0992	0,0997
0,8	0,7716	0,7498	0,7876
1,5	1,4009	1,3321	1,4600
2,2	1,9856	1,8402	2,1137
2,9	2,5272	2,2708	2,7450
3,6	3,0248	-	3,3759
4,3	3,4915	-	3,9786
5,0	3,8933	-	4,5698

TAB. 6.1 – Fugacités de CO₂, H₂S et CH₄ à 293 K calculées par des simulations NPT avec tests d'insertion.

ter les différents mouvements Monte Carlo sont identiques à celles utilisées à haute température (voir chapitre 5). Les échanges de boîtes sont tentés

tous les 10⁴ pas Monte Carlo. De 2 à 5.10⁸ pas Monte Carlo ont été effectués pour ces simulations. Les autres paramètres de simulation sont indiqués dans l'appendice C.

Résultats et discussion

Solubilité

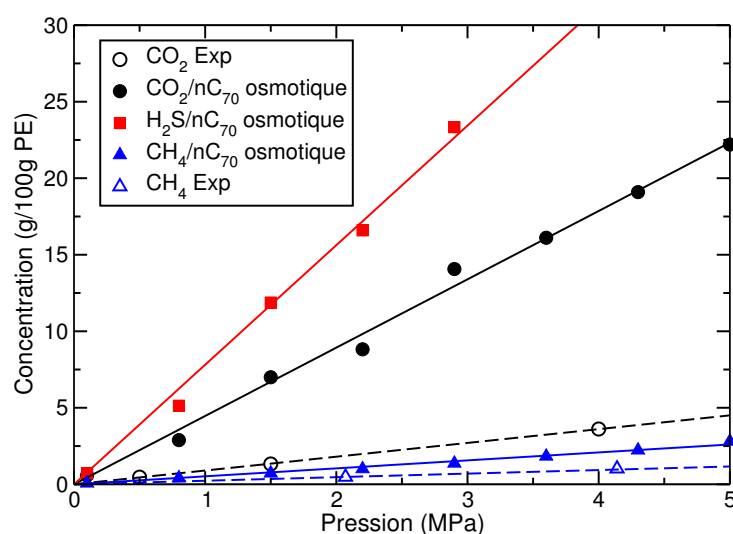


FIG. 6.1 – Concentrations en CH₄, CO₂ et H₂S dans 15 chaînes de nC₇₀ à 293 K. Evolution en fonction de la pression. Les points expérimentaux pour CO₂ sont issus d'expériences de gravimétrie réalisées par B. Flaconèche [112] (IFP) sur du PE semi-cristallin. Ceux pour CH₄ sont issus d'expériences de perméabilité de Li et Long [113] à 298 K. Les données expérimentales sont corrigées du taux de phase amorphe (49% pour celles de CO₂ et 45% pour celles de CH₄).

La figure 6.1 présente les concentrations des gaz CO₂, H₂S et CH₄ à 293 K dans le nC₇₀. Les concentrations des trois gaz évoluent linéairement avec la pression, selon le régime de Henry. Les constantes de Henry pour ces trois gaz, calculées par régression linéaire des points, sont rassemblées dans le tableau 6.2. Conformément aux résultats obtenus à haute température, on observe que la solubilisation de H₂S dans le polyéthylène est quasiment deux fois plus importante que celle de CO₂. Egalement en accord avec les résultats à haute température, le méthane se solubilise très faiblement dans le PE, 9

gaz	CO ₂	H ₂ S	CH ₄
constante de Henry (MPa)	22,40	12,80	192,03

TAB. 6.2 – Constantes de Henry de CH₄, CO₂ et H₂S dans le polyéthylène à 293 K.

fois moins que CO₂.

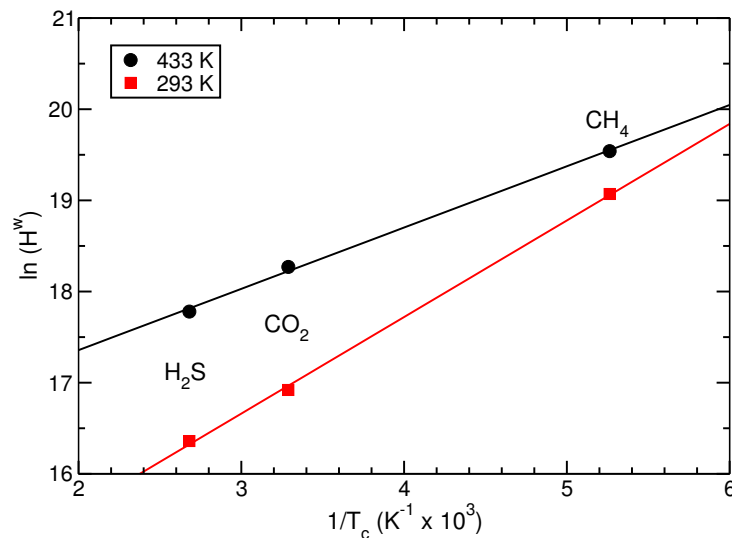


FIG. 6.2 – Logarithme de la constante de Henry H^W en fonction de la température critique T_c des gaz.

Comme le montre la figure 6.2, les constantes de Henry des gaz sont corrélées avec leur température critique. Ce résultat confirme ce qui a été observé à 433 K.

Pour CO₂, nos simulations surestiment largement les résultats expérimentaux [112], corrigés du taux de phase amorphe (49%). La raison est que dans nos simulations, la phase amorphe est libre de toute contrainte et peut gonfler librement. En réalité, la phase amorphe est piégée par le réseau de cristallites qui entrave le gonflement par le biais des chaînes pontantes, *i.e.* les chaînes dont certaines parties sont piégées dans les régions cristallines. Un moyen de résoudre ce problème est décrit dans la section suivante 1.2. Le problème apparaît aussi pour CH₄, toutefois la surestimation est moins importante que pour CO₂, avec « seulement » un facteur 2. Pour les gaz peu solubles, tels que

CH₄, l'influence du réseau de cristallites est réduite. La quantité absorbée de gaz étant plus faible (à pression identique), la déformation du matériau est moins importante.

Gonflement

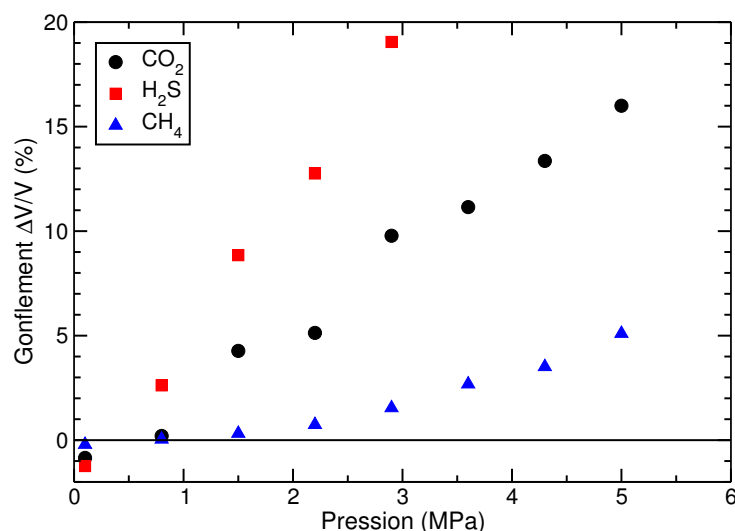


FIG. 6.3 – Gonflement de la matrice polymère, constituée de 15 chaînes de nC₇₀, lors de la solubilisation de CO₂, H₂S et CH₄ à 293 K. Evolution en fonction de la pression.

pression (MPa)	volume (Å ³)	densité (kg/m ³)
0,1	29489	831,2
0,8	29466	831,8
1,5	29451	832,3
2,2	29431	832,9
2,9	29411	833,4
3,6	29392	834,0
4,5	29367	834,7
5,0	29347	835,2

TAB. 6.3 – Volume et densité de 15 chaînes de nC₇₀ à 293 K en fonction de la pression.

Le gonflement de la phase polymère sous l'effet de la solubilisation des gaz

est présenté dans la figure 6.3. Il est calculé à partir des boîtes de nC_{70} pur ayant servies de configuration initiale au calcul de solubilité. Les données sur le volume et la densité de ces systèmes sont rassemblées dans le tableau 6.3. Quel que soit le gaz, CH_4 , CO_2 ou H_2S , le gonflement évolue linéairement avec la pression de gaz, c'est-à-dire avec la concentration. Le gonflement est plus fort pour H_2S que pour CO_2 , lui-même supérieur à celui observé pour CH_4 . Ces résultats sont cohérents avec ceux de solubilité.

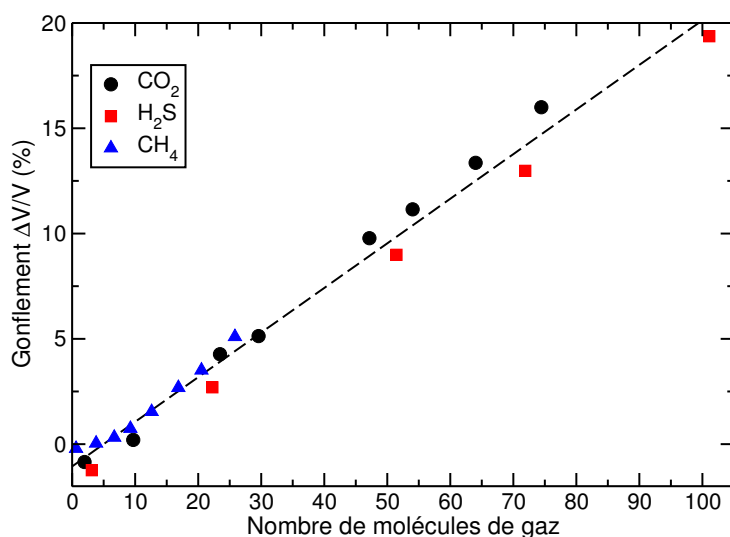


FIG. 6.4 – Gonflement de la matrice polymère, constituée de 15 chaînes de nC_{70} , lors de la solubilisation de CO_2 , H_2S et CH_4 à 293 K. Evolution en fonction du nombre de molécules de gaz.

L'étude du gonflement en fonction du nombre de molécules de gaz solubilisées dans la matrice (voir figure 6.4) confirme ce qui a été observé à 433 K. Le gonflement de la matrice est proportionnel au nombre de molécules de gaz présentes dans la matrice. De plus, les trois gaz présentent des gonflements quasiment identiques à même nombre de molécules dans le polymère. Le calcul du volume molaire de gaz, donné par la pente de la droite (voir chapitre 5), pour CH_4 , CO_2 et H_2S est respectivement de 3,84, 4,19 et 3,73 mm^3/mol . Ces valeurs sont quasiment la moitié de celles obtenues à 433 K.

La figure 6.5 illustre la dépendance qui existe entre le volume de la boîte de simulation et la concentration. Cette corrélation est très prononcée. Toute erreur sur le calcul du volume entraîne une erreur sur le calcul de la concentration de gaz. On peut voir, encore une fois, à quel point la bonne représen-

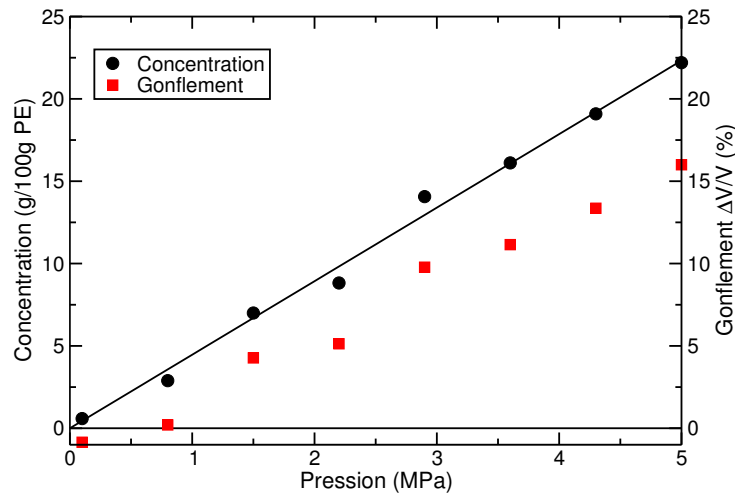


FIG. 6.5 – Evolutions du gonflement et de la solubilité en fonction de la pression. Exemple de CO₂ dans le nC₇₀ à 293 K.

tation des propriétés PVT de la matrice polymère détermine la qualité des calculs de solubilité.

1.2 Contrainte supplémentaire

Comme le montrent les résultats de la section 1.1, la solubilité calculée dans l'ensemble osmotique, lorsque la contrainte isotrope σ est égale à la pression dans la phase vapeur, est clairement surévaluée. La présence des zones cristallines affecte de manière non négligeable la perméation dans les phases amorphes en exerçant une contrainte interne sur ces zones amorphes par le biais des chaînes pontantes. Les chaînes pontantes sont des chaînes composées d'une alternance de parties cristallines et de parties amorphes. La relaxation des parties amorphes de ces chaînes est entravée par le piégeage dans les parties cristallines. Lors de la solubilisation de gaz dans la phase amorphe, la matrice gonfle. Mais, contrairement à ce qui se passe dans le fondu, ce gonflement est restreint par la présence de ces chaînes pontantes qui ne peuvent accommoder librement l'expansion de la matrice. Il existe donc une certaine contrainte, exercée par les chaînes pontantes, qui s'oppose au libre gonflement de la phase amorphe (voir figure 6.6). Cette notion de « réseau de cristallites » réduisant le gonflement de la phase amorphe n'est pas nouvelle. Elle a été introduite par Rogers *et al.* [116] en 1959 et a été reprise fréquemment dans la littérature depuis.

En modélisation moléculaire, De Pablo *et al.* [11] ont étudié ce phénomène pour l'éthylène (très soluble), le méthane et l'azote (peu solubles) dans du polyéthylène à 25 °C. Il est apparu que les concentrations en éthylène étaient surestimées alors que celles de méthane et d'azote étaient en bon accord avec les expériences. La phase amorphe simulée n'est soumise qu'à la pression de gaz et rien ne l'empêche de gonfler. Le réseau de cristallites affecte donc particulièrement la solubilité des gaz fortement solubles, CO₂ et H₂S dans notre étude, mais a peu d'influence sur celle des gaz peu solubles comme CH₄. En modélisation moléculaire, aucune solution n'a été proposée à ce jour pour modéliser l'influence des cristallites sur la solubilité, et la diffusion. Dans cette section, nous apporterons un début de solution pour la méthode Monte Carlo grâce à une utilisation originale de l'ensemble osmotique.

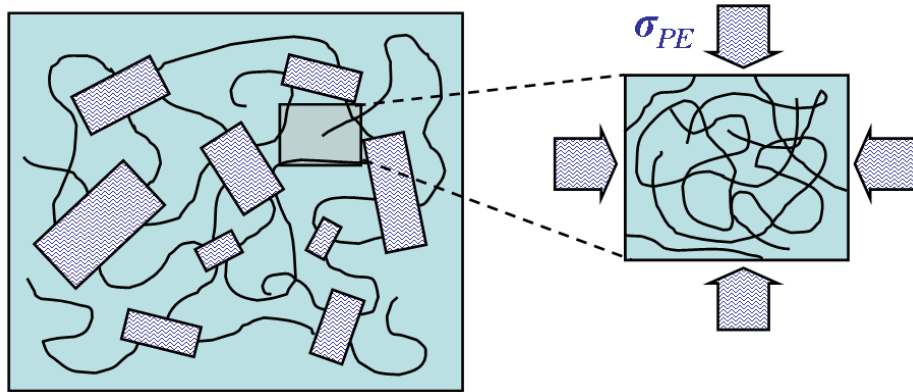


FIG. 6.6 – Représentation schématique du polymère semi-cristallin. Le réseau de cristallites (zones hachurées) exerce une contrainte σ_{PE} sur la phase amorphe (zone bleue claire) par le biais des chaînes pontantes, dont des parties sont piégées dans les cristallites. Lorsque la matrice gonfle sous l'effet de la solubilisation des gaz, les chaînes pontantes ne peuvent accommoder le gonflement et exercent une contrainte sur la phase amorphe s'opposant au gonflement.

La contrainte isotrope σ de l'ensemble osmotique représente la pression du gaz à laquelle s'ajoute la contrainte (supposée) isotrope σ_{int} exercée par le réseau de cristallites sur les régions amorphes (voir chapitre 3).

$$\sigma = P + \sigma_{int} \quad (6.1)$$

Cette contrainte σ_{int} doit être ajustée pour reproduire observée en milieu semi-cristallin. Dans une première approximation, on fait l'hypothèse que

cette contrainte ne dépend que du taux de cristallinité et de la nature du polymère, en particulier au niveau de la rigidité des chaînes.

Plus la contrainte est forte, plus la densité de la matrice polymère augmente et plus la concentration en gaz diminue par désorption. Il existe donc une contrainte σ_{PE} qui permette de reproduire la solubilité expérimentale dans les zones amorphes. Cette contrainte isotrope σ_{PE} doit être ajustée sur des résultats expérimentaux.

Concentration et gonflement augmentent avec la pression. Si on modélise les chaînes pontantes comme des ressorts, plus le taux de gonflement est élevé, plus la contrainte s'exerçant sur la partie amorphe est importante. De ce fait, il est attendu que la contrainte σ_{PE} dépende du taux de gonflement. C'est cette courbe contrainte-gonflement qui constitue l'objectif de cette étude.

Pour évaluer la valeur de la contrainte σ_{PE} à appliquer, on s'est appuyé sur le système CO₂/nC₇₀ et les résultats expérimentaux de solubilité à 293 K de Flaconnèche *et al.* [112].

Préparation et détails des simulations

Partant des configurations CO₂/nC₇₀ résultantes des simulations aux différentes pressions décrites dans la partie 1.1, des simulations dans l'ensemble osmotique ont été réalisées en parallèle sur 8 processeurs. A chaque boîte de la simulation parallèle, une valeur différente de contrainte σ_{int} a été imposée de manière à balayer une gamme de contraintes allant de 0 à 120 MPa. Température, fugacité du gaz et pression de gaz sont identiques dans chaque boîte. De 2.10^8 à $3,5.10^8$ pas Monte Carlo ont été effectués pour chaque simulation.

Les probabilités de tenter les mouvements Monte Carlo restent identiques à celles indiquées pour les simulations décrites précédemment dans la section 1.1. Les autres paramètres de simulation sont indiqués dans l'appendice C.

Résultats

La figure 6.7 rassemble les résultats obtenus pour trois pressions différentes, à 0,8, 2,9 et 5 MPa. Les valeurs de contrainte pour lesquelles la concentration de gaz dans la phase amorphe correspond à la concentration expérimentale sont données dans le tableau 6.4. Contrairement à ce qui était attendu, la contrainte σ_{PE} est indépendante de la pression en gaz, et du gonflement de la phase amorphe sous l'effet de la solubilisation du gaz. Ce résultat n'a aucun caractère définitif. De nombreux facteurs d'incertitude sont à prendre en compte. A une valeur de contrainte σ_{PE} si élevée, il est possible que les modèles moléculaires perdent de leur fiabilité. La phase étant extrê-

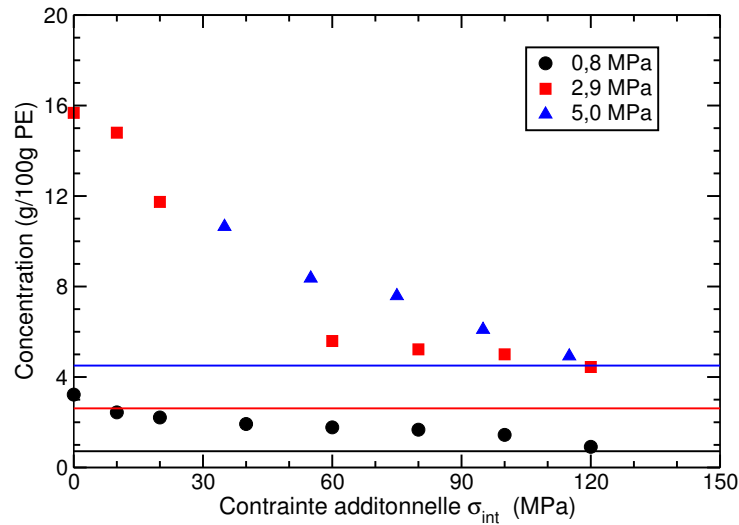


FIG. 6.7 – Evolution de la concentration en CO_2 dans 15 chaînes de $n\text{C}_{70}$ en fonction de la contrainte additionnelle σ_{int} à 293 K, pour trois pressions de gaz différentes : 0,8, 2,9 et 5 MPa. Les lignes représentent les valeurs issues de l'interpolation des données expérimentales de B. Flaconnèche *et al.* [112].

pression de gaz (MPa)	0,8	2,9	5,0
gonflement sans contrainte (%)	0,2	9,78	16,00
σ_{PE} (MPa)	124	≈ 135	122
gonflement avec contrainte (%)	-0,5	2,9	1,7

TAB. 6.4 – Contrainte additionnelle à appliquer sur la phase amorphe à 293 K pour que la concentration calculée de CO_2 dans le polyéthylène corresponde à l'expérience [112]. Les gonflements de la matrice sans contrainte et à $\sigma_{PE} = 120$ MPa sont également indiqués.

mement dense et la température faible, l'échantillonnage des configurations est toujours difficile, malgré l'utilisation du *parallel tempering*. Par conséquent, les valeurs de concentration simulées nécessitent d'être considérées avec prudence, en particulier à haute contrainte.

Le gonflement sous contrainte (voir tableau 6.4) est calculé à partir de l'extrapolation des données de densité du $n\text{C}_{70}$ amorphe de Zoller [67], soit une densité de 874 kg/m^3 à 293 K et 120 MPa. Comme on pouvait s'y attendre

avec une contrainte si forte, les valeurs de gonflement sont très faibles. Cela implique que la déformation des chaînes pontantes est très réduite.

Ces simulations dans l'ensemble osmotique montrent que la méthode consistant à imposer une contrainte supplémentaire sur la matrice polymère fonctionne. La concentration en gaz diminue nettement lorsque la contrainte imposée augmente. Cependant, les résultats préliminaires de cette étude comportent de nombreux points à vérifier et d'autres calculs devront être effectués.

1.3 Diffusion

Les simulations de dynamique moléculaire pour le calcul de la diffusion s'appuient sur les résultats des calculs Monte Carlo de solubilité de la partie 1.1, en l'absence de contrainte additionnelle. Les systèmes sont simulés dans l'ensemble *NVT* sur des durées allant de 30 à 80 ns et les coefficients de diffusion sont calculés sur des registres très longs de 1,8 ns, en raison du ralentissement de la diffusion à basse température. Les autres paramètres de simulation sont indiqués dans l'appendice C.

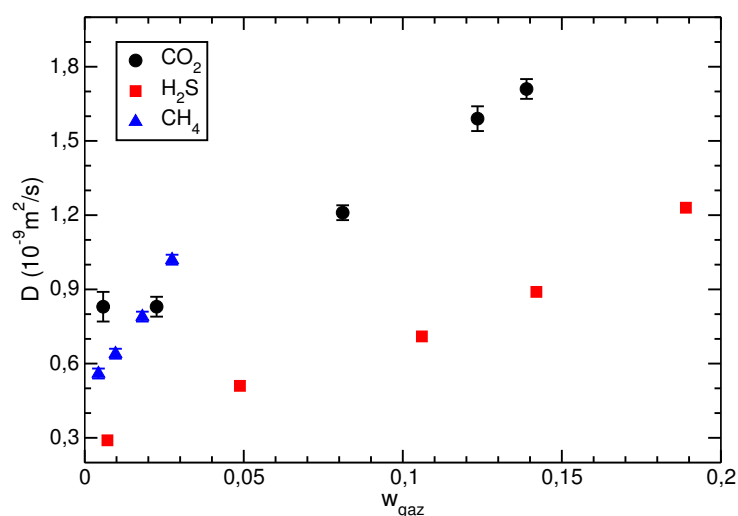


FIG. 6.8 – Coefficient de diffusion D pour CO_2 , H_2S et CH_4 dans 15 chaînes de $n\text{C}_{70}$ à 293 K. Evolution en fonction de la fraction massique de gaz w_{gaz} .

La figure 6.8 présente les coefficients de diffusion pour CO_2 , H_2S et CH_4 dans le $n\text{C}_{70}$ à 293 K. Comme observé à 433 K, la diffusion augmente avec la

concentration en gaz de la phase, ce qui traduit la plastification des chaînes lors de la solubilisation du gaz.

Flaconnèche *et al.* [111] et Michaels *et al.* [115] reportent des valeurs de coefficient de diffusion dans le polyéthylène semi-cristallin (voir tableau 6.5). Les expériences de perméabilité de Flaconnèche sont à 313 K. A partir des

gaz	Flaconnèche <i>et al.</i> [111]	Michaels <i>et al.</i> [115]
CO ₂	2,9.10 ⁻¹¹	9,1.10 ⁻¹¹
CH ₄	1,2.10 ⁻¹¹	5,4.10 ⁻¹¹

TAB. 6.5 – Coefficients de diffusion expérimentaux (exprimés en m²/s) à 293 K dans du polyéthylène de fraction volumique de phase amorphe $\alpha = 0,7$. Les données présentées pour Flaconnèche *et al.* [111] sont des valeurs calculées par extrapolation en utilisant l'énergie d'activation $E_D = 32$ kJ/mol pour CO₂ et 39,5 kJ/mol pour CH₄.

énergies d'activation (voir plus loin), il est possible de calculer le coefficient de diffusion à 293 K. De plus, dans le polyéthylène semi-cristallin, Michaels *et al.* [115] a montré que la diffusion n'a lieu que dans les zones amorphes (voir chapitre 2) et le coefficient de diffusion dans la région amorphe $D_{amorphe}$ est :

$$D_{amorphe} = D_{\alpha} \tau \beta \quad (6.2)$$

où τ et β sont respectivement les facteurs de tortuosité et d'immobilisation des chaînes et α est la fraction volumique de phase amorphe. Pour $\alpha = 0,7$, la valeur estimée de τ est de 1,43, et β vaut 0,85 pour CO₂ et 1,15 pour CH₄ [115].

Une différence importante, d'un ordre de grandeur, existe entre nos résultats de simulation et les expériences. Il apparaît clairement que l'effet de la contrainte du réseau de cristallites sur la phase amorphe n'est pas entièrement représenté par les termes τ et β . Ou bien, ce terme est entaché d'une erreur importante. Ainsi, il paraît étonnant que le facteur β soit inférieur à 1 pour CO₂, ce qui traduirait une accélération de la dynamique des chaînes en présence de gaz.

1.4 Enthalpie de solubilisation et énergie d'activation

Comme il a été dit dans le chapitre 2 dans la limite où la perméabilité ne dépend pas de la pression, *i. e.* dans le régime de Henry, la dépendance de

la solubilité S et du coefficient de diffusion D avec la température peut être écrite sous la forme d'une loi d'Arrhénius :

$$S = S^0 \exp\left(-\frac{\Delta H_{sol}}{RT}\right) \quad (6.3)$$

$$D = D^0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \quad (6.4)$$

en reprenant les notations du chapitre 2.

A partir des données simulées de solubilité et de diffusion à 433 K et à 293 K, il est possible d'accéder aux enthalpies de solubilisation ΔH_{sol} et aux énergies d'activation de la diffusion E_D . Le tableau 6.6 regroupe ces grandeurs pour CO₂, H₂S et CH₄.

Gaz	ΔH_{sol} (kJ/mol)			E_D (kJ/mol)		
	ce travail	[111]	[106]	ce travail	[111]	[115]
CO ₂	-7,7	[-2;-1]	[-5;0,5]	14,4	[30;34]	[36;38]
H ₂ S	-11,6	-	-	20,6	-	-
CH ₄	-1,0	[3;4]	[-3;2]	17,8	[38;41]	[43;46]

TAB. 6.6 – Enthalpie de solubilisation ΔH_{sol} et énergie d'activation de la diffusion E_D pour CO₂, H₂S et CH₄ dans le polyéthylène. Comparaison avec les données expérimentales de Flaconnèche *et al.* [111] et Michaels *et al.* [106, 115].

La comparaison des valeurs d'enthalpies de solubilisation et d'énergies d'activation montre de grandes différences avec les données issues des expériences de Flaconnèche *et al.* [111] et de Michaels *et al.* [106, 115] effectuées dans le polyéthylène semi-cristallin. Il est vrai que l'estimation faite à partir des données simulées porte sur un écart important de température, entre 293 et 433 K, où de nombreux phénomènes se produisent dont la transition de phase semi-cristallin/liquide du polymère et le passage du point critique pour H₂S et CO₂. En conséquence, l'erreur commise sur l'évaluation de ces grandeurs est importante, d'autant plus que nos données à 293 K ne prennent pas en compte la cristallinité du polymère. Toutefois, les ordres de grandeur sont cohérents.

Il serait intéressant de réaliser une étude sur la dépendance en température de la solubilité et du coefficient de diffusion. Cette étude, sur une gamme plus restreinte, apporterait des résultats susceptibles d'être discutés plus en détails.

2 Mélanges de gaz : CH₄/CO₂

Des expériences de gravimétrie ont été réalisées à l'IFP sur des mélanges, à différentes compositions, de CH₄ et CO₂ dans le PE à 308 K et 3 MPa.

2.1 Solubilité

Préparation et détails des simulations

Quatre systèmes de compositions différentes ont été étudiés. La fraction molaire en CH₄ dans la phase vapeur $x_{\text{CH}_4}^v$ varie de 0,95 à 0,3. Les fugacités pour chaque constituant sont indiquées dans le tableau 6.7. Il apparaît que les

Composition $x_{\text{CH}_4}^v$	Fugacité (MPa)	
	CH ₄	CO ₂
0,3	0,885	1,875
0,6	1,737	1,088
0,8	2,301	0,553
0,95	2,723	0,142

TAB. 6.7 – Fugacités de CH₄ et CO₂ en mélange dans la phase vapeur à 308 K et 3 MPa. La composition de la phase vapeur est caractérisée par la fraction molaire en CH₄ $x_{\text{CH}_4}^v$.

gaz sont quasiment idéaux dans ces conditions de température et de pression.

Pour chaque système, le calcul de la solubilité a été fait en utilisant la technique de *parallel tempering* en faisant varier la température de 308 à 430 K sur 8 processeurs. Le PE est modélisé par 8 chaînes de nC₂₀₀. Les probabilités de tenter les différents mouvements Monte Carlo sont identiques à celles indiquées pour les simulations à 433 K (voir chapitre 5, section 2.1). La convergence a été atteinte rapidement en $50 \cdot 10^6$ pas Monte Carlo et les moyennes ont été prises sur autant de pas. Les autres paramètres de simulation sont indiqués dans l'appendice C.

Résultats des calculs

La figure 6.9 présente les concentrations obtenues en fonction de la composition de la phase vapeur en CH₄. Comme dans la section 1.1, les simulations surestiment largement, d'un facteur 5, la quantité de gaz solubilisée dans la

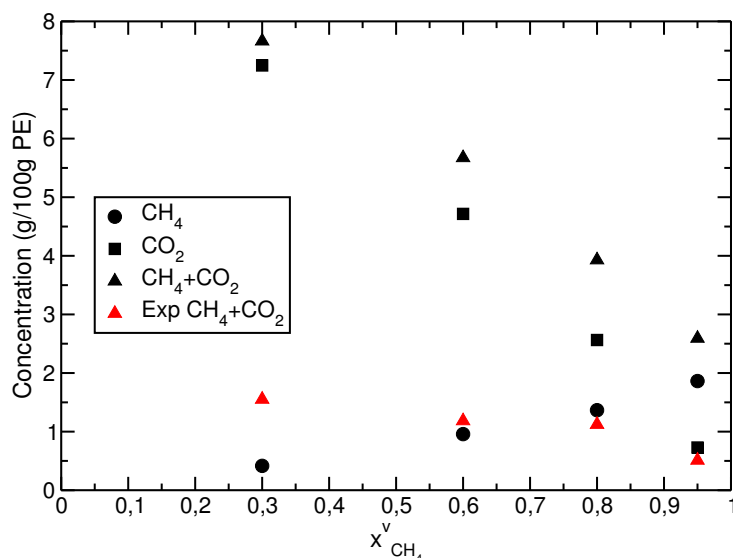


FIG. 6.9 – Concentrations en CH₄ et CO₂ (en noir) dans 8 chaînes de nC₂₀₀, en fonction de la composition de la phase vapeur $x_{\text{CH}_4}^v$, à 308 K et 3 MPa. Les résultats expérimentaux (en rouge) sont issus d'expériences de gravimétrie menées à l'IFP dans du PE semi-cristallin [112]. Les points expérimentaux sont corrigés du taux de phase amorphe (49%).

matrice polymère amorphe, quelle que soit la composition du mélange de gaz. Les concentrations en CH₄ et CO₂ évoluent linéairement avec la composition.

La figure 6.10 montre que les concentrations en CH₄ et CO₂ sont proportionnelles aux fugacités des gaz. La concentration de chaque constituant n'est pas affectée par la présence d'une autre espèce. La concentration en CO₂ dans la matrice polymère est très importante comparée à celle de CH₄, ce qui est en accord avec les résultats obtenus précédemment sur les gaz purs (section 1.1).

L'utilisation de la contrainte additionnelle, discutée dans la section 1.2, pourrait être envisagée ici également mais n'a pas pu être réalisée faute de temps. Si elle est bien une propriété du matériau polymère et indépendante du gaz (ou de la composition du mélange gazeux en l'occurrence), alors en l'évaluant sur une composition chimique, il est possible de prédire les concentrations pour les autres compositions du mélange gazeux.

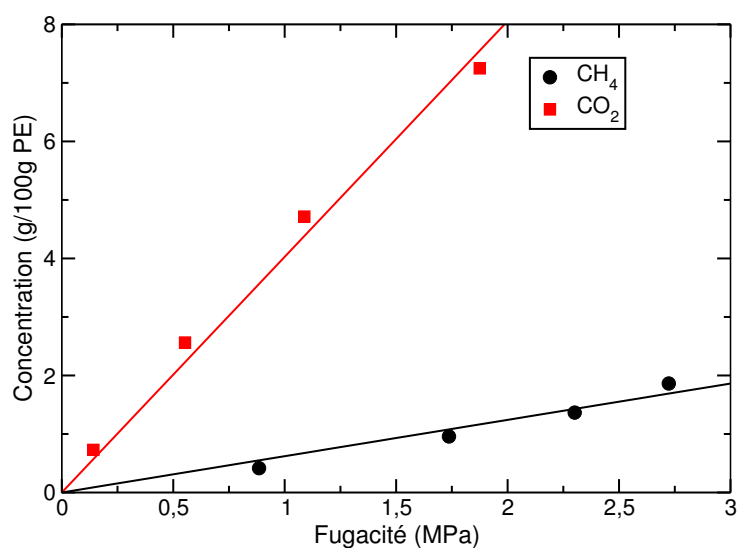


FIG. 6.10 – Concentrations en CH₄ et CO₂ dans 8 chaînes de nC₂₀₀, en fonction de la fugacité du constituant, à 308 K et 3 MPa.

2.2 Propriétés structurales

L'analyse des fonctions de distributions de paires révèle plusieurs particularités intéressantes au niveau de l'arrangement des molécules de gaz du mélange dans la matrice polymère. Les figures présentées ci-dessous concernent le mélange CH₄/CO₂ pour $x_{\text{CH}_4}^v = 0,6$.

Au niveau des interactions gaz/gaz (voir figure 6.11), il apparaît que les molécules de gaz ne sont pas réparties de manière homogène dans la matrice. Comme il a été constaté dans les simulations à haute température, les molécules de gaz ont tendance à se regrouper en agrégats au sein de la matrice. Qui plus est, les pics correspondant à CH₄/CH₄ et à C/C (centres de masse de CO₂) sont plus intenses que celui correspondant à CH₄/C. Cela montre que les agrégats de molécules se font préférentiellement entre molécules de même type.

Les fonctions de distribution de paires des interactions gaz/polymère (voir figure 6.12) indiquent que les molécules de gaz, aussi bien CO₂ que CH₄, se situent préférentiellement autour des bouts de chaîne, en accord avec les résultats à 433 K. Les interactions avec le corps des chaînes sont faibles comme en atteste la faible valeur du $g(r)$ pour les groupements CH₂. Ces derniers sont perçus par les molécules de gaz comme un milieu quasiment homogène. Toutefois, pour CH₄, la structure adoptée à courte distance vis-

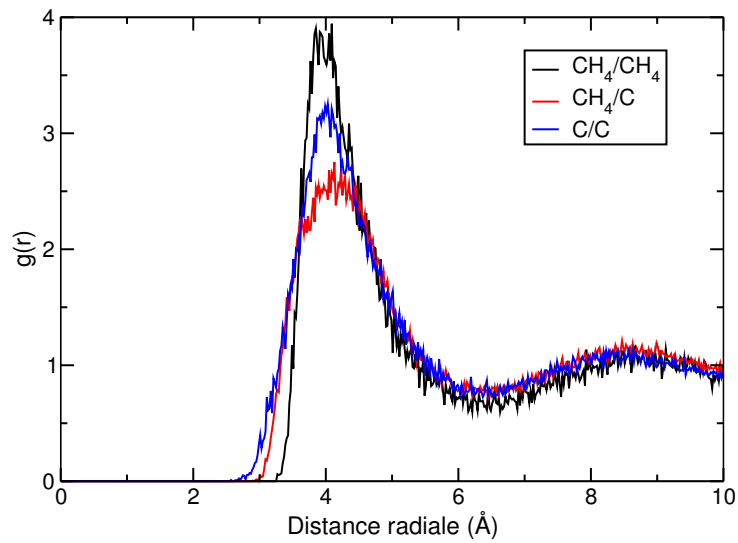


FIG. 6.11 – Fonction de distribution de paires des interactions gaz/gaz pour un mélange CH₄/CO₂ (6/4) dans 8 chaînes de nC₂₀₀ à 308 K et 3 MPa. « C » représente le centre de masse de CO₂.

à-vis des CH₂ est plus ordonnée qu'à haute température, où les deux pics étaient de même intensité.

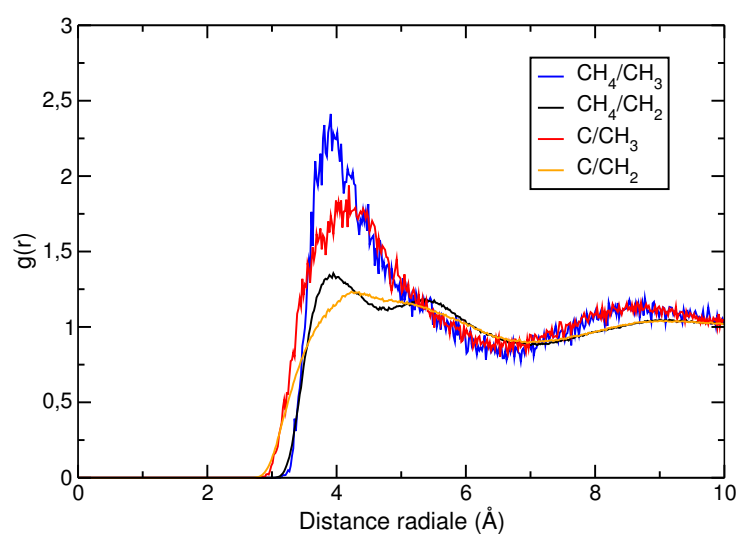


FIG. 6.12 – Fonction de distribution de paires des interactions gaz/polymère pour un mélange CH_4/CO_2 (6/4) dans 8 chaînes de $n\text{C}_{200}$ à 308 K et 3 MPa. « C » représente le centre de masse de CO_2 .

3 Conclusion

Dans ce chapitre, on a pu voir que, malgré les difficultés d'échantillonnage liées à la faible température, les simulations Monte Carlo et de dynamique moléculaire donnent de bons résultats, qui confirment les tendances observées à haute température, dans le PE fondu. L'abaissement de la température ne change pas significativement les propriétés de perméabilité de la phase amorphe. La solubilité de H_2S est environ le double de celle de CO_2 . La solubilité de CH_4 reste très faible en comparaison.

En l'absence de contrainte supplémentaire à la pression de gaz, la solubilité de CO_2 est largement surestimée. L'ensemble osmotique permet d'imposer une contrainte isotrope, pouvant jouer un rôle différent de la pression de gaz. La contrainte additionnelle σ_{PE} représente l'influence du réseau de cristallites sur la phase amorphe. L'expansion de la phase amorphe sous l'effet de la solubilisation des gaz est entravée par le réseau de cristallites. Pour évaluer σ_{PE} , un ajustement d'après les résultats expérimentaux de CO_2 a été effectué à trois pressions s'échelonnant de 0,8 à 5 MPa. Il est apparu que la contrainte σ_{PE} est indépendante de la concentration en gaz, et du gonflement de la matrice. D'autres calculs semblent toutefois nécessaires afin de confirmer ce résultat.

L'ensemble osmotique permet également la modélisation de mélanges de gaz dont la composition est contrôlée précisément. Différentes compositions pour le mélange CH_4/CO_2 ont été étudiées en Monte Carlo. Comme pour les gaz purs, la solubilité est surestimée à basse température. L'ajout de la contrainte σ_{PE} permettrait de corriger ces résultats. Au niveau de l'arrangement local des molécules de gaz dans la matrice, il est apparu qu'elles ont tendance à se regrouper en agrégats constitués de molécules de type identique. Comme il a été observé à haute température, il n'y a aucune affinité particulière entre les molécules de gaz et le corps de chaînes de polymère. L'aggrégation se fait préférentiellement autour de bouts de chaîne. Toutefois, comme les bouts de chaîne sont très peu nombreux, comparativement aux groupements CH_2 , il est statistiquement peu probable de trouver une molécule de gaz proche d'un CH_3 .

Chapitre 7

Conclusions et perspectives

La perméation de gaz dans les polymères est un champ d'investigations aussi bien expérimentalement qu'en modélisation et fait l'objet d'enjeux industriels importants liés à l'utilisation des polymères pour leurs propriétés barrières vis-à-vis du transport des gaz ou comme membrane dans les procédés de séparation.

L'objectif de cette thèse a été de mettre au point un modèle prédictif de perméation de CO_2 , H_2S et CH_4 dans le polyéthylène pour de larges gammes de pression, température et composition chimique du gaz. Cela a requis la mise en place d'outils méthodologiques spécifiques à la simulation des systèmes gaz/polymère en modélisation moléculaire, et en particulier en Monte Carlo.

Un ensemble statistique, plus adapté que l'ensemble de Gibbs [15], a été introduit dans le code : l'*ensemble osmotique* [25]. Il permet le contrôle précis de la composition chimique du gaz, en imposant le potentiel chimique des constituants. Il permet également de calculer la solubilité d'un gaz dans la phase polymère soumise à une contrainte, indépendante de la pression du gaz, pouvant modéliser l'influence du réseau de cristallites sur la phase amorphe.

Pour échantillonner efficacement les configurations de la phase polymère en Monte Carlo, trois mouvements spécifiques aux polymères ont été programmés dans le code : la *Rotation Concertée* [2], le *Double Pontage* et le *Double Repontage Interne* [4, 6–8]. Malgré de faibles taux d'acceptation, en particulier pour les mouvements de pontage, l'apport de ces mouvements Monte Carlo à l'échantillonnage des configurations est considérable, surtout lorsqu'ils sont utilisés ensemble au cours de la simulation. Le déplacement carré moyen des chaînes, ainsi que la décorrélation du vecteur tête-queue sont améliorés de manière significative. Les caractéristiques structurales du fondu de polyéthylène ainsi modélisé sont en accord avec les modèles théoriques. Les degrés de liberté de la matrice polymère sont bien échantillonnés

et cela permet une bonne modélisation du polymère amorphe.

La technique de *parallel tempering* a été utilisée avec succès au cours de cette thèse. On a pu observer que les résultats obtenus à partir d'une même simulation en parallèle étaient plus homogènes entre eux que ceux obtenus suite aux différentes simulations séquentielles (sur 1 processeur), qui présentaient parfois des « accidents »¹. L'utilisation plus systématique des simulations parallèles paraît donc recommandée pour la poursuite de ce travail.

Les propriétés PVT de la phase polymère, calculées par la simulation, sont en très bon accord avec les données expérimentales. Compte tenu de l'importance du volume libre dans le phénomène de perméation des gaz, ce prérequis est indispensable et valide l'utilisation du potentiel AUA4 [53] pour modéliser les chaînes de polyéthylène.

Les résultats de solubilité à haute température dans les chaînes courtes, ont permis de valider les potentiels moléculaires de CO₂ [30] et H₂S [34]. Un excellent accord entre simulations et expériences a été trouvé. Le potentiel de Harris et Yung [30] pour le CO₂ montre toutefois une tendance systématique à surestimer la concentration de gaz solubilisé dans les chaînes longues. Une réoptimisation du potentiel est à envisager pour corriger ce défaut [99].

Il est apparu que H₂S est environ deux fois plus soluble que CO₂, aussi bien à 293 K qu'à 433 K, conformément aux expériences réalisées dans les alcanes courts. CH₄ ne se solubilise que très faiblement comparativement aux deux gaz précités. On a montré de plus que le gonflement est proportionnel au nombre de molécules de gaz présentes dans la matrice. Les trois gaz étudiés présentent également un volume molaire « apparent » identique dans le polyéthylène. Pour H₂S et CO₂, le gonflement peut atteindre près de 20% à des pressions de 3 MPa ou plus, ce qui n'est pas négligeable.

La diffusion est dépendante de la concentration en gaz dans la matrice polymère. A forte concentration, la dynamique locale des chaînes est modifiée suite à la plastification du polymère par les molécules de gaz qui diffusent plus rapidement. Sur le système CO₂/nC₂₀₀ à 433 K, il a été observé que la relaxation des segments de 30 atomes de carbone environ est affectée significativement par la présence des molécules de gaz.

Au niveau de la répartition des molécules de gaz à l'intérieur de la matrice polymère, il a été observé qu'elles ont tendance à s'organiser en clusters de molécules de même type. Les interactions gaz/polymère montrent que les molécules de gaz se positionnent préférentiellement à proximité des bouts de chaînes qui sont plus mobiles et libèrent de l'espace pour la solubilisation. Les groupements CH₂ de la chaîne sont perçus de manière homogène par les

¹par exemple le système CH₄/nC₂₀₀ à 433 K à 0,1 et 1 MPa.

gaz qui n'ont aucune affinité particulière pour eux. Ces résultats rejoignent les observations publiées dans la littérature sur le sujet [11, 25, 74].

A basse température, la solubilité est largement surestimée si aucune disposition n'est prise pour modéliser l'influence du réseau de cristallites sur la phase amorphe simulée. L'ensemble osmotique permet d'imposer, en plus de la pression de gaz, une contrainte isotrope caractéristique du polymère semi-cristallin. Convenablement ajustée, cette contrainte permet de reproduire l'influence du réseau cristallin sur la phase amorphe. Cette utilisation de l'ensemble osmotique n'a jamais été reportée dans la littérature et constitue un point de départ important pour la modélisation de la perméation dans les polymères semi-cristallins. L'ajustement de cette contrainte sur les résultats expérimentaux a révélé qu'elle semblait indépendante du gonflement de la matrice, contrairement à ce qui était attendu. Ce résultat, établi sur trois valeurs de gonflement, demande confirmation et d'autres calculs sont en cours.

Pour la poursuite de ce travail, il est envisageable d'améliorer encore l'échantillonnage des configurations en Monte Carlo. Introduire de la polydispersité dans les longueurs de chaîne de polymère pourrait être bénéfique et permettrait d'accepter les mouvements de reponage plus fréquemment. D'autres mouvements tels que le *End Bridging* [4, 117] pourraient être introduits dans le code.

L'utilisation de pas de dynamique moléculaire dans les simulations Monte Carlo (*Hybrid Monte Carlo*) est une technique qui permettrait d'allier les atouts de la dynamique à ceux du Monte Carlo. En dynamique, les mouvements des molécules sont simultanés et concertés. La relaxation du système est donc réalisée plus efficacement que par des mouvements aléatoires de particules isolées. Après l'insertion d'une molécule de gaz, quelques pas de dynamique équilibreraient rapidement le système. Afin de préserver la micro-réversibilité, cela nécessite cependant l'ajout du potentiel d'élongation dans le code ce qui constitue un gros travail de programmation.

Au niveau des systèmes d'étude, il pourrait être intéressant de modéliser le PVDF. Un travail préliminaire a été mené sur le potentiel du groupement CF_2 proposé par Cummings *et al.* [57] dans le cadre du polyéthylène perfluoré. Il faudra néanmoins l'approfondir pour développer un potentiel de torsion pour la séquence $\text{CH}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2$. Le manque de résultats expérimentaux sur les propriétés PVT de chaînes courtes de PVDF apparaît comme un obstacle important à l'optimisation, ou à la validation, du potentiel.

Enfin une étude plus approfondie du polymère semi-cristallin peut être entreprise à la lumière des résultats obtenus dans cette thèse. Le rôle de la phase cristalline et son influence sur la phase amorphe restent encore à élucider aussi bien de manière qualitative que quantitative. Il serait également