



HAL
open science

Perméation des gaz dans les polymères semi-cristallins par modélisation moléculaire

Peyman Memari Namin

► **To cite this version:**

Peyman Memari Namin. Perméation des gaz dans les polymères semi-cristallins par modélisation moléculaire. Autre. Université Paris Sud - Paris XI, 2011. Français. NNT : 2011PA112016 . tel-00580716

HAL Id: tel-00580716

<https://theses.hal.science/tel-00580716>

Submitted on 29 Mar 2011

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.

Université Paris-Sud 11
U.F.R. Scientifique d'Orsay

Perméation des gaz dans les polymères
semi-cristallins par modélisation moléculaire

Thèse présentée pour obtenir le grade de
Docteur en Sciences de l'Université Paris-Sud 11

par

Peyman Memari Namin

Soutenue le 16 février 2011 devant le jury composé de :

Michèle Desouter-Lecomte	Professeur, Université Paris-Sud 11	Examineur
Véronique Lachet	Ingénieur, IFP Energies nouvelles	Examineur
Agilio Padua	Professeur, Université Blaise Pascal	Rapporteur
Patrice Paricaud	Maître de Conférences, ENSTA ParisTech	Examineur
Bernard Rousseau	Directeur de Recherche, Université Paris-Sud 11	Directeur de thèse
Victor Teboul	Maître de Conférences, Université d'Angers	Rapporteur

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier le Professeur Mehran Mostafavi, directeur du Laboratoire de Chimie Physique. Je suis heureux de pouvoir lui exprimer ici ma profonde gratitude, pour m'avoir dirigé et guidé au cours de ce travail. Sa culture scientifique, son soutien et la confiance qu'il m'a toujours témoignée ont été des facteurs essentiels au bon déroulement de cette thèse. Il a su m'aider lors des moments de détresse.

Je souhaite rendre hommage à l'IFP Energies nouvelles pour m'avoir permis d'effectuer ce travail dans d'excellentes conditions et pour la qualité des formations que j'ai pu y suivre. Je remercie en particulier Véronique Lachet d'avoir accepté la responsabilité industrielle de ce travail. J'ai profité durant ces trois années de ses compétences scientifiques. Je salue et remercie également Nicolas Ferrando pour la collaboration que nous avons pu avoir ensemble. Je remercie également Pascal Mougin, Jacques Jarrin et Hervé Toulhoat de l'IFPEN. Ils ont toujours été présents pour répondre à mes questions et pour me faire profiter de leur expérience professionnelle.

J'exprime ma reconnaissance à messieurs Agilio Padua et Victor Teboul pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse ainsi que monsieur Patrice Paricaud et madame Michèle Desouter-Lecomte pour avoir accepté d'être membre de jury.

Je remercie également Jean-Marie Teuler de m'avoir aidé à résoudre les innombrables difficultés que j'ai rencontrées dans le code Gibbs. J'adresse de chaleureux remerciements à tous les membres du Laboratoire Chimie Physique pour leur accueil, leurs encouragements, et leur soutien. Je tiens tout particulièrement à remercier Sévrine Bourguignon et Marie-Françoise Lecanu pour leur précieuse aide administrative ainsi que Abdelfattah Halim pour son inestimable aide informatique. Mes remerciements vont à Bernard Rousseau pour avoir encadré mes travaux de thèse.

Je tiens aussi à remercier mes collègues en compagnie desquels j'ai pu travailler : Pierre-Arnaud Artola, Van-Oanh Nguyen-Thi, Mohamed Elhiyani et Hedi Amrouche.

Je remercie également ma mère pour toute l'attention qu'elle m'a accordée, sans oublier les autres membres de la famille. Enfin, je voudrais dédicacer cette thèse à mon épouse Fatemeh, qui m'a toujours soutenu et sans qui cette thèse n'aurait pas été possible.

Table des matières

1	Introduction	1
1.1	Motivation industrielle	1
1.2	Contexte de la thèse	2
1.3	Définition de la perméabilité	4
1.4	Intérêt d'une approche par modélisation	5
1.5	Difficulté dans les matériaux semi-cristallins	5
1.6	Plan du manuscrit	7
2	Morphologie semi-cristalline et ses conséquences sur la modélisation	9
2.1	Morphologie	9
2.1.1	Structure générale d'un polymère semi-cristallin	9
2.1.2	Techniques expérimentales pour l'étude de la structure des polymères semi-cristallins	13
2.1.3	Structure de l'interface	17
2.2	Morphologie et perméabilité	22
2.2.1	Étude de la solubilité dans les polymères semi-cristallins	22
2.2.2	Étude de la diffusion dans les polymères semi-cristallins	24
2.2.3	Vers une description plus réaliste	29
2.3	Conséquence sur la modélisation	35
3	Méthodes retenues	37
3.1	Mécanique statistique et modélisation moléculaire	37
3.2	Méthode Monte Carlo	38
3.2.1	L'algorithme de Metropolis	38
3.2.2	Mouvements Monte Carlo	39
3.2.3	Les ensembles statistiques	42
3.2.4	Le potentiel chimique	45
3.3	Dynamique moléculaire	45
3.3.1	Équations du mouvement	46
3.3.2	Thermostat de Nosé-Hoover	47
3.3.3	Intégration des équations du mouvement	48
3.4	Modèles moléculaires	50
3.4.1	Potentiels inter-moléculaires	50
3.4.2	Potentiels intra-moléculaires	54
3.4.3	Paramètres de potentiel	55
3.5	Conclusion	57
4	De l'amorphe au semi-cristallin	59
4.1	Données expérimentales de solubilité	62
4.2	Calcul de la solubilité dans l'ensemble osmotique	63
4.3	Gonflement du polymère en présence du gaz	66
4.4	Calcul de la solubilité dans l'ensemble Grand Canonique	68

4.5	Effet de longueur de chaîne	70
4.6	Effet de la température	73
4.7	Conclusion	77
5	Solubilité des mélanges de gaz	81
5.1	Intérêt de l'étude des mélanges	81
5.2	Notions générales sur les mélanges	82
5.3	Mélanges binaires : résultats des simulations dans l'ensemble osmotique	83
5.4	Mélange ternaire	94
5.5	Conclusion	104
6	Perméabilité des gaz purs	107
6.1	Estimation des coefficients de transport dans la phase amorphe à partir de données expérimentales	107
6.2	Diffusion	109
6.2.1	De l'autodiffusion à la diffusion fickienne	109
6.2.2	Calcul du coefficient de diffusion par dynamique moléculaire .	112
6.3	Perméabilité	121
6.4	Effet de la température	121
6.5	Conclusion	125
7	Conclusion et perspectives	127
	Bibliographie	131
A	Formalismes sur le processus de diffusion	139
B	Mesures expérimentales des paramètres de transport	145
C	Comportement en température des paramètres de transport et loi d'Arrhenius	147
D	Paramètres des simulations	149
D.1	Simulations Monte Carlo	149
D.2	Simulation de dynamique moléculaire	150

1 Introduction

1.1 Motivation industrielle

La perméabilité des matériaux polymères aux gaz et aux liquides est une propriété qui est mise à profit dans de nombreux domaines industriels. Grâce à leur caractère imperméable, les polymères rentrent dans la fabrication de la vaisselle, des réservoirs de liquides, des vêtements, etc. Des polymères relativement imperméables comme le polyéthylène, le polypropylène ou le polyamide sont par exemple utilisés dans l'emballage alimentaire (cf. figure 1). Dans le domaine médical les polymères sont utilisés pour isoler le médicament avant l'absorption finale dans le corps. Dans le secteur du transport d'énergie par exemple, l'étanchéité des tuyaux est assurée par des polymères comme le polyéthylène haute densité, le polyamide 11 ou le polyfluorure de vinylidène.

Dans tous les exemples précédemment cités, moins les polymères sont perméables plus ils sont sollicités comme barrière étanche. Cependant, il y a des applications dans lesquelles la perméabilité des polymères vis-à-vis de certains gaz est favorisée. C'est le cas de la séparation des gaz par les membranes polymères. Dans ce cas les polymères sont utilisés sous forme de membranes fines perméables pour certains gaz et étanches pour d'autres gaz. La séparation des mélanges CO_2/H_2 par les membranes de polyéthylène terephthalate en est un exemple. Les membranes polymères sont également utilisées pour la désalinisation de l'eau. L'utilisation de polymère dans toutes ces applications demande une connaissance approfondie de la perméabilité des gaz dans ce type de matériau. Cela peut se faire par le biais d'études expérimentales et théoriques sur les systèmes gaz/polymère.



FIGURE 1 – L'application des polymères dans la vie quotidienne pour leur étanchéité a) à gauche : l'emballage des produits alimentaires par le polyéthylène b) au centre : les vaisselles à base de polypropylène c) à droite : isolation du fromage par deux couches de polymère. La couche extérieure est du polyamide pour empêcher l'air d'entrer dans le sac. Le polyéthylène est utilisé dans la couche intérieure pour être en contact avec la nourriture.

1.2 Contexte de la thèse

Cette thèse est effectuée dans le cadre d'une bourse industrielle Cifre en partenariat avec le Laboratoire Chimie Physique (LCP) de l'Université Paris-Sud 11 et l'IFP Energies nouvelles dans l'optique de mieux appréhender la problématique de l'étanchéité des conduites flexibles par les polymères. On introduit maintenant la technologie des conduites flexibles et ses applications dans l'industrie pétrolière.

Les fonds marins sont des réserves potentiellement gigantesques pour les combustibles fossiles mais en raison de leur inaccessibilité ils sont très peu exploités. L'installation de plateformes pétrolières en mer demande un niveau technologique d'autant plus élevé que les gisements sont plus profonds. La figure 2 montre les différents types de plateformes pétrolières en fonction de la profondeur du fond de mer. Les plateformes fixes, qui sont reposées sur le fond marin, sont utilisées dans la limite des profondeurs inférieures à 300 mètres environ. Pour exploiter des gisements se trouvant à de plus grandes profondeurs, des plateformes flottantes sont utilisées. Elles sont reliées aux têtes de puits, installées sur le fond marin, par des conduites flexibles appelées «risers».

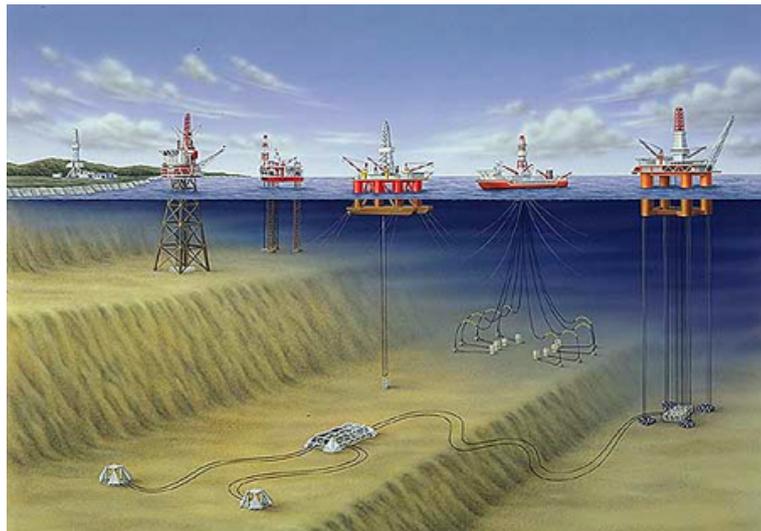


FIGURE 2 – Les différents types de plateformes sous-marines © BOEMRE

La pression autour d'une conduite flexible est très grande, d'une part à cause de la pression hydrostatique de l'eau profonde à l'extérieur de la conduite et d'autre part à cause de la pression des gaz contenus dans le brut à l'intérieur. La pression peut valoir jusqu'à 100 MPa, et la température peut aller de 4°C en eaux profondes jusqu'à 180 °C pour certains puits. La problématique est l'étanchéité des flexibles dans ces conditions de pression et de température à la fois vis-à-vis de l'eau externe et vis-à-vis du gaz interne, ainsi que de garder la conduite toujours flexible. Pour cela différents polymères sont employés dans la fabrication des conduites flexibles

pour leur aspect d'étanchéité et aussi pour leurs propriétés mécaniques.

La structure d'une conduite flexible peut varier d'une application à l'autre. Une structure type est représentée sur la figure 3. Ils sont composés de couches successives d'acier et de polymère. L'armature métallique intérieure résiste à la pression interne et à la compression. Les armatures externes résistent aux changements axiaux et protègent des contraintes de torsion. Les métaux de ces armatures peuvent être rapidement corrodés dû aux gaz acides contenus dans le brut. Afin de prolonger la durée de vie des armatures, une couche de polymère est insérée entre les couches d'acier. Une autre couche de polymère à l'extérieur empêche la corrosion du tuyau par l'eau de mer.

Les polymères les plus utilisés dans les conduites flexibles sont le polyéthylène (PE), le polyfluorure de vinylidène (PVDF) et le polyamide (PA11). Ces matériaux polymères sont censés être étanches vis-à-vis des gaz comme H_2S , CO_2 et CH_4 qui se trouvent dans les fluides transportés. Ainsi, les perméabilités de H_2S , CO_2 et CH_4 dans le polyéthylène (PE) ont fait l'objet d'une étude effectuée dans le contexte de cette thèse.

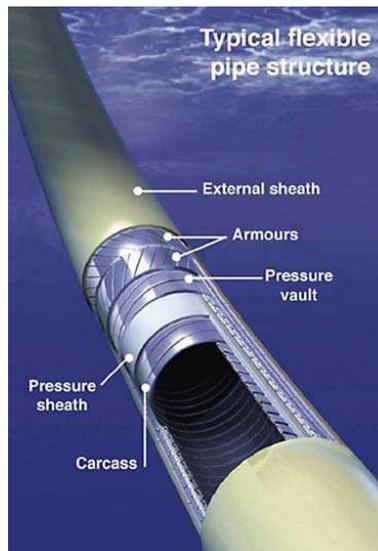


FIGURE 3 – Structure classique d'une conduite flexible © Technip

Les paramètres de transport de H_2 et N_2 dans le polyéthylène ont également été étudiés pendant cette thèse avec des objectifs complètement différents. L'hydrogène est considéré comme une alternative énergétique au gaz naturel dans le futur. La possibilité de transport d'hydrogène avec le réseau actuel de distribution de gaz qui est majoritairement constitué de polyéthylène a fait l'objet de récentes études à l'IFP Energies nouvelles. Les polymères sont souvent en contact avec de l'air. L'azote est le principal constituant de l'air pour lequel il est également important de connaître les paramètres de transport dans ces matériaux. C'est pourquoi

le mélange azote/polyéthylène a été étudié dans le but d'examiner la validité des modèles proposés dans ce travail.

L'étanchéité du polyéthylène vis-à-vis des gaz sera étudiée à travers des grandeurs comme la solubilité et la diffusion qui seront introduites dans le paragraphe suivant.

1.3 Définition de la perméabilité

La perméabilité d'un matériau caractérise sa capacité à se laisser traverser par un gaz ou un liquide. Considérons une membrane de polymère d'épaisseur l , de surface A en contact avec le fluide. Soit Q la quantité de pénétrant passant au travers de la membrane pendant un temps t . On peut définir le flux J de fluide passant au travers de la membrane par unité de temps et de surface par

$$J = \frac{Q}{At} \quad (1)$$

La première loi de Fick établit une dépendance linéaire entre le flux de matière et le gradient de concentration de part et d'autre de la membrane

$$J = -D\nabla C \quad (2)$$

où C est la concentration locale de gaz dissous dans la membrane polymère et D est le coefficient de diffusion fickien. La concentration de gaz dissous dans le polymère est une propriété d'équilibre et est liée à la pression de la phase gazeuse en contact par une relation linéaire :

$$C = S(P) P \quad (3)$$

où $S(P)$ est une quantité d'équilibre appelée solubilité. A haute pression, plusieurs modes d'absorption interviennent ; la solubilité peut alors varier avec la pression. Mais, à basse pression, conformément à la loi de Henry, la concentration dépend linéairement de la pression, et la solubilité est une constante indépendante de la pression. Si S est indépendante de la pression, les relations (2) et (3) donnent le flux de gaz à travers une membrane polymère comme étant directement lié à la différence de pression des deux cotés de la membrane :

$$J = -DS\nabla P \quad (4)$$

Le facteur de proportionnalité dans la relation 4 s'appelle perméabilité Pe . Il est défini comme :

$$Pe = S \times D \quad (5)$$

De manière courante, la concentration de gaz dissous est exprimée par le rapport du volume de gaz dans les conditions standard ($\text{cm}^3(\text{STP})$) sur le volume de polymère $\text{cm}^3(\text{polymère})$ à 0°C sous pression atmosphérique. Elle peut être aussi exprimée par la proportion massique du gaz dans 100 grammes de polymère. Par

conséquent, la solubilité sera soit en $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3/\text{MPa}$ soit en $\text{gr}/100\text{gr}/\text{MPa}$. La diffusion est souvent exprimée en cm^2/s ou m^2/s .

1.4 Intérêt d'une approche par modélisation

L'utilisation des polymères dans les conduites flexibles a montré que les conditions de température et surtout de pression sont très sévères. Afin d'accéder à la perméabilité des polymères aux gaz dans ces conditions extrêmes, il faut utiliser des appareils de mesures spécifiques qui vont coûter très cher. De plus, la manipulation de gaz toxiques comme H_2S sous haute pression comporte des risques pour la santé. Dans tous les cas, il est moins coûteux et plus sûr de disposer d'un outil fiable de calcul de perméabilité que de faire l'expérience.

En dehors de cela, l'étude du système gaz/polymère grâce à la modélisation moléculaire donne des informations à l'échelle nanométrique qui ne sont pas accessibles par les expériences de perméabilité. Le comportement des polymères à l'échelle moléculaire est étudié expérimentalement en utilisant la diffusion de lumière et des particules ou grâce à la microscopie électronique. La simulation moléculaire, en plus des propriétés de transport, donne accès à des informations supplémentaires sur la structure microscopique du polymère.

1.5 Difficulté dans les matériaux semi-cristallins

En simulation moléculaire chaque atome ou groupe d'atomes au sein d'une molécule est représenté par un centre de force. Le temps de simulation augmente rapidement avec le nombre d'atomes dans le système ($t \propto N^r$ avec $1 < r < 2$). L'une des difficultés est que les polymères industriels sont des molécules de plusieurs milliers d'atomes. Les limites de la simulation moléculaire nous empêchent de modéliser plusieurs chaînes de polymères avec leurs longueurs réalistes dans un temps raisonnable. Par conséquent, les propriétés de chaînes longues de polymères sont approximées par les propriétés de chaînes plus courtes.

Compte tenu de la puissance de calcul d'aujourd'hui, la taille maximum d'un système étudiable par la modélisation moléculaire dans un temps raisonnable¹ est à peu près de 4000 atomes ce qui correspond à une échelle de $\sim 50\text{\AA}$. Le temps d'évolution d'un tel système accessible par la simulation est de l'ordre de $\sim 50\text{ns}$.

Il a été montré que la morphologie du polymère dépend du type de polymère étudié. Au dessus de la température de fusion (état fondu), les chaînes sont orientées de façon aléatoire. Pour le polyéthylène par exemple, la température de fusion est comprise entre $120\text{ }^\circ\text{C}$ et $130\text{ }^\circ\text{C}$. La température d'utilisation de ce polymère comme barrière étanche au gaz, dans la conduite flexible par exemple, est inférieure à sa température de fusion. Au dessous de cette température le polyéthylène est à l'état semi-cristallin. Cet état est composé de régions contenant des chaînes orientées

1. La simulation d'absorption de gaz dans une boîte de polymère contenant ~ 1000 atomes va durer une semaine sur un processeur Intel actuel.

aléatoirement (régions amorphes) et des régions contenant des chaînes orientées sur un réseau (régions cristallines).

Dans ce travail de thèse, on s'intéressera à la perméabilité des polymères au gaz dans leur état semi-cristallin. Un problème majeur introduit par l'étude de polymère semi-cristallin est sa nature extrêmement hétérogène, aussi bien d'un point de vue structural que d'un point de vue dynamique.

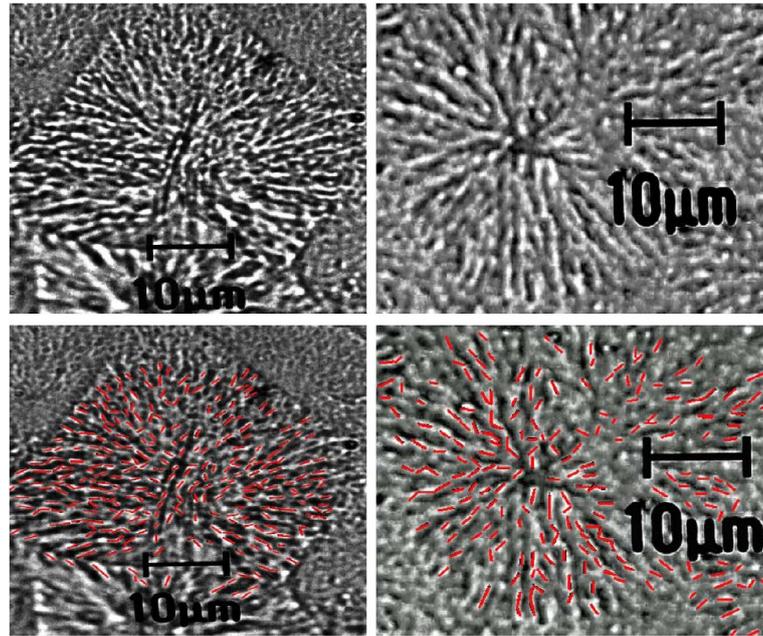


FIGURE 4 – Lamelles cristallines dans différentes sphérolites de polypropylène. L'image est prise par un microscope optique [1]. Les traits rouges mettent en évidence les cristallites.

La figure 4 est une image d'un polypropylène semi-cristallin prise par un microscope optique. On observe à l'échelle microscopique des sphérolites, constituées de lamelles cristallines de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur, séparées de régions amorphes de dimensions variables. La structure sphérolitique n'est pas la seule structure des polymères semi-cristallins. Suivant les types de polymères et les conditions de préparation, il peut y avoir d'autres structures plus complexes. Les régions amorphes et les régions cristallines s'alternent pour former des agrégats de géométries différentes. Cependant, les sphérolites sont les formes les plus souvent rencontrées. Ces hétérogénéités structurales d'un polymère semi-cristallin sur des grandes échelles d'espace ne sont pas accessibles par la simulation moléculaire dans un temps raisonnable.

L'enjeu de cette thèse est d'obtenir la perméabilité aux gaz d'un polymère semi-cristallin sans passer par la modélisation de toutes les régions. Les paramètres de transport du gaz seront uniquement calculés dans la phase amorphe. La présence

des régions cristallines sera prise en compte implicitement selon des hypothèses adéquates, c'est ce qui constitue l'originalité de ce travail.

1.6 Plan du manuscrit

Ce manuscrit s'articule de la façon suivante :

- Le chapitre 2 est consacré à la description plus détaillée de la morphologie d'un polymère semi-cristallin et ses effets sur la solubilité, la diffusion et la perméabilité des polymères vis-à-vis des gaz. Un état de l'art sur le phénomène de transport dans les semi-cristallins et sur les modèles existants sera donné.
- Le chapitre 3 présente la modélisation moléculaire et les outils qui ont été développés pour ce travail. Les méthodes Monte Carlo et dynamique moléculaire y sont notamment détaillées.
- Dans le chapitre 4 les résultats de la solubilité des gaz purs dans du polyéthylène semi-cristallin seront présentés et ils vont être comparés aux données expérimentales. Ainsi, l'impact des régions cristallines sur la phase amorphe du polyéthylène semi-cristallin sera étudié avec une nouvelle méthode de simulation.
- Le chapitre 5 montre que cette nouvelle méthodologie permet également de reproduire avec succès les solubilités de mélanges de gaz dans du polyéthylène semi-cristallin.
- La diffusion et la perméabilité de certains gaz seront évaluées par la simulation au chapitre 6.
- Enfin, la conclusion propose une synthèse de notre travail ainsi que les perspectives envisagées pour poursuivre cette étude.

2 Morphologie semi-cristalline et ses conséquences sur la modélisation

2.1 Morphologie

2.1.1 Structure générale d'un polymère semi-cristallin

Les polymères dans l'état fondu ressemblent à un liquide. Il n'y a aucun ordre à longue portée. Les centres de masse des chaînes sont arrangés de manière aléatoire. L'orientation des chaînes de polymère est arbitraire. Les polymères dans cet état ne diffusent pas la lumière et ils sont souvent transparents. Par contre, en dessous de la température de fusion (T_f), certaines portions des chaînes de polymère sont organisées et développent une structure régulière. L'ensemble de ces parties structurées est situé sur un réseau tridimensionnel et constitue de petites régions cristallines. Cet état de polymère, intitulé «l'état semi-cristallin», possède des propriétés assez différentes de l'état fondu. Par exemple, les polymères semi-cristallins sont relativement inélastiques comparativement à l'état fondu et diffusent la lumière. C'est ainsi qu'ils sont opaques.

La transformation du polymère d'un état à l'autre présente un problème intéressant de transition de phase. La compréhension du phénomène de «cristallisation de polymère» a été l'objet de plusieurs études théoriques et expérimentales. La cristallisation à partir du polymère fondu est beaucoup plus lente que celle prévue par la théorie de nucléation d'Avrami pour les petites molécules [2]. Cependant, la cristallisation du polymère peut être classifiée comme une transition du premier ordre [3]. La figure 5 montre l'allure générale du changement de volume spécifique d'un polymère typique au cours de son refroidissement à partir de l'état fondu. Les courbes (1) et (2) sont respectivement les courbes hypothétiques d'un polymère entièrement cristallin et d'un polymère non cristallisé. En fait, le volume spécifique du polymère en dessous de T_f est entre ces deux courbes, ce qui montre une cristallisation partielle du polymère, d'où vient le terme «semi-cristallin». La partie non-cristallisée dans cet état s'intitule «amorphe» et les régions cristallisées s'appellent «cristallite». La phase amorphe passe à l'état vitreux aux températures inférieures à la température de transition vitreuse (T_g). Cette transition se manifeste par le ralentissement de la dynamique des chaînes et la diminution du coefficient de dilatation thermique comme illustrée sur la figure 5. Par exemple, la température de transition vitreuse T_g pour le polyéthylène est ~ -120 °C alors que sa température de fusion T_f est ~ 120 °C.

L'existence d'une partie amorphe, au dessous de la température de fusion, a une origine topologique. Les chaînes de polymère ont des configurations aléatoires à l'état fondu et elles doivent donc être entrelacées l'une dans l'autre. Cette exigence conduit à la formation des enchevêtrements, boucles, nœuds et autres structures qui ne peuvent pas être éliminées au cours de la cristallisation. Ces structures sont rejetées par les cristallites en cours de croissance et forment une proportion importante de

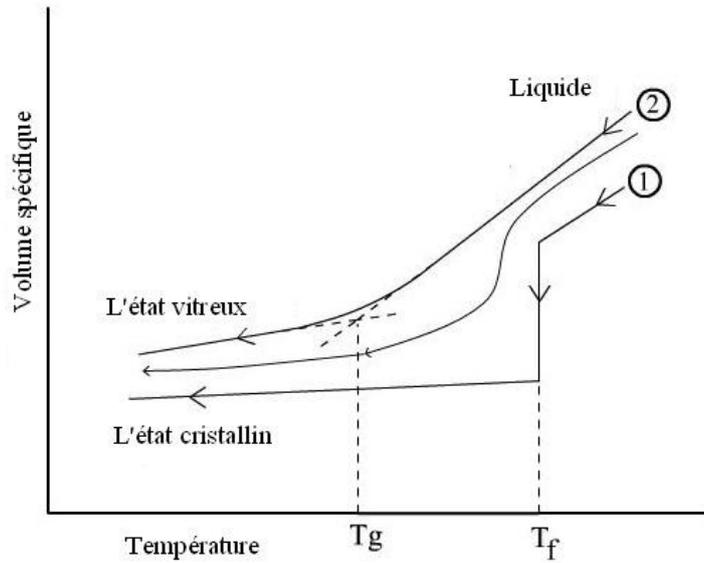


FIGURE 5 – Allure générale du changement de volume spécifique d'un polymère typique lors d'un refroidissement à partir de l'état fondu. Les courbes (1) et (2) sont les courbes hypothétiques respectivement d'un polymère entièrement cristallin et d'un polymère entièrement amorphe. Le volume spécifique du polymère réel en dessous de T_f se situe entre ces deux courbes.

régions non-cristallines.

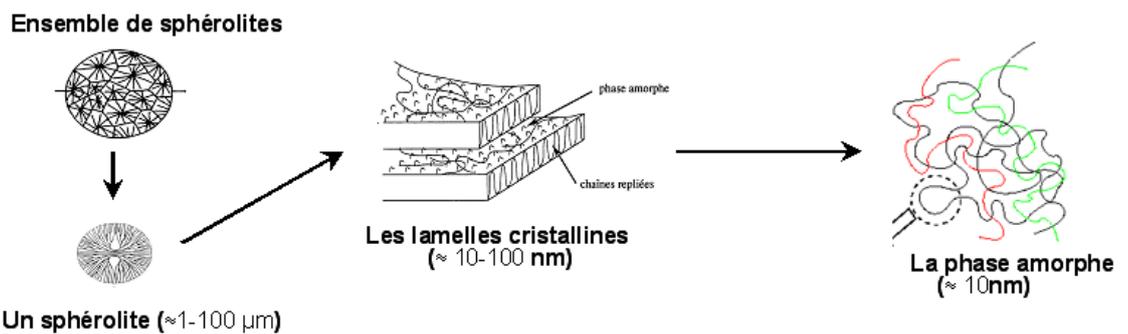


FIGURE 6 – Les différentes échelles caractéristiques observables dans les polymères semi-cristallins.

Les cristallites ont souvent la forme de lamelles fines de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur. Entre ces lamelles, il existe des régions amorphes d'épaisseur variable. Un ensemble de telles lamelles constitue une structure de forme «sphérolite» avec des rayons de quelques microns. La figure 6 illustre schématiquement

les différentes échelles rencontrées.

Néanmoins, il a été montré que la formation des sphérolites, bien qu'elle soit courante, n'était pas un mode universel de cristallisation du polymère. Il a été montré que la structure cristalline dépendait de la masse moléculaire et de la vitesse de refroidissement caractérisée par la température de trempe². C'est le cas du polyéthylène [4], du polypropylène [5] et du poly(éthylène oxyde) [6]. Mandelkern *et al.* [4, 7] ont pu distinguer plusieurs organisations des lamelles cristallines comme : feuilles et bâtonnets, sphérolite avec des lamelles aléatoires, sphérolites et feuilles. Ils différencient également les différentes formes de sphérolites appelées sphérolites-a, sphérolites-b et sphérolites-c et ils présentent un diagramme de phase pour les différentes formes de cristallisation du polyéthylène en fonction de la masse molaire et de la température de trempe. Voigt-Martin *et al.* [8] prouvent également que la forme lamelle des cristallites disparaît pour les polymères très peu cristallins³. Dans la suite, la discussion sera concentrée sur le polyéthylène mais les conclusions sont généralisables à tous les autres polymères ayant des chaînes flexibles.

Différents facteurs influencent l'épaisseur des lamelles cristallines. L'histoire thermique est un paramètre important qui affecte la structure. Selon Hedesiu *et al.* [9], un polyéthylène recuit, dans une température proche de la température de fusion pendant certain temps possède des lamelles cristallines plus grosses que celles d'un polyéthylène cru. La cuisson s'accompagne d'une réorganisation des chaînes à l'interface amorphe-cristal pour améliorer l'ordre cristallin et décaler la frontière vers les régions amorphes. L'épaisseur des lamelles peut éventuellement dépendre de la température et de la durée de la cuisson (effet cinétique). La manière dont le polymère est cristallisé a également un impact important sur la structure. Une cristallisation non-isotherme, via une trempe rapide du polymère fondu, donne des lamelles d'épaisseur uniforme (de 120 Å à 150 Å pour le polyéthylène). En revanche, une cristallisation isotherme avec un taux de refroidissement lent va conduire à l'élargissement de l'épaisseur des lamelles, ce qui donne en revanche une distribution large des épaisseurs. Ce processus peut donner au polyéthylène des lamelles d'épaisseur allant jusqu'à 1000 Å [10]. Les conditions de polymérisation influent également sur les différentes propriétés du polymère y compris sa structure microscopique. Shanks [11] montre que le polyéthylène synthétisé par les catalyseurs de Ziegler-Natta (ZN) a des lamelles plus épaisses par rapport au polyéthylène synthétisé par les catalyseurs de Site Unique (SS)⁴. La taille des lamelles dépend peu de la masse moléculaire⁵ [12]. La limitation d'épaisseur des lamelles (L_c) a été expliquée par le fait que les chaînes gaussiennes, pendant la période de cristallisation, ont une certaine probabilité de se replier et de rentrer dans la surface du

2. La température du liquide dans laquelle le polymère fondu est immergé pour refroidir.

3. Pour des niveaux de cristallinité inférieurs à 10 à 15 %.

4. Les catalyseurs de Site Unique ont un seul type uniforme de catalyseur présent dans le système. Ceci est en contraste avec les catalyseurs Ziegler-Natta qui sont des catalyseurs hétérogènes et contiennent toute une gamme de sites catalytiques.

5. Si cristallisée par une trempe rapide du fondu.

cristal [13–15]. Cette probabilité est une fonction décroissante de la rigidité de la chaîne. Ce modèle montre que l'épaisseur des lamelles augmente avec la rigidité des chaînes. L'augmentation de L_c avec la rigidité des chaînes a été observée pour des polymères de natures différentes [12, 16].

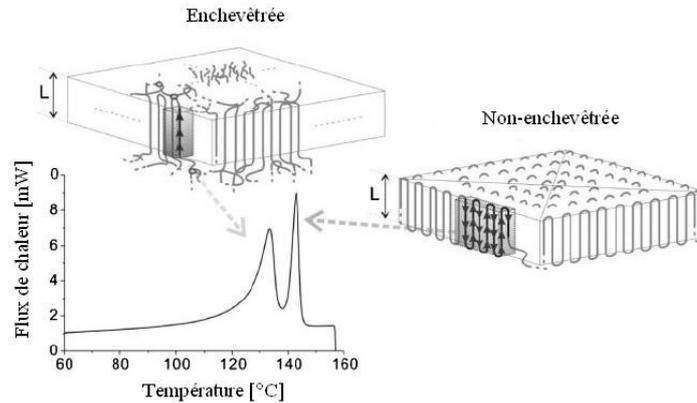


FIGURE 7 – Comparaison des lamelles ayant des interfaces enchevêtrées (à gauche) et non-enchevêtrées (à droite) et températures de fusion correspondantes à chaque structure obtenue par calorimétrie [17]

La température de fusion du polymère est influencée par l'épaisseur des lamelles. Cette dépendance émane du coût énergétique supplémentaire lié à l'interface cristal-amorphe. Les lamelles plus épaisses correspondent à une température de fusion plus élevée. La relation qui relie ces deux grandeurs s'appelle la relation de Gibbs-Thomson, et sa validité est bien confirmée pour le cas du polyéthylène cristallisé à partir du polymère fondu [18]. Rastogi *et al.* [17] montrent que la cristallisation pendant la période de polymérisation par des catalyseurs Site Unique (SS), ou cristallisation à partir de la solution peut créer du polyéthylène semi-cristallin avec des chaînes non enchevêtrées. Ce type de polyéthylène a une température de fusion plus élevée que celle prévue par la relation de Gibbs-Thomson. Dans ce cas, les cristallites et leurs interfaces ressemblent plus à un cristal parfait, et donc sa température de fusion s'approche de celle d'un cristal infini. Les structures de ces deux types de lamelles cristallines et les températures de fusion associées sont schématisées sur la figure 7. Les lamelles non-enchevêtrées, ayant une surface régulière, peuvent se transformer en lamelles enchevêtrées, si le polymère est recuit pendant un certain temps. Les deux types de lamelles peuvent coexister ainsi dans certain cas.

Un aspect important de la structure interne des cristallites est l'angle d'inclinaison entre l'axe des chaînes cristallisées et le vecteur normal à la surface de lamelle. C'est ainsi que pour un polyéthylène linéaire à température de fusion élevée, avec des lamelles épaisses, l'angle d'inclinaison est de l'ordre de 19-20°. Cet angle s'accroît graduellement jusqu'à $\sim 45^\circ$ avec la baisse de la température de fusion [19, 20].

Les polymères semi-cristallins sont toujours caractérisés par leurs taux de cristallinité. La courbe d'évolution de densité en fonction de température (figure 5) a montré qu'en général le polymère ne se cristallise pas entièrement. Le taux de cristallinité (X_c) est défini comme la fraction massique ou volumique du système à l'état cristallin. Dans un polymère ne contenant que les phases amorphe et cristal, le taux d'amorphe sera $1-X_c$. La subtilité est qu'il y a souvent une fraction non négligeable d'une troisième phase avec une structure intermédiaire entre l'amorphe et cristal. Cette phase s'appelle «interface». Alors, pour accentuer la nature multi phase des polymères semi-cristallins, le terme «composition de phase» est plus approprié que celui de la simple «cristallinité». L'existence de l'interface ainsi que ses propriétés seront discutées dans les parties suivantes.

La cristallinité diminue avec la masse moléculaire, ce qui est observé pour le cas des polyéthylènes [21, 22]. L'effet de branchements dans les chaînes est également étudié sur le taux de cristallisation. Il a été déjà montré que des branchements comme des groupements méthyles, et ethyls dans une certaine mesure, pouvaient être incorporés dans la phase cristal. Néanmoins, les branchements contenant plus de deux carbones sont essentiellement exclus de cette phase [23–26]. La présence de branchements, en général, va diminuer le taux de cristallisation et l'épaisseur des lamelles [27].

La structure microscopique d'un polymère semi-cristallin est souvent assez complexe et elle dépend de plusieurs facteurs comme : le mode de cristallisation, l'histoire thermique, la présence de branchements, la masse moléculaire, la nature du polymère, etc. Dans la partie suivante nous introduirons les différentes techniques expérimentales pour étudier la structure des polymères semi-cristallins.

2.1.2 Techniques expérimentales pour l'étude de la structure des polymères semi-cristallins

Différentes techniques expérimentales ont été utilisées depuis plusieurs dizaines d'années afin de mieux comprendre la structure microscopique des polymères semi-cristallins. Nous présentons ici les résultats sur le polyéthylène. Nous commençons par les études cristallographiques des régions cristallines.

La détermination de la morphologie des cristaux est effectuée, en général, par des expériences de diffraction de lumière ou de particules. Ces expériences sont plus difficiles dans les semi-cristallins que dans les mono-cristaux, car les cristallites ne sont pas tous dans la même direction. De plus, ils sont entourés par la région amorphe. Cela entraîne un bruit significatif et diminue le rapport signal sur bruit. Swan [28] emploie la technique de diffusion de rayons X aux grands angles (WAXS)⁶ pour déduire que le cristal du polyéthylène a une maille orthorhombique. Il mesure ainsi les paramètres de maille en fonction de la température et il montre que la dilatation thermique du cristal est différente selon les différents axes de la maille. Dorset [29]

6. Wide Angle X-ray Scattering

applique la technique de diffraction d'électrons (ED)⁷ pour étudier la structure d'un cristal. Contrairement à la diffusion de rayons X, le facteur de diffusion des électrons par les atomes d'hydrogène reste pratiquement constant dans tous les angles, ce qui rend l'ED plus favorable pour détecter les atomes d'hydrogène. Tashiro *et al.* [30] ont effectué une expérience de diffraction de neutrons à grand angle (WAND)⁸ sur le cristal du polyéthylène dans lequel les atomes d'hydrogène sont remplacés par des atomes de deutérium. Ils obtiennent les paramètres de maille suivants : $a=7,43$ Å, $b=4,93$ Å et $c=2,545$ Å. Ils présentent également les coordonnées réduites de chaque atome dans la maille et attribuent un groupe d'espace «Pnam» au cristal. Leurs résultats sont en bon accord avec les résultats obtenus par diffraction des électrons. La figure 8 montre un schéma de la maille élémentaire du cristal de polyéthylène.

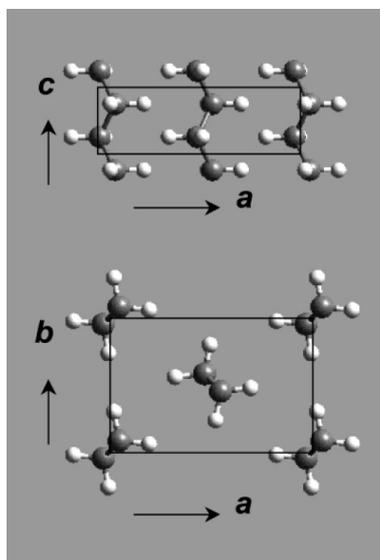


FIGURE 8 – Illustration d'une maille élémentaire du cristal de polyéthylène et configuration des atomes d'hydrogène (blanc) et des atomes de carbone (gris).

Après ces considérations sur la structure de cristal, on revient maintenant au problème de la semi-cristallinité dans les polymères. Le taux de cristallinité (X_c), défini dans la partie précédente, peut être mesuré par différentes techniques. Une méthode très courante la calorimétrie différentielle (DSC⁹). La DSC est la méthode dans laquelle la température de l'échantillon augmente avec une vitesse constante. Le flux de chaleur nécessaire pour cette augmentation est mesuré en fonction de la température et enregistré sur une courbe. A proximité de la température de fusion, cette courbe arrive à un maximum en raison de la chaleur latente liée à la

7. Electron Diffraction

8. Wide Angle Neutron Diffraction

9. Differential Scanning Calorimetry

fusion des cristallites. La position de ce maximum correspond à la température de fusion. La surface en dessous de ce pic sera proportionnelle à la cristallinité fois l'enthalpie de fusion. Pour des raisons pratiques, cette méthode est couramment utilisée dans l'industrie et la recherche pour caractériser les polymères (voir par exemple [31, 32]). L'autre méthode est celle de la mesure de densité. En raison de la différence de densité entre les phases amorphe et cristalline, la densité globale du polymère semi-cristallin dépend de cristallinité. La cristallinité du polymère peut donc être calculée à partir de la mesure de la densité globale. Par contre, les densités des phases amorphe et cristalline devraient être connues séparément (voir par exemple [31, 33, 34]). La spectroscopie RMN a également été utilisée pour estimer le taux de cristallinité des polymères (voir par exemple [31]). Cette technique est basée sur l'excitation de certains noyaux situés dans un champ magnétique par des ondes électromagnétiques. Seuls les noyaux ayant un moment magnétique (ou spin) non-nul, peuvent être détectés en RMN. C'est le cas des atomes d'hydrogène (la RMN du ^1H) et des isotopes ^{13}C du carbone (la RMN du ^{13}C). Etant donné que l'abondance de ^{13}C dans la nature est seulement de 1,1%, le signal obtenu par RMN du ^{13}C est beaucoup plus faible que la RMN du ^1H mais les deux méthodes ont leurs propres intérêts. La microscopie électronique (TEM) a également été exploitée par différents auteurs [31, 35] pour obtenir une image microscopique des structures des lamelles dans les polymères cristallins. L'analyse des images obtenues par TEM permet d'évaluer le taux de cristallisation. La spectroscopie Raman est une autre technique pour étudier la cristallinité [31, 36–38].

Cependant, les différentes méthodes pour déterminer la cristallinité ne conduisent pas toujours au même résultat sur le même échantillon. Et ceci pour les raisons suivantes : d'abord, la morphologie complexe des polymères semi-cristallins exige une série d'hypothèses pour analyser les données acquises par les différentes méthodes. Ainsi la discrimination des phases amorphe et cristalline est basée sur les différentes caractéristiques comme l'enthalpie de fusion (DSC) ou le volume spécifique (analyse par densité). Mais, la raison plus importante de cet écart est liée à la présence d'un taux important de chaînes dans la phase interfaciale qui peut être détecté soit comme un cristal soit comme un amorphe selon les méthodes employées [39]. La présence d'une région interfaciale appréciable dans les polymères semi-cristallins a été démontrée plus directement par RMN du ^1H et la RMN du ^{13}C [22, 40], diffusion de neutron à petite angle [41], calorimétrie [42], analyse de spectroscopie Raman [43, 44] et microscopie électronique [35]. La structure des chaînes de polymères dans cette zone interfaciale sera discutée en détail dans la partie suivante.

En plus de la cristallinité (X_c), l'épaisseur des lamelles cristallines (L_c) a été mesurée par plusieurs techniques afin d'approfondir la connaissance sur la morphologie des semi-cristallins. La longueur qui est souvent accessible par les méthodes de diffusion de rayons X est celle de périodicité à longue portée (L). Il s'agit de la longueur de répétition des lamelles qui sont séparées par des régions amorphes. Ainsi, elle sera la somme des épaisseurs des parties amorphe (L_a) et lamellaire (L_c)¹⁰. En-

10. Si on considère l'épaisseur des régions interfaciales séparément comme L_i , on aura



FIGURE 9 – Image obtenue par microscopie électronique d'un polyéthylène cristallisé à 125 °C (masse molaire de 5600 gr/mol) [19]. Les zones noires et les zones blanches représentent respectivement les régions amorphes et les régions cristallines.

suite, l'épaisseur des lamelles est obtenue en multipliant L par le taux de cristallinité mesuré par d'autres techniques. C'est ainsi que Robelin *et al.* [12] se servent de la diffusion de rayons X à petite angle (SAXS) pour mesurer la périodicité à longue portée du poly(tetrahydrofuran), du poly(éthylène téréphtalate), du polypropylène et du polyéthylène en fonction de leur masse molaire. Puis en utilisant le taux de cristallinité de chaque échantillon, ils estiment l'épaisseur des lamelles cristallines et celle de la partie amorphe. Ils établissent une corrélation linéaire entre ces épaisseurs et la racine carrée des masses molaires des polymères. Ils montrent également que la polydispersité augmente la périodicité à longue portée. Pour les polyéthylènes de masse molaire comprise entre 10000 et 250000 gr/mol, Robelin *et al.* obtiennent

$L_a = L_l + 2 \cdot L_i$, où L_l est l'épaisseur de la phase amorphe non perturbée.

des périodicités à longue portée (L) qui varient de 200 Å à 450 Å ainsi que des épaisseurs de lamelles qui varient de 120 Å à 190 Å. Cela montre que le changement de la périodicité à longue portée (L) dû à la masse molaire provient majoritairement du changement de l'épaisseur de la phase amorphe. Voigt-Martin *et al.* [19] utilisent la microscopie électronique (TEM) pour obtenir la distribution des épaisseurs des lamelles pour des polyéthylènes monodisperses avec différentes masses molaires. La figure 9 montre une image du polyéthylène semi-cristallin obtenu par microscopie électronique. Elle montre une distribution relativement large des épaisseurs des lamelles. Les épaisseurs obtenues par Voigt-Martin *et al.* sont en bon accord avec les résultats de Robelin *et al.* L'accès à l'épaisseur moyenne de lamelles cristallines peut se faire également par calorimétrie. Pour cette méthode l'enthalpie de fusion du cristal et l'énergie libre de l'interface doivent être connues. Il reste finalement à mesurer le décalage de température de fusion par rapport à la température de fusion idéale du cristal et ensuite de le relier à l'épaisseur des lamelles par la relation de Gibbs-Thomson. Hedenqviste *et al.* [31] utilisent cette technique pour obtenir L_c dans le polyéthylène. Ils mesurent des épaisseurs de lamelles allant de 80 Å à 200 Å pour différentes masses moléculaires.

La variété des techniques expérimentales disponibles pour étudier la structure des polymères semi-cristallins montre l'intérêt d'une bonne connaissance de l'hétérogénéité du polymère à l'échelle microscopique. Le comportement du polymère à cette échelle a aussi des conséquences importantes sur les propriétés macroscopiques. Les phases amorphes non perturbées et cristallines sont assez connues. A l'opposée, l'étude des zones interfaciales est relativement récente. Dans la partie suivante, nous discuterons de la structure de l'interface ainsi que des différents facteurs qui influent sur la conformation des chaînes de polymère dans cette région.

2.1.3 Structure de l'interface

L'existence d'une région interfaciale a été mise en évidence par les expériences de RMN du ^{13}C de Kitamaru *et al.* [22]. Ils ont pu séparer le signal émis par l'interface de celui émis par les autres phases. Ils ont mesuré la fraction massique de l'interface pour des polyéthylènes de cristallinités différentes. Pour un polyéthylène de cristallinité supérieure à 90%, ils ne trouvent pas de phase amorphe non perturbée et ils détectent seulement une phase interfaciale. Lorsque la cristallinité diminue, ils commencent à voir le signal d'une phase amorphe non perturbée. Ils constatent une fraction d'interface comprise entre 7% et 20% pour les différents polyéthylènes. Leurs résultats sont en bon accord avec les expériences de RMN du ^1H [45]. L'épaisseur de l'interface (L_i) est estimée en utilisant les valeurs de taux d'interface (X_i) et d'épaisseur des lamelles cristallines (L_c) par la relation $L_i = L_c \cdot X_i / 2 \cdot X_c$. Kitamaru *et al.* obtiennent ainsi une épaisseur d'interface d'environ 34 Å. Néanmoins, pour les très grandes masses molaires (plus que 10^6), cette épaisseur peut atteindre une valeur asymptotique de ~ 80 Å. Mandelkern *et al.* [46] utilisent la spectroscopie Raman pour estimer l'épaisseur des lamelles. Ensuite, en mesurant le taux de cristal

et d'interface, ils obtiennent une épaisseur de 14 Å à 25 Å selon la masse molaire du polyéthylène.

La conformation des chaînes polymères entre les lamelles cristallines intéresse beaucoup de polyméristes. Par exemple, Guttman *et al.* [47] montrent qu'en considérant les chaînes avec des configurations aléatoires immédiatement à la sortie des lamelles, on obtient une densité excessive au voisinage de la surface du cristal. La présence d'une zone interfaciale est donc essentielle. La zone interfaciale contient plusieurs types de configurations moléculaires. Certaines chaînes sortantes du cristal rentrent immédiatement dans le même cristal et dans la première position adjacente. Ces chaînes forment une structure appelée «repliement serré». D'autres chaînes qui sortent du cristal peuvent aussi rentrer dans le même cristal mais dans une position plus éloignée. Ces chaînes forment des «boucles». Dans une autre situation, une chaîne issue d'un cristal peut entrer dans un autre cristal et former un «pont» entre les lamelles cristallines. D'autres possibilités peuvent être imaginées. Par exemple, lorsqu'une chaîne sortant du cristal se termine dans la phase amorphe. Une chaîne peut être aussi entièrement dans la phase amorphe.

Il a été montré que le mode de cristallisation affecte la structure de l'interface. La structure de l'interface peut changer aussi les propriétés mécaniques. Par exemple, les polymères étirables ont des interfaces enchevêtrées et les polymères qui ne résistent pas à la traction ont des interfaces non-enchevêtrées [17]. La figure 10 est une illustration de l'interface pour différentes conditions de cristallisation.

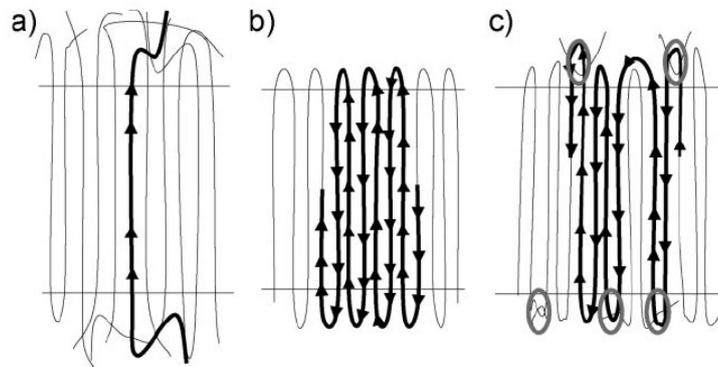


FIGURE 10 – Illustration des différentes structures de l'interface cristalline a) cristallisé à partir de l'état fondu contenant la forme de «pont» et de «boucle». b) cristallisé pendant la phase de polymérisation sans enchevêtrement : forme de «repliement serré». c) cristallisé pendant la phase de polymérisation avec enchevêtrement : «replissements serrés enchevêtrés». [17].

Afin de relier les différentes structures de chaîne dans l'interface au mécanisme de cristallisation, deux scénarios sont proposés dans la littérature. Le premier scénario

est le «pliage régulier». Ce modèle prévoit un contraste brusque entre le cristal et l'amorphe. C'est le cas des polyéthylènes cristallisés à partir d'une solution diluée [48]. Selon ce modèle, la cristallisation des chaînes s'effectue l'une après l'autre sous forme d'une lamelle cristalline. Chaque chaîne renverse immédiatement sa direction en arrivant aux bords de cette lamelle cristalline et rentre à la position voisine du cristal. Ce genre de nucléation qui avance chaîne par chaîne explique l'origine du «repliement serré» dans l'interface.

Les expériences de diffusion de neutrons [48] et de spectroscopie infra-rouge [49] sur le polyéthylène semi-cristallin montrent que le «repliement serré» constitue moins de 20% des chaînes de l'interface. Cela s'explique par le modèle de Robelin *et al.* [12]. Ce deuxième scénario est basé sur la nucléation simultanée des lamelles dans différents points d'espace. Selon ce modèle, l'avancement de la cristallisation induit une force de traction sur les chaînes en cours de cristallisation. Si le temps caractéristique de la propagation de cette force le long des chaînes (t_t) est inférieur au temps caractéristique de l'avancement des lamelles (t_g) la cristallisation de chaque lamelle sera indépendante des autres lamelles. Dans ce cas, ce modèle sera équivalent au premier scénario. En revanche, dans la cristallisation rapide du polymère c'est le t_g qui est plus petit par rapport à t_t . Dans ce cas, comme la figure 11 le montre, une lamelle cristalline ne peut pas attirer une chaîne entière et donc cette chaîne est capturée par d'autres lamelles en cours de croissance. Ce scénario conduit à la naissance de chaînes «pontantes». Les lamelles ainsi crûes, ne seront plus indépendantes car elles sont reliées par les chaînes de polymères. En principe, le «repliement serré», le «pont» et encore d'autres structures peuvent coexister dans l'interface.

L'épaisseur de l'interface dépend de la structure des chaînes à l'interface. De nombreuses études théoriques ont été consacrées à la modélisation de l'interface cristal-amorphe : Kumar *et al.* [50] introduisent un modèle sur réseau pour calculer le taux de chaînes sous forme de «repliement serré» et les «boucles». Ils étudient également l'effet de la flexibilité des chaînes et de l'angle d'inclinaison sur l'épaisseur de l'interface. Une valeur entre 10 et 30 Å a émergé dans leur modèle. Le taux des «repliement serré» monte jusqu'à 70% pour les chaînes complètement flexibles. La prise en compte de la rigidité des molécules diminue le taux de «repliement serré» jusqu'à environ 20%. Par exemple, le polyéthylène peut avoir une proportion de «repliement serré» plus petit par rapport au poly(éthylène oxyde) [51]. Cela émane du fait que les liens «gauche» de poly(éthylène oxyde) nécessaires à la formation du «repliement serré», sont énergiquement plus favorables. D'autres méthodes théoriques basées sur la thermodynamique statistique et sur la méthode de Monte Carlo sur réseau ont été développées par d'autres auteurs pour traiter les mêmes problèmes (voir les références dans [50]). Ces méthodes ne donnent pas toujours les mêmes résultats étant données les nombreuses hypothèses effectuées dans chacun des cas.

Bien que la fraction de chaînes rentrants puissent être différentes dans les différents modèles statistiques, ses bornes sont limitées à certaines contraintes géométriques. Flory *et al.* [52] sont parmi les premiers à remarquer que le flux des chaînes, c'est-à-

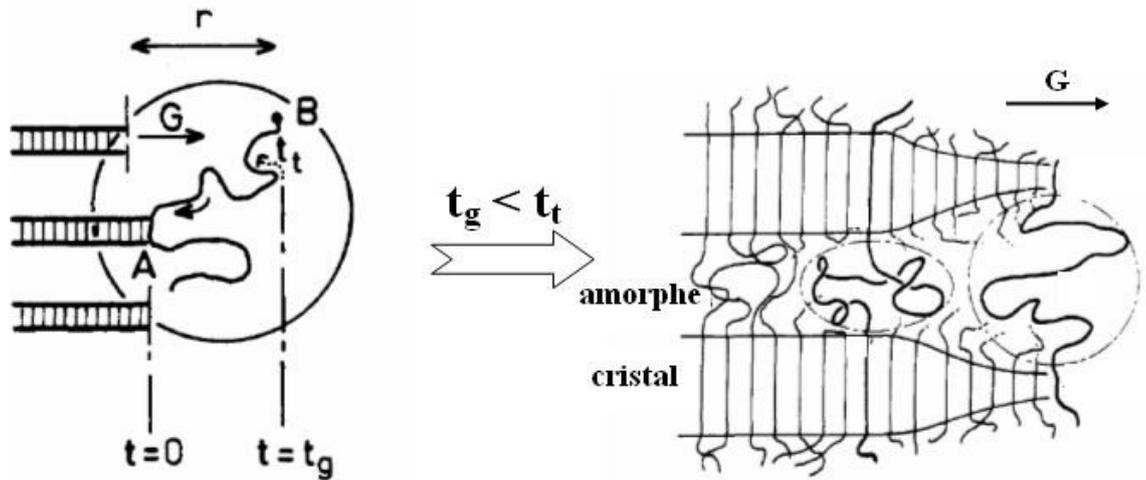


FIGURE 11 – Le modèle de cristallisation du polymère proposé par Robelin [12]. La figure de gauche montre que les cristallites en cours d’avancement exercent une force de traction sur les chaînes. Le temps caractéristique de propagation de cette force est noté t_t et le temps caractéristique d’avancement des lamelles est noté par t_g . Le figure de droite montre que si la cristallisation est assez rapide ($t_g < t_t$) les chaînes vont rester coincées entre les lamelles cristallites et former des «ponts».

dire le nombre de chaînes traversant l’unité de surface, a une valeur maximale pour un angle d’inclinaison nul. Toutes les chaînes sont perpendiculaires à la surface de la lamelle, ce qui conduit à un flux maximum des chaînes. Dans la phase amorphe, le flux de passage des chaînes par unité de surface doit être considérablement diminué en raison de l’orientation aléatoire des chaînes. Si la différence de densité entre le cristal et l’amorphe est négligée, ce passage d’un milieu complètement ordonné à un milieu isotrope nécessite une diminution de flux de polymère d’un facteur 2 [52]. Ce facteur est plus grand que 2 si la densité de l’amorphe est plus petite que la densité du cristal, ce qui est souvent le cas. Par conséquent, au moins la moitié des chaînes sortant d’un cristal doivent rentrer dans le même cristal soit sous forme de «repliements serrés» soit sous forme de «boucles». En revanche, si (très rarement) la densité de la phase amorphe est plus grande que celle du cristal, le facteur de diminution de flux peut arriver à l’unité, ce qui signifie que toutes les chaînes sortantes du cristal peuvent aller jusqu’à la phase amorphe. Un exemple de cette possibilité se trouve dans la forme cristalline α hélicoïdale du polypeptide [52].

L’interface amorphe-cristal a également été étudiée par simulation moléculaire.

Les travaux de Balijepalli *et al.* [53] sur des chaînes librement jointes par la méthode de Monte Carlo donnent certaines informations supplémentaires sur la structure de l'interface. Les chaînes sont relaxées par différents mouvements Monte Carlo comme la recroissance, le double pontage et la rotation concertée. Les détails sur ces mouvements se trouvent dans le prochain chapitre. Ainsi, ils ont construit une configuration dans laquelle 43% des chaînes se terminent dans la phase amorphe avec un bout libre. La densité de la phase amorphe a été imposée à 88% de la densité du cristal. D'après leur simulation, la fraction de chaînes pontantes est d'environ 2% et elle diminue avec la distance entre les cristallites. 54% des chaînes se trouvent sous la forme de «boucles» dont 85% sont des «repliements serrés». L'épaisseur de l'interface ainsi obtenue est de 12 Å. Ce modèle ne prédit pas le nombre de bout des chaînes dans l'amorphe ainsi que la densité moyenne de l'interface car il s'agit de grandeurs imposées.

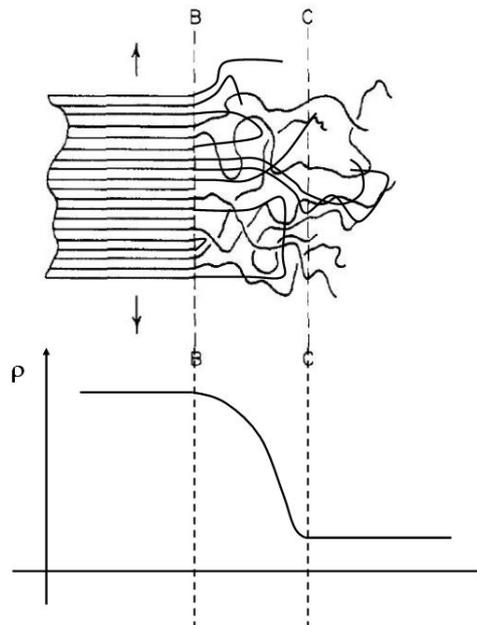


FIGURE 12 – Illustration de la région interfaciale entre le cristal et l'amorphe. Il existe une zone intermédiaire entre B et C caractéristique de la dissipation d'ordre au cours du passage d'une région cristalline à une région amorphe. Dans cette zone intermédiaire la densité du polymère diminue de façon monotone de la densité de la phase cristalline vers la densité de la phase amorphe non perturbée.

Pour conclure, la dissipation d'ordre lors du passage d'une région cristalline à une région amorphe a lieu sur une certaine longueur. Comme la figure 12 le montre, le passage d'un cristal à la région amorphe n'est pas brutal et s'effectue dans une région de transition, l'interface. Les différentes propriétés intensives du polymère, y compris la densité, changent graduellement de la phase cristalline vers la phase amorphe non

perturbée. En plus de la phase cristalline et de la phase amorphe non perturbée, la prise en compte de l'interface comme troisième phase dans les polymères semi-cristallins est essentielle. Dans la suite, l'ensemble de la phase amorphe non perturbée plus l'interface sera appelé «phase amorphe».

2.2 Morphologie et perméabilité

2.2.1 Étude de la solubilité dans les polymères semi-cristallins

La solubilité est une grandeur nécessaire pour le calcul de la perméabilité. Il a été montré que les polymères semi-cristallins sont homogènes et isotropes vis-à-vis de l'absorption de gaz à l'échelle macroscopique [33].

De plus, nombreuses sont les études sur le rapport de la solubilité avec la température. Ces études mettent en évidence le fait que l'absorption est un processus activé (cf. annexe C). En effet, les mesures de l'énergie d'activation de la solubilité (appelé également enthalpie de dissolution) dans les polyéthylènes linéaires montrent que cette énergie est indépendante du taux de cristallinité [33, 54]. Toutefois, pour les polyéthylènes branchés, l'enthalpie de dissolution est plus grande. Dans ce cas, les régions cristallines subissent une fusion partielle et la cristallinité y dépend de la température [55] :

$$\alpha(T) = \alpha_0 \exp\left(\frac{\Gamma}{R}(1/T_0 - 1/T)\right) \quad (6)$$

où T_0 est une température quelconque en dessous de la température de fusion et α_0 est le taux d'amorphe à cette température. R est la constante des gaz parfaits et Γ est un paramètre ajustable de chaque polymère. La différence entre l'enthalpie de dissolution dans les polyéthylènes linéaires et dans les polyéthylènes branchés est de l'ordre de Γ [33, 54]. Cela veut dire que la prise en compte de la fusion des cristallites conduit à une enthalpie de dissolution constante. Cela vient du fait que la nature de l'interaction gaz-polymère ne dépend pas de la morphologie ou de la cristallinité du polymère.

Depuis des dizaines d'années, il a été montré que la solubilité des gaz dans les polymères semi-cristallins a lieu dans les parties amorphes. Les cristallites sont considérés comme des barrières imperméables vis-à-vis des gaz [56, 57]. C'est la raison pour laquelle la solubilité des gaz dans le polymère est souvent corrigée par la cristallinité pour n'obtenir que la contribution de la phase amorphe [58]. Étant donné que la phase cristalline joue le rôle de barrière étanche, la solubilité peut être reliée au taux d'amorphe du polymère par une relation de proportionnalité :

$$S = \alpha S_a \quad (7)$$

où S est la solubilité dans le polymère semi-cristallin et S_a est la solubilité dans la phase amorphe. La validité de cette relation a été vérifiée expérimentalement dans différents types de polyéthylène [32, 33, 54, 59] sous les conditions suivantes :

- dans la région de Henry où la solubilité et la pression sont indépendantes.

- dans l'intervalle de température entre 0 et 55°C où le polyéthylène est à l'état caoutchoutique ($T > T_g$).

Comme nous l'avons évoqué plus haut, dans certains cas, comme dans les polyéthylènes branchés, la cristallinité change avec la température. En prenant en compte la dépendance en température du taux d'amorphe, Paricaud *et al.* [60] ont amélioré la relation 7 comme suit :

$$S = \alpha(T)S_a \quad (8)$$

Bien que les relations (7) ou (8) semblent très générales, il y a des limites pour leur domaine de validité. Nous allons mentionner certaines de ces limitations dans les paragraphes suivants.

Le premier cas concerne les polymères vitreux dans lesquelles l'absorption sort de la région de Henry. Les polymères semi-cristallins à l'état vitreux ($T < T_g$) peuvent contenir une certaine quantité de «microcavités» qui sont gelées dans la phase vitreuse. Ces microcavités sont issues du ralentissement dynamique des chaînes de polymère et se remplissent rapidement par les molécules de gaz. Dans ce cas, la solubilité dépendra de la pression suivant le mode Dual [61] :

$$S = K_D + \frac{C_H b}{1 + bP} \quad (9)$$

où K_D est équivalent à la solubilité dans la région de Henry, C_H est la concentration des microcavités et b est une constante appelée constante d'affinité. Sous cette condition, la relation entre la solubilité et le taux d'amorphe ne sera plus linéaire. La dépendance de C_H en fonction de α est souvent complexe. Un exemple de cette condition est l'absorption des gaz dans le polyéthylène téréphtalate (PET) [62]. Michaels *et al.* [62] définissent le paramètre Q pour quantifier l'écart de solubilité par rapport à la relation 7 :

$$Q = \frac{S_a - S}{S_a(1 - \alpha)} \quad (10)$$

Q vaut 1 quand S est égale à αS_a . Dans le cas de solubilité des gaz dans le PET, Q est compris entre 0 et 1 [62]. Les gaz de plus grande taille donnent un Q plus petit. Il faut souligner le fait que c'est le remplissage des microcavités par du gaz qui est responsable de la différence entre S et αS_a . Ce remplissage est un phénomène exothermique. Cependant, une relation de proportionnalité peut être établie pour la constante de solubilité K_D [62] :

$$K_D = \alpha K_{D,a} \quad (11)$$

où $K_{D,a}$ est la constante de solubilité de Henry dans le PET 100% amorphe.

Revenons à l'équation (7) qui est basée sur l'hypothèse d'imperméabilité de la phase cristalline. Cette hypothèse n'est pas toujours valable. Certains polymères ont des structures cristallines plus ouvertes laissant entrer les petites molécules. Comme nous l'avons montré dans la partie 2.1.3, il existe des polymères pour lesquels la densité de la phase cristalline (ρ_c) est plus petite que celle de la phase amorphe

(ρ_a). Un exemple de cette situation est le poly(4-méthyl-1-pentène). L'extrapolation de la solubilité des gaz comme le CO_2 ou le CH_4 pour $\alpha \rightarrow 0$ donne une solubilité non nulle dans ce polymère [63, 64]. En revanche, pour des gaz ayant des diamètres plus grands la phase cristalline de ce polymère devient de nouveau imperméable. Le même comportement a été observé pour la forme δ du cristal de polystyrène syndiotactique [65, 66]. Inversement, il existe des cas où toute la région amorphe n'est pas accessible aux molécules de gaz. C'est le cas pour l'absorption de N_2 et de CO_2 dans le polybutadiène [67]. Dans ce cas, la solubilité obtenue par la relation (7) surestime la solubilité expérimentale. Dans un autre exemple, Mogri *et al.* [68] ont mesuré la solubilité de plusieurs gaz dans le poly(octadecyl acrylate) en fonction de la température. L'extrapolation de la solubilité jusqu'à la température de fusion à partir des états fondus ($S_{T_m}^+$) et semi-cristallins ($S_{T_m}^-$) conduit à des valeurs différentes. En effet, $S_{T_m}^-$ représente la solubilité dans le polymère semi-cristallin et $S_{T_m}^+$ représente la solubilité dans la phase amorphe. La relation (7) suggère que $\alpha = S/S_a = S_{T_m}^-/S_{T_m}^+$. Le taux d'amorphe ainsi obtenu par Mogri *et al.* est plus petit que le taux d'amorphe obtenu par la calorimétrie DSC. Ils ont attribué cet effet à la cristallisation des chaînes latérales de poly(octadecyl acrylate). Dans ce cas, la structure moléculaire des chaînes dans la phase amorphe libre et dans l'amorphe du semi-cristallin est différente.

Malgré ces contre-exemples, la relation (7) reste valable pour la plupart des polymères y compris le polyéthylène qui est l'objet d'étude dans ce travail.

2.2.2 Étude de la diffusion dans les polymères semi-cristallins

La diffusion de gaz dans le polymère peut être caractérisée par différentes grandeurs comme l'autodiffusion, la diffusion de Maxwell-Stefane ou la diffusion fickienne. En ce qui concerne la perméabilité, c'est la diffusion de Fick qui intéresse les expérimentateurs. Néanmoins, à très basse concentration de gaz, tous ces coefficients de diffusion sont égaux (cf. annexe A).

Il a été montré que les polymères semi-cristallins sont homogènes et isotropes vis-à-vis de la diffusion des gaz à l'échelle macroscopique. À l'instar de la solubilité, la diffusion est un processus thermiquement activé (cf. annexe C). Michaels *et al.* [69] ont mesuré l'énergie d'activation associée à la diffusion pour de nombreux gaz dans le polyéthylène semi-cristallin.

Contrairement à la solubilité, la diffusion n'est pas corrélée au taux de cristallinité du polymère. Elle dépend du gaz ainsi que de la morphologie, de l'histoire thermique et d'autres caractéristiques du polymère [69, 70]. La diffusion peut dépendre, en outre, de la concentration de gaz dissous dans le polymère. La présence de gaz peut accélérer la dynamique des chaînes du polymère. Cet effet, intitulé plastification, augmente la diffusion de gaz quand leur concentration augmente. Vittoria *et al.* [59] ont mesuré la diffusion du dichlorométhane dans un polyéthylène semi-cristallin en fonction de sa concentration. Ils ont établi la relation empirique suivante :

$$D = D^\infty \exp(\gamma C) \quad (12)$$

Dans cette relation C est la concentration de gaz, D^∞ est la diffusion à dilution infinie et γ est une constante qui caractérise la plastification. Selon Vittoria *et al.* [59], γ augmente très rapidement avec le taux de cristallinité. En revanche, D^∞ diminue avec la cristallinité.

Le processus de diffusion dans les polymères semi-cristallins a été étudié par plusieurs modèles. Il a été montré que la diffusion du gaz s'effectue par des sauts successifs dans la matrice polymère. Il existe des modèles théoriques pour calculer la diffusion en fonction de la longueur moyenne de l'amplitude des sauts [71–73]. Dans le cas de la diffusion de l'éthylène dans un polyéthylène semi-cristallin ayant une cristallinité de 50% ces modèles conduisent à une longueur de saut d'environ 12 nm. Cette valeur diminue jusqu'à 5,5 nm pour une cristallinité de 70% [74]. L'effet de la cristallinité est donc pris en compte par une diminution de la longueur moyenne de l'amplitude de sauts. Ce modèle n'a pourtant aucun aspect prédictif car l'amplitude moyenne des sauts n'est pas reliée d'une manière claire à la cristallinité ou à la morphologie du polymère.

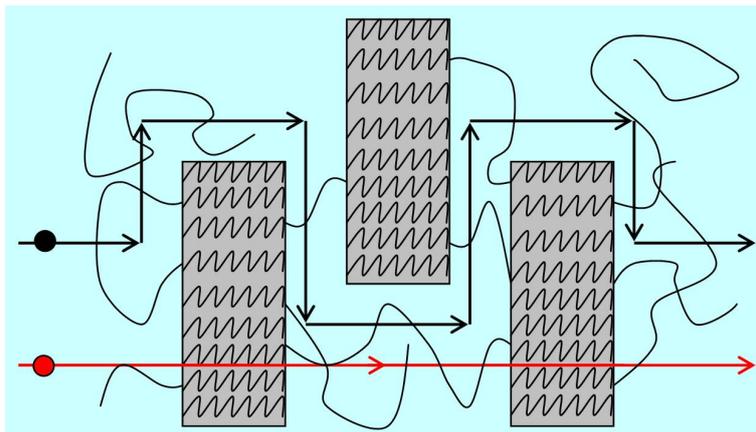


FIGURE 13 – Comparaison entre la diffusion d'une particule dans le polymère semi-cristallin (chemin noir) et dans le polymère purement amorphe (chemin rouge). La présence de régions imperméables, comme les cristallites, conduit à un chemin sinueux et plus long.

Comme on l'a vu dans la partie précédente, les cristallites sont souvent considérées comme des barrières imperméables. Les particules de diffusant ne peuvent pas pénétrer dans les cristallites. Sur la figure 13 on compare la trajectoire du diffusant dans le polymère purement amorphe (couleur rouge) avec sa trajectoire dans le polymère semi-cristallin (couleur noir). L'imperméabilité des cristallites impose un chemin plus long aux diffusants qui doivent éviter les zones cristallines. Cette allongement du chemin conduit à la réduction du coefficient de diffusion effectif. Cette réduction peut être représentée par un facteur géométrique. Klute [70] a introduit le facteur

ψ en étudiant la diffusion de l'eau dans le polyéthylène semi-cristallin comme :

$$D = \psi D_a \quad \text{avec} \quad 0 < \psi < 1$$

où D est le coefficient de diffusion global, D_a est le coefficient de diffusion dans la phase 100% amorphe et ψ est le «facteur de détour». Le facteur de détour consiste en une impédance géométrique liée uniquement à la taille des zones cristallines et à leurs distributions. D'une manière équivalente mais par analogie avec les matériaux poreux, cette impédance géométrique peut être aussi représentée par le facteur de «tortuosité» τ défini par la relation suivante [75] :

$$D = \frac{D_a}{\tau} \quad \text{avec} \quad \tau > 1$$

Cependant, les mesures de perméabilité et de diffusion de nombreux gaz dans le polyéthylène semi-cristallin montrent qu'un seul facteur géométrique ne suffit pas pour décrire la réduction de diffusion dans les polymères semi-cristallins [54]. Le rapport de perméabilité de deux gaz dans le polyéthylène (appelé aussi «sélectivité») dépend de la cristallinité et de la morphologie. Cette dépendance n'est pas prévue par un unique facteur géométrique. Cette dépendance est d'autant plus importante que les diamètres des gaz sont différents [54]. Pour prendre en compte cet effet, Michaels et Parker [54] ont suggéré la relation suivante :

$$D = \frac{D_a}{\tau\beta} \quad \text{avec} \quad \tau, \beta > 1 \quad (13)$$

où β dépend du diamètre du gaz. β s'appelle «facteur d'immobilisation». Ce nouveau facteur caractérise l'immobilisation des chaînes par les cristallites qui sont comme des points de réticulation. Cette immobilisation des chaînes ralentit la diffusion du gaz. Le facteur d'immobilisation β augmente avec la taille des molécules de gaz. Ce facteur augmente également l'énergie d'activation de diffusion. Par exemple, l'énergie d'activation de diffusion dans les polyéthylènes semi-cristallins est plus grande que celle dans la phase 100% amorphe [69]. Le même comportement a été observé dans le poly (octadecyl acrylate) où l'énergie d'activation de diffusion en dessous de la température de fusion est environ deux fois plus grande que celle au dessus de la température de fusion [68]. Cette différence est associée à l'immobilisation des chaînes par les cristallites. Dans les polymères vitreux, les chaînes sont déjà immobiles donc la présence des cristallites n'entraîne pas d'immobilisation supplémentaire. Le polyéthylène téréphtalate en est un exemple pour lequel un seul facteur τ est suffisant pour expliquer la diffusion de différents gaz [76].

La relation (13) n'est pas la seule façon d'expliquer le ralentissement de la diffusion dans les polymères semi-cristallins. D'une manière analogue mais en partant de la formulation de Klute, Peterlin [77] a proposé un formalisme équivalent exprimé par l'équation suivante :

$$D = \frac{\psi}{B} D_a \quad \text{avec} \quad 0 < \psi < 1 \text{ et } B > 1 \quad (14)$$

où B est un facteur qui dépend du diamètre du gaz. Il s'appelle «facteur bloquant». Ce facteur est associé à la distribution des régions amorphes entre les régions cristallines. Les zones amorphes constituent les zones de passage pour le diffusant. Ces zones vont laisser passer ou non les molécules qui diffusent selon la dimension des ces molécules par rapport à la dimension de ces zones amorphes. La figure 14 illustre un schéma de cette situation. En conséquence, le facteur bloquant augmente avec la taille des molécules.

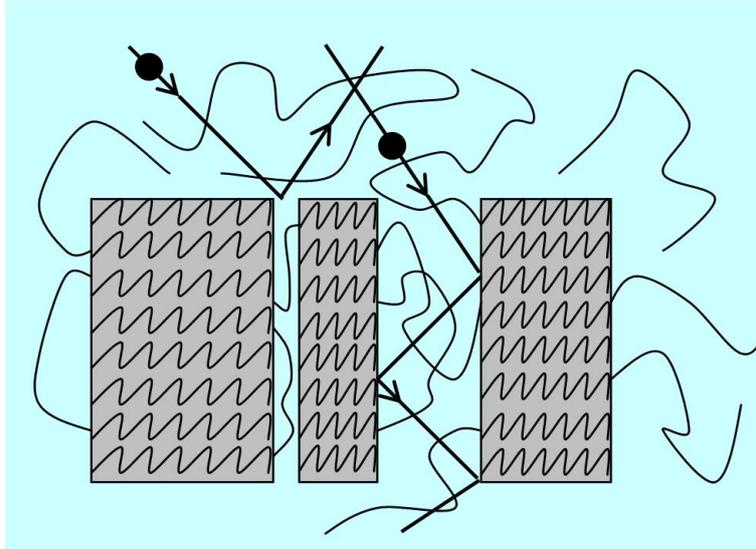


FIGURE 14 – Représentation des zones amorphes dans un polymère semi-cristallin. Les régions étroites filtrent les grandes particules tandis que les régions larges leur sont accessibles.

Malgré les interprétations différentes, les deux formulations (13) et (14) sont équivalentes si :

$$\tau = \frac{1}{\psi} \quad \text{et} \quad \beta = B \quad (15)$$

Étant donné une littérature riche sur la notion de tortuosité et de facteur d'immobilisation, nous tenterons d'approfondir ces notions dans les paragraphes suivants.

Le facteur β a été identifié par Myers [78] mais il a été mesuré pour la première fois par Michaels [54]. Nous décrirons ci-dessous les techniques expérimentales pour mesurer les différents facteurs de l'équation (13).

Michaels et Parker [54] ont extrapolé la perméabilité de la phase amorphe à partir de l'état fondu par une loi d'Arrhenius (cf. annexe C). Ensuite, ils ont divisé la perméabilité extrapolée par la solubilité dans la phase amorphe pour obtenir D_a . L'autre méthode est celle de la mesure de la diffusion dans des polymères analogues 100% amorphes. Prenons comme exemple le cas de la diffusion dans le caoutchouc qui est équivalente à la diffusion dans le polyéthylène amorphe [69]. Mogri [68] a

mesuré la diffusion de gaz en dessous et au dessus de la température de fusion. L'extrapolation de la diffusion jusqu'à la température de fusion à partir de l'état fondu ($D_{T_m}^+$) et à partir de l'état semi-cristallin ($D_{T_m}^-$) donne des valeurs différentes. $D_{T_m}^-$ est considéré comme la diffusion dans le polymère semi-cristallin et $D_{T_m}^+$ est considéré comme la diffusion dans la phase amorphe. Donc, le produit de $\tau\beta$ est égal à $D_{T_m}^+/D_{T_m}^-$. Quoiqu'il en soit, la connaissance de D et D_a donne accès au produit $\tau\beta$ et la séparation de ces paramètres requiert certaines hypothèses supplémentaires.

La première tentative pour calculer τ et β séparément a été faite par Michaels *et al.* [54, 69]. Ils ont supposé que pour des molécules très petites comme l'hélium, l'immobilisation des chaînes n'affectait pas la diffusion. Cette hypothèse est justifiée par le fait que la diffusion de hélium dans le caoutchouc réticulé et non réticulé a quasiment la même valeur [79]. On a donc :

$$\beta_{He} = 1 \quad (16)$$

Michaels et Parker [54] ont utilisé les équations suivantes pour estimer τ et β :

$$\beta = \frac{Pe_{He}/Pe}{Pe_{He}^{caoutchouc}/Pe^{caoutchouc}} \quad (17)$$

$$\tau = \frac{D_a}{D\beta} \quad (18)$$

où l'exposant *caoutchouc* désigne les grandeurs associées dans le caoutchouc. Dans ces équations il est supposé que la solubilité des gaz dans le caoutchouc est égale à la solubilité dans la phase amorphe du polyéthylène. Pourtant, cette dernière hypothèse n'est pas justifiée par l'expérience et elle semble erronée. Quelques années plus tard, Michaels [69] a amélioré sa méthode s'affranchissant ainsi de cette hypothèse incorrecte. Il a calculé les nouveaux τ et β par :

$$\tau = \frac{D_{He}^{caoutchouc}}{D_{He}} \quad (19)$$

$$\beta = \frac{D^{caoutchouc}}{D\tau} \quad (20)$$

Ces équations peuvent être démontrées à partir des équations (13) et (16). Cette méthode est généralement plus exacte et elle donne des tortuosités plus grandes comparativement à l'ancienne méthode.

Après avoir déterminé les différents facteurs de la relation (13), il reste à les relier à la morphologie du cristal. Il existe des modèles macroscopiques et rigoureux pour calculer la tortuosité dans les matériaux poreux en fonction de la morphologie du système [80–82]. Néanmoins, ces modèles ne marchent pas bien pour les polymères semi-cristallins. Les tortuosités τ obtenues dans les différents types de polymères n'ont pas montré une corrélation simple avec le taux de cristallinité. L'analogie avec

le courant électrique a montré une relation linéaire entre la tortuosité et le taux d'amorphe [83] :

$$\tau = 1 + \frac{1 - \alpha}{X} \quad (21)$$

Cette relation est basée sur le fait que les cristallites sont de forme ellipsoïdale et qu'ils sont distribués de façon homogène dans le polymère. Le facteur X dans la relation (21) s'appelle «facteur de forme». Il est lié au rapport axial de ces ellipsoïdes. Il a été montré que la tortuosité obtenue par la relation (21) sous-estime la tortuosité dans le polyéthylène semi-cristallin [54, 69]. De plus, cette relation prédit une dépendance linéaire entre la tortuosité et le taux d'amorphe, tandis que l'expérience montre une relation non linéaire. Cependant, Michaels et Bixler [69] ont réussi à établir une corrélation entre la tortuosité et le taux d'amorphe par une loi de puissance du type :

$$\tau = \alpha^{-n} \quad (22)$$

Pour le polyéthylène téréphtalate à température ambiante par exemple n vaut 1 [76]. Pour le polyéthylène, la valeur de n dépend du mode de polymérisation et des catalyseurs utilisés. Pour les familles des polyéthylènes branchés et des polyéthylènes synthétisés par le catalyseur de Zeigler n vaut 1.88 [69]. Pour les polyéthylènes linéaires ou le polybutadiène hydrogéné n vaut 1.25 [69]. Par conséquent, deux polyéthylènes avec le même taux de cristallinité peuvent avoir des tortuosités différentes et de ce fait des perméabilités différentes.

Bien que la relation (13) semble générale dans les polymères semi-cristallins il existe cependant certaines limites. Cette relation est basée sur l'imperméabilité des régions cristallines. Dans la partie précédente nous avons présenté des cas où les cristallites sont aussi perméables. Par exemple, la diffusion du dioxyde de carbone dans le poly[bis(2,2,2-trifluoroethoxy)phosphazene] est indépendante de son taux de cristallinité [84]. Cela montre une diffusion du CO₂ dans les cristallites qui est de l'ordre de la diffusion dans la phase amorphe. L'expérience de RMN montre aussi la diffusion des petites molécules dans le cristal de forme δ du poly(4-méthyl-1-pentène) [64]. La diffusion de gaz noble a été observée dans le cristal de forme β du poly(4-méthyl-1-pentène) [85]. La diffusion de certains complexes dans le cristal δ de polystyrène syndiotactique a également été détectée. Pour tous ces polymères, la relation (13) perdra sa validité. Malgré ces contre-exemples, pour la plupart des polymères semi-cristallins comme le polyéthylène, les régions cristallines sont des barrières imperméables et cette relation reste valable.

2.2.3 Vers une description plus réaliste

Comme nous l'avons montré plus haut, l'imperméabilité des zones cristallines impose une relation linéaire entre la solubilité et le taux d'amorphe (cf. équation (7)). A l'origine de cette relation linéaire il a été supposé que l'existence des cristallites ne change pas les propriétés de l'amorphe [33]. Cela indique que la solubilité dans la phase amorphe du semi-cristallin (noté S_a) est égale à la solubilité dans une

phase amorphe non perturbée (noté S^{free}). D'ailleurs, la vérification expérimentale de cette hypothèse nécessite l'existence du polymère 100% amorphe en dessous de la température de fusion, ce qui n'est pas souvent possible. Pourtant, la solubilité S^{free} dans une phase hypothétique de 100% amorphe peut être calculée par plusieurs méthodes théoriques afin de vérifier cette hypothèse. On va expliquer dans la suite certaines de ces méthodes.

La simulation moléculaire d'absorption de CO_2 et de CH_4 dans une phase purement amorphe de polyfluorure de vinylidène (PVDF) montre que l'hypothèse d'égalité de S_a et S^{free} est une bonne approximation [86]. Lei [87] a calculé la solubilité du CO_2 dans le polypropylène amorphe avec l'équation d'état de Sanchez-Lacombe et avec l'équation d'état de GCLF¹¹ [88,89]. La comparaison des solubilités S^{free} ainsi obtenues avec les solubilités expérimentales S donne le taux de cristallinité par $1 - S/S^{free}$ si S_a et S^{free} sont égales. La cristallinité obtenue par cette méthode correspond bien à la cristallinité mesurée par la calorimétrie DSC. Cela confirme l'égalité de S^{free} et S_a pour le polypropylène.

Néanmoins, de nombreuses études présentées dans la partie 2.1 ont montré que la structure des chaînes entre les cristallites peut être très différente par rapport à l'amorphe libre. La présence des chaînes repointantes, des repliements serrés ainsi que de l'interface peut mener à des propriétés assez différentes par rapport à l'état libre du polymère. La solubilité dans la phase amorphe d'un polymère semi-cristallin et la solubilité dans une phase 100% amorphe sont en générale différentes :

$$S^{free} \neq S_a \quad (23)$$

Le polyéthylène en est un exemple. Les travaux de van der Vegt *et al.* [90] sur le polyéthylène par simulation moléculaire ont montré que la solubilité dans l'amorphe libre (S^{free}) est en moyen de 3,5 à 1,4 fois plus grande que la solubilité expérimentale corrigée par le taux d'amorphe (S_a). Ils ont associé pourtant cet écart à l'incertitude du champ de force¹² utilisé. De Pablo *et al.* [91] ont calculé aussi la solubilité de l'azote, du méthane et de l'éthylène dans le polyéthylène par la simulation moléculaire avec un autre champ de force. selon de Pablo *et al.* [91], la solubilité des gaz dans le polymère purement amorphe (S^{free}) est d'environ 3 fois plus élevée que la solubilité expérimentale corrigée (S_a). Ils ont interprété cette différence par l'effet du gonflement limité de la partie amorphe dans les polymères semi-cristallins. Selon eux, le gonflement de la partie amorphe après absorption de gaz est réduit par la présence de réseau cristallin. Cette effet est schématisé sur la figure 15. Budzien *et al.* [92] ont calculé la solubilité des gaz dans le polyéthylène par le modèle de Flory-Hyggins. Cette technique surestime également la solubilité expérimentale corrigée par le taux d'amorphe d'un facteur 2 ($S^{free} \sim 2 \times S_a$) [92]. Un autre exemple est le poly[(2,2,2-trifluoroéthoxy)phosphazène] dans lequel la simulation a montré une solubilité environ cinq fois plus élevée que la solubilité corrigée de l'expérience ($S^{free} \sim 5 \times S_a$) [93,94].

11. Group Contribution Lattice Fluid

12. Le champ de force et sa signification seront discutés dans le chapitre suivant

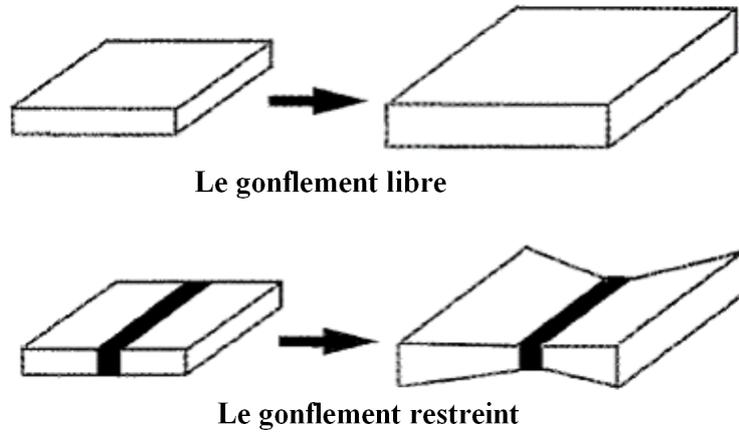


FIGURE 15 – Illustration de l’effet des régions cristallines (en noir) sur le gonflement du polymère semi-cristallin. D’après de Pablo [91]

Ces observations montrent que la solubilité dans la phase amorphe des polymères semi-cristallins ne peut généralement pas être traitée comme la solubilité dans la phase amorphe libre. Une description plus réaliste de la solubilité dans le polymère semi-cristallin est alors nécessaire. Cette description a été réalisée soit par des modèles élastiques soit par des modèles basés sur la présence de l’interface. Dans les paragraphes suivants, nous présenterons d’abord les modèles élastiques. Ensuite, nous introduirons le modèle basé sur les trois phases.

Le modèle élastique consiste à attribuer une élasticité au réseau des chaînes pontantes entre les cristallites et donc à ajouter une contribution énergétique au gonflement du polymère. Dans ce modèle, l’enthalpie libre de mélange ΔG_m s’écrit sous la forme suivante :

$$\Delta G_m = \Delta G_m^{free} + \Delta G_m^{el} \quad (24)$$

dans laquelle l’exposant free signifie dans la phase amorphe libre. Le terme ΔG_m^{el} est le coût énergétique supplémentaire dû au gonflement d’un réseau élastique. Ainsi, le potentiel chimique et l’activité du soluté sont donnés par la définition :

$$\ln(a_1) = \frac{\mu_1}{RT} = \frac{1}{RT} \frac{\partial \Delta G_m}{\partial n_1} = \frac{1}{RT} \frac{\partial (\Delta G_m^{free} + \Delta G_m^{el})}{\partial n_1} = \ln(a_1^{free}) + \ln(a_1^{el}) \quad (25)$$

où a_1 est l’activité du gaz dans le polymère, μ_1 son potentiel chimique et n_1 le nombre de mol de gaz dans le mélange. L’activité a_1 augmente avec la concentration de gaz dans le polymère (C_1). La concentration d’équilibre est celle pour laquelle l’activité dans le polymère est égale à l’activité dans l’état gazeux. C’est-à-dire :

$$a_1(C_1) = a_1^{Gaz}(P, T) \quad (26)$$

Ici, $a_1^{Gaz}(P, T)$ est l'activité du soluté dans son état gazeux qui est une fonction de la température T et la pression P . Selon la relation (25), le potentiel chimique du gaz peut être écrit comme la somme d'une contribution dans l'état librement amorphe et d'une contribution élastique. Cette relation associée à la relation (26) montre que l'augmentation d'activité par le terme élastique diminue la concentration d'équilibre de gaz dans le polymère.

L'activité du soluté dans un polymère librement amorphe $\ln(a_1^{free})$ peut être calculée par différents modèles thermodynamique [95]. Pour le terme élastique $\ln(a_1^{el})$, il n'existe, à ce jour, que deux modèles : celui de Flory et Rehner (F-R) [96, 97] et celui de Michaels et Hausslein (M-H) [98].

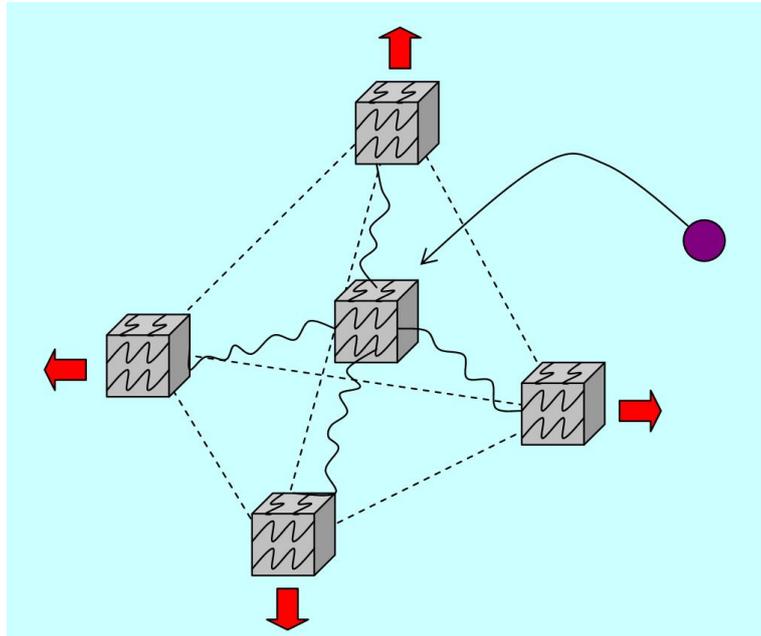


FIGURE 16 – Gonflement du polymère cristallin selon le modèle de Flory et Rehner [96, 97]. Chaque cristallite est reliée à ses quatre voisines par les chaînes «Gaussiennes». Celles-ci occupent préférentiellement les sommets d'un tétraèdre. Dans ce modèle le gonflement induit par l'absorption d'un gaz est défavorisé en raison de la diminution de l'entropie des chaînes.

Dans le modèle F-R l'élasticité du réseau est d'origine purement entropique. Ce modèle est initialement proposé pour des polymères réticulés. Il suppose que chaque cristallite est reliée à ses quatre voisines par des chaînes «Gaussiennes». Celles-ci occupent préférentiellement les sommets d'un tétraèdre. Un dessin de la configuration des chaînes dans ce modèle est illustré sur la figure 16. Le changement d'entropie de ce système dû au gonflement est calculé d'une façon rigoureuse par

Flory et Rehner [96,97]. Le terme élastique de l'activité est alors :

$$\ln(a_1^{el}) = \frac{\rho_a \bar{V}_1}{M_c} \phi_2^{1/3} \quad (27)$$

où ρ_a est la densité de la phase amorphe, \bar{V}_1 est le volume molaire partielle du gaz dans le polymère et ϕ_2 est la fraction volumique de la phase amorphe. M_c est un paramètre ajustable du modèle qui signifie la masse molaire moyenne des chaînes élastiquement actives entre les cristallites. Roger *et al.* [58] ont appliqué ce modèle pour la première fois à la solubilité des gaz dans le polyéthylène semi-cristallin. La valeur de M_c obtenue a été de 100 à 215 gr/mol en fonction de la cristallinité et de la morphologie du polymère [58].

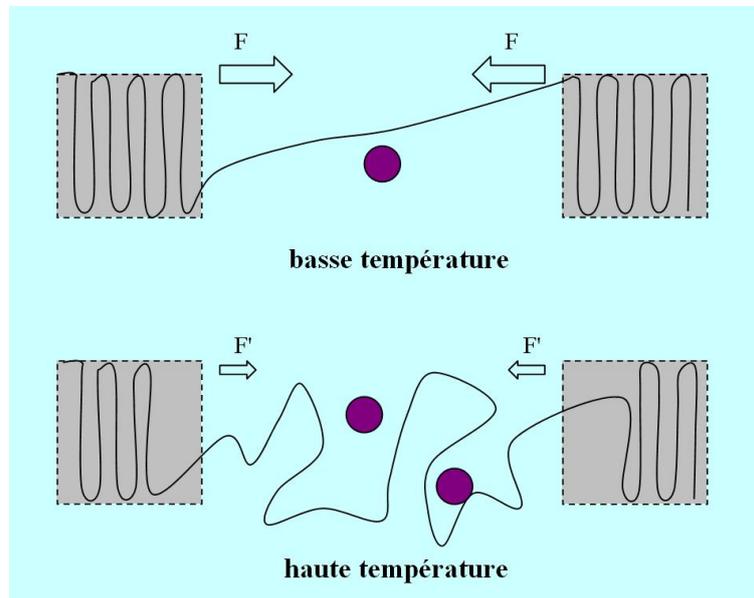


FIGURE 17 – Présentation du modèle de Michaels et Hauslein [98]. A basse température les chaînes entre les cristallites sont fortement étirées par les régions cristallines qui ont tendance à se cristalliser davantage. L'élasticité de ces chaînes étirées peut se représenter par des ressorts «Hookéens». A haute température les cristallites ont moins tendance à se cristalliser et exercent alors moins de force sur les chaînes. La contrainte sur la phase amorphe à haute température est alors plus petite. Les particules violettes représentent les molécules de gaz absorbées.

Le deuxième modèle élastique est le modèle de M-H [98]. Dans ce modèle l'élasticité du réseau possède une origine enthalpique. Les chaînes reliant les cristallites dans ce modèle sont considérées comme des ressorts «Hookiéens». La force de traction sur ces chaînes est en équilibre avec la force induite par l'énergie libre de cristallisation. Cette force dépend de l'écart de température par rapport à la température de fusion. Elle est plus importante aux basses températures (cf. figure 17). Michaels et

Hausslein [98] en utilisant la théorie de l'abaissement de la température de fusion [3] ont donné l'expression suivante :

$$\ln(a_1^{el}) = \frac{\frac{\Delta H_2^f}{R} \rho_a \bar{V}_1 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) - (\phi_1 - \chi \phi_1^2)}{\frac{3}{2f\phi_2} - 1} \quad (28)$$

où ΔH_2^f est la chaleur de fusion par unité de masse du cristal, ϕ_1 est la fraction volumique du gaz dans la phase amorphe, ϕ_2 est la fraction volumique du polymère amorphe ($= 1 - \phi_1$) et χ est le paramètre d'interaction de Flory-Huggins. Il reste f qui est le paramètre ajustable du modèle et représente la fraction de chaînes élastiques entre les cristallites. Le paramètre f dépend uniquement de la morphologie, de la cristallinité et de l'histoire thermique du polymère. Cette expression montre que le terme élastique tend vers zéro quand la température s'approche de la température de fusion. L'ajustement du modèle d'élasticité M-H sur la solubilité de para xylène dans le polyéthylène a conduit à une fraction de chaînes élastiques f comprise entre 0,25 et 0,35 en fonction de la vitesse de refroidissement du polymère [98]. Pour les polyéthylènes cristallisés par l'action simultanée de l'étirement et du refroidissement, la cristallinité est très élevée et les chaînes de la phase amorphe sont très orientées. Dans ce type de polyéthylène le paramètre f est de l'ordre de 1 et le terme élastique devient plus important [98]. Banaszak *et al.* [99] ont montré que la reproduction des solubilités d'éthylène et de 1-hexène dans le polyéthylène en dessous de la température de fusion par la méthode PC-SAFT [100, 100, 101] demande l'ajout du terme élastique de M-H. Serna *et al.* [102] ont calculé la solubilité de différents gaz dans le polyéthylène avec l'équation d'état de GCLF [89] en ayant recours à la méthode UNIFAC-VdW-FV [103]. Ils ont montré que la contribution élastique de M-H est obligatoire pour reproduire les solubilités expérimentales. Yao *et al.* [104] ont étudié également les solubilités des gaz dans le polyéthylène pour des températures allant de 60 à 90 °C. Étant donné que la cristallinité du polyéthylène dans cette région change en fonction de la température, la fraction des chaînes élastiques ne sera plus constante. Ils ont amélioré l'expression élastique de M-H en tenant compte de la dépendance de f en température.

Les modèles élastiques de M-H [98] et F-R [96, 97] sont des modèles concurrents. Certains auteurs ont comparé ces deux modèles élastiques. Nous citons par exemple les travaux de Doong *et al.* [95] où les solubilités de nombreux gaz dans le polyéthylène ont été ajustées par les deux modèles élastiques. Ils ont pu montrer que la dépendance en température de la solubilité dans le polyéthylène est mieux reproduite par le terme d'élasticité de M-H. En revanche, dans le polypropylène, c'est le modèle F-R qui représente mieux la solubilité [105]. Il en résulte que le choix de l'un ou l'autre de ces deux modèles dépend du polymère étudié.

Outre les modèles élastiques, l'autre manière d'interpréter la différence entre la solubilité dans l'amorphe libre S^{free} et la solubilité expérimentale corrigée S_a est la présence de l'interface. Hedenqvist *et al.* [31] ont évalué les taux d'interface pour différents polyéthylènes par spectroscopie Raman. Ils ont ensuite mesuré

les solubilités d'oxygène et d'hexane. Ils montrent que la solubilité corrigée par le taux d'amorphe (contenant la phase amorphe non perturbée et l'interface) est environ deux fois plus faible que la solubilité corrigée par le taux d'amorphe non perturbée. En d'autres termes, la solubilité dans la phase amorphe du polyéthylène semi-cristallin (S_a) est plus petite que la solubilité dans une phase librement amorphe (S^{free}). A l'inverse des modèles élastiques, la réduction de solubilité est cette fois-ci indépendante du taux de gonflement.

Jusqu'à présent l'impact de l'environnement cristallin a été étudié uniquement sur la solubilité dans la phase amorphe. Cet environnement peut éventuellement influencer la diffusion dans la phase amorphe. Différents calculs de coefficients de diffusion à basse température par simulation moléculaire [106–108] n'ont pas pris en compte cette influence. L'étude de la diffusion des gaz dans le polyéthylène semi-cristallin par le modèle de Cohen-Turnbull-Fujita (CTF) [109] a montré que la fraction de volume libre¹³ de la phase amorphe du polyéthylène semi-cristallin est environ la moitié de celle obtenue dans le caoutchouc [31]. Cela signifie que la diffusion dans le caoutchouc qui est l'équivalent du polyéthylène 100% amorphe est supérieure à celle dans la phase amorphe du polyéthylène *in situ*. Hedenqvist *et al.* [31] ont estimé la fraction de volume libre de l'interface comme étant entre 20 et 50% de celle de liquide suivant le taux de branchement ou de la morphologie du polyéthylène, ce qui conduit à une diffusion plus lente dans la phase amorphe du polyéthylène semi-cristallin par rapport à l'amorphe libre.

Pour conclure, on a montré dans cette partie que la présence des cristallites peut changer les différentes propriétés de l'amorphe. L'impact de l'environnement cristallin sur la solubilité et la diffusion des gaz dans l'amorphe a été étudié dans différents travaux. Cette influence doit être aussi prise en compte dans la simulation moléculaire de la phase amorphe, ce qui sera évoqué dans la partie suivante.

2.3 Conséquence sur la modélisation

Comme nous l'avons évoqué dans l'introduction, la morphologie complexe des polymères semi-cristallins présente des hétérogénéités de dimensions nanométriques, ce qui est difficilement accessible par la simulation moléculaire. Afin d'étudier la solubilité et la diffusion de gaz dans le polyéthylène semi-cristallin, nous modéliserons uniquement la phase amorphe au cours de ce travail. La solubilité de la phase amorphe sera ainsi reliée à la solubilité totale du polyéthylène semi-cristallin par l'équation (7).

Du fait que les propriétés de la phase amorphe sont affectées par l'environnement cristallin, les phases amorphe et cristal ne peuvent pas être étudiées indépendamment dans la simulation. Plusieurs tentatives pour découpler les parties amorphe et cristalline par la modélisation moléculaire ont échoué [90, 91, 93]. Dans ces efforts des écarts importants entre l'expérience et les résultats de simulation ont été observés. Nous proposons au cours de cette thèse une nouvelle méthode de simulation de la

13. défini comme la fraction volumique des trous dans l'espace

phase amorphe du polyéthylène semi-cristallin. Dans cette méthode, l'environnement cristallin de la phase amorphe est représenté implicitement par une contrainte isotrope supplémentaire σ . La figure 18 montre le schéma de la technique de simulation utilisée.

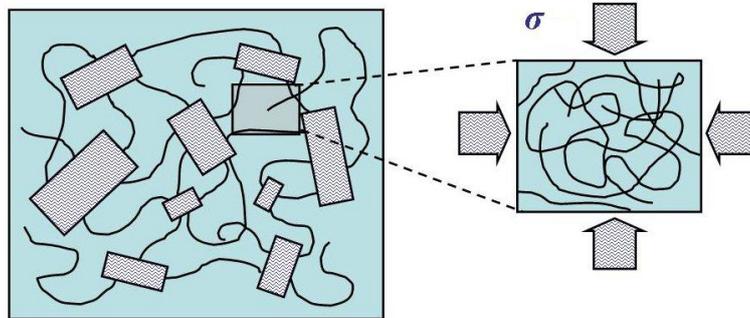


FIGURE 18 – Représentation schématique d'un polymère semi-cristallin : des régions cristallines sont entourées de zones amorphes. Des chaînes pontantes relient les régions cristallines entre elles. Seule la région amorphe peut être simulée dans des temps de calcul raisonnables. L'effet des régions cristallines sur les régions amorphes est pris en compte par l'introduction d'une contrainte isotrope σ .

La contrainte ainsi exercée sur la phase amorphe, peut être calculée théoriquement dans le cadre des théories élastiques de F-R ou M-H [99]. Ces contraintes seront directement liées au taux de gonflement du polymère induit par l'absorption de gaz et elles dépendront de la nature et de la pression du gaz. En revanche, l'effet de l'interface sur la solubilité dans la phase amorphe est indépendant de gonflement. Dans ce travail σ est un paramètre ajustable qui *à priori* contient les deux effets. C'est l'interprétation des valeurs obtenues de σ qui clarifie son origine *à posteriori*.

La méthodologie et la technique permettant d'exercer une telle contrainte supplémentaire au cours de la simulation moléculaire seront présentées dans le chapitre suivant.

3 Méthodes retenues

3.1 Mécanique statistique et modélisation moléculaire

La modélisation moléculaire permet d'étudier des systèmes complexes pouvant contenir plusieurs milliers de particules. Tout en s'appuyant sur l'expérience pour étalonner ses modèles, elle apporte des informations sur des grandeurs parfois non accessibles expérimentalement. L'expérience permet de mesurer des grandeurs macroscopiques à des échelles de temps et d'espace macroscopiques. Comme il a été dit en introduction, la modélisation moléculaire se place à l'échelle nanométrique, en temps et en espace. La thermodynamique statistique permet de faire le lien entre modélisation moléculaire et expérience. Il s'agit du fondement des méthodes de modélisation que sont la méthode de Monte Carlo et la Dynamique Moléculaire.

La thermodynamique statistique décrit l'état d'équilibre thermodynamique comme un ensemble de micro-états dont la contribution est fonction de leur poids de Boltzmann. L'objectif de la modélisation moléculaire est de construire une collection de ces micro-états, représentative de la thermodynamique macroscopique. L'ensemble des configurations accessibles à un système est appelé espace des configurations. Lorsque les vitesses des particules sont prises en considération, on parle d'espace des phases.

Soit une observable thermodynamique O qui dépend de la configuration Λ dans laquelle le système se trouve. Puisque la configuration des particules évolue au cours du temps t , la grandeur $O(\Lambda)$ évolue aussi. Ainsi, la grandeur mesurable expérimentalement est la moyenne de $O(\Lambda)$ dans le temps :

$$\langle O \rangle_{temps} = \lim_{T_{obs} \rightarrow \infty} \frac{1}{T_{obs}} \int_0^{T_{obs}} O(\Lambda(t)) dt \quad (29)$$

où T_{obs} est le temps d'observation qui est souvent très grand par rapport au temps de relaxation du système à l'échelle moléculaire¹⁴. Dans l'approximation classique, les équations de Newton régissent la dynamique des particules et permettent de prédire leur évolution temporelle.

La thermodynamique statistique montre que si on laisse le système évoluer indéfiniment, il passera par une multitude de configurations qui contribuent à la grandeur moyenne $\langle O \rangle$. Dès lors, on peut s'affranchir de la notion de temps et envisager d'évaluer $\langle O \rangle$ par une moyenne d'ensemble. Ainsi, avec $\rho(\Lambda)$ la densité de probabilité de la configuration Λ , on peut écrire :

$$\langle O \rangle_{ens} = \sum_{\Lambda} O(\Lambda) \rho(\Lambda) \quad (30)$$

Pour un système dans l'ensemble canonique à température T , la densité de probabilité est donnée par la relation suivante :

14. Une exception à cette situation est un système dans l'état vitreux où le temps d'observation est plus petit que le temps de relaxation du système.

$$\rho(\Lambda) = \frac{e^{-\beta u(\Lambda)}}{Q} \quad (31)$$

dans laquelle $u(\Lambda)$ est l'énergie potentielle associée à la configuration Λ , β est $1/k_B T$ et Q est la fonction de partition dont on a ôté la partie cinétique :

$$Q = \sum_{\Lambda} e^{-\beta u(\Lambda)} \quad (32)$$

La moyenne de $\langle O \rangle_{ens}$ a un sens purement statique et est définie sur l'ensemble des états accessibles au système. Si le système est capable d'explorer l'espace des configurations de manière à reproduire un ensemble représentatif de conditions de la moyenne d'ensemble, on a équivalence entre moyennes d'ensemble et temporelle :

$$\langle O \rangle_{temps} = \langle O \rangle_{ens} \quad (33)$$

Dans ce cas, on dit que l'hypothèse d'ergodicité est vérifiée. Au cours de ce travail, les systèmes étudiés sont ergodiques. Cependant, il existe des systèmes pour lesquels l'émergence d'états métastables conduit à une rupture d'ergodicité et il est impossible d'échantillonner tout l'espace des phases pendant la simulation numérique ou l'expérience.

3.2 Méthode Monte Carlo

3.2.1 L'algorithme de Metropolis

Partant d'une configuration \mathbf{r}^N notée par a (ancienne) dont le poids de Boltzmann $\exp[-\beta U(a)]$ est non nul, une nouvelle configuration, notée n (nouvelle), est générée par un déplacement aléatoire. Sur quels critères la nouvelle configuration doit-elle être acceptée ou comment évaluer $\pi(a \rightarrow n)$ la probabilité de passer de l'état a à l'état n ?

Au cours d'une simulation comprenant L pas, l'objectif est que le nombre de points passés dans la configuration a soit proportionnel à la densité de probabilité de cette configuration ($\rho(a)$) afin que la distribution des états soit conservée. Pour cela, il est nécessaire que la distribution d'équilibre ne soit pas modifiée par les éléments de la matrice de transition $\pi(a \rightarrow n)$. Le nombre de mouvements acceptés qui permettent de quitter l'état a doit être strictement égal à celui qui permet d'arriver à l'état a depuis tous les autres états n .

En pratique, il est plus facile d'imposer une condition plus restrictive, appelée condition de micro-réversibilité : la probabilité de réaliser les mouvements de a vers n est égale à celle permettant de passer de n vers a , ce qui se traduit par l'égalité des flux des probabilités :

$$\rho(a)\pi(a \rightarrow n) = \rho(n)\pi(n \rightarrow a) \quad (34)$$

La matrice de transition $\pi(a \rightarrow n)$ est en réalité le produit de la probabilité de générer l'état n à partir de l'état a , notée $\alpha(a \rightarrow n)$ par la probabilité d'accepter le mouvement de a vers n , notée $acc(a \rightarrow n)$, soit :

$$\pi(a \rightarrow n) = \alpha(a \rightarrow n) \times acc(a \rightarrow n) \quad (35)$$

Dans l'algorithme de Metropolis original (cf. référence [110]), α est une matrice symétrique telle que $\alpha(a \rightarrow n) = \alpha(n \rightarrow a)$. Dans le cas où α est symétrique, l'équation (34) s'écrit :

$$\rho(a)acc(a \rightarrow n) = \rho(n)acc(n \rightarrow a) \quad (36)$$

Il se déduit aussitôt de l'équation 36 :

$$\frac{acc(a \rightarrow n)}{acc(n \rightarrow a)} = \frac{\rho(n)}{\rho(a)} = \frac{\exp[-\beta U(n)]}{\exp[-\beta U(a)]} = \exp\{-\beta[U(n) - U(a)]\} \quad (37)$$

Afin que $acc(a \rightarrow n)$ satisfasse cette condition, Metropolis a fait le choix suivant :

$$\begin{aligned} acc(a \rightarrow n) &= \rho(n) / \rho(a) && \text{si } \rho(n) < \rho(a) \\ &= 1 && \text{si } \rho(n) \geq \rho(a) \end{aligned}$$

Finalement, lorsqu'un mouvement génère un état n à partir d'un état a , il est accepté avec la probabilité :

$$acc(a \rightarrow n) = \min(1, \exp\{-\beta[U(n) - U(a)]\}) \quad (38)$$

En pratique un nombre aléatoire est généré à partir d'une distribution uniforme dans l'intervalle $[0; 1]$. S'il est inférieur à $\exp\{-\beta[U(n) - U(a)]\}$ alors, le mouvement est accepté. Il est primordial que le générateur de nombres aléatoires respecte cette distribution uniforme afin de ne pas introduire de biais dans la simulation. Les générateurs fournis par défaut sur les machines ne sont pas suffisamment précis pour être utilisables directement. La mise au point de générateurs de nombres aléatoires de qualité a longtemps été un souci pour les utilisateurs de cette méthode. En conséquence, chaque code de simulation Monte Carlo possède son propre générateur, ce qui assure également la reproductibilité des résultats et la transférabilité du code d'une machine à l'autre. Cette utilisation des nombres aléatoires dans la méthode de Monte Carlo lui a d'ailleurs donné son nom, en référence aux casinos et aux jeux de hasard de la principauté.

3.2.2 Mouvements Monte Carlo

Dans la méthode Monte Carlo, il faut toujours produire des nouvelles configurations à partir de la configuration actuelle du système. Des nouvelles configurations sont créées par des mouvements Monte Carlo afin de découvrir l'espace des configurations du système. La modélisation des molécules à longue chaîne est possible grâce à la mise en œuvre de mouvements spécifiques :

Rotation Interne (*Flip*) Ce mouvement change la position d'un seul atome au sein d'une chaîne. Une rotation d'un angle tiré aléatoirement est exécutée autour de l'axe formé par les deux plus proches voisins de cet atome (cf. figure 19). Au cours de ce mouvement, toutes les longueurs de liaison et les angles de pliage restent inchangés. Ce mouvement a été expliqué plus en détail dans les travaux de Bourasseau *et al.* [111].

Recroissance (*Regrowth*) Ce mouvement change les positions des atomes terminaux de la chaîne. Au cours de ce mouvement les atomes de bout de chaîne sont supprimés puis reconstruits un par un avec une conformation interne différente. La prise en compte du biais statistique de recroissance a été expliquée par de Pablo *et al.* [112]. Ce mouvement est illustré sur la figure 20.

Reptation Ce mouvement est très similaire au mouvement de recroissance sauf que les atomes effacés à un bout de la chaîne sont reconstruits à l'autre bout de la chaîne. Ceci permet de mimer un mouvement de reptation de l'ensemble de la chaîne. La technique d'implémentation de la reptation pour les chaînes linéaires a été décrite par Boyd [113]. Un schéma de ce mouvement est présenté sur la figure 21.

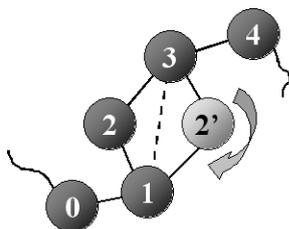


FIGURE 19 – *Flip* : Rotation d'un atome (2) autour de l'axe formé par ses deux voisins (1 et 3).

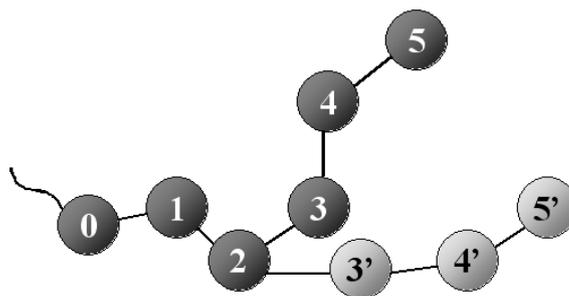


FIGURE 20 – Recroissance de bout de chaîne : les atomes de bout de chaîne (3, 4 et 5) sont reconstruits un par un en faisant varier la conformation interne.



FIGURE 21 – Reptation : les atomes effacés (-2 et -1 à gauche) sont reconstruits à l'autre bout de la chaîne (n+1 et n+2 à droite) créant un mouvement de reptation de l'ensemble de la chaîne.

Rotation Concertée (*Concerted Rotation*) Mise au point par Dodd *et al.* [114], la *Rotation Concertée*, couramment appelée « ConRot », est un mouvement créé spécialement pour le traitement des molécules à grande chaîne (voir figure 22), comportant au moins dix centres de force. Ce mouvement permet d'effectuer la rotation simultanée de sept angles de torsion consécutifs, notés $\phi_0 \dots \phi_6$. Tous les autres

angles de torsion de la chaîne restent inchangés. Les longueurs de liaison l_i et les angles de pliage θ_i restent constants. Ce mouvement permet d'explorer les degrés de liberté internes d'une chaîne flexible de manière plus efficace que ne le permettent des mouvements locaux tels que la rotation interne (flip).

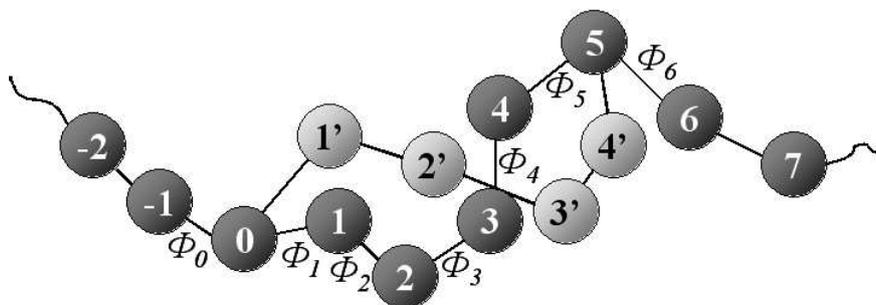


FIGURE 22 – Principe de la *Rotation Concertée*

Finalement, quatre atomes sont déplacés simultanément (les atomes 1 à 4 de la figure 22). Ce mouvement est généralisable aux molécules branchées.

Double Pontage (*Double Bridging*) et Double Repontage Interne (*Internal Double Rebridging*) *Double Pontage* (DB) et *Double Repontage Interne* (IDR) sont deux mouvements très similaires, IDR étant la variante intramoléculaire de DB. Ils ont été mis au point par l'équipe de Theodorou [115–118]. DB est la recombinaison de deux chaînes entre elles par l'effacement de trimères internes aux chaînes et leur reconstruction entre les chaînes. Les figures 23 et 24 illustrent le principe de ce mouvement. Le trimère compris entre les atomes i et i_2 (chaîne foncée,

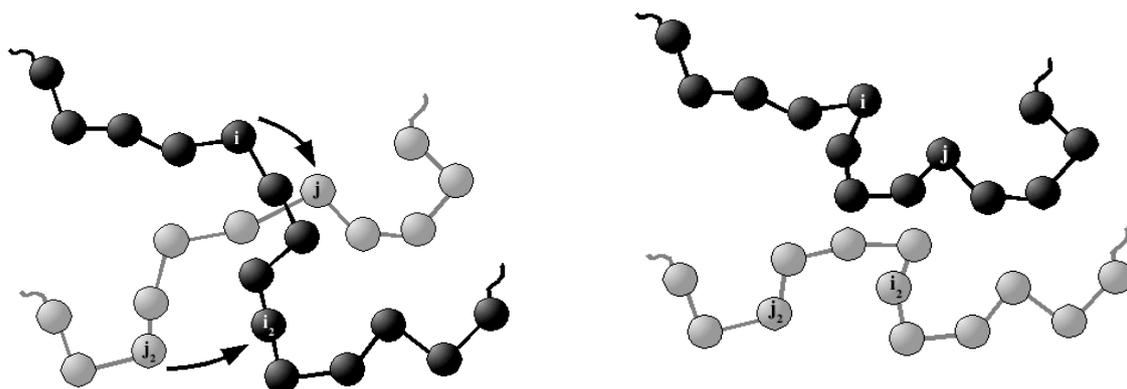


FIGURE 23 – Avant DB : les trimères entre i et i_2 , et entre j_2 et j , sont reconstruits respectivement entre i et j , et entre j_2 et i_2 .

FIGURE 24 – Après DB : deux nouvelles chaînes sont créées. La chaîne foncée est issue du trimère entre i et j , la chaîne claire du trimère entre j_2 et i_2 .

figure 23) est effacé, puis il est reconstruit entre les atomes i et j pour former une

nouvelle chaîne (chaîne foncée, figure 24). Il en est de même pour le trimère compris entre les atomes j_2 et j qui est reconstruit entre j_2 et i_2 pour former une nouvelle chaîne (chaîne claire, figure 24).

La conformation de ces deux chaînes est complètement modifiée par ce mouvement. L'échantillonnage des configurations issu de l'utilisation de ce mouvement est de meilleure qualité et permet d'atteindre une meilleure précision dans l'évaluation des grandeurs étudiées. Il est important de noter que ce mouvement peut engendrer une certaine polydispersité dans les longueurs de chaîne. Toutefois, la polydispersité est totalement contrôlable, en limitant la section de la chaîne dans laquelle les atomes i et j sont choisis. Au cours de ce travail, les chaînes sont considérées comme strictement monodisperses.

IDR est la variante intra-moléculaire de DB. Les deux trimères sont reconstruits au sein de la même chaîne. Les figures 25 et 26 illustrent ce mouvement.

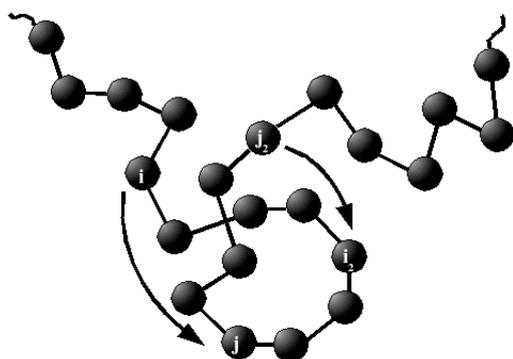


FIGURE 25 – Avant IDR : les trimères entre i et i_2 , et entre j_2 et j , sont reconstruits respectivement entre i et j , et entre j_2 et i_2 .

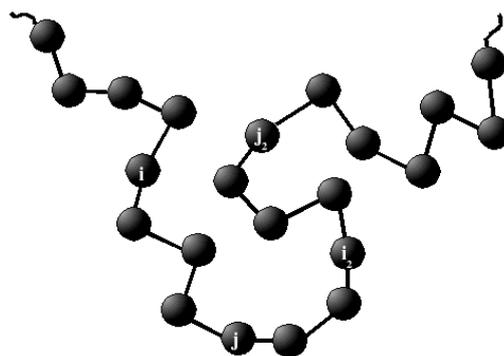


FIGURE 26 – Après IDR : nouvelle configuration de la chaîne.

Le *Parallel Tempering* La technique de *Parallel Tempering* [119] permet d'améliorer l'échantillonnage des configurations par l'utilisation de simulations parallèles sur le même système mais avec des grandeurs intensives imposées différentes, par exemple la température. Le principe est d'autoriser certaines boîtes de simulation à échanger leurs températures de consigne. Ce principe peut être appliqué à d'autres grandeurs intensives comme la pression ou le potentiel chimique.

3.2.3 Les ensembles statistiques

Tout système réel est soumis à un certain nombre de contraintes extérieures comme la température ou la pression, qui conditionnent son état (liquide, vapeur, etc. . .). La combinaison de ces contraintes permet de construire un ensemble statistique, c'est-à-dire un ensemble de configurations accessibles au système étudié. La densité de probabilité $\rho(\Lambda)$ introduite dans l'équation (30), dépend de l'ensemble statistique dans lequel la simulation s'effectue. De manière générale, on peut définir

pour chaque ensemble statistique une fonction de partition Q et une densité de probabilité $\rho(\Lambda)$. Trois ensembles statistiques sont présentés ci-après : l'ensemble de Gibbs, l'ensemble Grand Canonique et l'ensemble osmotique. Ils ont été largement utilisés pour étudier le phénomène d'absorption.

L'ensemble de Gibbs NPT

L'ensemble de Gibbs, introduit par Panagiotopoulos [120], est l'ensemble de choix pour modéliser les équilibres liquide-vapeur. Il repose sur la modélisation de chacune des deux phases en équilibre dans deux boîtes de simulation distinctes sans contact l'une avec l'autre. Il n'y a pas d'interface entre les deux boîtes représentant les deux phases. La raison est qu'à l'échelle de la modélisation moléculaire, une interface explicite (une seule boîte avec les deux phases coexistantes) occuperait une grande partie de la boîte, compte tenu de la dimension des boîtes de simulation en modélisation moléculaire. Il ne ressortirait du calcul que des grandeurs de surface et non en volume, sauf à utiliser des systèmes de très grande taille.

L'équilibre chimique, que traduit l'égalité des potentiels chimiques des constituants dans chaque phase, est assuré par le transfert de molécules d'une boîte à l'autre. Cependant si le nombre de molécules dans chaque phase varie, le nombre total est imposé, ainsi que la pression et la température des deux phases. Dans le cadre de l'étude de la solubilité de gaz dans une matrice polymère, seule la phase polymère est d'intérêt. L'ensemble de Gibbs oblige à modéliser explicitement la phase gaz, qui n'apporte pas d'informations mais représente plutôt une perte en temps de calcul. De plus, certaines précautions doivent être prises. Toutes les molécules sont susceptibles d'être transférées d'une boîte à l'autre, y compris les longues chaînes de polymère. S'il est possible de supprimer une chaîne de la phase polymère pour la créer dans la phase gaz, le mouvement inverse est impossible à réaliser compte-tenu de la longueur de la chaîne et de la densité du milieu. De plus, chimiquement, la tension de vapeur saturante des polymères est quasi-nulle. Le transfert de ces molécules d'une phase à l'autre est donc généralement interdit lors des études de solubilité dans l'ensemble de Gibbs [121].

L'ensemble Grand Canonique

L'ensemble Grand Canonique (μVT) permet de modéliser un réservoir de gaz à potentiel chimique fixé en équilibre avec une phase à volume et température fixés.

Contrairement à l'ensemble de Gibbs, l'ensemble Grand Canonique permet de contrôler la composition d'un mélange de gaz en équilibre avec une phase polymère, en imposant le potentiel chimique de chaque espèce. Cependant, le potentiel chimique du gaz dans les conditions de pression, température et composition n'est pas connu *a priori*. Il est donc déterminé par une simulation NPT préalable de la phase

vapeur (cf. figure 27).

Toutefois, l'inconvénient majeur de cet ensemble est que le volume total est imposé : le gonflement observé lors de la solubilisation de gaz ne peut donc pas être décrit.

L'ensemble osmotique

L'ensemble osmotique correspond à un cas très particulier des systèmes diphasiques à plusieurs constituants. Supposons qu'il existe une paroi poreuse entre les deux phases, qui ne laisse passer qu'un certain nombre p de composés sur les n présents ($1 \leq p < n$). Les $n - p$ autres composés sont confinés dans une seule phase, et leur nombre est constant. L'équilibre thermodynamique des phases est assuré par l'égalité des potentiels chimiques de chacun des p constituants se trouvant de part et d'autre de la paroi poreuse, ainsi que l'égalité des températures et des pressions.

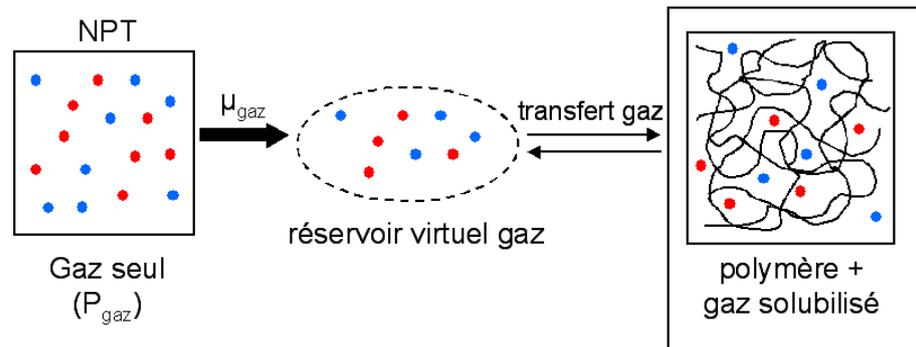


FIGURE 27 – Représentation des ensembles Grand Canonique et osmotique, mis en œuvre dans ce travail : une phase « gaz+polymère » (à droite), de volume fixé (cas de l'ensemble Grand Canonique) ou à contrainte isotrope σ fixée (cas de l'ensemble osmotique) échange des molécules de gaz avec un réservoir virtuel dont le potentiel chimique de chaque constituant est fixé. Ce dernier est déterminé par une simulation NPT préalable de la phase gaz (à gauche).

Dans le cadre de la simulation d'un tel système, seule la phase contenant tous les n composés est considérée (boîte de droite de la figure 27). Les potentiels chimiques $\mu_{i=1..p}$ des p composés sont imposés. Étant donné qu'ils ne sont pas connus *a priori*, une simulation NPT préalable de la phase vapeur permet de les calculer comme dans l'ensemble Grand Canonique. Par ailleurs, la boîte de simulation est soumise à une contrainte isotrope σ , ce qui permet d'observer des changements de volume.

Pour chacun des $n - p$ constituants ne pouvant pas traverser la paroi poreuse, le nombre de molécules $N_{j=p+1..n}$ est constant *i.e.* $dN_{p+1} = \dots = dN_n = 0$. Puisque l'ensemble osmotique comprend des paramètres extensifs fixés, l'ensemble ne peut

être dégénéré. Un schéma des ensembles Grand Canonique et osmotique est représenté sur la figure 27.

3.2.4 Le potentiel chimique

Le potentiel chimique d'une espèce est une grandeur qui ne peut pas être obtenue par une moyenne d'ensemble dans une simulation de Monte Carlo. Pour calculer le potentiel chimique μ_i de l'espèce i dans le système, il faut intégrer des méthodes spécifiques. Par exemple, il est possible d'obtenir le potentiel chimique par l'insertion d'une particule fictive dans le système et de calculer le changement d'énergie du système associé à cette insertion. Cette méthode qui s'appelle «Test d'insertion de Widom» est ci-dessous.

La valeur absolue du potentiel chimique est toujours exprimée par rapport à un état de référence. L'état de référence peut être par exemple un gaz parfait ayant une densité telle que $V/N_i = \lambda_i^3$ (où λ_i est la longueur d'onde thermique de de Broglie de l'espèce i ¹⁵). La pression dans cet état est $P_0^i = \frac{k_B T}{\lambda_i^3}$. Avec cette référence, le potentiel chimique est donné par la relation suivante [110] :

$$\mu_i = -k_B T \ln \left(\frac{V}{\lambda_i^3 (N_i + 1)} \right) - k_B T \ln \langle \exp -\beta \Delta U \rangle \quad (39)$$

où ΔU est le changement d'énergie totale du système suite à l'ajout d'une particule ($= U(N+1) - U(N)$).

Le premier terme s'appelle potentiel chimique idéal (μ_i^{id}). Ce terme est calculable analytiquement. Par contre, le second terme, appelé potentiel chimique d'excès (μ_i^{ex}), s'obtient par le test d'insertion.

En pratique, il est plus simple de manipuler la fugacité plutôt que le potentiel chimique. La fugacité f_i d'une espèce i est assimilable à une pression. Elle se déduit par l'expression suivante :

$$f_i = P_0^i e^{\mu_i/k_B T} \quad (40)$$

La fugacité peut être également exprimée en fonction du potentiel chimique d'excès :

$$f_i = \frac{N_i k_B T}{V} e^{\mu_i^{ex}/k_B T} = x_i \frac{N k_B T}{V} e^{\mu_i^{ex}/k_B T} \quad (41)$$

où x_i est la fraction molaire de l'espèce i dans le système. Il faut noter que pour un gaz parfait, le potentiel chimique d'excès μ_i^{ex} vaut zero et la fugacité de l'espèce i se réduit à sa pression partielle.

3.3 Dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire est une expérience numérique dans laquelle un échantillon préparé dans un état initial, évolue au cours du temps en fonction de contraintes

15. $\lambda_i = \frac{h}{\sqrt{2\pi m_i k_B T}}$ pour un gaz monoatomique

externes (température, pression, etc ...). Au cours de l'évolution du système, la dynamique moléculaire suit la progression d'une observable. La moyenne de l'observable est calculée une fois que le système est stabilisé. Les moyennes ainsi obtenues par dynamique moléculaire sont des moyennes temporelles et selon le principe d'ergodicité elles sont identiques aux moyennes d'ensemble obtenues par Monte Carlo.

Dans la dynamique moléculaire, l'évolution du système s'effectue suivant les lois de la mécanique classique. À chaque pas de simulation, les forces appliquées sur chaque particule sont calculées. Ensuite, les particules sont déplacées sur un intervalle de temps δt très petit par rapport à la durée totale de l'évolution du système. Cette durée est typiquement de l'ordre de 1-2 fs. Soulignons qu'une telle simulation peut s'étendre de quelques centaines de picosecondes à quelques dizaines de nanosecondes pour les systèmes complexes.

L'avantage de la dynamique moléculaire réside dans le fait qu'elle est capable de calculer les propriétés dynamiques du système comme la viscosité ou les coefficients de diffusion. Ces grandeurs ne sont pas accessibles par la méthode de Monte Carlo. La dynamique moléculaire est aussi capable de donner des informations sur la façon dont le système atteint l'équilibre grâce à la dynamique moléculaire hors équilibre. Dans ce travail, on utilise uniquement la dynamique moléculaire à l'équilibre pour estimer les coefficients de diffusion des gaz dans le polymère.

3.3.1 Équations du mouvement

Pour un système de N particules en interaction avec un potentiel $U(\{\vec{r}_i\})$, l'équation fondamentale de la dynamique s'écrit sous la forme suivante [122] :

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{r}_i} \right) - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial r_i} = 0 \quad (42)$$

où r_i sont les coordonnées cartésiennes de chaque particule et \mathcal{L} est le Lagrangien du système défini comme la différence des énergies cinétique K et potentielle U :

$$\mathcal{L}(r_i, \dot{r}_i) = K - U \quad (43)$$

avec :

$$K = \sum_i^N \frac{m_i}{2} \dot{r}_i^2 \quad (44)$$

$$U = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \mathcal{U}(|r_i - r_j|) \quad (45)$$

où m_i est la masse de la particule i et \mathcal{U} est le potentiel de pair. Avec cette définition, l'équation 42 prend la forme suivante :

$$m_i \ddot{r}_i = F_i \quad (46)$$

Ici F_i est la force totale appliquée à la particule i , calculée par :

$$F_i = \nabla_{r_i} \mathcal{L} = -\nabla_{r_i} U \quad (47)$$

Donc, à chaque pas, l'énergie potentielle et la force peuvent être évaluées pour chaque particule. Il ne reste plus qu'à intégrer les équations du mouvement pour déterminer le déplacement de la particule dans le temps Δt .

3.3.2 Thermostat de Nosé-Hoover

Les simulations de dynamique moléculaire s'effectuent souvent à une température constante. La relation entre la température T et l'énergie cinétique est :

$$m \langle v_\alpha^2 \rangle = k_B T \quad (48)$$

où v_α est la composante dans la direction α de la vitesse. Pour maintenir la température constante, l'utilisation d'un thermostat est indispensable. Il existe plusieurs types de thermostat, mais nous ne développerons ici qu'un seul : le thermostat de Nosé-Hoover [123, 124].

Selon la théorie de Nosé [123], il est possible d'effectuer des simulations de dynamique moléculaire dans l'ensemble canonique (NVT) à condition d'ajouter un degré de liberté supplémentaire ξ au système. Cette nouvelle variable représente le thermostat dont la masse associée est notée Q . On note $p_\xi = Q\dot{\xi}$ le moment conjugué du thermostat. On notera également $p_i = m_i \dot{r}_i$ le moment conjugué des particules. Les équations du mouvement associées à ce nouveau système $\{r_i, p_i, \xi, p_\xi\}$ sont :

$$\dot{r}_i = \frac{p_i}{m_i} \quad (49)$$

$$\dot{p}_i = F_i - p_i \frac{p_\xi}{Q} \quad (50)$$

$$\dot{\xi} = \frac{p_\xi}{Q} \quad (51)$$

$$\dot{p}_\xi = \left(\sum_i \frac{p_i^2}{m_i} - Lk_B T \right) \quad (52)$$

Dans ces équations, F_i est la force exercée sur la particule i . La forme générale de cette force est la suivante :

$$F_i = -\nabla_{r_i} U + F_i^{\text{contrainte}} \quad (53)$$

où $-\nabla_{r_i} U$ est la partie conservative de la force. $F_i^{\text{contrainte}}$ est la force exercée sur l'atome i pour le maintenir à une distance constante de ses deux plus proches voisins à l'intérieur de la chaîne de polymère. La version RATTLE de SHAKE [125] a été

utilisée pour prendre en compte ces contraintes. Enfin, L est le nombre de degrés de liberté du système. La quantité d'énergie conservée du système s'écrit :

$$\mathcal{H}_{NH} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + \mathcal{U}(r^N) + \frac{p_\xi^2}{2Q} + Lk_B T \xi \quad (54)$$

Il faut noter que \mathcal{H}_{NH} n'est pas un vrai Hamiltonien puisqu'il n'est pas possible d'obtenir les équations du mouvement par les dérivés partiels de \mathcal{H}_{NH} . La constante Q est intitulée «constante de couplage». Elle indique l'inertie du thermostat. Les fluctuations de la température sont en relation inverse avec la valeur de cette constante : plus sa valeur est faible, plus les fluctuations de la température sont rapides. À l'inverse, une haute valeur de Q rend les fluctuations de température très lentes dans une période longue. Ainsi, la bonne valeur de Q est celle qui permet de recréer les fluctuations du système dans l'ensemble microcanonique. On peut également relier Q à un temps \mathcal{T} caractéristique de la relaxation du système par :

$$Q = Lk_B T \mathcal{T}^2. \quad (55)$$

Il est souvent plus pratique d'imposer \mathcal{T} . En fait, \mathcal{T} est une caractéristique de la nature du système tandis que Q dépend aussi de sa taille L .

Il a été montré que la fluctuation des variables associées au thermostat qui se produit dans les systèmes ergodiques est capable de perturber le remplissage de l'espace des phases. Cela suggère de thermostatier p_ξ par un deuxième thermostat Nosé-Hoover. Les variables de ce deuxième thermostat peuvent être couplées à leurs tours avec un troisième thermostat et ainsi de suite. L'ensemble de ces thermostats s'appelle «chaîne de Nosé-Hoover» [126]. La valeur de \mathcal{T} ainsi que la longueur de chaîne de Nosé-Hoover utilisées dans nos simulations seront discutées dans l'annexe D.

3.3.3 Intégration des équations du mouvement

On peut trouver de nombreux algorithmes pour intégrer les équations du mouvement. En l'absence de thermostat, l'algorithme de Verlet permet d'intégrer correctement les équations de Newton. Toutefois, dans le cas du thermostat de Nosé-Hoover l'introduction de la variable ξ conduit à une force de friction sur les particules qui dépend de leur vitesse. L'intégration des équations du mouvement devient alors plus complexe. En ce sens, Martyna [127] a développé un algorithme d'intégration réversible pour le thermostat de Nosé-Hoover. Cet algorithme est présenté ici dans le cas de l'ensemble canonique. L'évolution d'un système décrit par des équations du mouvement différentiel couplé du premier ordre (les équations (49)-(52)) peut être obtenue par l'application de l'opérateur de Liouville iL comme :

$$\Lambda(t) = \exp(iLt)\Lambda(0) \quad (56)$$

$$iL = \dot{\Lambda} \cdot \nabla_\Lambda \quad (57)$$

où $\Lambda = \{r_i, p_i, \xi, p_\xi\}$. Sur le plan analytique, l'application de l'opérateur de Liouville n'est possible que sur un intervalle de temps δt très petit. Si P est le nombre de pas du calcul et t le temps total simulé on aura $\delta t = t/P$. On peut appliquer P fois l'opérateur de Liouville sur l'intervalle de temps δt comme :

$$\Lambda(t) = \prod_{i=1}^P \exp(iL\delta t)\Lambda(0) \quad (58)$$

Il est souvent pratique de séparer les différentes contributions de l'opérateur de Liouville :

$$iL = iL_r + iL_v + iL_{NH} \quad (59)$$

avec :

$$iL_r = \sum_{i=1}^N \dot{r}_i \cdot \nabla_{r_i} \quad (60)$$

$$iL_v = \sum_{i=1}^N \frac{F_i}{m_i} \cdot \nabla_{r_i} \quad (61)$$

$$iL_{NH} = \dot{\xi} \cdot \nabla_\xi - \sum_{i=1}^N \dot{\xi} \dot{r}_i \cdot \nabla_{r_i} + \frac{1}{Q} \left(\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i} - Lk_B T \right) \cdot \nabla_\xi \quad (62)$$

Étant donné que les opérations iL_r , iL_v et iL_{NH} ne commutent pas entre elles, le développement direct de l'exponentielle n'est pas possible. Pourtant, pour δt très petit, l'application de la formule de Trotter indique que :

$$\exp(A\delta t + B\delta t) = \exp\left(A\frac{\delta t}{2}\right) \exp(B\delta t) \exp\left(A\frac{\delta t}{2}\right) \quad (63)$$

Par conséquent, pour l'opérateur de Liouville on aura :

$$e^{(iL\delta t)} = e^{(iL_{NH}\frac{\delta t}{2})} e^{(iL_v\frac{\delta t}{2})} e^{(iL_r\delta t)} e^{(iL_v\frac{\delta t}{2})} e^{(iL_{NH}\frac{\delta t}{2})} \quad (64)$$

L'opérateur iL_{NH} peut à son tour être factorisé par le développement de Trotter :

$$e^{(iL_{NH}\frac{\delta t}{2})} = e^{(iL_2\frac{\delta t}{4})} e^{(iL_1\frac{\delta t}{2})} e^{(iL_3\frac{\delta t}{2})} e^{(iL_2\frac{\delta t}{4})} \quad (65)$$

dans lequel :

$$iL_1 = - \sum_{i=1}^N \dot{\xi} \dot{r}_i \cdot \nabla_{r_i} \quad (66)$$

$$iL_2 = \frac{1}{Q} \left(\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i} - Lk_B T \right) \cdot \nabla_\xi \quad (67)$$

$$iL_3 = \dot{\xi} \cdot \nabla_\xi \quad (68)$$

En dépit de leur apparence compliquée, ces formules sont finalement assez simples à implémenter dans un code. De même, elles sont peu coûteuses en temps de calcul. Ainsi, établir un algorithme d'intégration s'effectue facilement. L'opérateur iL est appliqué en différentes étapes. Les règles de transformations sont les suivantes :

$$e^{\frac{\delta t}{4}iL_2} : \quad \dot{\xi} \rightarrow \dot{\xi} + \frac{\delta t}{4}\ddot{\xi} \quad (69)$$

$$e^{\frac{\delta t}{2}iL_1} : \quad \dot{r}_i \rightarrow \dot{r}_i + \exp\left(-\frac{\delta t}{2}\dot{\xi}\right) \quad (70)$$

$$e^{\frac{\delta t}{2}iL_3} : \quad \xi \rightarrow \xi + \frac{\delta t}{2}\dot{\xi} \quad (71)$$

$$e^{\frac{\delta t}{2}iL_v} : \quad \dot{r}_i \rightarrow \dot{r}_i + \frac{\delta t}{2} \frac{F_i}{m_i} \quad (72)$$

$$e^{\delta t iL_r} : \quad r_i \rightarrow r_i + \delta t \dot{r}_i \quad (73)$$

L'intégration des équations du mouvement demande d'appliquer les opérateurs $\frac{\delta t}{4}iL_2$, $\frac{\delta t}{2}iL_1$, $\frac{\delta t}{2}iL_3$ et $\frac{\delta t}{2}iL_v$ selon l'ordre indiqué dans les équations (64) et (65). Ensuite, l'application de l'opérateur de $\delta t iL_r$ donne les nouvelles positions des particules. Dans cette étape, on calcule de nouvelles forces sur chaque particule et on continue à appliquer les opérateurs restants pour obtenir l'état du système $\{r_i, p_i, \xi_i$ et $p_\xi\}$ à l'instant $t + \delta t$.

3.4 Modèles moléculaires

Les particules d'un système interagissent les unes avec les autres. En ce sens, on définit le «centre de force» représentant un atome ou groupe d'atomes ou charge électrostatique etc. Un centre de force est l'objet d'une interaction avec d'autres centres de force par l'intermédiaire d'un potentiel analytique. L'ensemble des paramètres qui décrivent les différentes interactions possibles au sein du système est intitulé champ de force.

Nous développerons dans cette partie, les différents potentiels décrivant les interactions entre les centres de force de différentes molécules ainsi que ceux qui existent entre les centres de forces d'une même molécule.

3.4.1 Potentiels inter-moléculaires

Les interactions inter-moléculaires entre particules peuvent être déterminées exactement d'après la mécanique quantique. Dans le champ de force empirique que nous utilisons, ces interactions se divisent en plusieurs termes :

- Un terme électrostatique qui rend compte de l'interaction entre les moments électriques permanents
- Un terme d'induction, attractif, qui correspond à la polarisation d'une particule sous l'effet du champ électrique créé par les autres particules

- Un terme de dispersion, toujours attractif, englobant les interactions entre les moments multipolaires instantanés (appelé aussi l'interaction de Van der Waals).
- Un terme de répulsion, qui traduit le principe d'exclusion de Pauli pour les nuages électroniques. Cette interaction répulsive à très courte distance est décrite souvent par une forme analytique qui est choisie arbitrairement.

Au cours de présent travail, nous pouvons toujours négliger le terme d'induction. Dans les paragraphes suivants, nous ne développerons donc que les potentiels de dispersion-répulsion et électrostatique.

Dispersion-répulsion

Les termes de dispersion et de répulsion sont regroupés au sein d'un même potentiel. Le potentiel de Lennard-Jones 6-12 est le plus utilisé. Selon ce potentiel, pour deux particules i et j en interaction à la distance r_{ij} , l'expression du potentiel V_{ij}^{LJ} est :

$$V_{ij}^{LJ} = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (74)$$

où ϵ_{ij} est la profondeur du puits et σ_{ij} représente la distance à laquelle l'énergie d'interaction est nulle.

La partie dispersive correspond ici au terme en $1/r^6$ alors que la partie répulsive est représentée par le terme en $1/r^{12}$. De plus, l'adoption de la puissance 12 pour la partie répulsive s'adapte très bien au calcul numérique puisqu'il suffit d'élever le terme en $1/r^6$ au carré pour l'obtenir, entraînant ainsi un gain de temps considérable.

Deux constantes caractérisent le potentiel de dispersion-répulsion. Elles dépendent du couple de centres de forces (i et j) mis en jeu : ϵ_{ij} et σ_{ij} . Pour des raisons de commodité et d'universalité des champs de force, les paramètres sont souvent déterminés pour chaque centre de force i pris séparément. Dans ce cas, les paramètres d'interaction entre deux centres de force de différents types sont évalués à travers l'application de règles de combinaison. Signalons que ces règles, ou formules, sont empiriques. Même s'il en existe un grand nombre, on ne recourt généralement qu'à quelques-unes d'entre elles : Lorentz-Berthelot, Kong [128] et les moyennes géométriques.

La règle de Lorentz-Berthelot est la suivante :

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \quad (75)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j) \quad (76)$$

Celle de Kong [128] est :

$$\epsilon_{ij} \sigma_{ij}^{12} = \frac{\epsilon_{ii} \sigma_{ii}^{12}}{2^{13}} \left[1 + \left(\frac{\epsilon_{jj} \sigma_{jj}^{12}}{\epsilon_{ii} \sigma_{ii}^{12}} \right)^{\frac{1}{13}} \right]^{13} \quad (77)$$

$$\epsilon_{ij}\sigma_{ij}^6 = (\epsilon_{ii}\sigma_{ii}^6\epsilon_{jj}\sigma_{jj}^6)^{\frac{1}{2}} \quad (78)$$

Nous avons opté dans ce travail pour les règles de mélange de Kong. Ce choix tient du fait qu'elles offrent de meilleurs résultats que celles de Lorentz-Berthelot pour les simulations d'équilibre liquide-vapeur de mélanges [129] et notamment pour CO₂ dans les alcanes [130].

L'évaluation des interactions entre particules est l'opération la plus coûteuse. Alors, afin de réduire le nombre d'interactions à calculer il est possible d'introduire un rayon de coupure, noté r_c , dans les simulations. En effet, on considère le potentiel nul pour une distance supérieure à r_c . Toutefois, cette méthode entraîne une erreur systématique dans l'évaluation de l'énergie potentielle du système. Il est possible de supposer que, du point de vue d'une particule, le milieu est homogène au-delà de r_c . On a alors :

$$U = \sum_{j>i} \mathcal{U}(r_{ij} < r_c) + \frac{N\rho}{2} \int_{r_c}^{\infty} \mathcal{U}(r) 4\pi r^2 dr \quad (79)$$

où N est le nombre de particules et ρ la densité en nombre moyenne du système. Le deuxième terme constitue le terme de correction à longue distance. Il peut être infini dans la mesure où la décroissance du potentiel n'est pas assez rapide à longue distance. Cependant, pour le potentiel Lennard-Jones 6-12 le terme de correction converge. Dans ce cas, le terme de correction U_{tail} vaut :

$$U_{tail} = \frac{8}{3}\pi\rho\sigma^3 \left(\frac{1}{3}\left(\frac{\sigma}{r_c}\right)^9 - \left(\frac{\sigma}{r_c}\right)^3 \right) \quad (80)$$

La modélisation moléculaire reproduit des systèmes de quelques milliers d'atomes contenus dans une boîte. Toutefois, la boîte n'est pas dans le vide mais entourée de répliques virtuelles dans toutes les directions de l'espace. Cette condition permet de simuler un système de taille infinie mais avec un nombre fini de particules. Ainsi, une particule se trouvant près d'une paroi de la boîte n'est pas entourée de vide mais d'autres particules. Ces dernières se trouvent près de la paroi opposée. (voir figure 28).

Charges colombiennes

L'interaction électrostatique V_{ij}^{el} qui s'exerce entre charges ponctuelles q_i et q_j , séparées d'une distance r_{ij} est représentée par la loi de Coulomb :

$$V_{ij}^{el} = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (81)$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide. La méthode de calcul pose néanmoins un problème car la convergence est très lente et l'utilisation des rayons de coupure comme pour le traitement des interactions de dispersion-répulsion devient délicate. Une bonne convergence nécessite un grand rayon de coupure, ce qui accroît énormément les temps de calcul, et un rayon de coupure permettant des temps de calcul raisonnable

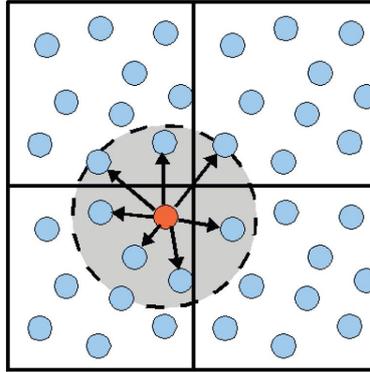


FIGURE 28 – Illustration des conventions d’image minimum et du rayon de coupure. La particule orange n’interagit qu’avec les particules se situant dans la sphère de rayon r_c .

ne permet pas une convergence de la somme en $1/r$. Pour pallier à ce problème, nous avons utilisé la méthode de sommation d’Ewald.

La méthode de sommation d’Ewald permet de traiter le calcul de l’énergie électrostatique en deux termes qui convergent rapidement, l’un dans l’espace direct et l’autre dans l’espace réciproque en utilisant une série de Fourier. Cette méthode consiste à associer à chaque charge ponctuelle q_i du système une distribution gaussienne de charge g_i de la forme :

$$g_i(r) = -q_i \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \right)^3 e^{-\alpha^2 r^2} \quad (82)$$

où α correspond à l’inverse de largeur de la gaussienne. Ainsi, la densité de la charge ρ_i correspondant à la charge ponctuelle initiale q_i peut s’écrire :

$$\rho_i(r) = [q_i \delta_i(r) + g_i(r)] + [-g_i(r)] \quad (83)$$

on pose :

$$\rho_{i,1} = q_i \delta_i(r) + g_i(r) \quad (84)$$

$$\rho_{i,2} = -g_i(r) \quad (85)$$

La densité de charge liée à une charge ponctuelle q_i s’exprime comme la somme de ces deux termes. La contribution de l’énergie électrostatique totale provenant du premier terme $\rho_{i,1}$ converge rapidement dans l’espace direct, et nous pouvons donc choisir d’appliquer un rayon de coupure au delà duquel la contribution est jugée négligeable. La contribution à l’énergie électrostatique totale provenant du second terme $\rho_{i,2}$ ne converge pas facilement dans l’espace direct, mais il est possible de l’explicitier sous la forme d’une série de Fourier rapidement convergente dans l’espace réciproque.

Nous avons donc utilisé le formalisme de la sommation d'Ewald pour exprimer le champ électrostatique à partir du potentiel électrostatique. Ainsi, le potentiel électrostatique ϕ_i défini suivant l'équation (86) peut être scindé en deux termes $\phi_1(r)$ et $\phi_2(r)$ calculés respectivement dans l'espace direct et l'espace réciproque.

$$\vec{E}(\vec{r}) = -\nabla\phi(\vec{r}) = -\nabla(\phi_1 + \phi_2) \quad (86)$$

$$\phi_1(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}_i|} [1 - erf(\alpha |\vec{r} - \vec{r}_i|)] \quad (87)$$

$$\phi_2(\vec{r}) = \frac{1}{\epsilon_0 V} \sum_{\vec{k} \neq 0} \sum_{j=1}^N \frac{q_j}{k^2} \exp [i\vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{r}_j) e^{-k^2/4\alpha^2}] \quad (88)$$

La méthode de la sommation d'Ewald fait intervenir deux paramètres supplémentaires à déterminer avant la simulation : α et k_{max} . Le premier paramètre α représente la largeur des gaussiennes associées aux charges ponctuelles. Il est utilisé en particulier dans la fonction *erf* dans l'expression de $\phi_1(\vec{r})$. Généralement, le paramètre α est choisi de telle sorte que cette somme converge dans la boîte de simulation principale et une valeur correcte de α est celle à partir de laquelle la fonction *erf* est négligeable. Il est également astucieux de choisir α de telle sorte que le calcul de $\phi_1(\vec{r})$ ne s'effectue que pour $r < r_c$. Plus α est petit, plus l'expression $\phi_1(\vec{r})$ converge rapidement. En règle générale, le paramètre α est de l'ordre de $2\pi/L$ (avec L la longueur de la boîte de simulation). Le deuxième paramètre, k_{max} , est le nombre de vecteurs nécessaires pour que le calcul de $\phi_2(\vec{r})$ converge dans l'espace réciproque. Plus précisément, k_{max} est défini comme un rayon de coupure dans l'espace réciproque et tous les vecteurs \vec{k} de la sommation sont inscrits dans une sphère de rayon k_{max} . La valeur optimale de k_{max} dépend de la valeur choisie pour α car plus α est petit, plus k_{max} devra être grand et plus les simulations seront longues. Il faut donc effectuer un choix judicieux pour les paramètres α et k_{max} qui sera différent suivant le système étudié.

La formulation détaillée du potentiel électrostatique déterminé par la méthode de la sommation d'Ewald est expliquée dans le livre de Frenkel et Smit [110].

3.4.2 Potentiels intra-moléculaires

Dans le cas des molécules flexibles, la configuration des molécules sera principalement dictée par l'énergie interne. Pour ces objets-là, il est indispensable de modéliser divers types d'interactions entre atomes. Les interactions liées incluent les contributions énergétiques suivantes :

- L'élongation de la liaison
- La déformation de l'angle de pliage
- La rotation autour d'une liaison

Les interactions d'élongation et de pliage sont couramment modélisées par des potentiels harmoniques. Pour l'élongation, on se réfère à la longueur de liaison à l'équilibre

l_0 . Le potentiel $V_{stretch}$ est donné par :

$$V_{stretch} = \frac{k_{stretch}}{2}(l - l_0)^2 \quad (89)$$

où $k_{stretch}$ est une constante de raideur et l la longueur de liaison. Pour le pliage, deux types de potentiels V_{bend} sont rencontrés. Les deux potentiels se caractérisent par leur constante de rigidité k_{bend} et par l'angle de pilage d'équilibre θ_0 . Toutefois, la distinction entre ceux-ci réside dans le fait que le premier est harmonique en θ alors que le deuxième est harmonique en $\cos \theta$:

$$V_{bend}(\theta) = \frac{k_{bend}}{2}(\theta - \theta_0)^2 \quad (90)$$

$$V_{bend}(\theta) = \frac{k_{bend}}{2}(\cos \theta - \cos \theta_0)^2 \quad (91)$$

Les barrières énergétiques lors de la rotation autour d'une liaison sont représentées par le potentiel de torsion. En ce sens, l'angle de torsion ϕ se définit en fonction du plan des liaisons. Si l'on considère le plan formé par deux liaisons consécutives, l'angle ϕ est formé par deux plans consécutifs, donc ayant une liaison en commun. Dans le champ de force utilisé dans ces travaux, l'angle de référence $\phi = 0$ est celui de la liaison *trans*. Le potentiel V_{tors} est donné par :

$$V_{tors}(\phi) = \sum_{i=0}^8 a_i \cos^i(\phi) \quad (92)$$

où les a_i , sont des constantes.

Les atomes d'une molécule flexible qui sont séparés par au moins quatre liaisons interagissent entre elles par des interactions de Van der Waals. Ces dernières sont modélisées par le potentiel Lennard-Jones (voir partie 3.4.1).

3.4.3 Paramètres de potentiel

Pour représenter les chaînes de polymères, nous avons utilisé le modèle AUA4 [131, 132]. Dans ce modèle d'atomes unifiés (UA), la position du centre de force est décalée depuis l'atome de carbone vers les atomes d'hydrogène, d'une valeur de 0,216 Å pour CH₃ et 0,384 Å pour CH₂. Ce modèle permet de tenir compte implicitement de la présence des atomes d'hydrogène et d'améliorer la restitution des propriétés thermodynamiques à haute pression.

Pour les molécules de gaz, des modèles de la littérature ont également été choisis. Pour H₂S, le modèle utilisé est celui de Kristof et Lizsi [133]. Il comprend un centre de force Lennard-Jones, placé sur l'atome de soufre et trois charges électrostatiques placées sur chaque atome, plus une sur la bissectrice intérieure de l'angle \widehat{HSH} , à 0,186 Å du soufre. Pour CO₂, le modèle de Harris et Yung [134] a été adopté. Chaque atome porte un centre de force Lennard-Jones et une charge partielle, permettant de

Modèle	Lennard-Jones		Electrostatique
	ϵ (K)	σ (Å)	q (e)
CH ₂	86,291	3,461	-
CH ₃	120,15	3,607	-
CH ₄	149,92	3,733	-
N ₂			
N	36,0	3,31	-
CO ₂			
C	28,129	2,757	+0,652
O	80,507	3,033	-0,326
H ₂ S			
S	250	3,73	+0,4
H	-	-	+0,25
charge	-	-	-0,9
H ₂			
H	-	-	0,4664
charge	36,7	2,958	-0,9328

TABLE 1 – Paramètres des interactions intermoléculaires

pliage	$\theta_0(^{\circ})$	$k_{bend}(K)$
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂	114	74900
CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	114	74900

TABLE 2 – Potentiel de pliage en $\cos(\theta)$ pour le polyéthylène.

reproduire le moment quadrupolaire de la molécule. Pour l'azote, nous avons utilisé un modèle proposé par Nath *et al.* [91]. La longueur de liaison N-N est constante (1,0897Å). Le méthane est décrit par le modèle d'atomes unifiés de Möller [135]. Enfin, l'hydrogène est présenté par le modèle d'atomes unifiés de Darkrim [136]. Le tableau 1 regroupe les différents paramètres de Lennard-Jones et les charges partielles utilisés au cours de ce travail. Les tableaux 2 et 3 montrent les valeurs des constantes du potentiel de pliage et du potentiel de torsion utilisées pour modéliser le polyéthylène.

Dans le cadre de la thèse de F. Faure [94] ces modèles ont pu être validés pour les mélanges du CO₂ et du CH₄ avec le polyéthylène fondu. Les paramètres de potentiel du sulfure d'hydrogène ont été validés sur le système H₂S-*n*-C₁₅ à 426,6 K [137] où un très bon accord a été observé avec les résultats expérimentaux de Laugier et Richon [138]. Le modèle d'azote est validé par de Pablo [91]. Enfin, la comparaison entre la simulation du système H₂-*n*-C₁₆ avec les expériences de Lin [139] valide également la qualité du potentiel pour H₂ [140].

torsion	$a_{i=0\dots 8}(\text{K})$				
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	1001,36	2129,52	-303,06	-3612,27	2226,71
CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	1965,93	-4489,34	-1736,22	2817,37	

TABLE 3 – Potentiel de torsion pour le polyéthylène.

3.5 Conclusion

Le calcul de la perméabilité des polymères aux gaz par simulation moléculaire peut être effectué en deux étapes. Dans la première étape, la méthode de Monte Carlo permet de calculer la solubilité. Afin de contrôler précisément la composition des mélanges de gaz en équilibre avec la phase polymère, ainsi que pour imposer une contrainte isotrope sur la phase amorphe du polymère indépendante de la pression de gaz, l'ensemble osmotique a été utilisé. Toutes les simulations de Monte Carlo dans ce travail ont été effectuées à l'aide du code *Gibbs*. Ce code a été développé conjointement par le Laboratoire de Chimie Physique de l'Université de Paris-Sud et par IFP Energies nouvelles. Ce code a été modifié au cours de la thèse pour calculer l'énergie électrostatique intra moléculaire avec la méthode de la sommation d'Ewald et effectuer le mouvement de «stretching». Ces modifications ne sont pas utilisées pour l'étude de l'absorption de gaz dans le polyéthylène.

Dans une deuxième étape, la méthode de dynamique moléculaire permet d'accéder au coefficient de diffusion de gaz dans le polymère. La densité du polymère ainsi que la concentration de gaz à l'équilibre sont celles obtenues dans la simulation Monte Carlo. Toutes les simulations de dynamique moléculaire ont été effectuées à l'aide du code *Newton*. Ce code est développé dans le Laboratoire de Chimie Physique de l'Université Paris-Sud.

Finalement la perméabilité est le produit de la solubilité et du coefficient de diffusion. Les méthodes introduites dans ce chapitre ont été employées pour obtenir la solubilité et la diffusion de gaz dans le polyéthylène. Les résultats obtenus sont présentés dans les chapitres suivants.

4 De l'amorphe au semi-cristallin

Afin de calculer la concentration de gaz dissous dans le polymère amorphe à l'équilibre, et donc la solubilité, nous avons opté pour la méthode de Monte Carlo dans l'ensemble osmotique. Cet ensemble permet de fixer la température T , le nombre de chaînes de polymères N_p , le potentiel chimique de chaque espèce de gaz μ_{gaz} et la contrainte isotrope exercée sur la phase polymère σ . Cette contrainte est égale à la pression de gaz avec lequel le polymère est en contact. La valeur ainsi imposée pour la contrainte conduit à une solubilité assez proche de la valeur expérimentale pour le polyéthylène à l'état fondu. Cet accord a été vérifié dans le cadre de la thèse de F. Faure [94]. On a représenté sur la figure 29 la concentration de CO_2 et de CH_4 dans le polyéthylène fondu, à 433 K, en fonction de la pression de gaz. Les résultats de simulation dans l'ensemble osmotique sont comparés aux résultats expérimentaux de Sato [141] pour CO_2 et de Lundberg [142] pour CH_4 . Les droites représentent les valeurs obtenues par un calcul à dilution infinie, dans l'ensemble NPT. Comme on peut le voir sur cette figure, un accord raisonnable avec les résultats de la littérature est obtenu, ce qui valide à la fois l'aspect méthodologique et le choix des potentiels [94].

Des difficultés apparaissent quand on veut reproduire la solubilité à basse température. La figure 30 montre les résultats de simulation pour les solubilités du méthane et du dioxyde de carbone obtenues dans l'ensemble osmotique. Cela montre une surestimation d'un facteur 5 de la solubilité du CO_2 et d'un facteur 4 de la solubilité du méthane comparativement aux données expérimentales.

La surestimation de solubilité par rapport à l'expérience à basse température est un problème qui ne saurait être lié à la qualité du champ de force : les mêmes potentiels ont permis d'obtenir des résultats très satisfaisants dans le polyéthylène fondu [94]. L'origine de cette différence peut être attribuée à la présence de régions cristallines à basse température. En d'autres termes, la solubilité dans la phase librement amorphe et dans la phase amorphe du polymère semi-cristallin sont différentes (cf. chapitre 2 ; relation (23)). Pour résoudre ce problème, on propose d'exercer une contrainte supplémentaire sur la phase amorphe. Par cette contrainte supplémentaire, on souhaite prendre en compte implicitement l'influence des régions cristallines sur la phase amorphe. La contrainte isotrope appliquée s'écrit comme :

$$\sigma = P + \sigma_{PE} \quad (93)$$

où P est la pression du gaz et σ_{PE} est la contrainte supplémentaire. σ_{PE} est un paramètre *ad-hoc*. Une contrainte σ_{PE} nulle correspond à la simulation d'une phase amorphe libre.

En général, la contrainte supplémentaire change la solubilité. Afin d'observer une modification significative de la solubilité, il faut appliquer une contrainte σ_{PE} bien plus importante que la pression de gaz. Le rôle de la contrainte supplémentaire σ_{PE} est de diminuer le volume accessible pour les gaz. Cela conduit à l'expulsion de certaines molécules de la matrice polymère et la diminution de la solubilité (cf.

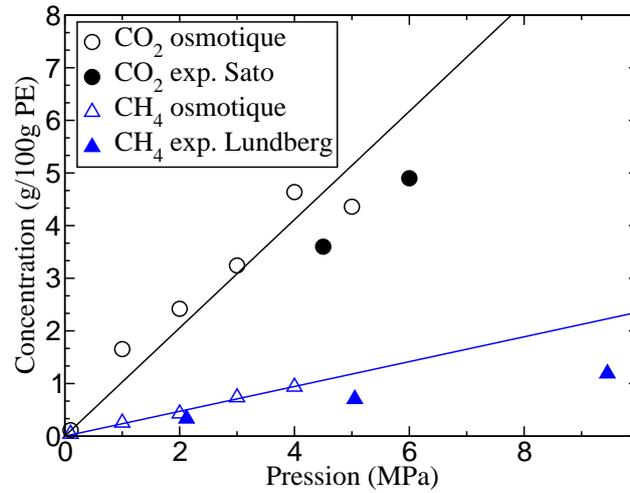


FIGURE 29 – Concentration des gaz CO₂ et CH₄ dans du polyéthylène à 433 K, en fonction de la pression de gaz. Les résultats de simulation dans l'ensemble osmotique sont comparés aux mesures de Sato [141] pour CO₂ et de Lundberg [142] pour CH₄. La taille des barres d'erreur statistique est de l'ordre de la taille des symboles. Les droites représentent les valeurs obtenues par un calcul à dilution infinie, dans l'ensemble NPT.

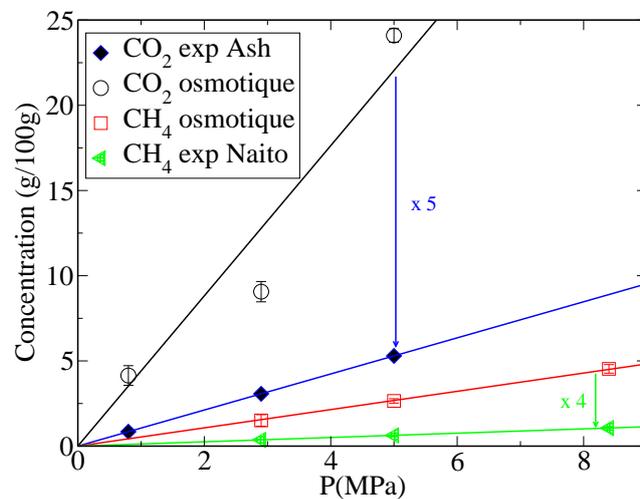


FIGURE 30 – Concentrations en CH₄ et CO₂ dans le polyéthylène amorphe. Évolution en fonction de la pression. Les points expérimentaux pour le CO₂ sont issus d'expériences réalisées par Ash [143] sur du polyéthylène semi-cristallin à 293 K ; ceux pour le CH₄ sont issus d'expériences de Naito [144] à 298 K. Les données expérimentales sont corrigées du taux de phase amorphe.

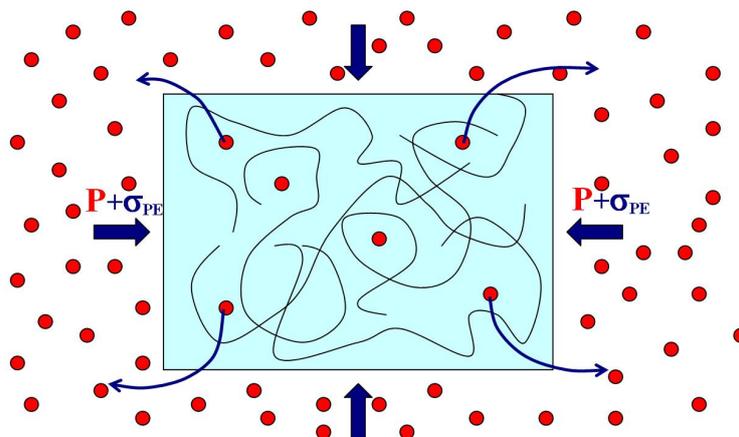


FIGURE 31 – Représentation schématique de l'équilibre entre la phase amorphe du polymère et une phase gazeuse. La contrainte sur la phase amorphe est égale à la pression de gaz (P) plus une contrainte supplémentaire (σ_{PE}). Cette contrainte supplémentaire diminue le volume accessible pour les gaz. Cela conduit à une diminution de la solubilité en fonction de la contrainte appliquée.

figure 31). Par conséquent, plus σ_{PE} augmente, plus la solubilité diminue. La valeur de contrainte σ_{PE} peut être ajustée afin d'obtenir la solubilité expérimentale. Cette valeur ajustée est appelée dans la suite la contrainte effective (σ_{eff}).

La valeur de contrainte effective signifie l'ampleur de l'influence des régions cristallines sur la phase amorphe. Cette influence dépend de la morphologie du polymère semi-cristallin. Tous les facteurs qui sont censés affecter la morphologie du polymère peuvent changer la valeur de σ_{eff} . Étant donné que la morphologie du polymère dépend de la température, on s'attend à une contrainte effective dépendant de la température. L'effet de température sur la valeur de la contrainte effective sera étudié à la fin de ce présent chapitre.

Selon la définition donnée pour la contrainte effective, sa valeur peut changer en fonction des données expérimentales choisies. L'écart entre les différentes données expérimentales peut induire une incertitude importante sur la valeur de contrainte effective. Plus on dispose de points expérimentaux, plus la valeur estimée de σ_{eff} sera précise. Par contre, s'il n'y a pas assez de données expérimentales fiables, la valeur de la contrainte effective devient très incertaine. C'est pour cette raison qu'il est nécessaire de faire un point sur les différentes données expérimentales de solubilité dans la littérature avant d'estimer la valeur de contrainte effective. Ainsi, on commence ce chapitre par la présentation de différentes mesures expérimentales de solubilité. À partir de ces données, une solubilité moyenne a été calculée. Cette moyenne sera utilisée pour obtenir la contrainte effective. Afin de prendre en compte la dispersion entre les résultats des différents auteurs, on calcule la déviation standard de la valeur moyenne qui représente l'erreur sur la solubilité expérimentale.

4.1 Données expérimentales de solubilité

Il existe plusieurs techniques expérimentales qui donnent les solubilités aux gaz des polymères. Ces techniques peuvent être classifiées selon deux approches : «statique» et «dynamique» (cf. annexe B). La valeur de solubilité est exprimée en différentes unités dans la littérature. Les unités les plus employées sont $\frac{\text{cc(STP)}}{\text{cc atm}}$, $\frac{\text{gr(gaz)}}{100\text{gr(polymère)} \text{ bar}}$ ou $\frac{\text{gr(gaz)}}{100\text{gr(polymère)} \text{ MPa}}$. Dans ce travail, et pour des raisons pratiques, toutes les solubilités sont converties en $\frac{\text{gr(gaz)}}{100\text{gr(polymère)} \text{ MPa}}$.

Michaels et Bixler [33] ont mesuré la solubilité de plusieurs gaz (y compris N₂, CO₂ et CH₄) dans le polyéthylène semi-cristallin avec les deux approches mentionnées ci-dessus. Des données existent à 25°C pour des pressions inférieures à 1 bar et dans des échantillons de polyéthylène possédant des cristallinités comprises entre 41% et 78%. Les deux approches ont donné des résultats très proches.

Il en va de même pour la méthode de Ash *et al.* [143]. Ils ont mesuré la solubilité des gaz comme CO₂, N₂ et H₂ dans un polyéthylène possédant 45% de cristallinité. Leurs données ont été acquises pour des pressions inférieures à 1 bar et des températures allant de 25°C à 60°C. Ils ont plongé l'échantillon de polymère dans du mercure afin d'empêcher les fuites de gaz entre les périodes d'absorption et de désorption. Ajoutons que les valeurs déduites par Ash *et al.* sont assez proches des valeurs de Michaels [33].

Naito *et al.* [144] en utilisant une approche dynamique sur un échantillon de 43% de cristallinité obtient également un bon accord avec les données de Michaels pour CO₂, CH₄ et N₂.

Solms *et al.* [145] ont mesuré les solubilités sous hautes pressions en se servant d'une microbalance. Toute la phase d'absorption/désorption est réalisée dans une cellule immergée dans la glycérine pour maintenir la température. Les solubilités de CH₄ et CO₂ dans un échantillon de polyéthylène ayant 63% de cristallinité pour des pressions allant jusqu'à 16 MPa ont été communiquées à la température ambiante.

Li et Long [146] ont mesuré les solubilités dans un échantillon de 55% de cristallinité pour des pressions allant de 2 à 8 MPa et à température ambiante.

Togawa [147] a observé des solubilités légèrement plus grandes que les autres auteurs. Selon Togawa *et al.* ce résultat est relié au fait que leur méthode évite la moindre perte de gaz pendant les périodes de transfert.

En ce qui concerne l'IFP Energies nouvelles [32, 34, 148–153], les deux approches statique et dynamique y ont été utilisées pour étudier les solubilités du CO₂, CH₄, N₂, H₂ et H₂S dans du polyéthylène possédant 51% de cristallinité. A notre connaissance, il n'existe actuellement aucune donnée de solubilité de H₂S (gaz extrêmement corrosif et toxique) dans la littérature ouverte. On dispose uniquement d'une donnée interne de l'IFP Energies nouvelles.

Les valeurs de solubilité dans la phase amorphe (i.e. corrigées par le taux d'amorphe) obtenues par les différents auteurs ont été recueillies dans le tableau 4. On constate globalement un bon accord entre les solubilités des gaz obtenues par ces auteurs à l'exception des valeurs de Li et Long (en rouge dans le tableau 4). Par

	S_a CO ₂ (293K)	S_a CH ₄ (298K)	S_a N ₂ (298K)	S_a H ₂ (313K)
Li [146]	-	0,233	0,260	-
Michaels [33]	0,932	0,153	0,054	-
Naito [144]	0,966	0,143	0,052	-
Ash [143]	1,180	-	0,061	0,0035
IFP [148, 150]	0,911	-	-	0,0026
Togawa [147]	1,379	-	-	-
Solms [145]	0,772	0,096	-	-
$\langle S_a \rangle$	1,023	0,131	0,056	0,0031
δS_a	0,081	0,014	0,002	0,0004

TABLE 4 – Solubilités expérimentales (en $\frac{\text{gr}(\text{gaz})}{100\text{gr}(\text{polymère}) \text{ MPa}}$) des gaz dans le polyéthylène semi-cristallin. Ces valeurs ont toutes été obtenues à partir de la pente de la courbe de concentration du gaz en fonction de la pression. Toutes les solubilités sont corrigées par la fraction volumique de phase amorphe du polymère et représentent la solubilité de la phase amorphe S_a . Les valeurs représentées par la couleur rouge sont très loin des autres données expérimentales et elles ne sont pas prises en compte dans le calcul de solubilité moyenne.

conséquent, on exclut les données de Li et Long dans le calcul de la valeur moyenne des solubilités pour CH₄ et N₂.

4.2 Calcul de la solubilité dans l'ensemble osmotique

On a étudié le polyéthylène linéaire avec une boîte de simulation contenant 15 chaînes de 70 carbones (nC_{70}). La configuration initiale du polyéthylène est créée par la recroissance une à une des chaînes dans une boîte de simulation cubique ayant un volume légèrement plus grand que le volume d'équilibre. Cette configuration est relaxée par quelques millions de pas de Monte Carlo. On a utilisé la technique de *parallel tempering* avec σ_{PE} comme paramètre intensif différent pour chaque boîte de simulation (cf. chapitre 3).

On commence par l'absorption du CO₂ dans le polyéthylène. Il s'agit du système pour lequel beaucoup de mesures expérimentales existent dans la littérature (cf. tableau 4). La figure 32 représente la concentration de dioxyde de carbone en fonction de la contrainte supplémentaire (symboles ouverts) pour trois pressions à 293 K. Comme on l'a déjà évoqué, on observe que la solubilité est fortement surestimée sous contrainte supplémentaire nulle. En revanche, pour une contrainte de l'ordre de 80 MPa, la concentration diminue d'un facteur 5. On a également reporté sur la figure 32 la moyenne des valeurs expérimentales (symboles pleins). Quelle que soit la pression de gaz, la concentration simulée est égale à la concentration expérimentale lorsque la contrainte σ_{PE} atteint une valeur de 80 MPa.

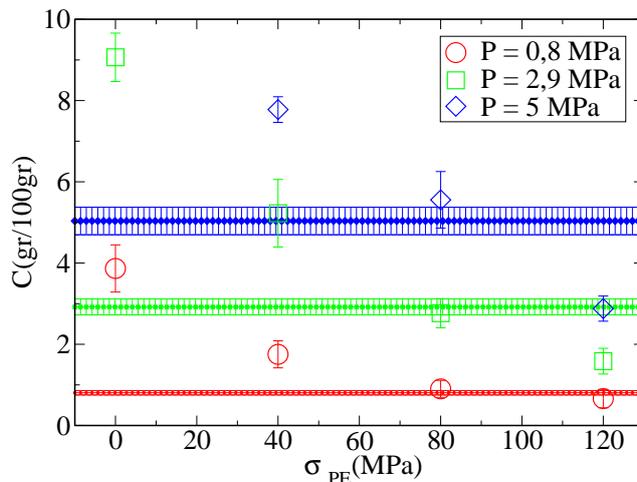


FIGURE 32 – Concentration de CO₂ dans 15 chaînes de nC₇₀ en fonction de la contrainte additionnelle σ_{PE} , à 293 K, pour trois pressions de gaz différentes : 0,8, 2,9 et 5 MPa. Les barres d'erreur représentent l'erreur statistique. Les valeurs moyennes issues des données expérimentales (cf. tableau 4) et l'écart type sur ces moyennes sont représentés en symboles pleins.

Ensuite, on a réalisé le même type de simulation pour l'absorption de méthane dans le polyéthylène. Ce gaz est moins soluble dans le polyéthylène que le dioxyde de carbone. La figure 33 montre les résultats de simulation pour le méthane à trois pressions différentes. Les symboles ouverts et pleins ont la même signification que ceux sur la figure 32. Bien que les quantités solubilisées soient plus faibles, on observe les mêmes tendances : la concentration de gaz dissous à contrainte nulle est surestimée par rapport aux résultats expérimentaux. De nouveau, on note qu'il faut appliquer une contrainte de l'ordre de 80 MPa pour obtenir des concentrations proches des concentrations expérimentales.

La figure 34 montre les résultats de simulation pour l'azote, à 298 K. La solubilité de N₂ dans le polyéthylène est encore plus faible que celle du méthane. Une fois de plus, on constate que la concentration à contrainte nulle est fortement surestimée et qu'une contrainte de l'ordre de 80 MPa permet de reproduire les résultats expérimentaux. Les résultats de simulation pour la solubilité de l'hydrogène à 313 K sont représentés dans la figure 35. L'hydrogène est très peu soluble et induit quasiment aucune déformation dans le polyéthylène. Cependant, il faut exercer une contrainte du même ordre de grandeur pour reproduire les données expérimentales. On en déduit que la valeur de la contrainte effective (σ_{eff}) pour tous les gaz étudiés est égale à 80 ± 10 MPa.

Selon ces résultats, une contrainte unique permet de reproduire les solubilités expérimentales quelle que soit la nature ou la pression du gaz. Ceci suggère que cette contrainte est essentiellement un caractère du polymère qui différencie les propriétés

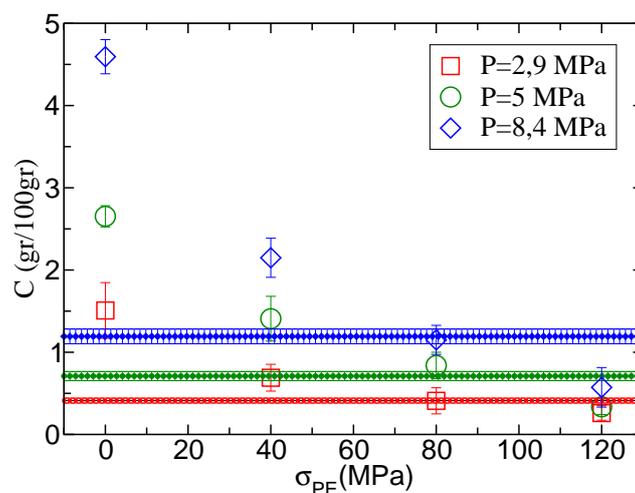


FIGURE 33 – Concentration de CH_4 dans 15 chaînes de $n\text{C}_{70}$ en fonction de la contrainte σ_{PE} , à 298 K, pour trois pressions de gaz différentes : 2,9, 5 et 8,4 MPa (symboles ouverts). Les barres d'erreur représentent l'erreur statistique. Les valeurs moyennes issues des données expérimentales (cf. tableau 4) et l'écart type sur ces moyennes sont représentés en symboles pleins.

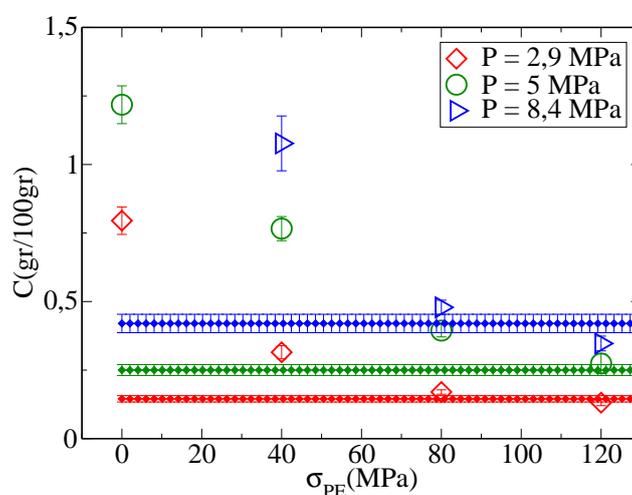


FIGURE 34 – Concentration de N_2 dans 15 chaînes de $n\text{C}_{70}$ en fonction de la contrainte σ_{PE} , à 298 K, pour trois pressions de gaz différentes : 2,9, 5 et 8,4 MPa (symboles ouverts). Les barres d'erreur représentent l'erreur statistique. Les valeurs moyennes issues des données expérimentales (cf. tableau 4) et l'écart type sur ces moyennes sont représentés en symboles pleins.

de la phase amorphe dans le polyéthylène semi-cristallin par rapport à l'amorphe

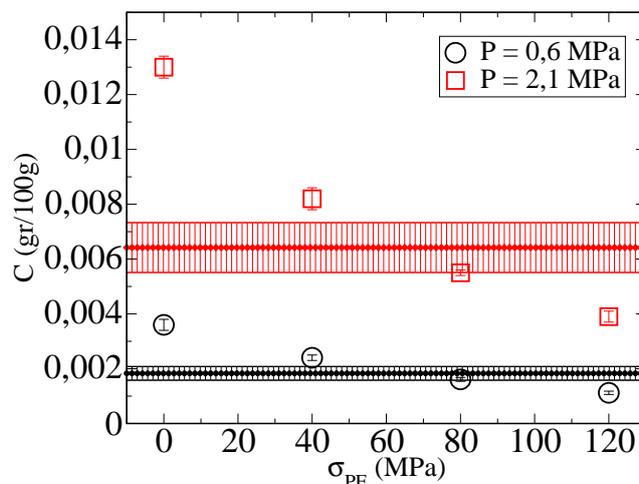


FIGURE 35 – Evolution de la concentration en H_2 dans 15 chaînes de nC_{70} en fonction de la contrainte additionnelle σ_{PE} à 313 K, pour deux pressions de gaz différentes : 0.6 et 2.1 MPa. Les barres d'erreur représentent l'erreur statistique. Les valeurs moyennes issues des données expérimentales (cf. tableau 4) et l'écart type sur ces moyennes sont représentés en symboles pleins.

libre. Cette contrainte unique est nécessaire pour représenter correctement l'influence de la phase cristalline sur la solubilité dans la phase amorphe.

Comme la valeur de contrainte effective (σ_{eff}) est indépendante de la quantité de gaz dissous et donc du taux de gonflement, au moins dans la gamme de pression étudiée, celle-ci ne peut pas être due à l'élasticité du réseau semi-cristallin. La contrainte effective a donc pour effet d'augmenter la densité de la phase amorphe. En effet, la densité moyenne de la région amorphe dans le polyéthylène semi-cristallin est différente de celle d'une phase amorphe libre. L'ordre imposé par les chaînes appartenant aux régions cristallines doit persister sur des longueurs de l'ordre de quelques segments de Kuhn¹⁶. Cela conduit à une fraction importante d'interface amorphe-cristal qui augmente la densité moyenne de la phase perméable.

4.3 Gonflement du polymère en présence du gaz

Un aspect intéressant de l'ensemble osmotique par rapport aux autres méthodes (comme l'ensemble Grand Canonique) est le fait qu'il est capable de donner le gonflement du système après l'absorption du gaz. Les mouvements d'insertion et de suppression changent le nombre de molécules de gaz absorbées, jusqu'à l'atteinte de la valeur d'équilibre. Le volume du système évolue également au cours des simulations. L'absorption de molécules de gaz dans la matrice polymère se traduit

16. Longueur de décorrélation de l'orientation de segments de chaînes dans un polymère. Pour le polyéthylène, cette longueur est de l'ordre de 1 nm.

par une augmentation du volume. Le taux de gonflement (Q_a) ainsi obtenu dans la simulation est celui de la phase amorphe. Il est défini par la relation suivante :

$$Q_a = \frac{\langle V_{swell}^a \rangle - \langle V_{bulk}^a \rangle}{\langle V_{bulk}^a \rangle} \quad (94)$$

dans laquelle $\langle V_{swell}^a \rangle$ est le volume moyen de la boîte de simulation en présence du gaz et $\langle V_{bulk}^a \rangle$ est le volume moyen de la boîte contenant uniquement les chaînes de polymère sous la pression atmosphérique. Le volume moyen du système de polyéthylène pur peut être obtenu par une simulation à part dans l'ensemble NPT.

Afin de relier le gonflement de la phase amorphe au gonflement dans un polymère semi-cristallin, il faut également prendre en compte le volume des régions cristallines. Le volume total est la somme du volume de la phase amorphe V_a , et de la phase cristalline V_c . Le gonflement global (Q) qui est observable expérimentalement est :

$$Q = \frac{(\langle V_{swell}^a \rangle + V_c) - (\langle V_{bulk}^a \rangle + V_c)}{\langle V_{bulk}^a \rangle + V_c} \quad (95)$$

Du fait que les régions cristallines du polyéthylène sont imperméables vis-à-vis des gaz ; leurs volumes ne changent pas au cours de l'absorption. En conséquence, la relation 95 se réduit à l'équation suivante :

$$Q = \phi_a Q_a \quad (96)$$

où ϕ_a est la fraction volumique de la phase amorphe dans le matériau semi-cristallin pur.

La figure 36 montre le volume moyen d'une boîte de simulation pour le système CO₂-PE en fonction de la contrainte appliquée, pour différentes pressions de gaz. On voit qu'à une contrainte donnée, le volume moyen augmente avec la pression de gaz. Par ailleurs, pour une pression donnée de gaz, le volume diminue avec la contrainte exercée. Comme l'absence de contrainte supplémentaire ($\sigma_{PE} = 0$) conduit à une surestimation de quantité de gaz dissous, le taux de gonflement correspondant est aussi très grand. Par contre, dès qu'une contrainte supplémentaire est appliquée, un gonflement beaucoup plus petit est observé. Ainsi, pour le dioxyde de carbone à la pression de 5 MPa on obtient $Q_a = 20 \pm 1,6\%$ en l'absence de contrainte supplémentaire et $Q_a = 3 \pm 0,8\%$ pour une contrainte effective de 80 MPa.

Étant donné que l'existence d'une contrainte effective a été nécessaire pour obtenir la bonne quantité de gaz dissous, on pense que le gonflement à contrainte effective est proche de la valeur du gonflement expérimental. Pour le système CO₂-PE, on a trouvé une donnée expérimentale du gonflement. Boyer *et al.* [154] ont mesuré la solubilité du CO₂ dans le polyéthylène semi-cristallin ($\phi_a = 0,5$). Ensuite, ils ont ajusté leurs données par les équations d'état de Sanchez-Lacombe (SL-EOS) en réglant le paramètre d'interaction k_{12} entre le CO₂ et le polyéthylène. L'équation de Sanchez-Lacombe (SL-EOS) a été enfin utilisée pour prédire le degré de gonflement Q . Ce taux a été estimé à 2,1% pour une pression de 5 MPa à 333 K. Cette

valeur est très proche de celle obtenue dans ce travail sous contrainte effective. On en déduit que l'utilisation d'une contrainte effective dans notre modèle donne une valeur de gonflement réaliste.

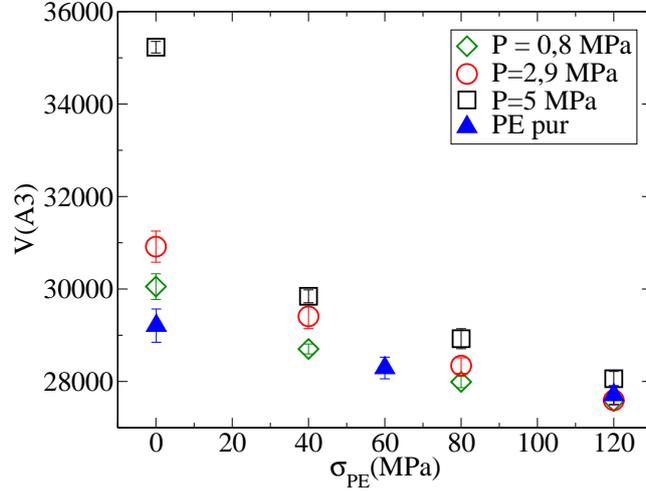


FIGURE 36 – Evolution du volume moyen du système CO_2 dans 15 chaînes de $n\text{C}_{70}$ en fonction de σ_{PE} à 293 K, pour trois pressions de gaz différentes : 0,8, 2,9 et 5 MPa ainsi que dans le cas du PE pur.

Les volumes moyens des systèmes CH_4 -PE sont également illustrés sur la figure 37. Le gonflement de la phase amorphe induit par du méthane à une pression de 8,4 MPa est de $11,2 \pm 2,6\%$ à contrainte supplémentaire nulle et $2,4 \pm 1,4\%$ pour une contrainte effective de 80 MPa. La figure 38 montre les résultats obtenus pour le mélange N_2 -PE. Pour une pression de 8,4 MPa de N_2 , on obtient $Q_a = 5 \pm 2,8\%$ en l'absence de contrainte supplémentaire et $Q_a = 1 \pm 1\%$ pour une contrainte effective de 80 MPa. Le gonflement induit par l'azote est pratiquement négligeable dans cette gamme de pression. Pour les systèmes méthane-polyéthylène et azote-polyéthylène, on n'a pas trouvé des données expérimentales de gonflement dans la littérature. Ces résultats sont alors prédictifs. Toutefois, il serait intéressant de disposer de ces données expérimentales sur les taux de gonflement afin de les comparer avec les simulations.

Les gonflements des systèmes étudiés sont donnés dans le tableau 5. Trois grandeurs sont présentées : Q_a calculé en l'absence de contrainte supplémentaire ($\sigma_{PE} = 0$ MPa), Q_a calculé sous contrainte effective ($\sigma_{eff} = 80$ MPa) et Q calculé pour une fraction volumique d'amorphe $\phi_a = 0,5$ avec Q_a obtenu sous contrainte effective.

4.4 Calcul de la solubilité dans l'ensemble Grand Canonique

Les résultats obtenus dans l'ensemble osmotique montrent que le gonflement du polyéthylène amorphe en présence de méthane, de l'azote et de dioxyde de carbone

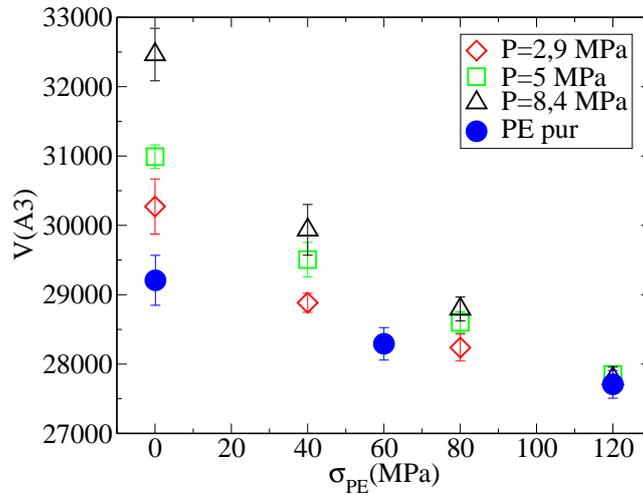


FIGURE 37 – Evolution du volume moyen du système CH_4 dans 15 chaînes de nC_{70} en fonction de σ_{PE} , à 298 K, pour trois pressions de gaz différentes : 2,9, 5 et 8,4 MPa ainsi que dans le cas du PE pur.

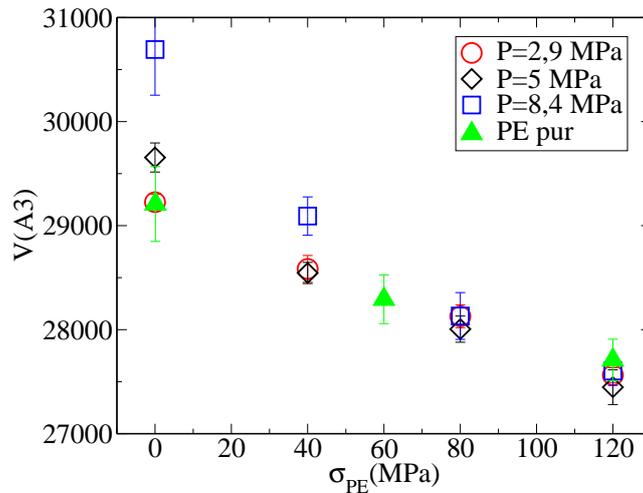


FIGURE 38 – Evolution du volume moyen du système N_2 dans 15 chaînes de nC_{70} en fonction de σ_{PE} à 298 K, pour trois pressions de gaz différentes : 2,9, 5 et 8,4 MPa ainsi que dans le cas du PE pur.

dans la gamme de pressions étudiées et sous une contrainte effective de 80 MPa est faible. Selon le tableau 5, ce gonflement n'excède pas un taux de 3%. Des taux de gonflement aussi faibles suggèrent que les solubilités pourraient être obtenues par des simulations à volume constant comme les simulations dans l'ensemble Grand Canonique (GCMC).

	N ₂	CH ₄	CO ₂
P (MPa)	8,4	8,4	5
T (K)	298	298	293
$Q_a, \sigma_{PE} = 0$	5% ± 2,8	11,2% ± 2,6	20% ± 1,6
$Q_a, \sigma_{PE} = \sigma_{eff}$	1 ± 1	2,4% ± 1,4	3% ± 0,8
$Q, \sigma_{PE} = \sigma_{eff}$	0,5% ± 0,5	1,2% ± 0,7	1,5% ± 0,4

TABLE 5 – Gonflement du polyéthylène en présence du N₂, du CH₄ et du CO₂ à des pressions et des températures données. Q_a représente le gonflement de la phase amorphe directement calculé à partir des simulations Monte Carlo. Q est la prédiction du gonflement de matériau semi-cristallin avec une fraction amorphe $\approx 0,5$.

Afin de vérifier la méthodologie et les résultats obtenus dans l'ensemble osmotique, on a réalisé des simulations dans l'ensemble Grand Canonique. Cet ensemble permet d'obtenir la concentration de gaz dissous dans un volume fixe de polymère. Toutefois, le choix de la densité initiale du polyéthylène dans une simulation GCMC est crucial. Si la densité de la phase pure du polyéthylène amorphe est calculée sans aucune contrainte supplémentaire, les solubilités seront surestimées. On a utilisé la valeur correspondant à la densité de l'amorphe sous une contrainte effective de 80 MPa. La densité de polyéthylène pur sous une contrainte de 80 MPa obtenue grâce à une simulation NPT vaut 870 kg/m³.

On présente dans la figure 39 les solubilités du méthane, de l'azote et de dioxyde de carbone obtenues par des simulations Monte Carlo dans l'ensemble Grand Canonique (GCMC). Comme on peut le constater sur cette figure, les simulations dans l'ensemble Grand Canonique sont en bon accord avec les données expérimentales. Ceci permet de valider l'approche méthodologique ainsi que les outils et algorithmes employés.

L'avantage des simulations dans l'ensemble GCMC est qu'elles sont moins coûteuses en temps de calcul. Cette rapidité est liée à l'absence de mouvement de changement de volume dans l'ensemble Grand Canonique. Néanmoins, la simulation dans l'ensemble osmotique reste la plus pertinente, surtout quand un gonflement significatif est attendu. L'ensemble osmotique est la seule méthode qui permette la détermination du taux de gonflement. De plus, il en résulte une information sur la densité effective moyenne de la phase perméable.

4.5 Effet de longueur de chaîne

Les échantillons des polyéthylènes industriels sur lesquelles les solubilités sont mesurées contiennent des chaînes très longues. Cette longueur dépasse parfois plusieurs milliers de carbones par chaîne. La densité est une fonction de la longueur de chaîne. Or, toutes les simulations d'absorption présentées dans les sections précéd-

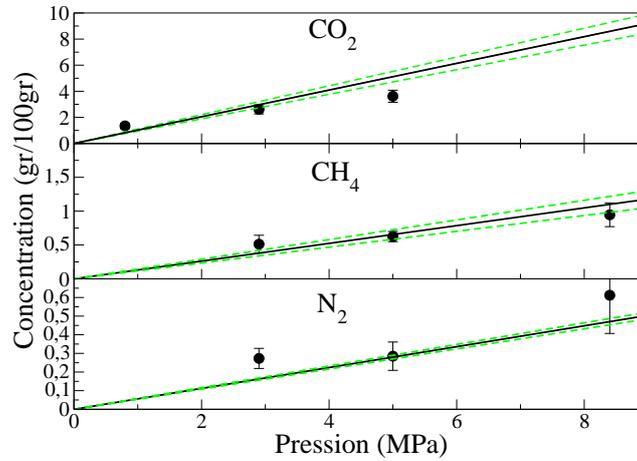


FIGURE 39 – Concentrations de gaz solubilisé en fonction de la pression pour CO_2 , CH_4 et N_2 , calculées par simulations GCMC (à 298 K pour N_2 et CH_4 et à 293 K pour CO_2). La densité initiale (du polymère pur) est fixée à 870 kg/m^3 . Les lignes pleines représentent les concentrations expérimentales obtenues en moyennant les solubilités expérimentales disponibles dans la littérature et celles en pointillés correspondent aux déviations standard de la moyenne (cf. tableau 4).

entes ont été réalisées sur une boîte de simulation contenant des chaînes de $n\text{C}_{70}$. Donc, il nous semble important d'étudier l'effet de la longueur de chaîne sur les résultats obtenus. Selon Dee *et al.* [155], la densité d'un polyéthylène fondu croît avec la longueur de chaîne, rapidement pour les chaînes courtes jusqu'à un plateau à partir de quelques centaines de carbones par chaîne. Cette tendance n'a pas été vérifiée expérimentalement à basse température. Cela vient de difficulté de la mesure de densité de la phase amorphe du polyéthylène semi-cristallin.

En simulation moléculaire, le temps de calcul dépend directement de la longueur des chaînes (à nombre de chaînes constant). Une boîte de simulation contenant des chaînes courtes sous-estime la densité expérimentale ; tandis qu'un modèle contenant des chaînes longues nécessite une très forte puissance de calcul. La longueur de 70 carbones par chaîne qui a été choisie dans ce travail est une longueur optimale. La densité correspondant à $n\text{C}_{70}$ est seulement 2% inférieure à la densité des chaînes infiniment longues. En revanche, cette longueur peut être étudiée dans un temps raisonnable, à savoir de l'ordre de deux à trois semaines pour une simulation dans l'ensemble osmotique sur un processeur Intel actuel.

Revenons à la densité expérimentale du polyéthylène en fonction de la longueur de chaîne. Le polyéthylène à 298 K est à l'état semi-cristallin donc la mesure directe de la densité de la phase amorphe à cette température n'est pas possible. Néanmoins, en utilisant les données expérimentales de Dee *et al.* [155] pour le polyéthylène fondu, la densité de la phase amorphe à basse température peut être estimée en utilisant

une équation d'état [156]. Les densités du polyéthylène amorphe à haute et basse température sont présentées sur la figure 40. De même, cette figure montre l'évolution de la densité en fonction de l'inverse du nombre de carbones par chaîne N_p . Comme la figure 40 le montre, la densité de nC_{70} obtenue par simulation NPT correspond parfaitement avec la densité extrapolée. Elle est toutefois inférieure à la densité d'un polyéthylène réel pour lequel $1/N_p$ tend vers zéro.

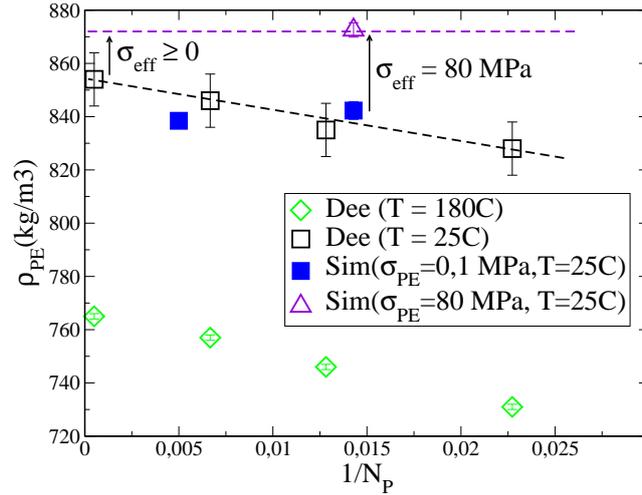


FIGURE 40 – Densité du polyéthylène amorphe en fonction de l'inverse de la longueur de chaîne, N_p . Les symboles ouverts sont issus des données de Dee *et al* [156] à haute température et d'une extrapolation à basse température (voir le texte). La densité effective de la phase amorphe obtenue par nos simulations de chaînes de nC_{70} est également représentée, sans contrainte (carré bleu) et sous contrainte effective (triangle violet).

Comme on l'a montré dans les parties précédentes, la densité moyenne de la phase perméable du polyéthylène semi-cristallin doit être plus grande que celle d'une phase amorphe libre. Une densité plus élevée est nécessaire afin de reproduire les bonnes solubilités. Cette densité effective est représentée dans la figure 40 par la couleur violet. Elle s'obtient en exerçant une contrainte effective de 80 MPa sur un système contenant des chaînes de nC_{70} . Cette contrainte effective a pour rôle d'augmenter la densité du polyéthylène amorphe, depuis une valeur sans contrainte, jusqu'à une valeur de 870 kg/m^3 . Si les chaînes de polyéthylène dans la boîte de simulation étaient plus longues, la différence entre les densités de l'amorphe libre et la phase perméable serait moins importante. Par conséquent, la contrainte effective qui est un paramètre *ad-hoc* pour augmenter la densité de la phase amorphe dans la simulation dépend de la longueur des chaînes utilisée dans le modèle. Néanmoins, même en présence de chaînes infiniment longues dans le modèle, il faut appliquer une contrainte non nulle afin d'arriver à la densité moyenne de la phase amorphe (cf. figure 40).

	S_a (CO ₂)	S_a (CH ₄)	S_a (N ₂)	S_a (H ₂)
333 K	0,906 ^(a) ± 11% 0,763 ^(b) ± 20%	0,125 ^(b) ± 20%	0,074 ^(a) ± 10% 0,045^(b) ± 34%	0,00338 ^(c) ± 12% 0,00423 ^(a) ± 15 %
353 K	0,640 ^(b) ± 30% 0,700 ^(c) ± 20%	0,131 ^(b) ± 30% 0,156 ^(c) ± 20%	0,058^(b) ± 30% 0,0446^(c) ± 20%	0,00375 ^(c) ± 12%

TABLE 6 – Solubilités expérimentales de différents gaz dans la phase amorphe du polyéthylène semi-cristallin à 333 K et à 353 K (en $\frac{\text{gr(gaz)}}{100\text{gr(polymère)}} \text{ MPa}$). Les valeurs représentées en rouge ne sont pas prises en compte dans la suite. Ces valeurs ne reproduisent pas la bonne tendance en température de la solubilité (voir le texte). ^(a) Ash [143], ^(b) Serpe [32], ^(c) Flaconnèche *et al.* [34, 150]

4.6 Effet de la température

Les calculs des solubilités de l’azote, du dioxyde de carbone, du méthane et de l’hydrogène dans le polyéthylène entre 293 K et 313 K ont montré qu’une contrainte effective de l’ordre de 80 ± 10 MPa est nécessaire pour retrouver les solubilités expérimentales. Cette contrainte de nature unique est interprétée comme un caractère de la phase amorphe du polyéthylène semi-cristallin. Les propriétés de la phase amorphe sont liées à la morphologie du polymère qui dépend elle-même de la température. Cela suggère d’étudier la dépendance de la contrainte effective avec la température. Pour examiner cette dépendance, on a réalisé d’autres simulations dans l’ensemble osmotique à 333 K et à 353 K. Afin d’évaluer la contrainte effective, il faut disposer de données expérimentales de solubilité à ces températures. Donc, on commence nos études par l’analyse des différentes valeurs expérimentale de solubilité à ces températures.

Différentes données expérimentales de solubilité à 333 K et à 353 K ont été recueillies dans le tableau 6. Pour la solubilité du dioxyde de carbone dans le polyéthylène à 333 K on trouve les données de Ash [143] et de Serpe [32]. La solubilité du CO₂ à 353 K a été mesurée par Serpe [32] et Flaconnèche [34, 151]. Les valeurs obtenues par ces auteurs pour le CO₂ sont en bon accord. Pour la solubilité du méthane à 333 K et à 353 K, on trouve uniquement les mesures effectuées à l’IFP Energies nouvelles [32, 34, 151]. Pour l’hydrogène, les solubilités à 333 K et à 353 K ont été mesurées dans le cadre du projet NaturalHy [150]. La solubilité de sulfure d’hydrogène à 333 K a également été mesurée à l’IFP Energies nouvelles. Les données acquises pour H₂S ne sont pas publiques. Pour l’azote à 333 K, des données sont disponibles dans l’article de Ash *et al.* [143] et aussi à l’IFP Energies nouvelles [32]. A 353 K, la solubilité de l’azote est uniquement mesurée à l’IFP Energies nouvelles par Flaconnèche et par Serpe [32, 34, 151]. Toutefois, les données de l’IFP Energies nouvelles ne semblent pas être fiables. Compte tenue de l’énergie de solvation positive de l’azote dans le polyéthylène [33, 34, 54, 143, 151] (entre 5 et 12 kJ/mol), sa solubilité doit augmenter avec la température. Pourtant, cette condition

n'est pas remplie pour la donnée de Flaconnèche comparativement aux données à 298 K (cf. figure 41). En plus, malgré le fait que les données de Serpe reproduisent une bonne énergie de solvatation, elles donnent une solubilité extrapolée qui est très loin de celles des autres auteurs à 298 K (cf. figure 41). Ce sont les raisons pour lesquelles les données de l'IFP Energies nouvelles sur la solubilité de N_2 sont marquées en rouge dans le tableau 6 et elles ne sont pas prises en compte pour évaluer la contrainte effective. Du fait qu'on ne dispose d'aucune donnée expérimentale fiable à 353 K, la valeur de la solubilité de l'azote a été estimée par l'extrapolation de la loi d'Arrhenius. On a présenté le résultat de cette extrapolation sur la figure 41. Les lignes pointillées correspondent aux ajustements des points par la loi d'Arrhenius. L'énergie de solvation obtenue est en bon accord avec celles obtenues dans la littérature [33, 34, 54, 143, 151]. Le point représenté par un symbole X sur la figure 41 est la valeur issue de l'extrapolation à la température de 353 K. Cette dernière sera utilisée par la suite pour obtenir la contrainte effective dans le cas de l'absorption d'azote à 353 K.

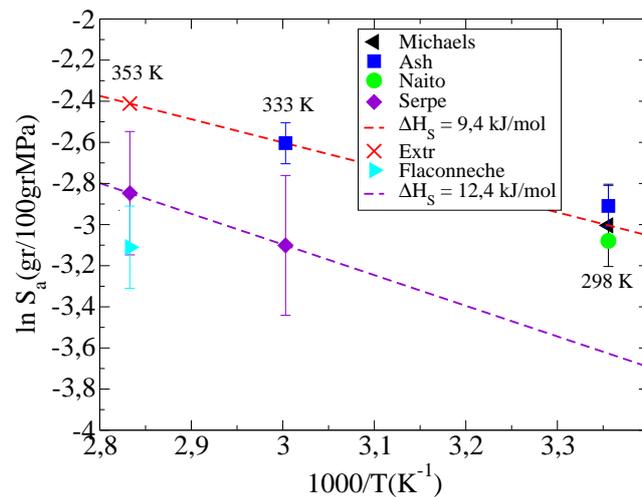


FIGURE 41 – Représentation de la solubilité de l'azote dans la phase amorphe du polyéthylène selon plusieurs auteurs. Les lignes pointillées correspondent aux ajustements des points expérimentaux par la loi d'Arrhenius. Le symbole X représente la solubilité de l'azote à 353 K issue de l'extrapolation.

A l'aide de ces données expérimentales, on peut évaluer la contrainte effective en faisant des simulations dans l'ensemble osmotique à différentes températures. Les figures 42 et 43 illustrent les résultats des simulations pour quatre gaz à 333 K. Ces résultats sont comparés aux données expérimentales du tableau 6. Ils montrent que la contrainte effective à 333 K est autour de 60 ± 10 MPa. Pour la solubilité du sulfure d'hydrogène, on ne dispose d'aucune donnée expérimentale. Les simulations d'absorption de ce gaz dans le polyéthylène à 333 K sont représentés sur la figure 44. Les valeurs expérimentales sont attendues autour d'une contrainte effective de

60 MPa à cette température.

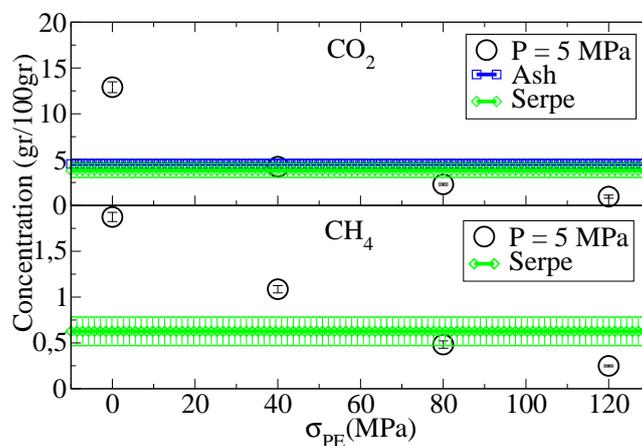


FIGURE 42 – Illustration des résultats de simulation dans l'ensemble osmotique pour le CO₂ et le CH₄ à 333 K (symboles pleins). Comparaison avec les données expérimentales (cf. tableau 6).

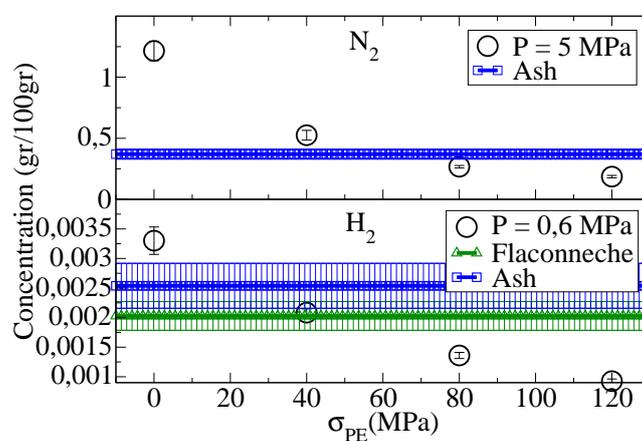


FIGURE 43 – Illustration des résultats de simulation dans l'ensemble osmotique pour le N₂ et le H₂ à 333 K (symboles pleins). Comparaison avec les données expérimentales (cf. tableau 6).

De la même manière, les figures 45 et 46 montrent les solubilités de ces quatre gaz obtenues dans l'ensemble osmotique à 353 K. Les solubilités des différents gaz à l'exception de l'azote sont comparées aux données expérimentales du tableau 6. Pour

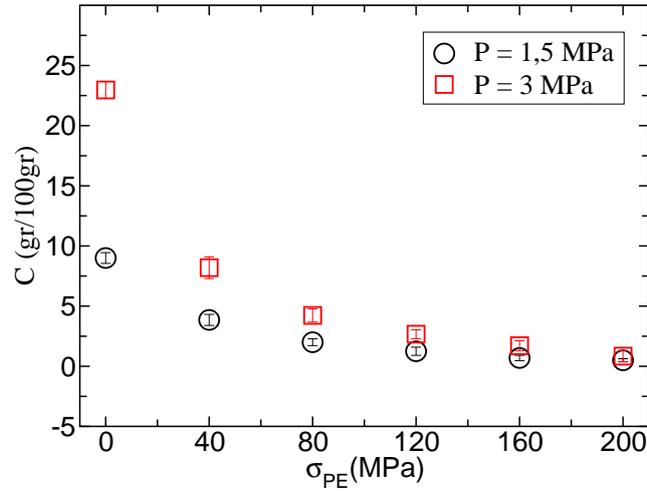


FIGURE 44 – Concentration d’H₂S dans 15 chaînes de nC₇₀ en fonction de σ_{PE} à 333 K, pour deux pressions de gaz différentes : 1,5 et 3 MPa (symboles ouverts). Les résultats sont obtenus par simulation dans l’ensemble osmotique.

la solubilité de l’azote à 353 K, la valeur extrapolée a été utilisée (voir les paragraphes précédents). D’après les figures 45 et 46, la valeur de contrainte effective est de l’ordre de 40 ± 10 MPa à 353 K. Certaines déviations sont observées par rapport à ces valeurs (par exemple pour CO₂ à 353 K ou H₂ à 333 K), mais cela peut être relié à la quantité et à la qualité des données expérimentales. Il est important de noter que peu de données expérimentales sont disponibles à ces températures, ce qui rend la détermination de σ_{eff} incertaine. Cependant, la tendance générale est une diminution nette de la contrainte effective, de 80 ± 10 MPa à 298 K jusqu’à à peu près 40 ± 10 MPa à 353 K. Le tableau 7 résume la valeur de contrainte effective pour chaque température. Ce comportement soutient notre interprétation sur la signification de cette contrainte : en augmentant la température, la cristallinité diminue ainsi que la densité effective des phases perméables ; par conséquent, σ_{eff} diminue.

On peut aller encore plus loin en associant une énergie d’activation (ΔH_{eff}) à la contrainte effective. En ajustant les valeurs de σ_{eff} par une loi d’Arrhenius :

$$\sigma_{eff} = \sigma_0 e^{(-\Delta H_{eff}/RT)} \quad (97)$$

on arrive à une énergie d’activation d’environ $-10,4 \pm 6,2$ kJ/mol (cf. figure 47). Cette énergie pourrait être considérée comme la barrière énergétique liée à la relaxation de la densité effective de la phase perméable du polyéthylène semi-cristallin.

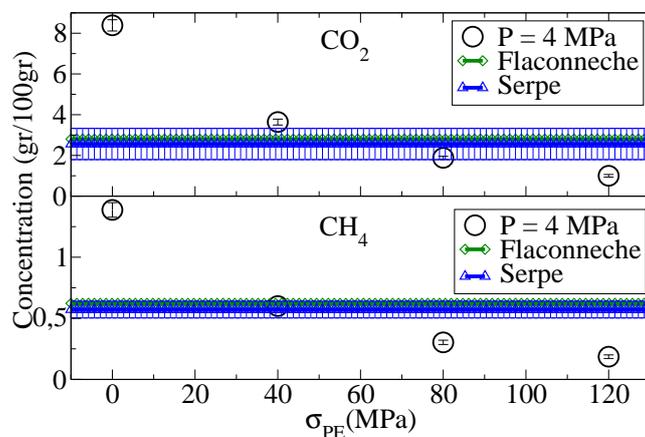


FIGURE 45 – Illustration des résultats de simulation dans l’ensemble osmotique pour le CO₂ et le CH₄ à 353 K (symboles pleins). Comparaison avec les données expérimentales (cf. tableau 6).

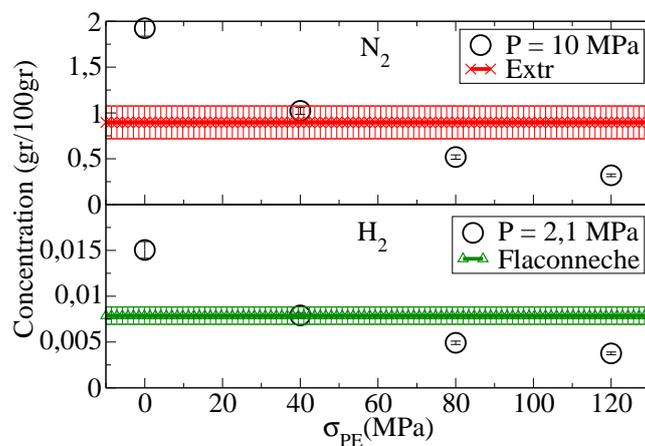


FIGURE 46 – Illustration des résultats de simulation dans l’ensemble osmotique pour le N₂ et le H₂ à 353 K (symboles pleins). Comparaison avec les données expérimentales (cf. tableau 6).

4.7 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons exposé l’application des simulations de Monte Carlo afin d’obtenir les solubilités de gaz simples dans le polyéthylène semi-cristallin. Nous avons eu pour dessein d’étudier l’influence de la morphologie des polymères semi-cristallins sur la solubilité des gaz. Il est connu à partir des observa-

T (K)	298	333	353
σ_{eff} (MPa)	80 ± 10	60 ± 10	40 ± 10

TABLE 7 – Valeurs moyennes de contrainte effective (contrainte supplémentaire nécessaire afin de reproduire les solubilités expérimentales) sur le polyéthylène amorphe à différentes températures.

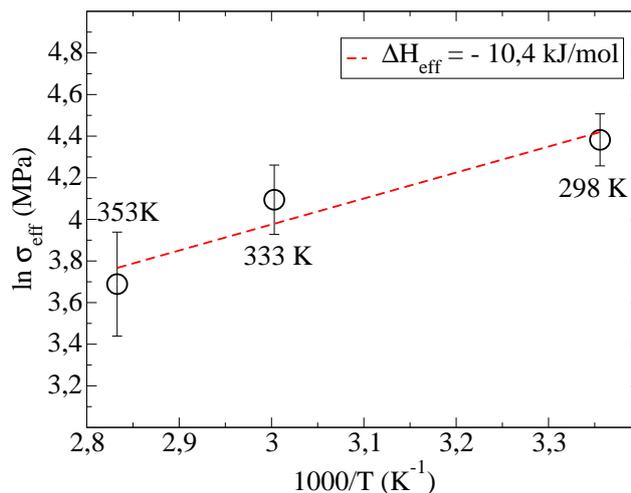


FIGURE 47 – Représentation des valeurs moyennes de contrainte effective à trois températures différentes et ajustement par une loi d'Arrhenius (voir équation 97).

tions expérimentales [2, 9, 22, 31, 157] que les polymères semi-cristallins contiennent des régions amorphes, des régions cristallines et des régions interfaciales. Les régions perméables sont formées des régions amorphes et interfaciales.

Nos simulations, en accord avec des travaux antérieurs [90–94], montrent que les solubilités calculées dans la phase amorphe libre sont plus grandes que les données expérimentales ; alors que les résultats de simulation pour l'état fondu sur le même système sont en bon accord avec l'expérience [137]. Il s'en suit que les différences observées ne seraient être attribuées au champ de force ou aux mouvements de Monte Carlo utilisés. Le problème relève certainement de la description de la phase amorphe dans l'état semi-cristallin.

En utilisant l'ensemble osmotique d'une manière originale, nous avons démontré que les solubilités expérimentales étaient reproduites quand une contrainte supplémentaire unique σ_{eff} est exercée sur la phase polymère. Le point crucial réside dans le fait que cette contrainte ne dépend pas de la pression de gaz étudiés (dans la gamme de 0-8 MPa) ou de la nature du gaz (N_2 , CO_2 , CH_4 et H_2). Elle est plutôt la caractéristique du polymère à une température et une cristallinité donnée. De plus, nous avons observé que cette contrainte devait être appliquée même pour les gaz très peu solubles (comme N_2 et H_2) qui induisent pratiquement aucun gonflement dans

le polymère. Ainsi, le rôle de cette contrainte *ad-hoc* est de reproduire la densité effective du matériau réel.

De façon plus générale, la valeur de la contrainte effective dépend de la température d'étude, du taux de cristallinité du matériau, de la longueur de chaîne employée et même du choix des potentiels d'interaction, c'est-à-dire de tout ce qui affecte la densité de la région perméable dans le polymère semi-cristallin. Toutefois, ce que montre ce travail, c'est que la solubilité dépend de la densité de la phase perméable et que cette densité est différente de celle obtenue par extrapolation de la phase fondue. Dans le cas de l'ensemble osmotique, l'application d'une contrainte supplémentaire permet de reproduire cette densité et donc la solubilité de différents gaz.

La capacité prédictive de la simulation moléculaire pour le calcul de la solubilité dans l'état semi-cristallin est limitée par la connaissance de cette densité effective. Ici, la méthodologie employée, basée sur l'évaluation de cette grandeur par ajustement sur quelques données expérimentales, est la simulation de Monte Carlo dans l'ensemble osmotique. Il s'agit d'une voie possible pour atteindre notre objectif. Une autre méthode serait une description précise à l'échelle moléculaire de la structure de la région interfaciale.

5 Solubilité des mélanges de gaz

La solubilité des mélanges de gaz dans le polyéthylène semi-cristallin constituera l'objet de ce présent chapitre. Comme le chapitre précédent, les simulations ont été effectuées dans l'ensemble osmotique en appliquant une contrainte supplémentaire sur la phase amorphe pour mimer l'effet de l'environnement cristallin. L'application de la même méthodologie est a priori capable de déterminer la solubilité des mélanges de gaz. Dans un premier temps sera évoqué l'intérêt de cette étude sur les mélanges. Puis, nous introduirons certaines notions générales sur les mélanges. Nous présenterons ensuite les résultats de la simulation dans l'ensemble osmotique pour obtenir les solubilités des mélanges binaires. Trois mélanges y sont étudiés : méthane-dioxyde de carbone ($\text{CH}_4\text{-CO}_2$), méthane-hydrogène ($\text{CH}_4\text{-H}_2$) et méthane-sulfure d'hydrogène ($\text{CH}_4\text{-H}_2\text{S}$). Puis, nous examinerons le mélange ternaire composé de méthane, de dioxyde de carbone et de sulfure d'hydrogène ($\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{S}$). Enfin, seront résumés, dans la conclusion, tous les résultats obtenus sur les mélanges.

5.1 Intérêt de l'étude des mélanges

Les polymères constituent des barrières étanches vis à vis des gaz dans de nombreuses applications. Les gaz avec lesquels les polymères sont en contact, sont rarement composés d'un seul type de molécule. Ils sont le plus souvent formés du mélange de différentes espèces. Lorsque les interactions moléculaires entre les espèces gazeuses et le polymère sont faibles, la concentration de chaque composant dans le polymère est proportionnelle à sa pression partielle. En revanche, dès que les interactions moléculaires deviennent plus importantes, la solubilité de mélange s'écarte de celle obtenue à partir des pressions partielles. C'est la raison pour laquelle il est intéressant d'étudier la solubilité des mélanges gazeux afin de mieux comprendre les interactions éventuelles ainsi que leurs impacts sur la solubilité.

Dans le présent travail, les mélanges ont été choisis en raison de leur intérêt industriel. Par exemple, dans le contexte de la production de gaz acides, les fluides transportés dans les conduites flexibles sont constitués majoritairement de méthane mélangé avec du dioxyde de carbone et éventuellement du sulfure d'hydrogène. La proportion de chaque composant varie d'un réservoir pétrolier à l'autre. Dans cette optique, nous avons étudié deux mélanges binaires $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ et $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{S}$ et un mélange ternaire $\text{H}_2\text{S-CO}_2\text{-CH}_4$. La connaissance de ces mélanges ainsi que de leurs solubilités dans les polymères sont importantes dans la fabrication des conduites flexibles et le choix des polymères à utiliser selon les conditions du gisement concerné.

Nous avons suivi un autre objectif lors de l'étude du mélange méthane-hydrogène ($\text{CH}_4\text{-H}_2$). Ce mélange est considéré comme un combustible alternatif pour les moteurs thermiques afin de diminuer les émissions de NO_x [158]. De plus, dans le futur, l'hydrogène est envisagé comme un remplaçant propre du méthane. Par conséquent, l'une des questions qui se posent est la capacité des tuyaux actuels à recevoir des mélanges hydrogène-méthane. Ces tuyaux sont souvent fabriqués en polyéthylène.

Ainsi, la solubilité du mélange méthane-hydrogène constitue notre objet d'étude.

5.2 Notions générales sur les mélanges

Nous démarrons par des notions sur les mélanges dans la phase gazeuse. Le cas le plus simple est le mélange de gaz parfaits. Dans ce cas, les interactions inter moléculaires sont absentes et la fugacité d'une espèce i se réduit à sa pression partielle (cf. partie 3.2.4). Au contraire, quand les interactions inter moléculaires sont importantes, les termes de f_i et $x_i P$ sont différents. Une grandeur sans dimension appelée «coefficient de fugacité» est définie de la façon suivante [159] :

$$\phi_i = \frac{f_i}{x_i P} \quad (98)$$

La différence entre ϕ_i et l'unité indique l'écart par rapport à l'état de gaz parfait et l'ampleur des interactions inter moléculaires.

Ensuite, il faut définir la solubilité des polymères aux mélanges gazeux. A chaque composant du mélange on peut associer une solubilité partielle. La concentration dissoute de chaque espèce dans le polymère sera proportionnelle à cette solubilité. L'équation 3 du chapitre 1 est généralisable pour les mélanges par deux approches différentes : la pression P peut être remplacée soit par la pression partielle P_i soit par la fugacité f_i . Dans le premier cas, la concentration de l'espèce i dans le polymère (notée C_i) est reliée à sa pression partielle dans la phase gazeuse :

$$C_i = S_i P_i = S_i (x_i P) \quad (99)$$

où, S_i représente la solubilité partielle de l'espèce i . Lorsqu'il n'y a pas de compétition entre les différentes espèces, la solubilité partielle d'un composant est indépendante de la présence des autres composants. Dans ce cas, la solubilité partielle de l'espèce i dans le mélange (S_i) est égale à la solubilité de cette espèce lorsqu'elle est à l'état pur (S_i^{pur}) :

$$S_i = S_i^{pur} \quad (100)$$

La relation (100) s'appelle «condition d'idéalité». La condition d'idéalité pour différents mélanges sera étudiée au cours de ce chapitre.

Dans la deuxième approche, la concentration dissoute d'une espèce est reliée à sa fugacité. Ainsi, on a :

$$C_i = \bar{S}_i f_i = \bar{S}_i (\phi_i x_i P) \quad (101)$$

où, \bar{S}_i est s'appelle aussi solubilité partielle. Néanmoins, les solubilités partielles définies par les équations (99) et (101) peuvent avoir des valeurs différentes. Expérimentalement, quelle que soit la méthode employée, seule la pression est directement mesurable. La fugacité se calcule alors en utilisant des équations d'état.

Certains auteurs comme de Pablo *et al.* [160] expriment la concentration en fonction de la pression partielle. D'autres¹⁷ utilisent la fugacité pour calculer la solubilité. Les définitions (99) et (101) ont chacune des avantages et des inconvénients. L'avantage de l'équation (101) est qu'elle montre que la concentration d'équilibre dépend directement de la fugacité et pas seulement de la pression mécanique du gaz. En revanche, par la définition (99) on obtient la solubilité expérimentale sans avoir besoin d'une équation d'état. Dans la suite de ce travail, on se basera sur la définition (99). On rappelle que les deux définitions sont équivalentes si $\phi_i = 1$, c'est-à-dire dans la limite du mélange de gaz parfaits.

5.3 Mélanges binaires : résultats des simulations dans l'ensemble osmotique

Nous avons montré au chapitre 4 que l'ensemble osmotique est l'ensemble le plus approprié pour calculer les solubilités des gaz purs dans le polymère. Cet ensemble permet d'exercer une contrainte supplémentaire sur la matrice polymère et d'accéder au gonflement du polymère. Il présente d'autres avantages dans l'étude de l'absorption des mélanges. Le premier avantage est qu'il permet d'évaluer la concentration de chaque espèce absorbée. Au niveau expérimental, cette évaluation est souvent difficile en l'absence d'un chromatographe performant ou d'autres méthodes d'analyse de perméation. Quant au deuxième avantage, il permet de fixer la composition des espèces dans l'état gazeux.

CH₄-CO₂

Avant de présenter les résultats des simulations sur le mélange méthane-dioxyde de carbone, nous faisons un point sur les études expérimentales pour ce système. L'étude expérimentale du mélange CH₄-CO₂ a été effectuée à l'IFP Energies nouvelles [151, 152]. La solubilité de ce mélange dans le polyéthylène a été mesurée par gravimétrie. Cette technique donne accès au poids total de gaz absorbé et pas à sa composition détaillée. Au cours de cette étude, les fractions de méthane dans la phase gazeuse étaient comprises entre 30% et 95%, la pression était fixée à 3 MPa et la température à 308 K. Afin de se comparer à ces données expérimentales, les simulations ont été effectuées dans les mêmes conditions de pression et de température.

Nous présentons d'abord les fugacités des espèces obtenues par la simulation de la phase gazeuse dans l'ensemble NPT. Pour imposer la composition souhaitée du mélange, le nombre initial de chaque espèce dans la boîte est choisi précisément. Par exemple, afin d'étudier un mélange contenant 30% de méthane et 70% de dioxyde de carbone on met 300 molécules de CO₂ et 700 molécules de CH₄ dans la boîte de simulation. En variant le nombre initial de chaque espèce, on pourra atteindre des compositions différentes du mélange. Les figures 48 et 49 montrent les résultats

17. par exemple, chez IFP Energies nouvelles

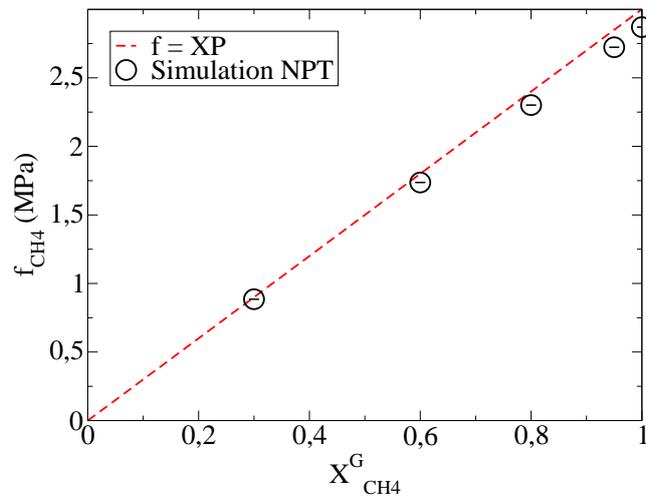


FIGURE 48 – Fugacité du méthane en fonction de sa fraction molaire dans la phase gazeuse. La phase gazeuse est un mélange binaire de méthane et de dioxyde de carbone à 3 MPa et 308 K. Les symboles ouverts sont les résultats de la simulation dans l'ensemble NPT. La ligne pointillée représente l'état d'un gaz parfait pour lequel la fugacité f_i et la pression partielle $x_i P$ sont égales.

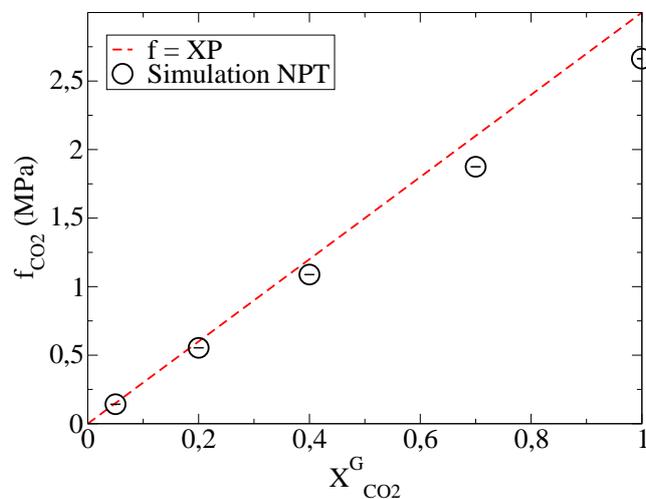


FIGURE 49 – Fugacité du dioxyde de carbone en fonction de sa fraction molaire dans la phase gazeuse. La phase gazeuse est un mélange binaire de méthane et de dioxyde de carbone à 3 MPa et 308 K. Les symboles ouverts sont les résultats de la simulation dans l'ensemble NPT. La ligne pointillée représente l'état d'un gaz parfait pour lequel la fugacité f_i et la pression partielle $x_i P$ sont égales.

obtenus dans l'ensemble NPT. Sur la figure 48 la fugacité du méthane est tracée en

fonction de sa fraction molaire dans la phase gazeuse. La figure 49 illustre la même courbe mais pour le dioxyde de carbone. Ces figures montrent que la fugacité de chaque espèce est très proche de sa pression partielle dans la limite des concentrations faibles. Comme nous l'avons mentionné plus haut, l'égalité de la fugacité avec la pression partielle signifie que le gaz est parfait. Selon ces résultats, lorsque la pression partielle d'un composant tend vers zéro, son interaction avec les autres molécules diminue et son comportement se rapproche du comportement du composant d'un mélange des gaz parfaits.

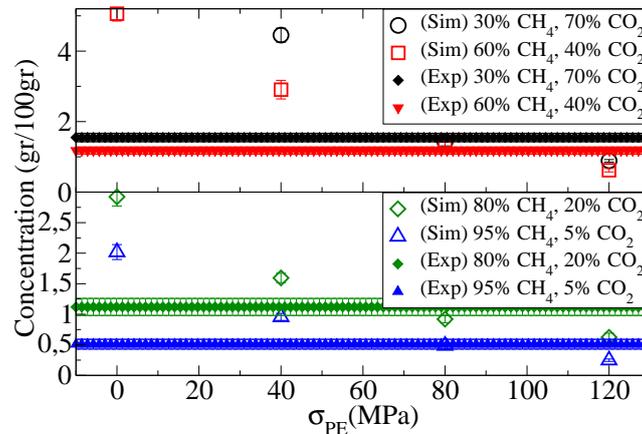


FIGURE 50 – Concentration totale du mélange méthane-dioxyde de carbone dans le polyéthylène amorphe en fonction de la contrainte σ_{PE} pour quatre compositions différentes à 3 MPa et 308 K (symboles ouverts). Comparaison avec les données expérimentales de Flaconnèche *et al.* [151] (symboles pleins).

Les fugacités ainsi obtenues peuvent être utilisées comme paramètres d'entrée des simulations dans l'ensemble osmotique. La phase polymère contient 15 chaînes de nC_{70} . La figure 50 illustre le résultat issu de la simulation dans l'ensemble osmotique. Elle présente la concentration totale du gaz absorbé en fonction de la contrainte supplémentaire σ_{PE} sur la phase amorphe. Chaque couleur représente une composition différente et les symboles pleins représentent les données expérimentales correspondantes. Les résultats montrent qu'une seule contrainte effective suffit à reproduire les solubilités expérimentales de différentes compositions de mélange. Une contrainte de l'ordre de 80 MPa est en bon accord avec celle obtenue pour les gaz purs dans le chapitre précédent. Cet accord confirme que la contrainte effective est une caractéristique de la phase amorphe du polyéthylène et qu'elle ne dépend pas de la nature de l'absorbant.

La simulation du mélange CH_4 - CO_2 permet également de déterminer la composition de l'absorbant dans le polymère. Les fractions de méthane et de carbone dioxyde dans le polyéthylène sont calculées sous contrainte effective de 80 MPa. La figure

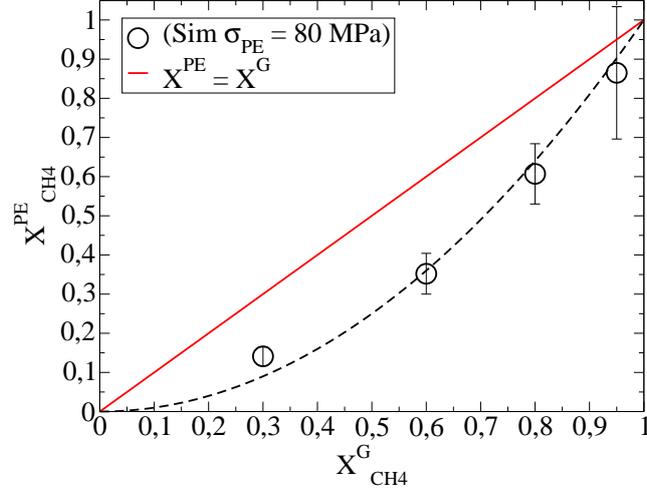


FIGURE 51 – Fraction molaire de méthane dans le polyéthylène ($X_{CH_4}^{PE}$) en fonction de la fraction molaire du méthane dans la phase gazeuse ($X_{CH_4}^G$) pour un mélange méthane-dioxyde de carbone à 3 MPa et 308 K. Les symboles ouverts sont les résultats des simulations dans l'ensemble osmotique avec une contrainte supplémentaire de 80 MPa. La ligne pleine à une composition identique dans les deux phases. La ligne pointillée est une approximation polynomiale des résultats de simulation.

51 présente la fraction molaire de méthane dans le polyéthylène (n'incluant pas le nombre de chaînes du polymère) en fonction de sa fraction molaire dans la phase gazeuse. On y constate que le mélange absorbé est moins riche en méthane que la phase gazeuse. Autrement dit, l'absorption du mélange CH_4 - CO_2 dans le polyéthylène conduit à un enrichissement en CO_2 dans la phase polymère. La concentration en fonction de la fraction molaire dans la phase gazeuse a également été étudiée. Les concentrations de méthane et de dioxyde de carbone dans le polyéthylène amorphe ont été représentées sur les figures 52 et 53. Notons que la fraction molaire de $x_i = 1$ correspond au cas du gaz pur. Ces figures montrent que les concentrations de chaque espèce dans le polyéthylène augmentent linéairement avec la fraction molaire en phase gazeuse. Ainsi, on a :

$$\begin{aligned} C_{CH_4} &\propto X_{CH_4}^G \\ C_{CO_2} &\propto X_{CO_2}^G \end{aligned} \quad (102)$$

Dès lors, en partant de la définition (99) on aura :

$$\begin{aligned} C_{CH_4} &= (S_{CH_4}P)X_{CH_4}^G \\ C_{CO_2} &= (S_{CO_2}P)X_{CO_2}^G \end{aligned} \quad (103)$$

Cette équation, associée à la relation de proportionnalité (102), indique que les produits $S_{CH_4}P$ et $S_{CO_2}P$ sont constants. La pression P étant fixée à 3 MPa, les

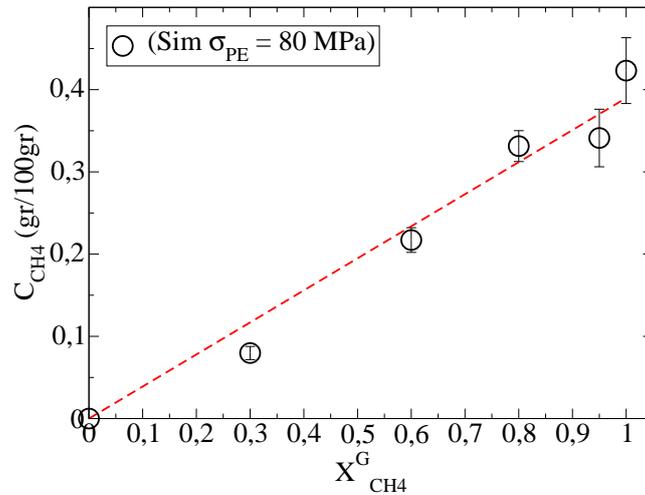


FIGURE 52 – Concentration de méthane dans le polyéthylène en fonction de la fraction molaire de méthane dans la phase gazeuse. La phase gazeuse est un mélange binaire de méthane et de dioxyde de carbone à 3 MPa et 308 K. Les symboles ouverts sont les résultats des simulations dans l'ensemble osmotique avec une contrainte supplémentaire de 80 MPa. La ligne pointillée représente la régression linéaire des résultats de simulation.

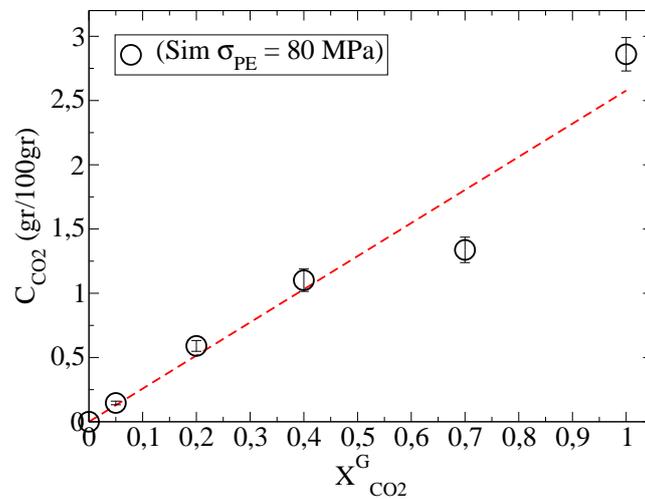


FIGURE 53 – Concentration de dioxyde de carbone dans le polyéthylène en fonction de la fraction molaire du dioxyde de carbone dans la phase gazeuse. La phase gazeuse est un mélange binaire de méthane et de dioxyde de carbone à 3 MPa et 308 K. Les symboles ouverts sont les résultats des simulations dans l'ensemble osmotique avec une contrainte supplémentaire de 80 MPa. La ligne pointillée représente la régression linéaire des résultats de simulation.

solubilités partielles S_{CH_4} et S_{CO_2} sont également des constantes. En d'autres termes, la présence du méthane dans le polyéthylène n'a pas d'impact sur la solubilité de dioxyde de carbone et vice versa. Ceci est également valable dans la limite des corps purs puisque l'extrapolation des concentrations en mélange vers une fraction molaire de 1 redonne la concentration du corps pur. C'est-à-dire, la solubilité partielle de chaque espèce gazeuse est égale à la solubilité de cette espèce lorsqu'elle est à l'état pur. On en déduit que pour l'absorption du mélange CH_4 - CO_2 dans le polyéthylène, la condition d'idéalité est remplie.

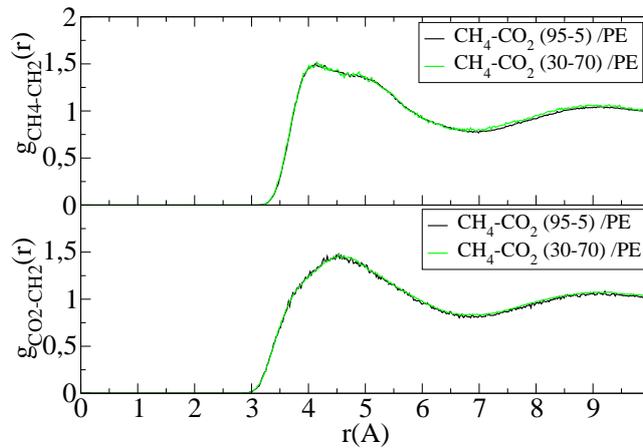


FIGURE 54 – Fonction de distribution radiale $g(r)$ CH_4 - CH_2 (en haut) et CO_2 - CH_2 (en bas) pour deux compositions différentes du mélange. La phase gazeuse est un mélange binaire de méthane et de dioxyde de carbone à 3 MPa et 308 K. Les simulations ont été effectuées dans l'ensemble osmotique avec une contrainte de 80 MPa.

Les résultats présentés jusqu'ici montrent que la présence d'une espèce dans le polyéthylène n'affecte pas l'autre espèce. L'étude de la distribution des molécules par le biais des fonctions de distribution radiale $g(r)$, permet de vérifier cette hypothèse. Afin d'étudier la perturbation éventuelle du système, les fonctions de distribution radiale sont comparées pour les différentes compositions de mélange. Les figures 54 et 55 montrent les fonctions $g(r)$ du CH_4 et du CO_2 par rapport aux groupements CH_2 et CH_3 du polyéthylène. Quand le nombre des molécules de gaz dans le polymère est plus important, les courbes sont moins bruitées. Selon ces figures, le premier pic de la fonction de distribution radiale $g(r)$ CH_4 - CH_3 est plus grand que le premier pic de la fonction $g(r)$ CH_4 - CH_2 . Cela montre que les molécules de méthane ont plutôt tendance à se regrouper autour des groupements CH_3 , grâce à un effet de volume libre plus important autour de ces groupements qu'autour de CH_2 . En plus, ces courbes montrent que les fonctions de distributions radiales ne sont pas affectées par la composition du mélange. Autrement dit, les distributions du CH_4 et du CO_2

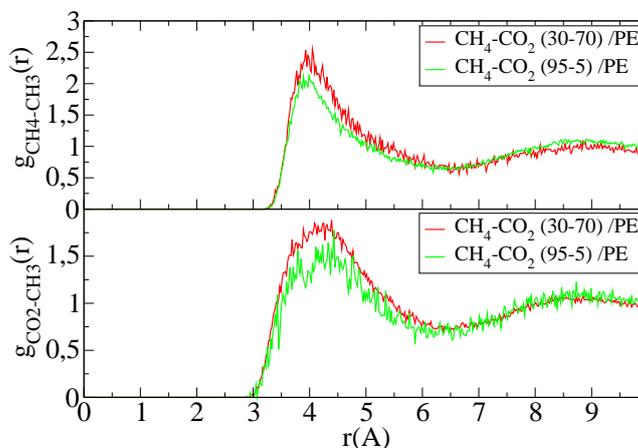


FIGURE 55 – Fonction de distribution radiale $g(r)$ $\text{CH}_4\text{-CH}_3$ (en haut) et $\text{CO}_2\text{-CH}_3$ (en bas) pour deux compositions différentes du mélange. La phase gazeuse est un mélange binaire de méthane et de dioxyde de carbone à 3 MPa et 308 K. Les simulations ont été effectuées dans l'ensemble osmotique avec une contrainte de 80 MPa.

autour des chaînes, ne sont pas perturbées par la quantité de l'autre espèce.

$\text{CH}_4\text{-H}_2$

Le mélange méthane-hydrogène a également été l'objet d'études expérimentales à l'IFP Energies nouvelles. Flaconèche *et al.* [150] ont mesuré la solubilité de ce mélange dans le polyéthylène. Ils ont utilisé la technique du «temps retard» (cf. annexe B) pour un mélange $\text{CH}_4\text{-H}_2$ à 2,1 MPa et 313 K. Deux compositions ont été étudiées : 80% et 90% de méthane. Ils ont également utilisé un chromatographe afin de mesurer la fraction de chaque espèce en sortie de la membrane polymère. Leur expérience permet d'évaluer la concentration de chaque composant dans le polymère et fournit donc des informations plus détaillées comparativement à la méthode gravimétrie. Par la suite, les résultats de la simulation seront présentés et comparés avec ceux obtenus par cette expérience.

Tout d'abord, la phase gazeuse a été simulée dans l'ensemble NPT afin de calculer les fugacités des différentes espèces. Les fugacités du méthane et de l'hydrogène sont tracées en fonction de leurs fractions molaires sur les figures 56 et 57. Tous les points sont quasiment sur la droite $f_i = x_i P$. Ainsi, les fugacités sont très proches des pressions partielles. Cela signifie que le mélange $\text{CH}_4\text{-H}_2$ se comporte comme un mélange de gaz parfaits.

Comme précédemment, les fugacités obtenues sont utilisées en entrée des simulations dans l'ensemble osmotique. Les figures 58 et 59 montrent la concentration obtenue de chaque composant en fonction de la contrainte appliquée σ_{PE} . Les sym-

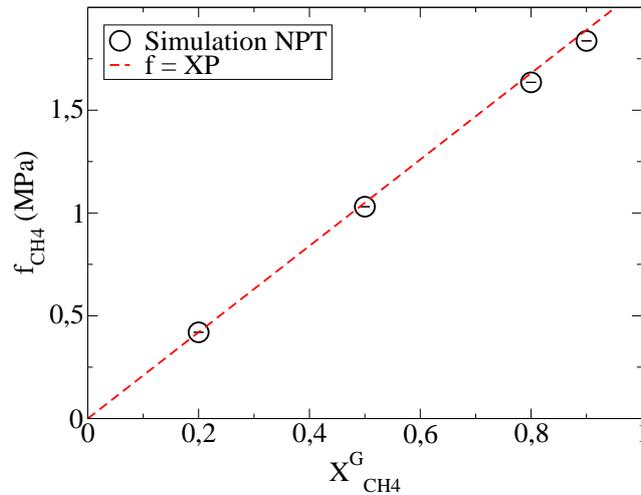


FIGURE 56 – Fugacité du méthane en fonction de sa fraction molaire dans la phase gazeuse. La phase gazeuse est un mélange binaire de méthane et d'hydrogène à 2,1 MPa et 313 K. Les symboles ouverts sont les résultats des simulations dans l'ensemble NPT. La ligne pointillée représente l'état d'un gaz parfait pour lequel la fugacité f_i et la pression partielle $x_i P$ sont égales.

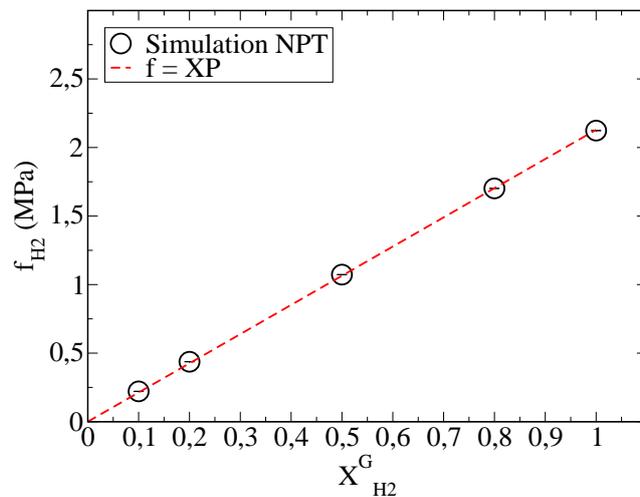


FIGURE 57 – Fugacité de l'hydrogène en fonction de sa fraction molaire dans la phase gazeuse. La phase gazeuse est un mélange binaire de méthane et d'hydrogène à 2,1 MPa et 313 K. Les symboles ouverts sont les résultats des simulations dans l'ensemble NPT. La ligne pointillée représente l'état d'un gaz parfait pour lequel la fugacité f_i et la pression partielle $x_i P$ sont égales.

boles pleins sont les données expérimentales de Flaconnèche [150]. Ces résultats

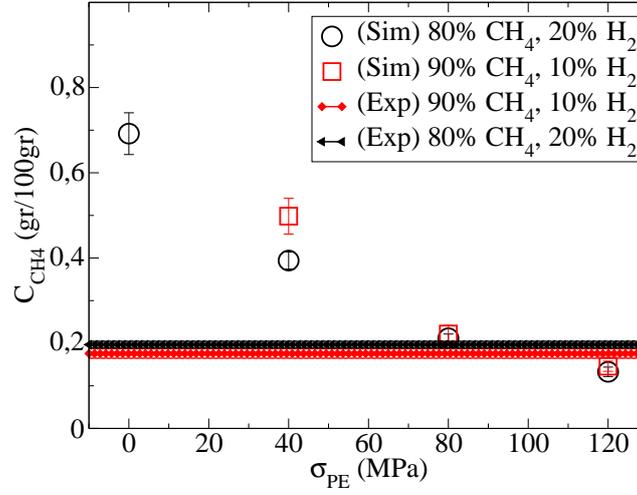


FIGURE 58 – Concentration de méthane dans le polyéthylène amorphe en fonction de la contrainte σ_{PE} pour deux compositions différentes du mélange méthane-hydrogène. Le mélange est à une pression de 2,1 MPa et à une température de 313 K. Les symboles ouverts présentent les résultats des simulations dans l'ensemble osmotique. Les symboles pleins sont les données expérimentales de Flaconnèche [150]. Chaque couleur représente une composition différente.

montrent qu'une contrainte d'environ 80 MPa reproduit les données expérimentales quelle que soit la composition. De plus, l'application de cette contrainte conduit à une composition correcte du gaz absorbé. La figure 60 présente la fraction molaire d'hydrogène dans le polyéthylène en fonction de sa fraction molaire dans la phase gazeuse. D'après cette figure, la proportion d'hydrogène dans le polyéthylène est plus petite que celle dans le gaz. Autrement dit, le mélange absorbé par le polyéthylène est plus riche en méthane que le mélange gazeux.

Passons à présent à l'étude de la concentration en fonction de la fraction molaire. Les figures 61 et 62 représentent les résultats obtenus pour les concentrations de chacune des espèces en fonction de la fraction molaire dans la phase gazeuse. Les données expérimentales sont également représentées sur ces figures. D'après ces résultats, les concentrations de méthane et d'hydrogène augmentent linéairement avec la fraction molaire de chacun dans la phase gazeuse. Les relations suivantes peuvent être établies :

$$\begin{aligned} C_{CH_4} &\propto X_{CH_4}^G \\ C_{H_2} &\propto X_{H_2}^G \end{aligned} \quad (104)$$

et :

$$\begin{aligned} C_{CH_4} &= (S_{CH_4}P)X_{CH_4}^G \\ C_{H_2} &= (S_{H_2}P)X_{H_2}^G \end{aligned} \quad (105)$$

Les équations (104) et (105) montrent que S_{CH_4} et S_{H_2} sont constantes. Elles sont égales aux solubilités de CH_4 et de H_2 purs dans le polyéthylène.

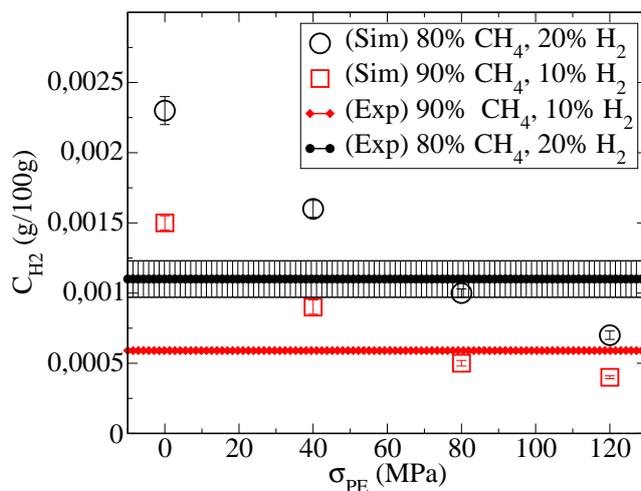


FIGURE 59 – Concentration d'hydrogène dans le polyéthylène amorphe en fonction de la contrainte σ_{PE} pour deux compositions différentes du mélange méthane-hydrogène. Le mélange est à une pression de 2,1 MPa et à une température de 313 K. Les symboles ouverts représentent les résultats des simulations dans l'ensemble osmotique. Les symboles pleins sont les données expérimentales de Flaconnèche [150]. Chaque couleur représente une composition différente.

Les fonctions de distribution radiale $g(r)$ sont également tracées. Les figures 63 et 64 présentent ces fonctions pour les différentes compositions du mélange CH₄-H₂ et pour H₂ pur dans le polyéthylène. On observe à nouveau que le premier pic de la fonction de distribution radiale $g(r)$ H₂-CH₃ est plus grand que le premier pic de la fonction $g(r)$ H₂-CH₂. Par conséquent, les molécules de gaz ont plutôt tendance à se regrouper autour des groupements CH₃ qu'autour de CH₂. Comme prévu, aucun changement de distribution des gaz autour des groupements CH₃ et CH₂ des chaînes n'est observé. Cela tient du fait que la présence d'un gaz dans le polyéthylène n'affecte pas la solubilité de l'autre.

CH₄-H₂S

Pour le mélange méthane-sulfure d'hydrogène, on ne dispose d'aucune donnée expérimentale. Les simulations effectuées pour ce mélange sont donc purement prédictives. La pression simulée est fixée à 3 MPa et la température à 308 K.

Comme les cas précédents, nous commençons par la simulation de la phase gazeuse dans l'ensemble NPT. Quatre compositions ont été choisies. Il s'agit des fractions molaires de méthane égales à 30%, 60%, 80% et 95%. Les fugacités du méthane et du sulfure d'hydrogène, en fonction de la fraction molaire sont présentées sur les figures 65 et 66. La fugacité du méthane est quasiment sur la droite $f_i = x_i P$. Par conséquent, le méthane dans le mélange CH₄-H₂S peut être considéré comme parfait.

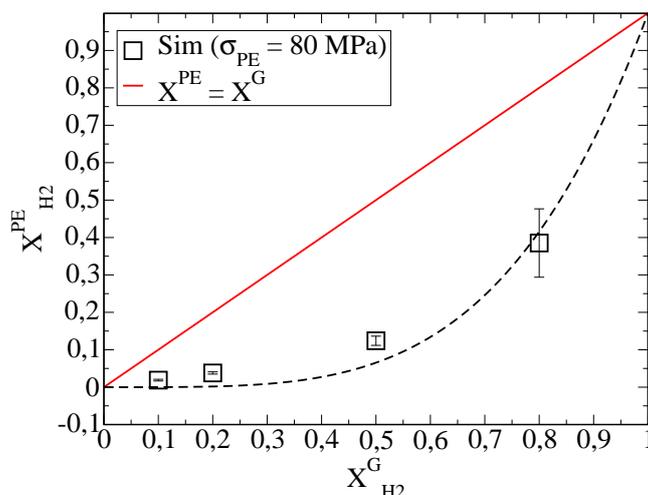


FIGURE 60 – Fraction molaire d’hydrogène dans le polyéthylène ($X_{H_2}^{PE}$) en fonction de la fraction molaire d’hydrogène dans la phase gazeuse ($X_{H_2}^G$) pour un mélange de méthane-hydrogène à 2,1 MPa et 313 K. Les symboles ouverts sont les résultats des simulations dans l’ensemble osmotique avec une contrainte supplémentaire de 80 MPa. La ligne pleine correspond à une composition identique du mélange dans les deux phases. La ligne pointillée est une approximation polynomiale des résultats de simulation.

Pour le sulfure d’hydrogène, la fugacité s’éloigne légèrement de la pression partielle (cf. figure 66). Néanmoins, cet écart tend vers zéro quand la fraction de H_2S diminue dans le mélange.

Après avoir déterminé les fugacités, les simulations d’absorption dans l’ensemble osmotique peuvent être réalisées. Les simulations ont été effectuées sous une contrainte de 80 MPa. La composition du gaz absorbé en fonction de la fraction molaire en phase gazeuse est illustrée sur la figure 67. Elle montre que la fraction molaire de l’ H_2S dans le polyéthylène est plus grande que celle de la phase gazeuse. En effet, l’absorption du sulfure d’hydrogène dans le polyéthylène est plus favorisée par rapport à l’absorption du méthane. Les figures 68 et 69 présentent les concentrations de CH_4 et d’ H_2S en fonction des fractions molaires. Ces figures montrent que :

$$\begin{aligned} C_{CH_4} &\propto X_{CH_4}^G \\ C_{H_2S} &\propto X_{H_2S}^G \end{aligned} \quad (106)$$

En s’appuyant sur l’équation (99), on peut également écrire :

$$\begin{aligned} C_{CH_4} &= (S_{CH_4}P)X_{CH_4}^G \\ C_{H_2S} &= (S_{H_2S}P)X_{H_2S}^G \end{aligned} \quad (107)$$

Ces équations indiquent que les solubilités du méthane (S_{CH_4}) et du sulfure d’hydrogène (S_{H_2S}) sont indépendantes de la composition du mélange. Par conséquent,

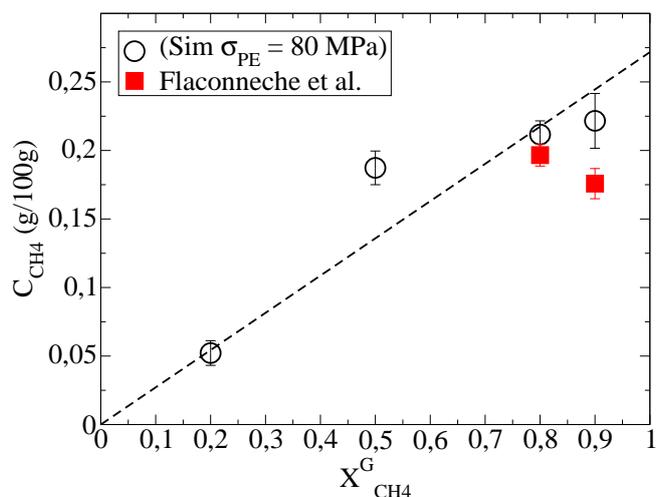


FIGURE 61 – Concentration de méthane dans le polyéthylène en fonction de la fraction molaire de méthane dans la phase gazeuse. La phase gazeuse est un mélange binaire de méthane et d’hydrogène à 2,1 MPa et 313 K. Les symboles ouverts sont les résultats des simulations dans l’ensemble osmotique avec une contrainte supplémentaire de 80 MPa. Les symboles pleins sont les données expérimentales de Flaconnèche [150]. La ligne pointillée représente la régression linéaire des résultats de simulation.

elles sont égales aux solubilités du méthane et du sulfure d’hydrogène purs dans le polyéthylène.

Les fonctions de distribution radiale des gaz par rapport aux groupements CH_2 et CH_3 sont présentées sur les figures 70 et 71. Les fonctions $g(r)$ montrent une autre fois que les molécules de gaz ont plutôt tendance à se regrouper autour des groupements méthyle qu’around des groupements méthylène. La répartition des différentes espèces dans le polymère est pratiquement identique quelle que soit la composition du mélange. Ainsi, la solubilité de méthane n’est affecté pas la présence de sulfure d’hydrogène et vice versa.

5.4 Mélange ternaire

Cette partie est consacrée à l’étude du mélange ternaire méthane, dioxyde de carbone et sulfure d’hydrogène (CH_4 - CO_2 - H_2S). Étant donné son intérêt dans les conduites flexibles, la solubilité de ce mélange dans le polyéthylène a été mesurée expérimentalement à l’IFP Energies nouvelles. Les compositions des mélanges étudiés sont les suivantes : H_2S 0,1 %- CO_2 20%- CH_4 79,9% (noté désormais 0,1-20-QS) et H_2S 0,95 %- CO_2 20%- CH_4 79,05% (noté 0,95-20-QS). Ces mesures ont été effectuées sous une pression de 10 MPa et à une température de 333 K. Ces données sont confi-

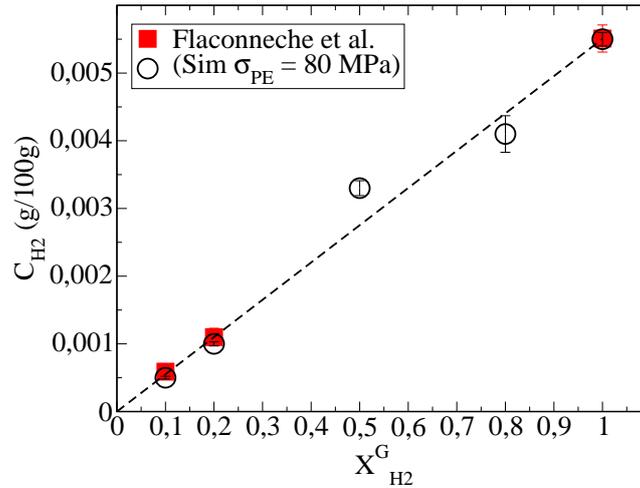


FIGURE 62 – Concentration d’hydrogène dans le polyéthylène en fonction de la fraction molaire d’hydrogène dans la phase gazeuse. La phase gazeuse est un mélange binaire de méthane et d’hydrogène à 2,1 MPa et 313 K. Les symboles ouverts sont les résultats des simulations dans l’ensemble osmotique avec une contrainte supplémentaire de 80 MPa. Les symboles pleins sont les données expérimentales de Flaconneche [150]. La ligne pointillée représente la régression linéaire des résultats de simulation.

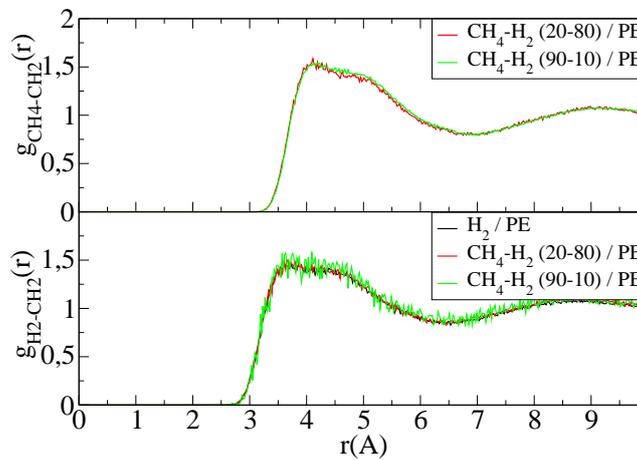


FIGURE 63 – Fonction de distribution radiale $g(r)$ CH_4-CH_2 (en haut) et H_2-CH_2 (en bas) pour deux compositions différentes du mélange hydrogène-méthane et pour l’hydrogène pur. La phase gazeuse est à 2,1 MPa et 313 K. Les simulations ont été effectuées dans l’ensemble osmotique avec une contrainte de 80 MPa.

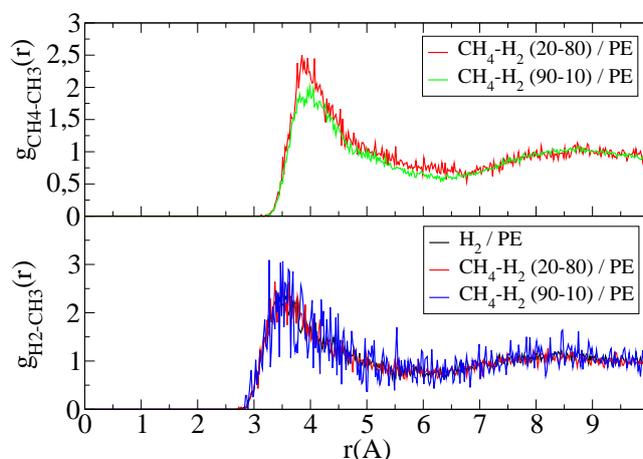


FIGURE 64 – Fonction de distribution radiale $g(r)$ $\text{CH}_4\text{-CH}_3$ (en haut) et $\text{H}_2\text{-CH}_3$ (en bas) pour deux compositions différentes du mélange hydrogène-méthane et pour l'hydrogène pur. La phase gazeuse est à 2,1 MPa et 313 K. Les simulations ont été effectuées dans l'ensemble osmotique avec une contrainte de 80 MPa.

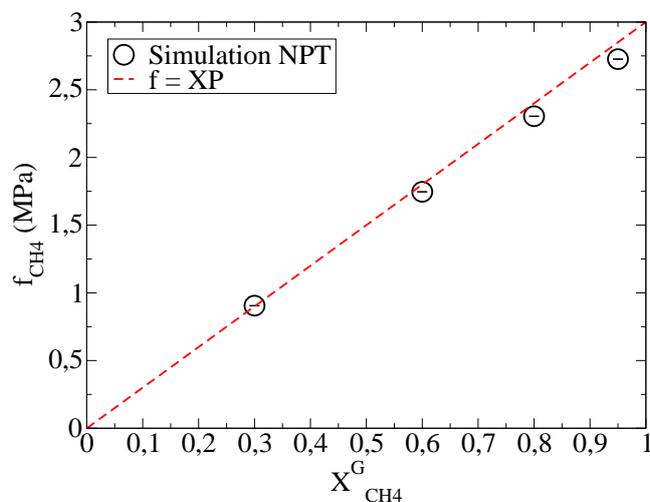


FIGURE 65 – Fugacité du méthane en fonction de sa fraction molaire dans la phase gazeuse. La phase gazeuse est un mélange binaire de méthane et de sulfure d'hydrogène à 3 MPa et 308 K. Les symboles ouverts sont les résultats des simulations dans l'ensemble NPT. La ligne pointillée représente l'état d'un gaz parfait pour lequel la fugacité f_i et la pression partielle $x_i P$ sont égales.

dentielles. Cependant, des simulations ont été réalisées avec ces conditions de pression, de température et de composition. Afin d'enrichir les résultats, une troisième

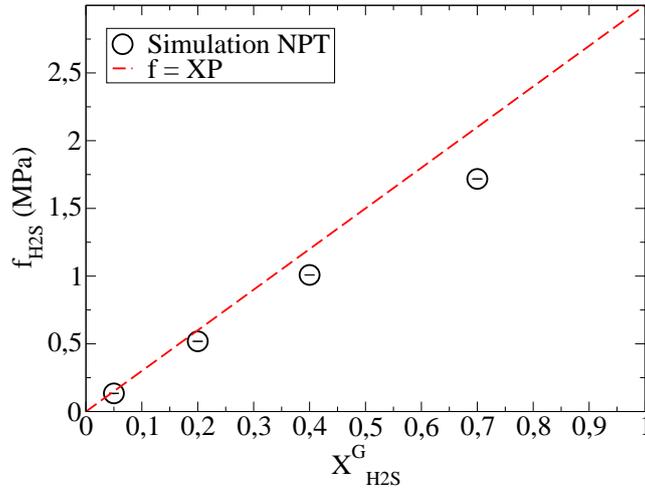


FIGURE 66 – Fugacité du sulfure d’hydrogène en fonction de sa fraction molaire dans la phase gazeuse. La phase gazeuse est un mélange binaire de méthane et de sulfure d’hydrogène à 3 MPa et 308 K. Les symboles ouverts sont les résultats des simulations dans l’ensemble NPT. La ligne pointillée représente l’état d’un gaz parfait pour lequel la fugacité f_i et la pression partielle $x_i P$ sont égales.

composition de mélange a été étudiée. Il s’agit du mélange H₂S 2%-CO₂ 20%-CH₄ 78% (noté 2-20-QS).

Conformément aux procédures habituelles, nous commençons par une simulation NPT de la phase gazeuse. Les fugacités des trois espèces sont représentées sur les figures 72, 73 et 74. La figure 72 montre que la fugacité du sulfure d’hydrogène est inférieure à sa pression partielle. La figure 73 montre les fugacités du méthane. Elles sont clairement inférieures aux pressions partielles du méthane. Pour le dioxyde de carbone les fugacités sont représentées sur la figure 74. Elles sont également plus petites que la pression partielle correspondante (= 2 MPa). Les écarts ainsi observés signifient que le mélange H₂S-CO₂-CH₄ à 10 MPa est assez loin de l’état gaz parfait, c’est-à-dire que les forces inter moléculaires sont importantes. L’apparition d’interactions importantes entre les particules est due à la pression élevée du mélange.

Des simulations dans l’ensemble osmotique ont ensuite été effectuées. Au chapitre 4, la valeur moyenne de la contrainte effective à 333 K a été estimée à 60 MPa. Ici, cette même valeur a été reprise pour calculer la solubilité du mélange CH₄-CO₂-H₂S à cette température. La figure 75 montre les résultats de la simulation pour le sulfure d’hydrogène. D’après cette figure, la concentration en H₂S dans le polyéthylène est proportionnelle à sa fraction molaire à l’état gazeux. Ainsi, la relation linéaire suivante peut être établie :

$$C_{H_2S} \propto X_{H_2S}^G \quad (108)$$

Selon l’équation (99) on a également :

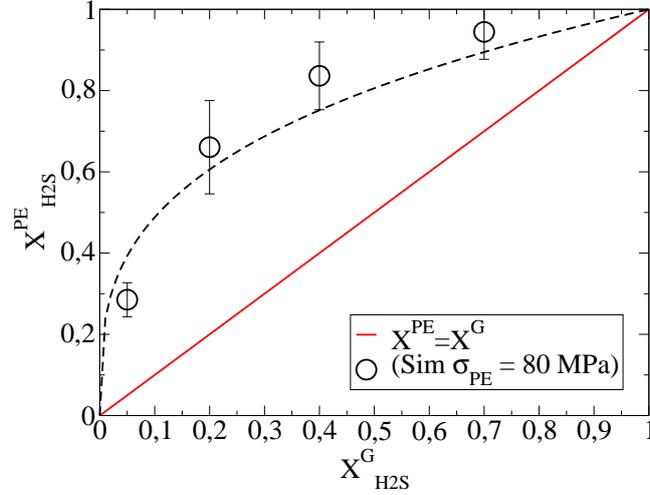


FIGURE 67 – Fraction molaire de sulfure d’hydrogène dans le polyéthylène ($X_{H_2S}^{PE}$) en fonction de la fraction molaire de sulfure d’hydrogène dans la phase gazeuse ($X_{H_2S}^G$) pour un mélange méthane-sulfure d’hydrogène à 3 MPa et 308 K. Les symboles ouverts sont les résultats des simulations dans l’ensemble osmotique avec une contrainte supplémentaire de 80 MPa. La ligne pleine correspond à une composition identique dans les deux phases. La ligne pointillée est une approximation polynomiale des résultats de simulation.

$$S_{H_2S} = \frac{C_{H_2S}}{X_{H_2S}^G P} \quad (109)$$

ce qui conduit à une solubilité partielle de H_2S qui est constante. Ainsi, la solubilité de H_2S , S_{H_2S} , ne dépend pas de la quantité d’ H_2S dans le mélange. Cependant, on ne peut pas relier cet effet à l’idéalité de la solubilité ; il faut étudier encore les concentrations des autres espèces. La concentration du méthane en fonction de sa fraction molaire est présentée sur la figure 76. Cette figure montre que la présence d’une petite fraction de H_2S et de CO_2 peut changer la solubilité du méthane. Dans la gamme des compositions étudiées, la concentration de méthane n’est pas proportionnelle à sa fraction molaire. La figure 77 présente la concentration de dioxyde de carbone pour les trois compositions étudiées. Bien que les fractions molaires de dioxyde de carbone dans le mélange gazeux soient identiques pour toutes les compositions, la concentration de CO_2 est différente. La question est la suivante : cette différence est-elle due à un comportement non-idéal du mélange ou bien elle est liée aux erreurs statistiques des résultats de calcul dans cette fenêtre étroite de composition. Pour répondre à cette question, il faut étudier des compositions très différentes du mélange qui dépasse la période de ce travail.

Dans l’intention de mieux visualiser la perturbation du système, plusieurs fonctions de distribution radiales sont tracées sur les figures 78 et 79. Ces figures montrent

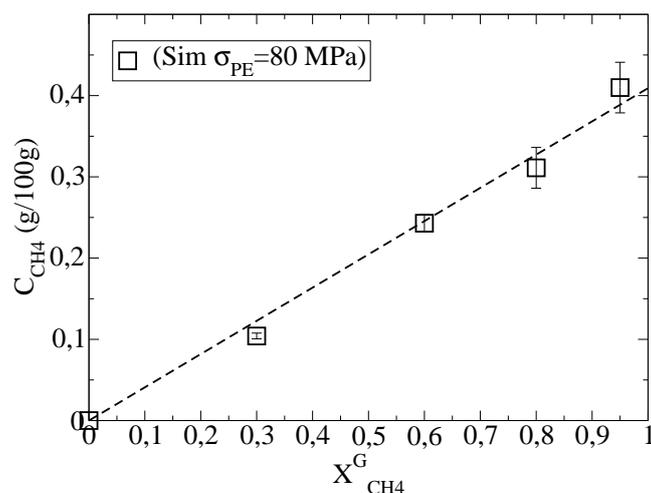


FIGURE 68 – Concentration de méthane dans le polyéthylène en fonction de la fraction molaire de méthane dans la phase gazeuse. La phase gazeuse est un mélange binaire de méthane et de sulfure d’hydrogène à 3 MPa et 308 K. Les symboles ouverts sont les résultats des simulations dans l’ensemble osmotique avec une contrainte supplémentaire de 80 MPa. La ligne pointillée représente la régression linéaire des résultats de simulation.

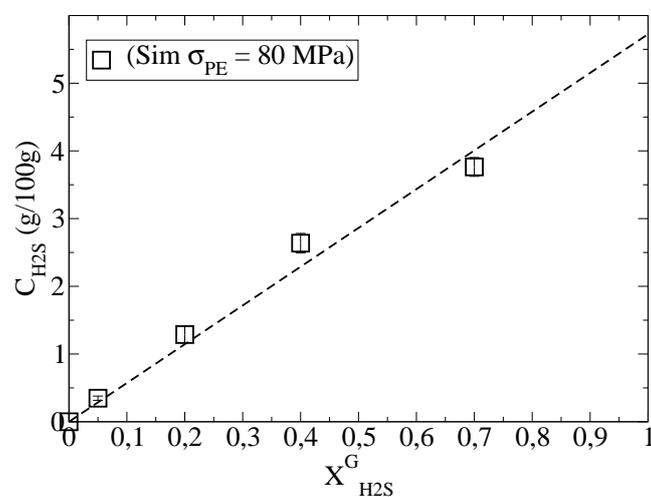


FIGURE 69 – Concentration de sulfure d’hydrogène dans le polyéthylène en fonction de la fraction molaire de sulfure d’hydrogène dans la phase gazeuse. La phase gazeuse est un mélange de méthane et de sulfure d’hydrogène à 3 MPa et 308 K. Les symboles ouverts sont les résultats des simulations dans l’ensemble osmotique avec une contrainte supplémentaire de 80 MPa. La ligne pointillée représente la régression linéaire des résultats de simulation.

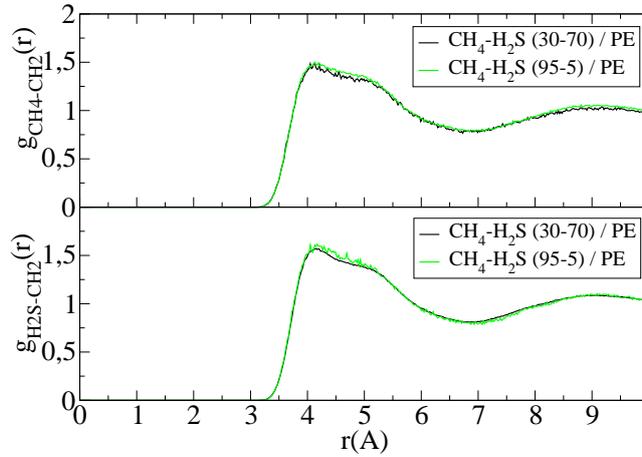


FIGURE 70 – Fonction de distribution radiale $g(r)$ $\text{CH}_4\text{-CH}_2$ (en haut) et $\text{H}_2\text{S-CH}_2$ (en bas) pour deux compositions différentes du mélange. La phase gazeuse est un mélange de méthane et de sulfure d’hydrogène à 3 MPa et 308 K. Les simulations ont été effectuées dans l’ensemble osmotique avec une contrainte de 80 MPa.

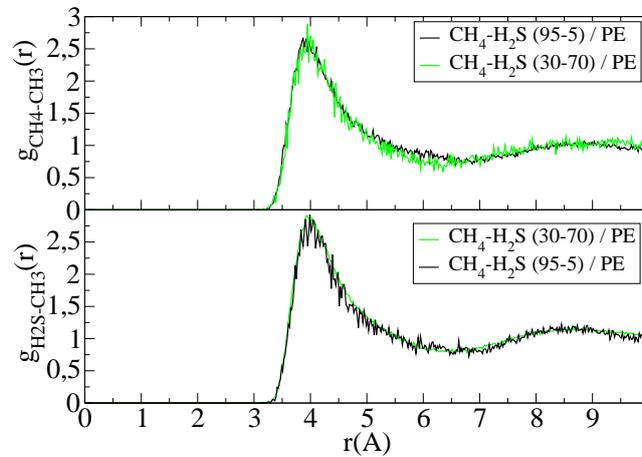


FIGURE 71 – Fonction de distribution radiale $g(r)$ $\text{CH}_4\text{-CH}_3$ (en haut) et $\text{H}_2\text{S-CH}_3$ (en bas) pour deux compositions différentes du mélange. La phase gazeuse est un mélange de méthane et de sulfure d’hydrogène à 3 MPa et 308 K. Les simulations ont été effectuées dans l’ensemble osmotique avec une contrainte de 80 MPa.

que les distributions des différentes espèces gazeuses autour des groupements terminaux des chaînes et autour des groupements CH_2 ne sont pas influencées d’une façon significative pour différentes compositions étudiées.

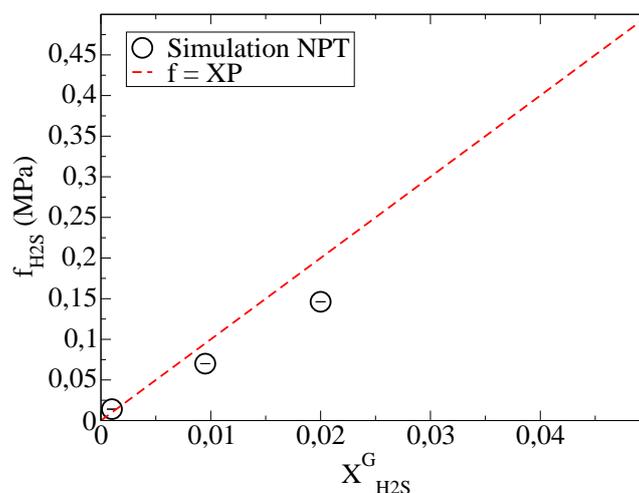


FIGURE 72 – Fugacité de sulfure d’hydrogène en fonction de sa fraction molaire dans la phase gazeuse. La phase gazeuse est un mélange ternaire de méthane, de sulfure d’hydrogène et de dioxyde de carbone à 10 MPa et 333 K. Les symboles ouverts sont les résultats des simulations dans l’ensemble NPT. La ligne pointillée représente l’état gaz parfait pour lequel la fugacité f_i et la pression partielle x_iP sont égales.

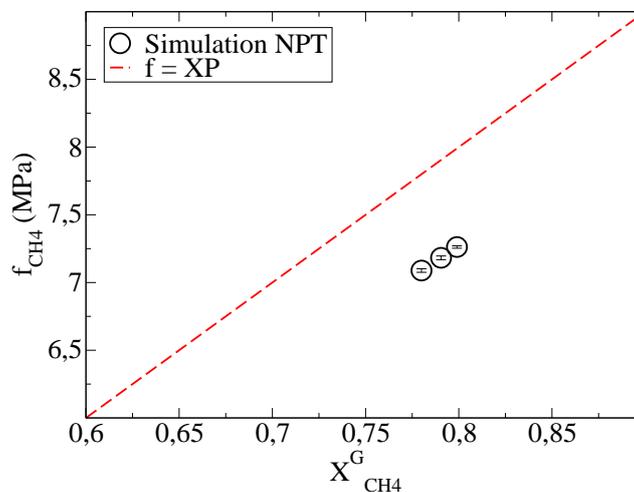


FIGURE 73 – Fugacité de méthane en fonction de sa fraction molaire dans la phase gazeuse. La phase gazeuse est un mélange ternaire de méthane, de sulfure d’hydrogène et de dioxyde de carbone à 10 MPa et 333 K. Les symboles ouverts sont les résultats des simulations dans l’ensemble NPT. La ligne pointillée représente l’état gaz parfait pour lequel la fugacité f_i et la pression partielle x_iP sont égales.

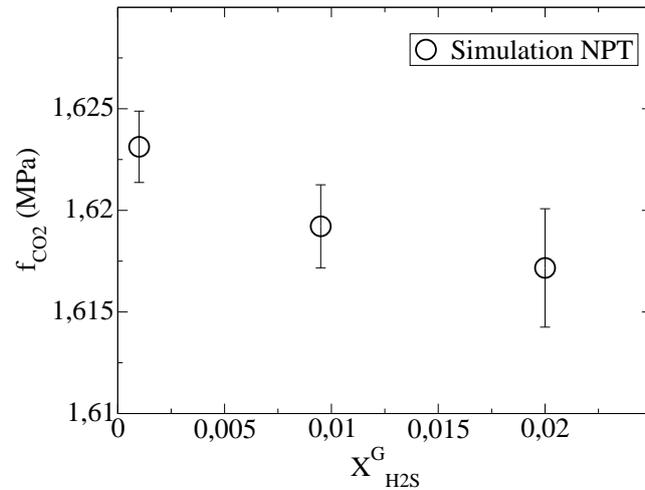


FIGURE 74 – Fugacité de dioxyde de carbone en fonction de la fraction molaire de sulfure d’hydrogène dans la phase gazeuse. La phase gazeuse est un mélange ternaire de méthane, de sulfure d’hydrogène et de dioxyde de carbone à 10 MPa et 333 K. Les symboles ouverts sont les résultats des simulations dans l’ensemble NPT.

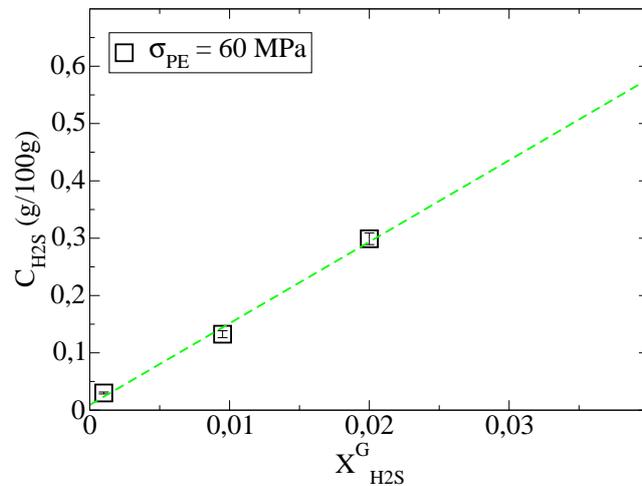


FIGURE 75 – Concentration de sulfure d’hydrogène dans le polyéthylène en fonction de la fraction molaire de sulfure d’hydrogène dans la phase gazeuse. La phase gazeuse est un mélange ternaire de méthane, de sulfure d’hydrogène et de dioxyde de carbone à 10 MPa et 333 K. Les symboles ouverts sont les résultats des simulations dans l’ensemble osmotique avec une contrainte supplémentaire de 60 MPa. La ligne pointillée représente la régression linéaire des résultats de simulation.

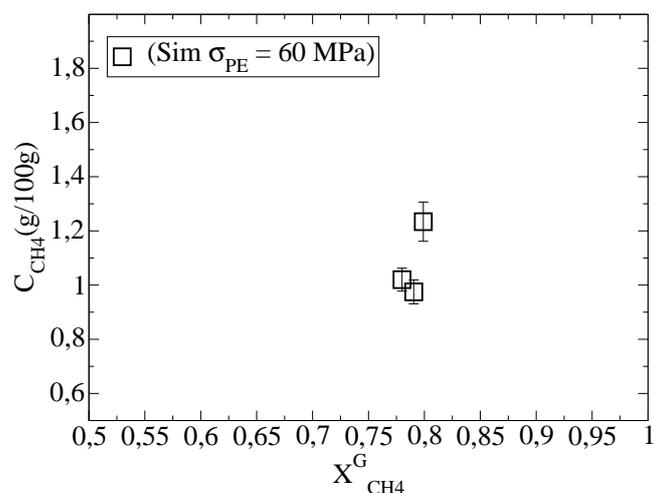


FIGURE 76 – Concentration de méthane dans le polyéthylène en fonction de la fraction molaire de méthane dans la phase gazeuse. La phase gazeuse est un mélange ternaire de méthane, de sulfure d’hydrogène et de dioxyde de carbone à 10 MPa et 333 K. Les symboles ouverts sont les résultats des simulations dans l’ensemble osmotique avec une contrainte supplémentaire de 60 MPa.

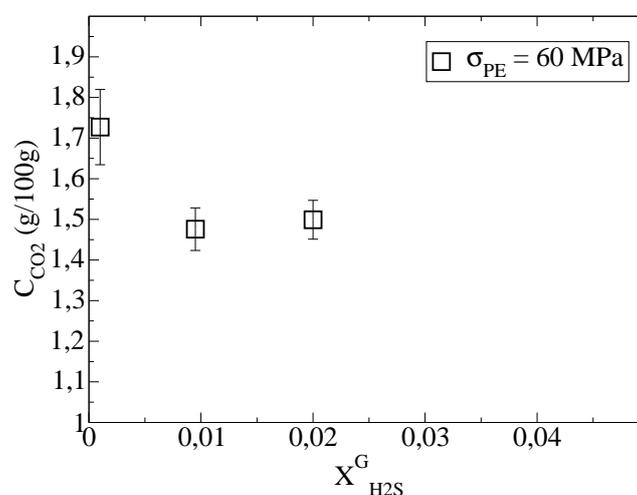


FIGURE 77 – Concentration de dioxyde de carbone dans le polyéthylène en fonction de la fraction molaire de sulfure d’hydrogène dans la phase gazeuse. La phase gazeuse est un mélange ternaire de méthane, de sulfure d’hydrogène et de dioxyde de carbone à 10 MPa et 333 K. Les symboles ouverts sont les résultats des simulations dans l’ensemble osmotique avec une contrainte supplémentaire de 60 MPa. La ligne pointillée représente la régression linéaire des résultats de simulation.

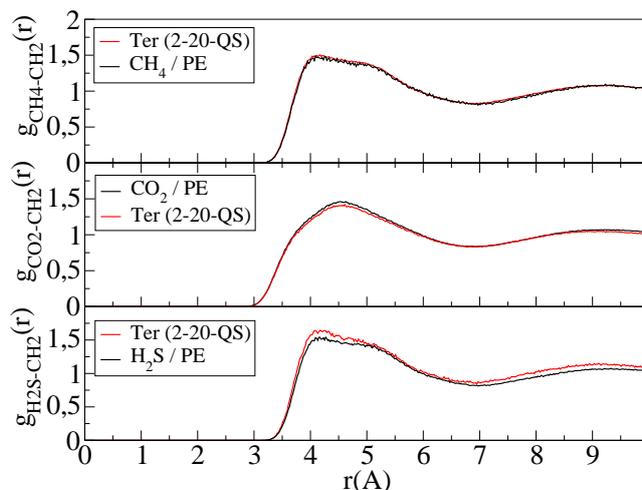


FIGURE 78 – Fonction de distribution radiale $g(r)$ $\text{CH}_4\text{-CH}_2$ (en haut), $\text{CO}_2\text{-CH}_2$ (en milieu) et $\text{H}_2\text{S-CH}_2$ (en bas) pour le mélange ternaire de $\text{H}_2\text{S-CO}_2\text{-CH}_4$ et pour les gaz purs. Le mélange ternaire méthane, sulfure d’hydrogène dioxyde de carbone dans la phase gazeuse est à 10 MPa. Le méthane pur, le dioxyde de carbone pur et le sulfure d’hydrogène pur sont respectivement à 5 MPa, 5 MPa et 1,5 MPa. Les simulations ont été effectuées dans l’ensemble osmotique avec une contrainte de 60 MPa à 333 K.

5.5 Conclusion

Dans ce chapitre, trois mélanges binaires et un mélange ternaire ont été étudiés. La fugacité de chaque composant du mélange a été obtenue dans la phase gazeuse. Ensuite, la solubilité de chacun des mélanges dans la phase amorphe du polyéthylène semi-cristallin a été évaluée par simulation dans l’ensemble osmotique. À l’instar de la solubilité des gaz purs, une contrainte effective sur la phase amorphe a été exercée pour reproduire les données expérimentales. Ces travaux conduisent à la même valeur de la contrainte effective. Ce résultat confirme l’unicité de la contrainte effective et le fait qu’elle est seulement liée à la caractéristique de la phase polymère.

En ce qui concerne les mélanges binaires étudiés, aucun effet de non idéalité de solubilité n’est observé : la solubilité en mélange est égale à la solubilité des corps purs. La concentration de chaque gaz dans le polyéthylène est donc calculable à partir de la pression partielle dans l’état gazeux. Par ailleurs, il existe des indices mettant en avant le fait que pour le mélange ternaire $\text{H}_2\text{S-CO}_2\text{-CH}_4$ à une pression de 10 MPa, les solubilités sont sensibles à la composition. Plus de simulations sont nécessaires afin de vérifier cette conjecture.

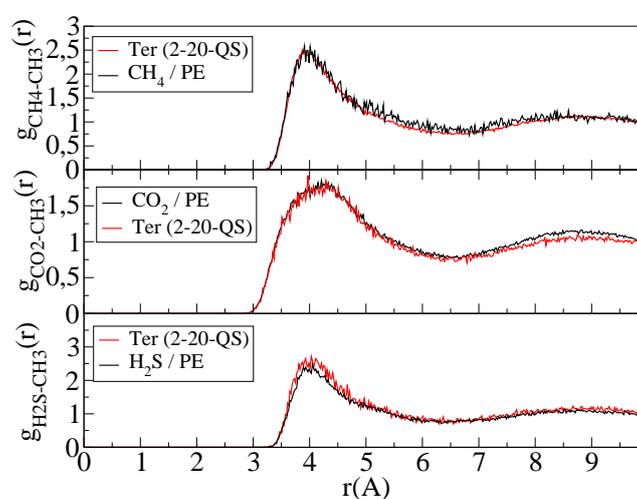


FIGURE 79 – Fonction de distribution radiale $g(r)$ $\text{CH}_4\text{-CH}_3$ (en haut), $\text{CO}_2\text{-CH}_3$ (en milieu) et $\text{H}_2\text{S-CH}_3$ (en bas) pour le mélange ternaire de $\text{H}_2\text{S-CO}_2\text{-CH}_4$ et pour les gaz purs. Le mélange ternaire méthane, sulfure d'hydrogène dioxyde de carbone dans la phase gazeuse est à 10 MPa. Le méthane pur, le dioxyde de carbone pur et le sulfure d'hydrogène pur sont respectivement à 5 MPa, 5 MPa et 1,5 MPa. Les simulations ont été effectuées dans l'ensemble osmotique avec une contrainte de 60 MPa à 333 K.

6 Perméabilité des gaz purs

Dans les chapitres précédents, la méthode de Monte Carlo a été utilisée pour calculer les solubilités de gaz dans la phase amorphe du polyéthylène. Cependant, le flux de gaz à travers des membranes polymères se caractérise par la perméabilité. En ce qui concerne l'application des polymères dans les conduites flexibles ainsi que leurs nombreux usages industriels, c'est plutôt la connaissance de la perméabilité qui est importante. Il a été montré au chapitre 1 que la perméabilité était le produit de la solubilité et du coefficient de diffusion. La solubilité a été calculée au chapitre 4 par la méthode de Monte Carlo. Pour obtenir la perméabilité, il reste à déterminer le coefficient de diffusion. Le présent chapitre est destiné au calcul des coefficients de diffusion par la méthode de dynamique moléculaire. Ensuite, la perméabilité pourra être calculée. Comme les chapitres précédents, seule la phase amorphe sera simulée. Cependant, l'influence de l'environnement cristallin est pris en compte implicitement. Il a été montré aux chapitres précédents qu'une contrainte effective de l'ordre de 80 MPa à 298 K doit être exercée sur la phase amorphe afin de reproduire sa densité moyenne dans le polyéthylène semi-cristallin. Différentes propriétés de transport y compris le coefficient de diffusion sont dépendantes de la densité de l'amorphe. C'est pour cette raison que les simulations de dynamique moléculaire sont aussi réalisées à la densité effective obtenue au chapitre 4.

Dans un premier temps, l'estimation des coefficients de transport dans la phase amorphe par des techniques expérimentales sera discutée. Cette estimation est nécessaire afin de comparer la simulation et l'expérience. Puis, le passage du coefficient d'autodiffusion (calculé par simulation) au coefficient de diffusion fickien (obtenu par la mesure de perméabilité) sera également abordé. Ensuite, les coefficients de diffusion du méthane, du dioxyde de carbone et du sulfure d'hydrogène seront calculés par dynamique moléculaire. A chaque fois, trois pressions de gaz sont étudiées. Nous nous intéresserons ensuite à la perméabilité des gaz. Puis nous étudierons l'effet de la température sur les résultats de calcul et nous montrerons que les paramètres de transport sont des grandeurs thermiquement activées.

6.1 Estimation des coefficients de transport dans la phase amorphe à partir de données expérimentales

Afin de comparer les résultats de simulation avec l'expérience, il faut estimer les coefficients de transport dans la phase amorphe à partir des valeurs expérimentales. Pour la solubilité, cette estimation se fait en divisant la valeur obtenue pour le matériau semi-cristallin par le taux d'amorphe (cf. chapitre 2). Par contre, le coefficient de diffusion dans la phase amorphe ne peut pas être estimé aussi facilement à partir des données expérimentales. Pour les relier, la connaissance du facteur de tortuosité τ aussi bien que du facteur de ralentissement dynamique β est nécessaire. L'une des difficultés est que les facteurs de tortuosité et de ralentissement dynamique ne dépendent pas uniquement de la cristallinité. Ces facteurs s'obtiennent à

partir de certaines hypothèses sur le coefficient de diffusion dans la phase amorphe (D_a). La question qui se pose donc est la suivante : comment peut-on estimer D_a ?

Plusieurs réponses à cette question existent dans la littérature. La première est basée sur une extrapolation. Selon cette méthode le coefficient de diffusion peut être estimé à partir de la diffusion dans l'état fondu du polymère. Étant donnée que la diffusion est un processus activé, comme le montrent les travaux de Takeuchi [161], Muller-Plathe [162, 163] et Boyd *et al.* [106, 164], le coefficient de diffusion dans la phase amorphe serait donc :

$$D_a = D' \exp(-\Delta E_d(1/T - 1/T')) \quad (110)$$

$$Pe_a = Pe' \exp(-\Delta E_{Pe}(1/T - 1/T')) \quad (111)$$

où T' est une température de référence au dessus de la température de fusion T_m du polymère et T correspond à une température quelconque en dessous de T_m . Cependant cette méthode n'est pas assez fiable. Elle sous-entend une énergie d'activation constante dans toute la région de température alors que ce n'est pas toujours le cas. Par exemple, les travaux de van der Vegt [107] mettent en valeur que les mécanismes de diffusion à haute et basse températures sont différents dans le polyéthylène. L'énergie d'activation associée à ce phénomène change en conséquence autour de 360 K.

La deuxième solution est de mesurer le coefficient de diffusion dans un polymère 100% amorphe. Toutefois, pour le polyéthylène, il n'existe pas un état 100% amorphe à basse température. D'autres polymères, à l'instar du caoutchouc, sont souvent considérés comme analogue amorphe du polyéthylène [69]. C'est en se basant sur ce principe que Michaels *et al.* [69] déterminent les facteurs τ et β dans différents échantillons de polyéthylène. Ainsi, l'expression suivante peut être écrite :

$$D_a \simeq D^{Caoutchouc} = \tau\beta D \quad (112)$$

$$Pe_a \simeq D^{Caoutchouc} S_a = \frac{\tau\beta}{\alpha} Pe \quad (113)$$

L'hypothèse d'équivalence entre D_a et $D^{Caoutchouc}$ n'est pas assez solide. Du point de vue moléculaire, les structures des chaînes de caoutchouc et de polyéthylène sont différentes. De plus, cette hypothèse est fondée sur les comportements de ces polymères à l'état fondu et n'est pas vérifiée dans l'état semi-cristallin.

Une troisième solution pour estimer le coefficient de diffusion dans la phase amorphe a été proposée par Krishna *et al.* [106]. Ils ont considéré le polymère comme une dispersion homogène des lamelles cristallines. Ils ont également supposé que la diffusion dans la direction perpendiculaire aux lamelles est nulle. Puis, en établissant une analogie entre le tenseur de diffusion et le tenseur diélectrique ils ont donné une estimation de la limite inférieure de D_a . Ils ont obtenu :

$$D_1 = \frac{3}{2\alpha}D \quad (114)$$

Où D_1 est la limite inférieure du coefficient de diffusion dans la phase amorphe. On a donc :

$$D_a \geq D_1$$

Ainsi on peut également donner la limite inférieure de perméabilité :

$$Pe_1 = D_1 S_a = \frac{3}{2\alpha^2} Pe \quad (115)$$

où

$$Pe_a \geq Pe_1$$

Krishna *et al.* [106] ont corrigé les données expérimentales de Michaels [69] par l'équation (114) et ont comparé ces données corrigées à des résultats de simulation. Les simulations de Krishna *et al.* donnent un bon ordre de grandeur par rapport aux valeurs ainsi corrigées.

Dans ce travail, nous allons comparer nos résultats de simulation avec des valeurs estimées par les trois méthodes présentées dans cette section.

6.2 Diffusion

6.2.1 De l'autodiffusion à la diffusion fickienne

Concernant le processus de diffusion, plusieurs coefficients de diffusion peuvent être définis. Dans l'annexe A trois coefficients sont présentés : le coefficient d'autodiffusion (D_1^*), le coefficient de diffusion Maxwell-Stefan D_{12}^{MS} et celui de diffusion fickienne D_{12} . Dans l'expression de la perméabilité et dans les phénomènes de transport, c'est le coefficient de diffusion fickien qui intervient. En revanche, ce qui sera calculé par la dynamique moléculaire est le coefficient d'autodiffusion. Dans cette partie on reliera ces deux grandeurs *a priori* différentes.

Dans un système gaz-polymère, la mobilité des chaînes de polymère est beaucoup plus restreinte que celle des petites molécules de gaz¹⁸. La diffusion du polyéthylène est environ 100 fois plus petite que celle des molécules absorbées. En effet, les centres de masse des chaînes sont pratiquement fixes durant la période de diffusion des gaz. Si on néglige la vitesse moyenne des chaînes devant la vitesse des particules absorbées, la diffusion de Maxwell-Stefan se réduit au coefficient d'autodiffusion. Cela peut être démontré rigoureusement à partir de l'équation (137) de l'annexe A en négligeant u_2 devant u_1 . Ainsi, pour la diffusion de gaz dans un polymère, on a :

¹⁸. Ce phénomène est aussi observé dans nos simulations. On reviendra sur ce sujet dans la prochaine partie

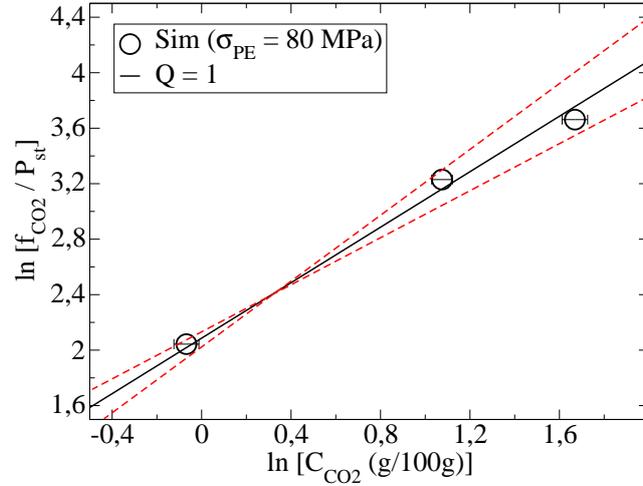


FIGURE 80 – Logarithme de la fugacité du dioxyde de carbone en fonction du logarithme de sa concentration à 293 K. Les résultats sont obtenus par des simulations de Monte Carlo dans l'ensemble osmotique sous une contrainte supplémentaire de 80 MPa. La pente de cette courbe est définie comme le facteur thermodynamique. La ligne pleine correspond à une pente égale à un. Les lignes pointillées correspondent à des pentes minimale et maximale pouvant passer pas tous les points dans la limite de leurs barres d'erreurs.

$$D_{12}^{MS} \simeq D_1^*$$

Par conséquent, avec la notation introduite au chapitre 2 pour la diffusion dans la phase amorphe du polymère semi-cristallin, on aura :

$$D_a = D_a^* Q \quad (116)$$

où D_a^* est le coefficient d'autodiffusion dans la phase amorphe et Q est le facteur thermodynamique donné par :

$$Q = \frac{\partial \ln (f/P_{st})}{\partial \ln (C)}$$

où f est la fugacité du gaz, P_{st} est la pression standard et C est sa concentration du gaz dissous en g/100g.

Le facteur thermodynamique peut être évalué par différentes méthodes. Afin d'estimer Q dans nos calculs, il faut connaître la fugacité du gaz en fonction de sa concentration dissous. Cette information est déjà fournie par les simulations de Monte Carlo dans l'ensemble osmotique. La fugacité est un paramètre d'entrée de la simulation tandis que la concentration est le résultat du calcul. La pente du logarithme de la fugacité en fonction du logarithme de la concentration pour différentes

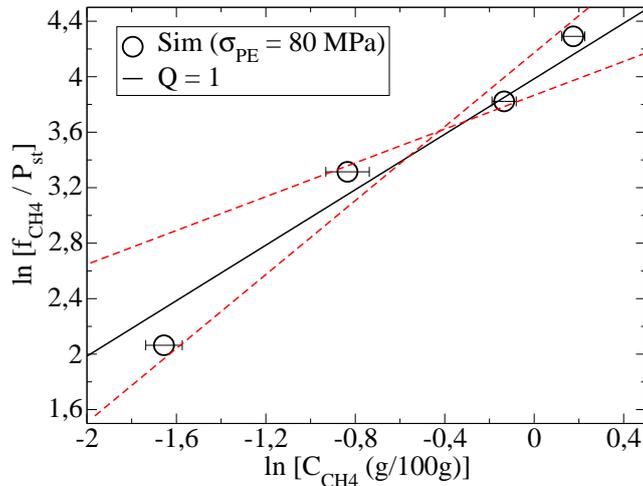


FIGURE 81 – Logarithme de la fugacité du méthane en fonction du logarithme de sa concentration à 298 K. Les résultats sont obtenus par des simulations de Monte Carlo dans l’ensemble osmotique sous une contrainte supplémentaire de 80 MPa. La pente de cette courbe est définie comme le facteur thermodynamique. La ligne pleine correspond à une pente égale à un. Les lignes pointillées correspondent à des pentes minimale et maximale pouvant passer pas tous les points dans la limite de leurs barres d’erreurs.

pressions donne une estimation du facteur Q . La figure 80 représente le logarithme de la fugacité du dioxyde de carbone en fonction de sa concentration sous une contrainte effective de 80 MPa. La ligne pleine correspond à la pente d’unité avec une incertitude d’environ 20% qui est illustrée par les lignes pointillées. Une pente égale à un signifie une relation de proportionnalité entre la concentration et la fugacité de gaz. De la même manière, la figure 81 représente le logarithme de la fugacité par rapport à la concentration pour le méthane. Dans ce cas, Q est à nouveau très proche de 1. Le résultat pour l’absorption du sulfure d’hydrogène est représenté sur la figure 82. Le facteur thermodynamique est toujours très proche de l’unité. Nous rappelons qu’il peut y avoir d’autres techniques pour évaluer le facteur thermodynamique. Prenons comme exemple la méthode de PC-SAFT qui est utilisé par Zabala *et al.* [165] pour calculer le facteur thermodynamique dans les petits alcanes. Néanmoins, la simulation moléculaire donne accès aux grandeurs nécessaires pour effectuer une première estimation de ce facteur.

Le facteur thermodynamique est considéré comme étant égale à 1 par la suite. Ainsi, la diffusion fickienne est égale à la diffusion de Maxwell-Stefan. La diffusion de Maxwell-Stefan, quant-à-elle, est estimée par l’autodiffusion dans le polymère. Donc, dans la phase amorphe le coefficient de diffusion fickien D_a est remplacé par le coefficient d’autodiffusion D_a^* :

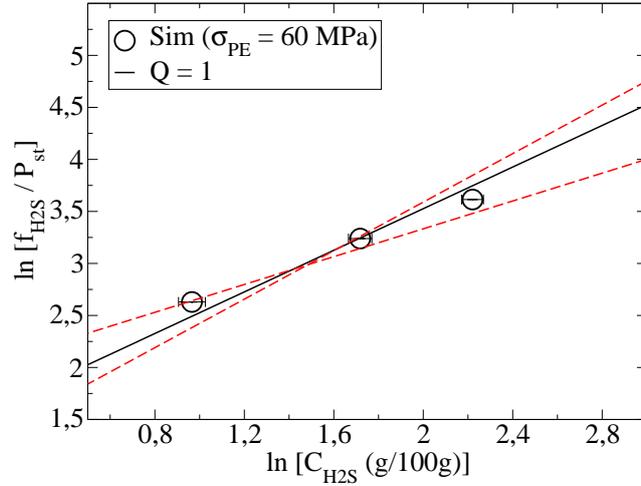


FIGURE 82 – Logarithme de la fugacité du sulfure d’hydrogène en fonction du logarithme de sa concentration à 333 K. Les résultats sont obtenus par des simulations de Monte Carlo dans l’ensemble osmotique sous une contrainte supplémentaire de 60 MPa. La pente de cette courbe est définie comme le facteur thermodynamique. La ligne pleine correspond à une pente égale à un. Les lignes pointillées correspondent à des pentes minimale et maximale pouvant passer pas tous les points dans la limite de leurs barres d’erreurs.

$$D_a \simeq D_a^* \quad (117)$$

Dans les pages suivantes, nous calculerons le coefficient d’autodiffusion par dynamique moléculaire mais nous le repérerons avec un simple D_a . Cette approximation sera la base des prochains calculs de diffusion et de perméabilité par dynamique moléculaire dans ce travail.

6.2.2 Calcul du coefficient de diffusion par dynamique moléculaire

Les simulations de dynamique moléculaire s’appuient sur les résultats des 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 soit 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. Cette densité est choisie pour une contrainte effective ($\sigma_{PE} = \sigma_{eff}$) ou pour une contrainte nulle ($\sigma_{PE} = 0$). Une fois la configuration équilibrée, le coefficient de diffusion est calculé par des simulations NVT longues de 80 ns et dont le pas d’intégration est de 2 fs. Les positions des particules ainsi que leurs vitesses sont enregistrées tous les 10 ps. D’autres détails de simulation sont précisés dans l’annexe D.

Le processus de diffusion dans le polymère à haute température est semblable à celui d'un fluide. Lorsque la température diminue, le mécanisme de diffusion peut être différent. Par exemple, dans les polymères vitreux, les molécules de gaz 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 [166]. Ce mécanisme s'appelle «*hopping mecanism*» [167–170]. Dans nos simulations, la trajectoire des molécules de CO₂ à 293 K est illustrée sur la figure 83. D'après cette figure, on peut voir l'existence de régions où les molécules de CO₂ reste quasiment enfermées. Ensuite, grâce aux fluctuations naturelles des chaînes de polymère, les molécules de gaz peuvent passer d'un site à un autre site. La figure 83 montre aussi que la taille de ces sites ne dépasse pas 7 à 8 Å. La figure 84 montre les déplacements individuels de ces deux molécules de CO₂ en fonction du temps. D'après cette courbe, les molécules peuvent osciller dans le même site pendant plusieurs centaines de picosecondes. Néanmoins, cette observation ne correspond pas exactement au «*hopping mecanism*»; car les molécules sont relativement mobiles dans chaque site et le passage d'un site à l'autre est parfois continu (cf. figures 83 et 84).

On a étudié également la diffusion des molécules gazeuses selon chaque direction de l'espace. Le déplacement carré moyen du CO₂ suivant les directions X, Y et Z est illustré sur la figure 85. On constate que les déplacements moyens des molécules dans les différentes directions ont pratiquement les mêmes valeurs. Cela montre que la diffusion dans le polymère amorphe est un phénomène isotrope.

Nous nous intéressons maintenant au déplacement carré moyen (MSD¹⁹) de différentes espèces. Les déplacements carrés moyens du polyéthylène et du dioxyde de carbone en fonction du temps sont représentés sur la figure 86. On montre ici que le déplacement carré moyen du polyéthylène au bout de 10 ns est environ 100 fois plus faible que celui de CO₂. Comme supposé plus haut, la propagation des chaînes du polymère est négligeable devant la propagation des petites molécules de gaz. C'est pour cette raison que le coefficient de diffusion de Maxwell-Stefan du gaz a été approché par le coefficient d'autodiffusion (cf. partie 6.2.1). Par la suite, nous nous intéresserons uniquement au coefficient d'autodiffusion du gaz et nous mettrons de côté celui du polyéthylène.

En général, on peut imaginer une loi de puissance entre le MSD et le temps avec un exposant α :

$$\text{MSD} \propto t^\alpha$$

La dérivée temporelle du MSD sera alors :

$$\frac{\partial \text{MSD}}{\partial t} \propto \alpha t^{\alpha-1}$$

La période pendant laquelle α est égal à 1 s'appelle région de diffusion normale. Dans cette région la dérivée temporelle du MSD est constante. Le coefficient de diffusion est calculé dans cette région. La figure 87 illustre l'évolution du MSD par rapport

19. *Mean Square Displacement*

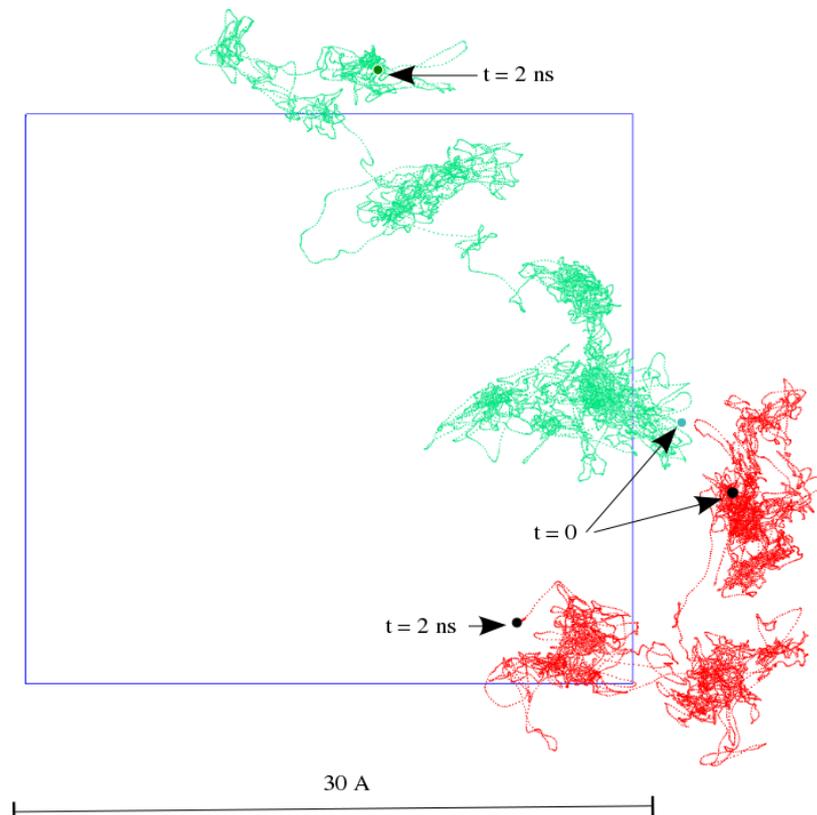


FIGURE 83 – Trajectoire des molécules de CO₂ dans le polyéthylène amorphe à 293 K, visualisée en utilisant la logiciel VMD. Cette trajectoire est obtenue par dynamique moléculaire durant un période de 2 ns dans laquelle chaque point représente un intervalle de 1 ps. La simulation a été effectuée sous une contrainte effective de 80 MPa avec une pression 5 MPa de gaz. Ce système contient 18 molécules de CO₂ dont 2 sont représentées ici. Chaque molécule est distinguée par une couleur différente.

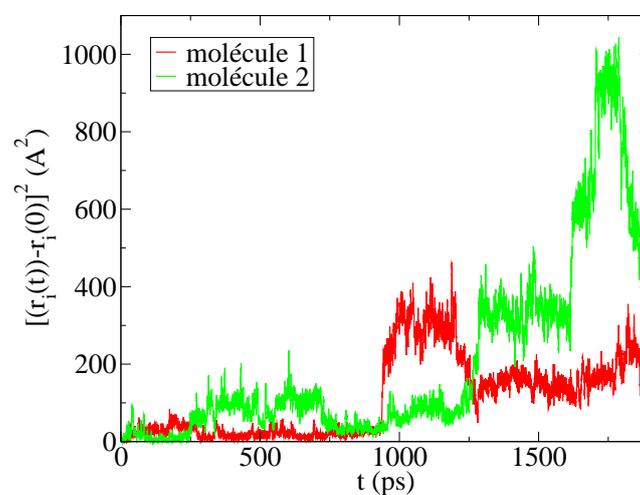


FIGURE 84 – Déplacements individuels des molécules de CO_2 dans le polyéthylène à 293 K. La simulation a été effectuée sous une contrainte effective de 80 MPa avec une pression de gaz de 5 MPa. Chaque couleur correspond à une molécule (même couleur que sur la figure 83).

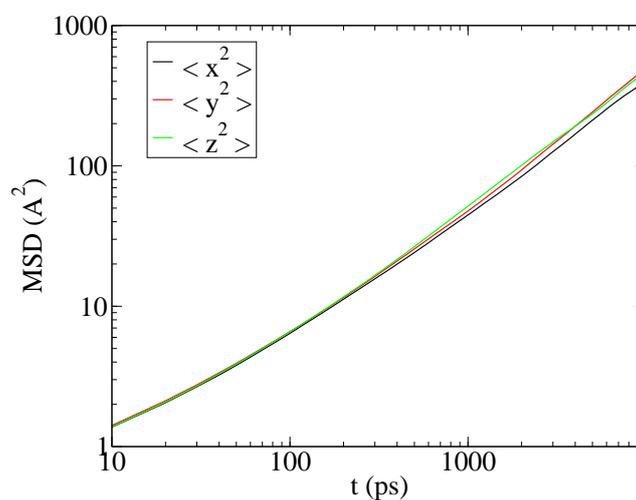


FIGURE 85 – Déplacements carrés moyens du CO_2 dans le polyéthylène suivant les trois directions de l'espace à 293 K. La simulation a été effectuée sous une contrainte effective de 80 MPa avec une pression de gaz de 5 MPa.

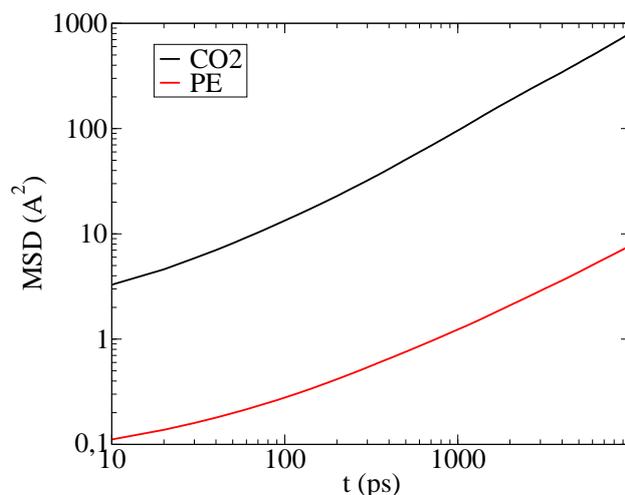


FIGURE 86 – Déplacements carrés moyens du CO_2 et du polyéthylène à 293 K en fonction du temps. La simulation a été effectuée sous une contrainte effective de 80 MPa avec une pression de gaz de 0,8 MPa.

au temps pour le dioxyde de carbone dans le polyéthylène. La dérivée temporelle de cette courbe est représentée en bas de la figure. Conformément à la loi d'Einstein (cf. annexe A), le coefficient de diffusion est proportionnel à la dérivée temporelle du déplacement carré moyen dans les temps longs. Cependant, l'enregistrement du MSD ne peut pas dépasser le temps total de simulation. En plus, pour les temps longs, la qualité du MSD moyen se dégrade en raison du nombre insuffisant de fenêtres de temps. La région de diffusion normale dans laquelle la dérivée temporelle est pratiquement constante est distinguée par la couleur verte dans la figure 87. Cette région sert à calculer le coefficient de diffusion. L'erreur sur la valeur de diffusion est définie ici par la fluctuation de la dérivée temporelle dans cette région. Tous les coefficients de diffusion ainsi que les barres d'erreur seront calculés de la même manière dans les paragraphes suivants.

Après avoir déterminé la méthode de calcul du coefficient de diffusion, les simulations de dynamique moléculaire qui ont été réalisées pour plusieurs systèmes sont présentées. Les résultats des calculs de diffusion du dioxyde de carbone dans le polyéthylène à 293 K sont représentés sur la figure 88. Trois pressions du gaz sont étudiées : 0,8 MPa, 2,9 MPa et 5 MPa. Deux séries de simulations y sont comparées. La première est réalisée avec une contrainte nulle et la deuxième sous une contrainte effective de 80 MPa. Les coefficients de diffusion augmentent avec la concentration de CO_2 . Prenons la diffusion dans la limite des faibles concentrations de gaz. Dans cette limite, la diffusion sous une contrainte 80 MPa est environ 3 fois plus faible que la diffusion sous contrainte nulle. Cela vient du fait que la densité du polymère sous contrainte effective est plus importante que celle sous une contrainte nulle. La densité plus élevée laisse moins d'espace disponible pour les diffusants et donc le co-

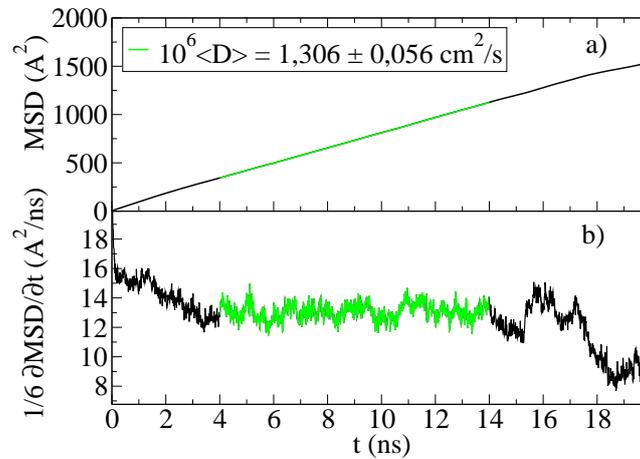


FIGURE 87 – Évolution du déplacement carré moyen (a) et sa dérivée temporelle (b) en fonction du temps. Le résultat correspond à la simulation de 3 molécules de CO_2 dans 15 chaînes de $n\text{C}_{70}$ à 293 K sous une contrainte de 80 MPa. La région de diffusion normale dans laquelle la pente du MSD est pratiquement constante est distinguée par la couleur verte. La valeur du coefficient de diffusion dans cette région est donnée sur la figure.

efficient de diffusion sera plus petit. La figure 88 montre que la contrainte effective donne des coefficients de diffusion proches des valeurs estimées d'après les données de Michaels [69] (par les équations 112 et 114), d'après les données de Pino [171] (par l'équation 114) et d'après les données issues de l'expérience du temps retard de Laguna [172] (par l'équation 114). Le déplacement minimale des particules mesurable en RMN est compris entre 0,1 et 1 μm [173]. Or ce déplacement est de l'ordre des tailles des hétérogénéités du matériau semi-cristallin. Le coefficient de diffusion obtenu en RMN ne peut pas être corrigé facilement pour donner celui dans la phase amorphe. Par conséquent, nous n'avons pas corrigé les données RMN de Laguna. Par ailleurs, les mesures RMN [172] conduisent à un coefficient de diffusion très grand. Pour expliquer cet écart, il faut noter que l'échantillon utilisé en RMN contenait uniquement 26% de cristallinité contre une cristallinité d'environ 50% dans les expériences du temps retard. En dépit de ces raisonnements, l'origine de cet écart important n'a pas été expliquée par Laguna. Toutefois, ils avouent qu'il y a une large distribution des valeurs mesurées du coefficient de diffusion et qu'un ordre de grandeur de différence n'est pas anormal. Sur la figure 88, l'extrapolation des données de Durrill *et al.* [174] à haute température a également été représentée. La valeur ainsi obtenue est proche de la valeur obtenue par simulation sous contrainte nulle. Cela est tout à fait cohérent puisque la méthode d'extrapolation ne prend pas en compte l'effet de cristallinité. Donc, à basse température, elle donne la diffusion dans un état hypothétique 100% amorphe où il n'y a aucune contrainte supplémentaire.

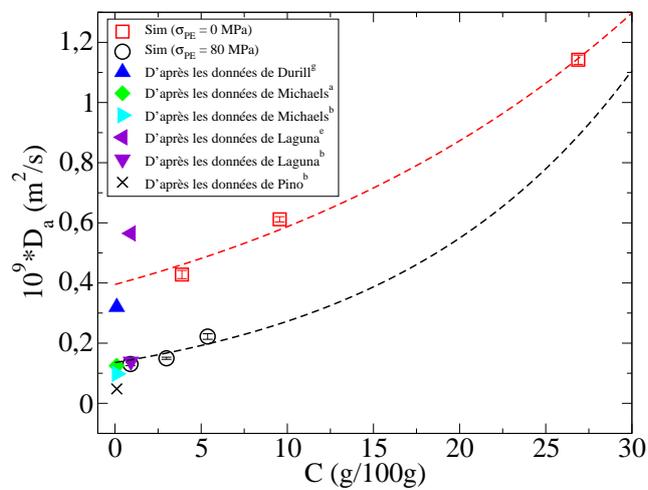


FIGURE 88 – Coefficients de diffusion du dioxyde de carbone à 293 K en fonction de sa concentration. Les résultats de simulation sont obtenus à la fois pour une contrainte nulle (couleur rouge) et pour une contrainte effective de 80 MPa (couleur noir). Les lignes pointillées sont des ajustements exponentiels et montrent la tendance générale de la diffusion avec la concentration (cf. équation (12)). ^a Valeur estimée par l'équation (112), ^b Valeur estimée par l'équation (114), ^g Valeur estimée par l'équation (110), ^e Valeur obtenue par RMN

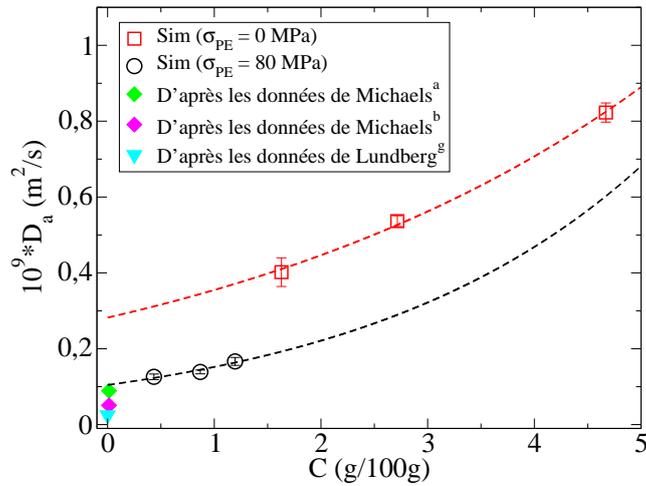


FIGURE 89 – Coefficients de diffusion du méthane à 298 K en fonction de sa concentration. Les résultats de simulation sont obtenus à la fois pour une contrainte nulle (couleur rouge) et pour une contrainte effective de 80 MPa (couleur noire). Les lignes pointillées sont des ajustements exponentiels et montrent la tendance générale de la diffusion avec la concentration (cf. équation (12)). ^a Valeur estimée par l'équation (112), ^b Valeur estimée par l'équation (114), ^g Valeur estimée par l'équation (110)

La figure 89 illustre les résultats de simulation de la diffusion de méthane à 298 K. Les calculs sont effectués avec ou sans contrainte effective. Nous observons, de nouveau, une augmentation du coefficient de diffusion avec la concentration. La figure 89 montre aussi que les coefficients de diffusion sous contrainte effective sont proches des différentes estimations effectuées à partir des données expérimentales de Michaels [69]. En revanche, les valeurs reportées par Lundberg [142] donnent un coefficient de diffusion plus petit comparativement aux données de Michaels et à nos résultats de simulation.

Pour le sulfure d'hydrogène, les coefficients de diffusion sont calculés à 333 K. Aucune donnée expérimentale n'est disponible pour ce gaz et les simulations sont purement prédictives. D'après les chapitres précédents, la contrainte effective à cette température est de 60 MPa. Les simulations de dynamique moléculaire sont donc réalisées sous cette contrainte effective. Trois pressions de gaz sont simulées : 1,5 MPa, 3 MPa et 5 MPa. La figure 90 montre les résultats de simulation de la diffusion du sulfure d'hydrogène. Toutes les valeurs de coefficient de diffusion obtenues par nos simulations sont résumées dans le tableau 8.

Quant à la dépendance du coefficient de diffusion avec la concentration, on remarque toujours la même tendance quel que soit le gaz étudié. L'augmentation du coefficient de diffusion avec la concentration est due au phénomène de plastification du polyéthylène. Afin de quantifier cette plastification, on peut utiliser la relation 12 du chapitre 2. L'ajustement des résultats de simulation avec cette équation donne

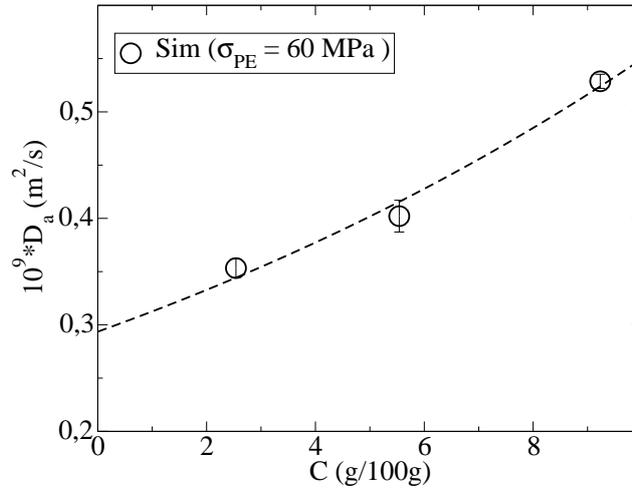


FIGURE 90 – Coefficients de diffusion du sulfure d’hydrogène à 333 K en fonction de sa concentration. Les simulations ont été réalisées avec une contrainte effective de 60 MPa. La ligne pointillée est un ajustement exponentiel et montre la tendance générale de la diffusion avec la concentration.

	σ_{eff} (MPa)	P (MPa)	$10^9 * D_a$ (m ² /s) ($\sigma_{PE} = 0$)	$10^9 * D_a$ (m ² /s) ($\sigma_{PE} = \sigma_{eff}$)
CO ₂ (293 K)	80	0,8	0,428 ± 0,014	0,131 ± 0,006
		2,9	0,612 ± 0,009	0,150 ± 0,004
		5	1,142 ± 0,015	0,222 ± 0,009
CH ₄ (298 K)	80	2,9	0,402 ± 0,038	0,126 ± 0,007
		5	0,536 ± 0,014	0,139 ± 0,005
		8,4	0,823 ± 0,025	0,167 ± 0,010
H ₂ S (333 K)	60	1,5	-	0,353 ± 0,009
		3	-	0,402 ± 0,015
		5	-	0,529 ± 0,007

TABLE 8 – Coefficients de diffusion du méthane, du dioxyde de carbone et du sulfure d’hydrogène dans la phase amorphe du polyéthylène. Pour chaque température la valeur de la contrainte effective est rappelée. Les résultats sont obtenus par dynamique moléculaire avec ou sans contrainte effective pour différentes pressions de gaz.

accès à deux paramètres : le coefficient de diffusion à dilution infinie D_a^∞ et la constante γ . Ce deuxième facteur est une grandeur intensive qui caractérise le taux de plastification. L’inverse de γ peut être exprimé dans une unité de concentration (g/100g ou cm³(STP)/cm³). On a recueilli dans le tableau 9 les valeurs obtenues pour D_a^∞ et pour γ^{-1} .

	T (K)	$10^9 * D_a^\infty$ (m ² /s)	γ^{-1} (g/100g)
CO ₂	293	0,11 ± 0,02	7,8 ± 3,0
CH ₄	298	0,10 ± 0,05	2,7 ± 1,5
H ₂ S	333	0,29 ± 0,05	15,9 ± 6,4

TABLE 9 – Coefficients de diffusion à dilution infinie et constantes de plastification pour trois gaz différents. Les paramètres sont obtenus par ajustement des résultats de simulation sous contrainte effective avec l'équation (12).

6.3 Perméabilité

La détermination des coefficients de diffusion par dynamique moléculaire et les solubilités par Monte Carlo, nous fournit les informations nécessaires pour évaluer la perméabilité. La perméabilité s'obtient en multipliant le coefficient de diffusion par la solubilité. Ces deux dernières grandeurs sont calculées sous contrainte effective afin de prendre en compte l'effet des régions cristallines. Les perméabilités du CO₂ et du CH₄ sous une contrainte effective de 80 MPa sont représentées sur la figure 91.a pour trois pressions de gaz. Les estimations effectuées à partir des données de Michaels [69] figurent également sur ce graphe. Elles sont assez proches des perméabilités obtenues par simulation. Cet accord est prometteur car il assure la validité de la méthodologie employée aussi bien en dynamique moléculaire qu'en Monte Carlo.

Les perméabilités de l'H₂S dans le polyéthylène amorphe à 333 K pour trois pressions sont illustrées sur la figure 91.b. En raison du manque de données expérimentales, les perméabilités ainsi obtenues sont purement prédictives. Les valeurs de perméabilité des gaz purs sont données dans le tableau 10.

Pour finir cette partie, nous commenterons un comportement général de la perméabilité. Il s'agit de l'augmentation de la perméabilité avec la pression. Etant donnée une solubilité constante dans cette gamme de pression, cette augmentation est plutôt due à l'augmentation de la diffusion avec la pression (phénomène de plastification). Cet aspect est probablement très important lors de l'utilisation de polymères sous forte pression.

6.4 Effet de la température

Étudions à présent l'effet de la température sur les paramètres de transport. Nous commençons par le calcul des coefficients de diffusion du méthane et du dioxyde de carbone à 333 K et 353 K. La méthode de simulation est la même sauf que les contraintes effectives à ces températures sont de 60 MPa et 40 MPa respectivement. La pression de gaz a été fixée à 5 MPa. La figure 92 présente les résultats de simulation pour la diffusion du dioxyde de carbone en fonction de la température. Cela montre que le coefficient de diffusion du dioxyde de carbone augmente avec la température selon la loi d'Arrhenius. Les valeurs issues des données expérimentales sont également illustrées sur ce graphe. Prenons comme exemple les données ex-

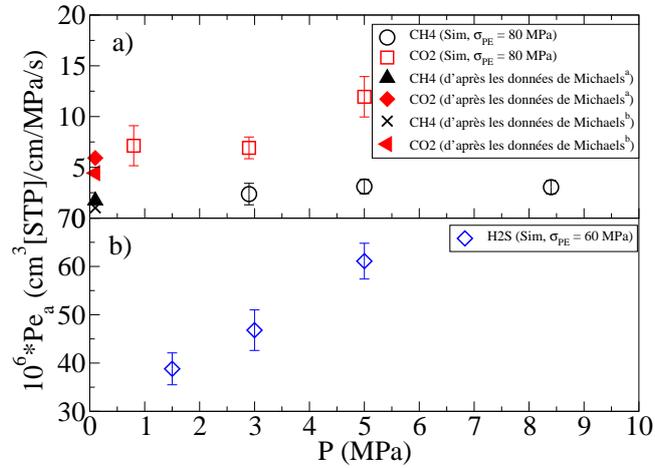


FIGURE 91 – Perméabilité dans la phase amorphe du polyéthylène en fonction de la pression de gaz. En haut, les résultats de simulation sous une contrainte effective de 80 MPa sont illustrés pour le cas du méthane à 298 K et le cas du dioxyde de carbone à 293 K. En bas, les résultats de simulation sous une contrainte effective de 60 MPa sont illustrés pour le sulfure d’hydrogène à 333 K. ^a Valeur estimée par l’équation (113), ^b Valeur estimée par l’équation (115)

	P (MPa)	$10^6 * Pe_a \left(\frac{cm^3[STP]}{cm.s.MPa} \right)$
CH ₄ (298 K)	2,9	$2,37 \pm 1,06$
	5	$3,11 \pm 0,71$
	8,4	$3,05 \pm 0,66$
CO ₂ (293 K)	0,8	$7,13 \pm 1,97$
	2,9	$6,92 \pm 1,07$
	5	$11,95 \pm 1,99$
H ₂ S	1,5	$38,8 \pm 3,3$
	3	$46,8 \pm 4,2$
	5	$61,1 \pm 3,7$

TABLE 10 – Perméabilité du méthane, du dioxyde de carbone et du sulfure d’hydrogène dans la phase amorphe du polyéthylène. La perméabilité est obtenue en multipliant le coefficient de diffusion par la solubilité sous contrainte effective. Les valeurs sont illustrées pour différentes pressions de gaz.

trapolées de Durill [174]. Ces mesures ont été acquises à pression atmosphérique donc elles ne sont pas comparables avec celles de la simulation. En revanche, la tendance des données de Durrill avec la température coïncide bien avec celle obtenue par dynamique moléculaire. Les limites inférieures de diffusion calculées à partir des expériences de Michaels [69], Pino [171] et de Flaconnèche [34] sont aussi cohérentes

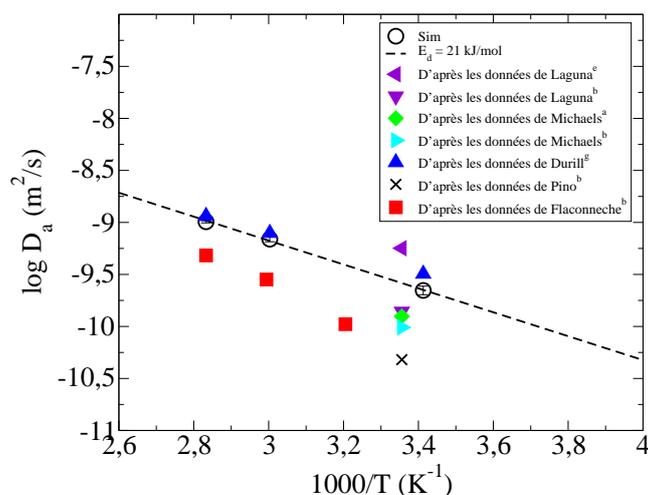


FIGURE 92 – Logarithme du coefficient de diffusion du CO₂ dans la phase amorphe en fonction de l'inverse de la température. Les résultats de dynamique moléculaire sous contrainte effective sont représentés par les cercles ouverts. La ligne pointillée correspond à la loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation de 21 kJ/mol. ^a Valeur estimée par l'équation (112), ^b Valeur estimée par l'équation (114), ^g Valeur estimée par l'équation (110), ^e Valeur obtenue par RMN

car elles sont plus petites que les valeurs simulées.

Les coefficients de diffusion du CH₄ en fonction de la température sont présentés sur la figure 93. Plusieurs estimations expérimentales sont également montrées pour effectuer une comparaison. L'expérience de Lundberg [142] donne des valeurs plus faibles, ce qui était déjà remarqué dans la partie 6.2.2. En revanche, les limites inférieures estimées à partir des expériences de Michaels [69] et de Flaconnèche [34] sont cohérentes avec les résultats de simulation. La valeur obtenue en appliquant l'équation (112) sur les données de Michaels [69] est aussi assez proche des données simulées.

Quel que soit le gaz étudié, nous observons que le coefficient de diffusion augmente avec la température. Cette croissance vient du fait que les fluctuations thermiques accroissent la mobilité des chaînes du polymère et des petites molécules. Les énergies d'activation de diffusion peuvent être évaluées en ajustant les résultats de simulation avec une loi d'Arrhenius.

Après avoir étudié la diffusion, nous passons à l'étude de l'effet de la température sur la perméabilité. La figure 94 montre la perméabilité du dioxyde de carbone pour différentes températures. Nous y constatons que la perméabilité augmente avec la température et qu'elle suit une loi d'Arrhenius. Les valeurs de perméabilité issues des expériences de Michaels [69], Pino [171] et Flaconnèche [34] sont cohérentes avec les résultats de simulation.

La perméabilité du CH₄ en fonction de la température est représentée sur la figure

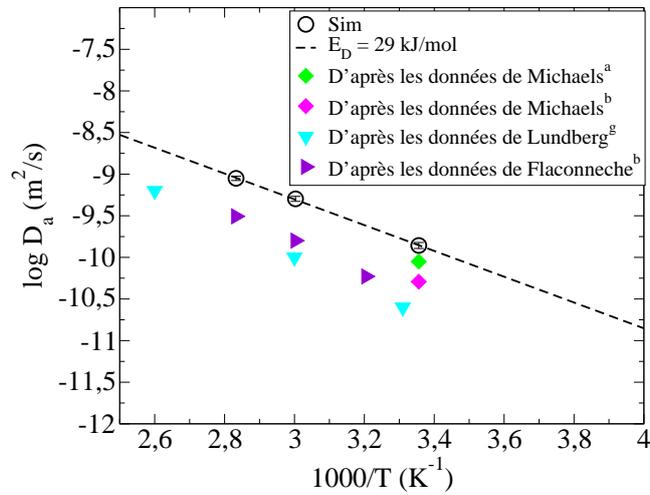


FIGURE 93 – Logarithme du coefficient de diffusion du CH₄ dans la phase amorphe en fonction de l'inverse de la température. Les résultats de dynamique moléculaire sous contrainte effective sont représentés par les cercles ouverts. La ligne pointillée correspond à la loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation de 29 kJ/mol. ^a Valeur estimée par l'équation (112), ^b Valeur estimée par l'équation (114), ^g Valeur estimée par l'équation (110)

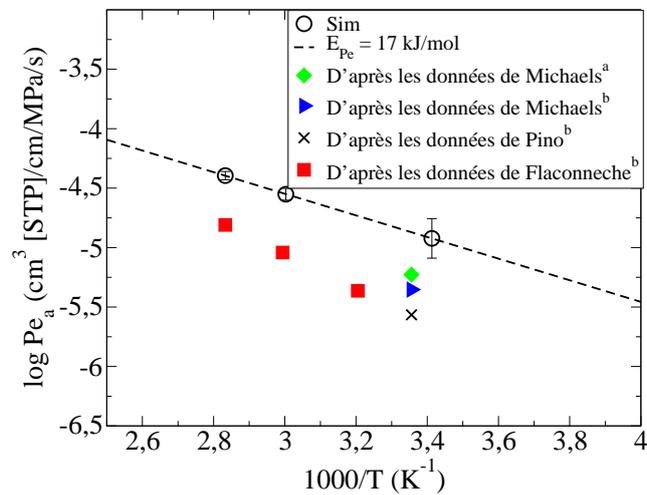


FIGURE 94 – Logarithme de la perméabilité du CO₂ en fonction de l'inverse de la température. Les résultats de simulation sous contrainte effective sont présentés par les cercles ouverts. La ligne pointillée correspond à la loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation de 17 kJ/mol. ^a Valeur estimée par l'équation (113), ^b Valeur estimée par l'équation (115)

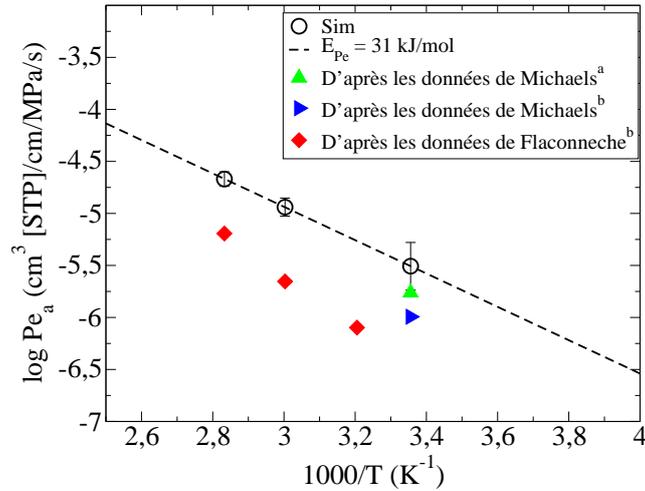


FIGURE 95 – Logarithme de la perméabilité du CH_4 en fonction de l'inverse de la température. Les résultats de simulation sous contrainte effective sont représentés par les cercles ouverts. La ligne pointillée correspond à la loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation de 31 kJ/mol. ^a Valeur estimée par l'équation (113), ^b Valeur estimée par l'équation (115)

95. Elle augmente avec la température en suivant une loi d'Arrhenius. La valeur estimée à partir des expériences de Michaels [69] est très proche des valeurs simulées. Les limites inférieures de perméabilité issues des expériences de Flaconnèche [34] et de Michaels [69] sont aussi plus petites que les résultats de simulation. Ceci témoigne d'un accord raisonnable entre l'expérience et la simulation.

Les énergies d'activation de la diffusion et de la perméabilité pour les cas de CH_4 et de CO_2 sont représentées dans le tableau 11. Les valeurs issues des données expérimentales de la littérature ont été également représentées dans ce tableau. La comparaison montre que l'énergie d'activation donnée par la simulation est légèrement plus petite que celle donnée par l'expérience. Cette différence vient du fait que la simulation moléculaire de la phase amorphe ne prend pas en compte l'effet d'immobilisation des chaînes par les régions cristallines. Cette immobilisation diminue le coefficient de diffusion par un facteur β . Le calcul plus précis des énergies d'activation nécessite un modèle plus réaliste de la région amorphe.

6.5 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons utilisé la dynamique moléculaire pour calculer les coefficients de diffusion des gaz purs dans la phase amorphe du polyéthylène à basse température. Les simulations de dynamique moléculaire ont été effectuées sur les configurations préalablement obtenues par Monte Carlo sous une contrainte effective. Cette contrainte effective, qui permet de reproduire la densité moyenne

	ΔE_d (kJ/mol)			ΔE_{Pe} (kJ/mol)		
	ce travail	[34]	[69]	ce travail	[34]	[69]
CH ₄	29	[38;41]	[43;46]	31	[41;46]	[40;47]
CO ₂	21	[30;34]	[36;38]	17	[29;31]	[30;39]

TABLE 11 – Énergie d’activation de la diffusion ΔE_d et énergie d’activation de la perméabilité ΔE_{Pe} du CH₄ et du CO₂ dans le polyéthylène. Comparaison avec les données expérimentales de Flaconnèche *et al.* [34] et Michaels *et al.* [69].

de l’amorphe, est nécessaire pour évaluer le coefficient de diffusion. Ensuite, la perméabilité a été obtenue par multiplication des coefficients de solubilité et de diffusion. Ceci a conduit à un accord raisonnable avec les estimations expérimentales.

Les résultats indiquent que la présence des régions cristallines affecte la diffusion et la solubilité dans la phase amorphe en changeant la densité moyenne de cette phase. Afin d’obtenir la diffusion dans le polymère semi-cristallin, il faudrait aussi prendre en compte le facteur d’immobilisation des chaînes β et la tortuosité du polymère τ . En effet, nos simulations de la phase amorphe ne les prennent pas en compte. L’évaluation du facteur de ralentissement dynamique demande une simulation explicite des régions cristallines en contact avec la région amorphe. Le calcul de tortuosité dépasse les limites de la simulation moléculaire et nécessite l’utilisation d’un modèle macroscopique.

7 Conclusion et perspectives

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

Les polymères, au-dessous de la température de fusion, sont à l'état semi-cristallin. Dans cet état la structure microscopique du polymère est hétérogène et elle dépend de plusieurs facteurs [9–12, 16, 17, 21–23, 26, 27]. Le polymère à l'état semi-cristallin est principalement constitué des deux phases : amorphe et cristalline. La morphologie des polymères semi-cristallins a été étudiée par plusieurs techniques expérimentales [19, 22, 28–32, 35–46, 48, 49]. Différents modèles théoriques ont été proposés pour décrire la configuration des chaînes dans l'interface entre les régions amorphe et cristalline [12, 47, 50, 52, 53]. En outre, il a été montré que la morphologie du polymère a une influence importante sur les paramètres de transport des gaz. De nombreux auteurs se sont intéressés à l'impact de la cristallinité sur la solubilité [33, 54, 56–68, 175–177]. D'autres recherches ont été consacrées à l'étude de diffusion dans les polymères semi-cristallins [54, 59, 68–78, 84]. Plusieurs tentatives pour découpler les paramètres de transport dans la phase amorphe et dans la phase cristalline ont échoué [90, 91, 93]. Cela est dû au fait que les cristallites changent les propriétés de la région amorphe. L'effet des régions cristallines sur la phase amorphe peut être étudié par deux modèles différents. Le premier est le modèle élastique [96–98] basé sur la présence des chaînes pontantes entre les régions cristallines. Ces chaînes forment un réseau limitant le gonflement du polymère. Dans le deuxième modèle, les régions cristallines changent la densité moyenne de la phase amorphe à travers des régions interfaciales [31].

L'objectif de cette thèse a été de mettre au point un modèle prédictif de perméation des gaz dans le polyéthylène semi-cristallin pour de larges gammes de pression, de température et de composition chimique de gaz. Nous avons appliqué des simulations Monte Carlo pour calculer la solubilité des gaz simples dans la phase amorphe du polyéthylène. Nous avons eu pour intérêt d'étudier l'influence de la morphologie complexe du polymère semi-cristallin sur la solubilité. En nous basant sur les évidences expérimentales [9, 22, 31, 46, 157], il est connu que les polymères semi-cristallins contiennent une fraction importante de région interfaciale qui contribue à la perméabilité des gaz.

Nos simulations en accord avec d'anciens travaux de la littérature confirment que les solubilités calculées dans une phase purement amorphe sont plus grandes que les solubilités expérimentales. Etant donné que pour les mêmes systèmes à l'état fondu, simulation et expérience sont en bon accord [137], on conclut que ces différences ne peuvent pas être attribuées au champ de force ou à la méthode de Monte Carlo utilisés. Apparemment, le problème vient de la description de la phase perméable dans l'état semi-cristallin. Ensuite, nous avons fait l'hypothèse que d'une part le réseau formé par les chaînes pontantes entre les cristallites, et d'autre part, le chan-

gement de la densité locale de la région amorphe en raison de la présence des régions cristallines, peuvent être tous les deux représentés par une contrainte *ad-hoc* sur la phase amorphe. En utilisant l'ensemble osmotique d'une manière originale, on a été capable de montrer que les solubilités expérimentales sont reproduites lorsqu'une contrainte additionnelle et unique (σ_{eff}) est appliquée sur le polymère. Le point important est que la valeur de cette contrainte ne dépend pas de la pression de gaz (dans la gamme de 0-8 MPa) ou de sa nature (pour N_2 , CH_4 et CO_2). Elle est plutôt caractéristique du polyéthylène pour une température et une cristallinité données. Nous avons observé que cette contrainte doit être appliquée même avec les gaz très peu solubles (comme N_2) à basse pression, où presque aucun gonflement n'est observé. Enfin, on en déduit que le rôle de la contrainte *ad-hoc* est de reproduire la densité effective des phases perméables du matériau réel. Ces résultats ont été l'objet d'une publication récente [178].

Ensuite, les solubilités de plusieurs mélanges binaires (comme CH_4 - CO_2 , CH_4 - H_2 et CH_4 - H_2S) et d'un mélange ternaire (CH_4 - CO_2 - H_2S) ont été obtenues en exerçant la même contrainte effective que celle des gaz purs. La composition des gaz dissous dans le polyéthylène est en bon accord avec les données expérimentales disponibles. Cette méthodologie a permis aussi d'examiner l'effet de la présence d'un composé gazeux sur la solubilité des autres composants.

Afin d'étudier l'influence de température sur la contrainte effective, nous avons calculé les solubilités de N_2 , CH_4 et CO_2 à différentes températures. La tendance générale est une diminution de la valeur de contrainte, de 80 ± 10 MPa à basse température (298 K et 293 K selon le gaz étudié) jusqu'à environ 40 ± 10 MPa à 353 K. Ce comportement soutient notre interprétation sur la signification de la contrainte effective : avec l'augmentation de température, la région intermédiaire entre le cristal et l'amorphe fond et de ce fait la densité effective diminue (et par conséquent la contrainte effective).

Au niveau de la répartition des molécules de gaz à l'intérieur de la matrice polymère, il a été observé qu'elles ont tendance plutôt à se positionner à proximité des bouts de chaînes qui sont plus mobiles et libèrent de l'espace pour la solubilisation. Les groupements CH_2 de la chaîne sont perçus de manière homogène par les gaz qui n'ont pas d'affinité particulière pour eux. Ces résultats rejoignent les observations publiées dans la littérature sur le sujet [91, 179, 180].

La densité d'équilibre et la concentration des gaz dissous obtenues par simulation Monte Carlo sous contrainte effective sont utilisées pour calculer le coefficient de diffusion par dynamique moléculaire. Les résultats obtenus sont proches des mesures expérimentales [69, 171, 174]. La diffusion est aussi 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.

La connaissance du coefficient de diffusion et de la solubilité obtenus sous contrainte effective nous a permis d'estimer la perméabilité. Les perméabilités du CH_4 et du CO_2 dans la phase amorphe du polyéthylène sont évaluées de cette manière.

La comparaison avec les données expérimentales de perméabilité [34, 69, 171] est satisfaisante.

Les coefficients de diffusion et perméabilité obtenues par simulation à différentes températures peuvent être ajustés avec une loi d'Arrhenius. Il en résulte que les énergies d'activation associées à la diffusion et à la perméabilité dans la phase amorphe sont plus petites que celles obtenues [34, 69] dans les vrais matériaux semi-cristallins. Cela vient du fait que dans nos simulations l'immobilisation des chaînes de polymère par des régions cristallines n'est pas prise en compte.

La capacité prédictive de la simulation moléculaire à calculer la solubilité dans l'état semi-cristallin est limitée par la connaissance de la densité effective. La méthodologie appliquée durant cette thèse, basée sur l'évaluation de cette quantité par comparaison des données expérimentales et des simulations de Monte Carlo dans l'ensemble osmotique, est une voie possible. Cependant, une description plus précise de l'interface cristal-amorphe à l'échelle moléculaire est souhaitable.

Pour la poursuite de ce travail, il est envisageable de réaliser une simulation explicite des régions cristallines en contact avec les régions amorphes. La simulation de l'interface par la méthode de Monte Carlo implique d'améliorer l'échantillonnage de l'espace des configurations. Introduire de la polydispersité dans les longueurs de chaîne de polymère pourrait être bénéfique et permettrait d'accepter les mouvements de repontage plus fréquemment. D'autres mouvements tels que le End Bridging [115, 181] pourraient être introduits dans le code. Ces mouvements changent les connectivités des chaînes et donc ils relaxent aussi la topologie de la région interfaciale. L'utilisation de pas de dynamique moléculaire dans les simulations Monte Carlo (Hybrid Monte Carlo [182]) est une technique qui permettrait d'associer les atouts de la dynamique moléculaire à ceux du Monte Carlo.



FIGURE 96 – Illustration d'une boîte de simulation contenant à la fois la phase amorphe et la phase cristalline du polyéthylène. Les parties de chaînes qui sont fixées dans la phase cristalline sont représentées en rouge. Les chaînes dans la phase amorphe sont représentées en bleu.

La modélisation moléculaire de l'interface peut être également effectuée par dynamique moléculaire. L'une des difficultés réside dans la fabrication de la boîte initiale.

La proportion des chaînes pontantes, des boucles, des repliements serrés ainsi que la concentration de groupements terminaux dans la phase amorphe dépendent de plusieurs facteurs et ils peuvent être différents d'un polymère à l'autre. La solution la plus appropriée est de générer différentes conformations de chaînes d'une façon aléatoire. La figure 96 illustre une configuration de polyéthylène contenant d'une manière explicite la phase amorphe et la phase cristalline. La modélisation de cette configuration par dynamique moléculaire permettra d'étudier la dynamique segmentale des chaînes dans la phase amorphe en fonction de la distance à l'interface avec le cristal. La prochaine étape serait de mettre des molécules de gaz dans la phase amorphe et d'estimer le facteur d'immobilisation des chaînes β .

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 ainsi que son influence sur la phase amorphe restent encore à élucider aussi bien de manière qualitative que quantitative.

Références

- [1] F. Bedoui, J. Diani, G. Régner, and W. Seiler. *Acta Materialia*, 54 :1513–1523, 2006.
- [2] L. Mandelkern. *Accounts of Chemical Research*, 23 :380–386, 1990.
- [3] Paul J. Flory. *The Journal of Chemical Physics*, 17(3) :223–240, 1949.
- [4] J. Maxfield and L. Mandelkern. *Macromolecules*, 10 :1141, 1977.
- [5] R. C. Allen. *Ph.D. Dissertation, School of Materials Engineering Sciences, Virginia Polytechnique Institute and State University*, 1981.
- [6] R. C. Allen and L. Mandelkern. *Journal of Polymer Science. Polymer Physics Edition*, 20 :1465, 1982.
- [7] L. Mandelkern, M. Glotin, and R. S. Benson. *Macromolecules*, 14 :22, 1981.
- [8] I. G. Voigt-Martin, R. G. Alamo, and L. Mandelkern. *Journal of Polymer Science. Polymer Physics Edition*, 24 :1283, 1986.
- [9] C. Hedesiu, D. E. Demco, R. Kleppinger, A. A. Buda, B. Blumich, K. Remerie, and V. M. Litvinov. *Polymer*, 48 :763–777, 2007.
- [10] J. Dlugosz, C. Fraser, D. Grubb, A. Keller, J. Odell, and P. Goggin. *Polymer*, 17 :471, 1976.
- [11] R. A. Shanks and G. Amarasinghe. *J. Therm. Anal. Cal.*, 59 :471–482, 2000.
- [12] E. Robelin-Souffaché and J. Rault. *Macromolecules*, 22 :3581–3594, 1989.
- [13] J. D. Hoffman, L. J. Frolen, G. S. Ross, and J. I. Lauritzen. *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect.*, 59 :677, 1975.
- [14] J. Point. *Macromolecules*, 12 :770, 1979.
- [15] G. Allegra. *J. Chem. Phys.*, 66 :5453, 1977.
- [16] J. Rault. *J. Macromol. Sci. Phys.*, 15 :567, 1978.
- [17] S. Rastogi, Yefeng Yao, Dirk R. Lippits, Gunter, W. H. Hohne, R. Graf, Hans W. Spiess, and P. J. Lemstra. *Macromolecular Rapid Communication*, 30 :826–839, 2009.
- [18] B. Wunderlich and G. Czornyj. *Macromolecules*, 10 :906–913, 1977.
- [19] G. M. Stack, L. Mandelkern, and I. G. Voigt-Martin. *Macromolecules*, 17 :321, 1984.
- [20] J. Martinez-Salazar, P. S. Barham, and A. Keller. *Journal of Polymer Science. Polymer Physics Edition*, 22 :1085, 1984.
- [21] L. Mandelkern, K. W. McLaughlin, and R. G. Alamo. *Macromolecules*, 25 :1440–1444, 1992.
- [22] R. Kitamaru, F. Horii, and K. Murayama. *Macromolecules*, 19 :636–643, 1986.
- [23] E. Perez and D. L. VanderHart. *Macromolecules*, 20 :78–87, 1987.

- [24] D. L. VanderHart and E. Perez. *Macromolecules*, 19 :1902–1909, 1986.
- [25] F. J. Balta Calleja and R. Hosemann. *Journal of Polymer Science. Polymer Physics Edition*, 18 :1159–1172, 1980.
- [26] J. Chen, M. Fone, V. N. Reddy, K. B. Schwartz, P. H. Fisher, and B. Wunderlich. *J. Polym. Sci. Part B : Polym. Phys.*, 32 :2683–2693, 1994.
- [27] R. G. Alamo and L. Mandelkern. *Macromolecules*, 22 :1273, 1989.
- [28] P. R. Swan. *J. Polym. Sci.*, 56 :403, 1962.
- [29] D. L. Dorset. *Macromolecules*, 14 :1175, 1991.
- [30] K. Tashiro, I. Tanaka, T. Oohara, and N. Niimura. *Macromolecules*, 37 :4109–4117, 2004.
- [31] M. Hedenqvist, A. Angelstok, L. Edsberg, P. T. Larsson, and U. W. Gedde. *Polymer*, 37 :2887–2902, 1996.
- [32] G. Serpe. *IFP Internal Report*, 42230, 1995.
- [33] A. S. Michaels and H. J. Bixler. *Journal of Polymer Science*, 50 :393–412, 1961.
- [34] M. H. Klopffer and B. Flaconneche. *IFP Internal Report*, 2001.
- [35] M. Kunz, M. Moller, U.-R. Heirich, and H. J. Cantow. *Makromol. Chem. Makromol. Symp.*, 23 :57, 1989.
- [36] L. Mandelkern. *Polymer Journal*, 17 :337, 1985.
- [37] Joseph H. Magill. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 187 :455–462, 1986.
- [38] N. Okui and J.H. Magill. *Polymer*, 18(11) :1152 – 1156, 1977.
- [39] JRL Isasi, MJ Mandelkern, and RG Galante Alamo. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 37 :323, 1999.
- [40] R. Kitamaru, F. Horii, and S.H. Hyon. *Journal of Polymer Science. Polymer Physics Edition*, 15 :821, 1977.
- [41] T. P. Russell, H. Ito, and G. D. Wignall. *Macromolecules*, 21 :1703, 1988.
- [42] H. Suzaki, J. Grebowicz, and B. Wunderlich. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 186 :1109, 1985.
- [43] G. R. Strobl and W. Hagedorn. *Journal of Polymer Science. Polymer Physics Edition*, 16 :1181, 1978.
- [44] M. Glotin and L. Mandelkern. *Colloid Polym. Sci.*, 260 :182, 1982.
- [45] R. Kitamaru and F. horii. *Adv. Polym. Sci.*, 26 :137, 1978.
- [46] L. Mandelkern, R. G. Alamo, and M. A. Kennedy. *Macromolecules*, 23 :4721–4723, 1990.
- [47] C. M. Guttman and E. A. DiMarzio. *Macromolecules*, 15 :525, 1982.
- [48] D. M. Sadler and A. Keller. *Macromolecules*, 10 :1128–1140, 1977.

- [49] X. Jing and S. Krimm. *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, 21 :123, 1983.
- [50] S. K. Kumar and D. Y. Yoon. *Macromolecules*, 22 :3458–3465, 1989.
- [51] P. J. Flory. John Wiley, new york edition, 1969.
- [52] P. J. Flory. *Journal of American Chemistry Society*, 84 :2857, 1962.
- [53] S. Balijepalli and G. C. Rutledge. *J. Chem. Phys.*, 109 :6523, 1998.
- [54] A.S. Michaels and R.B. Parker Jr. *J. of Polymer Science*, 41 :53–71, 1959.
- [55] P. C. Carman. Butterworth, london edition, 1956.
- [56] R. B. Richards. *Trans. Faraday. Soc.*, 41 :127, 1945.
- [57] A. W. Myers, C. E. Rogers, V. Stannett, and M. Szwarc. *Modern Plastics*, 34 :157, 1957.
- [58] C. E. Roger, V. Stannett, and M. Szwarc. *J. Phys. Chem.*, 63 :1406, 1959.
- [59] V. Vittoria. *J. of Materials Sci.*, 30 :3954–3958, 1995.
- [60] P. Paricaud, A. Galindo, and G. Jackson. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43 :6871–6889, 2004.
- [61] R. M. Barrer, J. A. Barrie, and J. Slater. *J. Polymer Sci.*, 27 :315, 1958.
- [62] A.S. Michaels, W.R. Vieth, and J.A. Barrie. *J. Appl. Phys.*, 34 :1–12, 1963.
- [63] A. C. Puleo. The University of Texas, Austin, phd thesis edition, 1988.
- [64] T. Suzuki, T. Tanaka, M. Nakajima, H. Yoshumizu, and Y. Tsujita. *Polym J*, 34 :891–896, 2002.
- [65] C. Manfredi, M. A. D. Nobile, G. Mensitieri, G. Guerra, and M. J. Rapacciuolo. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 35 :133–140, 1997.
- [66] L. Guadagno, P. Baldi, V. Vittoria, and G. Guerra. *Macromol. Chem. Phys.*, 199 :2671–2675, 1998.
- [67] R. Cowling and GS Park. *Journal of Membrane Science*, 5 :199–207, 1979.
- [68] Z. Mogri and D. R. Paul. *Polymer*, 42 :2531–2542, 2001.
- [69] A. S. Michaels and H. J. Bixler. *Journal of Polymer Science*, 50 :413–439, 1961.
- [70] C. H. Klute. *J. Polym. Sci.*, 41 :307–317, 1959.
- [71] R. J. Pace and R. Datyner. *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, 17 :437, 1979.
- [72] R. J. Pace and R. Datyner. *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, 17 :453, 1979.
- [73] R. J. Pace and R. Datyner. *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, 17 :465, 1979.
- [74] C. Kiparissides, V. Dimos, T. Bouloutouka, A. Anastasiadis, and A. Chasiotis. *Journal of Applied Polymer Science*, 87 :953, 2002.
- [75] M. R. Wyllie and M. B. Spangler. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists*, 36 :359, 1952.
- [76] A.S. Michaels, W.R. Vieth, and J.A. Barrie. *J. Appl. Phys.*, 34 :13–20, 1963.

- [77] A. Peterlin. *J. Macromol. Sci.-Phys.*, 1 :57–87, 1975.
- [78] A. W. Myers, C. E. Rogers, V. Stannett, and M. Szwarc. *Tappi*, 41 :716, 1958.
- [79] M. R. Barrer. Cambridge University Press, cambridge edition, 1951.
- [80] EL Cussler, SE Hughes, WJ Ward, and R. Aris. *Journal of Membrane Science*, 38 :161–174, 1988.
- [81] JH Petropoulos. *J Polym Sci :Polym Phys*, 23 :1309–1324, 1985.
- [82] YP Ly and Y. Cheng. *J Membr Sci*, 133 :1997, 1997.
- [83] H. Fricke. *Phys. Rev.*, 24 :575, 1924.
- [84] LE Starannikova, DR Tur, VV Teplyakov, and NA Plate. *Polym Sci*, 36 :1610, 1994.
- [85] Y. Tamai and M. Fukuda. *Polymer*, 44 :3279, 2003.
- [86] H. Toulhoat and A. D. Bianciotto-Defontaines. *Oil & Gas Science Technology - Revue De l'Institut Français Du Pétrole*, 58(6) :659–665, 2003.
- [87] Z. Lei, H. Ohyabu, and S. Yoshiyuki. *J. of Supercritical Fluids*, 40 :452, 2007.
- [88] M.S. High and R.P. Danner. *AIChE J.*, 36 :1625, 1990.
- [89] B. C. Lee and R. P. Danner. *AIChE J.*, 42 :837, 1996.
- [90] N. F. A. van der Vegt, W. J. Briels, M. Wessling, and H. Strathmann. *J. Chem. Phys.*, 105 :8849, 1996.
- [91] S. K. Nath and J.J. de Pablo. *J. Phys. Chem. B*, 103 :3539–3544, 1999.
- [92] J. L. Budzien, J. D. McCoy, D. H. Weinkauf, R. A. La Violette, and E. S. Peterson. *Macromolecules*, 31 :3368–3371, 1998.
- [93] N. Hu and J. R. Fried. *Polymer*, 46 :4330, 2005.
- [94] F. Faure. Université Paris-Sud 11, Paris, phd thesis edition, 2007.
- [95] S.J. Doong and W.S.W. Ho. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30 :1351, 1991.
- [96] P. J. Flory and J. Rehner. *J. Chem. Phys.*, 11 :512, 1943.
- [97] P. J. Flory and J. Rehner. *J. Chem. Phys.*, 11 :521, 1943.
- [98] A.S. Michaels and R.W. Hausslein. *Journal of Polymer Science : Part C*, 10 :61, 1965.
- [99] B.J. Banaszak, R. Faller, and J.J. de Pablo. *J. Chem. Phys.*, 120(23) :11304, 2004.
- [100] J. Gross and G. Sadowski. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40 :1244, 2001.
- [101] F. Tumakaka, J. Gross, and G. Sadowski. *Fluid Phase Equilibrium*, 194 :541–551, 2002.
- [102] L. V. Serna, J. L. Becker, J. R. Galdamez, R. P. Danner, and J. L. Duda. *Journal of Applied Polymer Science*, 107 :138, 2007.
- [103] D. C. Kannan, J. L. Duda, and R. P. Danner. *Fluid Phase Equilibrium*, 228 :321, 2005.

- [104] W. Yao, X. Hu, and Y. Yang. *Journal of Applied Polymer Science*, 103 :1737, 2006.
- [105] E.F. Castro, E.E. Gonzo, and J.C. Gottifredi. *Journal of Membrane Science*, 113 :57, 1995.
- [106] P.V. Krishna Pant and R.H. Boyd. *Macromolecules*, 26 :679–686, 1993.
- [107] N. F. A. van der Vegt. *Macromolecules*, 33 :3153, 2000.
- [108] P. Gestoso and N. C. Karayiannis. *J. Phys. Chem.*, 112 :5646, 2008.
- [109] H. Fujita. *Hochpolym. Forsch.*, 3 :1, 1961.
- [110] D. Frenkel and B. Smit. Academic Press, san diego edition, 1996.
- [111] E. Bourasseau, P. Ungerer, and A. Boutin. *J. Phys. Chem. B*, 106 :5483–5491, 2002.
- [112] JJ. de Pablo, M. Laso, and UW. Suter. *J. Chem. Phys.*, 96 :2395–2403, 1992.
- [113] RH. Boyd. *Macromolecules*, 22 :2477–2481, 1989.
- [114] L.R. Dodd, T.D. Boone, and D.N. Theodorou. *Molecular Physics*, 78(4) :961–996, 1993.
- [115] V.G. Mavrantzas, T.D. Boone, E. Zervopoulou, and D.N. Theodorou. *Macromolecules*, 32 :5072–5096, 1999.
- [116] N. C. Karayiannis, A.E. Giannousaki, V.G. Mavrantzas, and D.N. Theodorou. *J. Chem. Phys.*, 117(11) :5465, 2002.
- [117] N. C. Karayiannis, V. G. Mavrantzas, and D. N. Theodorou. *Phys. Rev. Lett.*, 88(10) :105503–4, 2002.
- [118] D.N. Theodorou. *Molecular Physics*, 102(2) :147–166, 2004.
- [119] R. H. Swendsen and J. S. Wang. *Phys. Rev. Lett.*, 57 :2607–2609, 1986.
- [120] A.Z. Panagiotopoulos. *Mol. Phys.*, 61 :813–826, 1987.
- [121] S.K. Nath and J.J. de Pablo. *J. Phys. Chem. B*, 103 :3539–3544, 1999.
- [122] M.P. Allen and D.J. Tildesley. Clarendon Press, oxford edition, 1987.
- [123] S. Nose. *J. Chem. Phys.*, 81 :511, 1984.
- [124] W. G. Hoover. *Phys. Rev.*, 31 :1695, 1985.
- [125] H. C. Andersen. *J. Comp. Phys.*, 52 :24, 1983.
- [126] G. J. Martyna, M. L. Klein, and M. Tuckerman. *J. Phys. Chem.*, 97 :2635, 1992.
- [127] G. J. Martyna. *Mol. Phys.*, 87 :1117, 1996.
- [128] C.L. Kong. *J. Chem. Phys.*, 59 :2464–2467, 1973.
- [129] J. delhommelle and P. Millie. *Mol. Phys.*, 99 :619, 2001.
- [130] P. Ungerer, A. Boutin, and B. Tavitian. IFP publications, 2005.
- [131] S. Toxvaerd. *J. Chem. Phys.*, 93 :4290–4295, 1990.

- [132] P. Ungerer, C. Beauvais, J. Delhommelle, A. Boutin, B. Rousseau, and A.H. Fuchs. *J. Chem. Phys.*, 112 :5499, 2000.
- [133] T. Kristof and J. Liszi. *J. Phys. Chem. B*, 101 :5480, 1997.
- [134] J.G. Harris and K. H. Yung. *J. Phys. Chem.*, 99 :12021, 1995.
- [135] D. Möller, J. Oprzynski, A. Müller, and J. Fischer. *Mol. Phys.*, 75 :363, 1992.
- [136] F. Darkrim, J. Vermesse, P. Malbrunot, and D. Levesque. *J. Chem. Phys.*, 110 :4020, 1999.
- [137] F. Faure, B. Rousseau, V. Lachet, and P. Ungerer. *Fluid Phase Equilibria*, 261(1-2) :168–175, 2007.
- [138] S. Laugier and D. Richon. *J. Chem. Eng. Data*, 40 :153, 1995.
- [139] M. H. Lin, H. M. Sebastian, and K. C. Chao. *J. Chem. Eng. Data*, 25 :252, 1980.
- [140] N. Ferrando and P. Ungerer. *Fluid Phase Equilibria*, 254 :211, 2007.
- [141] Y. Sato, K. Fujiwara, T. Takikawa, Sumarno, S. Takishima, and H. Masuoka. *Fluid Phase Equilibria*, 162 :261, 1999.
- [142] J. L. Lundberg. *J. of Polym. Sci. A*, 2 :3925–3933, 1964.
- [143] R. Ash, R.M. Barrer, and D.G. Palmer. *Polymer*, 11 :421–435, 1970.
- [144] Y. Naito, K. Mizoguchi, K. Terada, and Y. Kamia. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 29 :457–462, 1991.
- [145] N. von Solms, J.K. Nielsen, O. Hassager, A. Rubin, A. Y. Dandekar, and S. I. Andersen. *Journal of Applied Polymer Science*, 91 :1476–1488, 2004.
- [146] N. N. Li and R. B. Long. *AIChE*, 15 :73–80, 1969.
- [147] J. Togawa, J.-I. Horiuchi, T. Kanno, and M. Kobayashi. *Journal of Membrane Science*, 182 :125–128, 2000.
- [148] B. Flaconèche, J. Martin, S. Prigent, and B. Avallet. *IFP Internal Report*, 42554, 1995.
- [149] C. Panayiotou and J.C. de Hemptinne. *IFP Internal Report*, 55605, 2000.
- [150] B. Flaconèche, M. H. Klopffer, K. Esterlé, and M ; Lafontaine. *IFP Internal Report*, 2001.
- [151] V. Lachet, B. Flaconèche, and J.C. de Hemptinne. *IFP Internal Report*, 56401, 2001.
- [152] B. Flaconèche, M-H Klopffer, and C. Taravel-Condât. *Oilfield Engineering with Polymers, Paper 7*, pages 1–16, 2006.
- [153] M.H. Klopffer and B. Flaconèche. *Plastics, Rubber and Composites*, 36(5) :184–189, 2007.
- [154] S. Boyer and J.-P. Grolier. *Polymer*, 46 :3737–3747, 2005.
- [155] G.T. Dee, T. Ougizawa, and D.J. Walsh. *Polymer*, 33(16) :3462, 1992.

- [156] G. T. Dee and J. E. Walsh. *Macromolecules*, 21 :811–815, 1988.
- [157] M. Wang, G. M. Bernard, R. E. Wasylshen, and P. Choi. *Macromolecules*, 40 :6594–6599, 2007.
- [158] RL. Hoekstra, PV. Blarigan, and N. Mulligan. *SAE Paper*, 96 :1103, 1996.
- [159] P. Atkins and W. Locke. Oxford University Press, oxford edition, 2001.
- [160] S. K. Nath, B. J. Banaszak, and J. J. de Pablo. *Macromolecules*, 34 :7841–7848, 2001.
- [161] H. Takeuchi and K. Okazaki. *J. Chem. Phys.*, 92 :5643, 1990.
- [162] F. Muller-Plathe. *J. Chem. Phys.*, 94 :3192, 1991.
- [163] F. Muller-Plathe. *J. Chem. Phys.*, 96 :3200, 1992.
- [164] R.H. Gee and R.H. Boyd. *Polymer*, 36(7) :1435–1440, 1995.
- [165] D. Zabala, C. Nieto-Draghi, J.C. de Hemptinne, and A.L. de Ramos. *J. Phys. Chem. B*, 112 :16610–16618, 2008.
- [166] S. Pandiyan. Université de Savoie, phd thesis edition, 2009.
- [167] F. Muller-Plathe. *Acta Polym.*, 45 :259, 1994.
- [168] A. A. Gusev, F. Muller-Plathe, W. F. Van Gunsteren, and U. W. Suter. *Adv. Polym. Sci.*, 116 :207, 1994.
- [169] A. A. Gusev, U. W. Suter, and D. J. Moll. *Macromolecules*, 28 :2582, 1995.
- [170] M. L. Greenfield and D. N. Theodorou. *Macromolecules*, 31 :7068, 1998.
- [171] M. Pino, R. A. Duckett, and I.M. Ward. *Polymer*, 46 :4882, 2005.
- [172] M.F. Laguna, J. Guzman, and E. Riande. *Polymer*, 42 :4321–4327, 2000.
- [173] J. Karger and D. M. Ruthven. Wiley-interscience, 1992.
- [174] P. L. Durrill and R. G. griskey. *AIChE Journal*, 15 :106, 1969.
- [175] V. Compan, L. F. Del Castillo, S. I. Hernandez, M. M. Lopez-Gonzalez, and E. Riande. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 45 :1798–1807, 2007.
- [176] V. Compan, M. L. Lopez, A. Andrio, and E. Riande. *Macromolecules*, 31 :6984, 1998.
- [177] V. Compan, M. L. Lopez, A. Andrio, and E. Riande. *Polymer*, 37 :5831, 1996.
- [178] P. Memari, V. Lachet, and B. Rousseau. *Polymer*, 51 :4978, 2010.
- [179] B.J. Banaszak, R. Faller, and J.J. de Pablo. *J. Chem. Phys.*, 120 :11304–11315, 2004.
- [180] S. K. Nath, B. J. Banaszak, and J. J. de Pablo. *Macromolecules*, 34 :7841, 2001.
- [181] A. Uhlherr, M. Doxastakis, V.G. Mavrantzas, and D.N. Theodorou. *Europhys. Lett.*, 57 :506, 2002.

-
- [182] B. Mehlig, D.W. Heermann, and B.M. Forrest. *Physical Review B*, 45 :679–685, 1991.
- [183] Denis J. Evan and Gary P. Morris. Academic Press, london edition, 1990.
- [184] R. Krishna and J. M. van Baten. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44 :6939–6947, 2005.
- [185] Dean R. Wheeler and John Newman. *J. Phys. Chem. B*, 108 :18353–18361, 2004.
- [186] M.H. Klopffer and B. Flaconnèche. *Oil and Gas Science and Technology*, 56(3) :223–244, 2001.
- [187] J. E. Mark. Springer, 2nd edition, us edition, 2007.

A Formalismes sur le processus de diffusion

Les particules d'un système se déplacent en permanence sous la forme d'un mouvement «Brownien». Ce mouvement est l'origine de la diffusion des molécules d'un fluide. La figure 97 est un schéma de la diffusion des particules bleues dans les particules rouges. Le système est soit à l'équilibre thermodynamique soit hors équilibre. Dans le premier cas, les différentes espèces sont dispersées de façon homogène dans le système et la diffusion des particules n'est pas observable à l'échelle macroscopique. Dans le deuxième cas, le système n'a pas encore atteint l'équilibre thermodynamique et les différentes espèces sont réparties de manière inhomogène. Dans ce cas, il y a un gradient de concentration non nulle de chaque espèce et la diffusion est accompagnée par un transfert de matière à l'échelle macroscopique. Ainsi, suivant la situation, le phénomène de diffusion est décrit par différentes grandeurs.

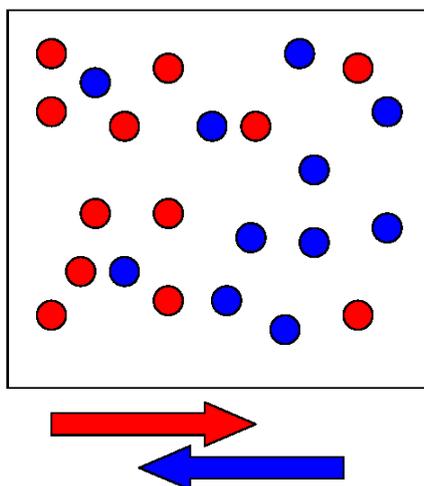


FIGURE 97 – Inter diffusion des particules "rouges" dans les particules "bleues". On distingue deux cas différents. 1) Système à l'équilibre : Toutes les particules sont réparties d'une manière homogène. Les couleurs sont imaginaires et elles sont utilisées uniquement comme des étiquettes. Dans ce cas, le processus de diffusion est caractérisé par le coefficient de «autodiffusion». 2) Système hors équilibre : Les espèces rouges et bleues correspondent à deux types de molécule. Chaque espèce subit un gradient de concentration. Dans ce cas, le processus de diffusion est caractérisé par le coefficient de diffusion «fickien».

Système à l'équilibre

A l'équilibre thermodynamique, la concentration de chaque espèce est constante. Néanmoins, il est possible d'imaginer deux types de population qui sont distingués par deux couleurs imaginaires différentes (cf. figure 97). La concentration des particules rouges est notée C_1^* et la concentration des particules bleues C_2^* . Pour un

système à l'équilibre la concentration totale est constante et alors :

$$C = C_1^* + C_2^* = cte \Rightarrow \nabla C_1^* + \nabla C_2^* = 0 \quad (118)$$

La propagation de la couleur rouge est décrite par :

$$\vec{J}_1^* = -D_1^* \nabla C_1^* \quad (119)$$

Cette équation, associée à la relation de conservation de masse²⁰, a pour solution suivante :

$$C_1^*(r, t) \propto \frac{1}{\sqrt{4\pi D_1^* t}} e^{-r^2/4D_1^* t} \quad (120)$$

qui conduira elle-même à la relation d'Einstein :

$$\frac{d \langle r^2(t) \rangle_1}{dt} = 6D_1^* \quad (121)$$

Il en va de même pour les particules d'étiquette 2. On montre que :

$$\frac{d \langle r^2(t) \rangle_2}{dt} = 6D_2^* \quad (122)$$

Le déplacement carré moyen de chaque couleur est identique parce que les deux couleurs rouge et bleue sont uniquement des étiquettes imaginaires sur les particules d'une seule espèce. Par conséquent, on a :

$$D_1^* = D_2^* \equiv D^* \quad (123)$$

Le coefficient D^* , défini pour chaque espèce du système, est appelé coefficient d'«autodiffusion». En général, le coefficient d'autodiffusion d'une espèce i dans un système à l'équilibre se définit par la relation d'Einstein :

$$D_i^* = \frac{1}{6} \frac{d \langle r^2(t) \rangle_i}{dt} \quad (124)$$

Le coefficient d'autodiffusion peut être également obtenu par la relation de Green-Kubo [183] :

$$D_i^* = \frac{1}{3} \int \langle \vec{u}_i(0) \cdot \vec{u}_i(t) \rangle dt \quad (125)$$

où $\vec{u}_i(t)$ est la vitesse moyenne de l'espèce i à l'instant t .

Système hors équilibre

Supposons maintenant que les particules bleues et rouges dans la figure 97 correspondent à deux espèces différentes. Cette situation correspond à un système hors

20. $\frac{\partial C}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J} = 0$

équilibre. Partant du taux de production d'entropie pour un tel système, on montre que la force motrice pour la diffusion des particules est le gradient de potentiel chimique plutôt que le gradient de concentration. L'équation qui relie la vitesse de propagation d'une espèce i aux forces motrices est la suivante [183] :

$$x_i \vec{u}_i = -\frac{1}{RT} \sum_j \Lambda_{ij} \nabla \mu_j \quad (126)$$

où x_i est la fraction molaire partielle, μ_i le potentiel chimique et \vec{u}_i est la vitesse moyenne de l'espèce i . Dans la relation 126, Λ_{ij} sont des coefficients phénoménologiques qui s'appellent «matrice d'Onsager». Si on appelle $\vec{V}_{i,k}$ la vitesse de la k ème particule de l'espèce i et N_i le nombre total des particules de type i , \vec{u}_i est donné par la relation suivante :

$$\vec{u}_i = \frac{1}{N_i} \sum_{k=1}^{N_i} \vec{V}_{i,k} \quad (127)$$

Dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire, les éléments de matrice d'Onsager s'obtiennent par une relation du type Green-Kubo [183] :

$$\Lambda_{ij} = \frac{1}{3N} \int_0^\infty dt \langle (\sum_{k=1}^{N_i} \vec{V}_{i,k}(0)) \cdot (\sum_{m=1}^{N_j} \vec{V}_{j,m}(t)) \rangle \quad (128)$$

où N est le nombre total de particules dans le système. D'après Krishna *et al.* [184] la relation du type Einstein de cette matrice est la suivante :

$$\Lambda_{ij} = -\frac{1}{6} \lim_{\Delta t \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \frac{1}{\Delta t} \langle (\sum_{l=1}^{N_i} (\vec{r}_{l,i}(t + \Delta t) - \vec{r}_{l,i}(t))) \cdot (\sum_{k=1}^{N_j} (\vec{r}_{k,j}(t + \Delta t) - \vec{r}_{k,j}(t))) \rangle \quad (129)$$

Les équations (128) et (129) montrent aussi que la matrice d'Onsager est symétrique. C'est-à-dire :

$$\Lambda_{ij} = \Lambda_{ji} \quad (130)$$

Cette relation s'appelle la relation de réciprocity d'Onsager (ORR).

Etant donné que la diffusion dans les systèmes hors équilibre conduit à un transport de matière, à chaque espèce i peut être associé un flux correspondant. Le flux est souvent défini dans le référentiel du centre de masse du système. Ainsi, le flux de l'espèce i est défini comme :

$$\vec{J}_i = C_i (\vec{u}_i - \vec{u}^{CM}) \quad (131)$$

où C_i est la concentration massique de l'espèce i et \vec{u}^{CM} est la vitesse du centre de masse donnée par :

$$\vec{u}^{CM} = \frac{\sum_i C_i \vec{u}_i}{\sum_i C_i} \quad (132)$$

Avec cette définition le flux total de toutes les espèces est annulé :

$$\sum_i \vec{J}_i = 0 \quad (133)$$

Cela signifie que pour un système de n constituants, il existe $n-1$ flux indépendants. Afin de relier les flux à la variation de concentration, les gradients de potentiel chimique dans l'équation (126) doivent être exprimés en fonction des gradients de concentration. Cette transformation est possible à travers la relation suivante :

$$\mu_i = RT \ln(f_i/P_0^i) \Rightarrow \nabla \mu_i = RT \frac{\partial \ln(f_i/P_0^i)}{\partial C_i} \nabla C_i = \frac{RT}{C_i} \frac{\partial \ln(f_i/P_{st})}{\partial \ln C_i} \nabla C_i \quad (134)$$

Pour simplicité, on a remplacé la constante P_0^i par la pression standard P_{st} (=1 bar). Ceci ne change pas la valeur de dérivée puisque P_0^i et P_{st} ne sont que des constantes numériques. En remplaçant les $\nabla \mu_i$ ainsi obtenus dans l'équation (126), les vitesses moyennes de chaque espèce ainsi que le flux associé peuvent être exprimés en fonction des gradients de concentration :

$$\vec{J}_i = - \sum_{j=1}^{n-1} D_{i,j}^{MS} \frac{\partial \ln(f_i/P_{st})}{\partial \ln(C_j)} \nabla C_j \quad (135)$$

Dans cette expression, la dérivée de $\frac{\partial \ln(f_i/P_{st})}{\partial \ln(C_j)}$ s'appelle «facteur thermodynamique». Les $D_{i,j}^{MS}$ sont des nouveaux coefficients qui peuvent être reliés aux coefficients phénoménologiques d'Onsager. Ils s'appellent «coefficients de diffusion Maxwell-Stefan». Par exemple, pour un système de deux composants la diffusion de Maxwell-Stefan est égale à [184] :

$$D_{12}^{MS} = \frac{x_2}{x_1} \Lambda_{11} + \frac{x_1}{x_2} \Lambda_{22} - \Lambda_{12} - \Lambda_{21} \quad (136)$$

La diffusion de Maxwell-Stefan peut être également obtenue par une relation de type Green-Kubo. Pour un mélange binaire elle est égale à [185] :

$$D_{12}^{MS} = \frac{N_1 N_2}{3N} \int_0^\infty dt \langle (\vec{u}_2(t) - \vec{u}_1(t)) \cdot (\vec{u}_2(0) - \vec{u}_1(0)) \rangle \quad (137)$$

Si on note le facteur thermodynamique par Q , la relation générale (135) pour un mélange de deux composants prend la forme suivante :

$$\vec{J}_1 = -D_{12}^{MS} Q \nabla C_1 \quad (138)$$

où

$$Q = \frac{\partial \ln(f_1/P_{st})}{\partial \ln(C_1)} \quad (139)$$

Par ailleurs, le coefficient de diffusion «fickien» D_{12} est défini comme :

$$\vec{J}_1 = -D_{12}\nabla C_1 \quad (140)$$

La comparaison des équations (138) et (140) suggère que :

$$D_{12} = D_{12}^{MS}Q \quad (141)$$

L'équation (141) s'appelle la «relation de Darken».

Il faut noter que les trois coefficients de diffusion (autodiffusion, Maxwell-Stefan et fickien) introduits dans cette annexe dépendent de la concentration. Cependant, ils convergent vers une seule valeur dans la limite des très faibles concentrations [173].

B Mesures expérimentales des paramètres de transport

La mesure expérimentale des paramètres de transport des gaz (comme la solubilité, la diffusion et la perméabilité) dans les polymères a fait l'objet de nombreux travaux. Une des difficultés est de quantifier précisément la quantité de gaz dans le polymère *in situ* sans laisser le gaz s'échapper de la matrice polymère pendant les différentes phases expérimentales. La mesure de la perméabilité dans des conditions de pression et de température élevées, ou en présence de gaz toxiques, soulève des difficultés supplémentaires.

Les différentes installations expérimentales qui ont été proposées dans la littérature peuvent être classées selon deux approches principales :

- L'approche dynamique : La perméabilité est obtenue en mesurant le flux de gaz à travers une membrane de polymère placée dans un gradient de pression. Le coefficient de diffusion est calculé en suivant la cinétique de perméation aux temps longs, par la méthode dite du « temps retard ». Ensuite, la solubilité est obtenue en divisant la perméabilité par le coefficient de diffusion (cf. figure 98 à gauche).
- L'approche statique : L'échantillon de polymère est immergé dans un gaz à pression et température données, jusqu'à atteindre l'équilibre thermodynamique. La solubilité est obtenue par la quantité de gaz absorbée à l'équilibre. Puis le coefficient de diffusion est calculé à partir de la cinétique de prise de masse de l'échantillon (cf. figure 98 à droite).

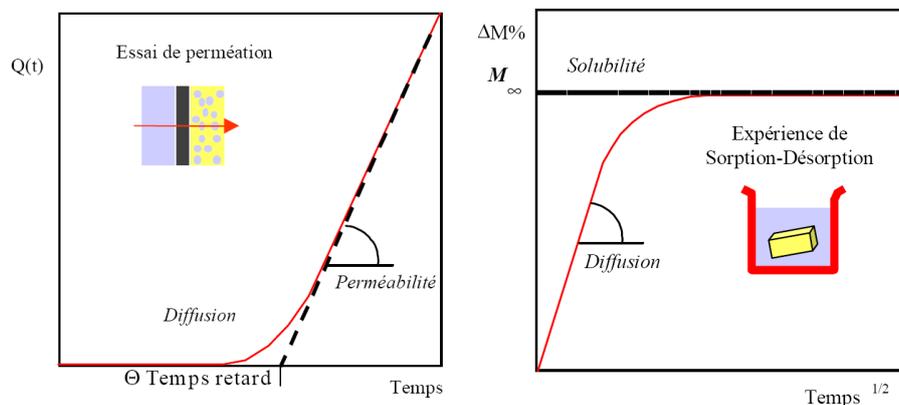


FIGURE 98 – A gauche : l'évolution temporelle de la quantité de gaz ayant traversé la membrane au cours d'une expérience « temps retard ». A droite : Évolution temporelle de la masse de la membrane polymère dans une expérience de sorption-désorption

C Comportement en température des paramètres de transport et loi d'Arrhenius

La loi d'Arrhenius pour les paramètres de transport (solubilité, diffusion et perméabilité) peut s'écrire sous les formes suivantes [186,187] :

$$Pe = Pe^0 \exp\left(-\frac{E_{Pe}}{RT}\right) \quad (142)$$

$$D = D^0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \quad (143)$$

$$S = S^0 \exp\left(-\frac{\Delta H_S}{RT}\right) \quad (144)$$

où Pe^0, D^0 et S^0 sont des constantes. R est la constante des gaz parfaits. E_{Pe} est l'énergie d'activation de perméation. Cette dernière est égale à la somme de l'énergie d'activation de la diffusion (E_D) et de l'enthalpie molaire de solubilisation ΔH_S .

$$E_{Pe} = E_D + \Delta H_S \quad (145)$$

Le signe et l'amplitude de E_{Pe} dépendent des signes et des valeurs relatives de E_D et de ΔH_S . Comme la diffusion augmente toujours avec la température, E_D est toujours positif. A l'inverse, ΔH_S dépend de la nature des interactions gaz/polymère. On peut décomposer la solubilisation en deux étapes : la condensation de la phase gaz en phase liquide et le mélange du gaz condensé avec le polymère. On introduit alors l'enthalpie molaire de condensation ΔH_{cond} et l'enthalpie molaire partielle de mélange ΔH_1 :

$$\Delta H_S = \Delta H_{cond} + \Delta H_1 \quad (146)$$

Pour des gaz supercritiques à température ambiante, CH_4 par exemple, il est raisonnable de considérer que l'enthalpie de condensation est très faible, voir inexistante, ΔH_S dépend alors de la valeur de l'enthalpie de mélange ΔH_1 . Le processus de mélange étant plutôt endothermique (sauf interactions fortes entre le soluté et le polymère), ΔH_1 est positif et donc la solubilité, et la perméabilité, augmentent avec la température d'après les équations (144) et (145).

Pour des gaz sous critiques à température ambiante, comme CO_2 , H_2S ou les hydrocarbures (hormis le méthane), l'enthalpie de condensation ΔH_{cond} est très importante et devient prépondérante sur l'enthalpie de mélange. La condensation est exothermique et donc ΔH_{cond} est négative, tout comme ΔH_S . La solubilité diminue donc avec l'augmentation de la température. L'énergie d'activation de la perméation dépend des valeurs relatives de E_D et de ΔH_S , si bien que quand la température augmente, la perméabilité peut augmenter, diminuer ou varier très faiblement en fonction de la nature du couple gaz/polymère.

D Paramètres des simulations

D.1 Simulations Monte Carlo

Les différents paramètres des simulations Monte Carlo sont donnés ci-dessous.

Champ de force (voir section 3.4)

- Règle de mélange : Kong
- Forme du potentiel de pliage : $(\cos(\theta) - \cos(\theta_0))^2$
- Forme du potentiel de torsion : $\sum_i \cos^i(\phi)$
- Rayon de coupure : 10 Å.
- Distance minimale pour le calcul des interactions : 0,1 Å.

Sommation d'Ewald pour les interactions électrostatiques

- Rayon de coupure : $L/2$ où L est la longueur de la boîte
- Valeur maximale des composantes du vecteur k du réseau réciproque : 7
- Facteur d'écrantage des charges ponctuelles (facteur κ de l'équation 5.20 dans le livre d'Allen et Tildesley [122]) : 2

Ecriture dans les fichiers

- Fréquence d'écriture des grandeurs instantanées et moyennes dans les fichiers : 10000 pas MC

Mouvements Monte Carlo pour les gaz

Les mouvements utilisés pour les molécules de gaz sont interdits aux molécules de polymère.

- Mouvements pour les gaz : translation, rotation, insertion/destruction
- Valeurs maximales de déplacement (translation) : ajustée tous les 10000 pas MC pour avoir 40% de taux d'acceptation du mouvement de translation.
- Valeurs maximales de rotation : ajustée tous les 10000 pas MC pour avoir 40% de taux d'acceptation du mouvement de rotation.
- Nombre d'essais pour le biais du mouvement d'insertion : 5

Mouvements Monte Carlo pour les alcanes linéaires

Les mouvements utilisés pour les molécules de polymère sont interdits aux molécules de gaz.

- Mouvements utilisés : Flip, Recroissance, Reptation, ConRot, DB, IDR
- Nombre de centres de force déplacés lors du mouvement de reptation : 2

- Nombre d’essais pour le biais de recroissance : 5
- Intervalle pour le choix de ϕ_0 dans ConRot : 20°

Changements de volume

- Valeur maximale pour le changement de volume : ajustée tous les 10000 pas MC pour avoir 40% de taux d’acceptation pour le changement de volume.

D.2 Simulation de dynamique moléculaire

Les différents paramètres des simulations de dynamique moléculaire sont récapitulés ci-dessous :

Intégration des équations du mouvement

- Algorithme d’intégration : Nosé-Hoover réversible explicite pour l’ensemble NVT.
- pas d’intégration : 0,002 ps
- Tolérance pour l’algorithme de contrainte des longueurs de liaison RATTLE : 10^{-10}

Champ de force

- Rayon du coupure : 10 \AA
- Rayon pour la mise à jour des listes d’interaction : 11 \AA

Thermostat (Voir section 3.3.2)

- Nombre des chaînes de Nosé-Hoover : 10
- Temps caractéristique de relation du thermostat \mathcal{T} : 0,1 ps