



HAL
open science

Étude de la perméabilité de polymères semi-cristallins en présence de mélanges de gaz

Florian Sarrasin

► **To cite this version:**

Florian Sarrasin. Étude de la perméabilité de polymères semi-cristallins en présence de mélanges de gaz. Matériaux. Université Claude Bernard - Lyon I, 2013. Français. NNT : 2013LYO10079 . tel-01823829

HAL Id: tel-01823829

<https://theses.hal.science/tel-01823829>

Submitted on 26 Jun 2018

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.

N° d'ordre : 79 - 2013

Année 2013

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON
Délivrée par
L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE
Matériaux

DIPLOME DE DOCTORAT
(arrêté du 7 août 2006)

Soutenue le 03 juin 2013

par

M SARRASIN Florian

ETUDE DE LA PERMEABILITE DE POLYMERES SEMI-CRISTALLINS EN PRESENCE DE
MELANGES DE GAZ

Directrice de thèse : Mme ESPUCHE Eliane

JURY : Mme BOYER Séverine (examinatrice)
M FAVRE Eric (rapporteur)
Mme KLOPFER Marie-Hélène (co-directrice)
Mme LACHET Véronique (examinatrice)
M LEONARD Didier (examineur)
M SIMON Jean-Marc (rapporteur)
Mme TARAVEL CONDAT Carol (examinatrice)

Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier fortement IFPEN, Technip Flexi France et l'Université Claude Bernard pour m'avoir donné la possibilité de faire cette thèse particulièrement intéressante. En effet, le sujet qui est un compromis équilibré entre recherche fondamentale et recherche appliquée, a été rendu possible grâce au partenariat entre ces trois institutions complémentaires.

La première personne que je tiens à remercier vivement est Marie-Hélène Klopffer qui m'a accueilli au sein d'IFPEN. Je la remercie notamment pour sa grande gentillesse, ses qualités d'encadrement et pour toutes les difficultés apportées par le rôle de promoteur IFPEN auxquelles elle a su faire face.

J'exprime ma gratitude envers Véronique Lachet qui a suivi mes travaux côté simulation moléculaire. Merci pour m'avoir formé à ces techniques particulières et de me les avoir fait aimer, merci pour sa disponibilité et tout ce qu'elle a apporté à ce travail.

Eliane Espuche a eu un rôle à distance très important. Je la remercie grandement pour son implication de tous les instants. Je la remercie pour tout son apport scientifique, sa rigueur, ainsi que pour ses nombreux conseils précieux.

Carol Taravel Condat, qui a suivi l'évolution de ce travail côté Technip Flexi France, a apporté son expertise technique. Je la remercie grandement pour sa disponibilité, ses remarques toujours justes, qui ont permis un bon guidage vis-à-vis de l'application industrielle.

Je souhaite ajouter un merci global à mes encadrantes citées ci-dessus avec qui j'ai eu la chance de travailler. Je leur dédicace ce manuscrit auquel elles ont bien évidemment grandement contribué. Leur suivi, leurs conseils, leurs remarques m'ont énormément appris en termes de rigueur, d'organisation ou de professionnalisme. Je leur en suis énormément reconnaissant.

Je voudrais maintenant remercier les autres membres qui ont constitué mon Jury de thèse, en commençant par les rapporteurs Eric Favre et Jean-Marc Simon. Merci de m'avoir fait l'honneur d'accepter ce rôle, qui je pense, est particulièrement complexe. Merci également à Séverine Boyer ainsi qu'à Didier Léonard pour votre présence en ce lundi 3 juin 2013. Merci à vous tous d'avoir montré tant d'intérêt à ce travail, ce jour restera évidemment un souvenir spécial pour moi que je ne pourrais jamais oublier et c'est en grande partie grâce à vous.

Une personne qui a également beaucoup contribué aux résultats de ce manuscrit est Karine Esterlé. Je tiens à la remercier sincèrement pour tout le travail qu'elle a fait. Son aide a été indispensable pour la réalisation des nombreux essais expérimentaux nécessaires pour ce travail.

Je désire à présent rendre hommage à toutes les personnes qui ont, de près ou de loin, contribué à ce travail. La liste n'est pas exhaustive, désolé pour les personnes que j'aurais oublié de citer. Merci donc à Loïc Barré, Brigitte Betro, Christian Boudou, Jean-Charles De Hemptine, Gilbert Duriez, Bruno

Flacconnèche, Patrick Gâteau, Sylvie Gouzien, Véronique Lachat, Xavier Lefebvre, Nicolas Panacci et David Pasquier.

Merci également à tous thésards rencontrés à IFPEN, notamment à Christian Blasquez, Camilo Castro, Marine Ciantar, Andrea Diaz, Adeline Dupas, Anthony Hutin, Thomas Milan, Dante Poggi, Diego Saldaña, Noelia Valderrama. Merci pour votre bonne humeur et tous les bons moments passés en votre présence.

Un merci spécial à une thésarde spéciale pour moi. Je remercie Maria Contreras pour m'avoir toujours soutenu pendant ce temps, son aide a été inestimable et j'aimerais également dire un grand merci à toute sa famille pour leur soutien qui m'a vraiment touché.

Les dernières personnes que je tiens à remercier sont les membres de ma famille, en particulier à ma mère, mon père, mes frères et ma belle sœur. Ils m'ont poussé à me lancer dans cette expérience singulière et m'ont toujours soutenu.

Sommaire

Liste des abréviations.....	5
Chapitre 1 Introduction générale	7
1.1 Contexte de la thèse	9
1.1.1 Généralités.....	9
1.1.2 Les conduites flexibles	10
1.2 Enjeux et objectifs de la thèse.....	13
1.3 Plan de thèse	14
Chapitre 2 Bibliographie : Perméabilité des polymères aux gaz	15
2.1 Introduction.....	17
2.2 Perméabilité des membranes polymères	17
2.2.1 Historique	17
2.2.2 Modèle solution – diffusion.....	21
2.3 Paramètres influençant la perméabilité des polymères	30
2.3.1 Nature des molécules diffusantes	30
2.3.2 Paramètres propres aux matériaux.....	32
2.3.3 Température et pression.....	40
2.4 Effets mélanges constatés expérimentalement.....	48
2.5 Simulation moléculaire	56
2.5.1 Principes de la simulation moléculaire	56
2.5.2 Effets mélanges constatés par simulation moléculaire	62
2.5.3 Outil de simulation moléculaire utilisé pour cette étude	63
2.6 Conclusion	70
Chapitre 3 Matériaux et méthodes.....	73
3.1 Introduction.....	75
3.2 Matériaux étudiés.....	75
3.2.1 Présentation des polymères étudiés	75
3.2.2 Caractérisations physico-chimiques	76
3.2.3 Bilan	83
3.3 Méthodes utilisées.....	83
3.3.1 Dispositifs expérimentaux	84
3.3.2 Outil de simulation moléculaire.....	93
3.3.3 Détermination des incertitudes	93
3.4 Conclusion	94
Chapitre 4 Perméabilité du PVDF aux mélanges de gaz	95

4.1	Introduction.....	97
4.2	Bibliographie.....	97
4.2.1	Cas des gaz purs CO ₂ et CH ₄	97
4.2.2	Cas des mélanges.....	102
4.2.3	Bilan bibliographique.....	108
4.3	Partie expérimentale.....	109
4.3.1	Etude du transport des gaz purs dans le PVDF.....	109
4.3.2	Etude du transport de mélanges CH ₄ /CO ₂ dans le PVDF.....	134
4.3.3	Etude du transport de mélanges ternaires contenant de faibles teneurs d'H ₂ S.....	149
4.4	Conclusion.....	154
Chapitre 5 Perméabilité du polyéthylène aux mélanges de gaz.....		155
5.1	Introduction.....	157
5.2	Etude du transport de gaz pour des pressions totales allant jusqu'à 100 bar.....	157
5.2.1	Résultats issus d'approches expérimentales.....	157
5.2.2	Simulation moléculaire appliquée à l'étude de la solubilité.....	167
5.3	Influence de fortes pressions sur la solubilité des gaz par simulation moléculaire.....	178
5.3.1	Application de la simulation moléculaire à haute pression.....	178
5.3.2	Etude en gaz purs.....	179
5.3.3	Etude en mélanges binaires à forte pression.....	191
5.3.4	Conclusion.....	194
5.4	Mélanges à faible teneur en H ₂ S.....	195
5.4.1	Etude de la solubilité pour de faibles pressions d'H ₂ S pur.....	195
5.4.2	Solubilité de mélanges CH ₄ /H ₂ S.....	196
5.4.3	Conclusion.....	199
5.5	Modélisation des isothermes de sorption.....	199
5.5.1	Bases de la modélisation semi empirique.....	199
5.5.2	Détermination du coefficient β	200
5.5.3	Détermination des coefficients K_D et σ	202
5.6	Conclusion.....	204
Chapitre 6 Conclusion générale et perspectives.....		207
Annexes.....		213
Références bibliographiques.....		236

Liste des abréviations

Acronymes	Description
AA	All atoms
ATG	Analyse thermogravimétrique
AUA	Anisotropic united atoms
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CH ₄	Méthane
CO ₂	Dioxyde de carbone
Coflon XD	Grade de PVDF plastifié à hauteur de 3 %, ayant un taux de cristallinité d'environ 35 %
ConRot	Rotation concertée
DB	Double pontage
DBS	Sébacate de dibutyle
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
Ensemble NPT	Simulations à nombre de molécules, pression et température constants
H ₂ S	Sulfure d'hydrogène
IDR	Double repontage interne
PA11	Polyamide 11
PE	Polyéthylène
PE3802	Grade de polyéthylène moyenne densité ayant un taux de cristallinité proche de 51 %
PFPD	Détecteur à photométrie de flamme pulsée
PP	Polypropylène
PR	Peng-Robinson
PVDF	Polyfluorure de vinylidène
SRK	Soave-Redlich-Kwong
STP	Conditions standards de température et de pression (0 °C ; 1 atm = 1,013 bar)
T342	Dispositif expérimental permettant d'étudier la perméabilité de polymères au CH ₄ et au CO ₂
T449	Dispositif expérimental permettant d'étudier la perméabilité de polymères au CH ₄ , au CO ₂ et à l'H ₂ S (pour des mélanges avec H ₂ S < 1 %)
TCD	Détecteur à conductivité thermique
Tf	Température de fusion d'un polymère
Tg	Température de transition vitreuse d'un polymère
UA	United atoms

Chapitre 1

Introduction générale

1.1 Contexte de la thèse

1.1.1 Généralités

Le pétrole est une huile minérale composée d'un mélange complexe de molécules organiques : paraffines, naphènes, aromatiques ou mixtes. Cette huile s'est formée par le craquage thermique de matière organique fossile, migrant par gravité vers la surface. En général, le pétrole s'accumule dans des roches poreuses (1 à 35 % volumique de porosité utile) constituées de calcaire et/ou de dolomite qu'on appelle la roche mère. Un réservoir est donc constitué de roches réservoir imprégnées par des hydrocarbures à l'état monophasique (gaz ou huile) ou diphasique (gaz et huile) et par de l'eau, piégés par des couches de roches imperméables, comme le montre la Figure 1.

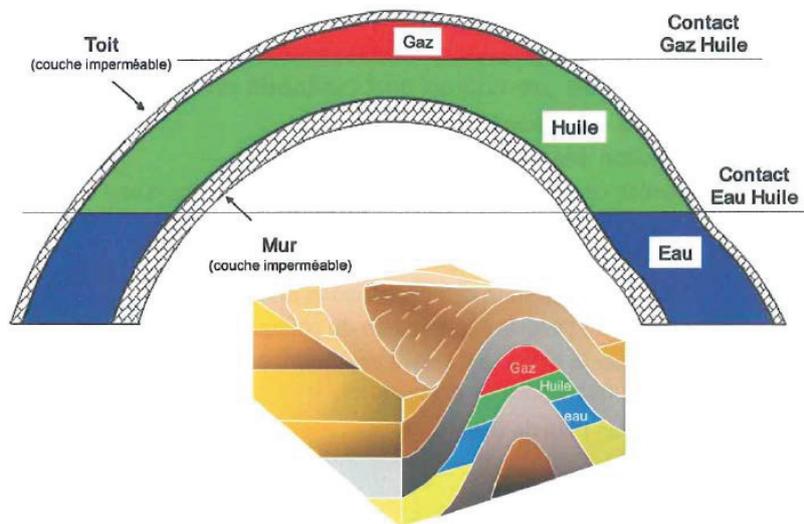


Figure 1 : Représentation conventionnelle d'un réservoir

Les conditions de pression et de température des réservoirs dépendent principalement de la profondeur. La pression hydrostatique augmente d'environ 1 bar par 10 m de profondeur. Concernant la température, elle augmente en moyenne de 1 °C tous les 30 m. Ainsi, dans certains puits, la pression peut dépasser 1000 bar et la température 200 °C. C'est par exemple le cas du gisement sous marin Elgin-Franklin en mer du nord, où la pression atteint 1100 bar et la température 210 °C.

En général, une partie importante des composés, qui sous conditions atmosphériques sont à l'état gazeux, sont liquides dans les réservoirs du fait des fortes pressions qui y règnent. Dans les cas extrêmes, la totalité du "gaz" est dissous dans la phase huile et lors de la remontée, le volume total de gaz et d'huile peut atteindre en surface, plusieurs centaines de fois celui présent au fond. Ce gaz est composé d'hydrocarbures légers tels que le méthane (CH_4), l'éthane (C_2H_6), le propane (C_3H_8) et le butane (C_4H_{10}), mais également d'impuretés comme de l'azote (N_2), du dioxyde de carbone (CO_2), de l'hydrogène sulfuré (H_2S), voire de l'hélium (He).

De plus, la phase huile contient également de l'eau, à hauteur d'au moins 10 %.

Ainsi, on comprend que les fluides extraits des gisements sont rarement à l'état monophasique (gazeux ou liquide), mais ce sont souvent des émulsions ou suspensions complexes composées d'huile, de gaz de natures diverses, d'eau souvent salée, voire de particules solides.

La composition chimique des effluents de puits de gisements varie beaucoup d'un puits à l'autre et il est difficile de faire des généralités. Néanmoins, le Tableau 1 montre des données de la composition de puits en Mer du Nord et au Moyen Orient, qui permettent de se faire une idée des composés présents dans un gisement.

Composants	Mer du Nord	Moyen Orient
	Composition molaire (%)	
Impuretés		
N ₂ Azote	0,41	0,10
H ₂ S Hydrogène sulfuré	-	2,50
CO ₂ Dioxyde de Carbone	1,24	5,73
Total	1,65	8,33
Hydrocarbures		
C ₁ Méthane	46,54	23,32
C ₂ Ethane	7,40	5,56
C ₃ Propane	7,54	6,32
C ₄ Butanes	4,57	5,56
C ₅ Pentanes	3,01	2,33
C ₆ Hexanes	2,27	2,75
C ₇ Heptanes	3,37	3,17
C ₈ Octanes	3,14	3,81
C ₉ Nonanes	2,32	3,32
C ₁₀ Décanes	1,97	2,67
C ₁₁ ⁺ Undécanes et +	16,22	33,16
Total	98,45	91,67

Tableau 1 : Exemples de compositions molaires d'effluents de gisements d'huile

1.1.2 Les conduites flexibles

1.1.2.1 Généralités

Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéressons aux conduites flexibles utilisées dans l'industrie pétrolière pour le transport d'hydrocarbures, principalement pour l'Offshore. En effet cette thèse est

cofinancée par Technip Flexi France, leader mondial de la conception et de la fabrication des conduites flexibles pour le développement des champs pétroliers et gaziers. Ces lignes peuvent être utilisées pour transporter directement les produits pétroliers de la tête de puits à la plateforme (Flowlines ou Risers), pour les transporter vers une zone de stockage, et également dans le cas de la récupération améliorée du pétrole, pour injecter de l'eau ou du gaz (Figure 2).

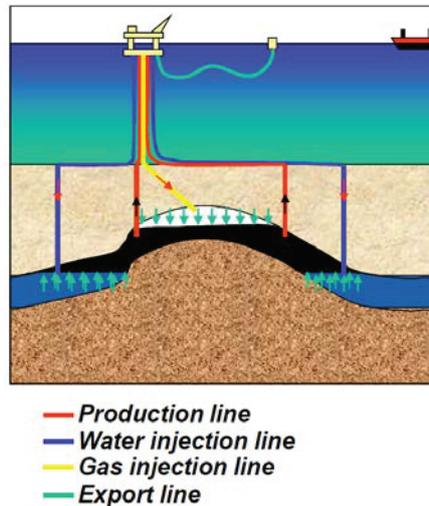


Figure 2 : Illustration d'une plateforme pétrolière offshore

La flexibilité de ces conduites permet une pose plus rapide et moins coûteuse et permet également d'éviter une rupture des lignes en cas de mouvements importants de la plate-forme pétrolière. Les flexibles sont constitués d'une succession de couches polymères et aciers non liées, chacune assurant une fonction bien spécifique. La Figure 3 présente une structure type d'un flexible.

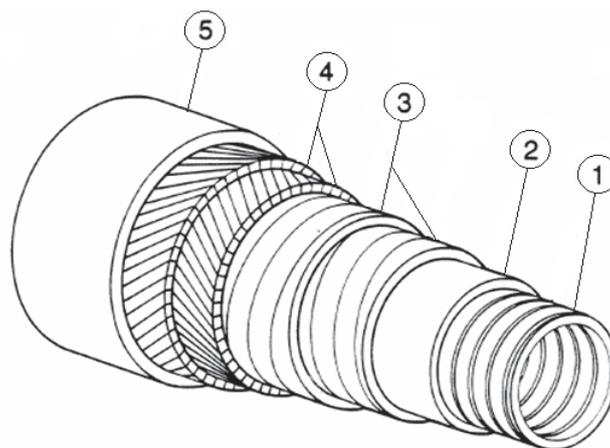


Figure 3 : Structure typique d'une conduite flexible

Les principaux éléments constitutifs sont :

1. Une carcasse interne en acier inoxydable, dont la fonction est d'éviter tout phénomène d'écrasement sous l'effet de la pression hydrostatique extérieure. Cette carcasse n'est pas étanche au fluide transporté.
2. Une gaine interne en matériau polymère dite aussi gaine de pression, assurant l'étanchéité au fluide transporté. Selon les conditions de température en service, elle est constituée de polyéthylène (PE), de polyamide 11 (PA11) ou de polyfluorure de vinylidène (PVDF).
3. Des armures de pression en acier au carbone ou faiblement allié, dont la fonction essentielle est de résister à la pression interne exercée par le fluide pétrolier.
4. Des nappes de fils d'armure en acier au carbone ou faiblement allié, dont le rôle est de garantir la résistance des conduites aux efforts de traction.
5. Une gaine externe en matériau polymère, assurant l'étanchéité à l'eau de mer.

L'espace compris entre les deux gaines polymères, c'est-à-dire la gaine de pression et la gaine externe est appelé espace annulaire du flexible.

L'optimisation du choix de ces constituants permet maintenant de proposer des produits flexibles pour exploiter des puits en mer très profonde, jusqu'à 3000 mètres. Selon la profondeur des puits et les caractéristiques des fluides transportés, les diamètres internes des conduites peuvent varier entre 2 et 20 pouces (1 pouce = 2,54 cm). Le marché mondial du flexible représente environ 1000 km/an, détenu pour moitié par Technip, le prix moyen d'un flexible se situant autour de 2000 €/m.

1.1.2.2 Problématiques

La gaine d'étanchéité interne présentée dans la Figure 3, fait l'objet de cette étude. Cette gaine peut être exposée à des pressions de plus de 1000 bar, à des températures allant jusqu'à 130 °C et être en contact avec des molécules de natures chimiques diverses. Ces conditions extrêmes sont à l'origine de deux problématiques :

- Tout d'abord, la diffusion de gaz acides au travers de cette couche polymère peut poser un problème de corrosion des armures en acier. En effet les fluides transportés sont constitués de molécules corrosives telles que le CO₂, l'H₂S et l'eau. Celles-ci par diffusion à travers la ou les couches en polymère vont migrer dans l'espace annulaire où se trouvent les armures métalliques. Dans cet espace confiné, les molécules diffusantes vont former une solution aqueuse acide au contact des aciers. Dans ces conditions, les éléments métalliques de la structure peuvent se corroder [1,2] jusqu'à la rupture des pièces et surtout être sujet à la fragilisation par l'hydrogène. Ce risque impose alors l'utilisation de grades d'acier hautement résistants vis-à-vis de la corrosion, qui présentent comme inconvénients d'avoir un coût élevé ainsi qu'une tenue mécanique inférieure à celle des aciers plus sensibles. Ceci peut être un

handicap rédhibitoire pour les applications grandes profondeurs d'autant plus qu'il est maintenant souvent admis que, durant la vie d'exploitation d'un champ, au moins une faible teneur en H₂S apparaîtra.

- De plus, la solubilisation des gaz dans les gaines polymères peut entraîner un problème d'endommagement par cloquage [3,4]. Ce phénomène se produit lors d'une diminution brutale de la pression dans le flexible, par exemple lors d'un arrêt de production. En effet, pendant l'extraction du fluide pétrolier, la pression est élevée, la quantité de gaz solubilisée dans le polymère est alors très importante. Lors d'une décompression rapide, une grande quantité de gaz solubilisé a tendance à se désorber rapidement, ce qui peut provoquer la formation de bulles de gaz à l'intérieur de la matrice (car la vitesse de décompression est supérieure à la vitesse de diffusion des molécules) et donc un phénomène de cloquage qui endommage le polymère.

1.2 Enjeux et objectifs de la thèse

Chaque flexible est conçu sur mesure selon les conditions des puits. Le choix des polymères se fait principalement en fonction de la température et du fluide transporté, alors que le type d'acier utilisé dépend de la corrosivité dans l'annulaire. Pour évaluer la corrosivité de l'annulaire, il est donc indispensable de connaître les propriétés barrières des polymères vis-à-vis des molécules susceptibles de migrer afin d'estimer leurs débits dans l'annulaire.

Dans cette optique, de nombreuses études ont été menées par IFP Energies nouvelles (IFPEN), en collaboration avec Technip Flexi France. Ces travaux ont permis de mieux connaître la perméabilité de différents grades de polymères (PE, PA11 et PVDF) aux gaz purs (CH₄, CO₂ et H₂S) à différentes pressions et températures [5,9]. Les résultats ont notamment contribué à la création de l'outil de modélisation MOLDI[®], logiciel qui donne une prévision des conditions opératoires de l'annulaire des flexibles (pressions partielles, condensation, ...), afin de permettre à Technip d'opérer un choix optimal des matériaux métalliques. Ces prévisions sont basées sur un calcul de diffusion des espèces chimiques présentes dans le bore (volume où circule l'huile) à travers les différentes couches constitutives des flexibles. En outre, un module thermodynamique permet de prédire la condensation de l'eau dans les annulaires. Ce modèle a été validé grâce à de nombreux essais sur prototypes flexibles [10]. Cependant, on voit que ce modèle est parfois conservatif, plus particulièrement concernant la pression partielle d'H₂S qui est largement surestimée. Une des raisons pouvant expliquer ce conservatisme est qu'actuellement, MOLDI ne tient pas compte des interactions entre les gaz diffusants. Or, la perméabilité aux mélanges de gaz ne suit pas toujours un comportement idéal, c'est-à-dire que la présence d'un gaz peut modifier la perméabilité du polymère à un autre gaz. De plus, avec les récents développements de champs pétroliers au Brésil, les lignes flexibles peuvent transporter des

fluides ou gaz très riches en CO₂ (jusqu'à 600 bar) et il est connu que ce gaz peut plastifier certains polymères et modifier la perméabilité au CO₂ mais également aux autres constituants.

C'est pour analyser et comprendre ce phénomène "d'effet mélange", qu'il a été décidé d'étudier la perméabilité des polymères semi-cristallins aux mélanges de gaz. Pour cela des équipements expérimentaux développés à IFPEN ont permis d'effectuer des essais de perméabilité avec des mélanges gazeux d'intérêt pour le domaine pétrolier. Une cellule de perméabilité a notamment été conçue pour d'étudier des mélanges gazeux présentant de faibles proportions d'H₂S. D'autre part, l'utilisation d'un outil de simulation moléculaire a permis d'élargir l'étude à de plus fortes pressions, en particulier pour l'H₂S. Par ailleurs, cet outil rend possible l'acquisition d'informations à l'échelle de la molécule, très intéressantes pour comprendre les phénomènes mis en jeu, et ainsi interpréter les résultats expérimentaux.

1.3 Plan de thèse

Ce manuscrit de thèse est divisé en six chapitres.

Après ce chapitre introductif, le deuxième chapitre est consacré aux généralités concernant le transport de petites molécules dans les polymères. Les lois régissant ce phénomène sont exposées, ainsi que les paramètres influant sur cette propriété. Enfin, un état de l'art des effets mélanges observés sur la perméabilité des membranes polymères est présenté.

Le troisième chapitre est dédié à la description des matériaux d'étude qui appartiennent respectivement à la famille des polymères fluorés et des polyoléfinés. Il présente également les différents outils expérimentaux et de simulation utilisés pour étudier la perméabilité de ces polymères aux gaz purs CH₄, CO₂, H₂S et à leurs mélanges.

Le quatrième chapitre est dédié à l'étude des propriétés de transport de deux grades de PVDF : le Coflon XD et le Coflon XD déplastifié. Pour identifier les mécanismes en jeu, une progression des études en gaz pur, en mélanges binaires puis en mélanges ternaires est réalisée.

Les objectifs du cinquième chapitre sont d'exploiter des outils de simulation moléculaire développés dans des thèses précédentes à IFPEN afin d'analyser le comportement du polyéthylène en présence de mélanges de gaz. Une méthode de type Monte Carlo dans l'ensemble osmotique est mise à profit afin d'étudier la sorption et le gonflement du polyéthylène en gaz purs et en mélanges composés de CH₄, de CO₂ et d'H₂S ; tout d'abord dans une gamme de pression modérée, puis dans des gammes de pression très élevées.

Enfin une conclusion dresse le bilan du travail effectué et met en lumière les spécificités de chacun des systèmes étudiés du point de vue du transport. Des perspectives sont proposées quant à la poursuite de cette étude.

Chapitre 2

Bibliographie :

Perméabilité des polymères aux gaz

2.1 Introduction

L'objet de ce chapitre bibliographique, est tout d'abord de présenter les lois qui permettent de décrire les phénomènes liés au transport des petites molécules au sein des polymères. Dans cette optique, après un bref historique des travaux effectués sur la perméabilité des polymères aux gaz, le modèle solution – diffusion sera décrit et les principales lois permettant de calculer et de décrire les évolutions des coefficients de solubilité et de diffusion seront présentées. Le rôle des paramètres spécifiques aux gaz, aux polymères et l'influence des conditions opératoires (température et pression) sur les phénomènes de transport seront par la suite présentés. La notion de fugacité, nécessaire pour étudier les phénomènes de perméabilité à pression élevée, sera introduite.

Dans un deuxième temps, un état de l'art des « effets mélanges » notés dans la littérature sera proposé. Les études expérimentales seront en premier lieu répertoriées selon les mécanismes proposés par les auteurs. Par ailleurs, des outils de simulation moléculaire ont été mis à profit dans certaines études, pour mieux cerner les effets observés expérimentalement. Ces études seront présentées après un descriptif des outils de simulation moléculaire utilisés. Enfin, les méthodologies spécifiques développées à IFPEN seront décrites.

2.2 Perméabilité des membranes polymères

2.2.1 Historique

2.2.1.1 Premiers travaux – premières lois

L'histoire de la perméabilité des polymères est assez ancienne. En effet, la première étude relatant de la perméabilité de membranes remonte à 1748. Elle fût menée par le Français Abbé Nollet [11], qui avait rempli des récipients de vin fermés par des vessies animales et les avait immergés dans de l'eau pure (Figure 4). Du fait de leur perméabilité plus élevée à l'eau qu'au vin, les vessies avaient gonflé, certaines avaient même éclaté.



Figure 4 : Premier dispositif expérimental utilisé par l'Abbé Nollet [11]

En 1829, Thomas Graham observe le gonflement d'une vessie de porc en présence de CO₂ [12]. La publication de ces travaux marque le début des études de la perméabilité des polymères aux gaz.

En 1855, Fick publiait ses lois sur la diffusion toujours utilisées aujourd'hui, lois que nous détaillerons plus tard dans ce chapitre [13]. Il avait perçu l'analogie qui s'applique entre transfert de masse et transfert de chaleur. La même année, il préparait une étude sur la perméabilité d'une membrane en nitrate de cellulose à des solutions éther – alcool.

Un an plus tard, Darcy publie son traité sur "les fontaines publiques de la ville de Dijon" [14] où apparaît la formule qui porte son nom s'inspirant des lois de Jean Louis Poiseuille.

Ces deux lois de diffusion furent utilisées pour décrire la perméabilité des membranes polymères selon deux mécanismes de transfert de masse : le système d'écoulement dans les milieux poreux et le modèle solution – diffusion.

2.2.1.2 Mécanismes de transfert de masse

- Dans le cas du modèle d'écoulement dans les milieux poreux (ou "pore flow model"), la membrane est considérée comme hétérogène. Les molécules pénétrantes forment un milieu continu dans la membrane et la perméabilité dépend de la viscosité de la phase qui diffuse. Ainsi, des mécanismes différents sont observés selon la nature de la phase diffusante (gaz ou liquide). La force motrice de la perméabilité est le gradient de pression et le mécanisme de transport est la convection [15].

- Le modèle solution – diffusion considère la membrane comme dense et homogène. Les molécules pénétrantes sont dispersées dans la matrice polymère, elles sont solubilisées tel un gaz dans un liquide. La force motrice du transport des molécules diffusantes est la différence de potentiel chimique. La viscosité ainsi que l'état de la phase diffusante n'a donc aucune influence sur la vitesse de diffusion.

Ces deux modèles sont illustrés par la Figure 5.

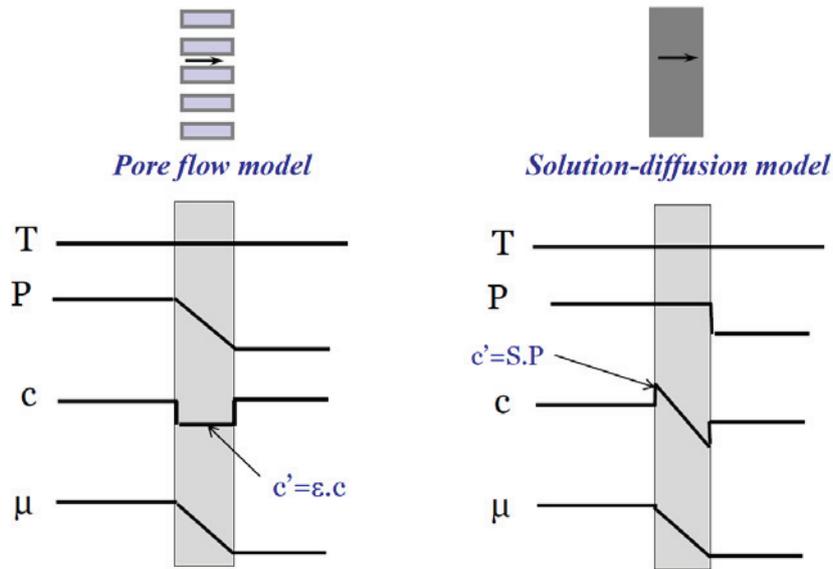


Figure 5 : Illustration des deux mécanismes de transfert de masse [16]

Dans les deux cas, la température T est considérée comme constante et le potentiel chimique μ décroît linéairement.

Dans le cas du modèle d'écoulement dans les milieux poreux, la pression diminue linéairement entre le côté amont et aval de la membrane. La concentration dans la membrane est constante, inférieure aux concentrations sur chacune des faces de la membrane.

Le modèle solution – diffusion considère que la pression appliquée à la membrane est ressentie de manière identique sur toute la membrane. La concentration des molécules pénétrantes diminue linéairement entre le côté amont où elle est maximale et le côté aval où elle est proche de zéro.

Ces deux mécanismes aux concepts différents ne s'appliquent pas aux mêmes systèmes. Ainsi, le modèle d'écoulement dans les milieux poreux peut s'appliquer dans le cas de membranes poreuses. Dans le cas des membranes polymères denses qui nous intéressent, c'est le modèle solution – diffusion qui est approprié.

2.2.1.3 Preuves de la validité du modèle solution – diffusion

La validité du modèle solution – diffusion dans le cas des membranes denses est par exemple très bien détaillée par Wijmans et Baker [17]. Nous voulons ici simplement présenter deux observations qui mettent en évidence la validité de ce modèle :

- Le premier point est que la perméabilité d'un polymère dense à un liquide est équivalente à la perméabilité de ce polymère à la pression de vapeur saturante de ce liquide. Cela démontre que la nature de la phase diffusante n'a pas d'impact sur la perméation de cette phase. C'est la différence de potentiel chimique qui gouverne le transport des molécules diffusantes. Notons néanmoins que le paradoxe de Schroeder [18], encore inexplicé, souligne des exceptions à

cette règle. En effet, en 1903, Schroeder avait observé qu'une membrane en gélatine n'absorbe pas la même quantité d'eau selon qu'elle soit en contact d'eau liquide ou de vapeur d'eau à pression de vapeur saturante.

- Il apparaît aussi que la pression a très peu d'effet sur la perméation d'un liquide à travers un polymère dense. C'est par exemple le cas de la perméation d'hexane à travers une membrane en silicone comme l'illustre la Figure 6, présentant des résultats de Greenlaw *et al.* [19,20]. La pression du côté amont a peu d'effet sur le flux d'hexane à travers la membrane (Figure 6 b). Au contraire, la Figure 6 (a) confirme que la force motrice de la perméation est le potentiel chimique. Si la pression partielle d'hexane du côté aval augmente jusqu'à la pression de vapeur saturante, le flux d'hexane passant à travers la membrane est réduit jusqu'à 0. Cela correspond à l'équilibre de potentiel chimique entre les deux côtés de la membrane : quand la différence de potentiel chimique entre l'amont et l'aval de la membrane est nulle, il n'y a plus de transport d'hexane à travers la membrane, et ce, même avec une différence de pression élevée entre les deux côtés.

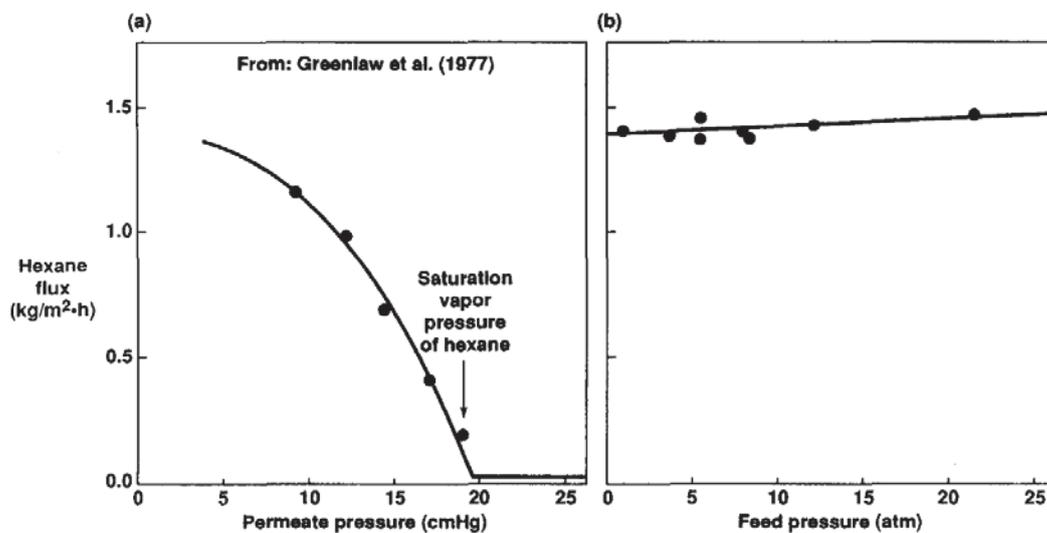


Figure 6 : Effet de la pression en amont et en aval d'une membrane silicone à l'état caoutchoutique sur le flux d'hexane à travers cette membrane [20]

2.2.1.4 Développement du modèle solution – diffusion

Ainsi, ce modèle a été appliqué lors de nombreux travaux relatant de la perméabilité de membranes polymères denses. Au cours du XX^e siècle, beaucoup de chercheurs ont contribué au développement de ce modèle.

En 1920, Daynes a écrit un article dans lequel il décrit pour la première fois le "time lag" encore appelé temps retard [21]. Comme nous le verrons dans le chapitre 3, il s'est servi de la deuxième loi de

Fick pour développer ce concept, encore utilisé de nos jours pour déterminer le coefficient de diffusion de gaz dans les polymères.

C'est en 1939 que Barrer a adapté cette méthode dynamique pour mesurer les constantes de diffusion [22].

Parmi les personnes qui ont beaucoup contribué à l'étude de la perméabilité des polymères aux gaz, on peut citer Michaels et Bixler [23,24], Park [25], Paul et Koros [26,28] qui ont participé au développement du modèle du double mode de sorption. Comme on le verra par la suite, ce modèle est encore très utilisé pour décrire la sorption de gaz dans les polymères se trouvant à l'état vitreux.

En 1975, Crank publie "The Mathematics of Diffusion" [29]. Ce livre très complet détaille les lois mathématiques utilisées pour décrire la diffusion. Les lois de Fick y sont notamment développées pour plusieurs géométries et cas spécifiques : membranes planes, cylindres, sphères, diffusion constante, diffusion dépendant de la concentration etc...

Terminons cet historique non exhaustif par le chapitre rédigé par Rogers en 1985 [30] qui résume les définitions et les équations de base utilisées pour décrire la perméabilité des polymères et décrit les principaux paramètres influents.

2.2.2 Modèle solution – diffusion

Le phénomène de perméation de gaz à travers une membrane polymère dense peut être décrit par un mécanisme en 3 étapes (Figure 7) :

1. la solubilisation des molécules du côté amont de la membrane ;
2. la diffusion des molécules à travers la membrane ;
3. la désorption des molécules du côté aval, où la pression est plus faible.

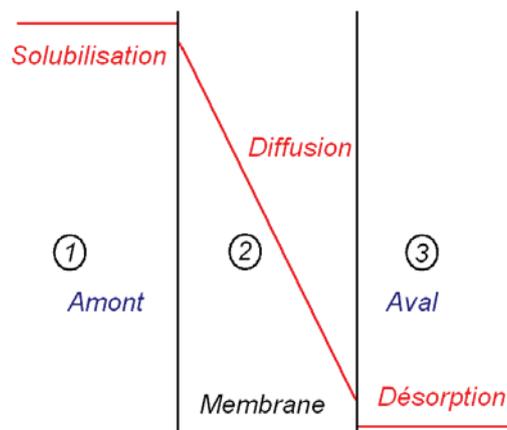


Figure 7 : Illustration du modèle solution – diffusion en trois étapes

Dans cette partie, les lois et les mécanismes de la diffusion sont présentés, ainsi que les différents modes de sorption. Enfin la définition de la perméabilité est donnée.

2.2.2.1 Principes de la diffusion

D'un point de vue général, la diffusion est un phénomène qui tend à homogénéiser les concentrations des molécules dans une matrice. C'est en fait un phénomène de transport aléatoire régi le plus souvent par les lois de Fick [13] et qui a pour conséquence globale un déplacement des constituants des zones les plus concentrées vers les zones les moins concentrées.

Dans notre cas, la diffusion peut être considérée comme étant le processus par lequel une molécule de gaz va traverser une phase polymère par une succession de mouvements aléatoires. C'est une grandeur cinétique reflétant la mobilité de la molécule au sein de la matrice. La dimension du coefficient de diffusion D est :

$$D = \frac{\text{(Surface)}}{\text{(Temps)}}$$

Pour exprimer ce paramètre, l'unité utilisée dans cette étude est : $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$

2.2.2.1.1 Lois de Fick

Considérons une membrane polymère (illustrée par la Figure 8) d'épaisseur l , de surface A , soumise à une différence de pression dP de gaz entre l'amont (pression $P1$) et l'aval (pression $P2$) de cette membrane.

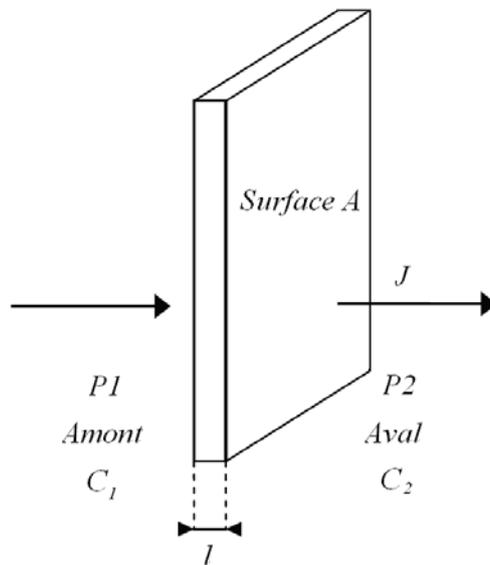


Figure 8 : Membrane soumise à une diffusion unidirectionnelle

Soit Q la quantité de gaz ayant traversé la membrane au bout d'un temps t . Le flux J de ce diffusant passant à travers la membrane est défini par l'équation :

$$J = \frac{Q}{A \times t} \quad (2-1)$$

Dans un processus fickien, la première loi de Fick relie J au gradient de concentration. En considérant la diffusion comme unidirectionnelle [30,31], on peut écrire :

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (2-2)$$

La deuxième loi de Fick décrit l'évolution de la concentration au sein de la membrane au cours du temps selon :

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2C}{dx^2} \quad (2-3)$$

A l'état stationnaire $\frac{dC}{dt} = 0$

Si les concentrations en amont C_1 et en aval C_2 sont maintenues constantes et si le profil de concentration est linéaire dans la membrane, alors :

$$J = D \frac{C_1 - C_2}{l} \quad (2-4)$$

2.2.2.1.2 Mécanismes de diffusion

Il existe plusieurs mécanismes de diffusion selon la cinétique des molécules de gaz et les modes de relaxation des chaînes macromoléculaires.

Ainsi on peut distinguer 3 catégories [32] :

- La diffusion fickienne : dans ce cas, qui est traité par les lois présentées précédemment, la diffusion du gaz se fait à une vitesse beaucoup plus faible que les modes de relaxation du polymère. Les conditions limites sont indépendantes du temps et de la cinétique de gonflement du polymère. Ce cas est rencontré pour la plupart des systèmes quand la température est au dessus de la température vitreuse T_g du polymère [33].
- La diffusion non fickienne : le processus de diffusion est beaucoup plus rapide que les modes de relaxation des chaînes polymères. C'est notamment le cas des vapeurs organiques dans les polymères jusqu'à $T_g + 15^\circ\text{C}$.
- La diffusion anormale : La diffusion du gaz et les modes de relaxation du polymère ont une vitesse similaire.

Le phénomène de diffusion est un mécanisme complexe et il n'est pas rare que dans un processus Fickien, la vitesse de diffusion dépende de la concentration de molécules diffusantes dans le polymère. C'est notamment le cas si les molécules influencent les propriétés du polymère du fait de fortes interactions. On parle alors de plastification. Dans ce cas, la vitesse de diffusion varie en fonction de la concentration en molécules sorbées.

Plusieurs modèles ont été développés pour prendre en compte ces effets de concentration.

En 1946, Barrer propose la loi linéaire suivante [34] :

$$D = D_{C=0}(1 + aC) \quad (2-5)$$

Avec $D_{C=0}$ la diffusion à dilution infinie ;

et a un coefficient associé à la dépendance de la diffusion avec C .

Plus tard, Aitken et Barrer ont utilisé cette loi pour étudier la diffusion d'alcanes dans du caoutchouc [35]. Dans cet article, ils comparent leurs résultats à ceux de Prager et Long qui ont étudié la sorption des mêmes alcanes dans du polyisobutylène [36]. Ces deux auteurs avaient proposé une loi en exponentielle pour exploiter leurs résultats :

$$D = D_{C=0} \exp^{\gamma C} \quad (2-6)$$

Où γ est appelé paramètre de plastification.

Ce modèle est toujours très utilisé du fait de sa simplicité et de sa pertinence [37].

D'autres lois ont par la suite été proposées, elles sont souvent le prolongement de ces deux lois appliquées à des systèmes plus complexes. Par exemple, Brun propose d'étendre la loi de Long à des systèmes ternaires polymère / espèce i / espèce j [38].

$$\begin{aligned} D_i &= D_{i,0} \exp^{(A_{ii}C_i + A_{ij}C_j)} \\ D_j &= D_{j,0} \exp^{(A_{jj}C_j + A_{ji}C_i)} \end{aligned} \quad (2-7)$$

Les coefficients A_{ii} ; A_{jj} ; A_{ij} et A_{ji} rendent compte des interactions entre le polymère et les espèces i et j . Ils permettent de prendre en compte l'effet de plastification des deux espèces et les interactions croisées.

2.2.2.2 Solubilité – modes de sorption

La solubilité S est un terme thermodynamique qui permet de calculer une concentration C de gaz solubilisée dans un polymère à l'équilibre, connaissant la pression de ce gaz, selon :

$$C = S \times P \quad (2-8)$$

Sa dimension est :

$$S = \frac{(\text{volume de gaz solubilisé dans les conditions STP})}{(\text{volume de la matrice}) \times (\text{pression})}$$

L'unité retenue pour cette étude est la suivante : $\text{cm}^3 \text{ (STP)} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{bar}^{-1}$

Ce terme thermodynamique dépend des interactions entre les molécules de gaz et les macromolécules [39]. Selon la prédominance de ces interactions, plusieurs modes de sorption ont été décrits [30,31,39,40] et sont récapitulés dans le Tableau 2.

Mode de sorption	Interactions dominantes
Henry	Polymère – polymère
Langmuir	Polymère – gaz
Double Mode	Combinaison de Henry et Langmuir
Flory-Huggins	Gaz – gaz
B.E.T. (Brunauer-Emmett-Teller)	Combinaison Langmuir et Flory Huggins

Tableau 2 : Les différents modes de sorption

Le tracé de la concentration en molécules sorbées en fonction de la pression est appelé isotherme de sorption. Les différents modes de sorption se distinguent par différentes formes d'isothermes associées.

2.2.2.2.1 Le mode de Henry

Dans ce premier mode de sorption, décrit par Henry, le gaz se comporte comme un gaz parfait et la quantité de gaz dissout est directement proportionnelle à la pression appliquée par le gaz (Figure 9) :

$$C = K_D \times P \quad (2-9)$$

C = Concentration du gaz sorbé ;

K_D = Pente de la droite, appelée constante de Henry qui est dans ce cas égal au coefficient de solubilité S ;

P = Pression du gaz.

Ce mode s'applique lorsque les interactions polymère – polymère sont dominantes. Cela suggère que les molécules de gaz sont dispersées aléatoirement dans la matrice. Il n'existe pas dans le polymère de site préférentiel où se concentrent des molécules de gaz, de par des interactions polymères – gaz ou gaz – gaz fortes.

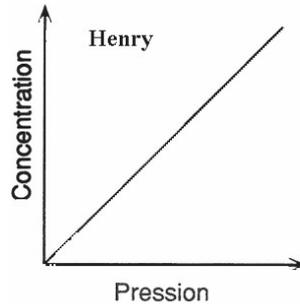


Figure 9 : Isotherme de Henry

2.2.2.2.2 Le mode de Langmuir

Ce mode de sorption correspond à des interactions gaz – polymère fortes. Les molécules de gaz se concentrent alors préférentiellement dans des sites (par exemple des micro-vides). Ces sites, dits de Langmuir, peuvent accueillir une quantité déterminée de molécules. Quand ceux-ci sont saturés, la sorption est limitée (Figure 10). La concentration de gaz solubilisé se calcule selon :

$$C_H = \frac{C'_H b \times P}{1 + b \times P} \quad (2-10)$$

C'_H = Constante de saturation des sites ;

b = Affinité du site pour la molécule de gaz.

Le coefficient de solubilité pour ce modèle est défini selon :

$$S = \frac{C'_H b}{1 + b \times P} \quad (2-11)$$

Ainsi la solubilité dépend de la pression et l'isotherme de sorption associée à ce mode a l'allure représentée par la Figure 10.

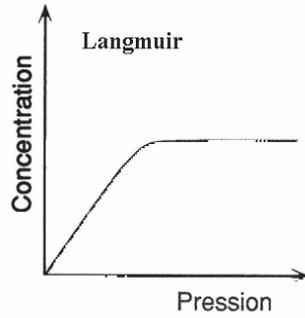


Figure 10 : Isotherme de Langmuir

2.2.2.2.3 Le double mode

Ce mode de sorption, proposé par Barrer *et al.* [41], est une combinaison des modes de Henry et de Langmuir (Figure 11). Ce modèle a ensuite été analysé par Koros et Paul [26] qui suggèrent qu'il existe 2 types de molécules de gaz dans la matrice polymère : des molécules sorbées aléatoirement et des molécules sorbées dans les micro vides du polymère (sites de Langmuir). Ainsi quand les micro vides sont saturés, la concentration augmente moins rapidement avec la pression.

Ce modèle permet par exemple de décrire la sorption du CO₂ et des vapeurs organiques dans la plupart des polymères vitreux, selon l'équation :

$$C_H = K_D \times P + \frac{C'_H b \times P}{1 + b \times P} \quad (2-12)$$

On exprime alors le coefficient de solubilité selon :

$$S = K_D + \frac{C'_H b}{1 + b \times P} \quad (2-13)$$

La solubilité diminue quand la pression augmente. Elle tend vers la constante de Henry à pression élevée.

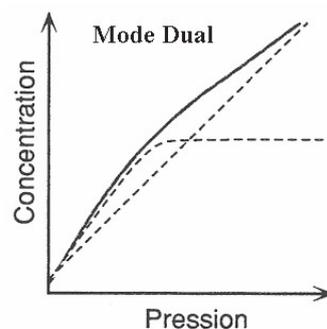


Figure 11 : Isotherme de double mode

2.2.2.2.4 Le mode de Flory Huggins

Ce mode est valable pour des interactions gaz – gaz fortes par rapport aux interactions polymère – polymère. Dans ce cas, plus la pression augmente, plus la concentration de gaz solubilisé augmente rapidement (Figure 12). Autrement dit, plus la pression augmente, plus le coefficient de solubilité augmente.

La solubilité est donnée par la relation de Flory Huggins :

$$\ln \frac{P}{P_0} = \ln \phi_1 + (1 - \phi_1) + \chi(1 - \phi_1)^2 \quad (2-14)$$

P_0 : Pression de saturation ;

ϕ_1 : Fraction volumique du diffusant dans le polymère ;

χ : Paramètre d'interaction de Flory Huggins.

Le paramètre d'interaction χ peut varier en fonction de la pression, des modèles ont été développés, notamment par Koningsveld et Kleintjens, pour rendre compte de ce phénomène [42].

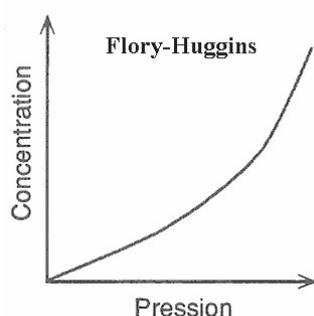


Figure 12 : Isotherme de Flory Huggins

D'autres équations peuvent être utilisées pour décrire une isotherme de sorption de type Flory Huggins. Notons par exemple l'équation simplifiée développée par Suwandi *et al.* [43], notamment utilisée par Kamiya *et al.* [44] :

$$C = [K_D \exp^{\sigma C}] \times P \quad (2-15)$$

$$\text{Où } \sigma = 2(1 + \chi) \frac{V}{V_S} \quad (2-16)$$

σ est appelé paramètre de dissolution.

V est le volume molaire partiel des molécules sorbées en cm^3/mol ;

V_S est le volume d'une mole de gaz idéal dans les conditions STP = $22410 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

La solubilité est définie alors selon :

$$S = K_D \times e^{\sigma \times C} \quad (2-17)$$

Un modèle à deux paramètres ajustables a été développé par Favre *et al.* [45,48] pour la sorption de vapeurs dans les polymères. Il rend compte, en plus des interactions polymère – pénétrant (correspondant à χ dans le modèle de Flory-Huggins), des interactions pénétrant – pénétrant.

Ainsi, les deux paramètres de ce modèle ENSIC (ENgaged Species Induced Clustering) sont l'affinité élémentaire entre la molécule pénétrante et un segment de polymère (k_p) et l'affinité élémentaire entre la molécule pénétrante et une molécule déjà sorbée (k_s).

L'augmentation du nombre de molécules sorbées (dn_s) consécutivement à une faible augmentation de pression dans la phase gazeuse (dP) peut être exprimée de la façon suivante :

$$dn_s = (k_p n_p + k_s n_s) \times (dP) \quad (2-18)$$

Avec n_p et n_s les nombres de segment de polymère et de molécules de pénétrant respectivement.

L'intégration de cette équation donne l'expression de la fraction volumique de pénétrant dans la matrice ϕ en fonction de l'activité a :

$$\phi = \frac{e^{(k_s - k_p)a} - 1}{(k_s - k_p) / k_p} \quad (2-19)$$

2.2.2.2.5 Le mode de B.E.T.

Ce mode, illustré par la Figure 13, est la combinaison des modes de Langmuir et de Flory Huggins : les molécules sorbées occupent dans un premier temps des sites préférentiels, puis à des pressions plus importantes, elles commencent à former des agrégats.

Typiquement, ce mode est représentatif de la sorption de molécules d'eau dans des polymères hydrophiles.

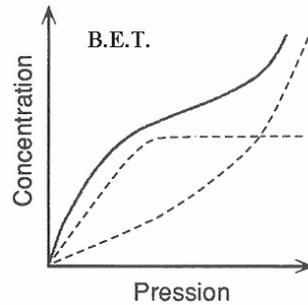


Figure 13 : Isotherme de B.E.T.

2.2.2.3 Coefficient de perméabilité

La perméabilité d'une membrane polymère aux gaz peut être définie comme la propriété à se laisser pénétrer puis traverser par des molécules. Dans un mécanisme Fickien, le coefficient de perméabilité est défini comme étant le produit des coefficients de diffusion D et de solubilité S :

$$Pe = D \times S \quad (2-20)$$

Les dimensions de Pe sont :

$$Pe = \frac{(\text{volume de gaz dans les conditions Standard de Température et Pression (STP)}) \times (\text{épaisseur de la membrane})}{(\text{surface de la membrane}) \times (\text{temps}) \times (\text{pression})}$$

Il existe de nombreuses unités utilisées pour la perméabilité Pe . Celle que nous retiendrons dans cette étude est celle utilisée dans le domaine pétrolier, à savoir : $\text{cm}^3 \text{ (STP).cm.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{bar}^{-1}$.

Une autre unité classiquement utilisée dans la littérature est le barrer, notons que :

$$1 \text{ cm}^3 \text{ (STP).cm.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{bar}^{-1} = 1,33 \times 10^8 \text{ barrer.}$$

2.3 Paramètres influençant la perméabilité des polymères

2.3.1 Nature des molécules diffusantes

De manière générale, la perméabilité d'un polymère vis-à-vis de molécules diffusantes dépend des interactions molécules diffusantes – polymère. La nature des molécules diffusantes a donc une grande importance sur le mécanisme de transport. Par exemple, il a été montré que la solubilité des gaz dans les polymères dépend de paramètres spécifiques aux gaz et qu'elle augmente avec le paramètre de Lennard-Jones, la température d'ébullition et la température critique (Figure 14) [24,49,51].

Le Tableau 3 regroupe les températures d'ébullition et températures critiques de gaz usuels.

Gaz	He	H ₂	N ₂	O ₂	CH ₄	CO ₂	H ₂ S
Température d'ébullition (°C)	-268,9	-259,1	-195,8	-183,0	-161,5	-56,6	-60,7
Température critique (°C)	-268,0	-240,2	-147,0	-118,6	-82,6	31,3	100,4

Tableau 3 : Températures d'ébullition et températures critiques de gaz usuels

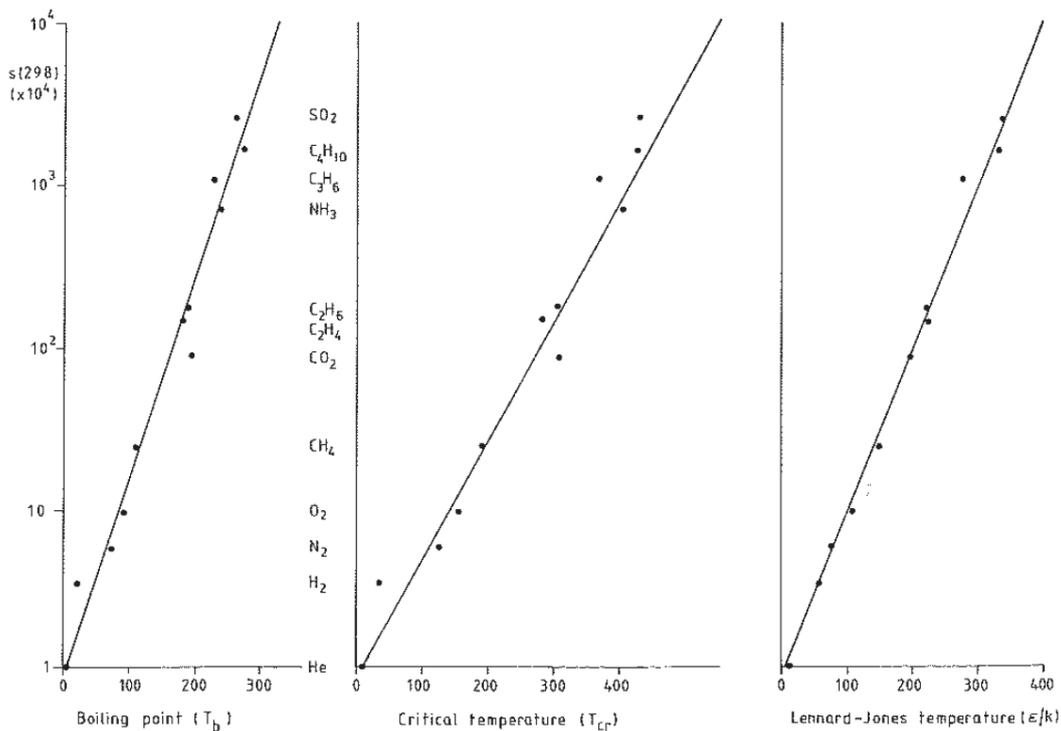


Figure 14 : Solubilité de différents gaz dans le caoutchouc naturel à 298 K, en fonction de la température d'ébullition, de la température critique et du paramètre de Lennard Jones de la molécule pénétrante [50]

La taille du gaz pénétrant a un fort impact au niveau de la perméation. Il est en général noté que pour des gaz de même nature, plus la taille de la molécule est grande, plus elle est soluble [39], mais plus son coefficient de diffusion est faible, comme le montre la Figure 15 :

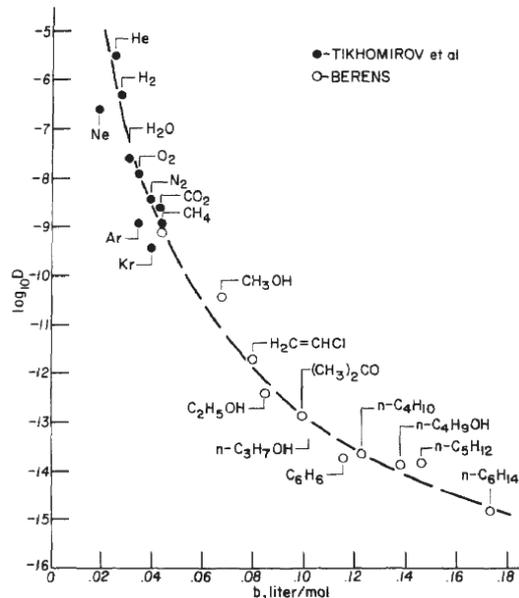


Figure 15 : Diffusivité de gaz et vapeurs organiques dans le PVC en fonction de leur volume molaire de Van Der Waals [52]

Ces effets opposés se traduisent par une diminution du coefficient de perméabilité généralement observée quand la taille de la molécule augmente [53].

La forme est également un facteur important : une molécule linéaire diffuse plus vite qu'une molécule ramifiée de même volume molaire [54]. C'est par exemple ce qu'ont observé Aitken et Barrer ainsi que Prager et Long en étudiant la diffusivité de butanes et pentanes dans des élastomères [35,36]. Les deux études ont montré que la diffusion de ces deux alcanes linéaires était plus rapide que celle des mêmes alcanes mais ramifiés.

2.3.2 Paramètres propres aux matériaux

Un polymère est un agencement plus ou moins ordonné et compact de chaînes macromoléculaires. Celles-ci ont des mouvements d'amplitude variée, les uns par rapport aux autres, et en leur sein même, au niveau des segments de chaînes. Entre les macromolécules existent des vides appelés volumes libres de taille variée dont la répartition peut fluctuer sous l'effet de mouvements de chaînes. Ce volume libre résulte du compactage incomplet des chaînes parce qu'elles sont en conformation statistique (pelote statistique), il représente le volume vide de matière au sein du matériau. L'hypothèse qui a été émise, pour expliquer le transport de petites molécules, est que ces volumes libres jouent le rôle de sites d'accueil. Les molécules se meuvent alors par succession de sauts d'un site à l'autre, ces sauts étant favorisés par les mouvements de chaîne. On voit alors l'importance de la fraction de volume libre accessible aux petites molécules et des transitions caractéristiques aux polymères.

2.3.2.1 Températures de transition

Les phases amorphes des polymères comportent toutes au moins deux types de transitions de phase [55] :

- Une ou plusieurs transitions secondaires associées à l'apparition de mouvements locaux ;
- et la transition principale, ou transition vitreuse (T_g), qui marque le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique avec l'apparition de mouvements coopératifs.

La transition vitreuse étant beaucoup plus influente que les transitions secondaires au niveau de la mobilité des chaînes macromoléculaires [55], nous nous concentrerons dans cette partie uniquement sur celle-ci.

A une température inférieure à la T_g , les polymères sont à l'état vitreux : il n'y a pas de mouvement coopératif des macromolécules, ce qui a tendance à limiter la diffusion des molécules.

Aux températures supérieures à la T_g , les parties amorphes du polymère sont à l'état caoutchoutique. Les chaînes de polymère sont beaucoup plus mobiles, la diffusion des molécules pénétrantes est alors favorisée de par la recombinaison possible des volumes libres. On remarque également qu'au passage de la T_g , le volume spécifique des polymères augmente plus rapidement, créant plus de volume libre. Ces phénomènes peuvent influencer sur la solubilité et la diffusion des molécules pénétrantes.

Au niveau de la solubilité, un changement de mode de sorption peut être noté. Aux températures inférieures à T_g , la présence de vides élémentaires fait qu'il est fréquent d'observer une sorption de type double mode. Alors qu'aux températures supérieures à T_g , la disparition de ces sites de sorption se traduit généralement par un mécanisme de sorption de type Henry [50]. L'exemple de la sorption du CO_2 dans le polyéthylène téréphtalate (PET) à différentes températures (Figure 16) illustre très bien ce phénomène [27,50]. A des températures inférieures à la T_g (environ 70°C pour le PET), la sorption de CO_2 suit un mode de type double mode, alors que pour des températures plus élevées, on remarque que la concentration en CO_2 est directement proportionnelle à la pression appliquée de ce gaz (sorption de type Henry).

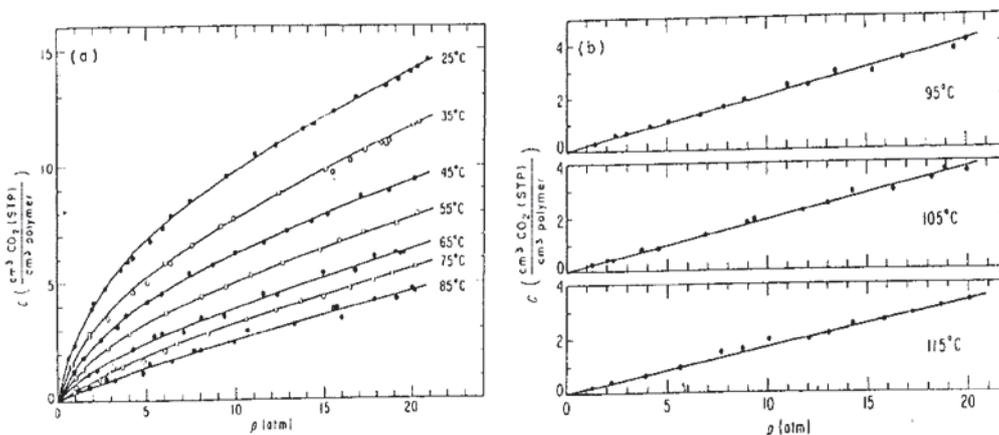


Figure 16 : Isothermes de sorption du CO_2 dans une membrane en PET à différentes températures [27]

Concernant la diffusion des molécules pénétrantes dans un polymère amorphe, on note qu'elle augmente souvent plus rapidement avec la température au dessus de T_g qu'en dessous. Ainsi, l'allure classique de la variation du coefficient de diffusion D d'une molécule dans un polymère en fonction de la température, ressemble à celle représentant la variation du volume spécifique d'un polymère en fonction de la température [39,55]. Cela se traduit par un changement de pente à la T_g .

Ce phénomène, qui se traduit par une perméabilité plus élevée dans le domaine caoutchoutique ($T > T_g$) que dans le domaine vitreux, est néanmoins lié à la taille du diffusant par rapport à la taille des vides disponibles. Ainsi, il est fréquent de ne pas observer de rupture de pente de la courbe représentant la perméabilité en fonction de la température au passage de la transition vitreuse, pour des petites molécules telles que l'hélium ou l'hydrogène. Cette rupture de pente est en revanche souvent clairement observée pour des gaz de diamètre cinétique plus important.

2.3.2.2 Cristallinité et orientation

Les polymères peuvent être 100 % amorphes ou semi-cristallins. Dans le cas des polymères composés d'une phase cristalline, cette partie influence grandement les propriétés de transport du matériau.

La phase cristalline des polymères semi-cristallins est généralement organisée en lamelles formées par le repliement de chaînes sur elles-mêmes. Ces lamelles, dont l'épaisseur peut varier classiquement entre 15 et 30 nm, sont séparées par une phase amorphe inter-lamellaire composée (Figure 17) :

- de chaînes liens, macromolécules appartenant à deux lamelles cristallines voisines ;
- de bouts de chaînes, macromolécules dont une partie est insérée dans le réseau cristallin d'une lamelle et l'autre partie est dans la phase amorphe ;
- de chaînes libres, macromolécules complètement dans la phase amorphe.

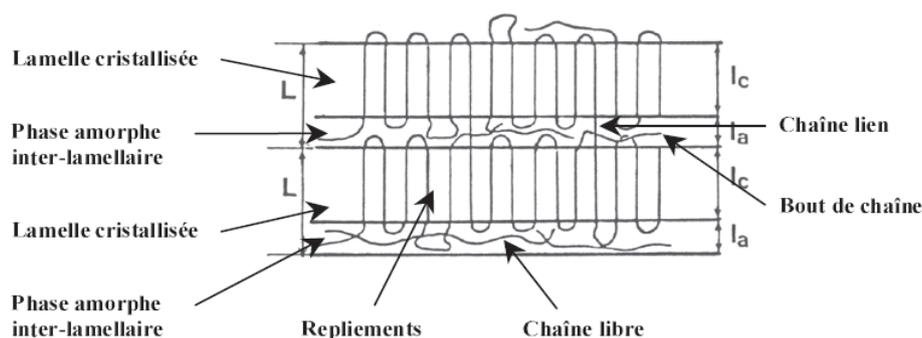


Figure 17 : Schématisation de l'organisation en lamelles cristallines [56]

Les lamelles sont souvent organisées entre elles en sphérolites, dont le diamètre est de l'ordre de $10 \mu\text{m}$ (Figure 18). Au cours de leur croissance, les sphérolites présentent une symétrie sphérique, lorsqu'ils entrent en contact, leur enveloppe externe finit par devenir polygonale. Entre les sphérolites subsiste une phase amorphe inter-sphérolitique composée de chaînes non cristallisées et d'impuretés.

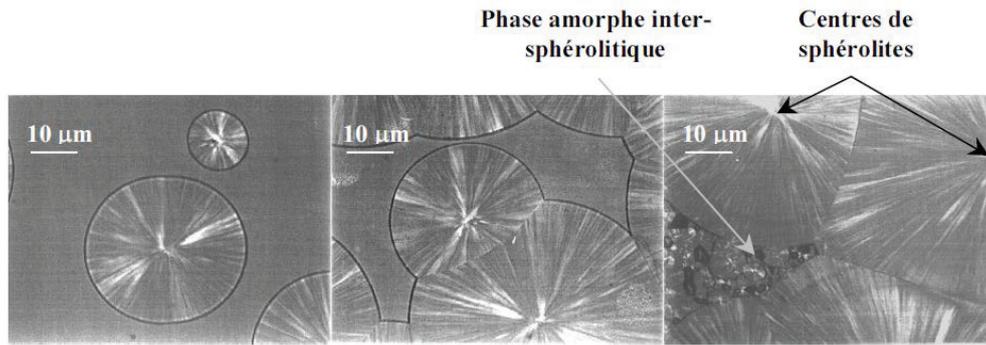


Figure 18 : Observation de la croissance de sphérolites dans du PET par microscopie optique en transmission en lumière polarisée [56]

Pour les polymères semi-cristallins, on a :

$$\chi_C + \alpha = 1 \quad (2-21)$$

Où χ_C est la fraction cristalline et α est la fraction amorphe

Des travaux effectués par Michaels et Bixler, ont montré que les régions cristallines sont inaccessibles aux molécules pénétrantes [24]. Le transport de ces molécules se fait uniquement dans la phase amorphe. La présence de cristaux réduit donc la solubilité des gaz. Ainsi, ils ont montré que la solubilité S mesurée est proportionnelle au taux de phase amorphe α et à la solubilité dans la phase amorphe S^* selon :

$$S = \alpha S^* \quad (2-22)$$

De plus, la tortuosité induite par la présence des sphérolites imperméables, couplée à la réduction du degré de liberté des chaînes polymères à l'interface amorphe / cristal, contribuent à une diminution de la vitesse de diffusion des molécules.

Dans la même étude, Michaels et ses collaborateurs ont utilisé un coefficient τ pour représenter le facteur de tortuosité d'un polymère. Cela a permis d'établir une relation entre la diffusion D^* de molécules dans la phase amorphe et la diffusion D de ces mêmes molécules mesurée au travers du polymère semi-cristallin :

$$D = \frac{D^*}{\tau} \quad (2-23)$$

En associant les formules (2-22) et (2-23), ils obtiennent :

$$Pe = \frac{\alpha D^* S^*}{\tau} \quad (2-24)$$

Il est estimé par les auteurs, qu'en présence de lamelles essentiellement isométriques, la valeur du facteur de tortuosité τ est comprise entre 1,3 et 1,6.

Il est donc généralement admis que la perméabilité d'un polymère diminue quand son taux de cristallinité augmente.

Néanmoins, une étude récente met en évidence que ce n'est pas systématiquement le cas. Kanehashi *et al.* présentent l'évolution des paramètres de solubilité, de diffusion et de perméabilité de gaz dans différents polymères en fonction du taux de cristallinité [57]. Il apparaît que pour certains polymères, le taux de cristallinité ne semble pas toujours avoir une influence sur les propriétés de transport. C'est par exemple le cas du polystyrène (PS) dont les perméabilités au CO₂ et à O₂ ne varient pas quand le taux de cristallinité augmente de 0 à plus de 30 % (Figure 19).

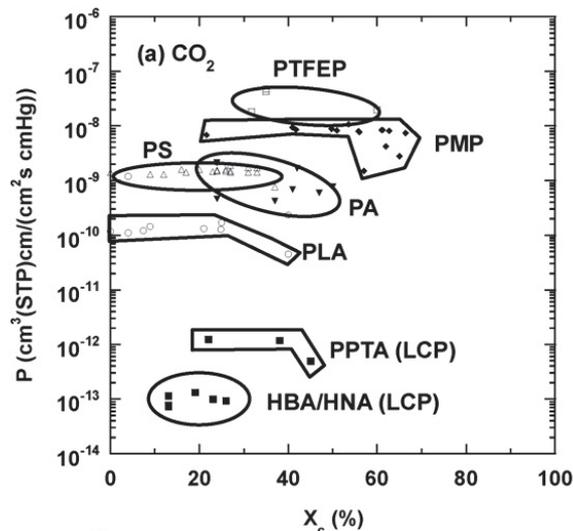


Figure 19 : Evolution du coefficient de perméabilité de différents polymères au CO₂, en fonction de leur taux de cristallinité [57]

Dans ce cas, la diminution de solubilité est compensée par une augmentation du coefficient de diffusion. D'après les auteurs, il est possible que des chemins de diffusion situés aux interfaces entre les régions cristallines et les régions amorphes facilitent le passage des petites molécules de gaz et en conséquence, contribuent à favoriser la diffusion.

L'orientation du polymère peut aussi influencer sur les propriétés de transport. Ainsi, l'orientation de polymères amorphes peut entraîner une diminution de perméabilité de l'ordre de 10 – 15 % et pour les polymères semi-cristallins, des réductions de plus de 50 % peuvent être observées [58]. Dans ce dernier cas, l'effet d'orientation s'accompagne souvent d'une augmentation du taux de cristallinité du polymère.

De nombreux travaux ont été effectués sur ce sujet, on peut citer par exemple Hardy *et al.* [59] qui ont étudié l'influence de la cristallinité et d'un bi-étirage sur la perméabilité du Poly(Ethylene-2,6-Naphtalene Dicarboxylate) pour les gaz purs H₂ et CO₂. Ils ont observé une réduction de la perméabilité due aux diminutions des coefficients de solubilité et de diffusion. Cette diminution est interprétée essentiellement par une augmentation de la tortuosité due à l'orientation des lamelles cristallines. Une diminution de la solubilité dans les parties amorphes a également été mise en évidence. Enfin la contribution de la diminution de mobilité des chaînes macromoléculaires reste faible dans ce cas.

2.3.2.3 Structure chimique

Le transport d'une molécule à travers un polymère varie beaucoup selon la nature de ce polymère. Précédemment, nous avons déjà vu la forte influence du volume libre et de la mobilité moléculaire, reliée à la température de transition vitreuse, sur la perméabilité. Ces paramètres sont étroitement liés à la structure chimique du polymère, notamment à sa polarité et à la nature des substituants [60].

En premier lieu, on peut distinguer deux familles de polymères : les polymères polaires et les non polaires. Ces deux types de polymères auront des comportements différents selon la nature des diffusants. Les polymères polaires sont de très bonnes barrières aux gaz à l'état anhydre du fait de leur forte densité d'énergie cohésive et sont perméables à l'eau du fait de leur forte affinité pour cette molécule polaire. Les polymères non polaires présentent un comportement opposé.

En conséquence, augmenter la polarité du substituant -X d'un polymère vinylique -(CH₂-CH-X)- réduit fortement sa perméabilité à l'oxygène [61]. Cela s'explique par les faibles interactions entre O₂ et les groupements polaires tels que -F ; -Cl ; -CN ; ou -OH.

Cela est confirmé par une étude plus récente menée par Mohr et Paul [62] qui ont comparé la perméabilité à l'oxygène de différents polymères comportant des groupements vinyliques et vinylidènes -(CH₂-CX₂)-. Dans les conditions étudiées, les polyvinylidènes sont moins perméables que les polyvinyliques et la perméabilité aux gaz diminue quand la polarité du groupement X augmente.

2.3.2.4 Masse molaire

L'augmentation de la masse molaire entraîne une diminution du nombre des extrémités de chaîne, celles-ci créent une discontinuité et agissent comme des sites de sorption privilégiés [39].

Ainsi, augmenter la masse molaire d'un polymère peut améliorer ses propriétés barrières. C'est par exemple le cas pour le polystyrène, dont le coefficient de diffusion de vapeurs organiques peut être réduit d'un facteur 10, quand la masse molaire augmente de 10 000 à 300 000 (Figure 20) [52].

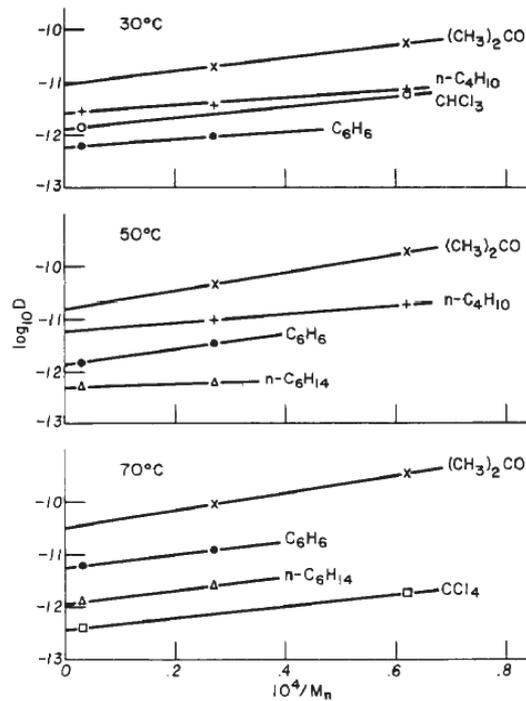


Figure 20 : Variation de la diffusivité de vapeurs organiques en fonction de la masse molaire du polystyrène à différentes températures

Dans ce cas, la présence de bouts de chaînes peut être vue comme une discontinuité influant sur le volume spécifique du polymère. C'est ce qui a aussi été noté pour plusieurs polymères, notamment le polyéthylène et le poly(diméthyl-siloxane), dont le volume spécifique augmente linéairement avec l'inverse de leur masse molaire [63].

Berens et Hopfenberg proposent une expression empirique pour exprimer l'effet de la masse molaire de polymères vitreux sur la diffusion D de molécules organiques [52] :

$$\log D = \log D_{\infty} + \frac{k}{M_n} \quad (2-25)$$

Avec D_{∞} la diffusion à masse molaire infinie et k une constante = $(1,06 \pm 0,46) \cdot 10^4$ dans le cas de leurs résultats.

2.3.2.5 Présence d'additifs ou de charges

Selon leurs applications, les polymères sont formulés spécifiquement. En effet, la plupart des polymères commerciaux, contiennent des additifs tels que des plastifiants, des charges ou des renforts. Les plastifiants, qui ont pour rôle de rendre les matériaux plus souples, influent sur la perméabilité de manière complexe [64].

En s'insérant entre les macromolécules, les molécules plastifiantes occupent au départ des volumes libres mais augmentent ensuite la mobilité des chaînes, favorisant au final la diffusion de molécules pénétrantes.

De plus, elles peuvent influencer par leur affinité chimique avec les molécules diffusantes. Il a par exemple été montré que la présence de glycérine (comportant trois fonctions alcool) accroît les coefficients S et D d'un polymère à l'eau et à l'éthanol, alors qu'elle réduit ces mêmes coefficients vis-à-vis du benzène.

Malgré ces effets complexes, la présence de plastifiants a tendance, en général, à augmenter la perméabilité des polymères aux gaz [65]. Par exemple, Flaconnèche [5] a montré que la présence de plastifiant dans le PVDF et le PA11 augmentait significativement les coefficients de diffusion et plus légèrement les coefficients de solubilité (Cf. Figure 21 dans le cas du PA11).

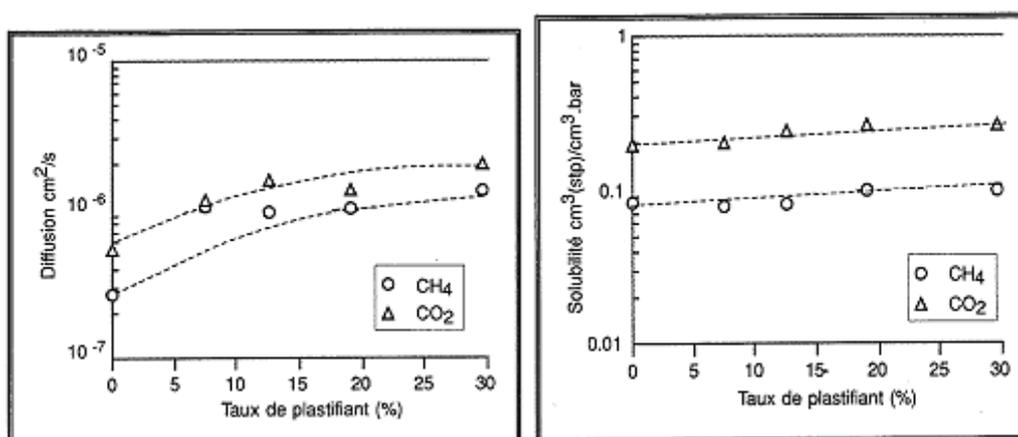


Figure 21 : Coefficients de diffusion et de solubilité du CH₄ et du CO₂ dans du PA11 en fonction du taux de plastifiant à 120 °C et 40 bar

Notons également que l'ajout de certaines molécules peut avoir l'effet inverse. On parle alors d'antiplastification. Par exemple, l'ajout de phénacétine et d'acétanilide dans du PET réduit sa perméabilité au CO₂ et à O₂ [66]. Cela est attribué à une combinaison des effets de diminution à la fois du volume libre et des énergies d'interaction entre le PET et ces molécules.

Certains renforts peuvent être ajoutés pour diminuer la perméabilité de polymères. Par exemple, depuis quelques années, un vif intérêt est accordé aux nano-charges telles que la montmorillonite [67,68]. Ces renforts sont des charges imperméables de facteur de forme élevé qui augmentent la

distance à parcourir pour des molécules diffusantes au sein de la matrice par un effet de tortuosité. Cependant, leur action dépend de leur état de dispersion et surtout de leur degré de compatibilité avec la matrice polymère. Ainsi, de faibles interactions charges / matrice créeront des interfaces diffusives, voire seront source de porosité facilitant ainsi la diffusion des molécules de gaz et augmentant la perméabilité du matériau [69,70]. Au contraire, la création d'interactions fortes entre la charge et la matrice peut conduire, de par la création d'interfaces faiblement diffusives, à des diminutions de perméabilité plus importantes que celles prévues par les lois de tortuosité [71].

2.3.3 Température et pression

2.3.3.1 Effet de la température

Dans le cas de faibles variations de températures et dans la mesure où aucune température de transition du polymère n'est franchie, les paramètres de transport suivent les lois d'Arrhenius suivantes [22,30,31,39,53] :

$$S = S_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_S}{RT}\right) \quad (2-26)$$

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right) \quad (2-27)$$

$$Pe = Pe_0 \exp\left(\frac{-E_{Pe}}{RT}\right) \quad (2-28)$$

Où S_0 , D_0 et Pe_0 sont constants, ce sont les caractéristiques à température infinie ;

R est la constante des gaz parfaits = $8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$;

ΔH_S est l'enthalpie molaire de solubilisation ;

E_D est l'énergie d'activation de la diffusion ;

E_{Pe} est l'énergie d'activation du processus de perméabilité avec $E_{Pe} = \Delta H_S + E_D$

Le terme ΔH_S peut se décomposer en :

$$\Delta H_S = \Delta H_{cond} + \Delta H_1 \quad (2-29)$$

Où ΔH_1 est l'enthalpie molaire partielle de mélange ;

ΔH_{cond} est l'enthalpie de condensation.

Dans le cas où la température est supérieure à la température critique du gaz (N₂, H₂, O₂, He, à température ambiante), ΔH_{cond} est négligeable et ΔH_S dépend uniquement de ΔH_1 . Les interactions polymère – gaz étant faibles, ΔH_1 est positif et la solubilité augmente avec la température.

Pour des gaz condensables (CO₂, SO₂, H₂S...), ΔH_S peut être négatif du fait de la contribution de ΔH_{cond} (comme le montrent les valeurs du Tableau 4 pour différents polymères). La solubilité peut donc dans ce cas diminuer avec la température.

L'énergie d'activation de perméabilité dépend de E_D (toujours positif) et ΔH_S (positif ou négatif). Cependant, l'amplitude de variation de D avec la température est très large (plusieurs décades), par rapport à celle de S , qui varie rarement de plus d'un facteur trois. Par conséquent, dans la plupart des cas, la perméabilité augmente avec la température, du fait de la prépondérance du terme diffusif. C'est par exemple le cas des coefficients de perméabilité du PE, PA11 et PVDF aux gaz purs CH₄, CO₂, He, Ar et N₂ [5,7], comme le montre la Figure 22 pour le PVDF :

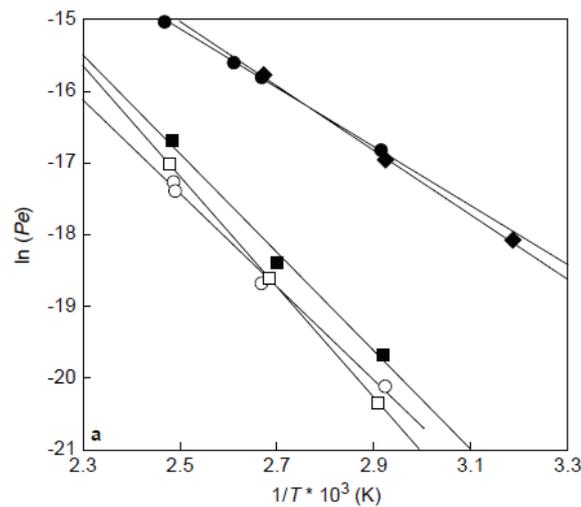


Figure 22 : $\ln(Pe)$ en fonction de $1/T$ pour le CO₂ ●, CH₄ □, Ar ■, N₂ ○ et He ◆ dans le PVDF [7]

A titre d'exemple, le Tableau 4 résume des valeurs d'énergie d'activation de perméabilité et de diffusion et les enthalpies molaires de solubilisation de différents gaz dans plusieurs polymères déterminées par Flaconnèche *et al.* [7].

	PE			PA11			PVDF		
	E_{Pe} (kJ/mol)	E_D (kJ/mol)	ΔH_S (kJ/mol)	E_{Pe} (kJ/mol)	E_D (kJ/mol)	ΔH_S (kJ/mol)	E_{Pe} (kJ/mol)	E_D (kJ/mol)	ΔH_S (kJ/mol)
He	33 - 36	17 - 20	18 - 20	28	13	16	37	24	14
Ar	40 - 51	29 - 36	4 - 13	43	41	-2	57	44	-14
N₂	35 - 41	36 - 46	5 - 12	42	45	-3	59	50	8
CH₄	41 - 46	38 - 41	3 - 4	42	46	-4	60 - 62	59 - 64	(-3) - 0
CO₂	29 - 31	36 - 38	(-2) - (-1)	35	40	(-10) - (-4)	30 - 36	44 - 49	(-20) - (-10)

Tableau 4 : Energies d'activation de la perméabilité et de la diffusion et enthalpies molaires de solubilisation de différents gaz dans le PE, le PA11 et le PVDF [7]

Les valeurs positives des énergies d'activation des processus de perméabilité et de diffusion indiquent que ces phénomènes sont fortement favorisés par la température. En revanche, les enthalpies molaires de solubilisation ont des valeurs plus faibles reflétant une dépendance moins marquée vis-à-vis de la température. Celles-ci peuvent être négatives dans le cas de molécules condensables comme par exemple le CO₂ dans ces trois polymères, ou positives pour des molécules présentant de faibles interactions avec le polymère considéré, comme par exemple ici l'He.

2.3.3.2 Effet de la pression

2.3.3.2.1 Solubilité

Lorsque le mode de sorption est de type Langmuir, double mode ou Flory – Huggins, il a été montré précédemment comment la pression influe sur le coefficient de solubilité dans une gamme de pression modérée, inférieure à 100 bar (Cf. paragraphe 2.2.2.2 ; p 25).

Dans un processus de sorption de type Henry, le coefficient de solubilité n'est en général pas affecté par des variations de pression si celle-ci reste faible (inférieure à 100 bar).

Dans le cas des très faibles pressions, peu d'études montrent d'effet particulier. Notons tout de même des travaux menés par Compan *et al.* qui ont observé une solubilité de CO₂, de propane et d'éthylène dans du LLDPE nettement favorisée à faible pression (typiquement pour des pressions inférieures à 1 bar) [72,73]. Ils expliquent cela par un double mode qu'ils appellent "dual-semicristalline model" pour la sorption de ces gaz dans le PE. Dans leur théorie, ils expliquent que le mode de sorption suivi dans la partie amorphe caoutchoutique est celui de Henry, alors qu'à l'interface cristal-amorphe, le polymère serait dans un état vitreux, ce qui expliquerait la présence de sites de Langmuir. Ainsi, il existerait une faible quantité de sites de Langmuir qui favoriserait la sorption de gaz pénétrant à faibles pressions.

Par contre, pour des pressions élevées, de nombreux auteurs ont montré que la pression peut avoir l'effet de comprimer la membrane et ainsi de limiter la sorption dans le polymère [74,76]. C'est par exemple ce qu'ont observé Campion et Morgan dans le cas d'élastomères à plusieurs centaines de bar [76]. Dans ce cas, une diminution de solubilité est notée quand la pression augmente, cet effet est expliqué par la contrainte mécanique liée à la pression hydrostatique qui provoque un rapprochement des chaînes macromoléculaires, réduisant le volume libre.

2.3.3.2.2 Diffusion

Pour des gammes de pression modérées, dans les cas où le mode de sorption est de type Henry, un coefficient de diffusion constant avec la pression est le plus souvent observé. Cependant lorsque des processus de plastification de la membrane par les molécules diffusantes se produisent, la diffusion peut alors dépendre et augmenter avec la pression (Cf. paragraphe 2.2.2.1.2 ; p 23).

Si maintenant on travaille à forte pression (supérieure à 100 bar), des effets de contrainte hydrostatique peuvent apparaître. Une contraction du polymère est alors observée, réduisant le volume libre. Cela peut influencer sur la diffusion des molécules sorbées [76]. Naito *et al.* ont par exemple noté une diminution de D quand la pression augmente jusqu'à 130 bar, ils ont décrit cette tendance à l'aide de l'équation suivante [77] :

$$D(P) = D(0) \exp^{(\beta_h P)} \quad (2-30)$$

Où $D(0)$ est le coefficient de diffusion à $P = 0$;

β_h représente l'effet de la pression hydrostatique (terme négatif).

Ainsi, selon les conditions opératoires et la nature des molécules diffusantes, la variation de pression peut avoir deux effets antagonistes sur la diffusion. Une augmentation de la pression va augmenter la concentration de molécules ce qui peut induire une plastification du polymère, favorisant ainsi la diffusion des molécules pénétrantes. D'un autre côté, un phénomène de contrainte hydrostatique aura tendance à diminuer la cinétique des molécules diffusantes. Ainsi, pour prendre en compte ces deux phénomènes antagonistes, Naito *et al.* ont modifié l'équation précédente en [78] :

$$D(P, C) = D(00) \exp^{(\beta_h P + \gamma C)} \quad (2-31)$$

Où γ est le paramètre de plastification défini par Long *et al* [36].

2.3.3.2.3 Perméabilité

La variation du coefficient de perméabilité en fonction de la pression dépend donc beaucoup des gammes de pression et des systèmes polymère – gaz étudiés.

Des études ont été faites sur ce sujet, Naito et ses collaborateurs ont par exemple étudié la perméabilité du polyéthylène et du polypropylène pour dix gaz différents entre 1 et 130 bar [77]. Ils ont observé une augmentation linéaire de $\log(P_e)$ avec la pression pour des gaz très solubles comme N_2O , CO_2 et CH_4 qui ont tendance à plastifier le polymère, alors qu'une très faible diminution est notée pour les gaz peu solubles : N_2 , He, O_2 , Ne, H_2 et Ar (Figure 23).

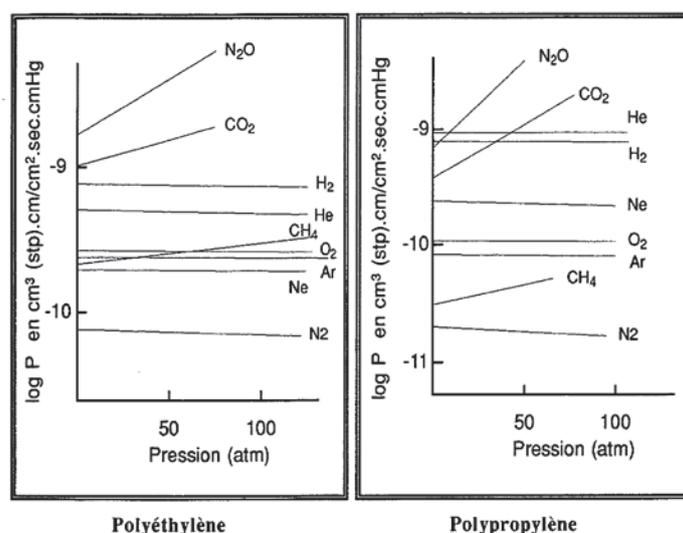


Figure 23 : Variation de la perméabilité du polyéthylène et du polypropylène en fonction de la pression de gaz purs

Ces tendances sont le résultat d'effets antagonistes d'une augmentation de pression. Dans tous les cas, une augmentation de pression a pour conséquence de contracter le polymère réduisant le volume libre, défavorisant la perméation des molécules diffusantes. Néanmoins, dans les cas de molécules très solubles telles que le CO_2 et le N_2O , leurs concentrations élevées dans le polymère favorisent leur perméation de par un effet de plastification.

2.3.3.3 Notion de fugacité

Nous venons de détailler les lois de sorption et de diffusion utilisées pour étudier la perméabilité, qui sont décrites en fonction de la pression. Or comme il a été mentionné, dans le modèle sorption – diffusion, ce n'est pas la pression qui est la force motrice du transport des molécules diffusantes, mais le potentiel chimique.

C'est pour cela qu'en toute rigueur, un autre terme doit être utilisé à la place de la pression : la fugacité f . Introduit en 1923 par Lewis [79], ce terme dépend du potentiel chimique μ selon :

$$\mu \propto RT \ln(f) \quad (2-32)$$

Il représente la pression effective d'un gaz et rend compte des interactions gaz – gaz, de la condensabilité des gaz et donc de la non idéalité de ceux – ci.

La fugacité dépend donc de l'énergie d'interaction entre les molécules. Celle – ci est schématisée par la Figure 24, où on distingue 3 zones :

- La zone 1 où les molécules sont éloignées les unes des autres. Ce cas correspond au cas des gaz parfaits. L'énergie d'interaction est proche de zéro, la valeur de la fugacité est assimilable à la pression. Cette zone correspond aux faibles pressions.
- Quand la pression augmente, les molécules se rapprochent et interagissent. La zone 2 correspond à des pressions plus élevées où les interactions gaz – gaz sont attractives, la fugacité est alors plus faible que la pression.
- Enfin, dans certains cas où la pression est extrême, les molécules sont tellement proches que les interactions sont répulsives. Cela peut donc arriver que la fugacité soit plus élevée que la pression (zone 3).

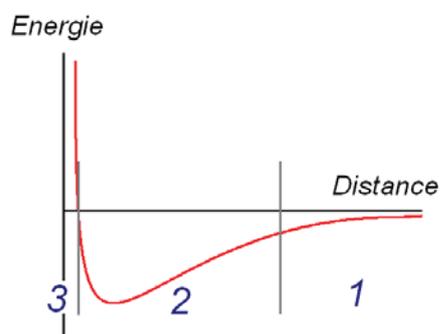


Figure 24 : Evolution de l'énergie d'interaction gaz – gaz en fonction de la distance de séparation entre molécules

La fugacité f n'est pas mesurable à l'aide d'un instrument, elle ne peut être que calculée. Celle-ci dépend de la pression P et du coefficient de fugacité φ selon :

$$f = \varphi \times P \quad (2-33)$$

Afin de déterminer le coefficient de fugacité, plusieurs méthodes existent. Dans la plupart des cas, ce coefficient est déterminé à l'aide d'équations d'état de type Peng-Robinson (PR) [80] ou Soave-Redlich-Kwong (SRK) [81]. Ces équations d'état sont des équations cubiques, c'est-à-dire de la forme :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{g(V)} \quad (2-34)$$

Où a et b sont des paramètres représentant respectivement l'attractivité et le volume des molécules. Ils peuvent être trouvés à partir des propriétés critiques telles la température critique T_c et la pression critique P_c . Le terme $g(V)$ est une fonction du volume qui dépend de l'équation d'état considérée. Redlich et Kwong ont développé cette équation en 1949 [82], celle-ci a été reprise par Soave en 1972, pour donner l'équation SRK [81] :

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a(T, \omega)}{V(V+b)} \quad (2-35)$$

Où ω représente le facteur acentrique.

En 1976, Peng et Robinson ont également proposé une équation cubique très largement utilisée [80] :

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a(T, \omega)}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (2-36)$$

Ces équations sont utilisées pour les composés purs. En mélanges, des règles de combinaison et de mélange sont nécessaires. Les règles de combinaison "classiques" sont :

$$a = \sum_i \sum_j a_{i,j} z_i z_j \quad (2-37)$$

$$b = \sum_i b_i z_i \quad (2-38)$$

Avec :

$$a_{i,j} = \sqrt{a_{i,i} a_{j,j}} (1 - k_{i,j}) \quad (2-39)$$

Où $k_{i,j} = k_{j,i}$ représentent les paramètres d'interaction croisées entre les composants i et j ;

z est la composition molaire du mélange.

Le coefficient de fugacité est alors déduit selon [83] :

$$\ln \varphi_i = -\ln \frac{P(V-b)}{RT} + \frac{b_i}{b} (Z-1) + \frac{a}{bRT(r_1 - r_2)} \left(\frac{2 \sum_j a_{i,j} z_j}{a} - \frac{b_i}{b} \right) \ln \frac{V - br_1}{V - br_2} \quad (2-40)$$

Les coefficients r_1 et r_2 dépendent de l'équation d'état considérée. Dans le cas de SRK, $r_1 = 0$ et $r_2 = -1$.
 Pour l'équation PR, $r_1 = -1 - \sqrt{2}$ et $r_2 = -1 + \sqrt{2}$

Comme nous le verrons plus en détail par la suite, la fugacité peut également être calculée par simulation moléculaire.

La valeur de la fugacité dépend donc du modèle et des paramètres d'interactions utilisés. Néanmoins, nous verrons que les différentes méthodes utilisées dans ce travail sont concordantes.

Quand la pression augmente, le comportement des gaz s'éloigne donc de l'idéalité. Cela peut s'accroître en cas de mélanges de gaz. L'exemple suivant illustre bien ce phénomène et il montre l'importance d'introduire la notion de fugacité :

En 1999, Härtel et Püschel ont étudié la perméabilité d'un PA6 à des mélanges équimolaires CO_2/H_2 [84]. Ils ont maintenu la membrane à 35°C et ont appliqué des pressions allant de 20 à 380 bar. Dans ces conditions, ils observent que plus la pression est élevée, plus la sélectivité H_2/CO_2 est importante (Figure 25).

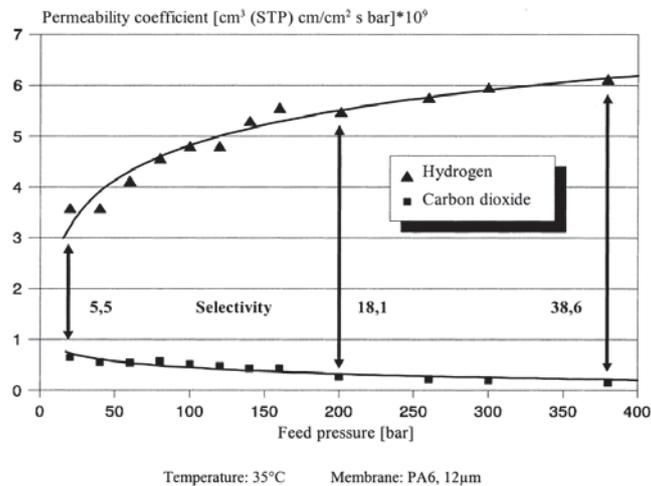


Figure 25 : Sélectivité H_2/CO_2 en fonction de la pression totale d'un mélange équimolaire [84]

Cela s'explique par une légère diminution de la perméabilité au CO_2 et une forte augmentation de la perméabilité à H_2 quand la pression totale augmente. D'après les auteurs, cela est dû à deux effets opposés de l'augmentation de la pression : d'une part la contrainte due à la pression a pour effet de diminuer la quantité de volume libre, ce qui explique une diminution de la mobilité de CO_2 et d'autre part les fortes pressions partielles en CO_2 plastifient la membrane, augmentant la mobilité de l' H_2 .

Cependant, si leurs résultats sont réinterprétés en changeant la pression partielle des gaz en fugacité, et donc en recalculant les valeurs de perméabilité, il apparaît que ces valeurs à l'hydrogène et au CO_2 ne varient pas significativement en fonction de la pression totale, comme le montre la Figure 26 :

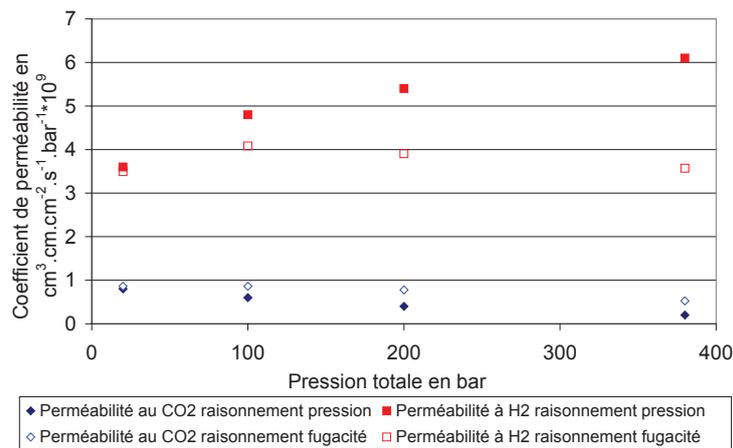


Figure 26 : Perméabilité du PA6 aux gaz H₂ et CO₂ en fonction de la pression totale, en raisonnant en pression (symboles pleins) ou en fugacité (symboles ouverts)

Cet exemple montre bien l'importance de raisonner en fugacité à forte pression et d'autant plus en présence de mélanges. Ainsi à 380 bar de pression totale (190 bar de pression partielle de CO₂ et d'H₂ pour un mélange équimolaire) la fugacité de CO₂ est d'environ 72 bar alors qu'elle est d'environ 325 bar pour H₂.

A titre d'exemples, des diagrammes de fugacité en fonction de la pression et de la température sont présentés en Annexes 1 ; 2 et 3 dans les cas des gaz purs CH₄, CO₂ et H₂S.

Dans la suite du document, nos résultats seront présentés en fugacité. Les résultats de la littérature sont souvent présentés en pression et dans la plupart des cas cela peut se justifier par le fait que les systèmes sont étudiés pour des gammes de pression modérées. Les comportements des gaz sont alors proches de ceux de gaz parfaits.

2.4 Effets mélanges constatés expérimentalement

De nombreuses études relatent de la perméabilité de polymères aux mélanges de gaz et souvent, des effets de non idéalité sont observés.

Ce paragraphe est centré sur la présentation de résultats issus d'études expérimentales (des études menées par simulation moléculaire seront présentées par la suite).

Pour les travaux présentés dans cette partie, les propriétés de transport des polymères aux mélanges de gaz ont le plus souvent été étudiées à l'aide de cellules de perméabilité reliées à des détecteurs permettant d'étudier de façon spécifique et différenciée chacun des gaz. Le principe de ces cellules sera détaillé dans la partie "matériaux et méthodes". Celles-ci permettent de mesurer directement la perméabilité, de calculer la diffusion à l'aide des équations de Fick et ainsi d'en déduire la solubilité [6,8,9,85,86]. Dans certains cas, d'autres dispositifs expérimentaux ont été développés pour mesurer directement la diffusion [87] ou la solubilité [88] de gaz purs ou de mélanges dans les polymères.

Cette partie est organisée selon les effets mélanges observés et les mécanismes permettant de les interpréter. En premier lieu, un effet mélange augmentant la perméation des espèces diffusantes est présenté. Puis des travaux ayant mis en évidence des mécanismes réduisant le transport de molécules au sein de membranes polymères sont exposés. Enfin, un paragraphe regroupe des mécanismes pouvant, selon les conditions, augmenter ou diminuer la perméabilité d'un polymère en condition de mélange.

Notons que les études relatant spécifiquement des systèmes composés de PE ou de polymères fluorés et de gaz ou mélanges contenant du CH_4 , du CO_2 et/ou de H_2S ne sont pas présentées ici. Celles-ci seront détaillées dans les deux chapitres consacrés à l'étude de la perméabilité du PVDF et du PE.

2.4.1.1 Effet mélange augmentant la perméabilité – Plastification

Parmi les travaux relatifs à la perméabilité de polymères aux mélanges de gaz, un seul mécanisme conduisant à une augmentation de la perméation des molécules diffusantes a été identifié. Il s'agit d'un mécanisme souvent observé dans les systèmes gaz pur / polymère : la plastification.

Sadrzadeh, Ghadimi et leurs collaborateurs ont notamment étudié la perméabilité d'une membrane polydiméthylsiloxane (PDMS) à des mélanges de gaz [89,90]. En travaillant avec un mélange ternaire (propane, méthane, hydrogène) de composition fixe, il s'est avéré qu'une augmentation de pression entraînait une augmentation de la perméabilité à CH_4 et H_2 comme le montre la Figure 27. Ce phénomène est expliqué par une plastification de la membrane par le propane.

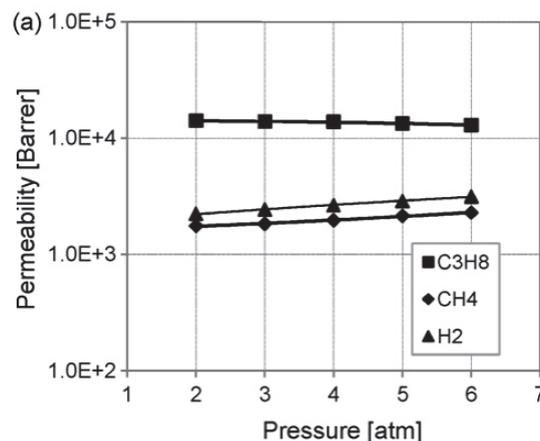


Figure 27 : Influence de la pression totale sur la perméabilité d'une membrane PDMS aux mélanges de gaz [89]

Des effets similaires ont été reportés pour des systèmes mélanges de gaz / PDMS par Jordan et Koros dans le cas de mélanges CO_2/CH_4 à des pressions allant jusqu'à 60 bar [91] et par Pinnau et He qui ont notamment étudié des mélanges n-butane/ CH_4 jusqu'à 11 bar [92]. Dans ces cas la perméation de CH_4

est favorisée par la présence respectivement de CO₂ et de n-butane. Scholes *et al.* [93] ont noté une plastification de ce type de membranes par la présence de 0,005 – 0,006 bar d'H₂S, provoquant une augmentation de la diffusion de CO₂ et N₂.

Ribeiro *et al.* ont étudié les paramètres de transport de membranes poly(oxyde d'éthylène) réticulées aux mélanges CO₂/éthane [94,95]. Une des observations faites, est une augmentation du coefficient de diffusion de l'éthane quand la proportion de CO₂ augmente (Figure 28).

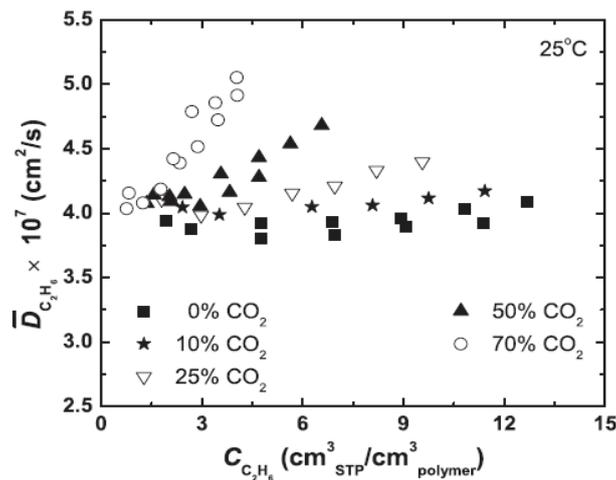


Figure 28 : Coefficient de diffusion de l'éthane à 25 °C dans du poly(oxyde d'éthylène) réticulé en fonction de sa concentration et de la composition molaire du mélange éthane/CO₂

Ce phénomène est expliqué par une plastification de la membrane due au CO₂ solubilisé.

Gao et son équipe ont travaillé sur du polystyrène (PS) et du polycarbonate (PC) [96]. A des pressions inférieures à 1 bar, ils observent que la présence de N₂ augmente le coefficient de diffusion de O₂ dans les deux matériaux. Cela est expliqué par un effet plastifiant de N₂ sur ces membranes vitreuses.

Piroux *et al.* ont étudié la perméabilité d'une membrane copolyimide sulfonée composée de segments de chaînes polaires et non polaires [97]. Ces chercheurs décrivent deux influences opposées de la présence d'eau sur la perméabilité de la membrane aux gaz CO₂, O₂ et H₂. Dans les zones polaires, l'eau joue un rôle de plastifiant, favorisant le transport des autres molécules diffusantes. Dans les zones hydrophobes, une diminution de la perméabilité de la membrane aux autres gaz est observée en présence d'eau. Ce phénomène est expliqué par une compétition de sorption. Ce mécanisme, souvent décrit dans la littérature, est le deuxième effet mélange que nous présentons.

2.4.1.2 Effets mélanges diminuant la perméabilité

2.4.1.2.1 Compétition de sorption

Le phénomène de compétition de sorption est souvent observé lors d'études menées en mélanges de gaz dans les polymères à l'état vitreux. Il est souvent lié à un mode de sorption de type double mode. Des molécules de natures différentes vont alors se gêner pour accéder aux sites de sorption.

Par exemple, Sanders *et al.* expliquent une diminution de solubilité des gaz CO_2 et C_2H_4 en condition mélange dans le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) par une compétition de sorption pour accéder aux sites de Langmuir [88]. Cet effet a été modélisé à l'aide du double mode de sorption. La Figure 29 présente les résultats de tests de sorption effectués en mélanges binaires avec une fugacité de CO_2 fixe (1,50 atm) et une augmentation de la fugacité de C_2H_4 entre 1 et 4,5 atm.

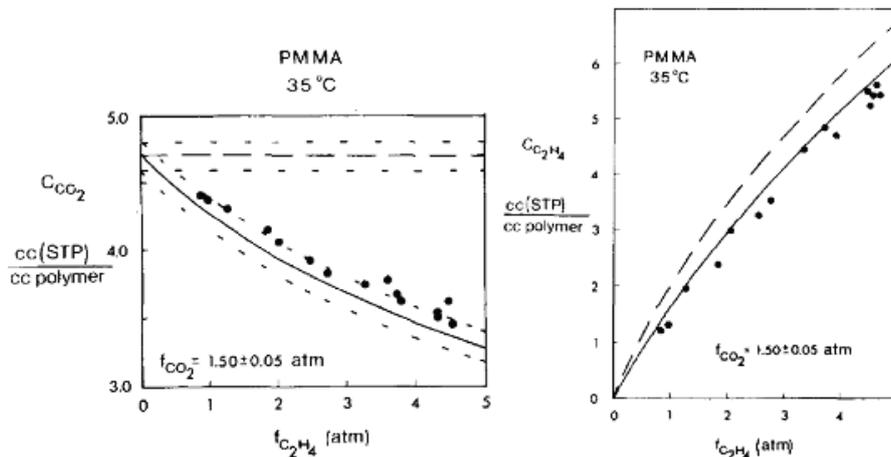


Figure 29 : Isothermes de sorption de CO_2 (à gauche) et de C_2H_4 (à droite) en mélange binaire. Les points représentent les mesures expérimentales, les lignes pleines correspondent à la prédiction du double mode, les lignes discontinues correspondent à la prédiction en gaz pur, les pointillés représentent la marge d'erreur [88]

Il apparaît nettement que pour une fugacité de CO_2 fixe, la concentration de ce gaz sorbé dans le PMMA diminue sensiblement avec la présence de C_2H_4 (courbe de gauche). Aussi la concentration en C_2H_4 augmente moins en fonction de sa fugacité en présence de CO_2 qu'en gaz pur (courbe de droite). Chern *et al.* décrivent une compétition de sorption entre le CO_2 et l'eau dans du polyimide, qui tend à réduire la solubilité du CO_2 en présence d'eau [98].

Costello et ses coauteurs observent le même phénomène entre les molécules de CO_2 et de CH_4 dans une membrane en polycarbonate réduisant la solubilité des deux gaz [99]. Ces auteurs montrent que l'effet mélange se réduit à l'approche de la T_g , due à la diminution de la contribution des sites de Langmuir.

Enfin Scholes *et al.* notent des compétitions de sorption entre N_2 , CO_2 et H_2S qui diminuent la perméabilité de membranes en polysulfone et polyimides fluorés à l'azote et au CO_2 [93].

Ce mécanisme de compétition de sorption largement observé pour les membranes à l'état vitreux est également utilisé pour expliquer des effets mélanges observés dans des membranes à l'état caoutchoutique.

Ainsi, Yeom *et al.* ont étudié la perméabilité d'une membrane PDMS à un mélange CO₂/N₂ composé de 20 % de CO₂ pour des pressions allant jusqu'à 10 bar [100]. Ils notent une diminution des paramètres de transport de CO₂ et de N₂ quand ils sont mélangés.

Scholes et son équipe, constatent que les coefficients de perméabilité des gaz CO₂ et N₂ dans une membrane PDMS sont plus faibles en conditions mélange qu'en gaz purs [101]. Ils notent également que la présence de CO et d'H₂O réduisent systématiquement les coefficients de perméabilité de CO₂ et N₂. Les auteurs expliquent ces effets par une compétition de sorption.

Des études ont été menées à IFPEN sur la perméabilité de membranes semi-cristallines à des mélanges CH₄/CO₂. Un polypropylène (PP) fortement additivé a été étudié sous 10 bar d'un mélange contenant 80 % de CH₄ et 20 % de CO₂ à 40 et 60 °C. Dans ces conditions, il apparaît que le CO₂ a une solubilité plus faible qu'en gaz pur.

Un grade de PA11 a été considéré en présence de CH₄ et de CO₂ purs et de mélanges binaires CH₄/CO₂ contenant 5 ; 20 et 40 % de CO₂ à 40 bar et 95 °C. Aucun effet n'est observé au niveau du CH₄, en revanche une diminution du coefficient de solubilité de CO₂ est notée en conditions de mélange.

Dans le cas de ces deux types de membranes, des effets de compétition de sorption sont soupçonnés.

2.4.1.2.2 Antiplastification

Certains auteurs expliquent des diminutions de vitesses de diffusion de molécules diffusantes par des effets d'antiplastification. C'est typiquement le cas lorsque des grosses molécules pouvant jouer le rôle de plastifiant à teneur élevée, sont présentes sous forme de traces. Ces molécules peuvent alors avoir un impact opposé à celui escompté.

Par exemple, l'équipe de Lee remarque de fortes diminutions des coefficients de perméabilité d'une membrane polyimide à un mélange CO₂ / CH₄ en présence de traces de toluène et de n-heptane [102,103]. Dans ce cas, la théorie du double mode n'est pas suffisante pour expliquer de telles diminutions. Ainsi, les auteurs pensent que l'ajout de ces molécules organiques a un effet antiplastifiant, réduisant la mobilité des chaînes polymères, donc la perméabilité du matériau.

Pereira et ses coauteurs ont remarqué que la présence de traces d'huile de compresseur sur des membranes en PC et en polysulfone, réduisait les coefficients de diffusion des gaz N₂, O₂, CO₂ et CH₄ déterminés à 10 bar [104].

Gao *et al.* ont étudié l'impact de la présence des molécules organiques diphenyl phtalate, de diméthyl phtalate et de cholestane [96] sur la diffusion de O₂ dans des membranes de PS et de PC. Ils

remarquent que celles-ci peuvent avoir un effet plastifiant (favorisant la diffusion de O_2) ou antiplastifiant (réduisant le coefficient de diffusion de O_2) selon les matériaux et les températures.

2.4.1.2.3 Masquage de l'effet plastifiant

Une étude menée par Visser *et al.* introduit la notion de masquage d'effet plastifiant [105]. Ils observent qu'à fugacité équivalente, la présence de N_2 ou de CH_4 réduit la perméabilité de membranes polyéthylsulfone / polyimides au CO_2 (Figure 30).

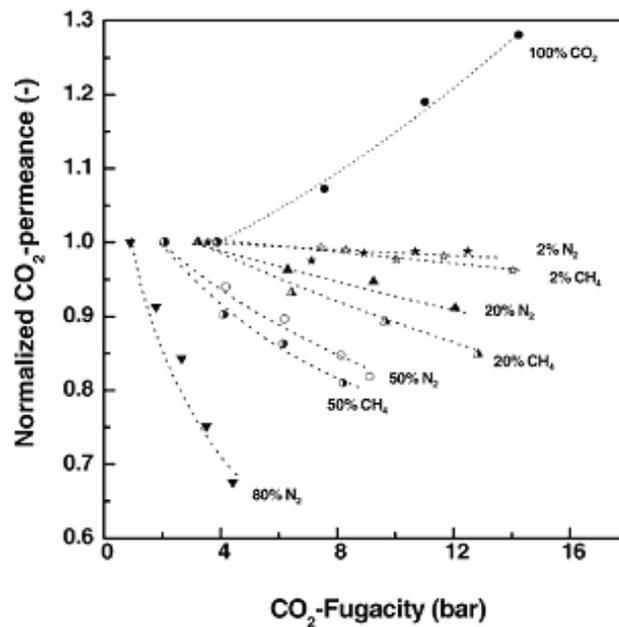


Figure 30 : Perméabilité normalisée au CO_2 en fonction de la fugacité de CO_2 à différentes compositions de mélange [105]

Dans cette étude, les auteurs expliquent qu'il existe un équilibre entre compétition de sorption et plastification. D'après eux, cela fait que la présence de molécules "inertes" tels que le CH_4 et le N_2 suppriment la plastification des membranes polyéthylsulfone / polyimides par le CO_2 .

2.4.1.2.4 Compression de la membrane

Dans certains cas, des effets de compression de la membrane peuvent apparaître. Ajouter une pression partielle d'un gaz n'influant pas sur les propriétés de transport d'un deuxième gaz via des interactions particulières va entraîner une augmentation de la pression totale. Pour des pressions élevées, cet effet de contrainte mécanique sur le polymère peut suffire à expliquer des diminutions de perméabilité.

Par exemple, Mohammadi et ses collaborateurs, notent que dans une membrane poly(ester uréthane urée), en mélange ternaire, les coefficients de perméabilité des gaz CO_2 et H_2S diminuent en présence

de CH₄ quand la pression augmente (Figure 31) [106]. Cela est expliqué par une diminution du volume libre due à l'augmentation de la pression statique.

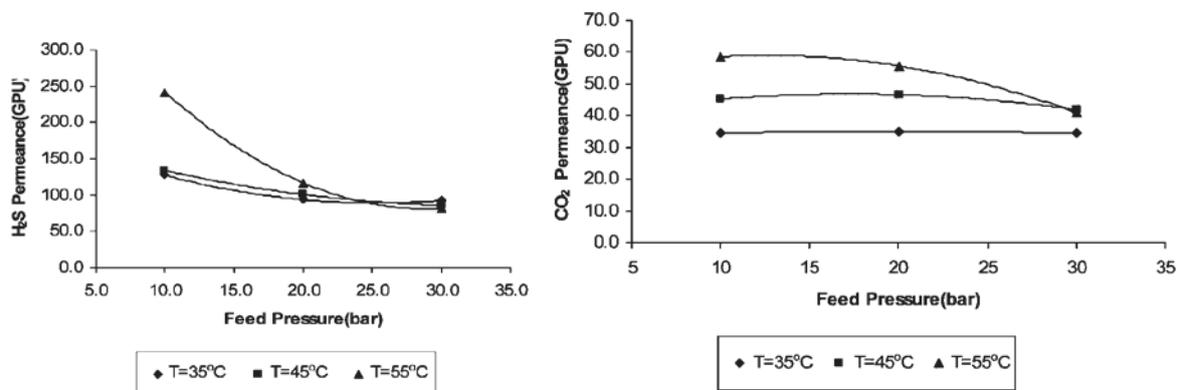


Figure 31 : Perméabilité d'H₂S et de CO₂ en fonction de la pression totale de mélange ternaire [106]

Les données de cette étude ont été traitées en pression et non en fugacité et il est possible que des effets de diminution de fugacité expliquent une part de ce qui est observé. Néanmoins, il s'avère que les effets sont d'autant plus marqués que la température est élevée, or une diminution du coefficient de fugacité quand la pression augmente est plus importante à faible température.

Kumazawa et ses coauteurs ont analysé le comportement de perméabilité d'une membrane poly(4-méthyle-1pentène) aux mélanges de gaz [107]. Ils ont étudié les coefficients de perméabilité au CO₂ et à O₂ pour les gaz purs et des mélanges équimolaires CO₂-air à des pressions allant jusqu'à 20 bar. Il apparaît que la perméabilité à O₂ augmente en condition mélange, alors que celle du CO₂ diminue. Les auteurs expliquent cela par deux effets opposés : une plastification de la membrane par le CO₂ et une compression de celle-ci par augmentation de la pression.

2.4.1.3 Effets pouvant augmenter ou diminuer la perméabilité

D'autres mécanismes peuvent avoir un impact différent selon les conditions, notamment selon le type d'interactions mis en œuvre. Deux ont été recensés dans la littérature.

2.4.1.3.1 Interactions spécifiques entre molécules diffusantes

Pino *et al.* ont étudié cinq grades de PE de cristallinités différentes à des mélanges composés de CO₂, d'O₂ et de N₂ pour des pressions totales proches de 1 bar [108]. Selon les systèmes, plusieurs phénomènes différents ont été notés. Par exemple les perméabilités à N₂ et O₂ sont plus faibles en mélanges binaires N₂/O₂ qu'en gaz pur, autre exemple la présence de CO₂ favorise fortement la sorption de N₂ dans un PE moyenne densité.

Ces auteurs ont par ailleurs calculé le nombre de molécules pénétrantes par unité de volume, pour en déduire les distances moyennes entre chacune de ces molécules. Constatant que ces distances sont relativement faibles (comprise entre 4 et 9 nm selon les systèmes), ils suggèrent que cela peut expliquer le fait que les différentes molécules de gaz peuvent interagir. Aussi, ils pensent que des interactions spécifiques entre les molécules diffusantes peuvent influencer sur les paramètres de transport des mélanges de gaz.

2.4.1.3.2 Changement d'environnement chimique

Certains effets mélanges ont été expliqués par un changement d'environnement chimique.

Raharjo et son équipe constatent que la solubilité et la diffusion de CH₄ dans le PDMS sont augmentées par la présence de n-C₄H₁₀ [109,110] (Figure 32).

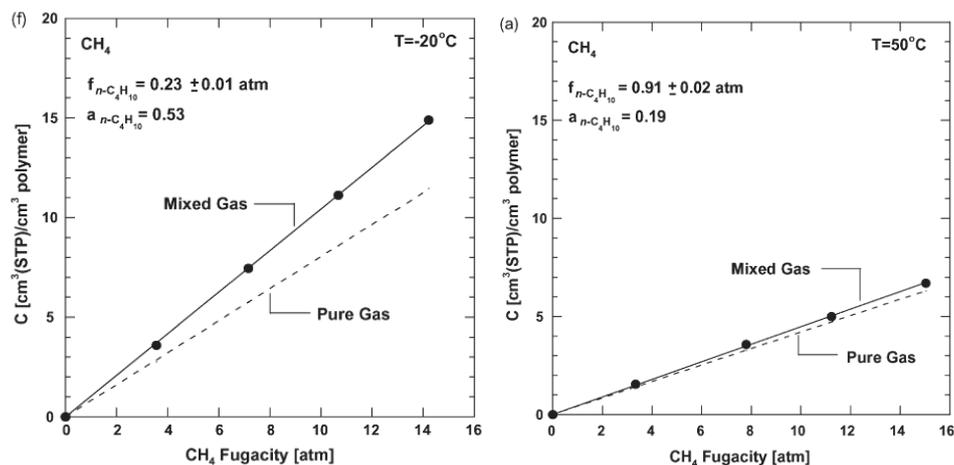


Figure 32 : Concentration en CH₄ dans le PDMS en fonction de la pression partielle de CH₄ en condition de gaz pur et en mélange avec n-C₄H₁₀ à deux températures [110]

D'après les auteurs, l'augmentation de diffusion est due à une plastification de la membrane. L'augmentation de la solubilité est en revanche expliquée par un changement d'environnement chimique. La présence de n-butane dans la membrane en silicone crée un environnement plus favorable pour le CH₄, augmentant sa solubilité.

Potreck *et al.* ont montré que la présence d'eau dans un copolymère nylon 12 – polyoxyde d'éthylène, rend l'environnement plus hydrophile, réduisant la solubilité de N₂ dans la membrane [111].

2.4.1.4 Bilan

Beaucoup d'études mettent en évidence que dans certaines conditions, la perméabilité d'un polymère à un mélange de gaz, ne suit pas une loi idéale, par rapport aux perméabilités mesurées avec des gaz purs. Les auteurs qui ont observé ces effets mélanges, ont tenté de les expliquer par plusieurs

hypothèses. Les plus couramment citées sont la compétition de sorption, qui a tendance à limiter la sorption de plusieurs espèces mises en mélange et la plastification de la membrane (typiquement par le CO₂), qui favorise la perméation des espèces diffusantes à travers le polymère.

D'autres hypothèses ont été émises. D'après certains auteurs, des phénomènes tels qu'une antiplastification, un masquage de l'effet plastifiant du CO₂, une compression de la membrane, un changement d'environnement chimique ou encore des interactions spécifiques entre les molécules de gaz, peuvent expliquer les écarts observés.

Dans le but de mieux cerner ces phénomènes, certains chercheurs ont mis à profit les avantages que propose la simulation moléculaire. En effet, différentes méthodes permettent d'obtenir des informations sur la solubilité ou la diffusion de gaz dans des polymères.

2.5 Simulation moléculaire

Dans cette partie dédiée à la simulation moléculaire, nous verrons tout d'abord les principes généraux liés à ces méthodes, puis comment elles ont été mises à profit pour des études de transport de mélanges de gaz dans des polymères. Enfin, la méthode spécifique qui sera utilisée dans cette thèse sera décrite plus en détails.

2.5.1 Principes de la simulation moléculaire

La modélisation moléculaire est un ensemble de techniques de simulation, qui, s'appuyant sur la description de systèmes à l'échelle de l'atome, permettent d'accéder à différentes grandeurs thermodynamiques et cinétiques observables à l'échelle macroscopique.

Les atomes, ou groupes d'atomes, sont représentés par des points auxquels on affecte une masse et des paramètres d'interaction. Ces "points" sont appelés "centres de force". Les interactions entre les centres de force, sont approximées par un champ de forces issues de la mécanique classique.

Parmi ces techniques, deux méthodes sont largement utilisées afin d'obtenir des informations sur les propriétés de transport des polymères : la méthode de Monte Carlo et la dynamique moléculaire. Nous verrons ici tout d'abord les principes communs à ces méthodes de simulation moléculaire, puis les principes spécifiques à chacune de ces deux méthodes.

2.5.1.1 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.

Quatre ensembles statistiques sont présentés ci-après : l'ensemble NPT monophasique, l'ensemble de Gibbs, l'ensemble Grand Canonique et l'ensemble Osmotique. La différence entre ces ensembles réside

dans les variables fixées. Celles-ci sont désignées par les lettres N (nombre de molécules), P (pression), T (température), V (volume), μ (potentiel chimique) et σ (contrainte).

- L'ensemble NPT monophasique met en œuvre une boîte de simulation. Cet ensemble permet de déterminer des propriétés de fluides telles que la densité ou le potentiel chimique des différentes espèces.
- L'ensemble Gibbs NPT [112] permet de simuler un équilibre multiphasique (Figure 33). Typiquement, il s'appuie sur deux boîtes séparées représentant chacune une phase. Cet ensemble, où sont fixés le nombre total de molécules N , la pression P et la température T , peut être utilisé pour calculer des solubilités dans les polymères. L'inconvénient majeur est qu'il faut représenter explicitement la phase gazeuse pendant toute la simulation, ce qui est coûteux en temps de calcul. En outre, il n'est pas possible de contrôler précisément la composition de mélange que l'on applique au polymère, celle-ci étant un résultat du calcul.

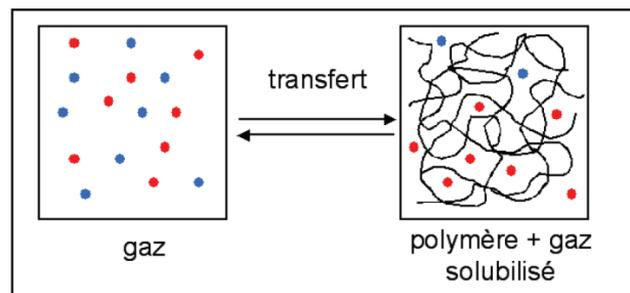


Figure 33 : Représentation de l'ensemble de Gibbs NPT : une phase gaz et une phase «gaz/polymère» entre lesquelles les molécules s'échangent

- Pour résoudre ces deux problèmes, il est possible d'imposer à la phase représentant le polymère, le potentiel chimique de chaque constituant du mélange. Ces potentiels chimiques sont préalablement déterminés à partir d'une simulation NPT monophasique. Il est alors nécessaire de fixer une autre grandeur extensive pour avoir un ensemble statistique non dégénéré. Cette grandeur est le volume V dans le cas de l'ensemble grand canonique μVT (Figure 34).

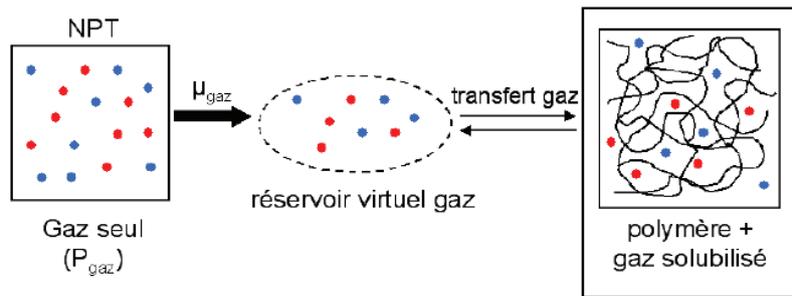


Figure 34 : Représentation schématique des ensembles grand canonique et osmotique

Cet ensemble permet de modéliser un réservoir virtuel de gaz, à température et potentiel chimique fixés, en équilibre avec une seule phase de volume constant. Des particules sont insérées ou détruites dans la boîte pour maintenir le potentiel chimique constant. L'inconvénient de cet ensemble est que le volume de la boîte est fixe. On ne peut donc pas calculer de gonflement, cela a également tendance à limiter la solubilisation des molécules.

- L'ensemble osmotique $\mu N \sigma T$ (Figure 34) est un autre moyen de simuler un équilibre de phase avec un polymère sans simuler la phase gazeuse.

Dans cet ensemble, l'équilibre thermodynamique est également assuré par l'égalité des potentiels chimiques entre les molécules de la phase gazeuse et les molécules de gaz solubilisées. La différence avec l'ensemble grand canonique est que le volume de la phase « gaz + polymère » n'est pas fixé, celle-ci peut subir des déformations, à partir desquelles il est possible de déterminer un gonflement.

2.5.1.2 Les champs de force

Comme il a été dit précédemment, la modélisation moléculaire simule les interactions intermoléculaires et intramoléculaires entre les centres de force. Chaque type d'interaction est décrit par un potentiel qui utilise un certain nombre de paramètres qui diffèrent en fonction de la nature des centres de force qui interagissent.

Nous allons voir, dans cette partie, les différents potentiels correspondant aux interactions entre centres de force de différentes molécules, puis les potentiels correspondant aux interactions entre centres de force d'une même molécule.

2.5.1.2.1 Les potentiels intermoléculaires

Les interactions intermoléculaires se décomposent en plusieurs termes, déterminés exactement par la mécanique quantique :

- Un terme électrostatique qui correspond à l'interaction entre moments multipolaires permanents.

- Un terme de dispersion, toujours attractif, qui traduit les interactions entre moments multipolaires instantanés.
- Dans certains cas, il est nécessaire d'ajouter un terme d'induction. Toujours attractif, ce terme traduit alors la polarisation d'un centre de force sous l'effet du champ électrique créé par d'autres centres de force polaires.
- A ces interactions, s'ajoute un terme répulsif à très courte distance qui prend en compte le principe d'exclusion de Pauli.

- **Dispersion – répulsion**

Les termes de dispersion et de répulsion sont réunis dans un seul potentiel dit de Lennard Jones. L'énergie d'interaction de Lennard Jones entre deux centres de forces s'écrit :

$$U_{LJ} = U_{rep} + U_{disp} = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right) \quad (2-41)$$

Où σ est la distance où les termes répulsifs et attractifs s'annulent ;

ϵ est la profondeur du puits d'énergie. Cette valeur est souvent donnée en $\frac{\epsilon}{k_B}$, qui a la dimension d'une température, où k_B est la constante de Boltzmann.

La partie en $\frac{1}{r^6}$ correspond au terme dispersif, tandis que la partie en $\frac{1}{r^{12}}$ correspond au terme répulsif.

Cela est représenté par la Figure 35 [113].

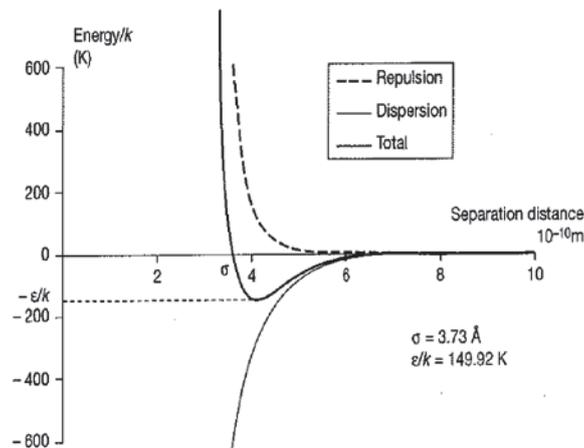


Figure 35 : Potentiel de Lennard Jones du méthane [113]

- Charges coulombiennes

L'énergie potentielle électrostatique U_{el} qui s'exerce entre deux charges permanentes q_i et q_j séparées par une distance r_{ij} est donnée par la loi de Coulomb :

$$U_{el} = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2-42)$$

Où ϵ_0 est la permittivité du vide.

2.5.1.2.2 Les potentiels intramoléculaires

Pour les molécules flexibles, l'énergie interne influe beaucoup sur les conformations préférentielles de la molécule. Ainsi, il est nécessaire de modéliser les différents types d'interactions entre atomes, qu'on appelle interactions liées. Elles incluent toutes les interactions entre atomes séparés par trois liaisons ou moins (Figure 36) :

- L'élongation de la liaison ou stretching ;
- la déformation de l'angle de pliage ou bending ;
- la libre rotation autour d'une liaison ou torsion.

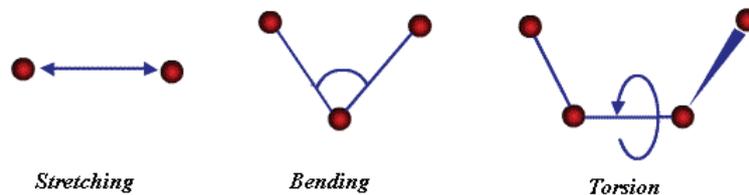


Figure 36 : Illustration des mouvements de stretching, de bending et de torsion

Pour des molécules dont la longueur de chaîne dépasse cinq atomes, il faut prendre en compte des interactions de Van Der Waals entre atomes séparés par quatre liaisons ou plus. On parle d'interactions non liées. Ces interactions sont modélisées par les potentiels intermoléculaires.

2.5.1.2.3 Les modèles moléculaires

Il existe différents types de modèles moléculaires utilisés en simulation moléculaire, nous allons utiliser les trois suivants :

- All Atoms (AA) dans ce modèle, tous les atomes sont représentés, c'est-à-dire que chaque atome est un centre de force.

- United Atoms (UA) un groupe d'atome est groupé en un centre de force, placé sur l'atome principal.
- Anisotropic United Atoms (AUA) un groupe d'atome est groupé en un centre de force, qui est décalé par rapport à l'atome principal.

Dans les modèles UA et AUA, ce sont souvent les atomes d'hydrogène qui ne sont pas représentés. En effet ils sont tellement petits par rapport à l'atome principal qu'ils peuvent être négligés au niveau de la géométrie, cela permet de gagner en temps de calcul.

2.5.1.3 La méthode de Monte Carlo

La méthode de Monte Carlo permet de remonter à un terme thermodynamique. Les pas d'intégration correspondent à une tentative de mouvement des centres de forces. A chaque tentative de mouvement correspond une probabilité. Celle-ci est calculée et selon sa valeur, le mouvement se fait ou non. Différents mouvements sont possibles en Monte Carlo. Par exemple, la translation, la rotation, le déplacement dans une position et une orientation aléatoire, l'insertion et la suppression sont des mouvements autorisés pour tous les types de molécules. D'autres mouvements spécifiques ont été développés, notamment dans le cas des macromolécules. Ils permettent un meilleur échantillonnage des configurations (certains de ces mouvements sont décrits dans la partie consacrée à la méthode utilisée pour ce travail). Après un nombre de pas suffisamment élevé, l'équilibre est atteint. A partir de là, une moyenne d'ensemble est effectuée pour accéder à une grandeur thermodynamique, comme par exemple la solubilité ou le gonflement.

2.5.1.4 La Dynamique Moléculaire

La dynamique moléculaire est une technique qui permet de suivre les déplacements de chaque centre de force dans l'espace, en fonction du temps. Les pas d'intégration correspondent à un temps de l'ordre de 10^{-15} s. A chaque pas, l'ordinateur résout les équations de mouvement pour chaque centre de force, dans le champ de force généré par ses voisins.

Cette méthode peut être considérée comme une expérience numérique dans la mesure où l'on suit l'évolution d'un système dans le temps en fonction des contraintes externes.

Cela permet d'accéder à une valeur cinétique, par exemple à une diffusion locale de molécules de gaz dans un polymère.

2.5.2 Effets mélanges constatés par simulation moléculaire

Ces techniques ont donc été mises à profit par certains chercheurs pour identifier des effets de non idéalité lors de processus de diffusion ou de solubilité de mélanges de gaz dans des polymères. Les études présentées ici mettent en évidence l'intérêt de ces méthodes dans la compréhension des phénomènes mis en jeu.

Bharadwaj *et al.* ont utilisé la dynamique moléculaire pour étudier l'effet de l'eau sur la diffusion de l'azote dans du PMMA [114]. Les résultats montrent que la diffusion de N_2 est retardée par la présence de faible quantité d'eau. Pour des augmentations de concentrations au delà d'environ 2 % d'eau, le coefficient de diffusion augmente, approchant et dépassant la valeur obtenue pour du PMMA pur (Figure 37). Cet effet est plus prononcé à 500 et 530 K qu'à 560 K. Cette méthode a également permis aux auteurs de calculer la fraction de volume libre (Figure 37).

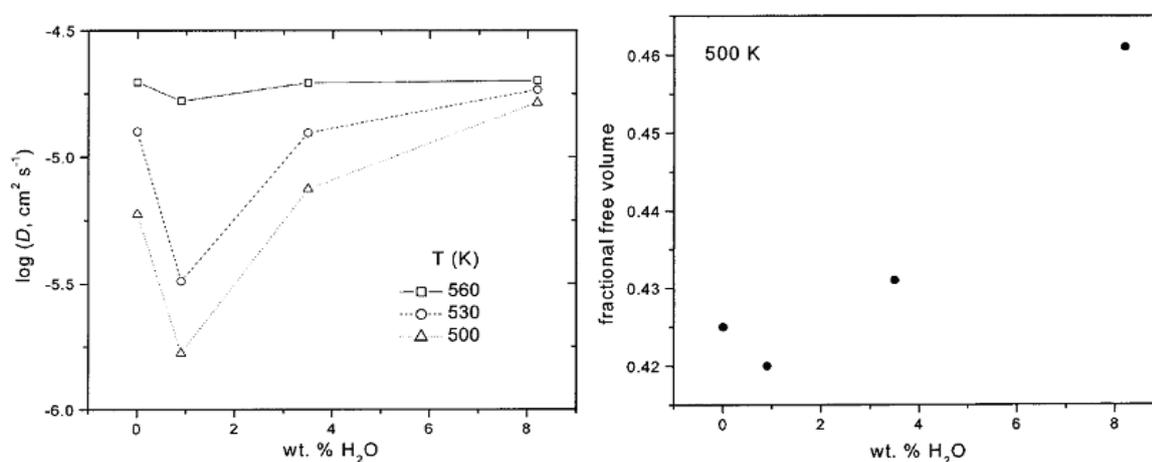


Figure 37 : Logarithme du coefficient de diffusion de N_2 en fonction de la concentration en eau dans du PMMA, à différentes températures (à gauche) et fraction de volume libre du PMMA en fonction de la concentration en eau à 500 K (à droite)

Comme le montre cette figure, la fraction de volume libre suit le même comportement que la diffusivité de N_2 . A faible teneur en eau, la proportion de volume libre diminue nettement, cela est expliqué par le fait que l'eau occupe les sites de sorption. Puis, quand la concentration en eau augmente, un gonflement de la matrice se produit, cela entraîne une augmentation du volume libre disponible conduisant à une nette augmentation de la diffusivité de N_2 . Ainsi, cette méthode a permis de mettre en évidence des effets de compétition de sorption et de plastification.

Nath *et al.* ont publié deux études sur les paramètres de transport de mélanges de gaz dans du polyéthylène amorphe [115,116]. En 1999, des simulations de Monte Carlo ont montré qu'un mélange équimolaire $CH_4 - N_2$ est plus soluble dans le PE que chacun de ces deux gaz purs [115]. Cela confirme l'observation faite expérimentalement par Li et Long [117].

En 2001, les auteurs ont relevé que la présence de 1-hexène favorise la solubilité de l'éthylène dans le PE [116]. Cette observation est en accord avec une étude de Yao *et al.* qui avaient montré expérimentalement que la présence d'iso-pentane et de n-hexane favorisent la solubilité de l'éthylène dans le PE [118].

En 2008, Makrodimitri et Economou ont publié une étude sur la perméabilité du PDMS aux alcanes faite par simulation moléculaire, via des méthodes de type Monte Carlo et de dynamique moléculaire [119].

Les résultats montrent une augmentation du coefficient de solubilité de CH₄ quand la proportion de n-C₄H₁₀ augmente. Les auteurs interprètent cette augmentation par un environnement plus favorable pour le CH₄ en présence de n-C₄H₁₀. Ils observent également que les molécules de CH₄ se déplacent plus rapidement en présence de n-C₄H₁₀. Ceci est relié à un gonflement de la matrice dont ils ont calculé une baisse de densité en présence de n-C₄H₁₀. Ils montrent enfin que la présence de 1 % en CH₄, entraîne une faible diminution de la densité du polymère, conduisant à une augmentation du coefficient de diffusion du n-C₄H₁₀.

Ainsi, cette étude confirme les résultats publiés par Raharjo *et al.* [109,110], mettant en évidence un changement d'environnement chimique et une plastification du PDMS en présence de n-C₄H₁₀.

La simulation moléculaire est donc un outil précieux et c'est pour cette raison que des méthodes spécifiques ont été développées à IFPEN en collaboration avec l'université d'Orsay. Celles-ci permettent l'étude de la solubilité et de la diffusion de gaz dans le polyéthylène fondu et à l'état semi-cristallin par simulation moléculaire.

2.5.3 Outil de simulation moléculaire utilisé pour cette étude

Cette partie décrit spécifiquement l'outil qui a été mis à profit pour ce travail dans le cas de la solubilité de gaz et de mélanges de gaz dans un polyéthylène semi-cristallin. Une méthode de simulation moléculaire de type Monte Carlo dans l'ensemble osmotique (Figure 34) a ainsi été utilisée. Cette méthode a été développée notamment grâce à deux travaux de thèse menés par Faure et Memari [120,121]. Elle a tout d'abord, été validée avec les gaz purs CH₄, CO₂ et H₂S, dans des chaînes linéaires courtes de nC15 à nC44, puis, pour les mêmes gaz purs dans du polyéthylène fondu [120]. Cette méthode a par la suite été étendue au cas du polyéthylène semi-cristallin [121].

Nous verrons tout d'abord comment sont représentées les molécules de gaz, puis le polyéthylène. Enfin la méthode des insertions widom, utilisée pour définir les fugacités et les constantes de Henry, sera décrite.

2.5.3.1 Représentation des gaz

Les molécules de gaz étudiées dans le cadre de cette thèse sont le CH₄, le CO₂ et l'H₂S. Celles-ci sont très petites et elles sont considérées comme rigides afin de limiter les temps de calcul. Il n'y a donc pas d'interaction intramoléculaire. Plusieurs modèles ont été développés dans la littérature, seuls ceux que nous avons utilisés sont détaillés ici (voir Figure 38).

- CH₄ : Le modèle de Möller [122] a été retenu. Cette représentation est de type UA, le centre de force est placé sur l'atome de carbone. La molécule est donc sphérique, elle est apolaire.
- CO₂ : Le modèle utilisé est celui de Harris et Yung [123], c'est une représentation de type AA où les trois atomes sont représentés. La molécule est linéaire, les liaisons C-O ont une longueur de 1,149 Å, une charge de -0,326 e est placée sur chaque atome d'oxygène et une charge de +0,652 e est placée sur l'atome central de carbone.
- H₂S : Le modèle de Kristof et Liszi a été choisi [124] dans lequel il n'y a qu'un seul centre de force centré sur l'atome de soufre. Quatre charges électrostatiques sont présentes, une de +0,4 e sur l'atome de soufre, une de +0,25 e sur chaque atome d'hydrogène et une de -0,9 e placée sur l'axe de symétrie de la molécule à 0,1862 Å de l'atome de soufre. La distance entre les atomes de soufre et d'hydrogène est 1,340 Å et l'angle H-S-H est de 92°.

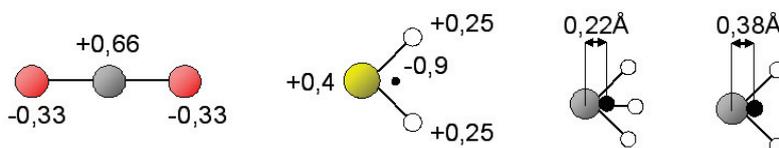


Figure 38, de gauche à droite : Représentation des molécules de CO₂ et d'H₂S et des groupements CH₃ et CH₂

Les paramètres de Lennard Jones utilisés pour les centres de force des gaz et du PE sont listés dans le Tableau 5.

	CH ₄	C (CO ₂)	O (CO ₂)	H ₂ S	CH ₂	CH ₃
ϵ/k_B (K)	3,7327	2,757	3,033	3,73	3,4612	3,6072
σ (Å)	149,92	28,129	80,507	250,0	86,291	120,15

Tableau 5 : paramètres de Lennard Jones utilisés dans les travaux de Faure et Memari, qui serviront de référence à nos travaux

2.5.3.2 Représentation de la phase polyéthylène

Le polymère modélisé est un polyéthylène à l'état semi-cristallin. La méthode de simulation moléculaire utilisée représente uniquement la phase perméable du polymère, c'est-à-dire la phase

amorphe et l'interface entre la phase amorphe et phase cristalline. En effet, la phase cristalline est considérée comme imperméable aux petites molécules.

Dans cette section, la représentation de la phase perméable du PE est décrite. Nous allons tout d'abord voir les modèles utilisés par Faure et Memari [120,121,125,126] pour représenter les groupements du polymère. Nous présenterons ensuite les mouvements de Monte Carlo que Faure *et al.* ont dû implémenter pour l'échantillonnage des degrés de liberté interne du polymère [120]. Enfin nous décrirons comment Memari *et al.* ont pris en compte l'effet des régions cristallines sur la phase amorphe du polymère [121,126].

2.5.3.2.1 Modèles pour le polyéthylène

Chaque macromolécule de PE modélisée est linéaire (non ramifiée) et composée de 70 atomes de carbone. En effet Faure a étudié par simulation moléculaire l'évolution des propriétés du polyéthylène en fonction de sa masse molaire et il apparaît que celles-ci évoluent peu après environ 70 atomes de carbone [120]. Ce nombre a donc été choisi pour les simulations car il représente un bon compromis : les chaînes sont suffisamment longues pour bien représenter les propriétés du polymère et les temps de calculs des simulations ne sont pas trop longs. Les groupements présents sont donc 68 CH₂ et 2 CH₃ pour les bouts de chaînes. Le modèle utilisé pour représenter ces groupements est de type AUA, avec un centre de force légèrement décalé vers les atomes d'hydrogène (Figure 38). La macromolécule est apolaire, les longueurs C-C sont égales à 1,535 Å et les angles C-C-C valent 114° [127]. La phase amorphe du PE est représentée par 15 macromolécules.

2.5.3.2.2 Les mouvements en Monte Carlo

Comme il a été introduit précédemment, le principe des simulations osmotiques consiste en une succession de mouvements aléatoires des centres de force. Néanmoins, les mouvements implémentés pour les petites molécules (translation, rotation, déplacement, insertion, suppression) ne sont pas suffisants pour échantillonner correctement les polymères. Ainsi, des mouvements spécifiques ont été développés pour résoudre ce problème. Certains d'entre eux ont été implémentés lors du travail de Faure [120]. Ils rendent les macromolécules plus mobiles, elles accèdent ainsi à un plus grand nombre de configurations différentes, cela permet d'atteindre l'équilibre thermodynamique plus rapidement et d'avoir une moyenne d'ensemble plus représentative. Voyons maintenant ces mouvements autorisés uniquement aux polymères.

- **La recroissance en bout de chaîne :**

Ce mouvement, illustré par la Figure 39, consiste à modifier la conformation des bouts de chaîne : plusieurs atomes (typiquement 2 ou 3) sont effacés, puis reconstruits un à un, faisant varier la conformation interne.



Figure 39 : Recroissance en bout de chaîne

- **Le flip :**

Ce mouvement permet de réaliser la rotation d'un atome autour de l'axe formé par ses deux plus proches voisins dans la chaîne (Figure 40).



Figure 40 : Flip

- **La reptation :**

Comme le montre la Figure 41, la reptation est un mouvement qui consiste à supprimer des centres de force d'un bout de chaîne et à les reconstruire de l'autre côté de la chaîne.



Figure 41 : Reptation

- **La rotation concertée :**

Couramment appelé ConRot, la rotation concertée permet d'effectuer la rotation simultanée de sept angles de torsion consécutifs [128]. Le premier angle de torsion Φ_0 est choisi aléatoirement et est changé aléatoirement, ce mouvement entraîne le déplacement de quatre atomes comme on le voit sur la Figure 42.



Figure 42 : Rotation concertée

▪ **Le double pontage et double repontage interne :**

Le double pontage (DB), illustré par la Figure 43, est la recombinaison de deux chaînes entre elles par l'effacement de trois centres de forces successifs internes aux chaînes et leur reconstruction entre les chaînes [129,132].

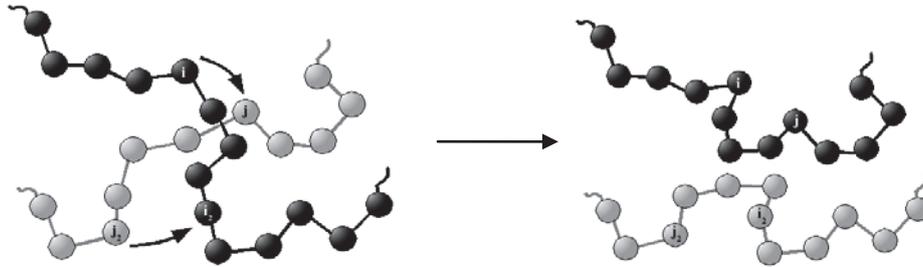


Figure 43 : Double pontage

Le double repontage interne (IDR) est une variante du DB, qui est représenté par la Figure 44.

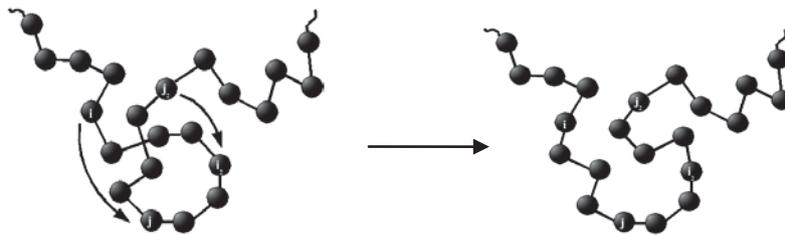


Figure 44 : Double repontage interne

2.5.3.2.3 Influence des cristallites

Ainsi, il a été montré comment cette méthode de simulation moléculaire traite les parties amorphes du polyéthylène. Cependant, il est nécessaire pour modéliser un polymère à l'état semi-cristallin, de prendre en compte les effets de la phase cristalline sur la phase amorphe. En effet, Faure *et al.* ont essayé d'adapter la méthode en considérant le polymère semi-cristallin constitué d'une phase cristalline totalement imperméable et d'une phase amorphe libre [120]. Seule la phase amorphe avait été considérée, en supposant que la phase cristalline n'avait pas d'influence sur la phase amorphe. Ils ont alors noté une surestimation systématique des solubilités de différents gaz purs dans le polyéthylène semi-cristallin. Cela montre que la partie cristalline du polyéthylène influe de manière non négligeable sur la partie amorphe. Ceci peut être expliqué d'une part par la contrainte qu'exerce le processus de cristallisation sur la partie amorphe et d'autre part par la présence de chaînes liens qui limitent le gonflement de cette phase amorphe. Enfin, la présence des régions interfaciales amorphe-cristal, qui contribuent à la sorption des gaz et ont des propriétés intermédiaires entre celles des cristaux et celles de la phase amorphe, devrait être prise en compte. Il est donc indispensable de tenir compte de

l'influence que peut avoir la phase cristalline sur la phase amorphe afin de reproduire au mieux les résultats expérimentaux.

La première approche serait d'intégrer explicitement, dans la boîte de simulation, les îlots cristallins en plus des régions amorphes. Cependant, étant données les dimensions caractéristiques des lamelles cristallines, cela est difficilement envisageable pour des raisons de temps calcul.

Ainsi, le modèle proposé par Faure et ses collaborateurs, considère de manière implicite l'effet des zones cristallines, par le biais d'une contrainte isotrope imposée sur la phase amorphe (Figure 45) [120]. Ce modèle a été développé dans l'ensemble osmotique par Memari *et al.* [121,126]. Ils ont ainsi modélisé le polyéthylène à des températures de 293 ; 298 ; 333 et 353 K.

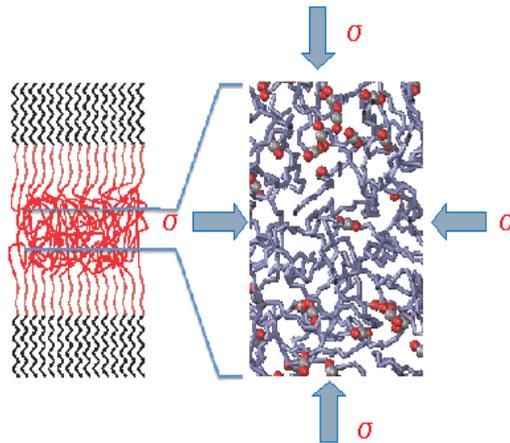


Figure 45 : Représentation schématique de la phase amorphe du polyéthylène avec la contrainte isotrope simulant l'effet des cristallites du polymère

Dans ces conditions, ces chercheurs ont montré que pour une température donnée, une contrainte additionnelle unique permettait d'obtenir des résultats de solubilité concordant avec les données expérimentales. Et ce, quelle que soit la nature du gaz et quelle que soit sa pression partielle jusqu'à 100 bar. Cela confirme que cette contrainte additionnelle permet de reproduire la densité effective des régions perméables du polymère (amorphe + interfaces). Les contraintes à ajouter au système PE – gaz ont été définies par Memari, lors de son travail de thèse, elles sont de 80 +/- 10 MPa à 293 – 298 K (température ambiante) ; 60 +/- 10 MPa à 333 K (60°C) et 40 +/- 10 MPa à 353 K (80°C).

L'influence des cristallites est donc prise en compte via une contrainte additionnelle et la valeur de cette contrainte dépend de la température. Dans notre étude présentée dans le chapitre 5, les valeurs définies par Memari ont été utilisées.

2.5.3.3 Les insertions de Widom

Comme il a été mentionné, la méthode de Monte Carlo permet d'obtenir les propriétés thermodynamiques d'un système et notamment la solubilité qui est une propriété qui nous intéresse

particulièrement. Pour cela, l'ensemble osmotique a été choisi. Néanmoins, cet ensemble nécessite la connaissance du potentiel chimique μ_i du gaz appliqué au polymère. Ainsi, une simulation de la phase gazeuse seule dans l'ensemble NPT est indispensable. Dans l'approche Monte Carlo, le potentiel chimique d'une espèce n'est pas accessible par simple échantillonnage, mais il est possible de l'obtenir par la méthode d'insertion de "Widom". Dans un ensemble NPT, l'insertion de molécules entraîne un changement d'énergie potentielle totale. Le principe de la méthode de Widom [133] est d'insérer des molécules "fantômes", ces molécules n'étant pas conservées. Le changement d'énergie potentielle totale ΔU^+ que cela entraîne est évalué selon :

$$\Delta U^+ = U(N+1) - U(N) \quad (2-43)$$

Le potentiel chimique μ_i dans l'ensemble NPT s'obtient par la formule suivante :

$$\mu_i = -k_B T \ln(k_B T / P \Lambda_i^3) - k_B T \ln \left\langle \frac{PV}{(N_i + 1)k_B T} \exp(-\beta \Delta U^+) \right\rangle \quad (2-44)$$

Où k_B est la constante de Boltzman ;

Λ_i est la longueur d'onde thermique de De Broglie de l'espèce i ;

$$\text{Et } \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (2-45)$$

Cette méthode peut donc être mise en œuvre pour calculer le potentiel chimique d'un composé, nécessaire pour l'ensemble osmotique. Mais elle est également utilisée pour déterminer la solubilité à dilution infinie d'un gaz, donc sa constante de Henry.

Pour cela, il est nécessaire de faire évoluer une phase polymère pure dans l'ensemble NPT et de simuler des insertions fantômes des molécules de gaz. Un potentiel chimique est ainsi obtenu, il est traduit en fugacité, celle-ci correspond à la fugacité nécessaire pour solubiliser une molécule dans le système étudié. Connaissant cette fugacité f_i , la constante de Henry K_D est déduite en g de gaz / 100g de phase amorphe / bar ; selon l'équation suivante :

$$K_D = \frac{x_i}{f_i} = \frac{m_i}{f_i \times m_{\text{polymère}}} \times 100 \quad (2-46)$$

Où x_i est la fraction massique de molécules de gaz sorbées ; m_i est la masse d'une molécule de gaz et $m_{\text{polymère}}$ est la masse de la phase polymère.

2.6 Conclusion

La perméabilité des polymères aux gaz est une propriété qui a fait l'objet de nombreuses études. C'est un phénomène mettant en jeu à la fois des aspects thermodynamiques et cinétiques. Ainsi, lorsque le phénomène est fickien, la perméabilité est le produit de la solubilité et de la diffusion des espèces gazeuses dans la matrice polymère.

Pour décrire ces deux propriétés, des chercheurs ont défini des lois de diffusion et de sorption.

La diffusion des gaz dans une membrane polymère dense est appréhendée par les lois de Fick. Le coefficient de diffusion peut être indépendant de la concentration en molécules sorbées, néanmoins ce n'est pas toujours le cas. Des lois ont alors été développées pour rendre compte de l'influence de la concentration des molécules sorbées sur la diffusion.

Concernant la sorption, différents modèles ont été développés selon les interactions prépondérantes dans les systèmes étudiés. Ainsi, pour une sorption de gaz dans une matrice polymère suivant un mode de type Henry, la concentration du gaz dans le polymère est directement proportionnelle à la fugacité de l'espèce considérée. Par contre, si le mode suivi est de type Flory Huggins, la concentration du gaz considéré augmente d'autant plus rapidement que sa fugacité est élevée.

Les propriétés de transport des membranes polymères denses sont influencées par de nombreux paramètres.

En premier lieu, la nature et la forme des molécules pénétrantes sont des facteurs importants.

Le volume libre, la structure chimique des polymères (polarité ou non), la position de leurs transitions par rapport aux températures d'étude du transport et la morphologie des polymères (amorphe ou semi-cristalline) ont également une influence considérable sur les propriétés de transport.

Par ailleurs, la présence de plastifiant a en général tendance à favoriser la sorption et la diffusion des gaz dans les polymères. Les charges imperméables, selon leur état de dispersion et leur compatibilité avec la matrice, auront des effets favorables ou défavorables en terme de propriété barrière.

Le transport est un phénomène thermo-activé, l'évolution de la perméabilité en fonction de la température suit une loi de type Arrhenius. En général, augmenter la température entraîne une faible diminution du coefficient de solubilité des gaz condensables dans les polymères et une forte augmentation de la mobilité de ces molécules de gaz. Cela se traduit souvent par une augmentation de la perméabilité des polymères aux gaz.

Les différents modes de sorption permettent de rendre compte de l'évolution de la perméabilité avec la pression dans des gammes de pressions modérées. Par exemple, pour des pressions inférieures à 100 bar, le coefficient de perméabilité d'un polymère à un gaz peut augmenter avec la pression si le mode de sorption suivi est de type Flory Huggins. Par contre, pour des pressions plus élevées, celle-ci est ressentie comme une contrainte qui peut avoir tendance à réduire le volume libre du polymère et dans certains cas, diminuer la perméabilité.

La perméabilité des polymères aux mélanges de gaz a également beaucoup été étudiée. De nombreuses études expérimentales sont reportées dans la littérature. Ces études mettent souvent en évidence des effets de non idéalité. Plusieurs hypothèses ont été émises pour interpréter ces résultats. Parmi ces hypothèses, notons les plus récurrentes : la plastification des membranes polymères favorisant la perméation des espèces, la compétition de sorption défavorisant la sorption des molécules mises en mélange ou encore le changement d'environnement chimique pouvant modifier les propriétés barrières d'une membrane polymère. Dans le chapitre 4, nous tenterons d'identifier les phénomènes mis en jeu pour la perméation de mélanges de gaz dans le PVDF.

Néanmoins, l'interprétation des effets mélange n'est pas triviale, quelques chercheurs ont ainsi mis à profit des outils de simulation moléculaire pour mieux cerner les phénomènes mis en jeu. Des calculs de type Monte Carlo et de dynamique moléculaire permettent d'obtenir des informations sur la solubilité et la diffusion de molécules pénétrantes dans des polymères. Cela a notamment permis de mettre en évidence des phénomènes de plastification et de changement d'environnement chimique.

Des outils de simulation moléculaire de type dynamique moléculaire et Monte Carlo ont été développés à IFPEN en collaboration avec l'université d'Orsay, ils ont été appliqués à l'étude du PE. Un des intérêts de ces développements a été de pouvoir rendre compte des effets de la phase cristalline sur le comportement de la phase amorphe et calculer des solubilités de gaz purs. C'est sur ces études que prendront appui les développements de ce travail de thèse, présentés dans le chapitre 5 et qui seront consacrés à modéliser la sorption de mélanges de gaz dans un domaine de pression modéré (jusqu'à 100 bar), puis la sorption de gaz purs et de mélanges à des pressions allant jusqu'à 2000 bar dans du polyéthylène.

Chapitre 3

Matériaux et méthodes

3.1 Introduction

Ce chapitre, a pour but de présenter les matériaux et les méthodes utilisés pour cette étude.

Dans un premier temps, les polymères choisis, ainsi que les grades spécifiques considérés seront détaillés. Ces grades ont été caractérisés par différentes méthodes. Pour chacune d'entre elles, il sera présenté leur principe de fonctionnement, les informations qu'elles peuvent apporter. Les principales caractéristiques physico-chimiques de chacun des matériaux étudiés seront détaillées.

Dans un second temps, les méthodes mises à profit pour étudier les paramètres de transport des polymères choisis seront exposées. Les conditions opératoires retenues pour ces études seront aussi discutées.

3.2 Matériaux étudiés

Deux types de polymères semi-cristallins ont été considérés pour cette thèse. Notre choix s'est porté spécifiquement sur ces polymères du fait de leur utilisation courante comme gaine interne des conduites flexibles.

- Le premier est le polyfluorure de vinylidène (PVDF). Ce type de polymère présente un intérêt particulier du fait de son utilisation dans les environnements les plus sévères en termes de pression et de température (jusqu'à 130 – 150 °C).
- Le deuxième est le polyéthylène (PE). Ce polymère peu onéreux, présente également de bonnes propriétés barrières, il est en outre très flexible. Il est spécialement utilisé pour des conditions de pression et de température plus clémentes (jusqu'à 60 – 65 °C). Ce polymère a déjà fait l'objet de nombreux travaux, et il sera étudié plus en détails par simulation moléculaire.

3.2.1 Présentation des polymères étudiés

3.2.1.1 Grades de PVDF

Le polyfluorure de vinylidène est un polymère fluoré de formule chimique $-(CH_2-CF_2)_n-$. Il a une température de transition vitreuse (T_g) proche de -35 °C et une température de fusion (T_f) comprise entre 170 et 180 °C. Ce polymère semi-cristallin peut comporter cinq phases cristallines différentes [134]. La plus courante est la phase α (ou II), c'est celle qui se forme dans des conditions standards de cristallisation à partir de l'état fondu [134].

Il existe de nombreux grades de PVDF. L'étude est focalisée sur un grade appelé Coflon XD, contenant 3 % en masse de plastifiant et le même grade déplastifié. Le fait d'étudier ces deux polymères, ayant une matrice identique permettra, en plus des effets mélanges, d'étudier l'influence de la présence de plastifiant. Ce plastifiant est un diester : le sébacate de dibutyle ou DBS (Figure 46).

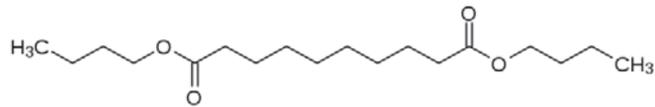


Figure 46 : Structure chimique du sébacate de dibutyle

Le Coflon XD est un grade provenant de Solvay, il a été mis en forme par extrusion. Les bandes ont une largeur de 10 cm et une épaisseur proche de 2 mm, elles ont été fournies par Technip. La méthode utilisée pour extraire le plastifiant du Coflon XD est un traitement thermique de 6 jours à 150 °C réalisé par Technip.

3.2.1.2 Grade du PE

Le polyéthylène est une polyoléfine de structure chimique $-(CH_2-CH_2)_n-$. Il a une Tg proche de -110 °C et une Tf de 130 °C. Le grade de PE utilisé pour la réalisation de gaines d'étanchéité des flexibles est un polyéthylène moyenne densité appelé PE3802 provenant de TOTAL Petrochemical. De densité 0,938 à température ambiante, ce polymère ne contient pas de plastifiant. Les bandes étudiées à IFPEN ont été mises en forme par extrusion et fournies par Elkaplast. Elles ont une largeur de 10 cm et une épaisseur proche de 3 mm.

3.2.2 Caractérisations physico-chimiques

Avant d'entreprendre les expériences de perméabilité, il est nécessaire de connaître les caractéristiques physico-chimiques des matériaux étudiés. Pour cela, plusieurs méthodes de caractérisation ont été utilisées.

3.2.2.1 Analyse thermogravimétrique

Le principe de l'analyse thermogravimétrique (ATG) est d'analyser l'évolution de masse d'un échantillon soumis à un cycle thermique contrôlé. Cette technique est très souvent appliquée à l'étude des polymères. Elle permet entre autres de déterminer les températures de dégradation des matériaux et la quantité de plastifiant contenu dans le polymère si celui-ci est totalement extrait avant la dégradation du polymère.

En effet, l'échantillon de polymère est chauffé selon un cycle thermique déterminé, afin d'en extraire le plastifiant. Connaissant la masse initiale m_{init} et la masse finale m_f de l'échantillon après la perte totale du plastifiant, le taux de plastifiant extrait τ_p est déterminé.

$$\tau_p = \frac{m_{init} - m_f}{m_{init}} \quad (3-1)$$

Cette méthode n'a pas été utilisée pour le PE qui ne contient pas de plastifiant, mais uniquement pour les grades de PVDF. Elle a permis d'une part de déterminer le taux de plastifiant du Coflon XD et d'autre part d'analyser le taux de plastifiant résiduel dans le Coflon XD déplastifié. Par ailleurs, elle nous a permis d'estimer la perte de plastifiant durant un essai de perméabilité réalisé à 130 et à 80 °C. Le déroulement d'une analyse se décompose en 4 étapes. En premier lieu, l'échantillon est chauffé de 40 °C à 110 °C à 10 °C/min. Il est ensuite maintenu à 110 °C pendant une heure, puis chauffé jusqu'à 275 °C à 10 °C/min, la dernière étape est un palier de 1h30 à 275 °C.

- Coflon XD :

Pour ce polymère, deux essais d'ATG ont été réalisés, des taux de plastifiant de 2,8 % et 3,2 % en masse ont été déterminés.

- Coflon XD déplastifié :

Le thermogramme du Coflon XD déplastifié, en comparaison avec un thermogramme réalisé pour le Coflon XD est présenté Figure 47. Le taux de plastifiant résiduel dans un échantillon de Coflon XD déplastifié est proche de 0 %. De plus, ce thermogramme met en évidence qu'aucune dégradation n'entraîne de perte de masse du polymère aux températures étudiées ici. Cela signifie que le PVDF est stable jusqu'à au moins 275 °C et que la perte de masse observée dans le cas du Coflon XD correspond bien à une perte de plastifiant.

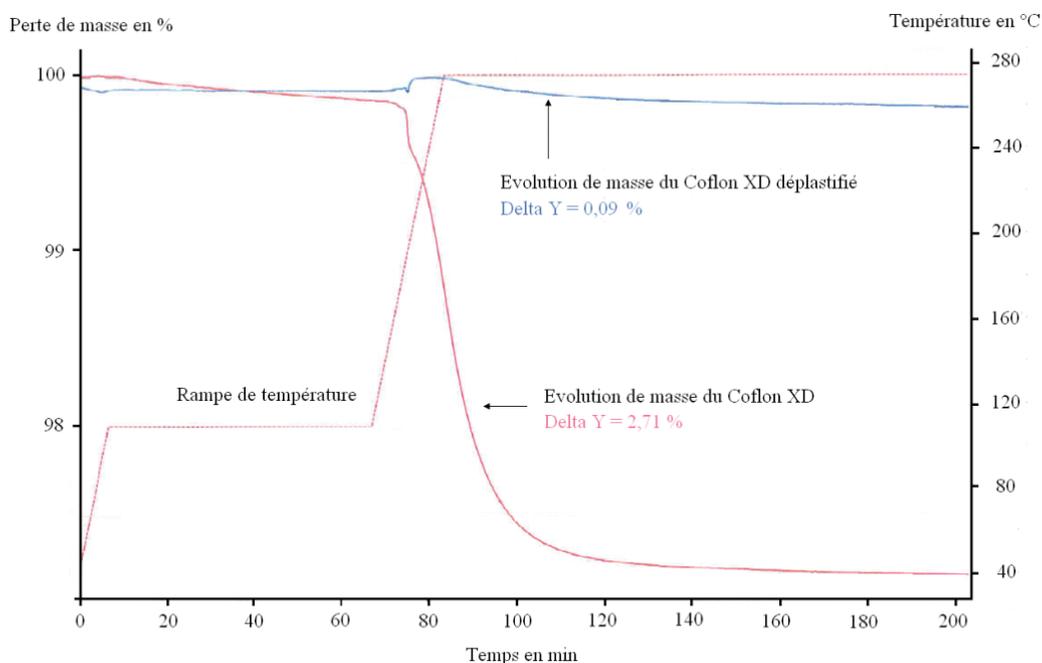


Figure 47 : Analyses thermogravimétriques d'échantillons de Coflon XD (en rouge) et de Coflon XD déplastifié (en bleu)

- Perte de plastifiant lors d'un essai de perméabilité :

Comme il sera décrit ultérieurement, les essais de perméabilité sur les PVDF ont été conduits à trois températures : 80 °C, 100 °C et 130 °C. Or, il est probable qu'à ces températures les échantillons de Coflon XD perdent une part de leur plastifiant. Ces effets de perte de plastifiant ont été étudiés à 80 °C et à 130 °C en effectuant trois essais d'ATG. Le premier consiste en un palier de 70 heures à 130 °C, et le deuxième en un palier de 144 heures à 80 °C (Figure 48). La dernière étude a consisté à caractériser un échantillon ayant subi un essai de perméabilité au CO₂ à 130 °C, qui a duré trois heures.

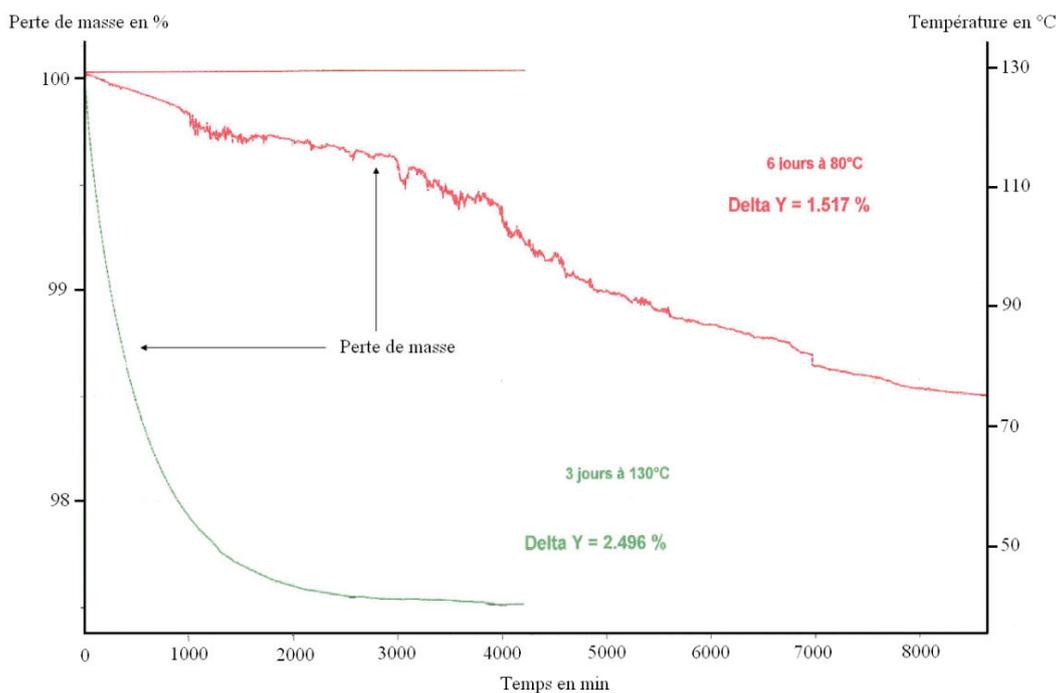


Figure 48 : Perte de plastifiant du Coflon XD enregistré lors d'un palier de 70 heures à 130 °C (en vert) et d'un palier de 144 heures à 80 °C (en rouge)

La Figure 48 montre qu'à 130 °C, le Coflon XD perd une grande partie de son plastifiant en trois jours. Un essai de perméabilité réalisé à 130 °C dure trois à quatre heures, ce qui veut dire que pendant cette période, un échantillon perd entre 0,5 % et 1 % de plastifiant sur les 3 % initiaux.

L'essai d'ATG réalisé sur un échantillon ayant subi un essai de perméabilité à 130 °C, montre un taux de plastifiant de 2,4 %. Cela signifie que cet échantillon a perdu 0,6 % de plastifiant lors de l'essai de perméabilité, ce qui est en accord avec le résultat précédent.

Enfin, l'analyse de perte de masse réalisée à 80 °C révèle qu'à cette température, le Coflon XD perd environ la moitié de son plastifiant en six jours. Après un essai de perméabilité réalisé à 80 °C, dont la durée varie entre un et trois jours, la perte de plastifiant peut alors être estimée entre 0,2 et 0,8 %.

3.2.2.2 Calorimétrie différentielle à balayage

L'analyse calorimétrique différentielle permet l'enregistrement en fonction de la température des effets exothermiques et endothermiques (ou simplement de changements de capacité calorifique) provoqués par les modifications physiques (transition, fusion, cristallisation) ou chimique (oxydation, polymérisation, dégradation) des matériaux. En pratique, on mesure la différence de flux thermique entre un creuset contenant l'échantillon et un creuset de référence au cours d'un cycle thermique déterminé. On s'intéressera principalement à déterminer le taux de cristallinité ainsi que les températures caractéristiques telles que la température de transition de vitreuse (T_g) ou la température de fusion (T_f) des polymères objets de cette étude. L'enthalpie de fusion ΔH_f en J/g est déterminée par intégration du pic endothermique représentatif du phénomène de fusion. Connaissant la masse analysée, l'enthalpie normalisée en J/g est déterminée. La connaissance de l'enthalpie de fusion d'un cristal de PVDF pur ($\Delta H_0 = 104,5$ J/g) [135,136] permet alors de déduire le taux de cristallinité χ_C de l'échantillon par la formule :

$$\chi_C = \frac{|\Delta H_f|}{\Delta H_0} \quad (3-2)$$

Le même principe a été appliqué avec l'enthalpie de cristallisation ΔH_C , processus exothermique. Néanmoins, l'échantillon analysé n'est pas forcément composé de 100 % de polymère, des adjuvants sont souvent ajoutés dans les formulations. C'est par exemple le cas du Coflon XD qui contient 3,0 % en masse de plastifiant. Une correction est dans ce cas nécessaire afin d'obtenir le taux de cristallinité du polymère pur. Ce calcul a été fait pour la première montée en température effectué sur le Coflon XD.

$$\chi_C = \frac{\chi_{Cmesuré}}{(1 - \tau_{adjuvants})} \quad (3-3)$$

Avec χ_C : le taux de cristallinité de la phase polymère ;

$\chi_{Cmesuré}$: le taux de cristallinité du matériau formulé ;

$\tau_{adjuvant}$: la proportion massique d'adjuvants.

En effet, pour les deux PVDF, les différents cycles thermiques appliqués sont : une montée en température, un refroidissement, puis une deuxième montée en température. Les essais ont été réalisés avec une vitesse de chauffe et de refroidissement de 5 °C/min. Le début du cycle commence à la température la plus faible qu'il est possible d'atteindre avec cet appareil : -40 °C. La température maximale est 300 °C, ceci afin d'être certain d'éliminer la totalité du plastifiant lors de la première montée en température tout en évitant la dégradation du polymère. Des exemples de thermogrammes

obtenus dans le cas du Coflon XD et du Coflon XD déplastifiés sont présentés en Figure 49 et Figure 50. Les enthalpies sont dans tous les cas exprimées en J/g de polymère.

Pour les deux grades étudiés, au moins trois essais ont été réalisés. Les limites d'intégration des pics de fusion et de cristallisation sont les mêmes pour chaque essai. L'ensemble des résultats est résumé dans les Tableaux 6 et 7.

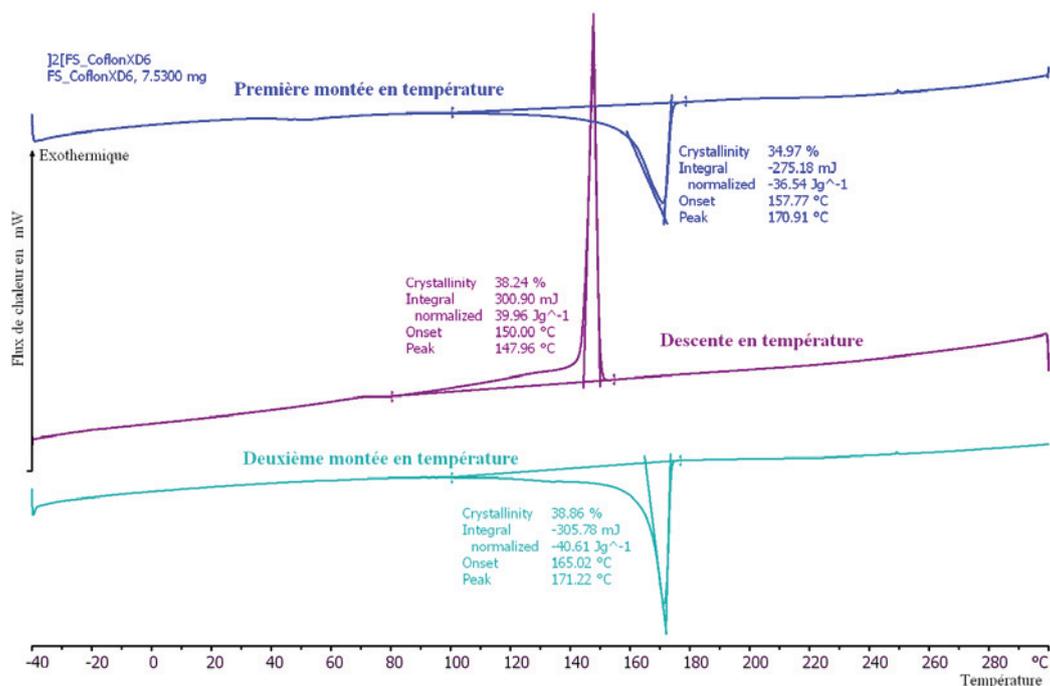


Figure 49 : Exemple de thermogramme DSC d'un échantillon de Coflon XD

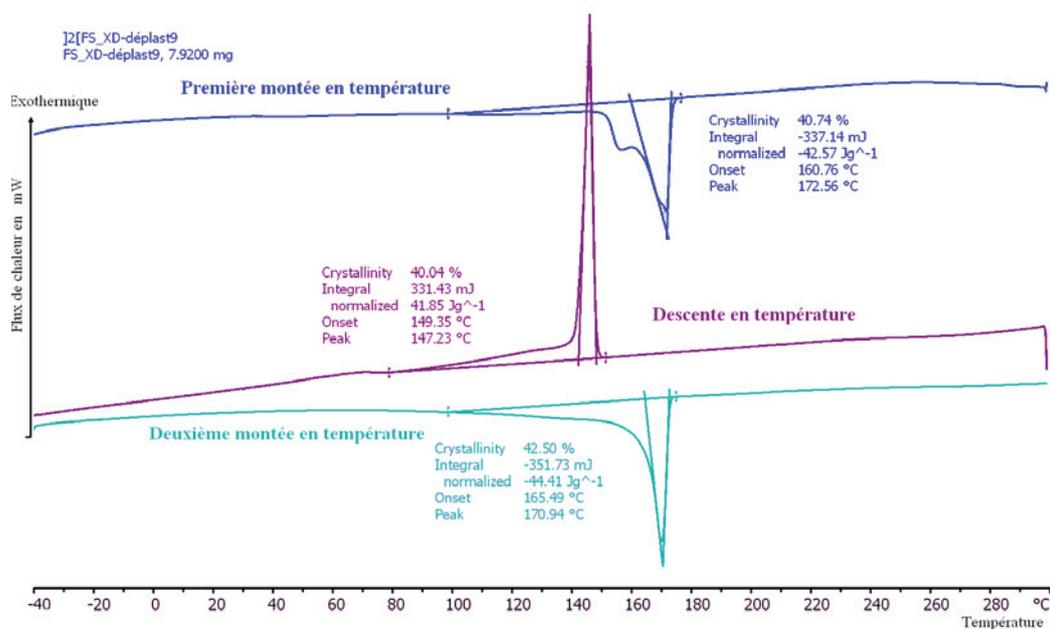


Figure 50 : Exemple de thermogramme DSC d'un échantillon de Coflon XD déplastifié

Coflon XD						
Nom de l'échantillon	Première montée en température			Deuxième montée en température		
	Enthalpie de fusion	Taux de cristallinité	Température de fusion	Enthalpie de fusion	Taux de cristallinité	Température de fusion
	(J/g)	(%)	(°C)	(J/g)	(%)	(°C)
Coflon XD 6	36,5	36,1	170,9	40,6	38,9	171,2
Coflon XD 7	36,7	36,2	169,8	41,4	39,6	171,8
Coflon XD 8	35,9	35,4	169,8	42,5	40,7	171,3
Moyenne	36,4	35,9	170,1	41,5	39,7	171,4
écart type	0,4	0,5	0,7	1	0,9	0,3

Coflon XD			
Nom de l'échantillon	Descente en température		
	Enthalpie de cristallisation	Taux de cristallinité	Température de cristallisation
	(J/g)	(%)	(°C)
Coflon XD 6	40,0	38,2	148,0
Coflon XD 7	39,4	37,7	147,7
Coflon XD 8	39,4	37,7	148,1
Moyenne	39,6	37,9	147,9
écart type	0,4	0,3	0,2

Tableau 6 : Résultats issus d'analyse thermique du Coflon XD

Coflon XD déplastifié						
Nom de l'échantillon	Première montée en température			Deuxième montée en température		
	Enthalpie de fusion	Taux de cristallinité	Température de fusion	Enthalpie de fusion	Taux de cristallinité	Température de fusion
	(J/g)	(%)	(°C)	(J/g)	(%)	(°C)
XD déplast 1	40,4	38,7	171,2	42,4	40,6	171,1
XD déplast 3	40,0	38,3	171,9	43,2	41,0	171,9
XD déplast 4	42,2	40,4	172,9	42,4	40,6	171,5
XD déplast 9	40,7	40,7	172,6	44,4	42,5	170,9
Moyenne	40,8	39,5	172,2	43,1	41,2	171,4
écart type	1	1	0,7	1	0,9	0,4

Coflon XD déplastifié			
Nom de l'échantillon	Descente en température		
	Enthalpie de cristallisation	Taux de cristallinité	Température de cristallisation
	(J/g)	(%)	(°C)
XD déplast 1	42,8	40,9	147,5
XD déplast 3	42,6	40,8	146,5
XD déplast 4	42,4	40,6	148,9
XD déplast 9	41,9	40,0	147,2
Moyenne	42,4	40,6	147,5
écart type	0,4	0,4	1

Tableau 7 : Résultats issus d'analyse thermique du Coflon XD déplastifié

Sur le thermogramme de la Figure 49, lors de la première montée en température, le pic endothermique qui apparaît est représentatif de la fusion, au sommet de ce pic correspond la température de fusion. La moyenne effectuée sur les différentes mesures indique un point de fusion de 170 °C pour le Coflon XD et de 172 °C pour le Coflon XD déplastifié. Cela est tout à fait cohérent avec les données notées dans la littérature pour du PVDF pur (entre 165 °C et 175 °C selon les sources [137,140]).

Dans le cas du Coflon XD déplastifié (Figure 50), lors du premier passage, on observe en plus du pic principal centré sur la température de fusion de 172 °C un deuxième pic d'amplitude plus faible, centré autour de 150 °C. Il semble que celui-ci rende compte d'un phénomène de recristallisation, ou fusion-recristallisation partielle du polymère suite au traitement thermique subi à 150 °C afin d'extraire le plastifiant. En effet ce pic disparaît sur le thermogramme relatif à la deuxième montée en température.

L'intégration des pics endothermiques a donc permis la détermination des taux de cristallinité des Coflon XD et Coflon XD déplastifié. Ils sont respectivement de 35,9 % et 39,5 % en masse. Le taux de cristallinité du Coflon XD déplastifié est légèrement plus élevé que celui du Coflon XD, ce qui peut être en partie attribué à la recristallisation lors du traitement thermique subi à 150 °C.

Après la deuxième chauffe, le taux de cristallinité mesuré dans ce cas est plus élevé que lors de la première chauffe, cela est certainement lié à la vitesse de refroidissement lente (5 °C/min) qui favorise la cristallisation.

Dans tous les cas, il n'a pas été possible d'identifier de changement de ligne de base représentatif de la Tg basse du PVDF car la température de début d'essai n'est pas assez basse. Par contre, à 50 °C, un changement de ligne de base est noté, celui-ci met en évidence la transition vitreuse haute du PVDF [141,142]. Cette transition vitreuse haute est associée aux mouvements des chaînes de la phase amorphe entre les régions interlamellaires des sphérolites [142,144].

Des essais avaient déjà été réalisés à IFPEN pour déterminer le taux de cristallinité et le point de fusion du PE d'étude. Ainsi, un taux de cristallinité de 51 % ainsi qu'une température de fusion de 130 °C caractérisent le PE3802.

3.2.3 Bilan

Les grades de PVDF choisis sont le Coflon XD et le Coflon XD déplastifié. Le plastifiant du Coflon XD est le DBS, il a été extrait du polymère via un traitement thermique de 150 °C pendant 6 jours. Ces grades ont été caractérisés par ATG et DSC. Le taux de plastifiant initial est de 3,0 +/- 0,2 % en masse et proche de 0 % après le traitement de déplastification. Lors d'un test de perméabilité, le Coflon XD perd entre 0,2 et 1 % de plastifiant selon la température et la durée de l'essai. Le taux de cristallinité du Coflon XD est de 36 %, le Coflon XD déplastifié est légèrement plus cristallin (39,5 % de cristallinité) ce qui peut être attribué au traitement thermique subi pendant la déplastification. Pour ces PVDF, la température de fusion est de 170 – 172 °C en conformité avec les valeurs trouvées dans la littérature.

Le grade de PE utilisé pour cette étude est le PE 3802, un polyéthylène moyenne densité (0,938 à température ambiante). Son taux de cristallinité est de 51 % et sa température de fusion est de 130 °C.

3.3 Méthodes utilisées

Les polymères à étudier ont été définis et caractérisés. Voyons à présent les techniques mises à profit pour étudier leurs propriétés barrières, en commençant par le principe générale des cellules de perméabilité, puis par les cellules spécifiques développées à IFPEN.

3.3.1 Dispositifs expérimentaux

3.3.1.1 Principe de fonctionnement

Le principe des cellules de perméabilité utilisées pour déterminer les coefficients de transport de mélanges de gaz à travers une membrane polymère, consiste à imposer une pression en amont de la membrane et à effectuer en aval de celle-ci un balayage à l'aide d'un gaz vecteur (Figure 51).

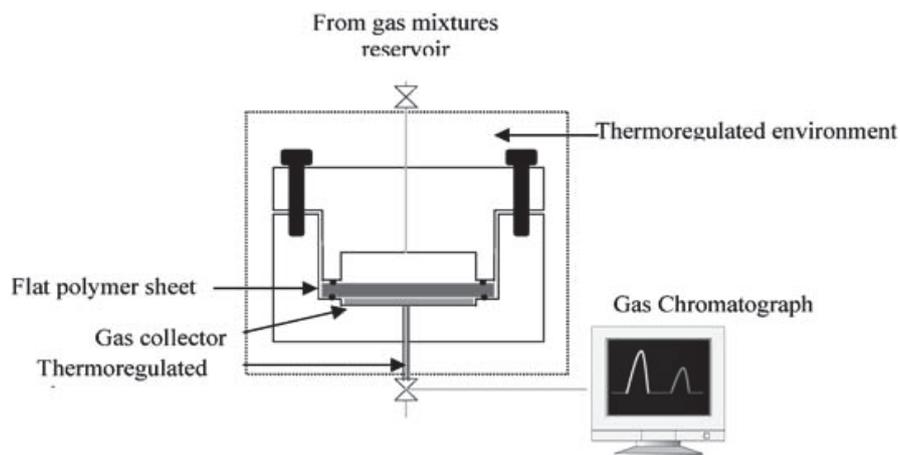


Figure 51 : Schéma d'une cellule de perméabilité [145]

En effet, dans cette configuration, le diffusant traverse la membrane en polymère pour atteindre un volume ouvert balayé par le courant de gaz vecteur servant à entraîner les molécules diffusantes vers un détecteur approprié mesurant la proportion des différentes espèces présentes. Ces flux permettent de déterminer les coefficients de perméabilité des polymères et également de remonter aux coefficients de diffusion et de calculer les coefficients de solubilité des gaz dans ces polymères. Cela nécessite que l'on suppose que le transport est fickien, ce qui autorise la loi :

$$Pe = D \times S \quad (2-20)$$

Il est ainsi possible de mesurer un flux en fonction du temps. En régime permanent, le flux de gaz J traversant la membrane d'épaisseur l est constant et proportionnel au coefficient de perméabilité selon :

$$J = Pe \frac{\Delta P}{l} \quad (3-4)$$

Où ΔP est la différence de pression entre le côté amont et aval de la membrane.

La pression en aval étant très faible et négligeable par rapport à la pression P appliquée en amont, on considère que $\Delta P = P$.

De plus, la quantité de gaz $Q(t)$ qui traverse la membrane d'aire A vaut :

$$Q(t) = A \times J \times t \quad (3-5)$$

Le coefficient de perméabilité est directement proportionnel à la pente de la droite $Q = f(t)$ obtenue en régime stationnaire (Figure 52) et il peut être calculé dans ce domaine à partir de l'équation :

$$Pe = \frac{Q(t) \times l}{A \times t \times P} \quad (3-6)$$

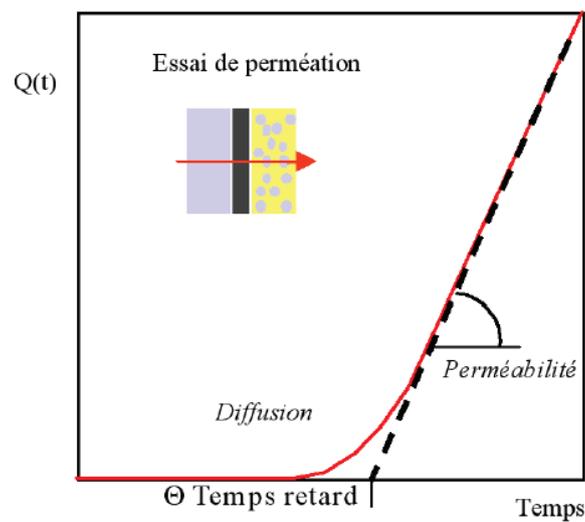


Figure 52 : Exemple de courbe de perméabilité représentant la quantité de gaz ayant traversé la membrane en fonction du temps

Quand le flux de gaz J passant à travers la membrane peut être obtenu directement, le coefficient de perméabilité peut être calculé à partir de ce flux dans le régime stationnaire (Figure 53), par l'équation suivante :

$$Pe = J \frac{l}{A \times P} \quad (3-7)$$

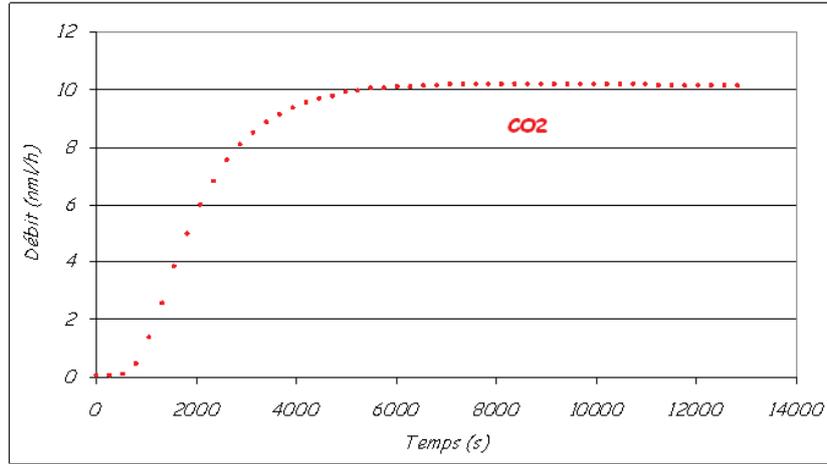


Figure 53 : Exemple de courbe de perméabilité représentant le débit de gaz traversant la membrane en fonction du temps

Pour obtenir le coefficient de diffusion, la méthode du temps de retard peut être utilisée [21,22]. La quantité de gaz $Q(t)$ qui traverse la membrane est donnée par le développement limité approchant l'intégration de la seconde loi de Fick :

$$\frac{Q(t)}{l \times C} = \frac{D \times t}{l^2} - \frac{1}{6} - \frac{2}{\pi^2} \sum_1^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(\frac{-D \times n^2 \times t}{l^2}\right) \quad (3-8)$$

Aux temps longs, le régime permanent est atteint et le terme exponentiel devient négligeable, la quantité de gaz qui traverse la membrane est alors linéaire avec le temps et on a :

$$Q(t) = \frac{D \times C_{\infty}}{l} \times \left(t - \frac{l^2}{6 \times D} \right) \quad (3-9)$$

Où C_{∞} est la concentration de gaz à saturation.

La droite du régime stationnaire coupe l'axe des abscisses au temps θ appelé temps de retard (Figure 52), et à partir de cette valeur, il est possible de déduire le coefficient de diffusion selon :

$$D = \frac{l^2}{6 \times \theta} \quad (3-10)$$

Cette méthode du temps retard n'est pas la seule façon de déterminer le coefficient de diffusion des gaz. En effet, il existe d'autres formules pour calculer des diffusions à des temps t . Par exemple, il est possible d'utiliser la transformée de Laplace aux conditions limites pour modifier la première équation de Fick en [146] :

$$\frac{J_t}{J_\infty} = \frac{2}{\pi^{1/2}} \times \frac{1}{t^{1/2}} e^{-t/4} \quad (3-11)$$

Où J_∞ représente le débit de gaz traversant la membrane en régime stationnaire en partant de la courbe de s débits.

Cette formule est vérifiée pour $J_t/J_\infty < 0,965$ et permet par exemple d'obtenir des équivalences entre t/t_f (t_f étant le temps à partir duquel le régime permanent est atteint) et J_t/J_∞ présentés dans le Tableau 8 [146] :

t/t_f	J_t/J_∞
1/25	10,9 %
1/6	61,7 %
1/4	83,0 %

Tableau 8 : Equivalences entre t/t_f et J_t/J_∞

Ainsi, les coefficients de diffusion à 10,9 % ; 61,7 % et 83,0 % du débit à l'équilibre peuvent être déterminés selon :

$$D_{10,9\%} = \frac{l^2}{25 \times t_{10,9\%}} \quad (3-12)$$

$$D_{61,7\%} = \frac{l^2}{6 \times t_{61,7\%}} \quad (3-13)$$

$$D_{83,0\%} = \frac{l^2}{4 \times t_{83,0\%}} \quad (3-14)$$

Le $D_{61,7\%}$ correspondant au coefficient de diffusion obtenu par la méthode du temps retard.

Le coefficient de solubilité est alors déduit à partir des coefficients de perméabilité et de diffusion obtenus, à partir de l'équation (2-20).

Les lois présentées ci-dessus sont décrites en pression, néanmoins comme il a été mentionné, les résultats de perméabilité de ce manuscrit sont exploités en fugacité. Nous utiliserons donc le terme f à la place de P .

Pour les données expérimentales, les fugacités ont été déterminées à l'aide de l'équation d'état de Peng-Robinson (Cf. partie 2.3.3.3 ; p 44). Les coefficients d'interactions croisées k_{ij} suivants ont été utilisés [147] :

- $k_{CH_4-CO_2} = 0,088$;
- $k_{CH_4-H_2S} = 0,077$;
- $k_{CO_2-H_2S} = 0,095$.

3.3.1.2 Dispositifs développés à IFPEN

Deux dispositifs expérimentaux développés à IFPEN ont été mis à profit pour cette thèse. Le premier (T342) a permis d'étudier la perméabilité au CH_4 et CO_2 purs et en mélanges binaires. Le deuxième (T449), développé spécifiquement afin d'être en mesure de travailler avec de faibles teneurs en H_2S , a permis d'étudier des mélanges contenant ce gaz à une teneur inférieure à 1 %.

3.3.1.2.1 Perméabilité au CH_4 et CO_2

Le dispositif expérimental adapté à l'étude de la perméabilité des polymères aux gaz CH_4 et CO_2 purs et en mélanges, appelé T342, est composé de deux cellules de perméation identiques (Figure 54). Ces deux cellules thermostatées peuvent être utilisées en parallèle selon le même principe de fonctionnement. Afin de détailler le dispositif expérimental, chaque étape est numérotée.

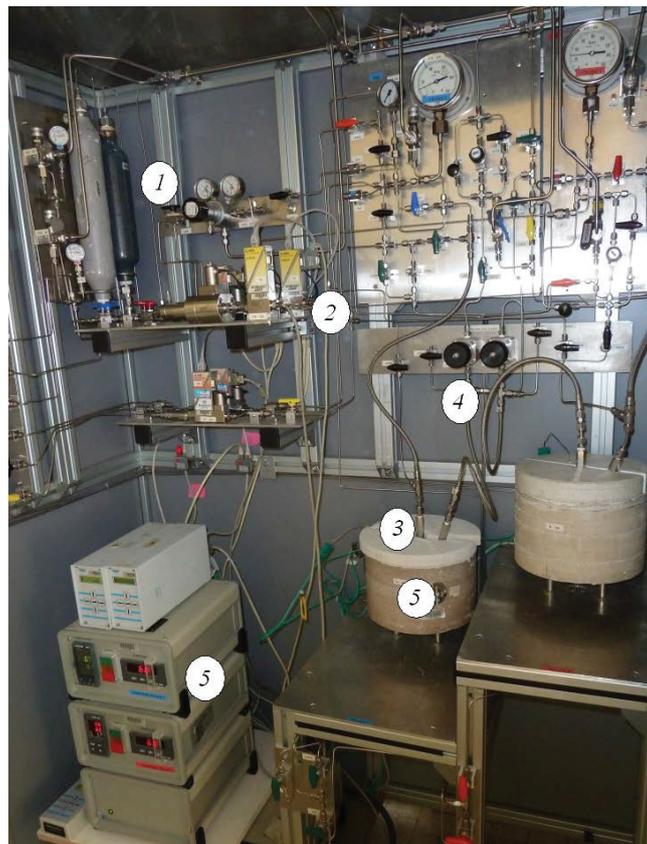


Figure 54 : Dispositif expérimental T342 développé pour l'étude de la perméabilité des polymères aux gaz et mélanges de gaz

- 1 – Les gaz purs et les mélanges sont fournis par Air Liquide. A partir des bouteilles, ils sont acheminés dans un ballast d'un litre.
- 2 – Un régulateur de pression électronique est utilisé pour contrôler la pression de gaz arrivant dans la cellule. Un manomètre manuel peut également être utilisé.
- 3 – Le gaz arrive dans la cellule, en amont de la membrane polymère.
- 4 – Un régulateur de débit permet de contrôler une fuite. Celle-ci a pour but, dans le cas de mélanges de gaz, de garder la composition des mélanges identique du côté amont de la membrane tout au long de l'essai.
- 5 – Les gaz traversent la membrane polymère.
- 6 – Les gaz ayant traversé la membrane sont recueillis côté aval de la membrane et acheminés jusqu'à la colonne d'un appareil de chromatographie en phase gazeuse (Figure 55). Pour cela, un gaz d'entraînement est utilisé, dans notre cas, ce gaz est de l'hélium. Son débit est contrôlé via un régulateur de débit électronique. Selon les conditions, celui-ci varie entre 50 et 400 ml/h.



Figure 55 : Chromatographie à phase gazeuse

- 7 – La colonne chromatographique permet la séparation des différents gaz. Ceux-ci sont analysés par un détecteur à conductivité thermique (TCD). Ce détecteur électrique est basé sur le principe du pont de Wheatstone : le passage des composants fait varier la tension, cette variation est le résultat de la différence de conductivité de chaque composant. Des chromatogrammes sont obtenus, avec différents pics correspondant à chacun des gaz (Figure 56).

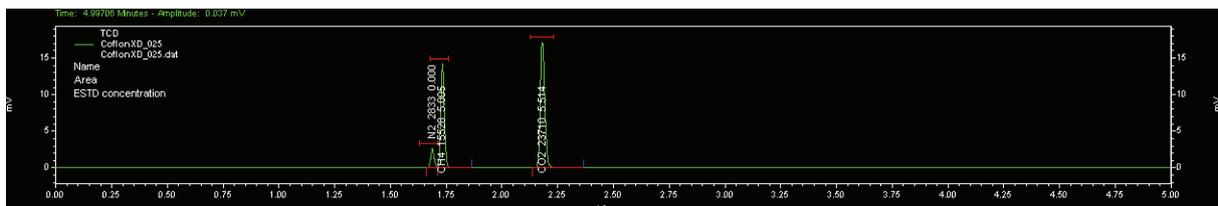


Figure 56 : Exemple d'un chromatogramme obtenu lors d'un essai de perméabilité

L'attribution des pics se fait grâce à un étalonnage préalable. Sur cette figure, deux pics correspondent au CH₄ et au CO₂. Un pic (le premier) représentatif de N₂ est également noté, c'est ici une pollution due à la présence de ce gaz dans l'atmosphère.

Les aires sous les pics permettent de déterminer la quantité, donc le débit des gaz via des courbes d'étalonnages préalablement établies (Figure 57). Celles-ci sont réalisées pour chaque gaz à analyser à l'aide de bouteilles de mélanges étalon (de composition précisément connue) diluées.

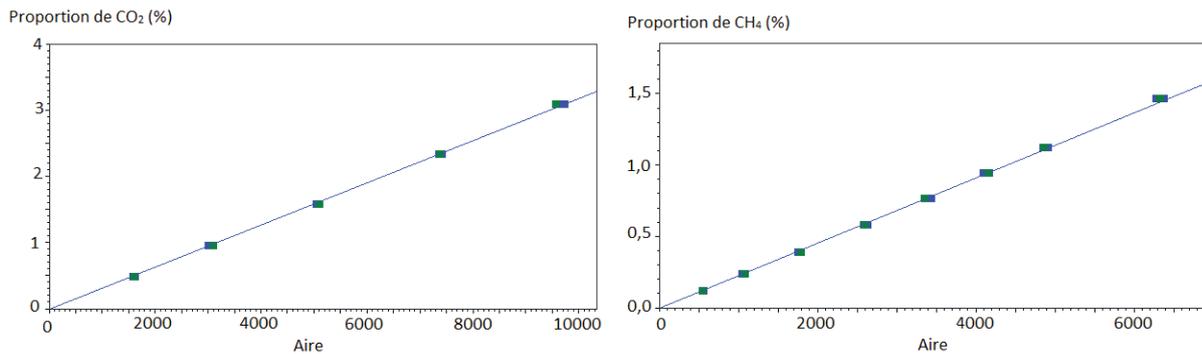


Figure 57 : Exemple de courbes d'étalonnage représentant la fraction molaire de CO₂ (à gauche) et de CH₄ (à droite) en fonction de l'aire de leur pic associé

8 – Connaissant le débit du gaz d'entraînement diluant les gaz à analyser, le débit de chaque gaz est déterminé.

9 – Ces mesures sont effectuées automatiquement toutes les 5 minutes. En traçant l'évolution des différents débits en fonction du temps, une courbe permettant l'obtention de la perméabilité est obtenue (Figure 53 ; p 86).

10 – La connaissance des dimensions des membranes et de la fugacité de chaque gaz, est nécessaire à la détermination des coefficients de perméabilité selon la formule (3-7). L'aire efficace A de la membrane en contact avec les gaz est 12,57 cm², les épaisseurs l sont mesurées au centième de millimètre près sur 15 points de chaque membrane, à l'aide d'un Magna-Mike de Sofranel, appareil basé sur l'effet Hall.

11 – Le coefficient de diffusion est déterminé via les équations (3-12) ; (3-13) et (3-14). Dans notre étude, la diffusion correspondant à 83,0 % du débit maximal est choisie, cela correspond à l'équation (3-14). Depuis plusieurs années c'est cette méthode qui a été utilisée par IFPEN pour interpréter les courbes de perméation de différents matériaux étudiés pour Technip. Pour des raisons de cohérence et afin de permettre des comparaisons avec d'autres résultats antérieurs, ce choix a été gardé. Dans la littérature, c'est plus souvent la méthode du time lag qui est choisie, car elle a plus de sens physique (Figure 52).

Avant d'interpréter les résultats de diffusion, il a été vérifié que les coefficients de diffusion déterminés à 83,0 % étaient concordants avec ceux déterminés par la méthode du time lag. La Figure 58

représente les valeurs des coefficients de diffusion de CO₂ et de CH₄ déterminées en gaz pur par ces deux méthodes dans le Coflon XD à 100 °C, en fonction de la pression du gaz considéré en amont :

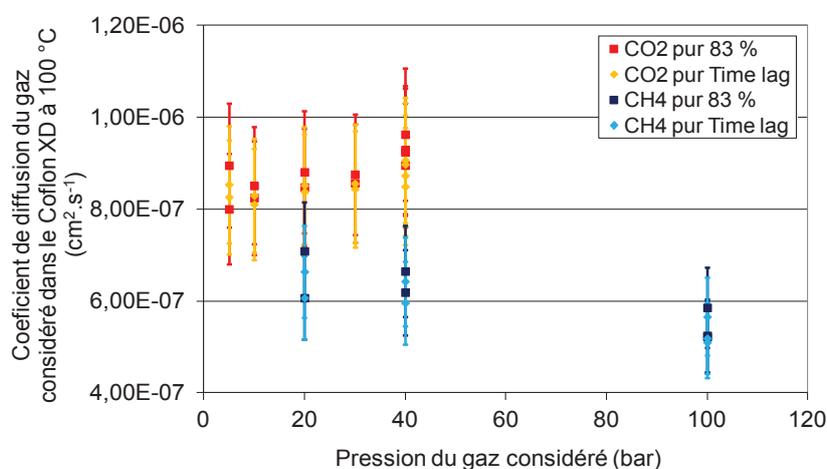


Figure 58 : Comparaison des coefficients de diffusion du CO₂ et de CH₄ déterminés à 83 % et par la méthode du Time lag dans le Coflon XD à 100 °C

Cette figure montre clairement que les deux méthodes sont tout à fait concordantes. Des écarts sont notés, ils sont toutefois peu significatifs, surtout au vue des incertitudes, qui sont définies à 15 % comme nous l'expliquerons dans le paragraphe (3.3.3 ; p 93) [7]. Cela justifie le fait qu'il est possible de considérer les valeurs de diffusion déterminées à partir du temps correspondant à 83 %. La même observation peut être faite pour le PE.

3.3.1.2.2 Perméabilité aux mélanges contenant de l'H₂S

Le principe général de cette cellule, appelée T449, est le même que celui des deux cellules précédentes. La différence est qu'elle a été conçue pour mesurer la perméabilité aux faibles teneurs en H₂S. Ainsi, un détecteur supplémentaire permet la détection de faibles quantités d'H₂S.

Un détecteur de type PFPD (Détecteur à Photométrie de Flamme Pulsée), spécifique aux éléments soufre et phosphore, permet de mesurer des perméabilités aux mélanges contenant moins de 1 % d'H₂S. Le principe de fonctionnement de ce détecteur est de brûler les composés en sortie de la colonne dans une flamme H₂-air, provoquant une émission de photons spécifiques, qui sont analysés.

Une courbe d'étalonnage est également nécessaire pour doser l'H₂S, elle n'est pas linéaire mais proportionnelle au carré de la concentration d'H₂S.

Aussi, la cellule a été dimensionnée de manière à favoriser le passage des gaz. La surface de contact des membranes est plus grande que pour les deux cellules décrites précédemment : 33,20 cm². Enfin, un traitement de surface de toutes les parties potentiellement en contact avec l'H₂S a été nécessaire. Il

s'agit d'un revêtement sulfonert évitant l'adsorption de l'H₂S sur les parties métalliques pouvant à la fois fausser les résultats et endommager le dispositif.

3.3.1.3 Conditions opératoires

Dans le cas des PVDF, afin de voir l'influence de la température sur les effets mélanges, trois températures sont étudiées : 80 ; 100 et 130 °C.

Concernant les essais réalisés sur du PE, une seule température a été considérée : 60 °C. C'est en effet à cette température qu'ont été réalisées les principales études faites en conditions de mélanges pour ce polymère.

Ces dispositifs permettent d'étudier les gaz purs et les mélanges à une pression maximale de 100 bar. Néanmoins, on est souvent limité par la pression des bouteilles, notamment dans les cas du CO₂ pur et des mélanges contenant de fortes proportions de CO₂. Ainsi, les essais seront réalisés à des pressions allant jusqu'à 100 bar dans le cas de CH₄ pur et 40 bar pour le CO₂ pur. Dans le cas des mélanges binaires et ternaires, sauf exception, la pression totale considérée est 40 bar.

Les compositions molaires des mélanges binaires CO₂/CH₄ retenues sont :

- 5 % CO₂ + 95 % CH₄ ;
- 20 % CO₂ + 80 % CH₄ ;
- 40 % CO₂ + 60 % CH₄ ;
- 60 % CO₂ + 40 % CH₄.

Des mélanges contenant de l'H₂S sont également considérés, les compositions molaires des mélanges étudiés sont reportées dans le Tableau 9 :

Nom / type de mélange	Proportion de CH ₄ (%)	Proportion de CO ₂ (%)	Proportion d'H ₂ S (%)
Mélange A	79,9	20	0,1
Mélange B	79,05	20	0,95
Mélange C	70	20	10
Mélange D	99,05	0	0,95
Mélange F	95	3	2
Mélange G	91,5	4,5	4

Tableau 9 : Composition molaire des mélanges étudiés à IFPEN pour la perméabilité des polymères aux mélanges de gaz

3.3.2 Outil de simulation moléculaire

Les principes de la simulation moléculaire ont été détaillés dans le chapitre bibliographique. Les travaux de cette thèse relatifs à la simulation moléculaire s'inscrivent dans la continuité des travaux de thèse menés par Faure [120] et par Memari [121]. La méthode spécifique développée à IFPEN en partenariat avec l'Université d'Orsay a été présentée dans le chapitre bibliographique (Cf. partie 2.5.3 ; p 63). Rappelons que dans notre cas, les simulations menées sont de type Monte Carlo dans l'ensemble osmotique. Elles permettent d'accéder à des propriétés thermodynamiques telles que des solubilités de gaz dans le polyéthylène ou des gonflements du PE. La fugacité est déterminée à l'aide de la méthode des insertions fantôme (Cf. partie 2.5.3.3 ; p 68). Ces résultats ont toujours été comparés à des équations d'état cubique de type Peng-Robinson ou Soave-Redlich-Kwong.

Détaillons maintenant les conditions retenues pour ces calculs simulant la sorption de gaz dans le polyéthylène semi-cristallin.

- **Conditions de température**

Les études de Faure et Memari ont montré qu'il est possible de simuler un polyéthylène semi-cristallin à trois températures (température ambiante, 60 °C et 80 °C). Notre étude s'est focalisée sur une seule température : 60 °C. En effet, c'est à cette température qu'un grand nombre de données expérimentales est disponible. Cependant, quelques simulations ont été faites à 80 °C pour certains cas spécifiques, par exemple pour comparer cette méthode de simulation avec une étude expérimentale réalisée à 1000 bar de pression de CO₂ à 80 °C.

- **Conditions de pression**

Dans un premier temps, l'effet de la composition de mélanges sur la sorption des gaz sera étudié et une pression totale fixe de 100 bar sera considérée. Les gaz purs seront étudiés, puis les mélanges binaires CH₄/CO₂ ; CH₄/H₂S et CO₂/H₂S avec des compositions molaires 10/90 ; 30/70 ; 50/50 ; 70/30 et 90/10. D'autres compositions sont également considérées notamment des mélanges ternaires, toutes les compositions sont détaillées dans les Tableaux 44 ; 45 ; 46 et 47 dans le chapitre 5.

Dans un deuxième temps, les effets liés aux fortes pressions seront étudiés. Pour cela, la sorption des trois gaz purs et en mélanges seront considérés jusqu'à 2000 bar de pression.

3.3.3 Détermination des incertitudes

Dans la mesure du possible, les résultats de ce manuscrit sont présentés avec des barres d'incertitudes, voyons à présent à quoi celles-ci correspondent.

Les données expérimentales réalisées à IFPEN ont été obtenues à l'aide d'une cellule de perméabilité. Dans ce cas, les incertitudes sur la détermination de la perméabilité ont été évaluées via des tests de répétabilité à 10 %, celles de la diffusion à 15 % et celles de la solubilité à 25 % [5].

Concernant les données de simulation moléculaire, les incertitudes sont déterminées statistiquement. Pour les définir, la méthode dite de moyenne par bloc a été utilisée [148]. Elle consiste, lors du calcul des moyennes, à diviser la simulation en intervalles réguliers et à effectuer des moyennes sur chacun des intervalles, ou blocs. L'incertitude est l'écart type de ces moyennes quand la longueur des blocs tend vers l'infini. Pour les solubilités, les valeurs de ces incertitudes sont de l'ordre de 10 à 15 % quand les simulations convergent. Concernant le gonflement, l'incertitude est définie comme étant la somme des incertitudes calculées sur le volume de la boîte contenant le polymère seul ($V_{initial}$), et sur le volume de la boîte contenant le polymère plus les molécules solubilisées ($V_{gonflé}$).

3.4 Conclusion

Au cours de ce travail, deux polymères thermoplastiques différents ont été étudiés. Tout d'abord le PE3802 ayant une densité d'environ 0,938 et un taux de cristallinité de 51 %.

Deux grades de PVDF ont également été considérés : le Coflon XD contenant 3 % en masse de plastifiant (le DBS) et ayant une cristallinité de 36 % et le Coflon XD déplastifié, ayant un taux de cristallinité d'environ 39,5 %.

Les deux types de cellules de perméabilité développés à IFPEN, permettant d'apprécier les propriétés barrières des polymères, ont été décrits. Celles-ci permettent de déterminer respectivement la perméabilité de membranes polymères aux gaz purs et mélanges de gaz composés de CH₄ et de CO₂ d'une part et de mélanges contenant de faibles quantités d'H₂S d'autre part. Le principe de ces cellules est d'appliquer une pression de gaz pur ou de mélanges de gaz dont la composition reste constante en amont d'un polymère et de mesurer les différents flux passant à travers la membrane via un balayage continu de gaz vecteur entraînant les espèces diffusantes vers une chromatographie à phase gazeuse.

Les outils de simulation moléculaire permettent également d'accéder à des paramètres de transport de polymères. La sorption de CH₄, CO₂ et H₂S dans le PE sera étudiée pour les gaz purs et en mélanges à 60 °C pour des pressions allant jusqu'à 2000 bar via des simulations de type Monte Carlo dans l'ensemble osmotique.

Chapitre 4

Perméabilité du PVDF aux mélanges de gaz

4.1 Introduction

Les polymères fluorés sont fréquemment utilisés pour la réalisation des gaines d'étanchéité pour les conduites flexibles. L'avantage de cette famille de polymères est qu'ils résistent aux fortes températures, tout en étant flexibles et peu perméables aux gaz. Ainsi ce sont des polymères de choix pour l'exploitation des puits dans des conditions sévères (forte pression, forte température).

Il existe de nombreux types de polymères fluorés utilisés par Technip dans l'application des conduites flexibles, qui se différencient notamment selon la structure chimique (homopolymère ou copolymère), le taux et la nature des plastifiants et la présence ou non de nodules d'élastomères. La perméabilité de la plupart de ces grades a été étudiée à IFPEN pour les gaz purs "classiques" (CH₄, CO₂, H₂S) mais peu d'études ont été menées en mélanges de gaz, notamment avec H₂S.

Ce chapitre rappelle tout d'abord, par un état de l'art, les principaux résultats de perméabilité recensés dans la littérature ou issus d'études internes IFPEN pour cette famille de polymères.

Les résultats expérimentaux obtenus lors de notre étude consacrée au Coflon XD et au Coflon XD déplastifié seront ensuite exposés dans le cas des gaz purs, puis des mélanges de gaz binaires et enfin ternaires.

4.2 Bibliographie

Plusieurs études ont été menées sur les propriétés barrières de polymères fluorés au CO₂ et au CH₄ purs et en mélanges. Avant d'exposer nos résultats, il paraît intéressant de présenter les principaux résultats issus de la littérature, ou obtenus à IFPEN. Cette partie s'organise en premier lieu autour des études en gaz purs CO₂ ou CH₄, puis des effets mélanges.

4.2.1 Cas des gaz purs CO₂ et CH₄

Briscoe *et al.* ont étudié la solubilité du CO₂ dans le PVDF [75,149]. Dans un article publié en 1998, ils ont considéré ce système pour des pressions allant jusqu'à 300 bar à 42 et 80 °C [75].

Des études de sorption ont montré que pour les deux températures étudiées, un mode de type Henry est suivi pour des pressions allant jusqu'à 6 MPa (60 bar), alors qu'au delà, la solubilité augmente sensiblement (Figure 59). Cela est expliqué par le fait qu'à partir du point critique (73,8 bar) le CO₂, alors supercritique, se comporte comme un meilleur solvant.

A faible pression, le CO₂ est plus soluble à 42 °C qu'à 80 °C : cette tendance est attribuée à l'enthalpie de sorption ΔH_S qui est négative. Cependant, les auteurs remarquent qu'à forte pression, les courbes se croisent et le CO₂ devient plus soluble à 80 °C qu'à 42 °C. Néanmoins, les isothermes sont tracées en fonction de la pression, or à 300 bar, la fugacité du CO₂ est d'environ 135 bar à 80 °C et seulement 89 bar à 42 °C, ce qui suffirait à expliquer ces différences.

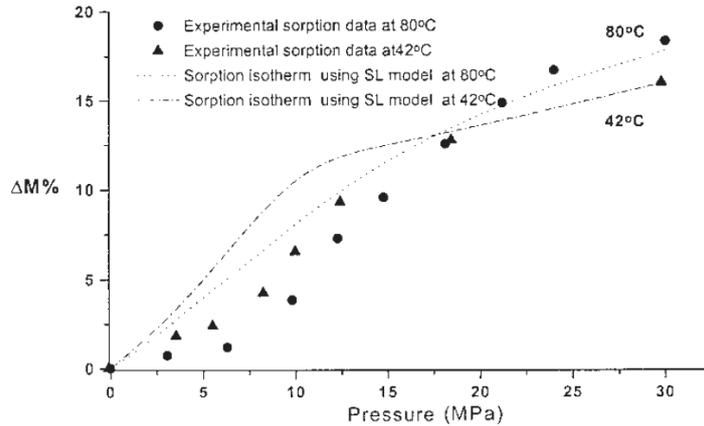


Figure 59 : Concentration de CO₂ dans le PVDF en fonction de sa pression [75]

Les essais de sorption ont été exploités pour déterminer le coefficient de diffusion du CO₂ (Figure 60).

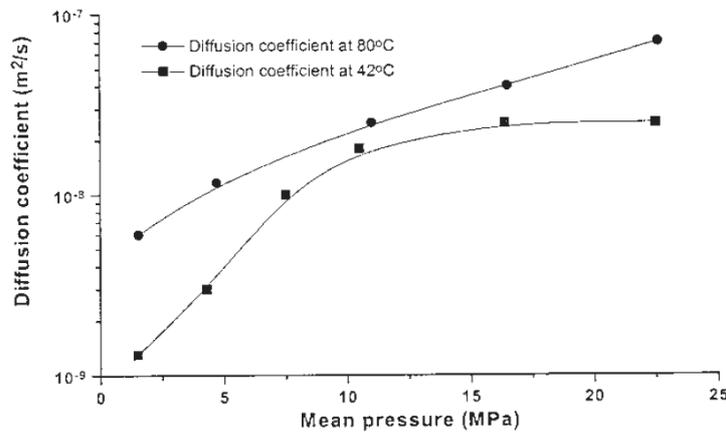


Figure 60 : Coefficient de diffusion du CO₂ dans le PVDF en fonction de sa pression [75]

Une forte influence de la pression est notée pour les deux températures. Dans les deux cas, plus la pression est élevée, plus la diffusion est rapide. Un écart d'un ordre de grandeur est constaté entre les faibles pressions et 300 bar pour les deux températures.

Dans une étude parue en 2006, Bonavoglia *et al.* présentent des résultats de sorption et de gonflement de polymères, notamment du PVDF, en présence de CO₂ [74,150]. Ce travail a été réalisé à des températures allant également de 40 à 80 °C pour des pressions allant jusqu'à 200 bar (correspondant à une fugacité maximale de 104 bar).

Cette étude se focalise surtout sur le gonflement lié à la présence de CO₂, néanmoins, les données relatives à la solubilité y sont également mentionnées (Figure 61).

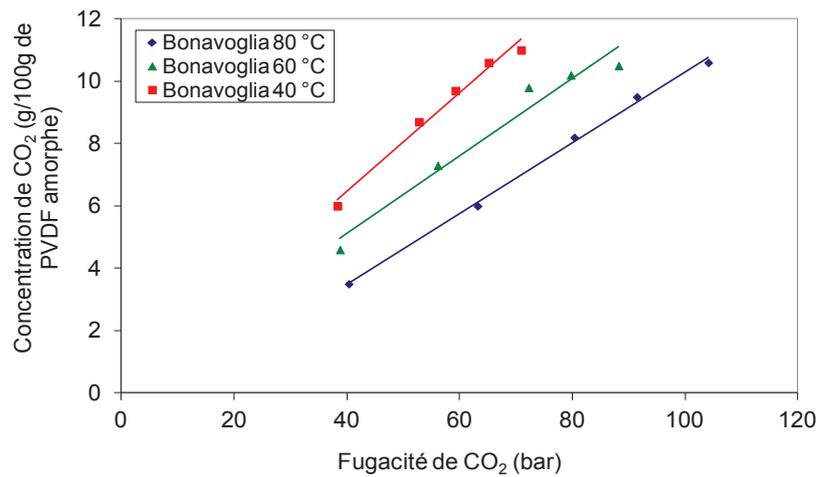


Figure 61 : Concentration de CO₂ dans la phase amorphe du PVDF en fonction de sa fugacité [74]

Les évolutions de la concentration sorbée en fonction de la fugacité sont linéaires et les droites passent par 0. Cela suggère un mode de sorption de Henry dans ces conditions.

Concernant le gonflement, les auteurs supposent un mécanisme en trois étapes. A titre d'exemple, les résultats de volume molaire partiel du CO₂ dans ce polymère obtenus à 40 °C, sont reportés dans le Tableau 10.

P (bar)	V_{CO_2} (cm ³ /mol)
49	45,4 ± 0,4
82	96,2 ± 13,0
116	86,7 ± 13,2
157	44,4 ± 2,3
197	40,2 ± 2,3

Tableau 10 : Estimation du volume molaire partiel de CO₂ dans la phase amorphe du PVDF à 40 °C [74]

A basse pression, la présence de CO₂ a une faible influence, celui-ci se solubilisant dans des microvides. Pour des pressions plus élevées (de l'ordre de 100 bar), le CO₂ induit un gonflement du polymère plus élevé. Enfin, à des pressions dépassant les 100 bar, le volume molaire partiel du CO₂ diminue, cela est expliqué par une rigidification du PVDF par le CO₂. En effet, il a été noté par Briscoe *et al.* que le module d'Young du PVDF augmente à forte pression de CO₂ [149].

D'autres travaux ont été effectués à des températures plus élevées, allant de 80 à 130 °C.

Von Solms et al. ont montré que dans une gamme de pression modérée (jusqu'à 40 bar pour le CO₂ et 150 bar pour le CH₄), la pression n'a pas d'influence sur les coefficients de solubilité et de diffusion de ces deux gaz dans le PVDF [151].

Pour des pressions plus élevées, des effets sont en revanche notés. Par exemple, Boyer, qui a beaucoup étudié le système CO₂ – PVDF lors de son travail de thèse et lors de travaux ultérieurs [152,156], note une diminution du coefficient de solubilité du CO₂ dans le PVDF quand la pression augmente jusqu'à 430 bar.

Une étude interne, menée par Rivoirard, montre les évolutions des propriétés de transport du PVDF (Foraflon 50 LD) aux CO₂ et CH₄ purs jusqu'à 500 bar de pression [157]. Les résultats, donnés en pression, ont été retraités en fugacité. Pour le CO₂, il apparaît que la perméabilité augmente entre 40 et 160 bar de pression (entre 35 et 120 bar de fugacité), puis se stabilise voire diminue entre 160 et 500 bar de pression (jusqu'à 290 bar de fugacité), comme le montre la Figure 62.

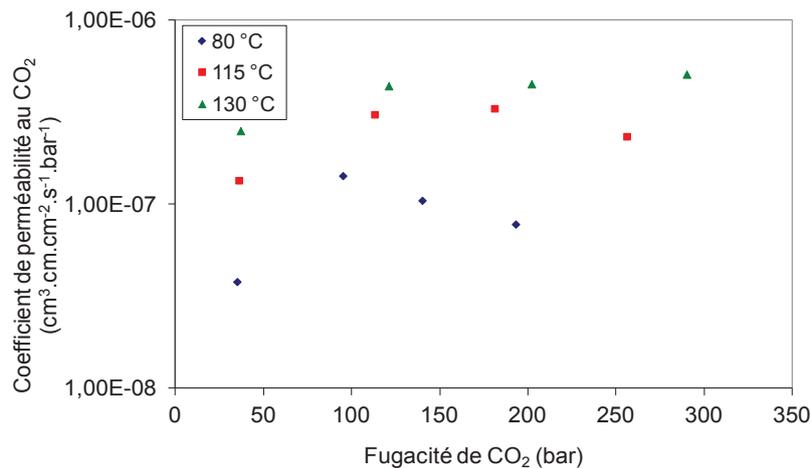


Figure 62 : Perméabilité du Foraflon 50 LD au CO₂ pur [157]

Une augmentation constante du coefficient de diffusion du CO₂ est observée sur toute la gamme de pression. Concernant la solubilité de ce gaz, une augmentation est notée entre 40 et 160 bar, suivie par une diminution jusqu'à 500 bar de pression. Les Figures 63 et 64 illustrent ces tendances :

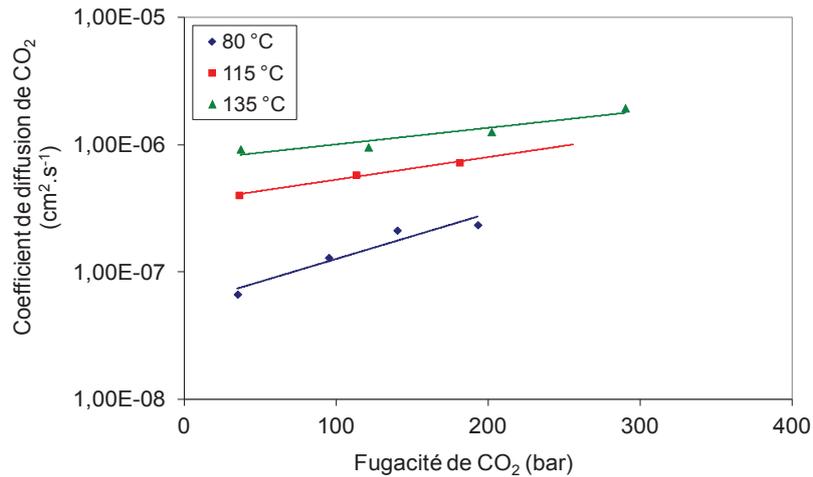


Figure 63 : Diffusion du CO₂ pur dans le Foraflon 50 LD [157]

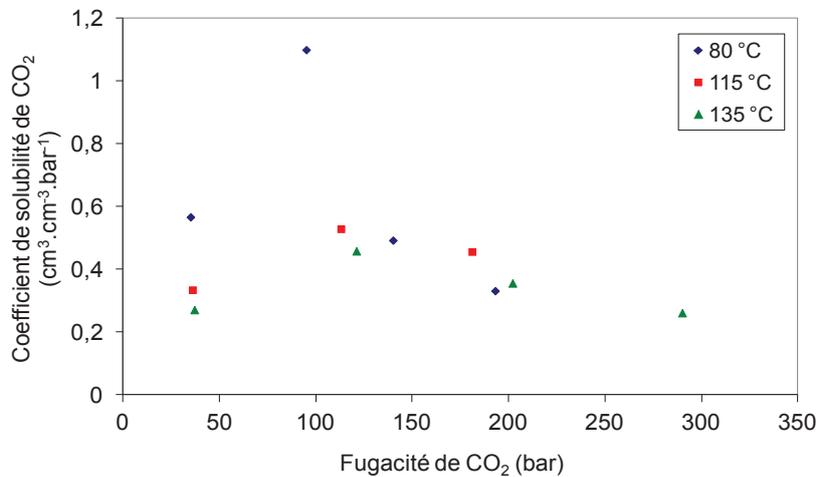


Figure 64 : Solubilité du CO₂ pur dans le Foraflon 50 LD [157]

Ces effets peuvent être liés à une plastification du PVDF favorisant la diffusion, à laquelle s'ajoute à plus haute fugacité une compression de la membrane réduisant la solubilité.

Concernant les propriétés barrières vis à vis du CH₄, les essais semblent montrer une diminution de la perméabilité, liée à une légère diminution de la diffusion de CH₄ entre 80 et 500 bar. Ce phénomène pourrait être expliqué par un effet de compression de la membrane, cela signifierait que dans le cas de la diffusion du CO₂, cet effet serait masqué par la plastification de la membrane par ce gaz.

En 1999, Bazourdy a travaillé sur la solubilité du CO₂ dans deux grades de PVDF à des températures allant jusqu'à 130 °C et des pressions allant jusqu'à 1000 bar [158]. La diffusion du CO₂ en a été déduite et le gonflement des polymères a également été observé. Dans ces conditions, il a été montré que la sorption du CO₂ suivait un double mode de sorption. A 130 °C, le coefficient de solubilité du CO₂ dans le PVDF Kynar 50HD diminue de 0,55 à 0,35 cm³(STP).cm⁻³.bar⁻¹ de fugacité quand la pression augmente de 250 à 1000 bar.

Concernant le coefficient de diffusion, les résultats montrent que celui-ci est très dépendant de la pression en CO_2 et donc de sa concentration dans le polymère. Ainsi, à température ambiante, ce coefficient augmente de $0,5 \cdot 10^{-6}$ à $3,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ quand la pression passe de 250 à 1000 bar.

L'ensemble des effets observés sur D et S , similaires à ceux observés dans l'étude de Rivoirard, peuvent être expliqués par des effets de plastification et de compression de la membrane.

4.2.2 Cas des mélanges

En 1999, Andersen et ses coauteurs ont mené une étude sur la perméabilité d'un PVDF plastifié à des mélanges de gaz composés de méthane, de dioxyde de carbone et d'eau [159].

Un mélange 97 % CH_4 / 3 % CO_2 montre que le coefficient de perméabilité est indépendant de la pression entre 25 et 100 bar. A 120 °C, un test réalisé avec un mélange binaire de composition différente (75 % de CH_4) montre que la composition n'influe pas sur les coefficients de perméabilité dans ces conditions. Aucun effet mélange entre le CO_2 et le CH_4 n'est donc mis en évidence ici.

Plusieurs études aux mélanges de gaz ont été réalisées sur le grade de PVDF gammaflex à IFPEN. Ce type de PVDF est faiblement plastifié (environ 3 %) et est caractérisé par la présence de nodules d'élastomères dans la matrice.

Une étude a notamment été menée à 120 °C et 40 bar de pression totale en gaz purs et mélanges binaires CH_4/CO_2 [160]. Elle a montré une dépendance des paramètres de transport de ce polymère fluoré avec la composition des mélanges. En effet, il apparaît qu'à fugacité de CO_2 équivalente, la perméabilité de ce polymère au CO_2 est plus faible en présence de CH_4 (Figure 65). En outre, la même tendance est observée dans le cas de la même matrice non plastifiée, l'effet étant cependant moins marqué.

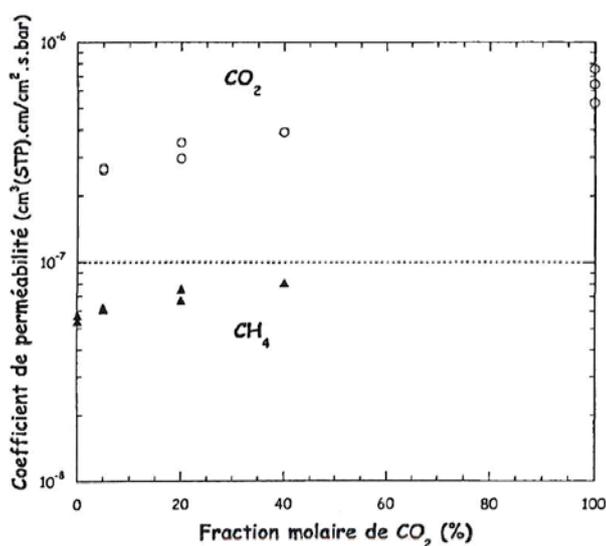


Figure 65 : Evolution du coefficient de perméabilité du gammaflex en fonction de la composition molaire de mélanges CH_4/CO_2 à 120 °C et 40 bar [160]

Ce phénomène semble être lié à un effet de solubilité ce qui laisse présager une compétition de sorption entre ces deux gaz.

Une autre étude a été réalisée avec ce matériau à une température de 100 °C et avec des mélanges binaires et ternaires, dont les compositions molaires sont données dans le Tableau 11.

Nom / type de mélange	Proportion de CH ₄ (%)	Proportion de CO ₂ (%)	Proportion d'H ₂ S (%)
Mélange B	79,05	20	0,95
Mélange C	70	20	10
Mélange D	99,05	0	0,95
Mélange CH ₄ /CO ₂	80	20	0
Mélange CH ₄ /CO ₂	60	40	0

Tableau 11 : Composition molaire des mélanges étudiés à IFPEN pour la perméabilité du gammaflex aux mélanges de gaz

Pour chaque type de mélange, au moins deux essais ont été réalisés, les résultats reportés dans les Tableaux 12 ; 13 et 14 correspondent à une moyenne des valeurs obtenues pour chaque mélange.

Pression totale (bar)	Type de mélange	Fugacité de CH ₄ (bar)	Perméabilité (cm ³ .cm.cm ⁻² .s ⁻¹ .bar ⁻¹)	Diffusion (cm ² .s ⁻¹)	Solubilité (cm ³ .cm ⁻³ .bar ⁻¹)
40	CH ₄ pur	38,6	2,16.10 ⁻⁸	3,57.10 ⁻⁷	0,065
67,5	Mélange B	50,4	2,56.10 ⁻⁸	3,40.10 ⁻⁷	0,076
101,6	Mélange C	66,1	3,30.10 ⁻⁸	4,42.10 ⁻⁷	0,097
100,4	Mélange D	91,7	1,58.10 ⁻⁸	3,34.10 ⁻⁷	0,048
40	Mélange CH ₄ /CO ₂	30,9	2,04.10 ⁻⁸	3,37.10 ⁻⁷	0,061
40	Mélange CH ₄ /CO ₂	23,2	2,22.10 ⁻⁸	3,23.10 ⁻⁷	0,069

Tableau 12 : Coefficients de perméabilité, de diffusion et solubilité de CH₄ en gaz pur et en mélanges dans le gammaflex à 100 °C

Pression totale (bar)	Type de mélange	Fugacité de CO ₂ (bar)	Perméabilité (cm ³ .cm.cm ⁻² .s ⁻¹ .bar ⁻¹)	Diffusion (cm ² .s ⁻¹)	Solubilité (cm ³ .cm ⁻³ .bar ⁻¹)
35	CO ₂ pur	31,9	3,01.10 ⁻⁷	6,00.10 ⁻⁷	0,503
67,5	Mélange B	11,5	1,42.10 ⁻⁷	4,32.10 ⁻⁷	0,330
101,6	Mélange C	16,3	2,26.10 ⁻⁷	4,14.10 ⁻⁷	0,544
40	Mélange CH ₄ /CO ₂	7,3	1,38.10 ⁻⁷	4,57.10 ⁻⁷	0,308
40	Mélange CH ₄ /CO ₂	14,6	1,36.10 ⁻⁷	4,79.10 ⁻⁷	0,285

Tableau 13 : Coefficients de perméabilité, de diffusion et solubilité de CO₂ en gaz pur et en mélanges dans le gammaflex à 100 °C

Pression totale (bar)	Type de mélange	Fugacité d'H ₂ S (bar)	Perméabilité (cm ³ .cm.cm ⁻² .s ⁻¹ .bar ⁻¹)	Diffusion (cm ² .s ⁻¹)	Solubilité (cm ³ .cm ⁻³ .bar ⁻¹)
3,6	H ₂ S pur	3,5	1,76.10 ⁻⁷	2,83.10 ⁻⁷	0,62
67,5	Mélange B	0,55	1,33.10 ⁻⁷	2,79.10 ⁻⁷	0,48
101,6	Mélange C	7,3	2,59.10 ⁻⁷	2,84.10 ⁻⁷	0,91
100,4	Mélange D	0,72	7,70.10 ⁻⁸	8,57.10 ⁻⁸	0,96

Tableau 14 : Coefficients de perméabilité, de diffusion et de solubilité d'H₂S en gaz pur et en mélanges dans le gammaflex à 100 °C

Concernant le méthane, la présence de CO₂, voire de forte proportion d'H₂S semblent favoriser sa perméation. En effet, pour les mélanges contenant du CO₂ les coefficients de perméabilité au CH₄ sont plus élevés que pour le méthane pur ou le mélange D. C'est pour le mélange C que la différence est la plus marquée, cela peut être dû à une fugacité de CO₂ plus élevée ou à la présence de 7,3 bar de fugacité d'H₂S. La Figure 66 présente les évolutions du coefficient de perméabilité du gammaflex au CH₄ en fonction de la fugacité de CH₄ et de CO₂.

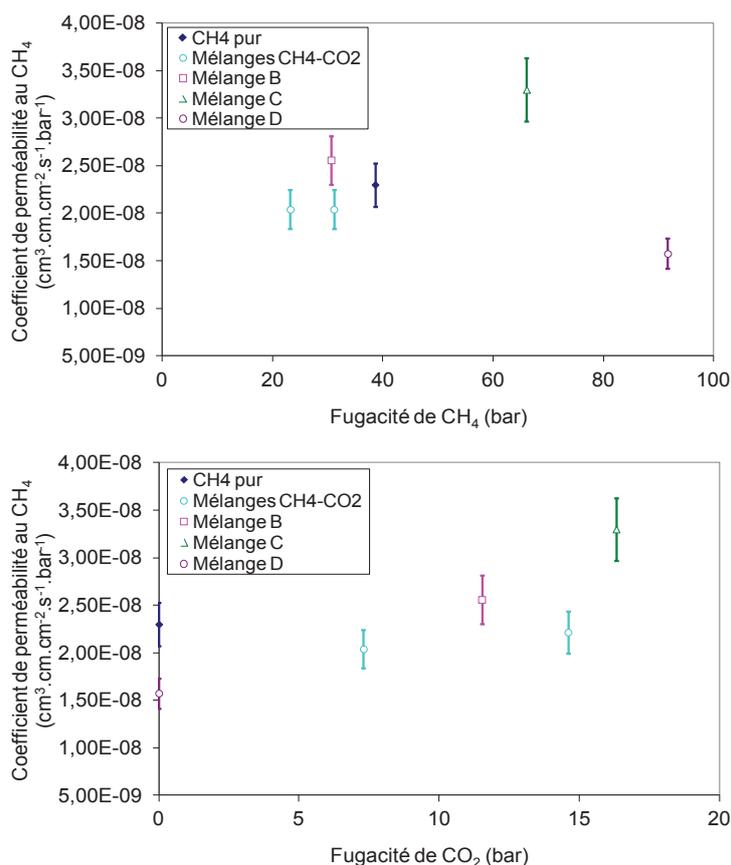


Figure 66 : Evolution du coefficient de perméabilité du gammaflex au CH₄ à 100 °C en fonction de la fugacité de CH₄ et de CO₂

Ces deux graphes semblent indiquer que les écarts observés au niveau de la perméabilité de ce polymère fluoré au méthane sont liés à la présence de CO₂. En effet, le graphe du bas montre que plus la fugacité de CO₂ est élevée, plus la perméabilité au méthane est grande. La Figure 67 montre comment évoluent la diffusion et la solubilité de ce gaz en fonction de la fugacité de CO₂.

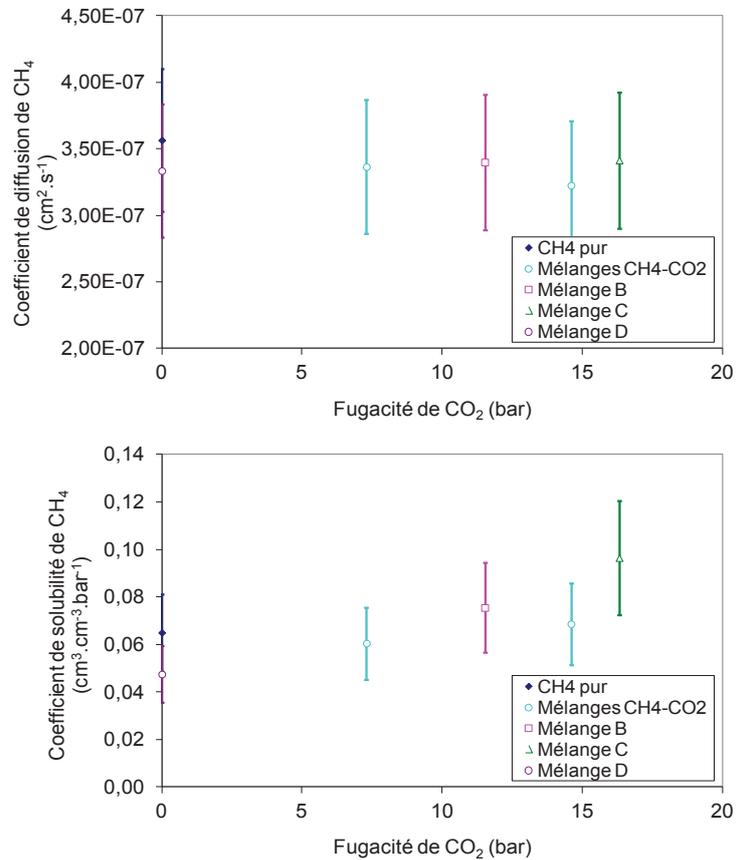


Figure 67 : Evolution des coefficients de diffusion et de solubilité de CH₄ dans le gammaflex à 100 °C en fonction de la fugacité de CO₂

La variation de perméabilité semble plus être lié à un changement de solubilité qu'à une évolution de la diffusion qui est relativement constante sur cette gamme de composition.

En condition de mélange, la perméabilité au CO₂ est plus faible que celle au CO₂ pur, mais elle semble également augmenter avec sa fugacité. La Figure 68 illustre cet effet :

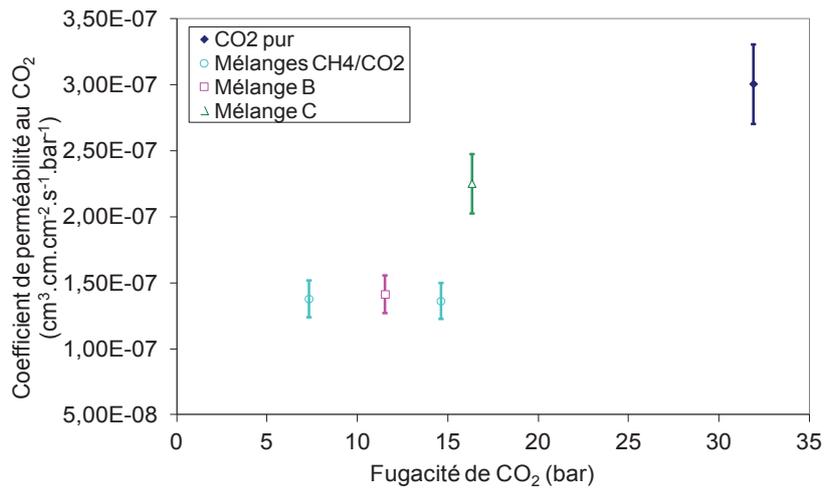


Figure 68 : Evolution du coefficient de perméabilité du gammaflex au CO₂ à 100 °C en fonction de sa fugacité

La Figure 69, qui montre les évolutions des coefficients de diffusion et de solubilité de CO₂ en fonction de sa fugacité, semble indiquer que les deux paramètres sont affectés par une évolution de la fugacité de CO₂. Cela reste toutefois à vérifier avec plus de données expérimentales.

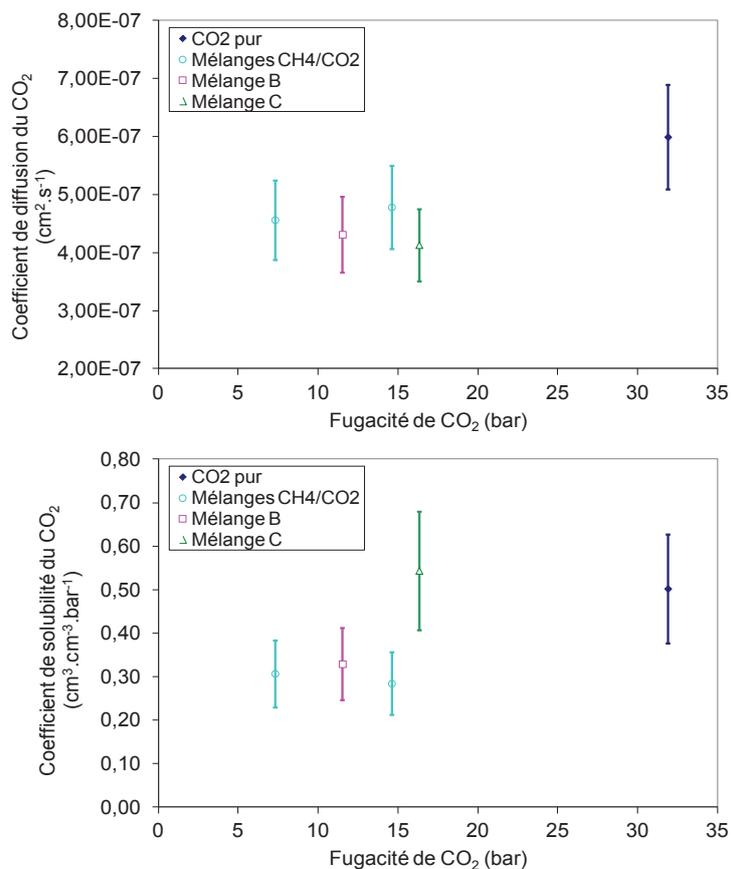


Figure 69 : Evolution des coefficients de diffusion et de solubilité de CO₂ dans le gammaflex à 100 °C en fonction de sa fugacité

La perméabilité du gammaflex à l'H₂S semble dépendre de sa fugacité. Cela est illustré par la Figure 70 :

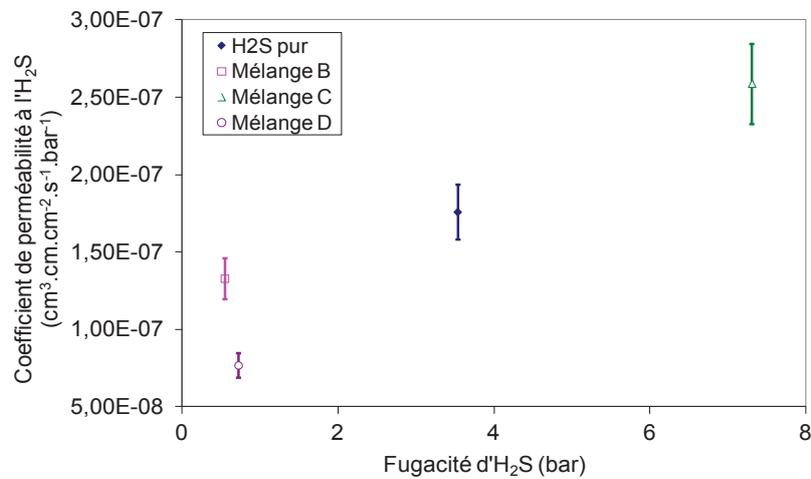


Figure 70 : Evolution du coefficient de perméabilité du gammaflex à l'H₂S à 100 °C en fonction de sa fugacité

Le coefficient de perméabilité d'H₂S augmente avec sa fugacité. Ainsi, il semble que ce paramètre soit le plus influent. Exceptées les données obtenues avec le mélange D, les diffusions et les solubilités d'H₂S tracées sur la Figure 71 semblent montrer que cette tendance est liée à une solubilité d'H₂S qui augmente quand sa fugacité augmente. Cela pourrait être expliqué par un comportement s'apparentant à un mode de sorption de type Flory-Huggins.

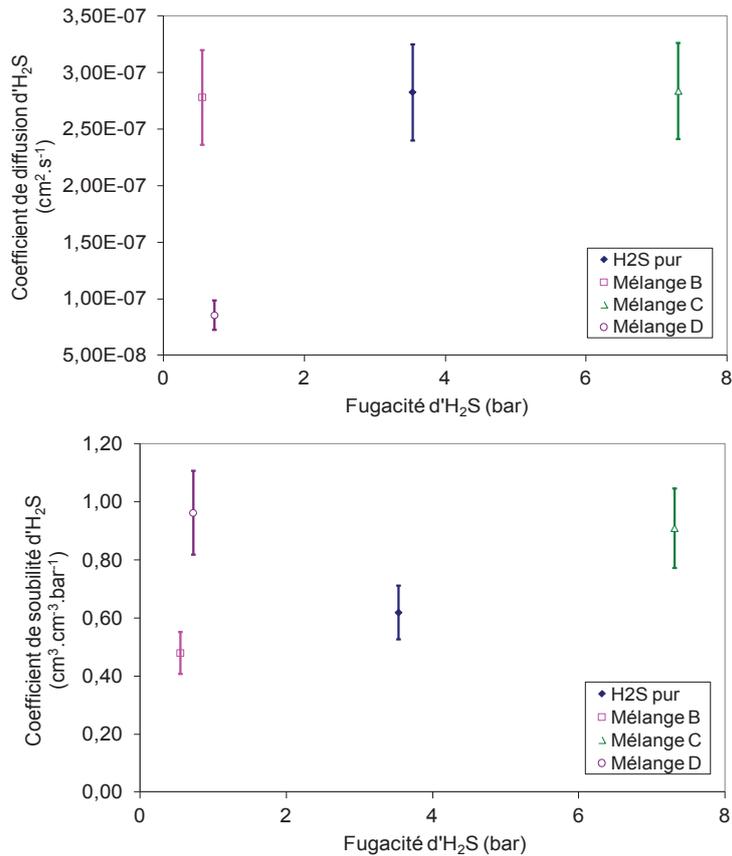


Figure 71 : Evolution des coefficients de diffusion et de solubilité d'H₂S dans le gammaflex à 100 °C en fonction de sa fugacité

4.2.3 Bilan bibliographique

- Effets de pression

Concernant la solubilité, les études menées par Briscoe, Bonavoglia, Von Solms et leurs collaborateurs, semblent montrer que jusqu'à 60 bar, la solubilité du CO₂ dans le PVDF suit le mode de Henry. Après le point critique, autour de 73,8 bar, il est possible que le CO₂ devienne un meilleur solvant, comme l'évoque Briscoe, ce qui peut alors expliquer une augmentation de la solubilité avec la pression. Néanmoins, des travaux menés par Boyer, Rivoirard et Bazourdy montrent une diminution du coefficient de solubilité du CO₂ quand sa pression augmente jusqu'à 1000 bar. Ce phénomène a été interprété par un mécanisme de sorption de type double mode ou par une rigidification du PVDF par le CO₂. Pour le CH₄, dans une gamme de pression modérée, la pression ne semble pas avoir d'influence sur la solubilité. Le mode de sorption semble être de type Henry pour des pressions ne dépassant pas 150 bar.

Hormis l'étude de Von Solms, toutes les études citées précédemment, qui relatent de la diffusion, convergent sur le même point : plus la concentration en CO₂ est importante, plus sa diffusion dans le PVDF est élevée. Cela peut s'expliquer par une plastification du polymère par le CO₂. Concernant le

CH₄, la seule étude relatant de fortes pressions de CH₄ semble montrer une diminution de la diffusion de ce gaz avec la pression, ce qui peut être dû à une compression de la membrane.

- Effets mélanges

Les essais réalisés sur le gammaflex font apparaître plusieurs tendances. La présence de CO₂ a tendance à favoriser sa perméation, ainsi que celle de CH₄. Il semble que le CH₄ ait l'effet opposé, sa présence aurait plutôt tendance à réduire légèrement la perméation des autres molécules, ce qui pourrait s'expliquer par une compétition de sorption. Concernant l'H₂S, les essais réalisés à IFPEN en gaz pur et en mélanges montrent que son transport à travers le PVDF est favorisé quand sa fugacité augmente.

Ces effets sont néanmoins à confirmer à l'aide d'autres tests dans différentes conditions opératoires, c'est ce qui est maintenant proposé.

4.3 Partie expérimentale

Dans cette partie, les résultats de perméabilité obtenus sur les deux polymères fluorés étudiés (Coflon XD et Coflon XD déplastifié) sont présentés et discutés. Les gaz purs H₂S, CO₂ et CH₄ sont tout d'abord considérés. Dans le cas d'H₂S, une seule pression a été étudiée, pour les gaz CO₂ et CH₄, les essais ont été effectués à différentes pressions afin d'analyser l'influence de leur fugacité sur les propriétés de transport. Des pressions allant de 5 à 100 bar ont ainsi été considérées. Ces essais ont permis de modéliser l'évolution des solubilité et diffusion pour ces deux gaz.

Dans un deuxième temps, les effets mélanges dus à la présence de ces deux gaz ont été étudiés. Des mélanges contenant de l'H₂S ont par la suite été considérés.

Rappelons que les essais ont tous été au moins doublés et réalisés aux trois températures de 80 ; 100 et 130 °C. Les fugacités utilisées sont obtenues à l'aide de l'équation d'état de Peng-Robinson (Annexes 1 ; 2 et 3).

4.3.1 Etude du transport des gaz purs dans le PVDF

4.3.1.1 Cas de l'H₂S

4.3.1.1.1 Présentation des résultats

Pour l'étude de la perméation de l'H₂S, un seul polymère a été considéré : le Coflon XD. Dans le cas de ce gaz, il est difficile de travailler à de fortes pressions, de plus, de par l'application considérée, l'étude est axée sur des phénomènes liés à de très faibles pressions, ou à des mélanges. Ainsi en H₂S pur, seule une pression de 3 bar a été considérée. Ces résultats ont été obtenus préalablement à IFPEN à

Solaize à l'aide d'une cellule fonctionnant sur le même principe que la T342. Les moyennes des résultats obtenus aux trois températures étudiées sont reportées dans le Tableau 15 :

Pression (bar)	Fugacité (bar)	Perméabilité (cm ³ .cm.cm ⁻² .s ⁻¹ .bar ⁻¹)	Diffusion (cm ² .s ⁻¹)	Solubilité (cm ³ .cm ⁻³ .bar ⁻¹)
80 °C				
3,1	3,0	1,14.10 ⁻⁷	1,74.10 ⁻⁷	0,655
100 °C				
3,0	3,0	2,80.10 ⁻⁷	5,38.10 ⁻⁷	0,525
130 °C				
3,2	3,1	8,50.10 ⁻⁷	1,54.10 ⁻⁶	0,560

Tableau 15 : Coefficients de perméabilité, de diffusion et de solubilité d'H₂S pur dans le Coflon XD à 80 ; 100 et 130 °C

Les valeurs sont du même ordre de grandeur que celles mesurées sur le gammaflex à IFPEN et présentées précédemment dans la partie bibliographique de ce chapitre. Elles permettent d'appréhender les effets de température via des lois de type Arrhenius.

4.3.1.1.2 Influence de la température

L'effet de la température est étudié via une approche de type Arrhenius. Les équations utilisées pour appréhender ces effets sur la solubilité, la diffusion et la perméabilité, sont rappelées :

$$Pe = Pe_0 \exp\left(\frac{-E_{Pe}}{RT}\right) \quad (2-28)$$

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right) \quad (2-27)$$

$$S = S_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_s}{RT}\right) \quad (2-26)$$

Les courbes d'Arrhenius ont été tracées pour les trois propriétés étudiées. Elles sont représentées sur les Figures 72 ; 73 et 74 :

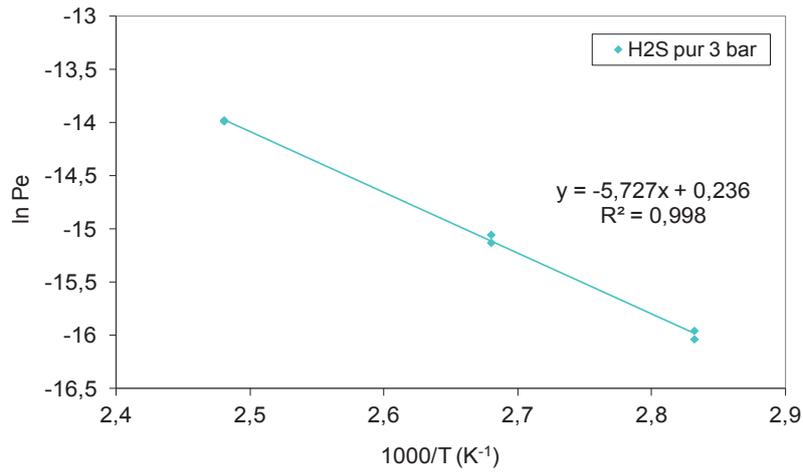


Figure 72 : Courbe d'Arrhenius des coefficients de perméabilité du Coflon XD à H₂S pur

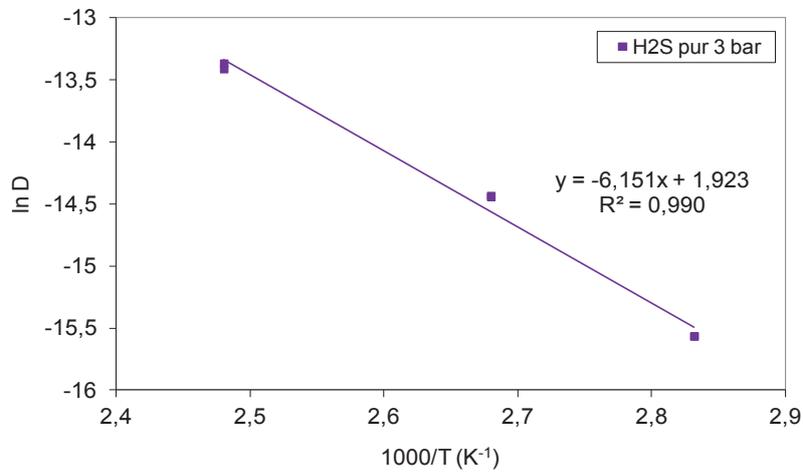


Figure 73 : Courbe d'Arrhenius des coefficients de diffusion d'H₂S dans le Coflon XD

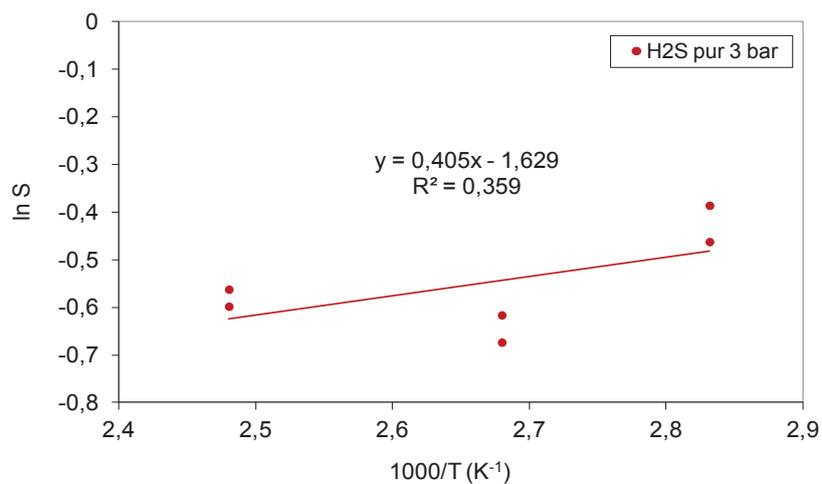


Figure 74 : Courbe d'Arrhenius des coefficients de solubilité d'H₂S dans le Coflon XD

Comme attendu, la perméabilité augmente avec la température. Cette évolution est gouvernée par la diffusion qui augmente, elle aussi avec la température. En revanche, la solubilité tend quant à elle à

diminuer légèrement quand la température augmente. Ces variations sont en accord avec celles qui sont généralement reportées pour les gaz condensables.

Les tracés d'Arrhenius montrent des coefficients de régression linéaire satisfaisants pour D et Pe autorisant le calcul avec une bonne fiabilité de D_0 et Pe_0 (à partir de l'ordonnée à l'origine des droites) et de E_D et E_{Pe} (à partir de la pente des droites). Les valeurs obtenues sont reportées dans le Tableau 16. On remarque par contre que le coefficient R^2 est très faible dans le cas de la solubilité. Les valeurs de S_0 et ΔH_S reportées dans le Tableau 16 doivent donc être considérées avec précaution. Néanmoins, le fait de trouver une valeur négative et assez faible en valeur absolue de ΔH_S est cohérent avec la nature du gaz considéré.

Caractéristiques à température infinie	Energie d'activation
$Pe_0 = 1,34 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$	$E_{Pe} = 47,8 \text{ kJ/mol}$
$D_0 = 7,12 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$E_D = 51,3 \text{ kJ/mol}$
$S_0 = 0,196 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{bar}^{-1}$	$\Delta H_S = -3,37 \text{ kJ/mol}$

Tableau 16 : Caractéristiques à température infinie et énergies d'activation des processus de perméabilité, de diffusion et de solubilité d'H₂S dans le Coflon XD

4.3.1.2 Cas du CO₂

4.3.1.2.1 Présentation des résultats

Les essais ont été réalisés avec du CO₂ pur, à des pressions de 10 ; 20 ; 30 et 40 bar dans le cas du Coflon XD déplastifié. Pour le Coflon XD, une pression de 5 bar a également été considérée. Les valeurs rassemblées dans les Tableaux 17 et 18 sont des moyennes faites sur les résultats des différents essais qui ont tous été au moins doublés.

Pression (bar)	Fugacité (bar)	Perméabilité (cm ³ .cm.cm ⁻² .s ⁻¹ .bar ⁻¹)	Diffusion (cm ² .s ⁻¹)	Solubilité (cm ³ .cm ⁻³ .bar ⁻¹)
80 °C				
40	35,13	2,87.10 ⁻⁷	4,27.10 ⁻⁷	0,671
30	27,23	2,17.10 ⁻⁷	3,59.10 ⁻⁷	0,607
20	18,75	1,83.10 ⁻⁷	3,46.10 ⁻⁷	0,527
10	9,6	1,61.10 ⁻⁷	3,42.10 ⁻⁷	0,473
5	4,9	1,58.10 ⁻⁷	3,72.10 ⁻⁷	0,416
100 °C				
40	35,96	5,24.10 ⁻⁷	9,28.10 ⁻⁷	0,565
30	27,69	4,36.10 ⁻⁷	8,67.10 ⁻⁷	0,503
20	18,96	3,98.10 ⁻⁷	8,65.10 ⁻⁷	0,460
10	9,7	3,36.10 ⁻⁷	8,76.10 ⁻⁷	0,383
5	4,9	3,17.10 ⁻⁷	8,48.10 ⁻⁷	0,376
130 °C				
40	36,93	1,13.10 ⁻⁶	2,57.10 ⁻⁶	0,439
30	28,25	1,03.10 ⁻⁶	2,51.10 ⁻⁶	0,407
20	19,21	9,68.10 ⁻⁷	2,56.10 ⁻⁶	0,378
10	9,8	8,85.10 ⁻⁷	2,40.10 ⁻⁶	0,369
5	4,9	8,14.10 ⁻⁷	2,36.10 ⁻⁶	0,345

Tableau 17 : Coefficients de perméabilité, de diffusion et de solubilité de CO₂ pur dans le Coflon XD à 80 ; 100 et 130 °C pour des pressions allant de 5 à 40 bar

Pression (bar)	Fugacité (bar)	Perméabilité (cm ³ .cm.cm ⁻² .s ⁻¹ .bar ⁻¹)	Diffusion (cm ² .s ⁻¹)	Solubilité (cm ³ .cm ⁻³ .bar ⁻¹)
80 °C				
40	35,13	2,03.10 ⁻⁷	3,59.10 ⁻⁷	0,566
30	27,23	1,49.10 ⁻⁷	2,76.10 ⁻⁷	0,538
20	18,75	1,33.10 ⁻⁷	2,73.10 ⁻⁷	0,489
10	9,60	9,93.10 ⁻⁸	2,47.10 ⁻⁷	0,409
100 °C				
40	35,96	3,31.10 ⁻⁷	7,39.10 ⁻⁷	0,448
30	27,69	2,98.10 ⁻⁷	7,11.10 ⁻⁷	0,420
20	18,96	2,71.10 ⁻⁷	6,49.10 ⁻⁷	0,417
10	9,74	2,18.10 ⁻⁷	6,57.10 ⁻⁷	0,332
130 °C				
40	36,93	7,92.10 ⁻⁷	2,15.10 ⁻⁶	0,370
30	28,25	7,57.10 ⁻⁷	2,03.10 ⁻⁶	0,372
20	19,21	6,86.10 ⁻⁷	1,96.10 ⁻⁶	0,339
10	9,8	5,86.10 ⁻⁷	1,82.10 ⁻⁶	0,323

Tableau 18 : Coefficients de perméabilité, de diffusion et de solubilité de CO₂ pur dans le Coflon XD déplastifié à 80 ; 100 et 130 °C pour des pressions allant de 10 à 40 bar

Afin d'illustrer l'évolution des paramètres de transport du CO₂, les coefficients de perméabilité, de diffusion et de solubilité du CO₂ sont représentés en fonction de sa fugacité sur les Figures 75 ; 76 et 77. Les coefficients de perméabilité et de diffusion sont représentés en échelle semi logarithmique afin de pouvoir observer les effets aux trois températures sur un même graphique pour une comparaison plus facile des deux matériaux. Les solubilités dans le Coflon XD et le Coflon XD déplastifié sont présentées séparément sur deux graphiques pour une meilleure lisibilité.

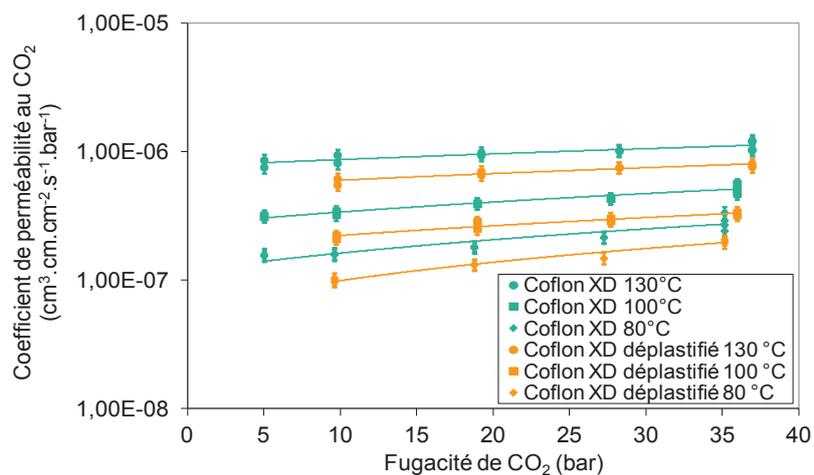


Figure 75 : Evolution des coefficients de perméabilité du Coflon XD et du Coflon XD déplastifié au CO₂ en fonction de la fugacité de CO₂

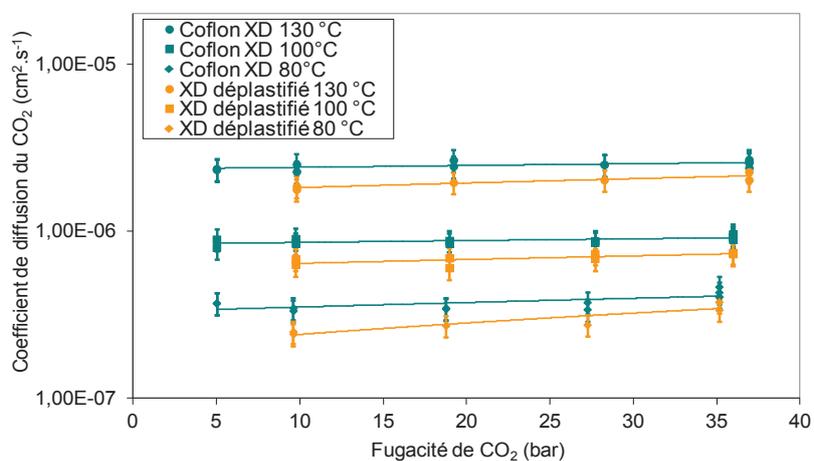


Figure 76 : Evolution des coefficients de diffusion du CO₂ dans le Coflon XD et dans le Coflon XD déplastifié en fonction de la fugacité de CO₂

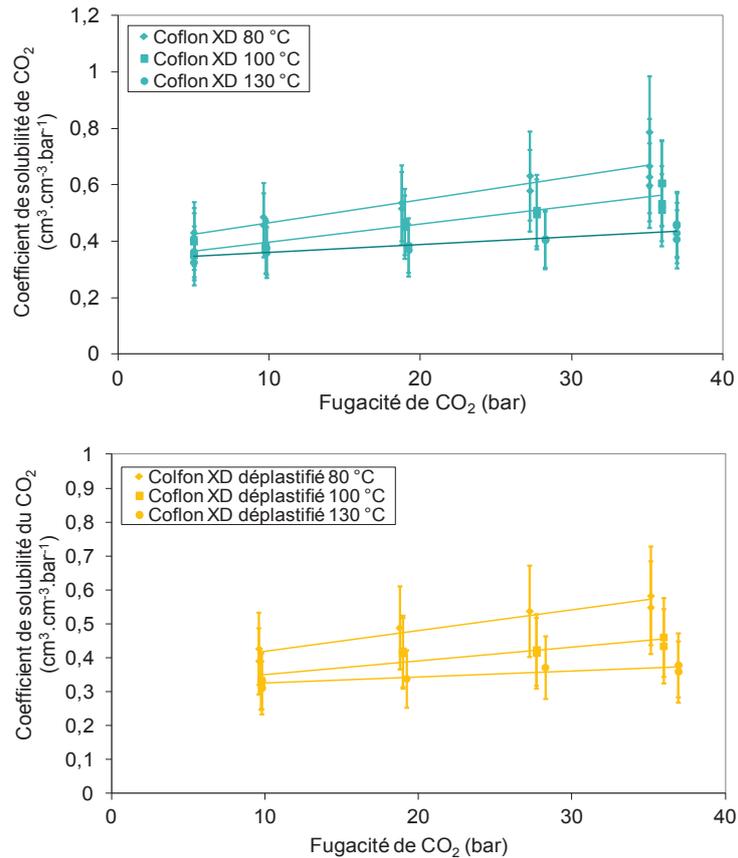


Figure 77 : Evolution des coefficients de solubilité du CO₂ dans le Coflon XD et dans le Coflon XD déplastifié en fonction de la fugacité de CO₂

La Figure 75 montre clairement que les perméabilités du Coflon XD (contenant 3 % de plastifiant) sont plus élevées que celles du Coflon XD déplastifié. On rappelle ici qu'au cours d'une manipulation de perméation la quantité de plastifiant perdue pour le Coflon XD reste du même ordre de grandeur pour les 3 températures d'étude, qui se situent toutes au-dessus de la température de transition vitreuse du matériau. Les conditions de pression et de température ne semblent pas influencer sur l'impact de la présence de plastifiant : la déplastification quasi totale effectuée préalablement à toute étude de perméation et qui conduit au matériau Coflon XD déplastifié entraîne une diminution du coefficient de perméabilité de l'ordre de 30 % en moyenne sur toute la gamme étudiée.

Les effets du plastifiant sont également visibles au niveau de la diffusion qui est ralentie d'environ 20 % dans le polymère déplastifié et au niveau de la solubilité qui est réduite de l'ordre de 15 %.

Ainsi la présence de plastifiant provoque à la fois une augmentation de solubilité et de diffusion des gaz dans le PVDF. Cette influence est toutefois plus marquée au niveau de la diffusion que de la solubilité. Cela est cohérent puisque le plastifiant a pour effet de favoriser la mobilité des chaînes polymères, il a donc un fort impact sur la cinétique des macromolécules et également des molécules diffusantes. Par ailleurs, il est important de rappeler que le taux de cristallinité est légèrement plus faible sur le matériau plastifié, ce qui doit contribuer aussi à une augmentation des valeurs des 3 paramètres du transport. Cette contribution doit néanmoins rester faible du fait des 5 % d'écart de χ_c

observés entre Coflon XD et Coflon XD déplastifié (Cf. paragraphe 3.2.2.2 ; p 79). Enfin, il semble également important de rappeler que le traitement de déplastification consiste en un traitement thermique à 150°C, donc à une température supérieure à Tg et qu'aucune trempe ne suit ce traitement. Au cours de ce traitement, le plastifiant est extrait ce qui pourrait laisser supposer la formation de vides élémentaires. Cependant, la mobilité des chaînes qui se manifeste au-dessus de Tg ainsi que le refroidissement relativement lent (refroidissement à l'air opéré sur plaque épaisse) permet un réarrangement de ces dernières.

Les résultats montrent que la perméabilité et la diffusion de CO₂ augmentent fortement avec la température, alors que la solubilité diminue légèrement. Cet aspect sera discuté plus en détails dans la partie consacrée plus particulièrement aux effets de température (4.3.1.2.3 ; p 122).

Les valeurs des Tableaux 17 et 18, ainsi que les différentes courbes associées mettent également en évidence une influence de la fugacité de CO₂ sur ses propriétés de transport dans le Coflon XD et dans le Coflon XD déplastifié.

Concernant la perméabilité, la tendance est identique pour tous les essais réalisés : dans la gamme étudiée, le coefficient de perméabilité de ces polymères fluorés au CO₂ augmente sensiblement avec la fugacité de CO₂, quelle que soit la température.

Dans le cas du Coflon XD, à 5 bar, les coefficients de perméabilité sont respectivement 45 ; 40 et 30 % plus faibles qu'à 40 bar aux températures de 80 ; 100 et 130 °C. Pour le Coflon XD déplastifié, les écarts calculés à 10 bar par rapport à 40 bar sont respectivement de l'ordre de 50 ; 35 et 25 % à 80 ; 100 et 130 °C.

Ainsi, dans les deux cas, les écarts sont d'autant plus élevés que la température est faible.

Concernant la diffusion, les courbes de tendance ont également une pente positive pour les trois températures et les deux grades de polymère. Cela suggère une augmentation de la diffusion quand la fugacité de CO₂ augmente. Les diminutions observées entre 40 et 5 bar sont de l'ordre de 10 % à 80 et 100 °C et de 15 % à 130 °C pour le Coflon XD. Dans le cas du grade déplastifié, les écarts entre 40 et 10 bar sont respectivement d'environ 30 ; 10 et 15 % à 130 ; 100 et 80 °C. Même si ces écarts sont faibles par rapport aux 15 % d'incertitude de ces données, les tendances observées peuvent être considérées comme significatives. Elles sont en effet observées pour les trois températures d'étude et sont en accord avec les évolutions observées dans littérature. En effet une augmentation de la diffusion de CO₂ quand sa pression augmente a souvent été observée dans la littérature, notamment pour les polymères fluorés [75].

Les graphiques de la Figure 77 montrent que la solubilité de CO₂ dans le PVDF augmente avec sa fugacité. Pour le Coflon XD, les solubilités déterminées à 5 bar sont plus faibles par rapport à celles

déterminées à 40 bar de l'ordre de 35 % à 80 et 100 °C et de 20 % à 130 °C. Dans le cas du grade déplastifié, les écarts notés à 10 bar par rapport à 40 bar sont de 30 à 15 % pour les trois températures. Dans les deux cas, la tendance est d'autant plus marquée que la température est faible, cette observation sera discutée plus en détails dans le paragraphe dédié à la modélisation de la solubilité.

4.3.1.2.2 Modélisation des résultats obtenus en CO₂ pur

L'approche proposée dans ce paragraphe a pour objectif de voir si des lois de comportement simples permettent de rendre compte des résultats obtenus dans le cas du CO₂ pur au niveau de la diffusion et de la solubilité.

Les paramètres de transport sont représentés en fonction de la concentration moyenne \bar{C} (calculée selon $\bar{C} = \frac{S \times f}{2}$; ce qui suppose que la concentration en espèces diffusantes décroît linéairement entre le côté amont où elle est égale à $S \times f$ et le côté aval où elle est proche de 0).

Deux modèles issus de la littérature ont été choisis, le premier de type Long pour la diffusion et le deuxième de type Flory-Huggins, avec une loi simplifiée, pour la solubilité. Ces choix se justifient par le fait que D et S augmentent avec la fugacité, donc avec la concentration moyenne.

4.3.1.2.2.1 Loi de type Long – diffusion de CO₂ pur

Comme il a été décrit dans le chapitre bibliographique, Long et Prager ont développé une loi en exponentielle pour interpréter leurs résultats de diffusion [36]. Cette loi prend en compte la concentration de l'espèce diffusante étudiée au sein du polymère selon :

$$D = D_{C=0} \exp^{\gamma C} \quad (2-6)$$

Cette approche est appliquée ici pour la diffusion du CO₂ dans les deux grades de PVDF étudiés. Pour plus de clarté, seuls les résultats obtenus dans le cas de l'étude du Coflon XD sont présentés ici. Les résultats issus des essais réalisés sur le Coflon XD déplastifié présentés en annexes, montrent des tendances similaires.

Les valeurs de diffusion de CO₂ ont donc été tracées en fonction de la concentration en CO₂ dans le Coflon XD aux trois températures. Ces graphes sont présentés en Figure 78 et en Annexe 4 dans le cas du Coflon XD déplastifié. Les équations ont été obtenues par le tracé de $\ln D = f(C)$ en considérant les valeurs obtenues pour les valeurs de R² les plus optimales.

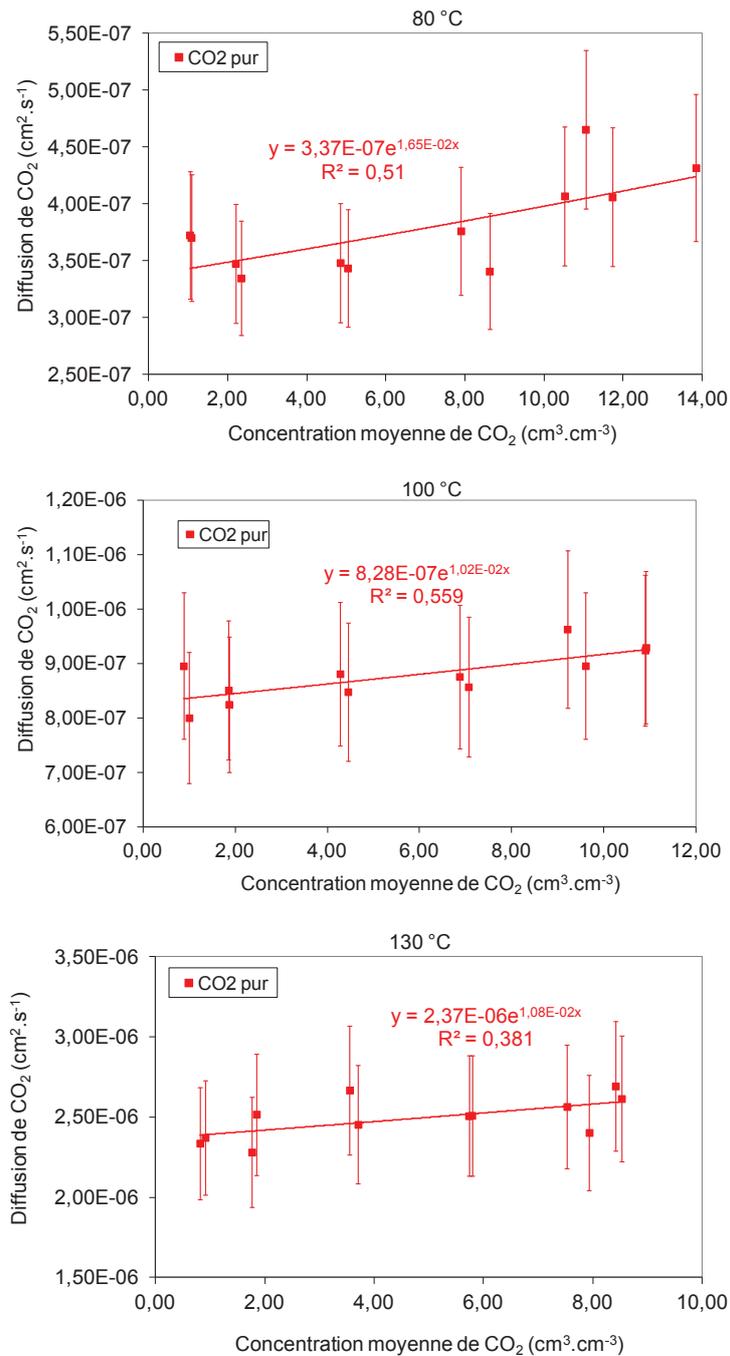


Figure 78 : Coefficient de diffusion du CO₂ dans le Coflon XD en fonction de sa concentration moyenne dans le polymère à 80 ; 100 et 130 °C

Les courbes de tendance en exponentielle semblent appropriées, elles suivent bien l'évolution de l'augmentation de la diffusion quand la concentration augmente. Elles permettent de déterminer les coefficients, qui sont présentés dans le Tableau 19 dans les cas du Coflon XD et du Coflon XD déplastifié. Les coefficients R^2 faibles nous poussent toutefois à considérer cette approche avec précaution. L'unité de γ est l'inverse de l'unité retenue pour la concentration, soit : cm³ de polymère / cm³ de gaz dans les conditions STP.

Température (°C)	Coflon XD		Coflon XD déplastifié	
	$D_{C=0}$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	γ ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$)	$D_{C=0}$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	γ ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$)
80	$3,37 \cdot 10^{-7}$	0,017	$2,23 \cdot 10^{-7}$	0,044
100	$8,28 \cdot 10^{-7}$	0,010	$6,22 \cdot 10^{-7}$	0,020
130	$2,37 \cdot 10^{-6}$	0,011	$1,75 \cdot 10^{-6}$	0,030

Tableau 19 : Paramètres de la modélisation de type Long pour la diffusion du CO₂ dans le Coflon XD et le Coflon XD déplastifié

Dans le cas du Coflon XD, la valeur de γ évolue peu en fonction de la température. Seule la valeur à 80 °C diffère légèrement, mais au vu des valeurs d'incertitude sur les données cela ne semble pas significatif. La concentration de CO₂ dans le PVDF a donc un impact similaire sur la diffusion de ce gaz quelle que soit la température dans la gamme considérée.

Pour le polymère déplastifié, les valeurs de γ sont globalement plus élevées suggérant un phénomène de plastification plus important dans ce cas, pour une gamme de température et de concentration en CO₂ sorbée assez similaire à celle du Coflon XD. On remarque également que les valeurs de γ évoluent beaucoup avec la température, ce qui semble être dû à une plus grande incertitude lié à un nombre de données moins conséquent ayant servi à la détermination de ce coefficient.

Par ailleurs les valeurs de $D_{C=0}$ sont toujours plus faibles pour le Coflon XD déplastifié que pour le Coflon XD. La valeur de $D_{C=0}$ est un indicateur fort de l'architecture des matériaux. En effet, c'est à concentration nulle donc en l'absence de tout phénomène de plastification que les molécules gazeuses peuvent jouer le rôle de sondes de l'architecture du matériau. On confirme ici les tendances déjà discutées précédemment à savoir un coefficient de diffusion plus faible pour le Coflon XD déplastifié de par une mobilité de chaînes moindre, un taux de cristallinité légèrement plus élevé et peut être un arrangement de chaînes plus abouti du fait du traitement de déplastification à 150°C (au-dessus de Tg) et du refroidissement lent qui l'a suivi. En ce qui concerne, à présent les valeurs de γ , le fait d'observer des valeurs systématiquement plus élevées pour le Coflon XD laisse à penser que l'effet de plastification apporté par la petite molécule est moindre dans le matériau qui a déjà été plastifié au préalable par d'autres molécules, probablement du fait de la mobilité des chaînes polymères déjà facilitée dans ce cas.

4.3.1.2.2 Loi de type Flory Huggins – solubilité de CO₂ pur

Comme il a été vu dans le chapitre bibliographique, il est possible d'utiliser le même type de loi en exponentielle pour rendre compte d'une augmentation de la solubilité en fonction de la concentration. Cela a par exemple été fait par Suwandi *et al.* [43], puis par Kamiya *et al.* [44] qui ont utilisé une équation simplifiée de Flory Huggins. Rappelons l'équation de cette loi présentée dans la partie bibliographique :

$$S = K_D \exp(\sigma C) \quad (2-17)$$

Ce type de loi est appliqué ici à nos résultats expérimentaux. Il permet en outre d'avoir une homogénéité entre les modèles utilisés pour la diffusion et la solubilité des gaz dans le PVDF.

Dans le cas des systèmes Coflon XD – CO₂ pur, les solubilités sont tracées en fonction de la concentration moyenne \bar{C} (Figure 79 et Annexe 5).

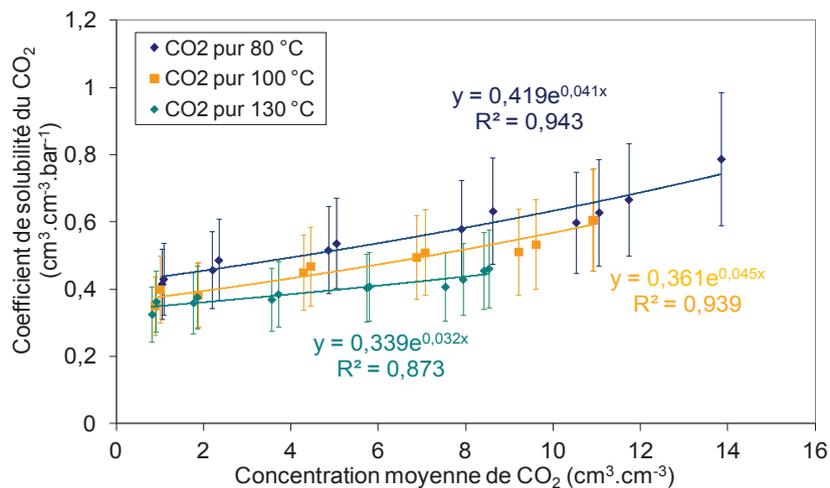


Figure 79 : Coefficient de solubilité du CO₂ dans le Coflon XD en fonction de sa concentration dans le polymère à 80 ; 100 et 130 °C

Les courbes de tendance en exponentielle, dont les coefficients de corrélation sont proches de 0,9 dans les trois cas suivent bien l'évolution de la solubilité en fonction de la concentration moyenne. Elles permettent de calculer les coefficients K_D et σ , qui ont également été déterminés dans le cas du Coflon XD déplastifié. Ceux-ci sont listés dans le Tableau 20. Notons l'unité de σ : cm³ de polymère / cm³ de gaz dans les conditions STP.

Température (°C)	Coflon XD		Coflon XD déplastifié	
	K_D (cm ³ .cm ⁻³ .bar ⁻¹)	σ (cm ³ .cm ⁻³)	K_D (cm ³ .cm ⁻³ .bar ⁻¹)	σ (cm ³ .cm ⁻³)
80	0,42	0,041	0,39	0,041
100	0,36	0,045	0,33	0,044
130	0,34	0,032	0,31	0,028

Tableau 20 : Paramètres issus de la modélisation de type Flory-Huggins pour la solubilité du CO₂ dans le Coflon XD et le Coflon XD déplastifié

Le coefficient σ dans le cas de la sorption du CO₂ pur a une valeur similaire pour le Coflon XD et le Coflon XD déplastifié. Celui-ci ne semble en outre pas dépendre de la température. En effet, toutes les valeurs sont proches et on ne voit pas de tendance particulière selon le matériau ou la température. Cela indique que la concentration de CO₂ a un impact similaire quelle que soit la température entre 80 et 130 °C dans les deux grades de PVDF étudiés.

Les valeurs des constantes de Henry sont légèrement plus faibles dans le cas du polymère déplastifié. Cela reflète ce que nous avons noté à la partie (4.3.1.2.1 ; p 112) : les solubilités du CO₂ dans le Coflon XD déplastifié sont plus faibles de l'ordre de 15 % par rapport à celles dans le Coflon XD. Par ailleurs, là encore, les tendances observées sont en accord avec les caractéristiques structurales et morphologiques des polymères étudiés.

4.3.1.2.3 Etude des effets de température – Approche de type Arrhenius

Les effets de la température sont étudiés à l'aide des lois d'Arrhenius. Tout d'abord, les courbes représentatives de la perméabilité du Coflon XD au CO₂ à différentes pressions sont présentées (Figure 80).

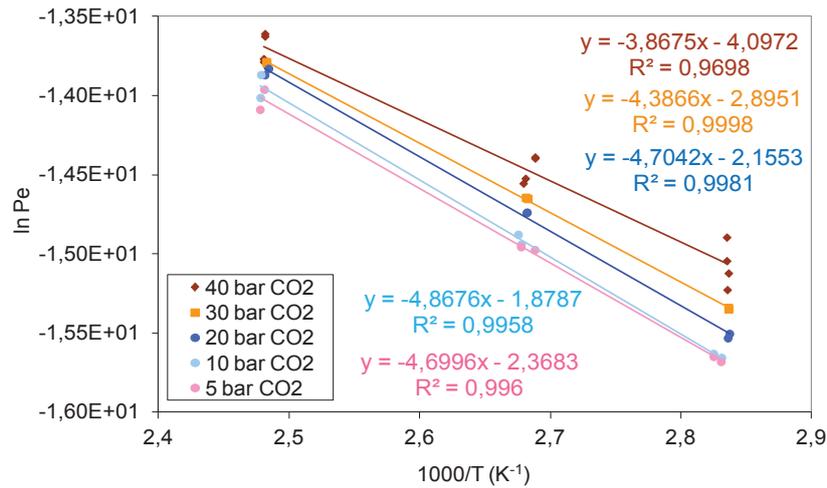


Figure 80 : Courbes d'Arrhenius des coefficients de perméabilité du Coflon XD au CO₂ pur

A partir de l'équation des droites de tendance, les coefficients Pe_0 et E_{Pe} sont déterminés. La même analyse a été faite pour le Coflon XD déplastifié (Annexe 6), les coefficients déterminés sont présentés dans le Tableau 21 pour les deux matériaux.

Dans tous les cas, les coefficients de corrélation R^2 relatifs à la perméabilité de ces deux polymères sont supérieurs à 0,96.

Pression de CO ₂ (bar)	Coflon XD		Coflon XD déplastifié	
	Pe_0 (cm ³ .cm.cm ⁻² .s ⁻¹ .bar ⁻¹)	E_{Pe} (kJ.mol ⁻¹)	Pe_0 (cm ³ .cm.cm ⁻² .s ⁻¹ .bar ⁻¹)	E_{Pe} (kJ.mol ⁻¹)
40	0,018	32,6	0,012	32,3
30	0,055	36,5	0,059	37,8
20	0,116	39,1	0,065	38,4
10	0,152	40,4	0,145	41,6
5	0,094	39,1		

Tableau 21 : Coefficients d'Arrhenius de la perméabilité des Coflon XD et Coflon XD déplastifié au CO₂ pur

Les énergies d'activation positives reflètent bien l'augmentation du coefficient de perméabilité au CO₂ quand la température augmente. Celles-ci diminuent légèrement quand la pression augmente, ce qui signifie que plus la pression de CO₂ augmente, moins la température influe sur la perméabilité du PVDF à ce gaz. Les valeurs de E_{Pe} sont du même ordre de grandeur pour les deux matériaux.

Les valeurs de Pe_0 sont également du même ordre de grandeur entre Coflon XD et Coflon XD déplastifié mais néanmoins toujours un peu plus faibles pour le Coflon XD déplastifié (excepté à 30 bar, ce qui s'explique par une valeur d'énergie d'activation légèrement plus faible pour le Coflon XD).

Cette observation est en accord avec les 30% de différences de perméabilité discutées précédemment pour ces deux matériaux (en 4.3.1.2.1 ; p 112).

Les coefficients D_0 , E_D , S_0 et ΔH_S ont été déterminés pour la diffusion et la solubilité de CO_2 dans les Coflon XD et Coflon XD déplastifié aux différentes pressions étudiées. Les courbes sont présentées en Annexes 6 et 7, notons que les coefficients R^2 sont très bons pour les courbes relatives à la diffusion ($> 0,99$) et un peu moins proches de 1 en ce qui concerne la solubilité ($> 0,68$). Les résultats sont reportés dans les Tableaux 22 et 23.

Pression de CO_2 (bar)	Coflon XD		Coflon XD déplastifié	
	D_0 ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)	E_D ($\text{kJ}.\text{mol}^{-1}$)	D_0 ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)	E_D ($\text{kJ}.\text{mol}^{-1}$)
40	0,72	42,0	0,63	42,3
30	2,16	45,7	2,32	46,6
20	3,17	46,9	1,63	45,7
10	2,30	46,1	2,30	47,0
5	1,13	43,8		

Tableau 22 : Coefficients d'Arrhenius de la diffusion du CO_2 dans le Coflon XD et le Coflon XD déplastifié

Pression de CO_2 (bar)	Coflon XD		Coflon XD déplastifié	
	S_0 ($\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}.\text{bar}^{-1}$)	ΔH_S ($\text{kJ}.\text{mol}^{-1}$)	S_0 ($\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}.\text{bar}^{-1}$)	ΔH_S ($\text{kJ}.\text{mol}^{-1}$)
40	0,023	-9,9	0,019	-9,9
30	0,025	-9,3	0,030	-8,4
20	0,037	-7,8	0,027	-8,5
10	0,066	-5,7	0,065	-5,3
5	0,082	-4,8		

Tableau 23 : Coefficients d'Arrhenius de la solubilité du CO_2 dans le Coflon XD et le Coflon XD déplastifié

Les valeurs des énergies d'activation E_D positives mettent en évidence que la température favorise fortement la diffusion de CO_2 dans le PVDF.

Les valeurs des enthalpies molaires de solubilisation sont en revanche négatives. Cela rend compte d'une diminution des solubilités quand la température augmente. Le même phénomène avait été observé pour l' H_2S . Ce comportement est représentatif de gaz condensables.

Toutefois, cette dépendance à la température diminue quand la pression de CO_2 diminue.

En ce qui concerne les processus de solubilité et de diffusion, on observe peu de différences entre les valeurs des énergies d'activation calculées pour le Coflon XD et le Coflon XD déplastifié.

Les énergies d'activation déterminées sur nos matériaux sont maintenant comparées à celles déjà obtenues dans le cadre de la collaboration entre IFPEN et Technip [7,161].

Tout d'abord, des résultats de Flaconnèche avaient été présentés à titre d'exemple dans le chapitre bibliographique (Tableau 4 ; p 42) [7]. Les énergies d'activation relevées dans ce tableau pour le transport de CO₂ dans le PVDF sont : $E_{pe} = 30 - 36 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $E_D = 44 - 49 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta H_S = (-20) - (-10) \text{ kJ.mol}^{-1}$. Ces résultats sont donc en accord avec les résultats issus de notre étude.

D'autres essais ont par la suite été réalisés sur différents grades de PVDF dans des conditions similaires (à des températures comprises entre 80 et 130 °C et de pressions allant jusqu'à 100 bar pour le CH₄ et 40 bar pour le CO₂), les résultats ont été reportés dans un rapport interne [161].

Les différents grades de PVDF considérés sont :

- Le Coflon contenant 12 % de plastifiant ;
- Le Coflon non plastifié (0 % de plastifiant) ;
- Le Coflon 4 partiellement déplastifié, il reste environ 8 % de plastifiant ;
- Le Gammaflex contenant environ 3 % de plastifiant.

Les Figures 81 ; 82 et 83 reprennent l'ensemble des valeurs des énergies d'activation reportées dans ce rapport, ainsi que les résultats de notre étude en fonction du taux de plastifiant :

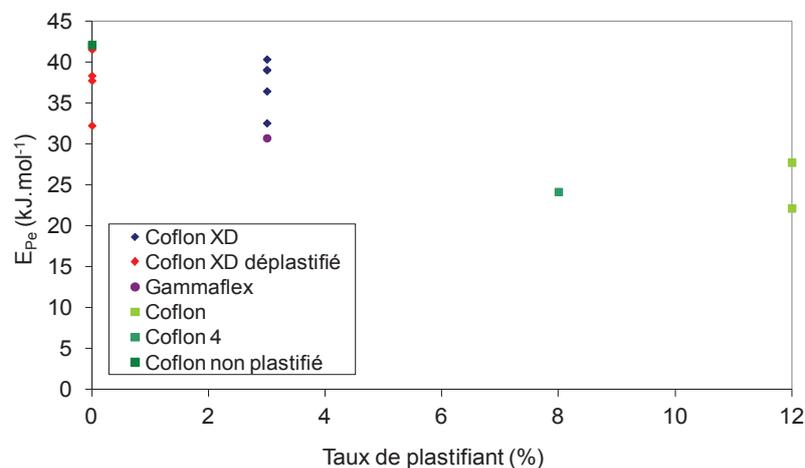


Figure 81 : Energie d'activation de la perméabilité de polymères fluorés au CO₂ en fonction du taux de plastifiant

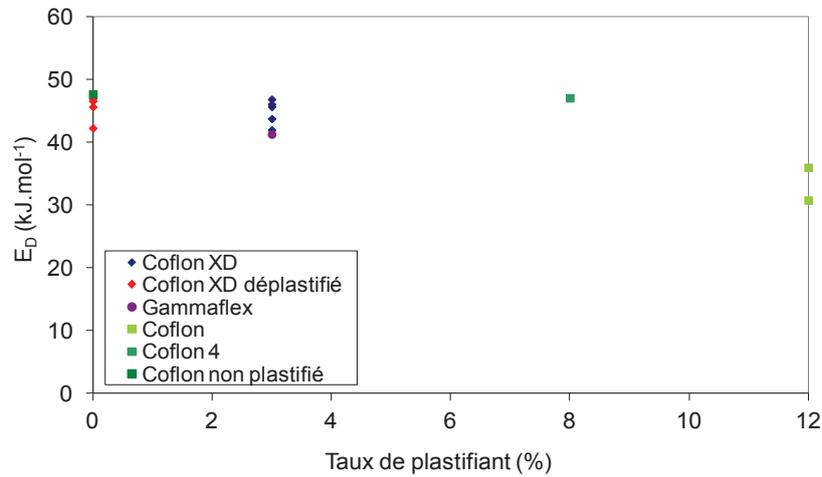


Figure 82 : Energie d'activation de la diffusion de CO₂ dans des polymères fluorés en fonction de leur taux de plastifiant

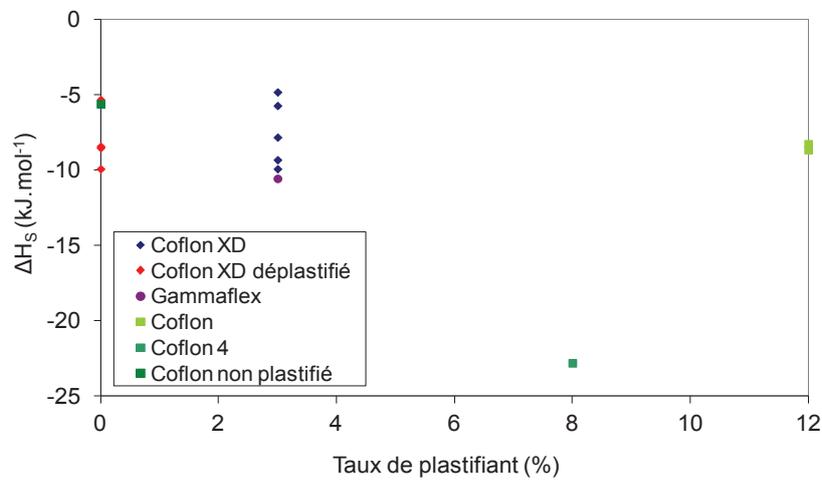


Figure 83 : Enthalpie molaire de solubilisation de CO₂ dans des polymères fluorés en fonction de leur taux de plastifiant

- Une diminution des énergies d'activation de la perméabilité est notée quand le taux de plastifiant augmente. Tous les résultats définissent une courbe unique, les données obtenues dans notre étude sont en parfait accord avec les résultats obtenus pour les autres grades de PVDF.
- Les valeurs des énergies d'activation de la diffusion de CO₂ obtenus pour le Coflon XD et le Coflon XD déplastifié sont en accord avec les données obtenues pour les autres grades de PVDF. Une légère diminution de ces coefficients est notée entre les grades contenant 0 % de plastifiant et le Coflon contenant 12 % de plastifiant.
- Toutes les valeurs d'enthalpie molaire de solubilisation semblent concordantes, sauf dans le cas du Coflon 4 contenant 8 % de plastifiant qui semble présenter une valeur sous estimée par rapport aux autres grades. A part ce cas, peu d'influence du taux de plastifiant est noté sur les valeurs de ΔH_S.

4.3.1.3 Cas du CH₄

4.3.1.3.1 Présentation des résultats

L'évolution de la perméabilité du PVDF avec la pression de CH₄ pur est ici étudiée. Pour ce gaz, la gamme de pression a été élargie aux plus hautes pressions pour le Coflon XD. Ainsi des pressions de 20 ; 40 et 100 bar sont considérées (Tableau 24). Dans le cas du Coflon XD déplastifié, seule une pression de 40 bar est considérée (Tableau 25).

Pression (bar)	Fugacité (bar)	Perméabilité (cm ³ .cm.cm ⁻² .s ⁻¹ .bar ⁻¹)	Diffusion (cm ² .s ⁻¹)	Solubilité (cm ³ .cm ⁻³ .bar ⁻¹)
80 °C				
100	90,10	1,47.10 ⁻⁸	1,93.10 ⁻⁷	0,076
40	38,81	1,56.10 ⁻⁸	2,40.10 ⁻⁷	0,065
20	19,53	1,53.10 ⁻⁸	2,39.10 ⁻⁷	0,064
100 °C				
100	92,09	4,21.10 ⁻⁸	5,74.10 ⁻⁷	0,074
40	39,13	4,13.10 ⁻⁸	6,42.10 ⁻⁷	0,064
20	19,62	4,27.10 ⁻⁸	6,58.10 ⁻⁷	0,065
130 °C				
100	94,45	1,50.10 ⁻⁷	1,65.10 ⁻⁶	0,092
40	39,50	1,52.10 ⁻⁷	2,01.10 ⁻⁶	0,076
20	19,73	1,58.10 ⁻⁷	2,15.10 ⁻⁶	0,074

Tableau 24 : Coefficients de perméabilité, de diffusion et de solubilité de CH₄ pur dans le Coflon XD à 80 ; 100 et 130 °C pour des pressions allant de 20 à 100 bar

Pression (bar)	Fugacité (bar)	Perméabilité (cm ³ .cm.cm ⁻² .s ⁻¹ .bar ⁻¹)	Diffusion (cm ² .s ⁻¹)	Solubilité (cm ³ .cm ⁻³ .bar ⁻¹)
80 °C				
40	38,81	8,26.10 ⁻⁹	1,68.10 ⁻⁷	0,049
100 °C				
40	39,13	2,33.10 ⁻⁸	4,36.10 ⁻⁷	0,054
130 °C				
40	39,50	9,33.10 ⁻⁸	1,44.10 ⁻⁶	0,065

Tableau 25 : Coefficients de perméabilité, de diffusion et de solubilité de CH₄ pur dans le Coflon XD déplastifié à 80 ; 100 et 130 °C et 40 bar

Une influence significative de la présence de plastifiant est notée sur la perméabilité au méthane. L'impact du plastifiant semble par ailleurs identique quelle que soit la température considérée dans

cette étude. A 40 bar, aux trois températures étudiées, les perméabilités du Coflon XD déplastifié au CH₄ sont de l'ordre de 40 % plus faibles que celles du Coflon XD. Des diminutions de respectivement 30 et 20 % sont notées pour la diffusion et la solubilité de ce gaz entre le Coflon XD et le Coflon XD déplastifié.

Ainsi la présence de 3 % de plastifiant dans le Coflon XD a un impact plus important au niveau de la diffusion que de la solubilité. Il semble que les tendances observées pour le CH₄ soient identiques à celles déjà décrites pour le CO₂, mais que l'impact du plastifiant soit un peu plus marqué dans le cas du CH₄ que pour le CO₂.

Dans ces systèmes, il apparaît que la perméabilité, la diffusion, ainsi que la solubilité augmentent avec la température, comme nous le verrons plus en détails dans le paragraphe (4.3.1.3.3 ; p 130).

Un autre paramètre d'intérêt, notamment pour les applications visées par Technip est l'influence de la pression ou de la fugacité sur la perméabilité, la diffusion et la solubilité de CH₄. L'évolution de ces coefficients a été tracée en fonction de la fugacité de CH₄ aux trois températures dans le cas du Coflon XD (Figures 84 ; 85 et 86).

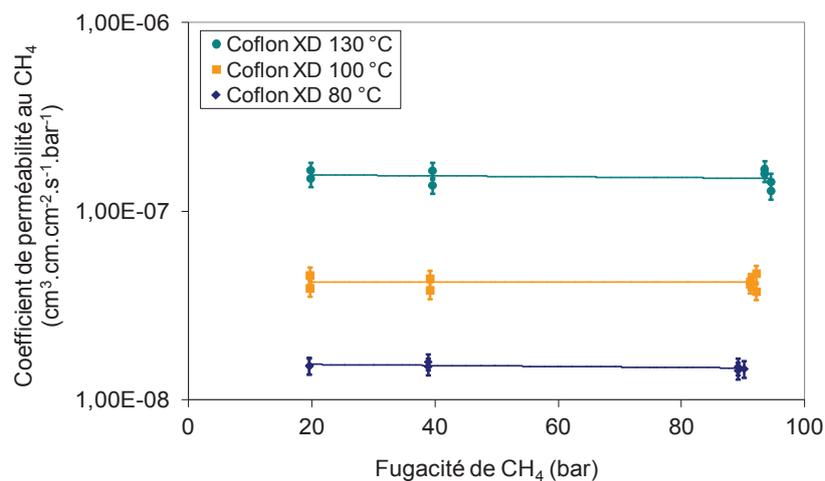


Figure 84 : Evolution des coefficients de perméabilité du Coflon XD au CH₄ en fonction de la fugacité de CH₄

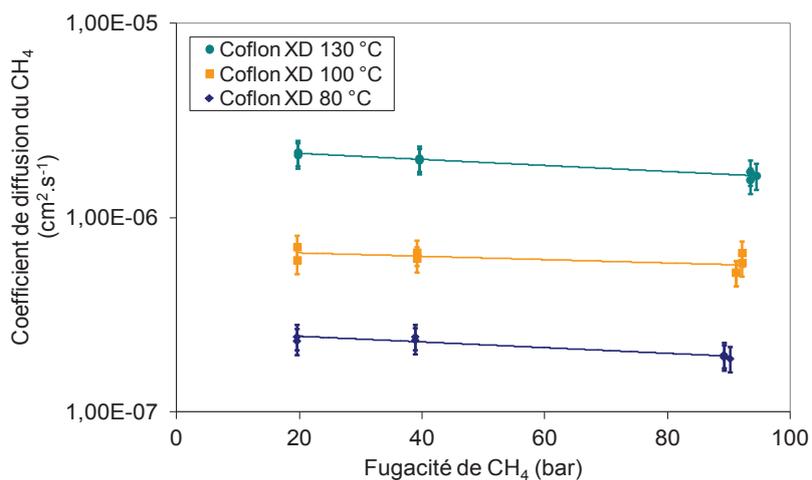


Figure 85 : Evolution des coefficients de diffusion du CH₄ dans le Coflon XD en fonction de la fugacité de CH₄

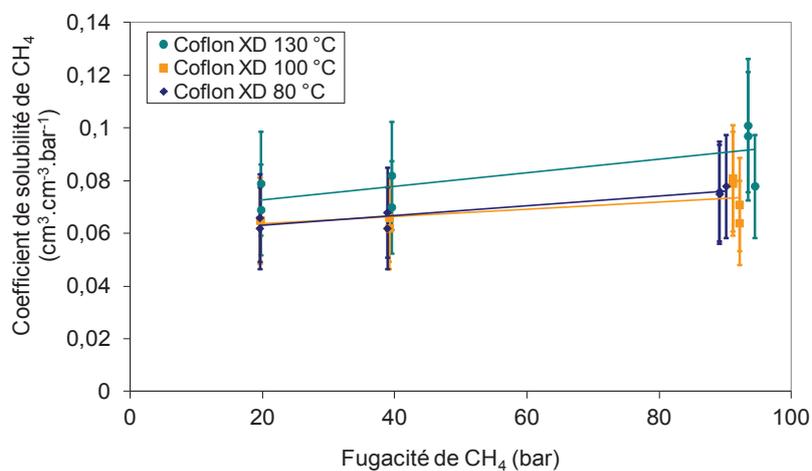


Figure 86 : Evolution des coefficients de solubilité du CH₄ dans le Coflon XD en fonction de la fugacité de CH₄

Dans les conditions d'étude, on observe que la fugacité n'a pas d'effet sur la perméabilité du Coflon XD au CH₄. En effet les écarts notés entre 20 et 100 bar de pression sont inférieurs à 10 % pour les trois températures.

Au niveau de la diffusion, une légère influence de la pression est notée, elle a tendance à ralentir la diffusion de CH₄ notamment à forte pression. En effet, les valeurs des coefficients de diffusion à 100 bar sont environ 15 à 20 % plus faibles que celles déterminées à 20 bar.

Ces écarts sont proches de l'incertitude de mesure, mais néanmoins significatifs, d'autant plus qu'ils sont observés aux trois températures. Ils pourraient être dus à une contraction de la membrane polymère sous l'effet de la pression. Dans cette hypothèse, les molécules de CH₄ seraient ralenties par une faible diminution du volume libre du polymère liée à la pression hydrostatique.

Ces résultats sont en accord avec ceux de Rivoirard *et al.* qui avaient observé une diminution de la diffusion de CH₄ entre 80 et 500 bar pour le grade de PVDF Forafon dans la même gamme de températures [157]. Ils sont également concordants avec des observations de Naito *et al.* qui avaient modélisé des diminutions de coefficients de diffusion de gaz dans différents polymères pour des pressions allant jusqu'à 130 bar [77,78].

D'autres essais à plus fortes pressions seraient néanmoins nécessaires pour confirmer cet effet de contrainte hydrostatique.

Pour les trois températures, la solubilité de CH₄ semble favorisée par sa fugacité. Les solubilités calculées à 100 bar sont de 15 à 20 % plus élevées qu'à 20 bar. Ces écarts restent faibles, de l'ordre de grandeur des incertitudes, rappelons que la solubilité est obtenue par le rapport Pe/D et que l'erreur attachée à ce paramètre est donc importante. Ceux-ci seraient donc à confirmer à plus forte pression, d'autant plus que l'on suppose un phénomène de contraction de la membrane à 100 bar qui aurait tendance à réduire le volume libre.

4.3.1.3.2 Modélisation des résultats obtenus en CH₄ pur

Dans le cas de la diffusion de CH₄ dans le Coflon XD, il apparaît que celle-ci diminue quand la pression augmente. Comme il a été énoncé, nous pensons qu'un effet de contrainte hydrostatique dû à la pression est à l'origine de cette diminution.

Ce phénomène pourrait se modéliser via une loi en exponentielle comme il a été fait par Naito *et al.* [77,78], néanmoins il nous semble nécessaire d'avoir plus de valeurs, notamment à plus forte pression, pour montrer que ce type d'approche est approprié à ce cas. Ainsi les données de diffusion du méthane n'ont pas été modélisées.

Concernant la solubilité, il a été noté qu'elle augmente légèrement quand la pression augmente. Cet effet pourrait être attribué à une sorption de type Flory-Huggins et donc modélisé par ce type d'approche. Néanmoins, les écarts nous semblent trop faibles et le mécanisme loin d'être parfaitement identifié pour proposer ce type de modélisation, qui n'a donc pas été réalisée pour la sorption de CH₄ pur.

4.3.1.3.3 Etude des effets de température – Approche de type Arrhenius

Les effets de température sont maintenant étudiés via des lois d'Arrhenius. Tout d'abord, la Figure 87 montre les courbes d'Arrhenius liées à la perméabilité du Coflon XD et du Coflon XD déplastifié au CH₄.

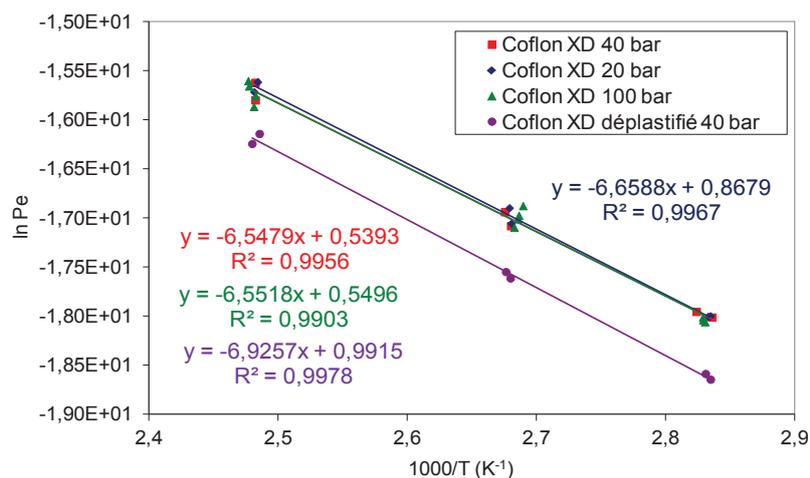


Figure 87 : Courbes d'Arrhenius des coefficients de perméabilité du Coflon XD et du Coflon XD déplastifié au CH₄ pur

Les trois courbes d'Arrhenius liées à la perméabilité du Coflon XD au CH₄ sont quasiment superposées. Cela met en évidence le peu d'influence de la pression de CH₄ sur la perméation de ce gaz dans le Coflon XD. La courbe de la perméabilité du Coflon XD déplastifié est en revanche décalée vers les faibles valeurs de ln(Pe), traduisant des coefficients de perméabilité significativement plus faibles.

Les coefficients qui découlent de ces droites sont listés dans le Tableau 26. La même analyse a été réalisée pour la diffusion et la solubilité (Annexes 8 et 9), dont les coefficients déterminés sont reportés respectivement dans les Tableaux 27 et 28. Notons que les coefficients R² des quatre droites présentées dans la Figure 87 sont proches de 1. Ceux relatifs à la diffusion de CH₄ sont supérieurs à 0,97 ; alors que pour la solubilité de ce gaz, ils sont nettement plus faibles, compris entre 0,36 et 0,88.

Pression de CH ₄ (bar)	Coflon XD		Coflon XD déplastifié	
	Pe_0 (cm ³ .cm.cm ⁻² .s ⁻¹ .bar ⁻¹)	E_{Pe} (kJ.mol ⁻¹)	Pe_0 (cm ³ .cm.cm ⁻² .s ⁻¹ .bar ⁻¹)	E_{Pe} (kJ.mol ⁻¹)
100	1,73	54,5		
40	1,71	54,4	2,69	57,6
20	2,38	55,4		

Tableau 26 : Coefficients d'Arrhenius de la perméabilité des Coflon XD et Coflon XD déplastifié au CH₄ pur

Pression de CH ₄ (bar)	Coflon XD		Coflon XD déplastifié	
	D_0 (cm ² .s ⁻¹)	E_D (kJ.mol ⁻¹)	D_0 (cm ² .s ⁻¹)	E_D (kJ.mol ⁻¹)
100	11,7	51,9		
40	7,50	50,6	1,77	51,0
20	5,36	50,1		

Tableau 27 : Coefficients d'Arrhenius de la diffusion de CH₄ dans le Coflon XD et le Coflon XD déplastifié

Pression de CH ₄ (bar)	Coflon XD		Coflon XD déplastifié	
	S_0 (cm ³ .cm ⁻³ .bar ⁻¹)	ΔH_S (kJ.mol ⁻¹)	S_0 (cm ³ .cm ⁻³ .bar ⁻¹)	ΔH_S (kJ.mol ⁻¹)
100	0,355	4,68		
40	0,237	3,91	0,483	6,76
20	0,205	3,47		

Tableau 28 : Coefficients d'Arrhenius de la solubilité de CH₄ dans le Coflon XD et le Coflon XD déplastifié

Du fait de la présence d'une seule série de données pour le Coflon XD déplastifié, notre discussion se limitera ici aux effets généraux de la température. Il avait été noté que les coefficients de perméabilité, de diffusion et de solubilité augmentent avec la température. Cela se reflète via des valeurs d'énergies d'activation de ces processus positives.

Dans les cas de la perméabilité et de la diffusion, les valeurs élevées traduisent des processus fortement dépendants de la température, alors que la solubilité n'augmente que très légèrement avec la température.

Des valeurs positives des ΔH_S sont représentatives d'interactions gaz – polymère faibles, alors que dans le cas d'H₂S et du CO₂, une diminution de solubilité avait été notée quand la température augmentait. Cela suggère des interactions H₂S / PVDF et CO₂ / PVDF plus favorables que les interactions CH₄ / PVDF.

Les valeurs des énergies d'activation de la perméabilité des Coflon XD et Coflon XD déplastifié sont maintenant comparées aux données issues d'études menées conjointement par IFPEN et Technip Flexi France [161]. Ces énergies liées à la perméabilité des PVDF au CH₄ sont tracées en fonction du taux de plastifiant (Figure 88).

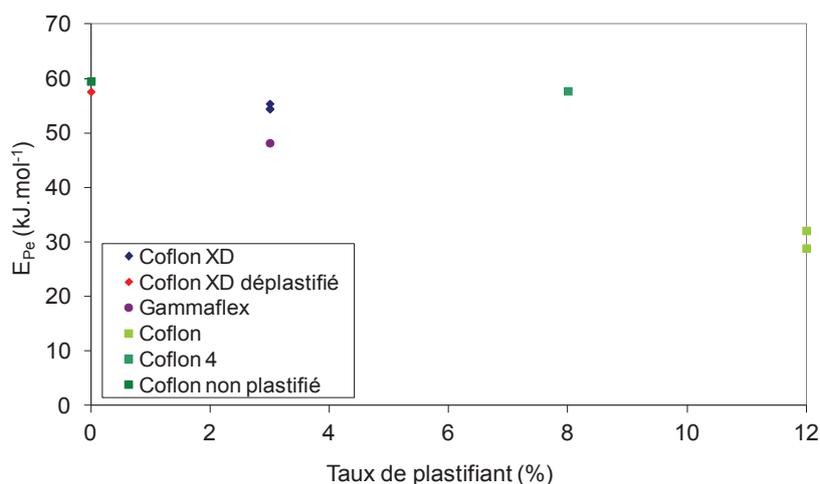


Figure 88 : Energie d'activation de la perméabilité de polymères fluorés au CH₄ en fonction du taux de plastifiant

Une légère diminution des valeurs de E_{Pe} est notée quand le taux de plastifiant augmente. Nos résultats s'insèrent très bien dans la tendance générale.

4.3.1.4 Bilan du transport des gaz purs

Cette partie consacrée aux gaz purs a permis d'étudier les coefficients de transport des polymères fluorés à l'H₂S, au CO₂ et au CH₄ pour différentes conditions de température et de pression.

Il a été vu que la fugacité de CO₂ a un fort impact au niveau de la perméabilité des PVDF étudiés à ce gaz. Plus la fugacité est élevée, plus la perméabilité est importante.

Cet effet est faiblement perceptible au niveau de la diffusion qui est légèrement augmentée quand la fugacité augmente. En revanche, une forte influence est observée au niveau de la solubilité qui augmente avec sa fugacité. Il a été noté que plus la température est faible, plus la fugacité en CO₂ a un impact important sur son coefficient de solubilité. Cela est en fait lié à la solubilité qui augmente quand la température diminue. A fugacité équivalente, la concentration en CO₂ dans le polymère est plus élevée à faible température, ce qui entraîne une influence plus conséquente.

Concernant le méthane, une faible diminution de la diffusion de ce gaz est observée quand la pression augmente de 20 à 100 bar. Ce phénomène peut être expliqué par un effet de pression hydrostatique. Dans les mêmes conditions, la solubilité semble augmenter légèrement. Dans les conditions étudiées, ces deux effets antagonistes se compensent. Cela a pour conséquence une perméabilité au CH₄ qui ne varie quasiment pas entre 20 et 100 bar.

Les résultats obtenus avec du CO₂ pur ont été modélisés via des représentations de type Long dans le cas de la diffusion et de type Flory-Huggins simplifié pour la solubilité. Cela met en évidence une diffusion et une solubilité de CO₂ dépendante de sa concentration dans le polymère.

Afin de clore cette partie sur les gaz purs, une comparaison des paramètres de transport des trois gaz considérés est maintenant proposée. Ces gaz n'ayant pas été étudiés systématiquement dans les mêmes conditions de pression, et afin d'éviter que n'entrent en jeu des effets de pression hydrostatique ou de fugacité, leurs coefficients de transport ont été comparés aux valeurs de pressions les plus faibles, c'est-à-dire 3 bar pour l'H₂S, 5 bar pour le CO₂ et 20 bar pour le méthane. La température de 100 °C est considérée ici (Tableau 29), les mêmes tendances ayant été notées à 80 et 130 °C :

Pression (bar)	Fugacité (bar)	Perméabilité (cm ³ .cm.cm ⁻² .s ⁻¹ .bar ⁻¹)	Diffusion (cm ² .s ⁻¹)	Solubilité (cm ³ .cm ⁻³ .bar ⁻¹)
H₂S				
3	3,0	2,80.10 ⁻⁷	5,38.10 ⁻⁷	0,525
CO₂				
5	4,9	3,17.10 ⁻⁷	8,48.10 ⁻⁷	0,376
CH₄				
20	19,62	4,27.10 ⁻⁸	6,58.10 ⁻⁷	0,065

Tableau 29 : Comparaison des paramètres de transport d'H₂S, de CO₂ et de CH₄ dans le Coflon XD à 100 °C

Ce tableau montre que les trois gaz ont une vitesse de diffusion assez proche. Les solubilités de CO₂ et d'H₂S ont des valeurs similaires, alors que celle du méthane est plus faible d'un ordre de grandeur. Cela traduit des interactions CH₄ – PVDF très faibles par rapport aux interactions CO₂ – PVDF et H₂S – PVDF.

Tous ces effets se traduisent par une perméabilité du Coflon XD au CO₂ et à l'H₂S très proche, alors que la perméabilité au méthane est plus faible d'un ordre de grandeur.

4.3.2 Etude du transport de mélanges CH₄/CO₂ dans le PVDF

Connaissant l'influence de la fugacité de CO₂ et de CH₄ purs sur leur perméation, les effets mélanges entre ces deux gaz peuvent être étudiés. Dans cette partie, les effets de couplages CO₂/CH₄ influençant le transport de CO₂ à travers le Coflon XD sont tout d'abord étudiés. Les effets observés sur la perméation de CH₄ à travers ce type de membranes PVDF sont par la suite présentés. Les résultats issus des essais réalisés sur le Coflon XD déplastifié sont présentés en Annexes 10 et 11.

4.3.2.1 Comportement du CO₂

4.3.2.1.1 Présentation des résultats obtenus en mélanges

Rappelons tout d'abord les conditions expérimentales étudiées. Chaque essai a été doublé sur deux échantillons différents issus du même polymère à 80 ; 100 et 130 °C. Afin de s'affranchir d'éventuels effets de pression totale, celle-ci est gardée constante à 40 bar pour des compositions molaires de 5 ; 20 ; 40 et 60 % en CO₂. La seule exception est un essai supplémentaire effectué à 90 bar pour un mélange contenant 20 % de CO₂.

Les moyennes des coefficients de perméabilité, de diffusion et de solubilité du CO₂ issus de ces essais sont rassemblées dans le Tableau 30 :

Pression (bar)	Fugacité de CO ₂ (bar)	Perméabilité (cm ³ .cm.cm ⁻² .s ⁻¹ .bar ⁻¹)	Diffusion (cm ² .s ⁻¹)	Solubilité (cm ³ .cm ⁻³ .bar ⁻¹)
80 °C				
40	1,85	1,36.10 ⁻⁷	4,09.10 ⁻⁷	0,334
40	7,32	1,46.10 ⁻⁷	3,92.10 ⁻⁷	0,374
90	14,32	1,39.10 ⁻⁷	4,16.10 ⁻⁷	0,333
40	14,49	1,43.10 ⁻⁷	3,83.10 ⁻⁷	0,332
40	21,20	1,76.10 ⁻⁷	4,47.10 ⁻⁷	0,394
100 °C				
40	1,88	2,86.10 ⁻⁷	8,79.10 ⁻⁷	0,326
40	7,45	3,09.10 ⁻⁷	7,84.10 ⁻⁷	0,393
90	14,94	3,16.10 ⁻⁷	9,48.10 ⁻⁷	0,332
40	14,78	3,44.10 ⁻⁷	8,42.10 ⁻⁷	0,408
40	21,69	3,39.10 ⁻⁷	1,02.10 ⁻⁶	0,336
130 °C				
40	1,91	6,86.10 ⁻⁷	2,32.10 ⁻⁶	0,297
40	7,61	7,44.10 ⁻⁷	2,24.10 ⁻⁶	0,333
90	15,68	7,93.10 ⁻⁷	2,31.10 ⁻⁶	0,343
40	15,12	8,18.10 ⁻⁷	2,62.10 ⁻⁶	0,305
40	22,25	8,84.10 ⁻⁷	2,47.10 ⁻⁶	0,358

Tableau 30 : Coefficients de perméabilité, de diffusion et de solubilité de CO₂ en mélange avec CH₄ dans le Coflon XD à 80 ; 100 et 130 °C pour des pressions totales de 40 et 90 bar

Afin de voir si le méthane influence la perméabilité au CO₂, ces résultats sont comparés aux données obtenues en gaz pur. La perméabilité du Coflon XD au CO₂ en fonction de sa fugacité est présentée sur trois graphiques, pour les gaz purs et les mélanges aux trois températures étudiées (Figure 89). Les

droites bleues indiquent les tendances observées dans le cas des gaz purs, les droites discontinues rouges correspondent aux tendances pour les mélanges.

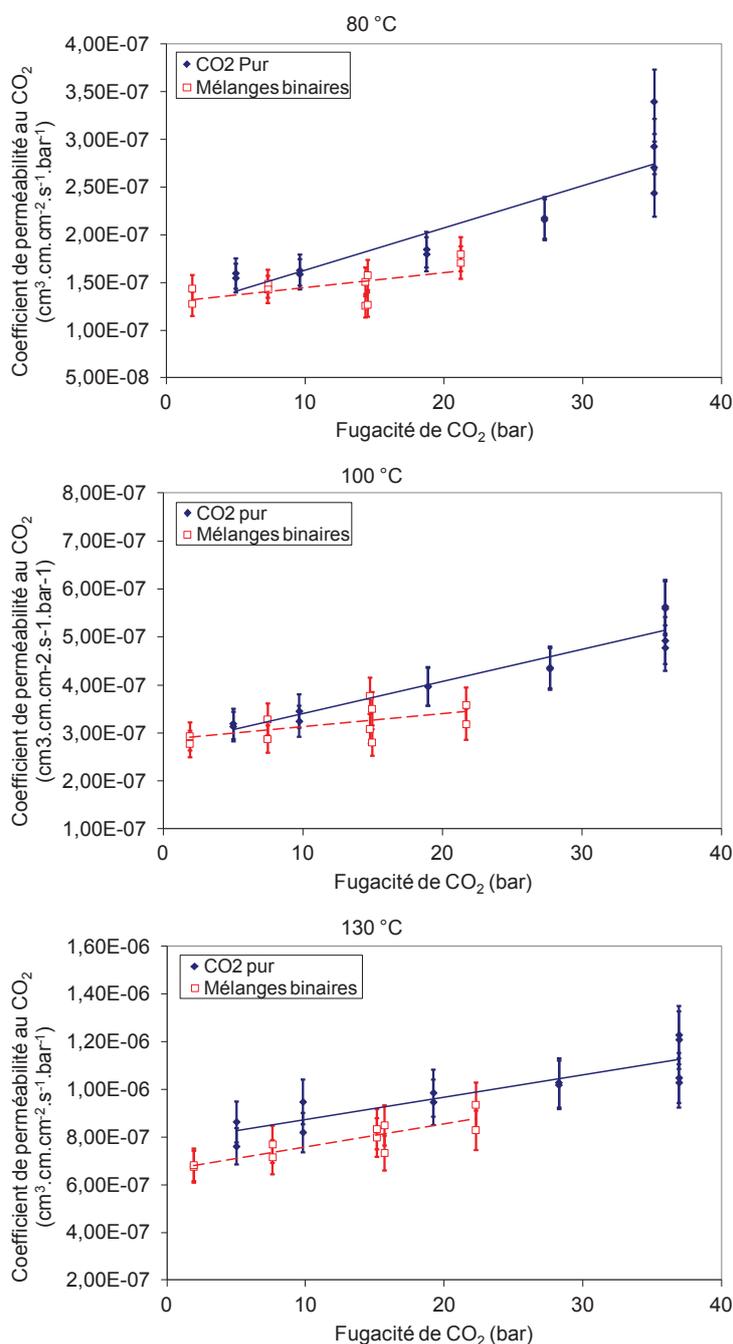


Figure 89 : Perméabilité du Coflon XD au CO₂ en fonction de la fugacité de CO₂ pur (♦) ou en mélange CO₂/CH₄ (□) à 80 ; 100 et 130 °C

La présence de méthane a tendance à réduire le transport de CO₂ à travers le Coflon XD. En effet, il apparaît que pour les trois températures, à fugacité équivalente, les perméabilités obtenues en mélange binaire sont inférieures à celles obtenues en gaz pur et plus particulièrement quand la fugacité augmente.

En mélange binaire, la même évolution qu'en CO₂ pur est remarquée : la perméabilité augmente avec la fugacité de CO₂. Cette augmentation est cependant beaucoup moins marquée en mélange.

Les coefficients de diffusion du CO₂ obtenus en condition de mélange binaire sont tracés sur les courbes suivantes dans une échelle semi-logarithmique afin d'être plus explicite, en fonction de la fugacité de CO₂. Les données obtenues en CO₂ pur sont ajoutées pour comparaison (Figure 90).

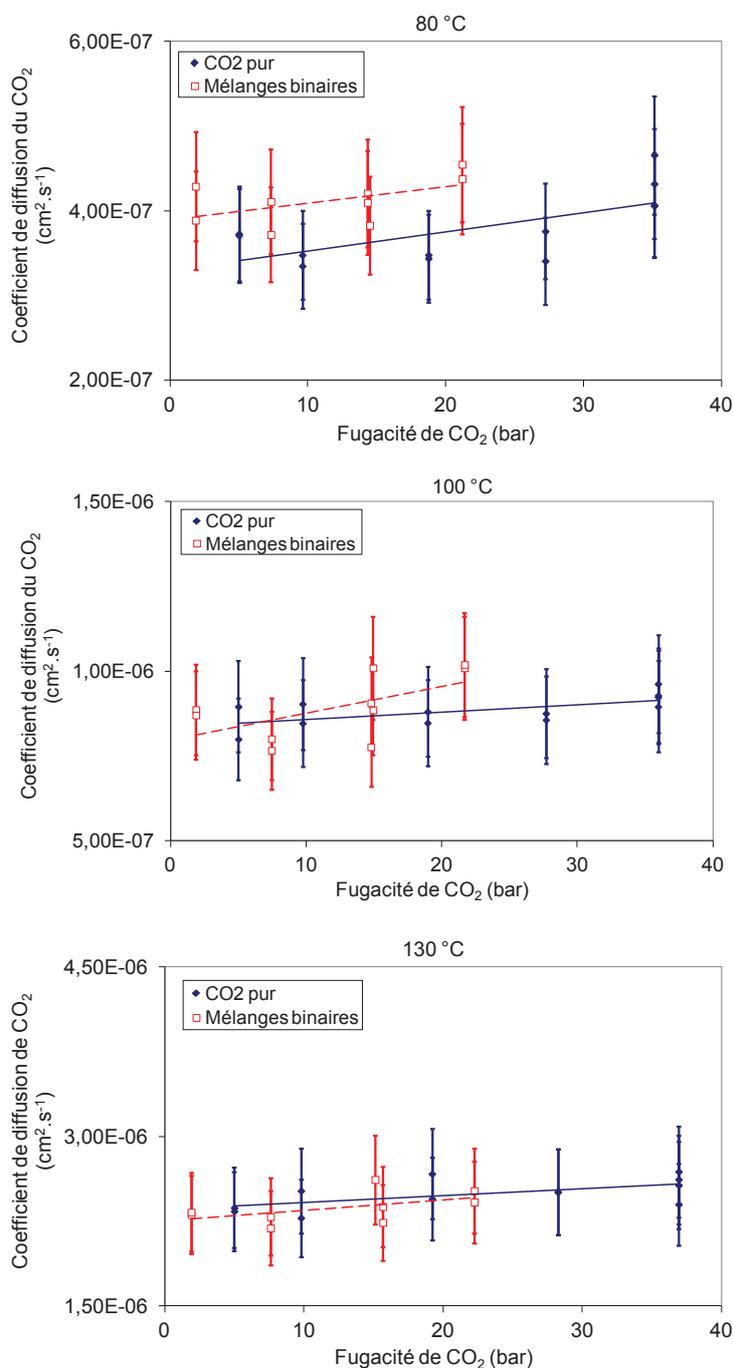


Figure 90 : Diffusion du CO₂ dans le Coflon XD en fonction de la fugacité de CO₂ pur (◆) ou en mélange CO₂/CH₄ (□) à 80 ; 100 et 130 °C

Dans le cas des gaz purs, il avait été noté que la diffusion de CO_2 augmente légèrement avec sa fugacité. A 80°C , les valeurs de diffusion obtenues en mélanges de gaz sont systématiquement au dessus de la courbe de tendance reprenant les gaz purs. Cependant, ces écarts ne sont pas significatifs et surtout, ils ne sont pas confirmés par les données obtenues aux deux autres températures. Au contraire, ces courbes semblent montrer que la présence de CH_4 n'influe pas sur la diffusion de CO_2 . Il est à souligner que ces deux gaz présentent des coefficients de diffusion assez similaires dans les études en gaz purs (Tableau 29).

Les solubilités de CO_2 dans le Coflon XD sont tracées en fonction de la fugacité de CO_2 . Les données en mélanges de gaz sont comparées avec les résultats obtenus en gaz pur (Figure 91).

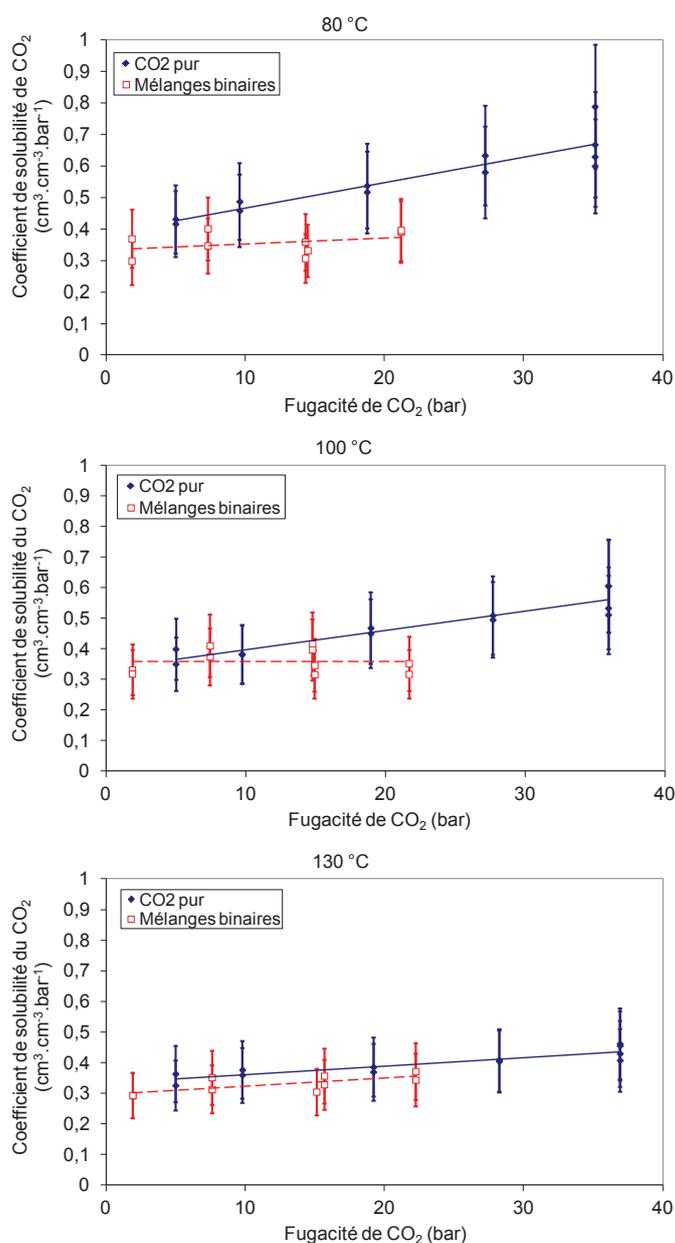


Figure 91 : Solubilité du CO_2 dans le Coflon XD en fonction de la fugacité de CO_2 pur ou en mélange CO_2/CH_4 à 80°C ; 100°C et 130°C

Ces courbes montrent qu'à fugacité équivalente, les solubilités obtenues en présence de CH₄ sont quasiment systématiquement inférieures à celles mesurées en gaz pur. Cela met en évidence que le CH₄ a tendance à limiter la sorption du CO₂ quelle que soit la température et la composition de mélange. La présence de CH₄ semble également masquer les effets de la température et de la fugacité sur la sorption de CO₂. En effet, en mélange avec du méthane la solubilité de CO₂ évolue très peu en fonction de la température et de la fugacité.

Les mêmes tendances sont notées dans le cas du Coflon XD déplastifié, aussi bien pour la diffusion qui ne semble pas affectée, que pour la solubilité du CO₂ qui est défavorisée en présence de CH₄ (Annexe 10).

Ainsi, il apparaît qu'en présence de méthane, la perméabilité du PVDF au CO₂ est limitée. Cet effet est lié à une solubilité plus faible, alors que la diffusion ne semble pas dépendre de la présence de CH₄.

Deux hypothèses peuvent expliquer cela :

- Une compétition de sorption entre le CH₄ et le CO₂ limite la sorption de CO₂.
- La présence de CH₄ solubilisé dans le PVDF crée un environnement moins favorable pour le CO₂, ce qui réduit sa solubilité.

4.3.2.1.2 Modélisation des résultats obtenus pour le CO₂ en présence de CH₄

Le but est maintenant d'étendre la modélisation développée pour les gaz purs aux mélanges de gaz. Dans cette optique, nous proposons d'utiliser les mêmes formes que celles utilisées dans le cadre des gaz purs et d'ajouter des paramètres d'interactions croisées entre molécules diffusantes différentes.

4.3.2.1.2.1 Loi de type Long – diffusion du CO₂ en mélanges

Dans le cas de la diffusion, rappelons que la forme de Long a été étendue aux mélanges binaires par De Brun selon [38] :

$$\begin{aligned} D_i &= D_{i,0} \exp^{(A_{ii}C_i + A_{ij}C_j)} \\ D_j &= D_{j,0} \exp^{(A_{jj}C_j + A_{ji}C_i)} \end{aligned} \quad (2-7)$$

Où i et j représentent deux gaz en mélanges binaires. C'est cette forme qui est adoptée pour cette partie. Les coefficients A_{ii} et A_{jj} remplacent alors le coefficient γ introduit par Prager et Long dans le cas des gaz purs.

Dans le Coflon XD et le Coflon XD déplastifié, il a été vu que la présence de CH₄ n'avait pas d'impact sur la diffusion de CO₂ par rapport à celle obtenue en CO₂ pur, et ce quelle que soit la composition des mélanges binaires. Cela signifie que quelle que soit la température, le coefficient $A_{CO_2-CH_4} = 0$.

4.3.2.1.2.2 Loi de type Flory Huggins – solubilité du CO₂ en mélanges

Pour la solubilité, nous souhaitons élargir la loi de Suwandi *et al.* [43] aux mélanges binaires pour prendre en compte les interactions croisées entre le CO₂ et le CH₄. En se basant sur le modèle étendu par Brun *et al.* [38] dans le cas de la diffusion, nous proposons :

$$\begin{aligned} S_i &= S_{i,0} \exp^{(B_{ii}C_i + B_{ij}C_j)} \\ S_j &= S_{j,0} \exp^{(B_{jj}C_j + B_{ji}C_i)} \end{aligned} \quad (4-1)$$

Les coefficients B_{ii} et B_{jj} représentent les influences de type Flory Huggins des gaz purs, ils remplacent les coefficients σ introduits par Suwandi *et al.* [43] dans le cas des gaz purs. Les valeurs déduites précédemment, dans le cas du CO₂ pur, ont ainsi été retenues ici.

Les coefficients B_{ij} et B_{ji} représentent les influences des autres espèces solubilisées i sur la sorption des espèces j . Ils tiennent compte des interactions croisées.

Il a été noté que le méthane a une nette influence sur la solubilité du CO₂ dans le PVDF. Afin de modéliser cette influence, un coefficient $B_{CO_2-CH_4}$ qui rend compte des interactions croisées CO₂ – CH₄ est donc déterminé. Les coefficients $B_{CO_2-CO_2}$ sont repris de l'étude menée en CO₂ pur, ils correspondent aux coefficients σ .

Les coefficients $B_{CO_2-CH_4}$ ont été optimisés afin de minimiser les écarts entre le modèle et les résultats expérimentaux. Ce travail a été réalisé pour les trois températures et les deux polymères étudiés, les coefficients suivants sont ainsi obtenus (Tableau 31) :

Température (°C)	Coflon XD		Coflon XD déplastifié	
	$B_{CO_2-CO_2}$ (cm ³ .cm ⁻³)	$B_{CO_2-CH_4}$ (cm ³ .cm ⁻³)	$B_{CO_2-CO_2}$ (cm ³ .cm ⁻³)	$B_{CO_2-CH_4}$ (cm ³ .cm ⁻³)
80	0,041	-0,195	0,041	-0,33
100	0,045	-0,086	0,044	-0,16
130	0,032	-0,058	0,028	-0,12

Tableau 31 : Paramètres de la modélisation de type Flory-Huggins pour la solubilité du CO₂ en mélange avec du CH₄ dans le Coflon XD et le Coflon XD déplastifié

Les valeurs des coefficients rendant compte des interactions croisées entre le CO₂ et le CH₄ sont différents de près d'un facteur deux entre le Coflon XD et le Coflon XD déplastifié. Cela signifierait que le CH₄ a plus d'influence sur la sorption de CO₂ dans le Coflon XD déplastifié. Néanmoins ces valeurs sont à considérer avec précautions car elles sont déterminées sur une gamme de concentration de CH₄ très faible, et dans le cas du Coflon XD déplastifié, le nombre d'essais effectués est plus faible. Pour ces deux matériaux, une diminution de $B_{CO_2-CH_4}$ d'un facteur 3 est notée entre 80 et 130 °C. Cela rend compte d'un impact de la présence de CH₄ qui s'estompe quand la température augmente.

4.3.2.2 Comportement du CH₄

4.3.2.2.1 Présentation des résultats obtenus en mélanges

Les moyennes des coefficients de perméabilité du Coflon XD au CH₄ déterminés lors des essais en mélanges binaires sont reportées dans le Tableau 32 :

Pression (bar)	Fugacité de CH ₄ (bar)	Perméabilité (cm ³ .cm.cm ² .s ⁻¹ .bar ⁻¹)	Diffusion (cm ² .s ⁻¹)	Solubilité (cm ³ .cm ⁻³ .bar ⁻¹)
80 °C				
40	36,87	1,65.10 ⁻⁸	2,37.10 ⁻⁷	0,070
40	31,09	1,83.10 ⁻⁸	2,54.10 ⁻⁷	0,072
90	68,45	1,94.10 ⁻⁸	2,64.10 ⁻⁷	0,073
40	23,42	1,97.10 ⁻⁸	2,23.10 ⁻⁷	0,080
40	15,50	2,46.10 ⁻⁸	2,99.10 ⁻⁷	0,082
100 °C				
40	37,17	4,49.10 ⁻⁸	6,41.10 ⁻⁷	0,071
40	31,34	4,63.10 ⁻⁸	6,41.10 ⁻⁷	0,072
90	66,94	5,27.10 ⁻⁸	7,07.10 ⁻⁷	0,075
40	23,59	5,32.10 ⁻⁸	7,02.10 ⁻⁷	0,076
40	15,60	6,21.10 ⁻⁸	6,74.10 ⁻⁷	0,092
130 °C				
40	37,50	1,53.10 ⁻⁷	1,87.10 ⁻⁶	0,082
40	31,60	1,62.10 ⁻⁷	1,96.10 ⁻⁶	0,083
90	68,45	1,86.10 ⁻⁷	2,14.10 ⁻⁶	0,087
40	23,78	2,03.10 ⁻⁷	2,10.10 ⁻⁶	0,092
40	15,70	2,11.10 ⁻⁷	2,28.10 ⁻⁶	0,093

Tableau 32 : Coefficients de perméabilité, de diffusion et de solubilité de CH₄ en mélange avec CO₂ dans le Coflon XD à 80 ; 100 et 130 °C pour des pressions totales de 40 et 90 bar

Afin de voir l'impact de la présence de CO₂ sur la perméabilité au méthane, celle-ci est dans un premier temps tracée en fonction de la fugacité de CH₄. Les données obtenues en mélange sont comparées aux résultats obtenus en gaz pur. La Figure 92 illustre cela à 80 °C, les mêmes tendances étant observées aux températures plus élevées.

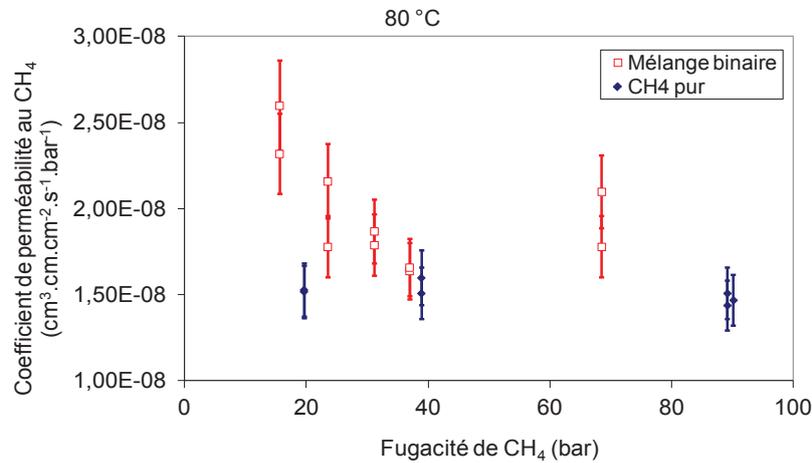


Figure 92 : Perméabilité du Coflon XD au CH₄ pur (◆) et en mélange binaire (□) en fonction de sa fugacité à 80 °C

Tout d'abord, il apparaît qu'en mélange de gaz, la perméabilité au CH₄ est systématiquement supérieure aux données obtenues en CH₄ pur. Ainsi, cela met en évidence que le CO₂ favorise la perméation de CH₄. Par ailleurs, en mélange binaire, une diminution de la perméabilité au CH₄ est notée quand sa fugacité augmente entre 15 et 40 bar, correspondant aussi à une augmentation de la fugacité de CO₂. Les points situés vers 70 bar de fugacité correspondent au mélange à 20 % de CO₂ réalisé à 90 bar. Au regard de cette analyse, il semble donc que la fugacité de CH₄ ne soit pas le facteur influant sur sa perméation, comme le rappellent également les données obtenues en CH₄ pur. Aussi, il paraît plus judicieux de tracer l'évolution de la perméabilité du Coflon XD au CH₄ en fonction de la fugacité de CO₂ pour mieux voir l'impact de cette dernière. Cela est représenté par les trois graphes de la Figure 93 aux températures de 80 ; 100 et 130 °C.

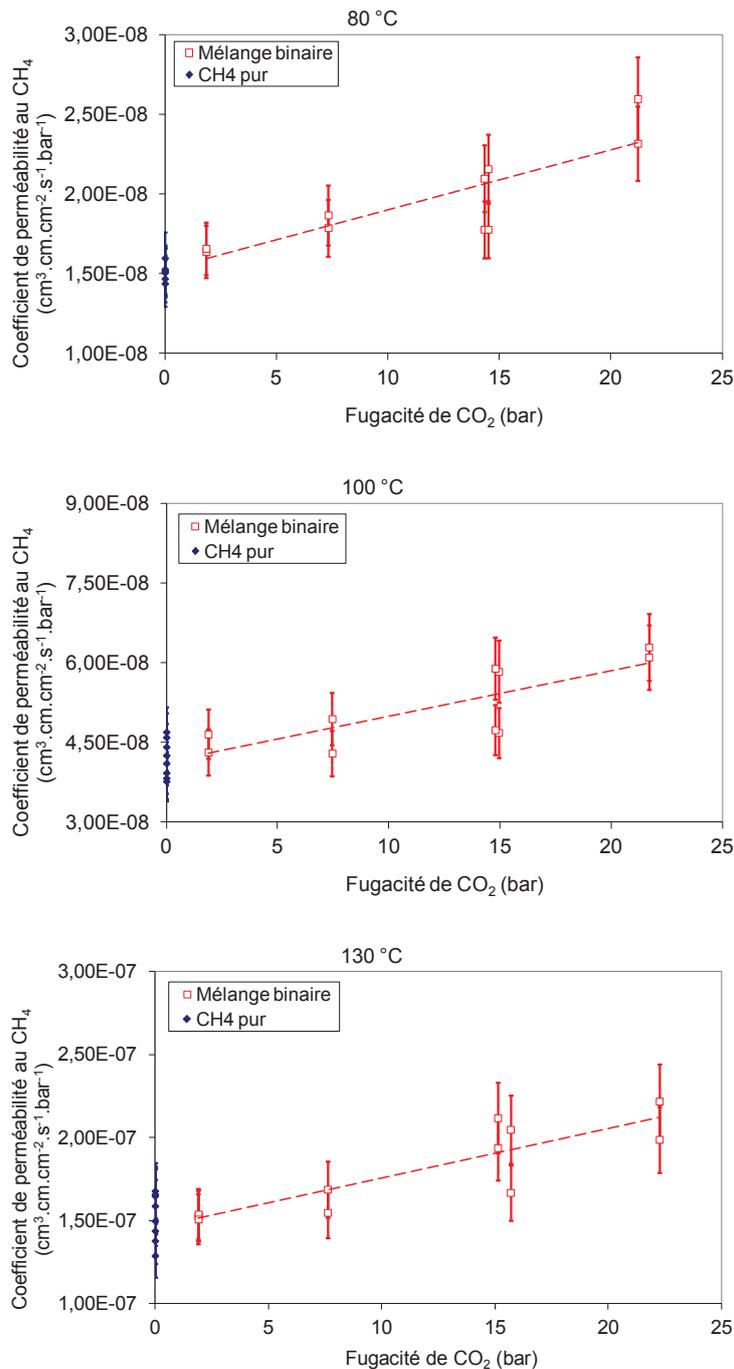


Figure 93 : Perméabilité du Coflon XD au CH₄ pur (◆) et en mélange binaire (□) en fonction de la fugacité de CO₂ à 80 ; 100 et 130 °C

Cette représentation met clairement en évidence l'effet du CO₂ sur la perméabilité du Coflon XD au CH₄. En effet, plus la fugacité de CO₂ est élevée, plus la perméabilité au CH₄ est importante. Cet effet est noté aux trois températures. La même tendance est notée dans le cas du Coflon XD déplastifié (Annexe 11) comme l'illustrent les résultats obtenus à 80 °C pour ce grade de PVDF (Figure 94).

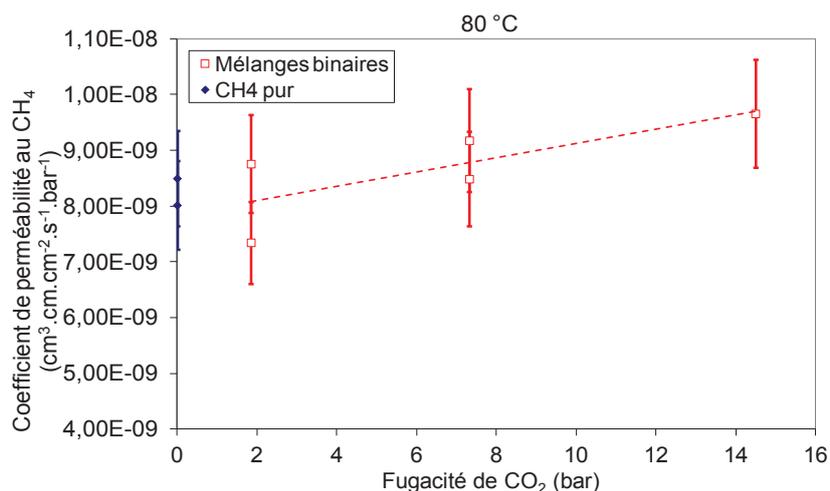


Figure 94 : Perméabilité du Coflon XD déplastifié au CH₄ pur (◆) et en mélange binaire (□) en fonction de la fugacité de CO₂ à 80 °C

Dans le cas des gaz purs, il a été montré que la fugacité (ou la pression) de CH₄ pouvait avoir un effet sur sa diffusion et sur sa solubilité, notamment à forte pression. Pour s'affranchir de ces éventuels effets, seuls les essais à 40 bar sont considérés pour la diffusion et la solubilité de CH₄ pur.

Les diffusions de CH₄ pur et en mélange avec CO₂ sont tracées en fonction de la fugacité de CH₄ à 80 °C dans la Figure 95.

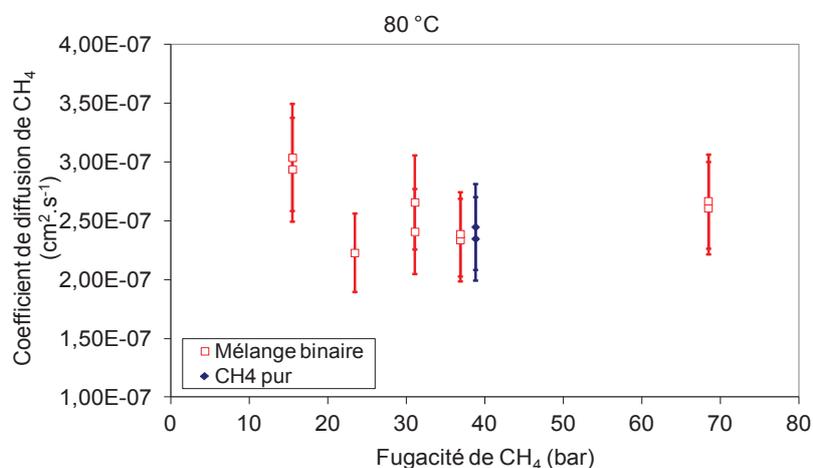


Figure 95 : Diffusion de CH₄ pur (◆) et en mélange binaire (□) dans le Coflon XD en fonction de sa fugacité à 80 °C

De légères différences sont notées selon les conditions, mais il n'apparaît pas de tendance marquée. Aussi il est probable que ce soit la présence de CO₂ qui influe sur la diffusion de CH₄. Les évolutions des coefficients de diffusion de CH₄ sont donc tracées en fonction de la fugacité de CO₂ sur la Figure 96.

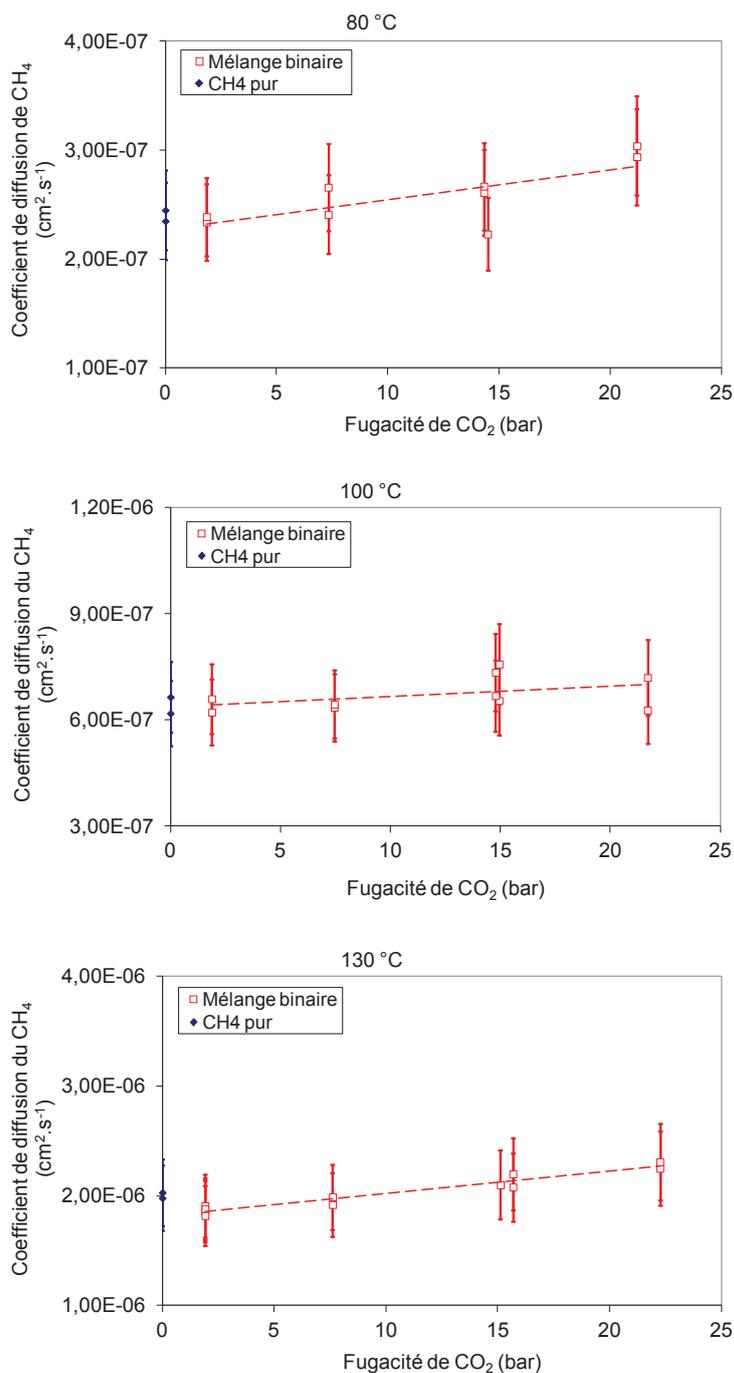


Figure 96 : Diffusion de CH₄ pur (♦) et en mélange binaire (□) dans le Coflon XD en fonction de la fugacité de CO₂ à 80 ; 100 et 130 °C

Pour les trois températures étudiées, la diffusion de CH₄ augmente avec la fugacité de CO₂, mais au vu des incertitudes, cet effet reste faible. Il avait été vu dans le cas de la diffusion du CO₂ pur que ce gaz était susceptible de plastifier le polymère, augmentant légèrement sa diffusion. Il serait donc cohérent que la diffusion de CH₄ soit également légèrement favorisée en présence de CO₂. D'autres essais à plus forte fugacité de CO₂ seraient néanmoins à considérer pour mieux mettre en évidence une éventuelle plastification du polymère. Dans le cas du Coflon XD déplastifié, pour des fugacités en CO₂ comprises

entre 0 et 15 bar, cette tendance n'est pas observée aux trois températures, ce qui conforte le faible impact du CO₂ sur la diffusion de CH₄ (Annexe 11).

En ce qui concerne le coefficient de solubilité, le CO₂ étant susceptible d'influer sur la solubilité de CH₄, les valeurs de ce coefficient sont également tracées en fonction de la fugacité de CO₂ sur la Figure 97. Les courbes de tendance discontinues reprennent les données obtenues en mélanges binaires.

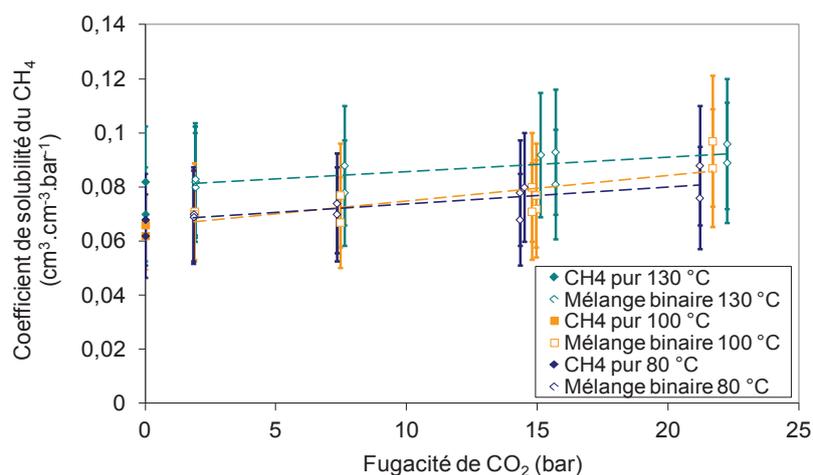


Figure 97 : Solubilité de CH₄ pur et en mélange binaire dans le Coflon XD en fonction de la fugacité de CO₂ à 80 ; 100 et 130 °C

Dans les conditions étudiées, il apparaît que plus la fugacité en CO₂ est élevée, plus la solubilité de CH₄ est importante. Ainsi, ces résultats mettent en évidence que le CO₂ favorise la sorption de CH₄.

Le même comportement est remarqué sur la sorption de CH₄ dans le Coflon XD déplastifié.

Cela ne va pas dans le sens d'une compétition de sorption, puisque ce phénomène entraînerait une diminution de la sorption des deux gaz en "compétition". Au contraire, cette observation confirme un changement d'environnement chimique. Dans cette hypothèse, la présence de CO₂ dans le PVDF rend l'environnement chimique plus favorable au CH₄, augmentant sa solubilité.

Cet effet semble plus marqué à 80 °C, ce qui peut être attribué à la solubilité de CO₂ qui est plus élevée à faible température, sa concentration est donc plus importante pour influencer sur la sorption de CH₄.

4.3.2.2.2 Modélisation des résultats obtenus pour le CH₄ en présence de CO₂

4.3.2.2.2.1 Loi de type Long – diffusion du CH₄ en mélanges

En gaz pur, il a été supposé que la diminution de diffusion observée entre 20 et 100 bar de CH₄ est un effet de contrainte. Cette hypothèse, qui semble cohérente, justifie que dans le cas de CH₄ pur, seuls les essais réalisés à 40 bar sont considérés. Cela signifie également que $A_{CH_4-CH_4} = 0$.

Il a également été noté que la diffusion de CH₄ semble dépendre de la présence de CO₂. La diffusion de CH₄ a par conséquent été tracée en fonction de la concentration en CO₂. Cela a permis de définir les paramètres de la loi de De Brun pour la modélisation de la diffusion de CH₄ dans le Coflon XD (Annexe 12) et le Coflon XD déplastifié (Annexe 13), ceux-ci sont reportés dans le Tableau 33 :

	Coflon XD	Coflon XD déplastifié
Température (°C)	$A_{CH_4-CO_2}$ (cm ³ .cm ⁻³)	$A_{CH_4-CO_2}$ (cm ³ .cm ⁻³)
80	0,049	0,083
100	0,038	-0,057
130	0,041	0,022

Tableau 33 : Paramètres de la modélisation de type Long pour la diffusion du CH₄ en mélange avec du CO₂ dans le Coflon XD et le Coflon XD déplastifié

Les valeurs des coefficients $A_{CH_4-CO_2}$ sont positives dans cinq cas sur six, comme il a été noté précédemment on observe une diminution de la diffusion de CH₄ quand la concentration de CO₂ augmente à 100 °C dans le Coflon XD déplastifié. De plus, il est important de souligner que les coefficients de corrélation R^2 sont très faibles dans le cas du polymère déplastifié. Cela rend compte d'effets très peu marqués qui restent à confirmer sur une gamme de concentration de CO₂ solubilisé plus étendue. A titre de comparaison, Prager et Long avaient déterminé des coefficients A de l'ordre de 0,05 cm³/cm³ pour rendre compte de l'effet plastifiant d'hydrocarbures purs (propane, butanes et pentanes) sur leur diffusion dans du poly-isobutylène à 35 °C [36].

4.3.2.2.2 Loi de type Flory Huggins – solubilité du CH₄ en mélanges

La solubilité de CH₄ pur dans le Coflon XD n'avait pas été modélisée du fait de la difficulté à identifier clairement le mécanisme mis en jeu. En mélange binaire, il a été observé que le CO₂ a tendance à favoriser la sorption de CH₄. Une modélisation est ici proposée pour les mélanges binaires.

Cette modélisation nécessitant la connaissance des coefficients $B_{CH_4-CH_4}$, ces derniers ont été déterminés à partir des résultats obtenus en CH₄ purs (Annexe 14). Puis, les données obtenues en mélanges binaires ont permis de déterminer les coefficients $B_{CH_4-CO_2}$. Ce travail a été fait aux trois températures pour le Coflon XD. Les coefficients qui en résultent sont listés dans le Tableau 34 :

Coflon XD		
Température (°C)	$B_{CH_4-CH_4}$ (cm ³ .cm ⁻³)	$B_{CH_4-CO_2}$ (cm ³ .cm ⁻³)
80	0,068	0,058
100	0,059	0,061
130	0,069	0,061

Tableau 34 : Paramètres de la modélisation de type Flory-Huggins pour la solubilité du CH₄ en mélange avec du CO₂ dans le Coflon XD

Il apparaît que les paramètres d'interactions CH₄-CH₄ et CH₄-CO₂ varient peu selon la température et ont des valeurs très proches. Cela sous entendrait que les deux types de molécules ont une influence similaire sur la sorption de CH₄ dans le PVDF. Il faut cependant rappeler que les gammes de concentration sur lesquelles les études ont été menées sont restreintes, notamment pour le CH₄ qui est beaucoup moins soluble que le CO₂ et que ces résultats préliminaires doivent donc être considérés avec toutes les précautions nécessaires.

4.3.2.3 Bilan du transport de CH₄ et de CO₂ purs et en mélanges

Pour les deux types de PVDF étudiés, des phénomènes similaires ont été observés aussi bien en gaz pur qu'en mélanges de gaz. Ces effets sont récapitulés dans ce paragraphe, afin d'interpréter les résultats, et de proposer des hypothèses quant aux mécanismes permettant d'expliquer les phénomènes observés.

- Diffusion :

Au niveau de la diffusion, il a été noté que le CO₂ favorise la diffusion à la fois de CO₂ et de CH₄. Ce phénomène est typique d'une plastification. Ainsi l'hypothèse retenue est que le CO₂ plastifie le PVDF : les molécules s'insèrent entre les chaînes macromolécules et grâce à des interactions favorables, elles vont faciliter les mouvements macromoléculaires, favorisant ainsi la diffusion des molécules sorbées.

Le CH₄ n'entraîne que peu d'effet sur la diffusion des deux gaz. Les interactions CH₄ / PVDF ne sont pas suffisamment favorables pour modifier de manière notable le comportement des membranes de PVDF et influencer significativement sur la diffusion des molécules sorbées.

- Solubilité :

La présence de CH₄ réduit la solubilité de CO₂ dans le PVDF (les coefficients $B_{CO_2-CH_4}$ sont négatifs). La première hypothèse qui a été énoncée pour expliquer cela est une compétition de sorption. Néanmoins, il apparaît que la présence de CO₂ augmente la solubilité de CH₄, ce qui se traduit par des coefficients $B_{CH_4-CO_2}$ positifs. Or une compétition de sorption aurait pour effet de réduire les solubilités des deux gaz présents en mélanges.

Si on se tourne vers les mécanismes décrits dans la littérature pour expliquer des phénomènes pouvant favoriser ou défavoriser la sorption de gaz dans un polymère, deux possibilités ont été évoquées : un changement d'environnement chimique et des interactions entre molécules diffusantes. Si on applique ces raisonnements à nos systèmes on se rend compte que ces mécanismes peuvent être liés. Le PVDF est composé de groupements CH_2 et CF_2 . La sorption des molécules CH_4 et CO_2 va changer l'environnement chimique de la membrane, modifiant les interactions respectives entre les différentes espèces.

La sorption de CO_2 est favorisée par des interactions $\text{CO}_2 - \text{CF}_2$ favorables [162]. Dans l'hypothèse d'un changement d'environnement chimique, la présence de CH_4 modifierait l'environnement chimique, conduisant à des interactions $\text{CO}_2 - \text{CH}_4$ moins favorables que $\text{CO}_2 - \text{CF}_2$, réduisant la solubilité de CO_2 .

Au contraire, les interactions $\text{CH}_4 - \text{CF}_2$ sont défavorables et la présence de CO_2 conduirait à la création d'interactions $\text{CH}_4 - \text{CO}_2$ plus favorables que $\text{CH}_4 - \text{CF}_2$, augmentant la solubilité de CH_4 .

Ces hypothèses sont encore à confirmer. Dans cette optique, l'utilisation de la modélisation moléculaire appliquée au cas du PVDF sera un outil précieux.

- Effets de contrainte :

Ainsi les effets de CH_4 et de CO_2 ont été modélisés pour la diffusion et la solubilité de ces gaz purs et en mélanges binaires. Néanmoins, il reste un effet dont nous avons peu parlé dans ce chapitre : l'effet de contrainte liée à la pression. Il est possible que cet effet soit perceptible au niveau de la diffusion de CH_4 entre 20 et 100 bar, mais les écarts sont trop faibles pour modéliser cet impact. Aussi des essais à des pressions supérieures à 100 bar seraient nécessaires pour mieux cerner cet effet. Il serait certainement perceptible aussi bien au niveau de la diffusion que de la solubilité.

Il nous semble que la simulation moléculaire pourrait être un outil particulièrement intéressant et puissant. Elle permettrait notamment de différencier les effets de contrainte hydrostatique des effets de plastifications / de changement d'environnement chimique qui s'opposent à fortes pressions. Cette différenciation est indispensable pour mieux comprendre et modéliser les phénomènes mis en jeu. Malheureusement, nous ne sommes pas encore en mesure de représenter les chaînes PVDF par simulation moléculaire.

4.3.3 Etude du transport de mélanges ternaires contenant de faibles teneurs d' H_2S

L'objectif est maintenant de voir comment la présence de CH_4 et de CO_2 peuvent influencer sur la perméation d' H_2S . L'intérêt est également de voir comment se comporte le gaz H_2S , notamment aux très faibles fugacités. Pour cela nous disposons de deux cellules spécifiques. Une cellule à Solaize, fonctionnant sur le même principe que la T342, reliée uniquement à un détecteur TCD et qui permet

de travailler avec des quantités importantes d' H_2S (avec des pressions partielles supérieures à 1 bar), et la cellule T449 conçue à Rueil spécialement pour étudier la perméabilité de polymères à des mélanges contenant de faibles proportions d' H_2S (inférieure à 1 %). Pour cela, ce dispositif est relié à un second détecteur de type PFPD qui permet la détection et la quantification de faibles teneurs en H_2S (Cf. partie 3.3.1.2.2 ; p 91).

Ces deux cellules ont été mises à profit ici pour étudier les propriétés barrières du Coflon XD.

Afin de pouvoir comparer ces résultats aux valeurs obtenues précédemment dans le cas de mélanges binaires CH_4/CO_2 , la pression totale considérée est 40 bar et les températures 80 ; 100 et 130 °C. La seule exception étant des données disponibles à Solaize avec le mélange B (1 % en H_2S) à 100 bar.

4.3.3.1 Cas de l' H_2S

Le premier mélange étudié est le mélange A ayant pour composition molaire 0,1 % d' H_2S , 20 % de CO_2 et 79,9 % de CH_4 . Avant de présenter les résultats obtenus en mélanges ternaires, il est nécessaire d'évoquer deux observations faites sur les premiers essais.

La première observation inattendue faite dans le cas du mélange A, est une diminution de la perméabilité à l' H_2S quand la température augmente entre 80 et 130 °C. Les coefficients de perméabilité mesurés sont en outre sensiblement plus faibles que ceux mesurés avec 3 bar d' H_2S pur et 100 bar de mélange B (contenant 1 % d' H_2S) à Solaize avec le détecteur TCD.

Ces résultats s'accompagnent sur la chromatographie gazeuse de la présence d'un deuxième pic qui apparaît juste après celui de l' H_2S sur la voie PFPD. Le détecteur PFPD permet de détecter des composés contenant du soufre ou du phosphore. Or il a été ici calibré spécifiquement pour la détection de composés soufrés, ce qui signifie que le deuxième pic qui apparaît est bien représentatif d'un composé soufré (Figure 98).

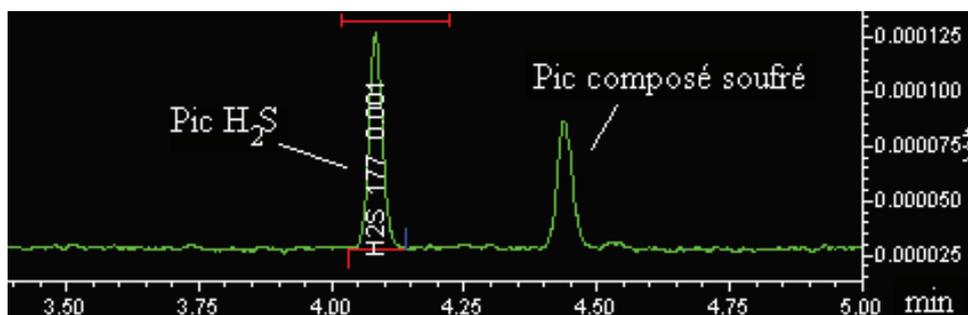


Figure 98 : Illustration de l'apparition du deuxième pic correspondant à un composé soufré

Ce deuxième pic apparaît uniquement à 130 °C.

Afin de comprendre ces observations inhabituelles, des tests complémentaires ont été effectués.

- Tout d'abord, des essais ont été réalisés à 130 °C sur du Coflon XD déplastifié et sur du Coflon déplastifié. Ils font toujours apparaître ce deuxième pic sur la voie PFPD, ce qui signifie que ce pic n'est pas dû à la présence de plastifiant.
- D'autres tests réalisés avec un mélange binaire CH₄/CO₂ à 130 °C, n'entraînent pas la formation de ce second pic sur la voie PFPD, cela nous prouve que ce n'est pas un problème lié à une pollution du dispositif expérimental. Ce deuxième pic est bien lié à la présence d'H₂S.
- Afin de voir l'évolution de la perméabilité à plus basse température, des essais ont été réalisés avec le mélange A à 60 °C.
- Enfin, dans le but de vérifier si des effets de fugacité entrent en jeu, le mélange B (contenant 1 % d'H₂S) a été étudié à 40 bar avec la cellule de perméabilité reliée au détecteur PFPD (T449) et avec celle de Solaize détectant l'H₂S par voie TCD.

Le Tableau 35 regroupe les résultats d'H₂S obtenus dans les cas énoncés ci-avant :

Pression totale (bar)	Fugacité d'H ₂ S (bar)	Voie de détection de l'H ₂ S	Coefficient de perméabilité (cm ³ .cm.cm ⁻² .s ⁻¹ .bar ⁻¹)	Coefficient de diffusion (cm ² .s ⁻¹)	Coefficient de solubilité (cm ³ .cm ⁻³ .bar ⁻¹)
60 °C					
40	0,04	PFPD	3,01.10 ⁻⁸	4,74.10 ⁻⁸	0,636
80 °C					
40	0,04	PFPD	5,46.10 ⁻⁸	1,24.10 ⁻⁷	0,442
100	0,67	TCD	2,45.10 ⁻⁷	2,14.10 ⁻⁷	1,148
40	0,43	TCD	5,97.10 ⁻⁸		
40	0,43	PFPD	9,30.10 ⁻⁸	1,53.10 ⁻⁷	0,603
100 °C					
40	0,04	PFPD	5,11.10 ⁻⁸	5,61.10 ⁻⁷	0,097
100	0,72	TCD	5,35.10 ⁻⁷	5,07.10 ⁻⁷	1,048
40	0,43	PFPD	1,77.10 ⁻⁷	3,59.10 ⁻⁷	0,472
130 °C					
40	0,04	PFPD	2,81.10 ⁻⁸	1,68.10 ⁻⁶	0,016
100	0,77	TCD	1,20.10 ⁻⁶	1,65.10 ⁻⁶	0,730
40	0,42	TCD	5,16.10 ⁻⁷		
40	0,42	PFPD	2,54.10 ⁻⁷		

Tableau 35 : Coefficients de perméabilité, de diffusion et de solubilité d'H₂S en mélange avec CO₂ et CH₄ dans le Coflon XD à 80 ; 100 et 130 °C pour des pressions totales de 40 et 100 bar

Des écarts élevés sont notés selon les conditions des essais réalisés. Afin de mieux les illustrer, ces données sont comparées à celles obtenues avec 3 bar d'H₂S pur à Solaize, sous forme de courbes d'Arrhenius (Figure 99).

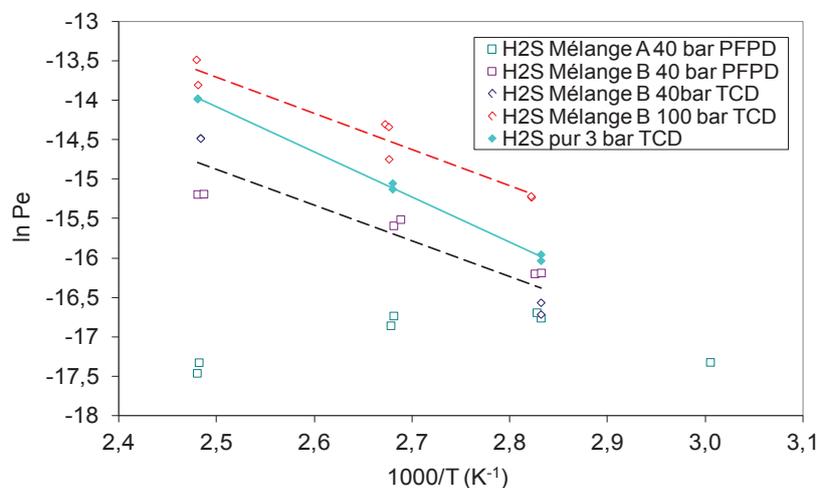


Figure 99 : Courbes d'Arrhenius des coefficients de perméabilité du Coflon XD à H₂S pur et dans différentes conditions de mélanges

Malgré les écarts importants entre les résultats obtenus via un détecteur TCD et PFPD pour le mélange B à 40 bar, une seule courbe de tendance reprend les données obtenues par les deux cellules de perméabilité.

Tout d'abord, il apparaît que c'est dans le cas du mélange B à 100 bar que la perméabilité à l'H₂S est la plus élevée. Cela peut s'expliquer par une fugacité de CO₂ élevée (entre 15 et 17 bar selon la température) qui est susceptible de favoriser la perméation d'H₂S par rapport aux essais réalisés en H₂S pur.

Les essais réalisés avec 40 bar de mélange B (contenant 0,95 % d'H₂S) et surtout 40 bar de mélange A (contenant 0,1 % d'H₂S) montrent des perméabilités sensiblement plus faibles que ceux réalisés avec de l'H₂S pur. Cela peut être dû à des pressions partielles d'H₂S plus faibles. Les écarts observés sont dus à des coefficients de solubilité qui diffèrent sensiblement, alors que les diffusions évoluent peu selon les mélanges et les pressions étudiés (Cf. Tableau 35). L'essai réalisé à 60 °C montre qu'entre 60 et 80 °C, la perméabilité augmente avec la température.

L'hypothèse retenue pour expliquer ces phénomènes est une réaction chimique parasite entre l'H₂S et un adjuvant du Coflon XD (autre que le plastifiant). Il est probable que cette réaction soit thermo-activée, ce qui explique que le coefficient de perméabilité augmente entre 60 et 80 °C, puis diminue

entre 80 et 130 °C. Les produits de la réaction seraient dans cette hypothèse, responsable du deuxième pic qui apparaît sur la voie PFPD à 130 °C.

4.3.3.2 Cas du CH₄ et du CO₂

Les résultats de perméabilité au CH₄ et au CO₂ issus des essais réalisés en mélanges ternaires à 40 bar sont présentés dans la Figure 100 sous forme de courbes d'Arrhenius. Cette représentation permet de pouvoir comparer les résultats sur un seul graphique avec ceux obtenus en mélange binaire CH₄/CO₂ composé de 20 % de CO₂. Trois dispositifs différents ont donc été utilisés pour l'obtention de ces données :

- La T342, cellules de perméabilité montées en parallèles reliées à un détecteur TCD permettant de détecter le CO₂ et le CH₄ (utilisé pour le mélange binaire à Rueil).
- La cellule T449, reliée au détecteur PFPD pour les faibles teneurs en H₂S et à un détecteur TCD pour le CH₄ et le CO₂ (pour les mélanges A et B analysés à Rueil).
- Une cellule se trouvant à Solaize permettant de détecter les trois gaz étudiés via un détecteur TCD (pour le mélange B analysé à Solaize).

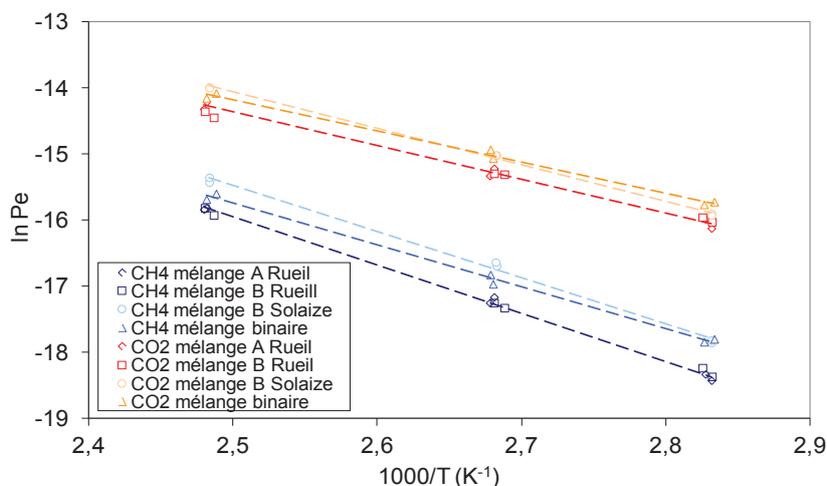


Figure 100 : Courbes d'Arrhenius des coefficients de perméabilité du Coflon XD à CH₄ et CO₂ dans différentes conditions de mélanges à 40 bar

Les résultats obtenus via le dispositif T449 relié au détecteur PFPD avec les mélanges A et B montrent des perméabilités au CO₂ et au CH₄ identiques quelle que soit la composition du mélange. Cela met en évidence que dans ces conditions d'étude, la différence de fugacité d'H₂S n'influe pas sur le transport de CH₄ et CO₂. De faibles écarts sont notés entre les données, ils peuvent être expliqués par l'utilisation de dispositifs différents.

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, de nombreuses données expérimentales ont été obtenues par le biais de cellules de perméation spécifiques pour des gammes assez étendues de température, pression et compositions de gaz pour deux polymères fluorés : le Coflon XD et le Coflon XD déplastifié.

Tout d'abord, l'étude de la perméabilité aux gaz purs met en évidence des effets de concentration dans les cas de la diffusion de CO_2 et de la sorption de CO_2 et de CH_4 . Pour ces deux gaz, une augmentation de la fugacité entraîne une augmentation de leur concentration dans le polymère, ce qui favorise leur solubilité. Dans le cas de CO_2 , une augmentation de la diffusion est également notée, laissant présager une plastification du PVDF en présence de ce gaz. En gaz pur, la diffusion de CH_4 semble légèrement ralentie entre 20 et 100 bar, ce qui peut être dû à un effet de contrainte mécanique.

La conséquence de ces effets est une nette augmentation de la perméabilité au CO_2 quand la pression augmente entre 5 et 40 bar. Les effets concernant le méthane se compensent et on ne note pas d'évolution de la perméabilité à ce gaz quand la pression augmente de 20 à 100 bar.

Des mélanges CH_4/CO_2 ont par la suite été étudiés. Il apparaît que la présence de CH_4 limite la sorption de CO_2 , alors qu'elle ne semble pas influencer sur sa diffusion. La présence de CO_2 semble légèrement favoriser la diffusion de CH_4 et augmente significativement la sorption de ce gaz. Les effets liés à la sorption peuvent être expliqués par un changement d'environnement chimique, la présence de CO_2 rendant l'environnement plus propice pour la sorption de CH_4 , alors que le CH_4 rend l'environnement moins favorable pour les molécules de CO_2 . L'augmentation de la diffusion de CH_4 quand la fugacité de CO_2 augmente peut s'expliquer par une plastification du PVDF en présence de CO_2 .

Des expériences ont été réalisées avec des mélanges ternaires contenant de l' H_2S . Il semble qu'une réaction thermo-activée conduise à une sous-estimation du coefficient de perméabilité à l' H_2S , en particulier à forte température et très faible fugacité d' H_2S .

Chapitre 5

Perméabilité du polyéthylène aux mélanges de gaz

5.1 Introduction

Les objectifs de ce chapitre sont d'étudier les manifestations d'effets mélanges pour le polyéthylène. Pour ce faire, ce chapitre est composé de quatre parties.

Tout d'abord, les effets observés pour des mélanges binaires et ternaires à des pressions allant jusqu'à 100 bar seront examinés. Dans cette première partie, des données expérimentales et de simulation moléculaire seront exposées et discutées.

Dans un deuxième temps, l'étude sera étendue à de plus fortes pressions. La simulation moléculaire sera mise à profit dans le but d'analyser la sorption des gaz purs et en mélanges à des pressions jusqu'à 2000 bar.

Cette méthode sera ensuite utilisée pour se focaliser sur les faibles pressions partielles d'H₂S. En effet, la sorption de ce gaz dans les polymères est très peu connue car très peu étudiée dans la littérature. Après avoir étudié son comportement dans des gammes de pressions allant jusqu'à 100 bar, puis jusqu'à 1000 bar, l'objectif sera d'analyser sa sorption dans la gamme 0,001 – 7 bar. Dans cette optique la solubilité de ce gaz dans le PE sera étudiée pur, puis en conditions de mélanges avec de fortes proportions de méthane.

Enfin, toutes les données obtenues en simulation moléculaire seront utilisées afin de développer un modèle semi-empirique.

5.2 Etude du transport de gaz pour des pressions totales allant jusqu'à 100 bar

5.2.1 Résultats issus d'approches expérimentales

Des travaux expérimentaux sur la perméabilité du PE aux mélanges de gaz ont été menés à IFPEN, pour des applications de type transport de fluides pétroliers et de distribution de gaz naturel. Ainsi, une étude publiée par Klopffer et ses collaborateurs [145] a consisté à étudier la perméabilité du PE3802, notamment à des mélanges CH₄ – CO₂ avec des compositions molaires de 0 ; 5 ; 20 ; 40 ; 70 et 100 % en CO₂ ; à une température de 60 °C et une pression totale de 40 bar.

La perméabilité a été calculée ici en fugacité et dans ces conditions, les coefficients de perméabilité des gaz étudiés ne varient pas en fonction de la composition, comme le montre la Figure 101. Aucun effet mélange n'a été donc observé : le comportement est celui d'un mélange idéal où la présence d'un deuxième gaz n'influe pas sur les propriétés de transport du premier :

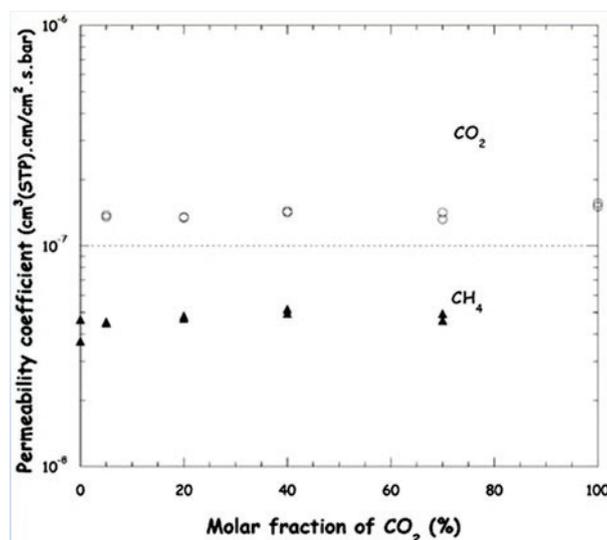


Figure 101 : Evolution du coefficient de perméabilité de CH₄ et CO₂ en fonction de la fraction molaire en CO₂ [145]

Ainsi dans ces systèmes, il n'y a pas d'interaction spécifique gaz – gaz ou polymère – gaz, qui influencerait sur les paramètres de transport des gaz en condition de mélange. Cette observation a été confirmée par simulation moléculaire par Memari *et al.* [163].

A notre connaissance, aucune autre publication ne traite de la perméabilité du PE à des mélanges composés de CH₄ et de CO₂.

D'autres essais en mélanges binaires et ternaires contenant de l'H₂S ont été réalisés à IFPEN dans le cadre d'un partenariat avec Technip Flexi France. Nous nous proposons de faire un bilan des essais effectués sur le PE3802 et de les interpréter.

Les mélanges étudiés sont des mélanges binaires et ternaires comportant du CH₄ ; du CO₂ et de l'H₂S. Les mélanges B ; D ; F et G sont considérés, les compositions molaires de ces mélanges sont rappelées dans le Tableau 36 :

Nom / type de mélange	Proportion de CH ₄ (%)	Proportion de CO ₂ (%)	Proportion d'H ₂ S (%)
Mélange B	79,05	20	0,95
Mélange D	99,05	0	0,95
Mélange F	95	3	2
Mélange G	91,5	4,5	4

Tableau 36 : Composition molaire des mélanges étudiés à IFPEN pour la perméabilité du PE3802 aux mélanges de gaz

Ces mélanges ont été étudiés à 100 bar de pression totale et 60 °C.

Des données ont également été obtenues en gaz pur jusqu'à 80 bar pour le CH₄ ; 40 bar pour le CO₂ et 15 bar pour l'H₂S.

Comme il a été noté, peu d'études relatent de la perméation de l'H₂S dans les polymères. En outre, aucune donnée expérimentale de perméabilité du polyéthylène à l'H₂S n'a été publiée. En effet, ce gaz est très toxique, très réactif et il est très difficile de travailler avec celui-ci. Ainsi les résultats obtenus avec ce gaz, pur et en mélanges, sont-ils particulièrement intéressants.

5.2.1.1 Etude du transport des gaz purs

Avant d'étudier le comportement du polymère en présence de mélanges, il est important de pouvoir le caractériser pour les gaz purs. Les paramètres de transport de CH₄, CO₂ et H₂S dans le polyéthylène à 60 °C sont présentés dans le Tableau 37.

Pression (bar)	Fugacité (bar)	Perméabilité (cm ³ .cm.cm ⁻² .s ⁻¹ .bar ⁻¹)	Diffusion (cm ² .s ⁻¹)	Solubilité (cm ³ .cm ⁻³ .bar ⁻¹)
CH₄ pur				
81,3	72,8	4,30.10 ⁻⁸	5,10.10 ⁻⁷	0,084
80,4	72,0	4,44.10 ⁻⁸	4,85.10 ⁻⁷	0,091
40,0	37,2	5,22.10 ⁻⁸	4,00.10 ⁻⁷	0,13
CO₂ pur				
15,8	14,9	1,21.10 ⁻⁷	7,48.10 ⁻⁷	0,16
16,5	15,5	1,08.10 ⁻⁷	7,50.10 ⁻⁷	0,14
40,0	34,1	1,25.10 ⁻⁷	7,58.10 ⁻⁷	0,16
H₂S pur				
14,8	13,6	4,18.10 ⁻⁷	4,83.10 ⁻⁷	0,86
10,0	9,02	2,67.10 ⁻⁷	4,83.10 ⁻⁷	0,55
3,04	2,99	2,04.10 ⁻⁷	3,56.10 ⁻⁷	0,58

Tableau 37 : Coefficients de perméabilité, de diffusion et solubilité de CH₄, de CO₂ et d'H₂S purs dans le PE à 60 °C

Ces propriétés de transport sont tracées en fonction de la fugacité de chacun des gaz sur les Figures 102 et 103.

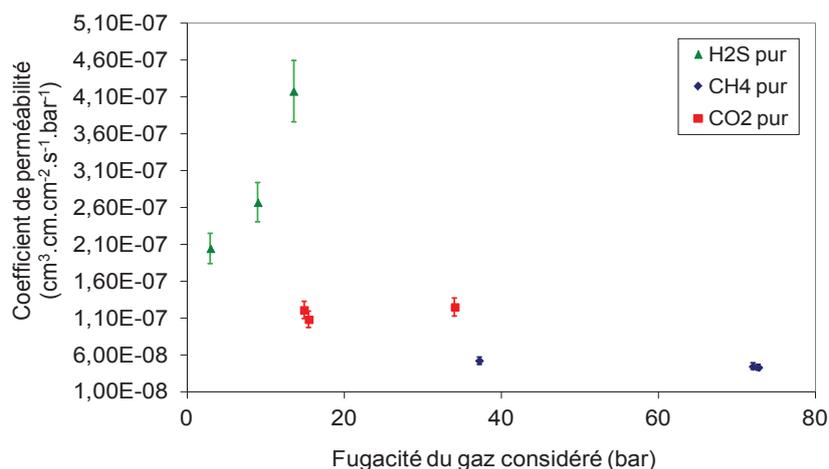


Figure 102 : Perméabilité du PE3802 au CH₄, au CO₂ et à l'H₂S en fonction de leur fugacité à 60 °C

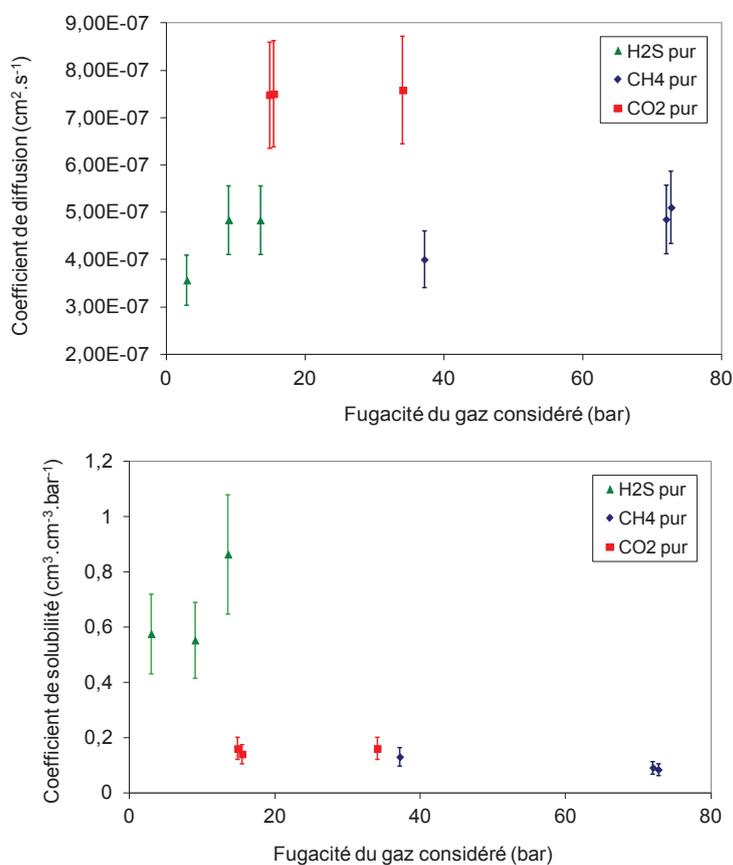


Figure 103 : Diffusion (en haut) et solubilité (en bas) de CH₄, CO₂ et H₂S dans le PE3802 à 60 °C

Tout d'abord, il apparaît que la perméabilité à ces trois gaz varie beaucoup (Figure 102). Entre le méthane et l'H₂S un écart proche d'un facteur 10 est observé. Moins d'écart est noté au niveau de la diffusion. Cela peut s'expliquer par le fait que ces trois molécules ont un volume molaire similaire. La forme de la molécule peut également jouer un rôle important sur la diffusion et une diffusion plus rapide du CO₂ peut s'expliquer par la forme linéaire de la molécule. Ainsi, les écarts de perméabilité

entre les trois gaz sont principalement dus à des écarts importants des coefficients de solubilité. Ce qui s'explique par la différence de nature des interactions entre les différents gaz et le PE.

Dans les conditions d'étude, les propriétés de transport du méthane et du CO₂ évoluent peu en fonction de la fugacité (Figure 103). La fugacité et la pression n'ont donc pas d'effet sur la solubilité et la diffusion. Cela suggère un mode de sorption de type Henry et une diffusion non dépendante de la concentration de gaz dans le polymère. Ce qui est cohérent avec les données disponibles dans la littérature, notamment une étude menée en gaz purs par Kamiya *et al.* qui montre que la sorption de CH₄ ainsi que de CO₂ dans du PEBD suit un mode de Henry à 25 °C [44].

La perméation d'H₂S est quant à elle favorisée par sa fugacité. Cette augmentation de perméabilité semble liée à des effets conjugués de la diffusion et de la solubilité de ce gaz dans le PE. Cela suppose un mode de sorption de type Flory-Huggins.

5.2.1.2 Etude du transport de mélanges de gaz

5.2.1.2.1 Etude du transport de CH₄

Il a été vu que la fugacité de CH₄ ne semblait influencer ni sur sa diffusion, ni sur sa solubilité dans le PE. A présent, l'objectif est de voir si la présence simultanée de gaz CO₂ et/ou H₂S ont une influence sur le transport du méthane. Dans cette optique, toutes les valeurs obtenues en mélanges sont reportées dans le Tableau 38. Notons que pour chaque type de mélange, au minimum deux essais ont été réalisés. Les valeurs reportées dans le tableau sont des moyennes de ces essais, ces données sont également présentées sous forme de graphiques où les propriétés de transport sont tracées en fonction de la fugacité de CH₄ (Figures 104 et 105).

Pression totale (bar)	Mélange	Fugacité de CH ₄ (bar)	Perméabilité (cm ³ .cm.cm ⁻² .s ⁻¹ .bar ⁻¹)	Diffusion (cm ² .s ⁻¹)	Solubilité (cm ³ .cm ⁻³ .bar ⁻¹)
100,9	B	70,2	5,12.10 ⁻⁸	4,65.10 ⁻⁷	0,109
100,4	D	87,2	4,54.10 ⁻⁸	4,15.10 ⁻⁷	0,109
99,1	F	82,8	5,39.10 ⁻⁸	5,31.10 ⁻⁷	0,102
113,8	G	90,2	5,33.10 ⁻⁸	5,46.10 ⁻⁷	0,098

Tableau 38 : Coefficients de perméabilité, de diffusion et de solubilité du CH₄ en mélange dans le PE à 60 °C

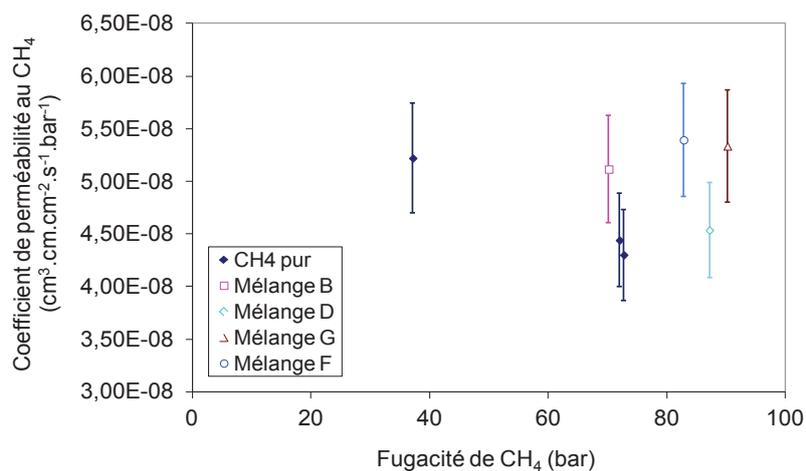


Figure 104 : Perméabilité du PE3802 au CH₄ en fonction de sa fugacité à 60 °C en gaz pur et en mélanges

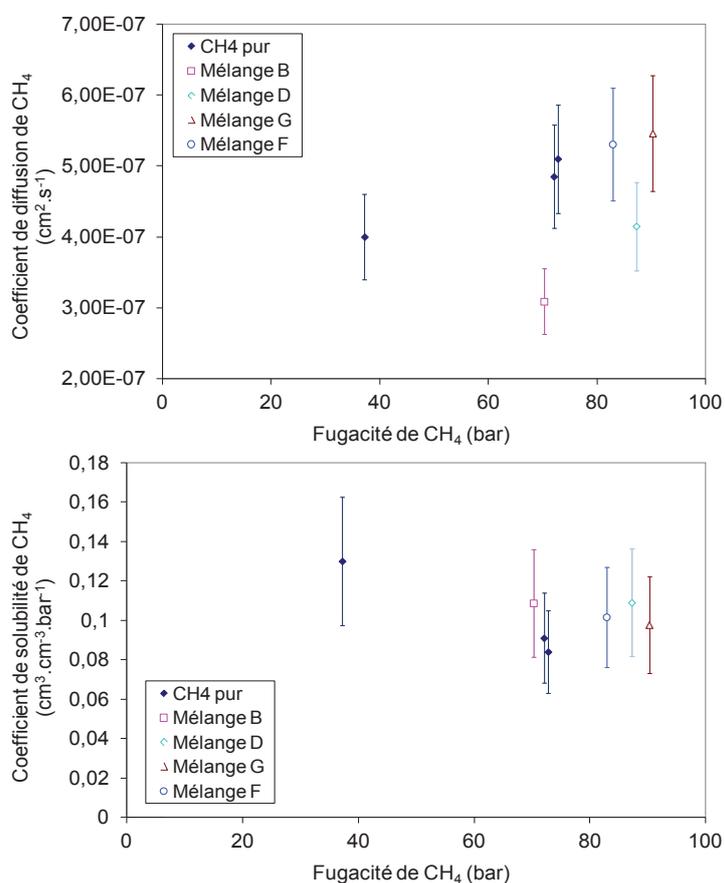


Figure 105 : Evolution des coefficients de diffusion et de solubilité du CH₄ dans le PE3802 en fonction de sa fugacité à 60 °C en gaz pur et en mélanges

Ces résultats montrent qu'il y a peu d'effet de la composition des mélanges sur la perméabilité du PE au CH₄ qui semble constante (Figure 104). La diffusion et la solubilité varient également très peu avec la composition (Figure 105). Ces observations sont en accord avec celles faites par Klopffer *et al.*

[145] qui ne notent pas d'évolution de la perméabilité d'un PE au CH₄ en fonction de la composition de mélanges binaires CH₄/CO₂. Il ne semble donc pas y avoir d'effet mélange dans ces conditions.

5.2.1.2.2 Etude du transport de CO₂

Les coefficients rendant compte de la perméation du CO₂ dans le PE en conditions de mélanges à 60 °C, sont présentés dans le Tableau 39 et dans les Figures 106 et 107.

Pression totale (bar)	Mélange	Fugacité de CO ₂ (bar)	Perméabilité (cm ³ .cm.cm ⁻² .s ⁻¹ .bar ⁻¹)	Diffusion (cm ² .s ⁻¹)	Solubilité (cm ³ .cm ⁻³ .bar ⁻¹)
100,9	B	14,6	1,22.10 ⁻⁷	6,12.10 ⁻⁷	0,199
99,1	F	2,2	1,33.10 ⁻⁷	7,61.10 ⁻⁷	0,175
113,8	G	3,7	1,32.10 ⁻⁷	7,86.10 ⁻⁷	0,168

Tableau 39 : Coefficients de perméabilité, de diffusion et de solubilité du CO₂ en mélange dans le PE à 60 °C

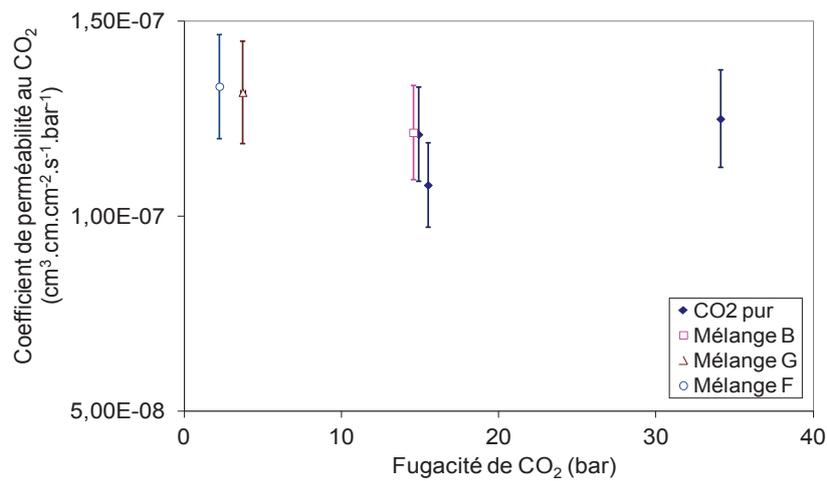


Figure 106 : Perméabilité du PE3802 au CO₂ en fonction de sa fugacité à 60 °C en gaz pur et en mélanges

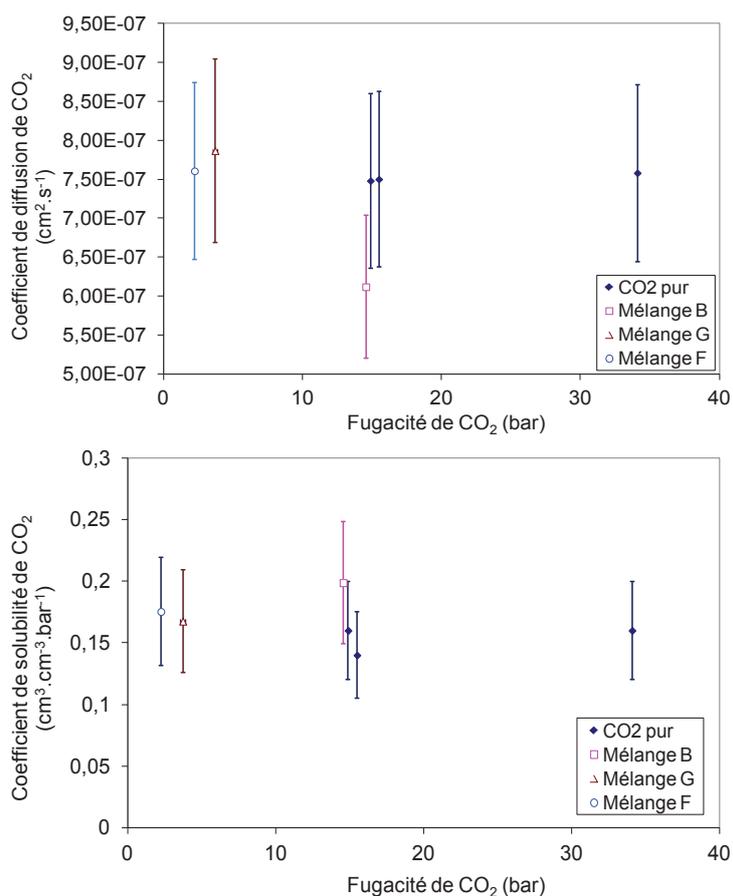


Figure 107 : Evolution des coefficients de diffusion et de solubilité du CO₂ dans le PE3802 en fonction de sa fugacité à 60 °C en gaz pur et en mélanges

Dans ces conditions expérimentales, peu d'écart est noté au niveau de la perméabilité (Figure 106), de la solubilité et de la diffusion (Figure 107). La présence de CH₄ et de faibles proportions d'H₂S ne semblent pas influencer sur la perméation du CO₂ à travers le PE, en accord avec les travaux de Klopffer *et al.* [145].

5.2.1.2.3 Etude du transport de l'H₂S

Les résultats de perméabilité du PE à l'H₂S en condition de mélange sont reportés dans le Tableau 40.

Pression totale (bar)	Mélange	Fugacité d'H ₂ S (bar)	Perméabilité (cm ³ .cm.cm ⁻² .s ⁻¹ .bar ⁻¹)	Diffusion (cm ² .s ⁻¹)	Solubilité (cm ³ .cm ⁻³ .bar ⁻¹)
100,9	B	0,63	2,62.10 ⁻⁷	2,97.10 ⁻⁷	0,804
100,4	D	0,64	2,57.10 ⁻⁷	2,48.10 ⁻⁷	1,040
99,1	F	1,31	1,90.10 ⁻⁷	5,24.10 ⁻⁷	0,361
113,8	G	2,83	1,96.10 ⁻⁷	5,17.10 ⁻⁷	0,378

Tableau 40 : Coefficients de perméabilité, de diffusion et solubilité d'H₂S en mélange dans le PE à 60 °C

Peu d'écarts de perméabilité à l'H₂S sont notés selon les compositions de mélange. Les valeurs de perméabilité obtenues avec les mélanges B et D sont similaires, or la seule différence entre ces mélanges est la présence de 20 % de CO₂ dans le mélange B. Cela signifie que le CO₂ n'a pas d'influence significative sur la perméation d'H₂S. Dans le cas du mélange G, la perméabilité est proche de celle obtenue avec 3 bar d'H₂S pur pour une fugacité équivalente, ce qui montre que le méthane n'a pas d'influence sur la perméation d'H₂S dans ces conditions.

Les données de perméabilité, de diffusion et de solubilité sont tracées en fonction de la fugacité d'H₂S et comparées aux données obtenues en gaz pur (Figures 108 et 109).

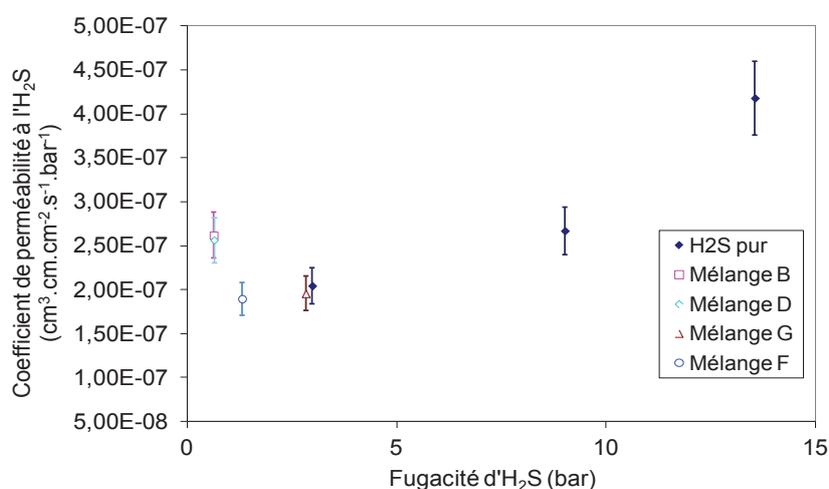


Figure 108 : Perméabilité du PE3802 à l'H₂S en fonction de sa fugacité à 60 °C en gaz pur et en mélanges

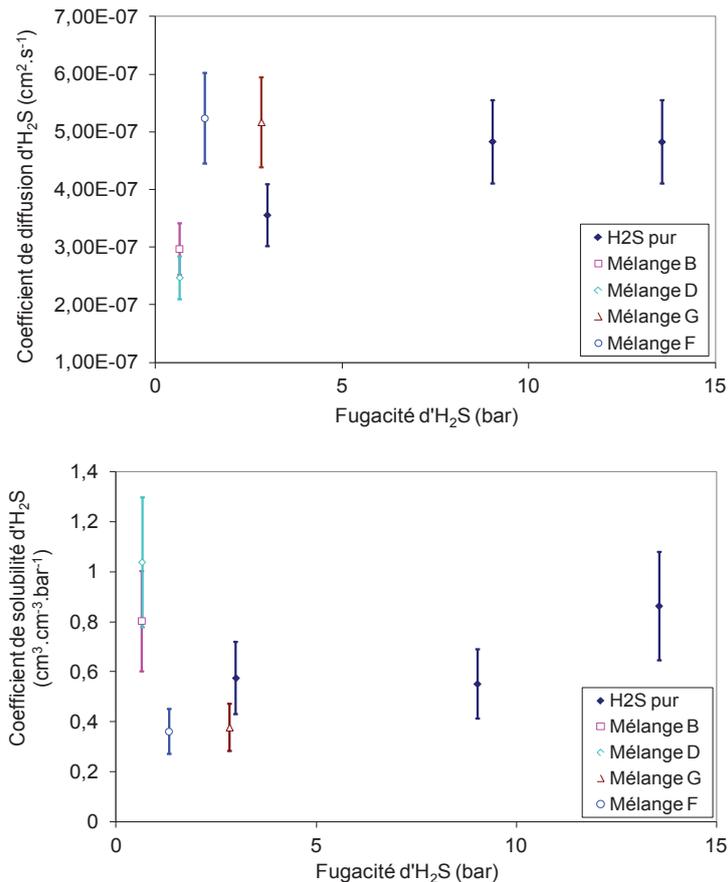


Figure 109 : Evolution des coefficients de diffusion et de solubilité de l'H₂S dans le PE3802 en fonction de sa fugacité à 60 °C en gaz pur et en mélanges

Ces figures illustrent l'influence de la fugacité d'H₂S sur sa perméation. Plus la fugacité augmente, plus le coefficient de perméabilité à l'H₂S augmente. Au niveau de la diffusion et de la solubilité, des écarts élevés sont observés selon les compositions des mélanges. Néanmoins, dans les deux cas, les données sont dispersées et il est difficile de conclure à un effet de solubilité et/ou de diffusion.

5.2.1.3 Bilan

D'un point de vue expérimental, une quantité importante de données effectuées sur du PE en mélanges de gaz à 60 °C est disponible.

Dans le cas de systèmes composés de CH₄ et/ou CO₂ et/ou H₂S et pour des pressions allant jusqu'à 100 bar, il n'apparaît pas d'effet mélange. La présence d'un gaz de nature différente ne semble pas influencer sur la diffusion et la sorption de ces trois gaz, dans les conditions étudiées, quel que soit le gaz.

Il semble que le mode de sorption de CH₄ et de CO₂ soit de type Henry et que leur diffusion dans le PE ne dépende pas de leur fugacité.

La perméabilité du PE à l'H₂S augmente quand la fugacité de ce gaz augmente. Cet effet peut être lié à une augmentation de la diffusion et/ou de la solubilité de ce gaz.

Tous ces effets sont néanmoins à confirmer avec des mélanges couvrant une gamme de compositions plus large, notamment avec des pressions partielles d' H_2S plus élevées. C'est ce qui est proposé dans la partie suivante (5.2.2) où cette étude est élargie grâce à l'utilisation de la simulation moléculaire.

5.2.2 Simulation moléculaire appliquée à l'étude de la solubilité

Dans cette partie, les résultats obtenus par simulation moléculaire seront exposés pour des conditions de pression et de température similaires à celles utilisées dans la partie expérimentale. Comme il a été mentionné dans le chapitre 2, les calculs de simulation moléculaire faits dans ce travail sont de type Monte Carlo dans l'ensemble osmotique. Les informations principales recueillies dans cette partie sont donc la solubilité de gaz et le gonflement de la matrice.

Dans cette étude, les calculs simulent la sorption de gaz purs et de mélanges de gaz dans la phase amorphe du PE à 60 °C et pour des pressions totales de 100 bar. Les mélanges étudiés sont des mélanges binaires CH_4/CO_2 ; $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{S}$ et $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$. Les compositions des mélanges ternaires B ; F et G ont également été considérées.

5.2.2.1 Conditions des simulations

Avant de présenter les résultats obtenus par simulation moléculaire, il convient de décrire les conditions utilisées pour ces simulations.

Rappelons tout d'abord que la méthode utilisée pour cette partie a été développée pour l'étude de la sorption de gaz purs dans le PE semi-cristallin à différentes températures (ambiante, 60 °C et 80 °C) par Memari *et al.* [126]. Elle a en outre été étendue à la sorption de certains mélanges CH_4/CO_2 et CH_4/H_2 [163]. L'objectif est ici de l'appliquer à des mélanges contenant de l' H_2S .

Les calculs sont réalisés en deux étapes : les fugacités sont tout d'abord calculées via la méthode des insertions fantômes dans l'ensemble NPT. Ces fugacités sont ensuite utilisées pour les calculs effectués dans l'ensemble osmotique simulant la solubilité de gaz dans la phase amorphe du PE.

5.2.2.1.1 Simulations réalisées dans l'ensemble NPT

Les simulations effectuées dans l'ensemble NPT pour la détermination des fugacités sont faites dans des boîtes contenant au moins 50 molécules de chaque constituant du mélange. Selon la composition des mélanges, le nombre total de molécules varie entre 500 et 10000.

Les probabilités de tentatives de mouvements Monte Carlo des simulations NPT, choisies afin d'avoir un échantillonnage optimal de la boîte de simulation, sont résumées dans le Tableau 41 :

Mouvement	Rotation	Translation	Changement de volume	Insertion fantôme
Probabilité	0,35	0,35	0,05	0,25

Tableau 41 : Probabilité des tentatives de mouvements utilisées pour les simulations NPT réalisées pour déterminer la fugacité des gaz et mélanges de gaz

Dans le cas de molécules représentées par un seul centre de force isotropique, effectuer une rotation ne fait pas évoluer le système. Ainsi, pour le méthane, la probabilité de tenter un mouvement de rotation a été définie égale à zéro, afin d'avoir un échantillonnage plus efficace, cela est compensé par une probabilité de tentative de mouvement de translation égale à 0,7.

Dans la majorité des cas, 10 millions de pas ont été nécessaires, une moyenne statistique est alors effectuée entre 1 et 10 millions de pas pour déterminer la fugacité moyenne. Pour certains cas, notamment pour des mélanges contenant de l'H₂S, les calculs ont été prolongés pour une meilleure convergence des simulations, avant d'effectuer la moyenne.

Cet ensemble NPT a également été mis à profit pour la détermination de la constante de Henry par la méthode des insertions fantômes (*Cf.* paragraphe 2.5.3.3, p 68). Dans ce cas particulier, les conditions des simulations sont similaires à celles réalisées dans l'ensemble osmotique, présentées dans le paragraphe suivant.

5.2.2.1.2 Simulations réalisées dans l'ensemble osmotique

Rappelons que ces simulations, conduites dans l'ensemble osmotique, simulent une phase amorphe de PE constitué de 15 macromolécules linéaires composées chacune de 70 centres de force CH₂ et de CH₃ pour les extrémités, puisque les travaux menés par Faure ont montré que cette taille de macromolécule était suffisante pour bien représenter les propriétés du polyéthylène (*Cf.* partie 2.5.3.2.1 ; p 65). La contrainte ajoutée pour prendre en compte l'effet des cristallites à 333 K est 60 MPa, comme définie par Memari *et al.* [121].

Afin d'échantillonner au mieux cette phase polymère, Faure *et al.* ont implémenté des mouvements spécifiques aux polymères qui ont été présentés dans le chapitre 2 [120]. Le Tableau 42 présente les probabilités de tentative de ces mouvements utilisées pour les simulations osmotiques, ainsi que les probabilités de tentatives des autres mouvements autorisés : la variation de volume du système, l'insertion / la suppression, la rotation et la translation des molécules pénétrantes.

Mouvements spécifiques aux molécules flexibles	Recroissance					
	en bout de chaîne	Flip	Reptation	ConRot	DB	IDR
Probabilité	0,15	0,15	0,10	0,11	0,12	0,12
Mouvements non spécifiques aux molécules flexibles	Rotation	Translation	Changement de volume		Insertion / suppression	
	Probabilité	0,05	0,05	0,005		0,145

Tableau 42 : Probabilité des tentatives de mouvements utilisées pour les simulations osmotiques

Chacune des simulations effectuées pour notre travail de thèse a nécessité un minimum de 300 millions de pas. Des moyennes statistiques ont donc été effectuées à partir des calculs pour déterminer le nombre moyen de molécules solubilisées (nécessaire pour étudier la solubilité) ou le volume moyen de la boîte de simulation (nécessaire pour étudier le gonflement). Ces moyennes ont été faites en général entre 100 millions et 300 millions de pas.

Néanmoins, ces simulations ont souvent été prolongées de plusieurs centaines de millions de pas afin d'assurer leur convergence. Dans ces cas, les moyennes ont été faites entre le moment où les simulations ont convergé et la fin de celles-ci.

5.2.2.2 Etude des solubilités en gaz pur

Dans un premier temps, une comparaison des solubilités en gaz pur obtenues expérimentalement et en simulation moléculaire est proposée, en considérant les constantes de Henry (Tableau 43). Il a été décrit dans le chapitre 2 comment celles-ci sont déterminées par simulation moléculaire, via la méthode des insertions fantômes. Dans le cas des essais expérimentaux, une moyenne des valeurs des coefficients de solubilité obtenues en gaz pur a été faite. Pour le CH₄ et le CO₂ toutes les valeurs de S présentées dans le Tableau 37 sont considérées, tandis que pour l'H₂S seule la valeur de S à 3 bar a été prise en compte, en admettant que jusqu'à cette faible pression, le mode de sorption de ce gaz s'apparente à un mode de type Henry.

	Constante de Henry expérimentale ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{bar}^{-1}$)	Constante de Henry simulation moléculaire ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{bar}^{-1}$)
CH ₄	0,10	0,08
CO ₂	0,15	0,22
H ₂ S	0,58	0,52

Tableau 43 : Comparaison des constantes de Henry

Les valeurs du Tableau 43 mettent en évidence les différences de solubilité des trois gaz étudiés. Les valeurs obtenues expérimentalement et par simulation s'accordent à montrer que l'H₂S est beaucoup plus soluble que le CO₂ qui est lui-même plus soluble que le CH₄. Les deux méthodes sont en accord, en effet les écarts observés pour un gaz donné ne sont pas très élevés.

5.2.2.3 Etude des solubilités pour les mélanges de gaz

Les compositions des mélanges considérés sont présentées dans les Tableaux 44 ; 45 ; 46 et 47. A 333 K et 100 bar de pression totale, les fugacités de CH₄, CO₂ et H₂S purs sont respectivement de 90,0 ; 71,9 et 34,5 bar. Les valeurs des fugacités calculées par simulation moléculaire pour chacun des gaz dans des mélanges binaires et ternaires sont également reportées dans les Tableaux 44 ; 45 ; 46 et 47. Elles ont été comparées avec celles calculées à l'aide de l'équation d'état SRK, l'accord a toujours été satisfaisant.

Mélanges binaires CH₄/CO₂ (P_{totale} = 100 bar)			
Pression partielle de CH ₄ (bar)	Fugacité de CH ₄ (bar)	Pression partielle de CO ₂ (bar)	Fugacité de CO ₂ (bar)
10	10,7	90	65,0
30	29,4	70	51,5
60	55,4	40	30,9
80	72,7	20	16,2
95	85,6	5	4,2

Tableau 44 : Composition des mélanges binaires CH₄/CO₂

Mélanges binaires CH₄/H₂S (P_{totale} = 100 bar)			
Pression partielle de CH ₄ (bar)	Fugacité de CH ₄ (bar)	Pression partielle d'H ₂ S (bar)	Fugacité d'H ₂ S (bar)
1	4,9	99	37,3
10	34,4	90	33,9
30	38,0	70	34,6
50	49,6	50	29,0
70	64,8	30	19,1
90	81,4	10	7,0
99,05	89,4	0,95	0,72

Tableau 45 : Composition des mélanges binaires CH₄/H₂S

Mélanges binaires CO₂/H₂S (P_{totale} = 100 bar)			
Pression partielle de CO ₂ (bar)	Fugacité de CO ₂ (bar)	Pression partielle d'H ₂ S (bar)	Fugacité d'H ₂ S (bar)
4	6,9	96	35,6
10	15,1	90	33,7
30	33,4	70	28,3
50	42,5	50	24,0
70	51,9	30	17,4
90	65,2	10	6,4

Tableau 46 : Composition des mélanges binaires CO₂/H₂S

Mélanges ternaires CH₄/CO₂/H₂S (P_{totale} ≈ 100 bar)					
Pression partielle de CH ₄ (bar)	Fugacité de CH ₄ (bar)	Pression partielle de CO ₂ (bar)	Fugacité de CO ₂ (bar)	Pression partielle d'H ₂ S (bar)	Fugacité d'H ₂ S (bar)
79	70,6	20	16,2	0,95	0,70
105,2	93,2	4,5	4,2	2	1,4
95	85,9	3	2,5	4,6	3,1

Tableau 47 : Composition des mélanges ternaires CH₄/CO₂/H₂S

Ces tableaux mettent en évidence les effets de non idéalité des trois gaz. Ceux-ci ont des propriétés différentes qui conduisent à des coefficients de fugacité qui varient beaucoup, surtout en mélanges. Par exemple, dans un mélange à 100 bar constitué de 99 % d'H₂S et 1 % de CH₄, la fugacité d'H₂S n'est que de 37 bar, alors que celle de CH₄ est proche de 5 bar. Cela s'explique par le fait que l'H₂S est beaucoup plus condensable que le méthane.

5.2.2.3.1 Solubilité de CH₄

La Figure 110 présente l'isotherme de sorption de CH₄ dans le PE obtenue par simulation moléculaire. Sur ce graphe, les données expérimentales discutées en (5.2.1) et celles correspondant à l'étude réalisée en mélanges binaires CH₄/CO₂ à une pression de 40 bar [145], ont été ajoutées.

Pour des raisons pratiques, toutes les valeurs de concentrations C sont données en g/100g de phase amorphe. Pour convertir les données expérimentales de S exprimées en $\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{bar}^{-1}$, l'équation suivante est nécessaire :

$$C = \frac{S \cdot M \cdot f \cdot 1,01323 \cdot 10^5 \cdot 100 \times 10^{-6}}{R \cdot T \cdot d_{\text{polymère}} \cdot \alpha} \quad (5-1)$$

Où M est la masse molaire du gaz en g/mol, f est la fugacité en bar, $1,01323 \cdot 10^5$ représente en Pascal la pression d'une atmosphère, $T = 273 \text{ K}$ représente la température dans les conditions standards, $d_{\text{polymère}}$ est la masse volumique du polymère ($0,938 \text{ g/cm}^3$) et α est le taux de phase amorphe (0,49). Le facteur 100 est utilisé pour passer de g/g en g/100g ; alors que le facteur 10^{-6} permet de convertir les cm^3 en m^3 .

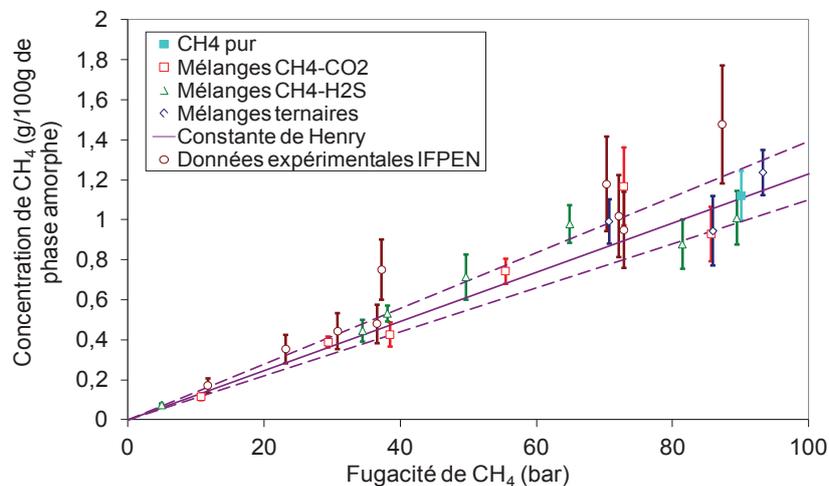


Figure 110 : Concentration de CH₄ dans la phase amorphe du PE en fonction de sa fugacité

Les courbes en pointillé violet représentent les incertitudes sur la constante de Henry calculée. La sorption de CH₄ dans le polyéthylène suit la loi de Henry : la quantité de gaz absorbée est proportionnelle à la fugacité appliquée. Tous les résultats obtenus par simulation moléculaire suivent cette tendance, les points sont alignés avec la droite de Henry déterminée par la méthode des insertions de Widom. Cela signifie que la présence de CO₂ et d'H₂S n'a pas d'impact significatif sur la sorption de CH₄ dans ces conditions.

L'accord entre les résultats de simulation moléculaire et les données expérimentales est très satisfaisant. Les valeurs obtenues expérimentalement sont légèrement au dessus de la droite de Henry définie par simulation moléculaire, néanmoins les écarts entre les deux méthodes sont faibles, ils n'excèdent pas la dispersion des valeurs.

5.2.2.3.2 Solubilité de CO₂

La Figure 111 présente l'isotherme de sorption de CO₂ dans le PE obtenue par simulation moléculaire. Les données expérimentales ajoutées en comparaison correspondent aux essais présentés dans la partie (5.2.1), ainsi qu'à l'étude menée par Klopffer *et al.* [145].

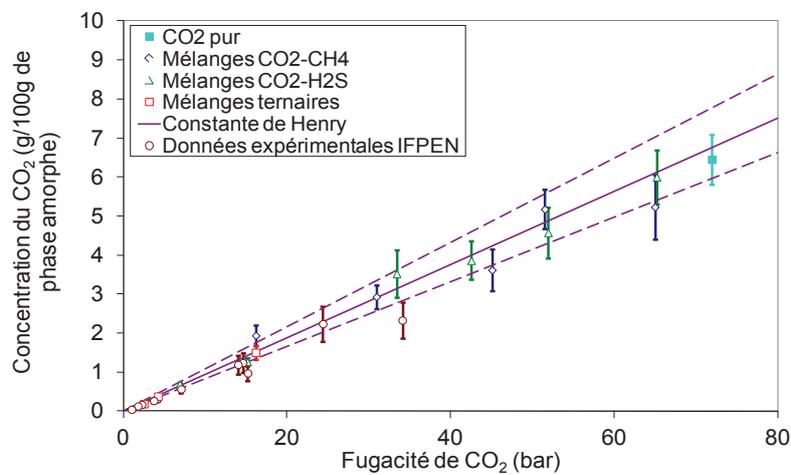


Figure 111 : Concentration de CO₂ dans la phase amorphe du PE en fonction de sa fugacité

Là encore, les points issus de la modélisation moléculaire suivent une droite sont en bon accord avec la constante de Henry calculée par la méthode des insertions de Widom [133]. L'isotherme de sorption semble donc être de type Henry. La composition des mélanges ne semble pas influencer sur la sorption de CO₂. Enfin on note un bon accord entre les valeurs expérimentales et calculées par simulation moléculaire.

5.2.2.3.3 Solubilité d'H₂S

Les concentrations d'H₂S dans le PE obtenues par simulation moléculaire sont présentées sur la Figure 112 en fonction de sa fugacité. Les données expérimentales sont celles présentées ci-avant (partie 5.2.1, p 157). Les valeurs de Memari reportées sur ce graphe, sont des résultats obtenus par la même méthode de simulation, avec de l'H₂S pur à des pressions de 15 et 30 bar [121].

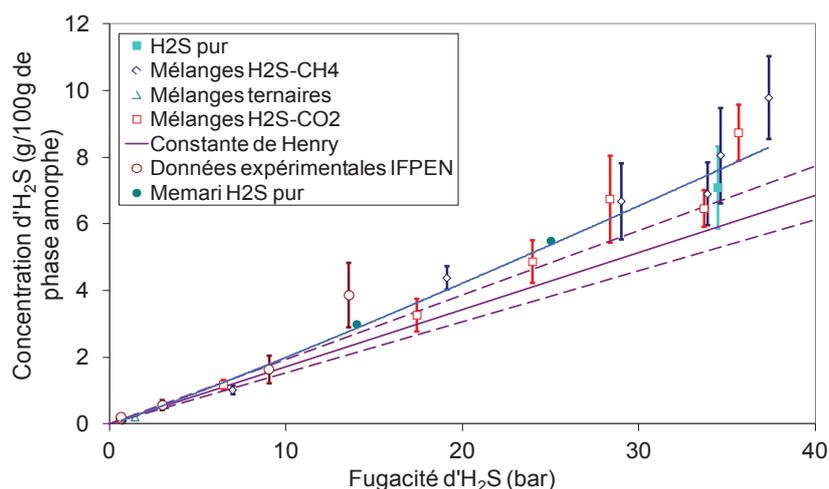


Figure 112 : Concentration d'H₂S dans la phase amorphe du PE en fonction de sa fugacité

En comparant les résultats obtenus en condition de mélange et en gaz pur, il apparaît que la composition n'a pas d'effet sur la solubilité d'H₂S. Ainsi, aucun effet mélange n'est observé ici.

La sorption ne semble pas suivre le mode de Henry (courbe violette), en effet la solubilité d'H₂S augmente avec sa fugacité. Cela suggère que le mode de sorption suivi est de type Flory-Huggins. La courbe de tendance bleue, qui prend en compte toutes les valeurs de solubilité d'H₂S dans le PE obtenues par la méthode de simulation moléculaire à 60 °C et $P \leq 100$ bar, matérialise cette tendance. On remarque que la déviation par rapport à la droite de Henry reste toutefois assez faible.

Enfin, un bon accord est noté entre les valeurs expérimentales et de simulation.

5.2.2.4 Gonflement

Comme il a été noté dans la partie bibliographique, l'ensemble osmotique utilisé pour les simulations, laisse la possibilité au polymère de gonfler sous l'effet de la sorption du gaz. En effet, la variable extensive du volume n'est pas fixée et peut donc évoluer. En connaissant le volume moyen à l'équilibre d'une boîte de simulation contenant les 15 macromolécules de nC70 à 60 °C, sans pression de gaz et avec une contrainte additionnelle de 60 MPa, que nous appelons $V_{initial}$ et le volume moyen à l'équilibre de la même boîte soumise à une pression de gaz, dénommé $V_{gonflé}$; il est possible de déterminer le gonflement de la partie amorphe Q_a en % qu'entraîne la sorption du gaz selon :

$$Q_a = \frac{V_{gonflé} - V_{initial}}{V_{initial}} \times 100 \quad (5-2)$$

En connaissant la fraction volumique α de la phase amorphe du PE3802 que l'on veut simuler (0,49) et partant du principe que les gaz ne se solubilisent que dans la phase amorphe [23,24] et que donc le

volume cristallin n'évolue pas avec la solubilisation, il est également possible de déterminer la contribution de la phase amorphe sur le gonflement du polymère semi-cristallin Q_{SC} par :

$$Q_{SC} = 0,49 \times Q_a \quad (5-3)$$

Les résultats déterminés par simulation pour les gaz purs, sont résumés dans le Tableau 48 :

	Pression de CH ₄ (bar)	Pression de CO ₂ (bar)	Pression d'H ₂ S (bar)	Q_a (%)	Q_{sc} (%)
CH ₄ pur	100	-	-	2,2 +/- 0,8	1,1 +/- 0,4
CO ₂ pur	-	100	-	5,0 +/- 1,1	2,5 +/- 0,6
H ₂ S pur	-	-	100	7,2 +/- 2,2	3,5 +/- 1,1

Tableau 48 : Gonflement du PE soumis à une pression de 100 bar de gaz à 333 K

Ces valeurs sont confrontées avec quelques données issues de la littérature :

En 1995, Gaillard-Devaux a étudié du polyéthylène basse densité à 313 ; 343 et 373 K à différents taux de cristallinité (entre 38 et 49 %). En présence de 100 bar de méthane, elle mesure un gonflement d'environ **1 %** et ne note pas d'influence du taux de cristallinité ni de la température [164].

En 1986, Hirose et ses collaborateurs ont étudié le gonflement d'un polyéthylène basse densité (43 % de cristallinité) soumis à des pressions de CO₂ allant jusqu'à 50 bar. Ils montrent que le gonflement est proportionnel à la pression dans les conditions étudiées. En extrapolant leurs résultats, on obtient un gonflement du polymère d'environ **2,5 %** à 100 bar et 328 K [165].

En 2003, Boyer a étudié expérimentalement la sorption de CO₂ par du PE3802, à différentes pressions et températures. En utilisant l'équation d'état de Sanchez Lacombe, elle a évalué un gonflement du polymère de **3,5 %** pour 99 bar de CO₂ à 333 K et d'environ **2 %** pour 100 bar de CO₂ à 338,15 K [152].

Nos résultats sont donc en très bon accord avec les données expérimentales relevées dans la littérature.

En étudiant la solubilité des mêmes gaz dans le polyéthylène fondu, Faure a montré par simulation moléculaire que le gonflement est directement proportionnel au nombre de molécules solubilisées dans la matrice. Il a travaillé avec des gaz purs, à 433 K, à des pressions allant jusqu'à 40 bar et sans contrainte additionnelle (celle-ci n'étant pas nécessaire pour modéliser le PE fondu). Il a ainsi montré que la sorption d'une même quantité de CH₄, CO₂ ou H₂S conduisaient à des valeurs de gonflement identiques [120]. Un objectif de l'étape suivante de simulation est de vérifier si le même phénomène est présent dans notre cas. La Figure 113 montre l'évolution du gonflement de la phase amorphe en fonction du nombre total de molécules solubilisées en considérant les gaz purs et les mélanges :

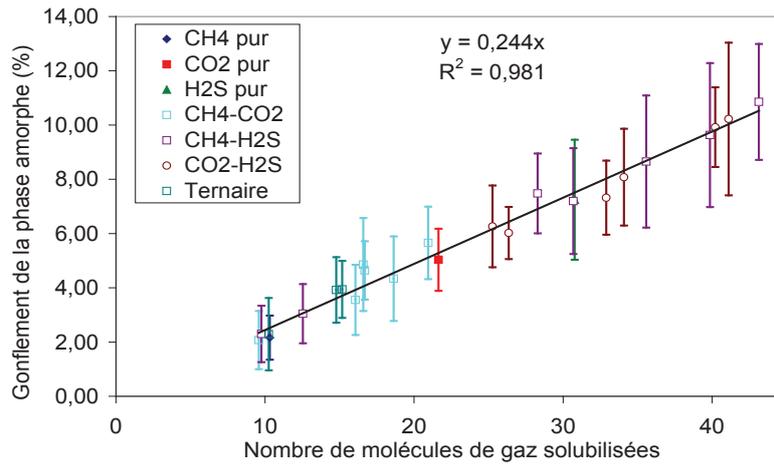


Figure 113 : Gonflement de la phase amorphe du PE en fonction du nombre de molécules solubilisées

La courbe de régression linéaire reprend l'ensemble des points et coupe l'axe des abscisses à 0. Par manque de données à très faible valeur de n et en raison de l'incertitude associée au calcul du gonflement, on ne peut toutefois pas dire si un phénomène de gonflement se produit dès la première molécule sorbée. Ce cas sous entendrait que les volumes libres du polymère ne pourraient pas accommoder la sorption des premières molécules pénétrantes.

Il apparaît que tous les points sont très proches de cette courbe. Cela signifie que quelle que soit la composition des mélanges de gaz solubilisés (ou gaz purs), ceux-ci ont un impact similaire concernant le gonflement. Ainsi, ces résultats confirment que les gaz CH₄, CO₂ et H₂S entraînent le même changement de volume dans la phase amorphe du PE.

Il est possible de déterminer ce volume moléculaire partiel V_i par la formule suivante :

$$V_i = \frac{V_{\text{gonflé}} - V_{\text{initial}}}{n_{\text{molécules}}} \quad (5-4)$$

Avec $n_{\text{molécules}}$ le nombre de molécules solubilisées dans le polymère amorphe.

En faisant une moyenne sur toutes les valeurs du système étudié, on obtient un volume moléculaire partiel de $69 \pm 6 \text{ \AA}^3/\text{molécule}$ (l'incertitude étant l'écart type des valeurs) ou $42 \pm 4 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

Cette valeur est qualitativement en accord avec la valeur proposée par Kamiya *et al.* qui avaient déterminé expérimentalement des volumes molaires partiels de CH₄ et de CO₂ dans un PEBD de respectivement 50 et 52 cm³/mol [44].

Il est également possible de déterminer les volumes de Van der Waals de ces molécules à partir des paramètres de Lennard-Jones. Pour les molécules représentées par un seul centre de force, on considère la molécule sphérique et le volume est déterminé à partir du rayon de cette sphère selon :

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (5-5)$$

Le rayon r de la sphère étant égal à la moitié du diamètre de Lennard-Jones σ , la formule devient :

$$V = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\sigma}{2} \right)^3 \quad (5-6)$$

Cela permet d'obtenir un volume de 27 \AA^3 pour les molécules d' H_2S et de CH_4 .

Pour les molécules représentées par plusieurs centres de force, il faut tenir compte du recouvrement des sphères représentant les centres de force. Ce calcul a été fait par Garcia-Ratés *et al.* pour la molécule de CO_2 , ils ont obtenu un volume de 29 \AA^3 [166].

Cela montre que les volumes de Van der Waals des molécules de CH_4 , de CO_2 et d' H_2S sont similaires. Et en se basant sur des considérations géométriques, il est cohérent que leur solubilisation dans le PE entraîne la même augmentation de volume d'environ $69 \text{ \AA}^3/\text{molécule}$. Néanmoins, cette interprétation ne tient pas compte des interactions entre centres de force, qui jouent certainement un rôle important sur le gonflement.

5.2.2.5 Conclusion

Les solubilités de CH_4 , CO_2 et H_2S dans le PE, ont été étudiées en mélange à $60 \text{ }^\circ\text{C}$ pour des pressions totales de 100 bar.

Dans le cas de ces trois gaz purs, un très bon accord est noté entre les résultats obtenus expérimentalement et par simulation moléculaire. Dans le cas des mélanges, aucun effet de couplage n'est constaté, en accord avec les observations expérimentales.

Ainsi, la concentration du gaz solubilisé dépend uniquement de sa fugacité. Il a été noté que le CH_4 et le CO_2 suivent un mode de sorption de type Henry : leur concentration dans le PE est proportionnelle à leur fugacité. Cela revient à dire que leur coefficient de solubilité n'évolue pas entre 0 et 100 bar de pression partielle, ce qui est en accord avec les données expérimentales. L' H_2S suit lui un mode de sorption de type Flory-Huggins : son coefficient de solubilité augmente quand sa fugacité augmente, cela confirme ce qui a été remarqué expérimentalement pour des pressions partielles plus faibles.

Les gonflements ont été calculés grâce aux simulations Monte Carlo conduites dans l'ensemble osmotique. Les valeurs obtenues sont cohérentes avec les données disponibles dans la littérature dans les cas du méthane et du CO_2 purs. Les résultats montrent que dans les conditions étudiées, le gonflement de la phase amorphe du PE est proportionnel au nombre total de molécules H_2S , CH_4 et

CO₂ sorbées, quelle que soit la nature de celles-ci. Le volume moléculaire partiel déduit de ces données est égal à 69 Å³/molécule.

5.3 Influence de fortes pressions sur la solubilité des gaz par simulation moléculaire

La suite de ce travail repose sur des résultats obtenus par simulation moléculaire. Un des intérêts de la simulation moléculaire est de pouvoir simuler des conditions de pression très sévères. Ainsi, nous verrons qu'il est possible de travailler à des pressions allant jusqu'à 2000 bar, alors que les dispositifs expérimentaux disponibles limitent l'étude à des pressions plus faibles de l'ordre de 100 bar. Cet avantage sera exploité dans cette partie, où la solubilité des gaz purs CH₄, CO₂ et H₂S dans le polyéthylène sera étudiée à des pressions allant jusqu'à 2000 bar pour le méthane et 1000 bar pour les deux autres gaz. Dans un deuxième temps, des mélanges binaires CH₄ – CO₂ et CH₄ – H₂S, seront considérés à une pression totale de 2000 bar, afin de voir si des effets de non idéalité apparaissent à de telles pressions. Les protocoles des simulations sont similaires à ceux présentés dans la partie (5.2.2.1).

5.3.1 Application de la simulation moléculaire à haute pression

Avant de présenter les résultats de simulation moléculaire obtenus à de telles pressions, il convient de discuter de l'utilisation de cette méthode pour les conditions étudiées. En effet celle-ci a été validée pour des pressions allant jusqu'à 100 bar, et pour des pressions plus élevées, des problèmes peuvent apparaître.

- Les potentiels d'interaction des centres de force utilisés ont été développés et optimisés pour des conditions particulières. Dans la partie (5.3.2.1) les résultats confirmeront que dans les conditions considérées pour cette étude, les potentiels choisis sont toujours adaptés.
- La pression hydrostatique appliquée à la phase polymère va contraindre celle-ci. Cela peut avoir pour conséquence de figer le polymère par le refus de la majorité des mouvements tentés. En effet ces mouvements sont favorisés par la présence de volume libre qui va favoriser la mobilité des centres de force, or on s'attend à ce que les fortes pressions réduisent fortement ce volume libre. Une façon de vérifier si le polymère est mobile est de s'intéresser aux taux d'acceptation des différents mouvements spécifiques tentés. Une comparaison de ces taux est proposée dans les cas de la sorption de CH₄ à 100 et 2000 bar (Tableau 49).

Pression de CH ₄ (bar)	Taux d'acceptation des mouvements					
	Recroissance	Flip	Reptation	ConRot	DB	IDR
100	0,17	0,39	0,0066	0,055	0	1,4.10 ⁻⁸
2000	0,15	0,39	0,0011	0,052	0	4,2.10 ⁻⁸

Tableau 49 : Taux d'acceptation des mouvements tentés pour l'échantillonnage du polyéthylène à 333 K, pour 100 et 2000 bar de pression de CH₄

Ce tableau montre que les taux d'acceptation des différents mouvements sont comparables quelles que soient les conditions de pression. Ainsi, il apparaît que la pression n'a pas beaucoup d'influence sur l'acceptation des mouvements de Monte Carlo spécifiques aux molécules flexibles. Cela met en évidence que la conformation des chaînes polymère évolue au cours de la simulation, même dans des gammes de pressions très hautes.

- Enfin pour toutes les simulations effectuées, la contrainte additionnelle (à ajouter à la pression) a été maintenue à 60 MPa et ce, quelle que soit la pression de gaz considérée. Or les propriétés des polymères évoluent avec la pression. Une diminution du volume libre du PE est par exemple observée quand la pression augmente [167], certains auteurs notent même une évolution du module d'Young pour le PVDF [149]. Cette contrainte additionnelle a été validée pour des pressions allant jusqu'à 100 bar, mais il est aussi possible que pour des gammes de pressions supérieures, il soit nécessaire de l'ajuster. Cependant, nous verrons que des résultats issus de simulations réalisées jusqu'à 1000 bar ont pu être comparés à des données expérimentales, ceux-ci sont concordants, montrant que cette méthode de simulation moléculaire est appropriée aux domaines des hautes pressions.

5.3.2 Etude en gaz purs

Dans cette partie, une température fixée à 333 K a été considérée. La contrainte additionnelle simulant l'impact des cristallites a été maintenue à 60 MPa. Les conditions de pression étudiées :

- 100 ; 200 ; 300 ; 500 ; 1000 ; 1500 et 2000 bar dans le cas du méthane ;
- 20 ; 50 ; 100 ; 200 ; 300 ; 500 et 1000 bar pour le CO₂ ;
- 1 ; 3 ; 7 ; 15 ; 30 ; 100 ; 200 ; 300 ; 500 et 1000 bar pour l'H₂S.

5.3.2.1 Calcul des fugacités

Comme il a été noté précédemment, il est indispensable de connaître la fugacité des gaz que l'on applique au polymère, avant d'effectuer les simulations osmotiques.

Pour avoir une démarche cohérente tout au long de cette étude, les fugacités utilisées ont été déterminées par simulation moléculaire. Il convient tout d'abord de vérifier que cette méthode reste appropriée pour des pressions allant jusqu'à 2000 bar. Les valeurs des coefficients de fugacité

obtenues par cette méthode sont comparées à celles déterminées via l'équation d'état SRK et extraites de tables thermodynamiques [168,169]. Ces tables utilisent des équations d'état spécifiques à chaque corps étudié, c'est ce qui leur permet d'être plus précises.

Ces comparaisons sont présentées sous forme de graphe jusqu'à 2000 bar pour le CH₄ et 1000 bar pour le CO₂ et l'H₂S dans les Figures 114 ; 115 et 116. Dans les cas de CO₂ et d'H₂S, les tables thermodynamiques ne donnant pas les valeurs de coefficient de fugacité à 333 K, les données à 330 et 340 K ont été reportées.

Rappelons la définition du coefficient de fugacité :

$$\phi = \frac{f}{P} \quad (2-33)$$

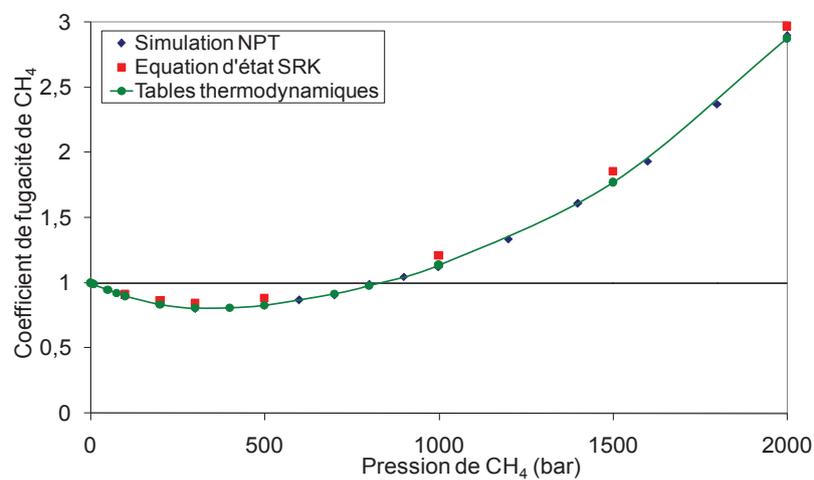


Figure 114 : Evolution du coefficient de fugacité du méthane en fonction de la pression, jusqu'à 2000 bar à 333 K

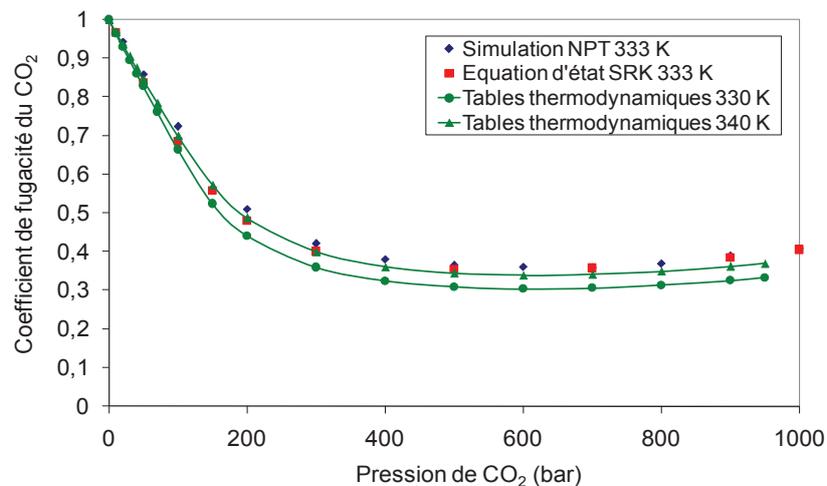


Figure 115 : Evolution du coefficient de fugacité du CO₂ en fonction de la pression, jusqu'à 1000 bar à 330 ; 333 et 340 K

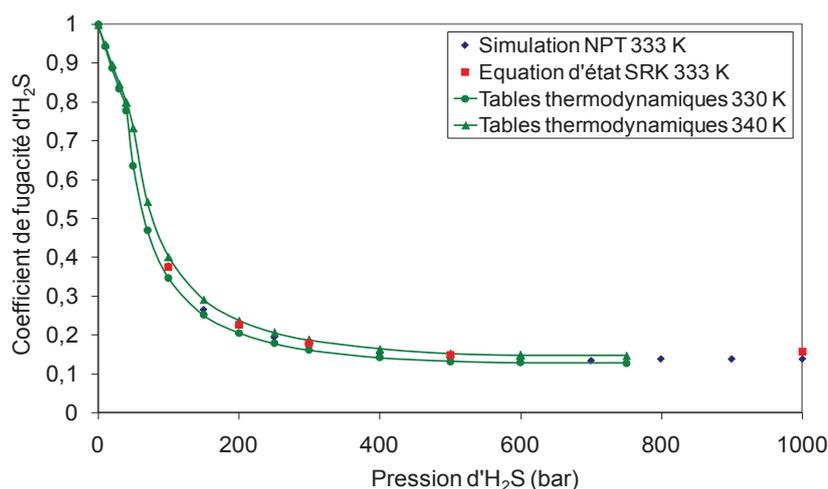


Figure 116 : Evolution du coefficient de fugacité de l'H₂S en fonction de la pression, jusqu'à 1000 bar à 300 ; 333 et 340 K

Comme le montrent ces figures, les trois méthodes sont en excellent accord. Les résultats obtenus par simulation moléculaire sont concordants avec les deux méthodes utilisant des équations d'état. Pour les trois gaz, l'écart entre les données obtenues par simulation moléculaire et celles reportées dans les tables thermodynamiques ne dépasse pas 6 %.

Cela met en évidence la justesse de la méthode d'insertion de Widom, pour l'obtention des fugacités de ces trois gaz purs, à 333 K et pour des pressions allant jusqu'à 2000 bar pour le méthane et 1000 bar pour le CO₂ et l'H₂S. Ces résultats confirment également que les modèles adoptés pour représenter les molécules de gaz CH₄, CO₂ et H₂S sont particulièrement appropriés et adaptés à ces conditions.

La comparaison des trois courbes met en évidence des comportements assez proches dans les cas de CO₂ et d'H₂S, très différents de celui de CH₄.

Comme il a été vu dans le chapitre bibliographique, un coefficient de fugacité inférieur à 1 correspond à des interactions attractives entre les molécules. C'est ce qui est observé dans les cas de CO₂ et d'H₂S sur toute la gamme de pression étudiée. Cela peut s'expliquer par la polarité des molécules conduisant à des interactions électrostatiques attractives. Celles-ci sont plus fortes pour l'H₂S, molécule bipolaire, que pour le CO₂ quadripolaire.

Dans le cas du méthane, le coefficient de fugacité est inférieur à 1 jusqu'à environ 800 bar, traduisant des interactions attractives. A des pressions supérieures, le coefficient de fugacité augmente beaucoup, jusqu'à près de 3, traduisant alors des interactions répulsives.

Les équivalences pression – fugacité sont reportées dans le Tableau 50. Elles ont été déterminées par simulation moléculaire et utilisées pour les calculs réalisés à 60 °C pour les trois gaz purs à partir de 100 bar de pression.

Pression (bar)	Fugacité de CH ₄ (bar)	Fugacité de CO ₂ (bar)	Fugacité d'H ₂ S (bar)
100	89,4	71,9	34,5
200	167,9	100,1	44,8
300	241,0	125,5	50,6
500	413,9	181,4	69,3
1000	1120,0	408,5	137,8
1500	2660,9	-	-
2000	5786,8	-	-

Tableau 50 : Equivalences pression – fugacité pour le CH₄, le CO₂ et l'H₂S à 60 °C jusqu'à 2000 bar

5.3.2.2 Calcul des solubilités

Les isothermes de sorption de CH₄, CO₂ et H₂S obtenues pour les gammes de pression/fugacité définies précédemment sont présentées respectivement dans les Figures 117 ; 118 et 119. Les concentrations sont tracées en fonction de la fugacité et de la pression. Les points sont reportés sur un même graphique pour le CH₄ et le CO₂. Dans le cas de l'H₂S, ils sont représentés sur deux graphiques du fait de la forte différence entre les valeurs de fugacité et de pression.

Les valeurs expérimentales présentées dans la partie (5.2.1 ; p 157) sont ajoutées en comparaison dans le graphique qui représente la concentration en fonction de la fugacité. Dans le cas du CO₂, d'autres données expérimentales ont été obtenues à des pressions jusqu'à 400 bar. Elles ont été déterminées par spectroscopie Infra Rouge [170]. Le principe de cette méthode est de fixer un échantillon de PE entre deux hublots de saphir par lesquels passe un faisceau Infra Rouge. L'échantillon est soumis à une pression de CO₂. Le CO₂ qui se solubilise dans le PE absorbe le faisceau IR à un nombre d'onde spécifique. L'évolution de l'intensité du pic à 4950 cm⁻¹ a ici permis de suivre la cinétique de sorption du CO₂ dans le PE. Une fois l'équilibre atteint, la concentration a alors été déterminée.

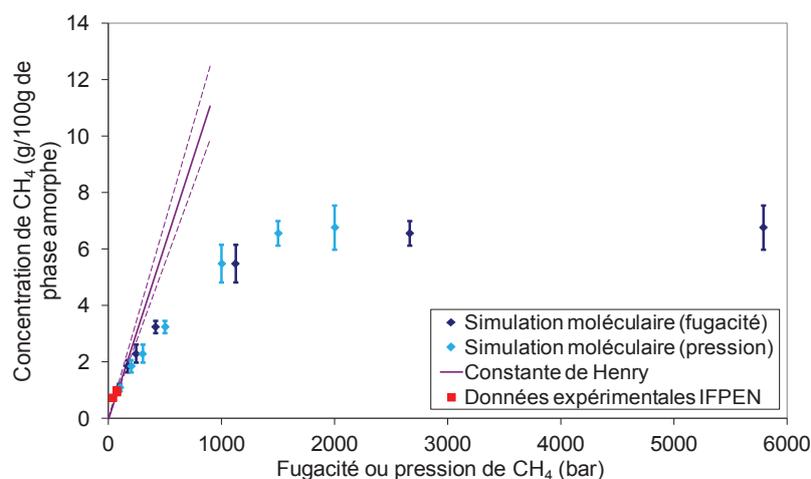


Figure 117 : Concentration de CH₄ dans la phase amorphe du polyéthylène en fonction de sa fugacité ou de sa pression à 333 K

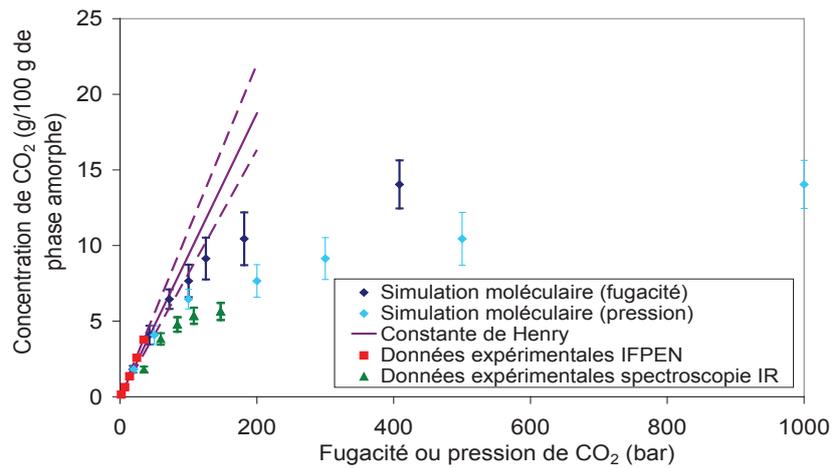


Figure 118 : Concentration de CO₂ dans la phase amorphe du polyéthylène en fonction de sa fugacité ou de sa pression à 333 K

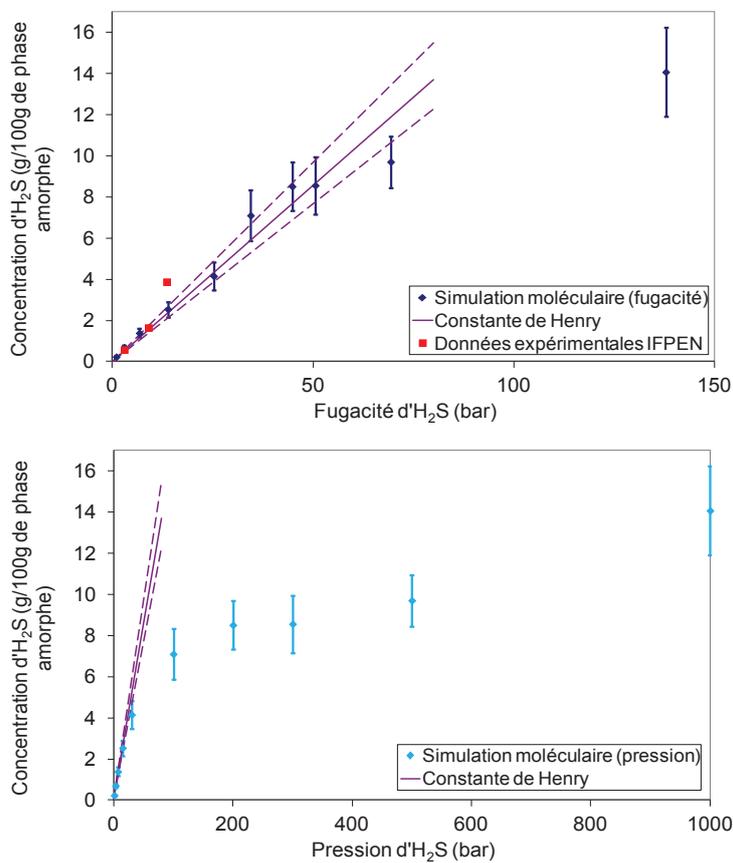


Figure 119 : Concentration d'H₂S dans la phase amorphe du polyéthylène en fonction de sa fugacité ou de sa pression à 333 K

Tout d'abord, ces courbes montrent l'importance de raisonner en fugacité, en particulier pour le CO₂ et l'H₂S qui sont des gaz condensables dont les comportements s'éloignent très vite d'un comportement idéal.

Cela permet de faire apparaître deux domaines, quel que soit le gaz considéré.

- A pression modérée, la concentration des molécules sorbées augmente sensiblement avec la pression et le mode de sorption est de type Henry dans les cas de CH₄ et de CO₂ et de type Flory-Huggins pour l'H₂S (avec un écart faible par rapport à la droite de Henry, comme noté précédemment).
- Pour des pressions plus élevées (à partir de 200 bar), les évolutions de concentrations des molécules sorbées sont beaucoup plus faibles.

Ainsi, les résultats observés pour les trois gaz mettent en évidence un effet qui tend à limiter la sorption de gaz dans le PE dans le domaine des hautes pressions. Un effet de pression hydrostatique qui comprime le polymère, réduisant le volume libre accessible pour les molécules pénétrantes, pourrait être à l'origine de ce phénomène [77,78,106,107]. A partir d'environ 200 bar, cette contrainte hydrostatique appliquée sur la membrane commence à être suffisamment importante pour que ce phénomène soit clairement perceptible.

Comme il a déjà été noté, les données expérimentales obtenues à IFPEN sont en accord avec les données de simulation moléculaire. Les valeurs obtenues par la méthode de spectroscopie IR sont sensiblement plus faibles que les valeurs déterminées par les autres approches. Néanmoins, ce qu'il est intéressant de constater est que ces résultats obtenus pour de plus hautes pressions montrent la même tendance que les résultats de simulation moléculaire. Cela accrédite les résultats obtenus par simulation dans cette gamme de pression. D'autres résultats d'essais réalisés à forte pression de CO₂ (jusqu'à 400 bar) à 60 °C sont attendus. Réalisés par le laboratoire du MERL, ces données permettront de conforter ou non les résultats obtenus par simulation moléculaire sous fortes pressions.

Dans le but de mieux cerner les phénomènes liés à la sorption de gaz dans le domaine des hautes pressions, les gonflements sont maintenant étudiés.

5.3.2.3 Calcul des gonflements

Les gonflements induits par la solubilisation de gaz ont été calculés en utilisant l'équation (5-2). Les résultats sont présentés dans les Figures 120, 121 et 122. Dans le cas de CH₄, la valeur déterminée expérimentalement par Gaillard-Devaux *et al.* est ajoutée [164]. Pour le CO₂, les données obtenues par la méthode de Monte Carlo sont comparées aux résultats déterminés par Boyer *et al.* à 333 K et à 338 K en utilisant l'équation d'état de Sanchez-Lacombe jusqu'à des pressions de près de 400 bar [152]. Elles sont représentées en fonction de la pression, afin d'illustrer comment la pression hydrostatique influe sur le gonflement.

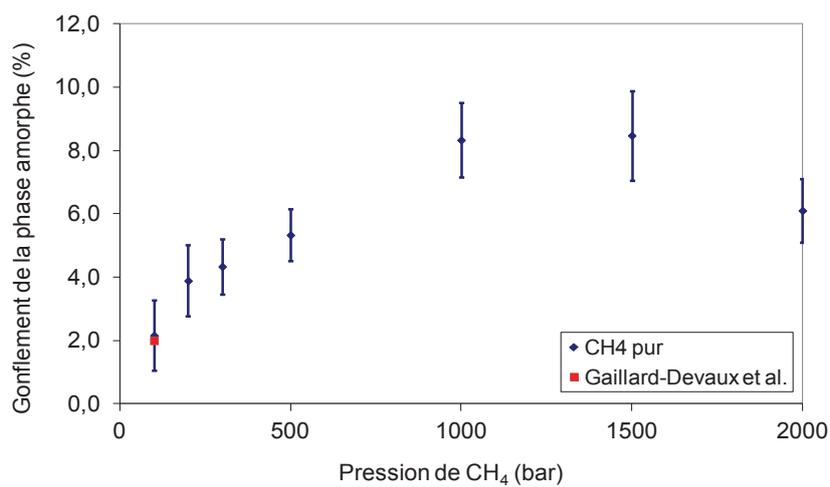


Figure 120 : Gonflement du polyéthylène en fonction de la pression de CH₄ à 333 K

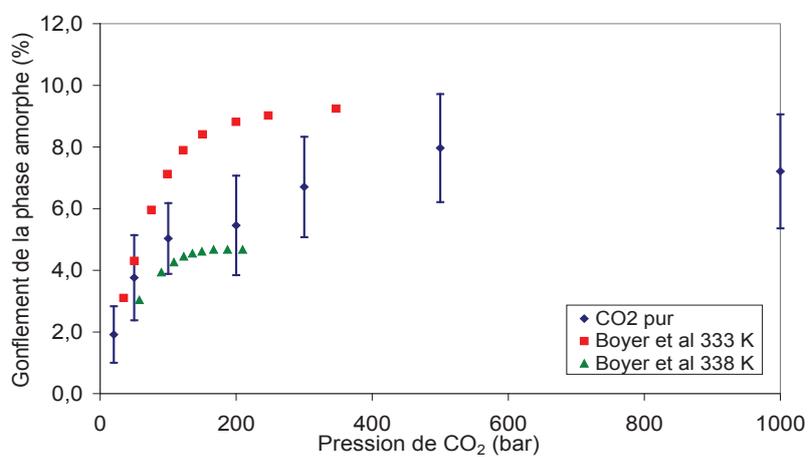


Figure 121 : Gonflement du polyéthylène en fonction de la pression de CO₂ à 333 K

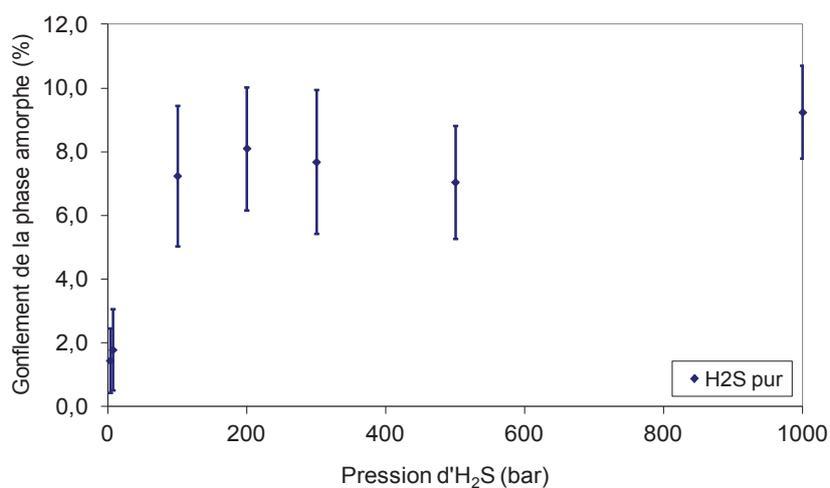


Figure 122 : Gonflement du polyéthylène en fonction de la pression d'H₂S à 333 K

Ces courbes montrent des allures similaires : les gonflements augmentent beaucoup aux faibles pressions, puis sont ralentis aux plus fortes pressions, typiquement à partir de 100 – 200 bar. Cela semble traduire un effet de la contrainte due à la pression hydrostatique, qui s'oppose au gonflement. Il reste donc possible que jusqu'à 100 bar, cette contrainte soit trop faible pour influencer de manière significative sur la capacité de gonflement et donc sur la sorption de gaz dans le PE. Pour des pressions plus élevées, la contrainte devenant conséquente, limite physiquement le gonflement et donc la sorption de gaz.

Pour rendre compte de cet effet de pression, des calculs dans un ensemble isotherme – isobare ont été simulés à des pressions allant jusqu'à 2000 bar, mais sans présence de gaz. Les gonflements, ou plutôt contractions, ont été calculés par rapport au volume de la boîte à 1 bar. Ces résultats sont représentés dans la Figure 123.

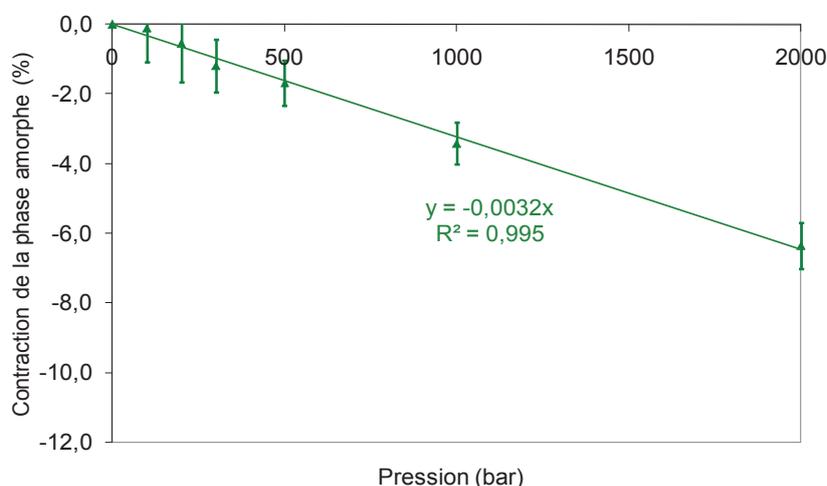


Figure 123 : Contraction de la phase amorphe du PE en fonction de la contrainte appliquée

Indépendamment de la présence de gaz, la pression exercée sur le polymère a un effet important sur le gonflement. En effet, à 2000 bar, la contrainte comprime la phase amorphe du polymère d'environ 6 %, expliquant ainsi la limitation de la capacité de sorption à haute pression. Cela met en évidence une compétition entre les effets du gaz qui a tendance à gonfler le polymère et de la pression hydrostatique qui au contraire, comprime le polymère.

5.3.2.4 Etude de la formation de clusters

L'objectif est maintenant de voir comment les molécules de gaz se dispersent ou s'organisent dans le polymère. Ainsi, la formation de clusters est-elle étudiée grâce à la fonction de distribution radiale. Cette fonction, notée g , traduit la structure locale adoptée par les centres de force dans la boîte de simulation. Elle compare le nombre de centres de force de types i se trouvant à une distance r d'un

centre de force de type j par rapport à un état de référence correspondant à un milieu parfaitement homogène et de même densité que le système étudié.

La fonction de distribution radiale $\text{CH}_4 - \text{CH}_4$ dans le polyéthylène soumis à 1000 bar de pression de méthane est présentée sur la Figure 124 :

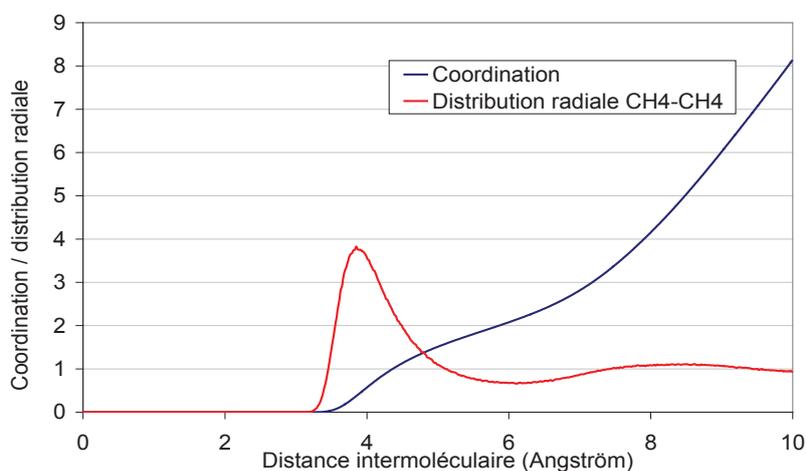


Figure 124 : Fonction de distribution radiale $\text{CH}_4 - \text{CH}_4$ et coordination du CH_4 en fonction de la distance pour 1000 bar de CH_4 appliqué au polyéthylène à 333 K

On observe sur la courbe rouge, correspondant à la fonction de distribution radiale $\text{CH}_4 - \text{CH}_4$, deux pics dont les intensités maximales sont situées à des distances d'environ 3,8 et 8,5 Å. Ces pics correspondent respectivement aux premiers et aux deuxièmes voisins du méthane. En faisant l'intégration de la courbe de distribution radiale, il est possible de calculer le nombre de voisins de méthane qu'a en moyenne une molécule de méthane en fonction de la distance intermoléculaire.

Ainsi, ces deux courbes montrent que la distance intermoléculaire $\text{CH}_4 - \text{CH}_4$ pour les premiers voisins est comprise entre environ 3,1 et 6,1 Å et que chaque molécule de méthane a en moyenne 2,2 molécules de méthane voisines.

En considérant les clusters sphériques, on peut faire l'approximation que dans le cas de 1000 bar de CH_4 à 333 K, la taille moyenne des clusters formés dans le PE est de 3,2 molécules de méthane.

Connaissant le nombre de molécules solubilisées $n_{\text{molécules}}$ et le nombre de molécules par cluster $n_{m/c}$, il est possible de déterminer le nombre de sites de sorption n_{sites} selon :

$$n_{\text{sites}} = \frac{n_{\text{molécules}}}{n_{m/c}} \quad (5-7)$$

Dans ce cas, $n_{\text{sites}} = 18,6$

Cette analyse a été réalisée pour l'ensemble des données obtenues avec le méthane, le CO_2 et l' H_2S purs. Les résultats sont présentés dans les Tableaux 51 ; 52 et 53 :

Pression de CH ₄ (bar)	<i>n</i> _{molécules}	<i>n</i> _{m/c}	<i>n</i> _{sites}
100	10,3	1,4	7,6
200	17,3	1,7	10,0
300	21,3	1,9	11,1
500	30,1	2,2	14,0
1000	59,1	3,2	18,6
1500	60,6	3,1	19,5
2000	59,4	3,2	18,9

Tableau 51 : Résultats de l'analyse de la distribution radiale CH₄ – CH₄ dans le polyéthylène à 333 K, pour des pressions jusqu'à 2000 bar

Pression de CO ₂ (bar)	<i>n</i> _{molécules}	<i>n</i> _{m/c}	<i>n</i> _{sites}
100	21,6	1,9	11,2
200	25,7	2,1	12,1
300	31,6	2,4	13,4
500	39,4	2,6	15,3
1000	48,4	3,0	16,1

Tableau 52 : Résultats de l'analyse de la distribution radiale CO₂ – CO₂ dans le polyéthylène à 333 K, pour des pressions jusqu'à 1000 bar

Pression d'H ₂ S (bar)	<i>n</i> _{molécules}	<i>n</i> _{m/c}	<i>n</i> _{sites}
100	30,8	2,3	13,4
200	36,9	2,6	14,2
300	35,6	2,5	14,3
500	39,3	2,7	14,6
1000	56,3	3,2	17,6

Tableau 53 : Résultats de l'analyse de la distribution radiale H₂S– H₂S dans le polyéthylène à 333 K, pour des pressions jusqu'à 1000 bar

Les résultats montrent qu'une augmentation du nombre de molécules solubilisées dans le polyéthylène entraîne à la fois une augmentation du nombre de sites de sorption, et de la taille des clusters. Le but est maintenant de comparer le mécanisme pour les trois types de molécules. La Figure 125 montre comment évolue la taille des clusters en fonction du nombre de molécules solubilisées pour les trois gaz.

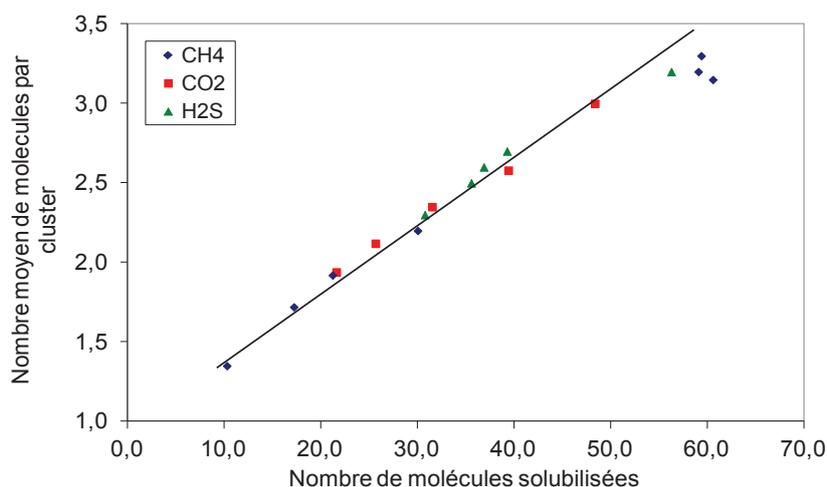


Figure 125 : Nombre moyen de molécules par cluster en fonction du nombre de molécules solubilisées dans la boîte de simulation représentant le PE à 333 K pour les molécules de CH₄ (◆), de CO₂ (■) et d'H₂S (▲)

Cette courbe montre tout d'abord que le nombre moyen de molécules par cluster est proportionnel au nombre de molécules solubilisées dans la matrice, pour un $n_{molécules}$ compris entre 10 et 50. En effet la courbe est linéaire jusqu'aux valeurs de 3 molécules par clusters. Après cela, la taille des clusters semble moins évoluer, cela peut être expliqué par l'approximation qui est faite en ne considérant que le premier voisin, alors que dans le cas de gros clusters, des molécules plus éloignées peuvent appartenir au même cluster.

Un deuxième point qu'il est intéressant de constater, est que les molécules de CH₄, de CO₂ et d'H₂S ont la même propension à former des clusters. Il apparaît qu'à nombre de molécules solubilisées égal, ces trois types de molécules forment des clusters contenant le même nombre moyen de molécules. Cela est normal pour le méthane et le CO₂ qui ont le même mode de sorption. Alors que pour l'H₂S qui suit un mode de sorption de type Flory-Huggins, on aurait pu s'attendre à voir une formation de plus gros clusters. Néanmoins, comme il a été noté, la déviation par rapport à un comportement de type Henry n'est pas très importante, peut être faudrait-il plus d'écart pour que cela soit perceptible via ce type de raisonnement.

5.3.2.5 Etude du système PE / CO₂ à 353 K

Dans cette partie, une validation de l'approche simulation appliquée aux fortes pressions est proposée par confrontation avec des résultats expérimentaux. Comme il a été noté précédemment, il est très difficile de travailler expérimentalement à des pressions allant jusqu'à 2000 bar, et des données de solubilité dans le PE à de telles pressions à 333 K n'ont pas été trouvées. Seules deux études expérimentales ont été réalisées à forte pression à 353 K. En 1999, Bazourdy *et al.* ont notamment travaillé sur la solubilité du CO₂ dans le PE à 1000 bar et 353 K [158]. Boyer *et al.* ont déterminé des solubilités du CO₂ dans le PE à des pressions allant jusqu'à 250 bar à cette température [152]. Ces

données expérimentales serviront de comparaison aux résultats de nos travaux qui consistent ici à étudier le système PE – CO₂ par simulation moléculaire à 353 K pour des pressions allant jusqu'à 1000 bar.

A 333 K, la contrainte additionnelle de 60 MPa avait été validée par de nombreux calculs, dont les résultats ont été confrontés à des données expérimentales. A 353 K, la contrainte mécanique a été validée par Memari *et al.* à 40 ± 10 MPa pour des pressions de gaz allant jusqu'à 100 bar [126]. Néanmoins, peu de calculs avaient été réalisés dans le cadre de l'optimisation de cette contrainte. Les premiers résultats obtenus à 1000 bar avec cette contrainte supplémentaire de 40 MPa montrent une surestimation de la concentration du CO₂ dans le PE à hautes pressions.

C'est pour ces raisons que des simulations ont également été réalisées avec une contrainte additionnelle de 50 MPa.

5.3.2.5.1 Solubilité à 353 K

L'isotherme de sorption du CO₂ dans le PE, déterminée à partir des différentes méthodes expérimentales et de simulation, est présentée Figure 126 :

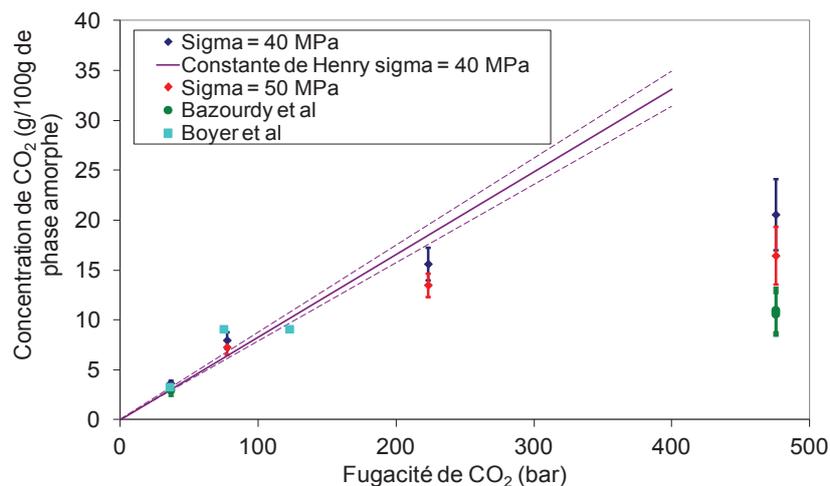


Figure 126 : Concentration du CO₂ dans la partie amorphe du PE à 353 K en fonction de sa fugacité

Cette figure montre un bon accord entre les données expérimentales et les valeurs déterminées par simulation moléculaire. L'accord est meilleur avec une contrainte additionnelle de 50 MPa en comparaison à une contrainte de 40 MPa aussi bien à 40 bar qu'à 1000 bar de pression.

La tendance générale observée est que lorsque la fugacité augmente, le coefficient de solubilité du CO₂ dans le PE diminue aussi bien expérimentalement qu'en simulation moléculaire.

5.3.2.5.2 Gonflement à 353 K

Les résultats de gonflement sont présentés dans la Figure 127 :

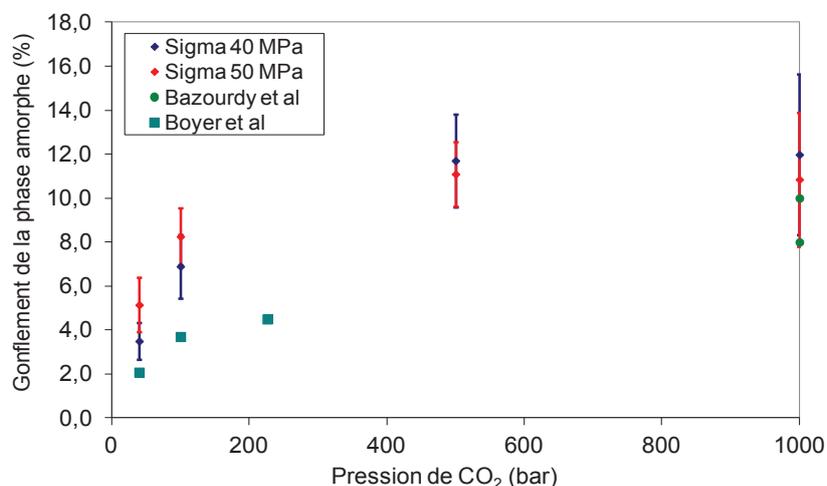


Figure 127 : Gonflement du PE 3802 soumis à des pressions de CO₂ allant jusqu'à 1000 bar à 353 K

Concernant les gonflements, l'accord observé entre les différentes méthodes peut être jugé très satisfaisant. La simulation moléculaire a tendance à surestimer les gonflements par rapport aux données de Boyer *et al.* [152]. Néanmoins, les résultats issus des simulations osmotiques rendent particulièrement bien compte des gonflements déterminés par Bazourdy *et al.* à 1000 bar. En outre, dans tous les cas, la tendance est identique : à forte pression, le gonflement est limité. Cela confirme que l'outil de simulation moléculaire est bien adapté aux fortes pressions.

Cette tendance observée à 353 K confirme donc bien ce qui a été observé à 333 K par simulation moléculaire.

5.3.3 Etude en mélanges binaires à forte pression

Les résultats précédents ont donc montré que les coefficients de solubilité du méthane, du dioxyde de carbone et du sulfure d'hydrogène diminuent sensiblement quand la pression augmente de 100 à 2000 bar en condition de gaz pur. L'objectif est maintenant de voir si ces diminutions de solubilité sont conservées en condition de mélange, ou si des effets de non idéalité apparaissent.

Dans cette partie, les mélanges binaires CH₄ – CO₂ et CH₄ – H₂S ont été étudiés à différentes compositions à 333 K. La pression totale choisie est la pression la plus élevée qui a été étudiée lors de ce travail, c'est-à-dire 2000 bar.

5.3.3.1 Mélanges CH₄ – CO₂

Les mélanges étudiés dans ce paragraphe sont composés de 0 ; 100 ; 300 ; 500 et 1000 bar de pression partielle de CO₂, la composition molaire du mélange varie donc entre 50 et 100 % de CH₄. Contrairement au type de représentation utilisé jusqu'à présent, nous raisonnons ici avec le coefficient de solubilité S (dont l'unité retenue est le cm³(STP).cm⁻³.bar⁻¹) et non avec la concentration. Cette représentation permet de mieux se rendre compte d'un éventuel impact de la composition sur la solubilité. Les coefficients de solubilité des deux gaz considérés sont présentés sur la Figure 128 :

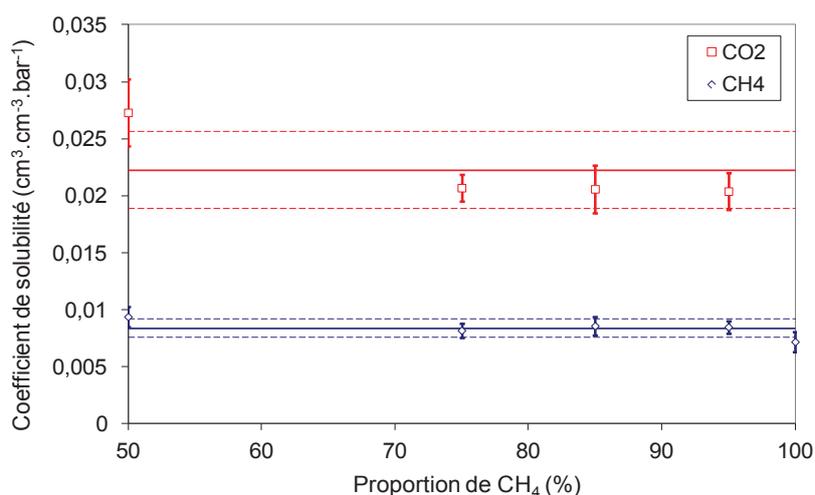


Figure 128 : Coefficients de solubilité de CH₄ (◇) et de CO₂ (□) dans le PE à 333 K et 2000 bar de pression totale en fonction de la composition du mélange

Les droites continues rouge et bleue correspondent respectivement aux moyennes des coefficients de solubilité du CO₂ et du méthane, les droites en pointillé représentent les écarts types.

Sur ces courbes, on observe que les valeurs de ces coefficients de solubilité S à 2000 bar de pression totale, semblent ne pas dépendre de la composition du mélange. Il est intéressant de comparer ces valeurs de coefficients de solubilité obtenues à 2000 bar de pression totale à celles obtenues à 100 bar, pour se rendre compte de la différence selon les conditions de pression. Cela est présenté dans le Tableau 54. Les valeurs de solubilité à $P_{\text{total}} = 100$ bar, correspondent aux valeurs obtenues par les simulations effectuées en gaz pur, l'incertitude est celle de la simulation. Pour les valeurs de solubilités à $P_{\text{total}} = 2000$ bar, la moyenne des valeurs à 2000 bar déterminées sur les différents mélanges a été calculée, l'incertitude est l'écart type de ces valeurs.

	$P_{\text{total}} = 100$ bar	$P_{\text{total}} = 2000$ bar
S_{CH_4} (cm ³ .cm ⁻³ .bar ⁻¹)	0,080 +/- 0,009	0,0084 +/- 0,0008
S_{CO_2} (cm ³ .cm ⁻³ .bar ⁻¹)	0,21 +/- 0,02	0,022 +/- 0,003

Tableau 54 : Coefficients de solubilité de CH₄ et CO₂ à 333 K pour $P_{\text{total}} = 100$ bar et $P_{\text{total}} = 2000$ bar

Pour les deux gaz CH₄ et CO₂, une diminution de S d'un facteur 10 est constatée quand la pression totale passe de 100 à 2000 bar à 333 K. Cette diminution est donc identique pour les deux types de molécules. Ainsi, cette diminution ne semble pas due à un effet de mélange, mais plutôt à des effets de contraintes liées à la pression hydrostatique.

5.3.3.2 Mélanges CH₄ – H₂S

La même étude est effectuée pour le mélange CH₄ – H₂S, toujours à $P_{\text{total}} = 2000$ bar, à 333 K, pour des pressions partielles d'H₂S allant jusqu'à 500 bar. Les résultats sont présentés sur la Figure 129 :

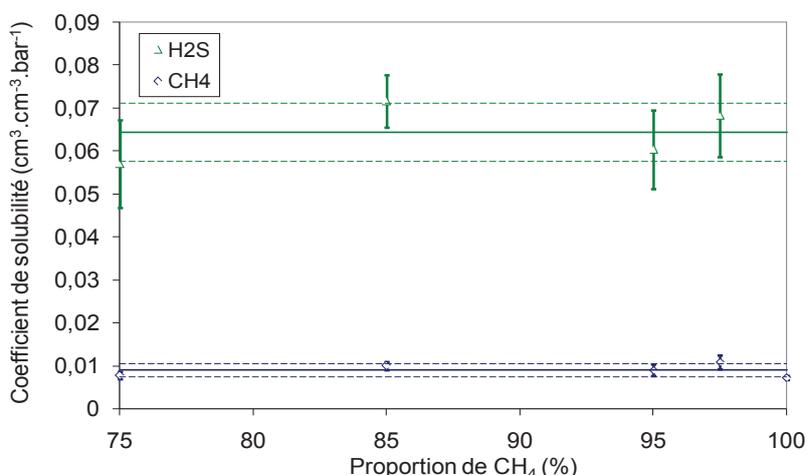


Figure 129 : Coefficients de solubilité de CH₄ (◇) et d'H₂S (△) dans le PE à 333 K et 2000 bar de pression totale en fonction de la composition du mélange

Les droites continues verte et bleue correspondent respectivement aux moyennes des coefficients de solubilité d'H₂S et du méthane, les droites en pointillés représentent les écarts types.

Comme dans le cas des mélanges CH₄ – CO₂, il semble qu'il n'y ait pas d'influence de la composition du mélange sur la solubilité de CH₄ et d'H₂S à 333 K et 2000 bar de pression totale. Il est possible de comparer les valeurs de S à 100 bar et 2000 bar, elles sont listées dans le Tableau 55 :

	$P_{\text{total}} = 100$ bar	$P_{\text{total}} = 2000$ bar
S_{CH_4} (cm ³ .cm ⁻³ .bar ⁻¹)	0,080 +/- 0,009	0,009 +/- 0,002
$S_{\text{H}_2\text{S}}$ (cm ³ .cm ⁻³ .bar ⁻¹)	0,6 +/- 0,1	0,064 +/- 0,007

Tableau 55 : Coefficients de solubilité de CH₄ et H₂S à 333 K pour $P_{\text{total}} = 100$ bar et $P_{\text{total}} = 2000$ bar

On remarque le même phénomène dans ces mélanges binaires CH₄ – H₂S, que dans les mélanges CH₄ – CO₂ : les coefficients S de CH₄ et d'H₂S diminuent du même facteur 10 quand la pression totale passe de 100 à 2000 bar.

Ainsi, le fait d'augmenter la pression totale jusqu'à 2000 bar, a la même influence sur les trois gaz CH₄, CO₂ et H₂S, diminuant leur solubilité dans le PE d'un facteur 10. Et en condition de mélange, il n'apparaît pas d'effet de non idéalité.

5.3.4 Conclusion

Les fugacités utilisées pour les calculs dans l'ensemble osmotique ont été déterminées par la méthode d'insertions de Widom dans l'ensemble NPT. Celles-ci ont été comparées à des valeurs calculées via l'équation d'état SRK et à des valeurs disponibles dans des tables thermodynamiques. Dans tous les systèmes (à 333 K, de 0 à 2000 bar pour le CH₄ et de 0 à 1000 bar pour le CO₂ et l'H₂S), l'accord entre les trois méthodes a toujours été très bon.

Les solubilités obtenues par l'approche de simulation montrent que pour les trois gaz, le coefficient de solubilité diminue sensiblement quand la pression augmente au delà de 200 bar typiquement.

L'hypothèse qui semble la plus probable pour expliquer ce phénomène est qu'à de telles pressions, la contrainte hydrostatique n'est pas négligeable. Celle-ci joue un rôle de plus en plus important quand la pression augmente. Cette contrainte, qui a tendance à comprimer le polymère, limite le gonflement, ce qui réduit la quantité de molécules pouvant se solubiliser dans la matrice polymère. Ceci a été vérifié en étudiant les gonflements : la sorption de chacun des trois gaz entraîne un gonflement du PE qui est fortement limité à haute pression. Ce résultat est conforté par le fait qu'une augmentation de pression hydrostatique de 0 à 2000 bar sans présence de gaz provoque une diminution de volume de la phase amorphe d'environ 6 %. Cela réduit donc le volume disponible pour les molécules pénétrantes et peut ainsi justifier une diminution du coefficient de solubilité.

L'étude de la formation des clusters permet de faire une comparaison entre les trois gaz étudiés. Il apparaît que dans les systèmes étudiés, les trois types de molécules ont la même propension à former des clusters : à nombre de molécules solubilisées égale, ils forment des clusters contenant le même nombre moyen de molécules.

La confrontation de nos valeurs de sorption et de gonflement obtenues par simulation avec des données expérimentales issues de la littérature montre un accord satisfaisant et des tendances semblables, notamment dans le cas de la sorption du CO₂ dans le PE jusqu'à 1000 bar à 353 K, ce qui valide l'approche simulation à de telles pressions.

Des mélanges binaires CH₄ – CO₂ et CH₄ – H₂S montrent qu'à 2000 bar de pression totale, il n'apparaît pas d'effet de mélange impactant la solubilité de ces molécules. Une diminution d'un facteur 10 est notée par rapport aux solubilités calculées à 100 bar, indépendamment du type de molécule sorbée. Cela peut s'expliquer par un effet de pression hydrostatique.

5.4 Mélanges à faible teneur en H₂S

Cette partie a pour but d'étudier un phénomène difficilement appréhendable expérimentalement. Les conduites flexibles, utilisées dans les puits de pétrole comme risers, sont soumises à des conditions de pression et de température particulières. Comme mentionné en introduction, la pression totale peut dépasser 1000 bar. Néanmoins, la composition du fluide transporté est en général riche en hydrocarbures, en particulier en méthane, alors que la part d'H₂S est très faible. La pression partielle en H₂S excède rarement 1 bar, et se mesure le plus souvent en mbar. Or expérimentalement, il est très compliqué de mesurer de façon fiable des pressions partielles aussi faibles, surtout dans des conditions de forte pression totale. A IFPEN, des essais expérimentaux ont par exemple été réalisés avec des pressions partielles de 0,1 bar d'H₂S, mais uniquement en mélange binaire ou ternaire à 100 bar de pression totale.

Les avantages de la simulation moléculaire sont d'une part de pouvoir prédire les comportements pour de très faibles pressions d'H₂S pur et d'autre part d'étudier des mélanges composés de faibles pressions partielles d'H₂S à très forte pression totale. Cela permet de se rapprocher des conditions réelles d'exploitation des puits de pétrole, et de comprendre les phénomènes qui influent sur la sorption des gaz à haute pression.

Ainsi, dans la partie qui suit, nous commencerons tout d'abord par examiner comment se comporte la solubilisation d'H₂S pur à faibles pressions. Puis, nous étudierons comment la solubilité évolue en gardant la pression partielle d'H₂S constante et en augmentant la pression totale par ajout de CH₄.

5.4.1 Etude de la solubilité pour de faibles pressions d'H₂S pur

Les conditions d'étude sont toujours fixées à 333 K pour la température, avec 60 MPa de contrainte additionnelle. Les pressions retenues pour cette étude sont 0,001 ; 0,01 ; 0,1 ; 1 ; 3 et 7 bar.

Les résultats sont présentés dans la Figure 130 avec une échelle log-log afin de pouvoir représenter l'ensemble des valeurs obtenues à faibles pressions.

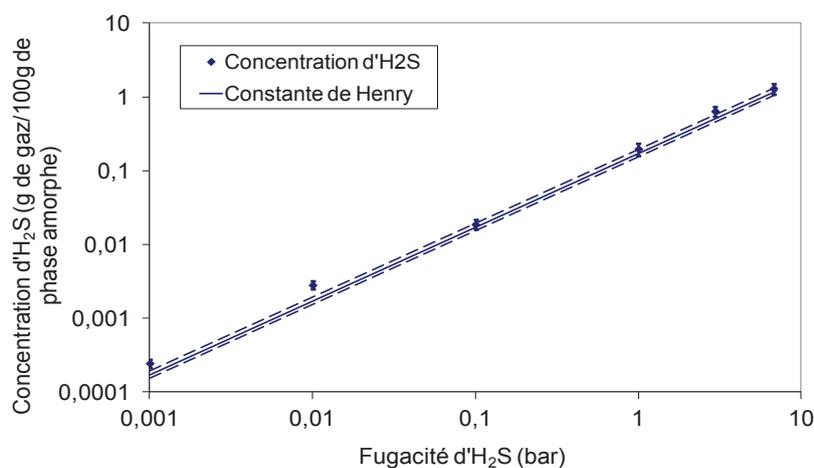


Figure 130 : Concentration d'H₂S solubilisé dans la phase amorphe du PE en fonction de sa fugacité

La sorption d' H_2S à faibles pressions dans le PE suit le mode de type Henry. Dans cette gamme de pression, le nombre moyen de molécules solubilisées dans la boîte est très faible, il est même inférieur à 1 pour les pressions inférieures à 3 bar. Il ne peut pas y avoir beaucoup d'interactions entre les molécules pénétrantes qui pourraient influencer sur la sorption et conduire à un mode de Flory-Huggins. Il est donc tout à fait normal d'observer un mode de sorption de type Henry dans ces conditions.

5.4.2 Solubilité de mélanges CH_4/H_2S

Dans cette nouvelle étape, une pression fixe d' H_2S a été conservée (soit 0,1 ; 1 et 3 bar) et la pression totale a augmenté par ajout de méthane jusqu'à 2000 bar à 333 K.

On s'attend à ce qu'augmenter la pression totale ait deux effets sur la solubilité d' H_2S tendant tous deux à réduire la concentration de ce gaz dans le polymère.

- En effet, on devrait observer d'une part une diminution de la fugacité de ce gaz ;
- et d'autre part, un effet de pression hydrostatique induisant une compression de la membrane.

Ces deux effets seront observés séparément avec tout d'abord l'étude du coefficient de fugacité de l' H_2S en fonction de la pression totale, puis l'étude du coefficient de solubilité de ce gaz.

L'évolution de la solubilité du méthane sera étudiée à la suite.

5.4.2.1 Evolution du coefficient de fugacité d' H_2S quand la pression totale augmente

La Figure 131 montre l'évolution du coefficient de fugacité d' H_2S pour une pression partielle d'1 bar d' H_2S , en fonction de la pression totale du mélange $CH_4 - H_2S$. Les résultats issus de la simulation moléculaire sont comparés à ceux calculés à partir de l'équation d'état SRK. Les courbes correspondant aux pressions partielles d' H_2S de 0,1 et 3 bar ne sont pas présentées pour plus de lisibilité, mais elles montrent les mêmes tendances.

Pour la détermination du coefficient de fugacité par simulation moléculaire, du fait de la forte proportion de CH_4 par rapport à H_2S , le nombre de molécules à considérer est très important et ce, d'autant plus que la pression est élevée. Ainsi, pour les pressions totales de 2000 bar, les simulations NPT n'ont pas été effectuées car elles auraient nécessité un temps de calcul trop élevé. Pour la même raison, le calcul simulant 0,1 bar d' H_2S à 1000 bar de pression totale n'a pas été réalisé. Dans ces cas, les résultats obtenus par l'équation d'état SRK ont donc été considérés pour réaliser les simulations osmotiques.

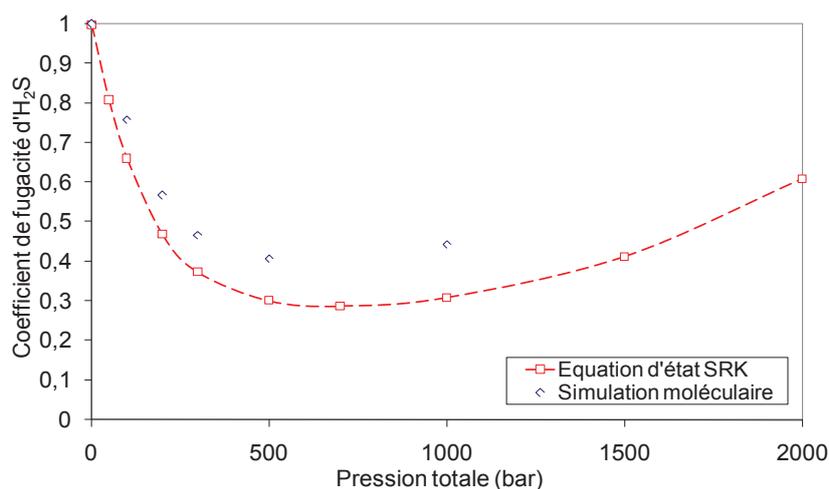


Figure 131 : Evolution du coefficient de fugacité d'H₂S en fonction de la pression totale de mélanges CH₄/H₂S contenant 1 bar d'H₂S à 333 K

Une différence est observée entre les résultats de fugacité acquis par simulation moléculaire et par une équation d'état cubique de type SRK. Cette différence peut atteindre 30 % pour 1000 bar de pression totale. Néanmoins les évolutions obtenues par les deux méthodes suivent la même tendance. Une diminution conséquente du coefficient de fugacité apparaît quand la pression augmente de 0 à 300 bar. A partir de cette pression, le coefficient de fugacité évolue peu jusqu'à 1000 bar puis augmente légèrement pour la gamme de pression 1000 – 2000 bar.

5.4.2.2 Influence d'une augmentation de pression totale sur le coefficient de solubilité d'H₂S

En plus de la réduction de fugacité, la présence de fortes pressions en méthane tend à diminuer le coefficient de solubilité d'H₂S comme l'illustre la Figure 132.

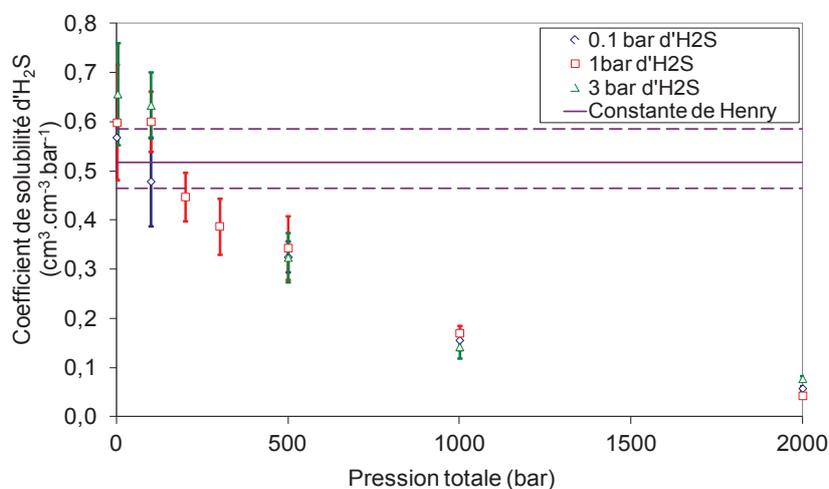


Figure 132 : Evolution du coefficient de solubilité d'H₂S en fonction de la pression totale de mélanges CH₄/H₂S à 333 K

La diminution du coefficient de solubilité d'H₂S semble effective sur toute la gamme de pression entre 0 et 2000 bar. Le coefficient de solubilité est ici comparé à la constante de Henry déterminée précédemment par la méthode des insertions fantômes. Les résultats issus de la sorption d'H₂S pur et de mélanges à 100 bar de pression totale montrent des coefficients de solubilité proches de la constante de Henry. Cela suppose que jusqu'à environ 100 bar, la pression n'a pas suffisamment d'influence pour jouer un rôle significatif sur le coefficient de solubilité.

On observe également ici, que dans nos conditions d'étude, la pression partielle d'H₂S ne semble pas avoir d'effet sur sa sorption. La diminution semble identique pour les trois pressions partielles étudiées quand la pression augmente. Cette diminution semble être attribuable à un effet de pression hydrostatique.

5.4.2.3 Influence d'une augmentation de pression totale sur le coefficient de solubilité de CH₄

Le coefficient de solubilité du méthane a été calculé pour chaque mélange. Comme pour l'H₂S, ses évolutions ont été tracées en fonction de la pression totale sur la Figure 133 :

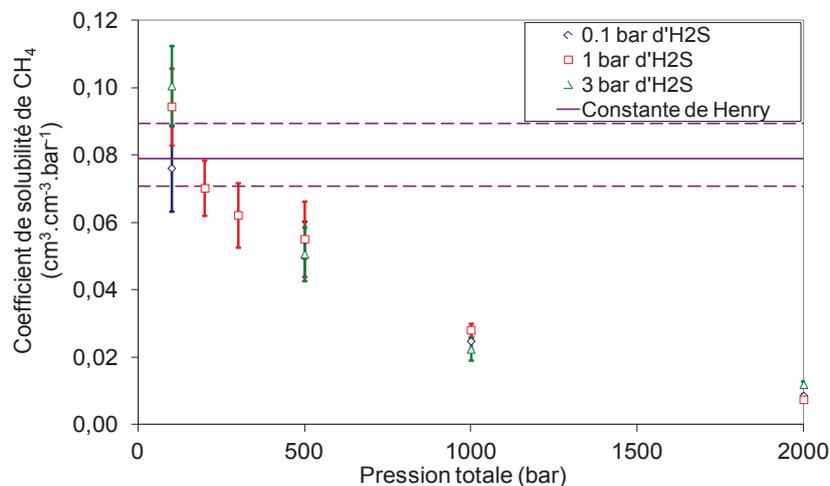


Figure 133 : Evolution du coefficient de solubilité de CH₄ en fonction de la pression totale de mélanges CH₄/H₂S à 333 K

L'allure de la courbe est similaire à celle obtenue pour H₂S. La présence de faibles pressions partielles d'H₂S n'influe pas sur la sorption de CH₄. Par contre, une forte diminution du coefficient de solubilité du méthane apparaît quand la pression totale augmente.

Cette diminution a une amplitude similaire à celle de l'H₂S. Elles seront comparées dans la partie suivante pour essayer de mieux comprendre ce phénomène et de modéliser nos résultats.

5.4.3 Conclusion

La sorption d'H₂S a été étudiée à faible pression. Il a été observé qu'entre 0,001 bar et 7 bar, le mode de sorption suivi est de type Henry.

Le fait d'ajouter du CH₄ pour atteindre des pressions totales jusqu'à 2000 bar a pour première conséquence de réduire le coefficient de fugacité d'H₂S jusqu'à 40 – 70 %. Le deuxième effet est une diminution importante du coefficient de solubilité d'H₂S. Il a en outre été remarqué une diminution similaire du coefficient de solubilité de CH₄. Ces diminutions de solubilité peuvent être attribuées à un effet de pression hydrostatique.

5.5 Modélisation des isothermes de sorption

L'objectif de cette partie est de récapituler l'ensemble des données obtenues, couvrant la gamme allant des faibles pressions aux pressions élevées (jusqu'à 2000 bar) pour proposer une modélisation prenant en compte l'effet de pression hydrostatique mis en évidence à haute pression.

Des travaux modélisant l'effet d'une contrainte sur la sorption de gaz dans les polymères n'ont pas été trouvés dans la littérature. En effet, une modélisation sur une gamme aussi étendue de pressions n'a jamais été réalisée. Toutefois, nous nous sommes basés sur une étude très intéressante pour développer un modèle semi-empirique. Des travaux menés par Naito *et al.* ont en effet permis de modéliser l'effet de la pression hydrostatique sur la diffusion de gaz dans des polymères semi-cristallins pour des pressions allant jusqu'à 130 bar [77].

5.5.1 Bases de la modélisation semi empirique

Naito et ses collaborateurs ont étudié l'influence de la pression sur la perméabilité de polymères amorphes à l'état caoutchoutique et de polymères semi-cristallins (1,2-polybutadiène, PE et PP) [77,78]. Une forme en exponentielle a été utilisée pour rendre compte de l'effet de la pression hydrostatique sur la diffusion des gaz dans ces polymères :

$$D(P, C) = D(00) \exp^{(\beta_h P + \gamma C)} \quad (2-31)$$

Dans cette relation, le coefficient β_h rend compte de l'influence de la pression hydrostatique tandis que α traduit une éventuelle plastification de la matrice qui favoriserait la diffusion.

Cette représentation exprime le fait que la pression réduit le volume libre, ce qui a pour effet de ralentir la diffusion des molécules, alors que la concentration de molécules sorbées peut accélérer la diffusion via un phénomène de plastification du polymère.

Nous pensons qu'une approche similaire peut être proposée pour rendre compte de la solubilisation des molécules.

Le mode de dissolution à basse pression n'étant pas toujours de type Henry, nous nous sommes également basés sur l'équation en exponentielle proposée par Suwandi [43] pour rendre compte d'une éventuelle contribution de type Flory-Huggins.

$$S = K_D \times e^{\sigma \times C} \quad (2-17)$$

Ainsi, la loi proposée est :

$$S = K_D \times e^{\sigma \times C + \beta \times P} \quad (5-8)$$

- Le premier terme K_D fait référence à une contribution de type Henry ;
- le deuxième terme $e^{\sigma \times C}$ est lié à une éventuelle contribution de type Flory-Huggins ;
- et le dernier terme $e^{\beta \times P}$ représente l'effet de contraction hydrostatique exercée sur le polymère.

Le modèle de Naito *et al.* a été développé pour les gaz purs. Notons que dans notre cas, cette approche est étendue aux mélanges dans les cas où aucun effet de non idéalité n'est observé. Le terme P correspond en effet à la pression totale.

Afin de voir si le modèle proposé peut s'appliquer, il convient de déterminer les valeurs de β , K_D et σ .

5.5.2 Détermination du coefficient β

Pour déterminer la valeur de β qui caractérise nos systèmes et conditions de pression et de température, les résultats de l'étude portant sur la solubilité de mélanges CH₄/H₂S à faibles pressions d'H₂S ont été exploités. Il a été supposé que les fortes pressions de CH₄ agissaient uniquement comme une contrainte hydrostatique. Cette hypothèse paraît cohérente puisque le méthane suit une sorption de type Henry et qu'il n'apparaît pas d'effet mélange dû à la présence de ce gaz dans le PE.

A cette étude, ont été ajoutées des données de Memari qui a étudié l'influence de la contrainte additionnelle sur la sorption des gaz dans le PE par simulation moléculaire [121]. Il a notamment fait varier la contrainte additionnelle dans le cas de la sorption de 15 bar et de 30 bar d'H₂S dans le PE à 60 °C.

Les évolutions des coefficients de solubilité d'H₂S et de CH₄ sont représentées dans les Figures 134 et 135 en fonction de la pression.

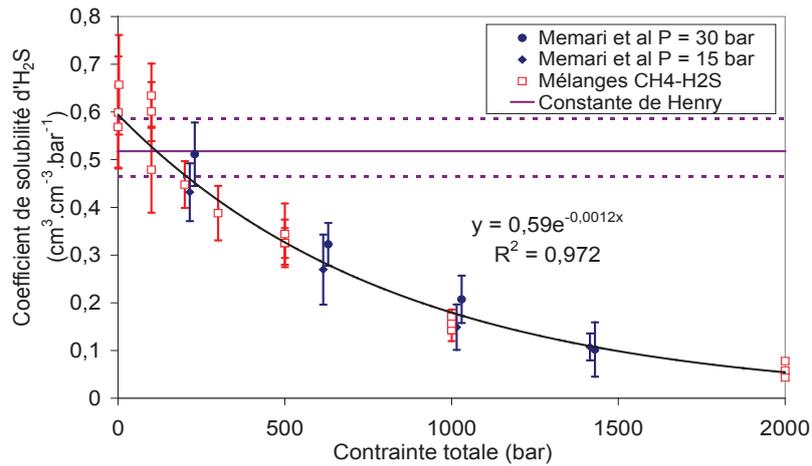


Figure 134 : Evolution du coefficient de solubilité d'H₂S en fonction de la pression totale

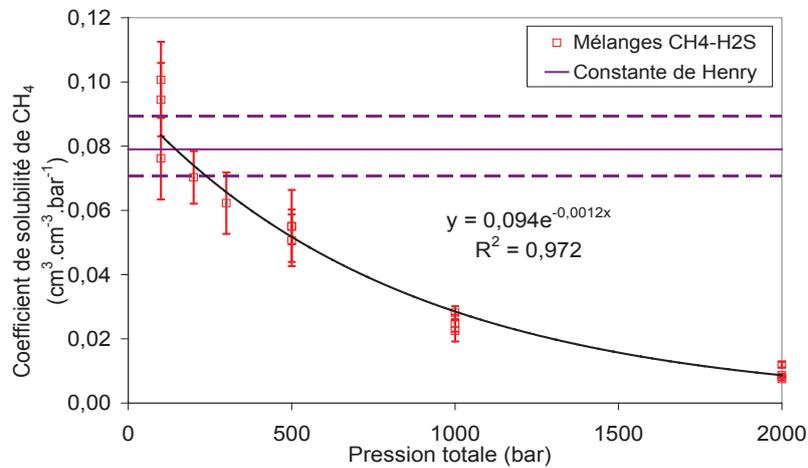


Figure 135 : Evolution du coefficient de solubilité de CH₄ en fonction de la pression totale

Au préalable, il est important de noter que les deux représentations en exponentielle suivent très bien l'allure des diminutions de coefficient de solubilité de CH₄ et d'H₂S. En outre, il est intéressant de constater que la diminution des coefficients de solubilité est identique dans le cas des deux gaz. Cela confirme un effet lié à la pression exercée sur la matrice plutôt qu'un effet lié à la nature du gaz. Ainsi, il semble possible de modéliser l'effet de la contrainte hydrostatique sur le PE via une loi en exponentiel dont le coefficient β est identique pour H₂S et CH₄.

Les équations sont alors :

$$S_{H_2S} = K_{D(H_2S)} \times e^{-0,0012 \times P} \quad (5-9)$$

$$S_{CH_4} = K_{D(CH_4)} \times e^{-0,0012 \times P} \quad (5-10)$$

Ici, $\sigma = 0$; indiquant qu'il n'y a dans ces cas pas de contribution de type Flory-Huggins.

5.5.3 Détermination des coefficients K_D et σ

Afin de déterminer les coefficients K_D et σ , ce modèle est ici appliqué aux isothermes de sorption présentées ci-avant pour des pressions de gaz purs allant jusqu'à 1000 et 2000 bar à 333 K.

5.5.3.1 Modélisation des isothermes de sorption de CH_4 et de CO_2

Il a été montré dans la partie (5.2.2) que le CH_4 et le CO_2 suivent un mode de sorption de type Henry. Le coefficient σ rendant compte de la contribution de type Flory-Huggins est donc nul dans ces deux cas. Les constantes de Henry K_D ont été définies préalablement par la méthode des insertions de Widom (voir paragraphe 5.2.2, p167). Rappelons : $K_{D(\text{CH}_4)} = 0,08 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{bar}^{-1}$ et $K_{D(\text{CO}_2)} = 0,22 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{bar}^{-1}$.

Connaissant les coefficients β et K_D , il convient donc de vérifier comment les isothermes de sorption sont modélisées à haute pression dans les cas de CH_4 et de CO_2 purs. Ces modélisations sont comparées aux isothermes de sorption obtenues par les simulations moléculaires réalisées dans l'ensemble osmotique sur les Figures 136 et 137. Les incertitudes en pointillées correspondent à l'incertitude liée à la constante de Henry.

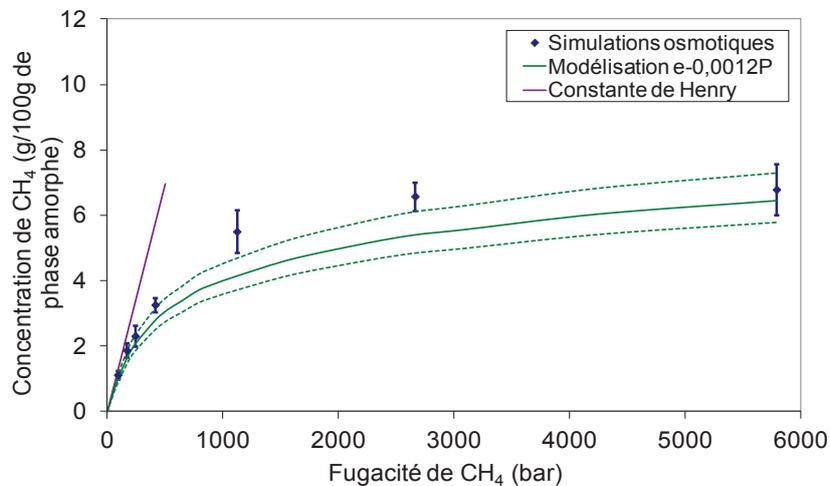


Figure 136 : Isotherme de sorption de CH_4 à 333 K modélisée par une loi de type exponentielle

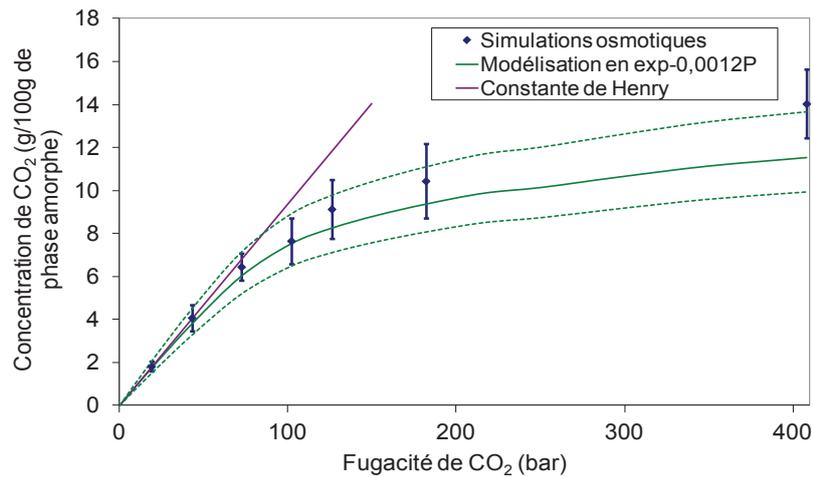


Figure 137 : Isotherme de sorption de CO₂ à 333 K modélisée par une loi de type exponentielle

Ces deux courbes montrent un bon accord entre la modélisation semi-empirique et les isothermes de sorption obtenus par simulation moléculaire à 333 K jusqu'à 2000 bar dans le cas de CH₄ et 1000 bar pour le CO₂. Cela met en évidence que le modèle semi-empirique est tout à fait adapté à ces conditions pour les gaz purs. Les constantes β et K_D utilisées pour la modélisation sont listées dans le Tableau 56.

5.5.3.2 Modélisation de l'isothermes de sorption d'H₂S

Il a été montré que l'H₂S suit un mode de sorption de type Flory-Huggins, il est donc dans ce cas nécessaire d'ajouter un terme σ représentant cette contribution. L'équation prise en considération est :

$$S = K_D \times e^{\sigma \times C + \beta \times P} \quad (5-8)$$

Avec $K_{D(H_2S)}$, la constante de Henry déterminée par la méthode des insertions fantômes = 0,52 cm³.cm⁻³.bar⁻¹ ;

$\beta = -0,0012 \text{ bar}^{-1}$ comme déterminé en (5.5.2 ; p 200).

Le terme σ a été optimisé afin de fitter au mieux l'isotherme de sorption d'H₂S obtenue par simulation moléculaire à 333 K pour des pressions allant jusqu'à 1000 bar. Ceci est représenté par la courbe verte sur la Figure 138.

Afin de vérifier la nécessité d'utiliser ce paramètre, la modélisation a été tracée sans contribution de type Flory-Huggins avec tout d'abord la constante de Henry déterminée par simulation moléculaire dans la partie 5.2.2 (courbe rouge), puis avec une constante de Henry plus élevée (courbe turquoise).

Enfin la courbe marron représente la contribution de type Flory-Huggins sans effet de pression hydrostatique.

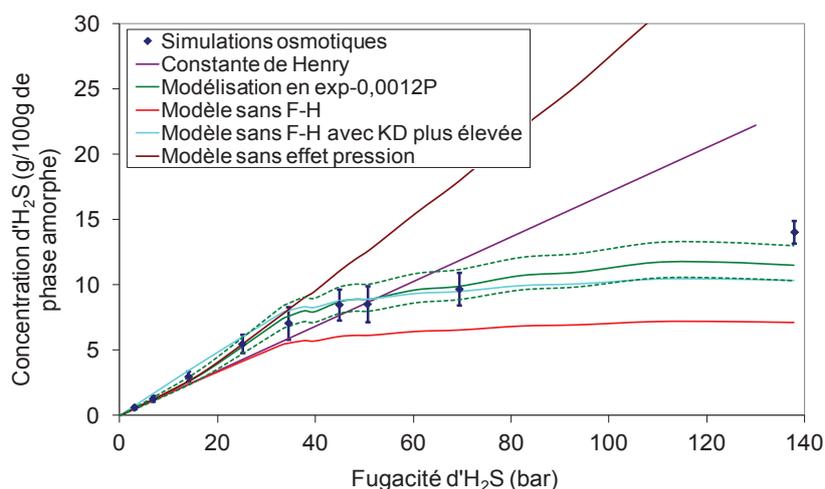


Figure 138 : Isotherme de sorption d'H₂S à 333 K modélisée par une loi de type exponentielle

Les modélisations réalisées sans contribution de type Flory-Huggins ne suivent pas les données des simulations osmotiques. Avec une constante de Henry plus élevée, un meilleur accord est noté, néanmoins, il apparaît qu'aux faibles pressions, la courbe a tendance à surévaluer la concentration par rapport aux données des simulations.

La courbe marron, qui montre le modèle sans contribution de la pression, permet de se rendre compte de l'influence de la pression jusqu'à 1000 bar. Un net éloignement entre cette courbe et les données de simulation osmotique est observé à partir d'environ 35 bar de fugacité. Cela correspond à la faible augmentation de la fugacité d'H₂S (qui favorise la sorption) par rapport à l'augmentation de pression (qui limite la sorption) à partir de ces pressions. En d'autres termes, une forte chute du coefficient de fugacité est observée à partir d'environ 35 bar (voir Figure 116).

Tous les coefficients qui ont permis de tracer les modélisations de la sorption des trois gaz dans le PE avec prise en compte de l'effet de pression et le cas échéant de l'effet de concentration sont regroupés dans le Tableau 56 :

	K_D (cm ³ .cm ⁻³ .bar ⁻¹)	σ (cm ³ (polymère).cm ⁻³ (STP))	β (bar ⁻¹)
CH ₄	0,08	0	-0,0012
CO ₂	0,22	0	-0,0012
H ₂ S	0,52	0,013	-0,0012

Tableau 56 : Coefficients déterminés pour modéliser les isothermes de sorption de CH₄, CO₂ et H₂S à 333 K par la modélisation de type exponentiel

5.6 Conclusion

Une synthèse et analyse des résultats expérimentaux concernant la perméabilité du PE aux gaz CH₄, CO₂ et H₂S purs, ainsi qu'en mélanges binaires et ternaires composés de ces trois gaz ont été réalisées.

A 60 °C, pour une pression totale jusqu'à 100 bar, les résultats montrent que la perméation des gaz CH₄ et CO₂ dans le PE ne dépend pas de leur pression ou de leur fugacité. La perméabilité à l'H₂S est en revanche favorisée quand sa fugacité augmente. Cela semble être lié à un mode de sorption de type Flory-Huggins et à une diffusion favorisée aux fugacités plus élevées. Dans tous les cas de mélanges, il n'apparaît aucun effet de couplage influant sur la perméabilité du PE à ces gaz.

Dans des conditions similaires, des calculs de simulation moléculaire confirment les tendances observées expérimentalement : aucun effet mélange n'a été noté pour la sorption des gaz CH₄, CO₂ et H₂S en mélange binaire ou ternaire. Cette technique confirme également que la sorption du méthane et du CO₂ suivent un mode de type Henry. L'H₂S suit un mode de type Flory-Huggins, la déviation à la loi de Henry reste toutefois faible. Il a également été montré que le gonflement du PE lié à la sorption de gaz est, dans ces conditions, directement proportionnel au nombre de molécules sorbées, quelle que soit la nature de celles-ci.

L'influence de la pression a été mise évidence pour la sorption de gaz purs. La solubilité de gaz dans le PE a été étudiée pour des pressions allant jusqu'à 2000 bar dans le cas de CH₄ et 1000 bar pour le CO₂ et l'H₂S. Dans les trois cas, une nette diminution des coefficients de solubilité est notée quand la pression augmente, ainsi qu'un gonflement limité dans le domaine des hautes pressions. Ces tendances sont en accord avec des données disponibles réalisées jusqu'à 1000 bar avec du CO₂. L'hypothèse retenue est que la pression hydrostatique contraint le polymère, ce qui limite son gonflement et donc la sorption des molécules. En mélanges de gaz, le même phénomène est observé. Aucun effet mélange n'apparaît à une pression totale de 2000 bar.

La sorption d'H₂S à faibles pressions partielles a été étudiée. Pour des pressions d'H₂S pur inférieures ou égales à 7 bar, un mode de sorption de type Henry est observé. Il a ensuite été noté que l'ajout de CH₄ jusqu'à des pressions totales de 2000 bar a un fort impact sur la sorption d'H₂S. D'une part, cela entraîne une importante diminution de sa fugacité et d'autre part, cela réduit fortement le coefficient de solubilité de ce gaz par un effet de compression hydrostatique.

A partir de toutes ces données de simulation moléculaire, les isothermes de sorption ont été modélisées dans la gamme de pression 0 – 2000 bar. Un modèle semi-empirique a été proposé en se basant sur une étude de Naito *et al.* où l'influence de la pression sur le coefficient de diffusion est représentée par une loi exponentielle de type : $S = K_D \times e^{\sigma \times C + \beta \times P}$. Il a été montré qu'il est possible de modéliser tous les résultats avec une constante β identique pour tous les gaz. Celle-ci semble relative au polymère, elle rend compte de la compression de celui-ci par la pression hydrostatique. Cette contribution prend en compte l'effet de la pression totale. Les effets liés à la fugacité des gaz sont pris en compte via la constante de Henry K_D et le coefficient σ représentant les contributions de type Flory-Huggins.

Chapitre 6

Conclusion générale et perspectives

La perméabilité des polymères aux gaz est une problématique importante dans de nombreux domaines, notamment dans l'industrie pétrolière. En effet certaines conduites utilisées pour le transport du pétrole sont flexibles, elles sont alors constituées d'une succession de couches polymères et métalliques, comme décrit dans le **chapitre 1**. Le rôle des couches de polymères est tout d'abord d'assurer l'étanchéité de l'installation, mais également de protéger les renforts métalliques des fluides transportés qui peuvent être corrosifs. Pour ce travail de thèse, l'accent a été mis sur les effets mélanges ou de non idéalité qui peuvent être observés lors de la perméation de mélanges de gaz composés de CH₄, de CO₂ et d'H₂S à travers les polymères semi-cristallins. En effet, la perméabilité est généralement étudiée à partir de gaz purs, alors que les composés transportés dans les conduites flexibles ont souvent des compositions très complexes et des effets « mélanges » peuvent apparaître. Le polyéthylène (PE) et le polyfluorure de vinylidène (PVDF), qui sont des polymères semi-cristallins souvent utilisés en tant que gaines de pression de flexibles par Technip Flexi France ont été considérés pour cette étude.

Il a été montré dans le **chapitre 2** que le transport des gaz à travers les polymères semi-cristallins denses se fait via un mécanisme de type solution – diffusion. Les molécules s'absorbent du côté amont de la membrane, puis diffusent à travers celle-ci, enfin elles désorbent du côté aval. Le coefficient de perméabilité est ainsi défini comme étant le produit du coefficient de solubilité rendant compte de la thermodynamique du système et du coefficient de diffusion qui traduit la cinétique. Ces coefficients dépendent des systèmes étudiés : tout d'abord de la nature des molécules diffusantes et des propriétés des matériaux polymères (températures de transition, cristallinité, structure chimique, masse molaire ou encore présence d'additifs). Ils dépendent également beaucoup de la température, suivant des lois de type Arrhenius, et de la pression. Aussi la notion de fugacité a été introduite, elle peut notamment être calculée à l'aide d'équations d'état cubiques de type Peng-Robinson ou Soave-Redlich-Kwong. Pour des pressions élevées, il a été montré l'importance d'utiliser ce terme plutôt que la pression pour étudier la perméabilité, en particulier en présence de mélanges. Des études expérimentales antérieures ont alors pu mettre en évidence des phénomènes influant sur le transport de mélanges de gaz, que nous avons appelé « effets mélanges ». Parmi celles-ci, la plastification favorise la diffusion de molécules en présence de mélanges, alors que la compétition de sorption, l'antiplastification, le masquage de l'effet plastifiant ou encore la compression de la membrane va au contraire réduire la perméation de molécules en conditions de mélanges. D'autres effets tels que des interactions spécifiques entre molécules diffusantes ou un changement d'environnement chimique peuvent influencer différemment sur la perméabilité selon les conditions. Afin de mieux cerner ces phénomènes, des outils de simulation moléculaire peuvent être mis à profit. Des simulations de type Monte Carlo permettent d'étudier les propriétés thermodynamiques, alors que la cinétique peut être étudiée par des méthodes de dynamique moléculaire. Ainsi des outils spécifiques ont été développés à IFPEN en partenariat avec l'université d'Orsay. Ils permettent d'étudier la sorption et la diffusion de gaz dans la phase amorphe d'un polyéthylène à l'état semi-cristallin.

L'utilisation de cet outil ainsi que de cellules de perméabilité décrites dans le **chapitre 3** ont été mis à profit dans cette thèse, afin de mener en parallèle une étude expérimentale et une étude par simulation moléculaire sur deux polymères différents. Deux grades de PVDF ont été choisis pour l'étude : le Coflon XD contenant 3 % de plastifiant et le Coflon XD déplastifié, ces deux polymères ayant une cristallinité de respectivement 35 et 40 %. Le polyéthylène choisi est un PE moyenne densité ayant un taux de cristallinité de 51 %.

Dans le cas particulier des PVDF, des études ont montré qu'à forte pression (jusqu'à 1000 bar), la diffusion de CO₂ pur augmentait sensiblement, alors que sa solubilité a plutôt tendance à diminuer. Concernant le CH₄, il apparaît que pour des pressions allant jusqu'à 500 bar, une faible diminution de sa diffusion est observée. Le **chapitre 4** présente les résultats expérimentaux obtenus sur les deux grades de PVDF étudiés. Tout d'abord, ils confirment trois effets :

- La perméabilité du PVDF à l'H₂S est plus élevée que celle au CO₂ elle-même plus élevée que celle au CH₄, ces effets étant principalement liés à des solubilités différentes.
- La présence de plastifiant favorise la perméation des gaz à travers le polymère, cela s'observe principalement sur le coefficient de diffusion.
- Le transport des gaz H₂S, CO₂ et CH₄ suivent, en fonction de la température, des lois de type Arrhenius. Leur diffusion augmente fortement avec la température, alors que la solubilité évolue peu.

En considérant les gaz CO₂ et CH₄ purs à plusieurs pressions, il a été possible de mettre en évidence de fortes influences de la fugacité de ces gaz sur leur perméation. Toute la difficulté a été ensuite de modéliser ces effets perceptibles sur la diffusion et sur la solubilité. Ainsi, des lois de type Flory-Huggins et Long ont été choisies afin de modéliser respectivement la sorption et la diffusion des gaz en fonction de leur concentration. Des coefficients σ et γ relatifs à la solubilité et à la diffusion des gaz purs ont permis de mettre en équation l'augmentation des solubilités de CO₂ et CH₄ ainsi que l'augmentation de la diffusion de CO₂ quand leur concentration augmente. Une légère diminution de la diffusion de CH₄ est notée quand la pression augmente de 20 à 100 bar, cela peut être attribué à un effet de contrainte hydrostatique dû à la pression.

En considérant les mélanges binaires CH₄/CO₂, des effets de couplages entre ces gaz ont été mis en évidence. Il apparaît que le CO₂ favorise à la fois la sorption et la diffusion de CH₄, alors que le CH₄ limite la sorption de CO₂ et n'a pas d'influence significative sur la diffusion de ce gaz. Pour modéliser les effets de diffusion, l'approche de Brun a été choisie, c'est une extension du modèle de Long aux systèmes composés de mélanges binaires en introduisant des paramètres d'interactions croisées A_{ij} et A_{ji} . La même approche a été utilisée pour la solubilité des mélanges : le modèle de Flory-Huggins a été étendu aux mélanges binaires par l'ajout de coefficients B_{ij} et B_{ji} . Ces lois semblent appropriées aux systèmes étudiés ici. Les effets observés au niveau de la diffusion peuvent être expliqués par une

plastification de la membrane par le CO₂, ce qui favorise la diffusion des deux types de gaz. Un changement d'environnement chimique par la présence des deux espèces dans le polymère peut expliquer les effets notés au niveau de la solubilité. La présence de CO₂ rend l'environnement plus favorable au CH₄ améliorant sa solubilité, alors que la présence de CH₄ rend l'environnement moins favorable au CO₂ réduisant sa sorption.

Il a été proposé d'élargir ce travail aux mélanges contenant de l'H₂S, néanmoins un phénomène est apparu pour ce gaz, modifiant les résultats obtenus pour de très faibles pressions partielles, et ce d'autant plus que la température était élevée. L'hypothèse la plus probable pour expliquer ce phénomène est une réaction thermo-activée au sein du matériau qui consomme une faible quantité d'H₂S et diminue donc le débit de ce gaz en sortie de la membrane.

Pour l'étude de la perméabilité du PE aux mélanges de gaz, ce travail s'est appuyé sur des données expérimentales déjà disponibles à IFPEN. Des résultats obtenus par simulation moléculaire de type Monte Carlo dans l'ensemble osmotique ont étoffé ces données, afin notamment de couvrir une gamme plus large de compositions et explorer des pressions plus élevées (jusqu'à 2000 bar). Les résultats présentés dans le **chapitre 5** montrent un mode de sorption de type Henry pour le CO₂ et le CH₄ et de type Flory-Huggins pour l'H₂S dans le PE. Aucune interaction particulière entre ces trois types de molécules n'entraîne de phénomène de non idéalité sur la solubilité et la diffusion.

Par contre un phénomène de contrainte hydrostatique, influant sur la solubilité des trois gaz, a clairement été mis en évidence grâce à l'outil de simulation moléculaire. Il apparaît en effet qu'entre 0 et 2000 bar, plus la pression totale augmente, plus la solubilité des gaz dans le PE diminue. Ce phénomène s'accompagne d'un gonflement du polymère qui est limité dans le domaine des très fortes pressions.

En mélange de gaz, la diminution de solubilité quand la pression augmente est identique. Il n'y a donc pas ici d'effet mélange « chimique » dû à des interactions spécifiques entre les espèces, mais un effet mélange « physique » : la présence d'une pression partielle d'un autre constituant augmente la pression totale, contraignant le polymère, limitant ainsi la sorption des gaz.

Cet effet de contrainte hydrostatique a été modélisé en se basant sur des travaux menés par Naito et ses collaborateurs. Une loi en exponentielle a ainsi été proposée, elle tient compte d'une contribution de type Henry, d'une éventuelle contribution de type Flory-Huggins (ici nécessaire pour l'H₂S) et d'un coefficient β , identique pour les trois gaz étudiés, rendant compte de l'influence de la pression hydrostatique. Cette modélisation suit très bien les isothermes de sorption obtenus par simulation moléculaire jusqu'à 1000 et 2000 bar.

Pour la poursuite de ce travail, il serait intéressant de s'appuyer sur les outils de simulation moléculaire. Les résultats expérimentaux attendus concernant la sorption à haute pression de CO₂ dans le PE, permettront tout d'abord de valider les résultats obtenus par simulation moléculaire à haute

pression présentés dans le chapitre 5. Après cela, il est envisageable d'étendre cette méthode de simulation à l'étude du PVDF afin d'étoffer l'étude présentée dans le chapitre 4. Pour cela, de nombreux verrous restent néanmoins à débloquent. En effet, pour simuler les chaînes de PVDF, il semble nécessaire de représenter tous les atomes constituant le polymère (approche all atoms, AA), du fait de la taille et de la polarité des atomes de fluor. Cela crée principalement deux problèmes : en premier lieu, le nombre de centres de force va être considérablement augmenté et par conséquent les temps de calculs seront beaucoup plus longs. Il sera ainsi certainement nécessaire de considérer des systèmes plus petits pour compenser ce problème. De plus, les mouvements spécifiques aux polymères implantés lors de précédents travaux ne fonctionnent qu'en UA (united atoms) ou AUA (anisotropic united atoms), l'échantillonnage des chaînes polymères sera alors très mauvais en Monte Carlo. La piste privilégiée pour pallier cela est l'utilisation d'une méthode hybride Monte Carlo – dynamique moléculaire ; en effet des « mouvements » de dynamique moléculaire permettraient un très bon échantillonnage.

Une fois ces verrous levés, il faudra procéder par étapes, comme lors du développement de l'outil de simulation moléculaire pour le cas du PE semi-cristallin. Les résultats des essais expérimentaux réalisés lors de cette thèse pourront être mis à profit dans cet objectif. La simulation moléculaire appliquée au cas du PVDF permettra alors de mieux étudier les effets de concentration des gaz purs, de considérer des mélanges avec des compositions plus variées, notamment avec de l' H_2S . L'étude des solubilités, des diffusions, des gonflements, voire des clusters permettra alors de mieux cerner les phénomènes mis en jeu. Enfin, le fait de pouvoir considérer des pressions plus élevées sera très bénéfique pour éventuellement mettre en évidence des effets de contrainte hydrostatique et les dissocier des effets de concentration des espèces sorbées, qui peuvent avoir des effets antagonistes et être masqués.

Annexes

Annexe 1 : Diagramme fugacité = f(pression) pour CH ₄	215
Annexe 2 : Diagramme fugacité = f(pression) pour CO ₂	216
Annexe 3 : Diagramme fugacité = f(pression) pour H ₂ S	217
Annexe 4 : Modélisation de la diffusion de CO ₂ dans le Coflon XD déplastifié.....	218
Annexe 5 : Modélisation de la solubilité de CO ₂ dans le Coflon XD déplastifié	219
Annexe 6 : Courbes d'Arrhenius du transport de CO ₂ dans le Coflon XD déplastifié.....	220
Annexe 7 : Courbes d'Arrhenius de la diffusion et de la solubilité de CO ₂ dans le Coflon XD	222
Annexe 8 : Courbes d'Arrhenius de la diffusion et de la solubilité de CH ₄ dans le Coflon XD déplastifié.....	223
Annexe 9 : Courbes d'Arrhenius de la diffusion et de la solubilité de CH ₄ dans le Coflon XD	224
Annexe 10 : Présentation des résultats Coflon XD déplastifié / CO ₂ obtenus en mélanges avec CH ₄	225
Annexe 11 : Présentation des résultats Coflon XD déplastifié / CH ₄ obtenus en mélanges avec CO ₂	229
Annexe 12 : Modélisation de la diffusion de CH ₄ dans le Coflon XD en présence de CO ₂	233
Annexe 13 : Modélisation de la diffusion de CH ₄ dans le Coflon XD déplastifié en présence de CO ₂	234
Annexe 14 : Modélisation de la solubilité de CH ₄ dans le Coflon XD.....	235

Annexe 1 : Diagramme fugacité = $f(\text{pression})$ pour CH_4

Pression (MPa)	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C	100 °C	115 °C	130 °C	200 °C
0.1	9.98E-02	9.98E-02	9.98E-02	9.99E-02	9.99E-02	9.99E-02	9.99E-02	0.1
1	0.977	0.981	0.985	0.988	0.99	0.992	0.993	0.997
2	1.91	1.93	1.94	1.95	1.96	1.97	1.97	1.99
4	3.65	3.72	3.78	3.82	3.86	3.88	3.9	3.96
6	5.25	5.4	5.52	5.61	5.69	5.74	5.78	5.92
8	6.72	6.97	7.17	7.34	7.47	7.55	7.63	7.86
10	8.09	8.46	8.76	9.01	9.21	9.33	9.44	9.8
15	11.2	11.9	12.5	13	13.4	13.7	13.9	14.6
20	14	15.2	16.1	16.9	17.5	17.9	18.3	19.5
25	16.8	18.3	19.6	20.7	21.6	22.2	22.7	24.4
30	19.6	21.5	23.2	24.5	25.7	26.5	27.2	29.5
35	22.5	24.8	26.8	28.5	30	30.9	31.8	34.6
40	35.8	28.3	30.6	32.6	34.3	35.5	36.5	40
50	32.3	35.7	38.7	41.4	43.7	45.2	46.6	51.2
75	53.5	58.9	63.7	68	71.7	74.1	76.3	83.9
100	83.6	91.2	97.8	104	109	112	115	125

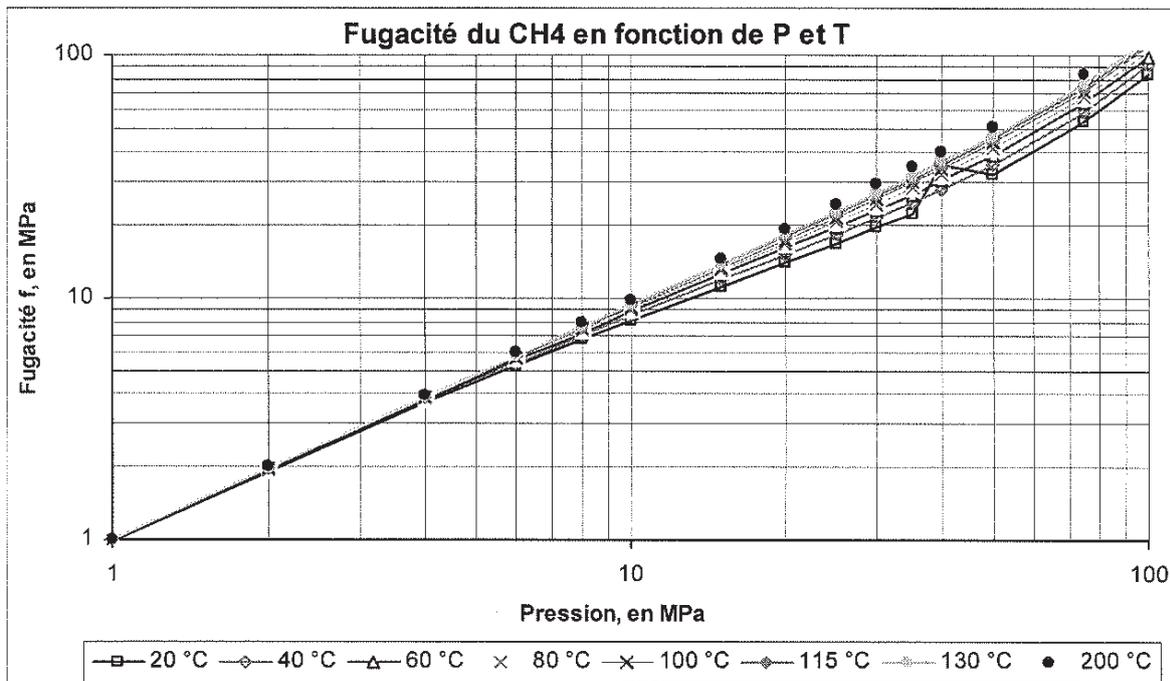


Figure 139 : Fugacité de CH_4 en fonction de sa pression [161]

Annexe 2 : Diagramme fugacité = f(pression) pour CO₂

P en MPa	20°C	40°C	80°C	100°C	115°C	130°C	200 °C
0.1	0.0994	0.0995	0.0997	0.0997	0.0998	0.0998	0.0999
1	0.943	0.954	0.968	0.974	0.977	0.980	0.989
2	1.78	1.82	1.88	1.90	1.91	1.92	1.96
4	3.12	3.28	3.51	3.60	3.65	3.69	3.84
6	3.96	4.42	4.93	5.12	5.23	5.33	5.65
8	4.15	5.22	6.16	6.47	6.67	6.84	7.39
10	4.34	5.66	7.20	7.68	7.98	8.24	9.07
15	4.82	6.42	9.19	10.20	10.8	11.3	13.1
20	5.31	7.15	10.7	12.20	13.2	14.0	16.8
25	5.83	7.89	12.1	14.00	15.3	16.4	20.4
30	6.38	8.66	13.5	15.70	17.3	18.8	24
35	6.96	9.47	14.9	17.50	19.3	21.1	27.5
40	7.58	10.3	16.3	19.30	21.4	23.4	31
50	8.95	12.2	19.4	23.00	25.7	28.2	38.2
75	13.3	18	28.6	34.00	38.1	42.1	58.4
100	19.3	26	40.7	48.40	54.1	59.7	82.9

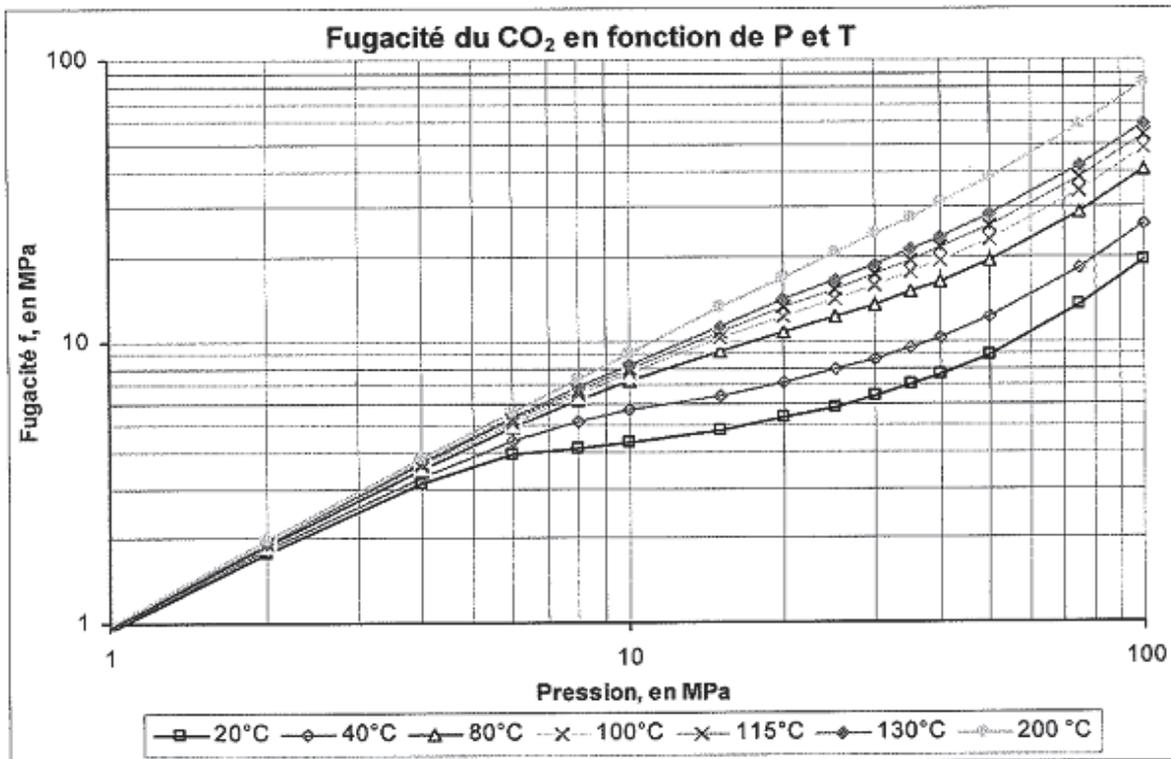


Figure 140 : Fugacité de CO₂ en fonction de sa pression [161]

Annexe 3 : Diagramme fugacité = f(pression) pour H₂S

P en Mpa	20°C	40°C	80°C	100°C	115°C	130°C	200 °C
0.1	0.0992	0.0993	0.0995	0.0996	0.0996	0.0997	0.0998
1	0.919	0.932	0.951	0.958	0.963	0.966	0.979
2	1.5	1.73	1.81	1.83	1.85	1.87	1.92
4	1.55	2.33	3.24	3.35	3.42	3.48	3.68
6	1.61	2.41	4.30	4.56	4.72	4.85	5.30
8	1.66	2.49	4.58	5.45	5.75	6.00	6.78
10	1.71	2.57	4.75	5.90	6.52	6.92	8.13
15	1.86	2.79	5.18	6.52	7.51	8.40	11.0
20	2.01	3.01	5.63	7.13	8.27	9.4	16.8

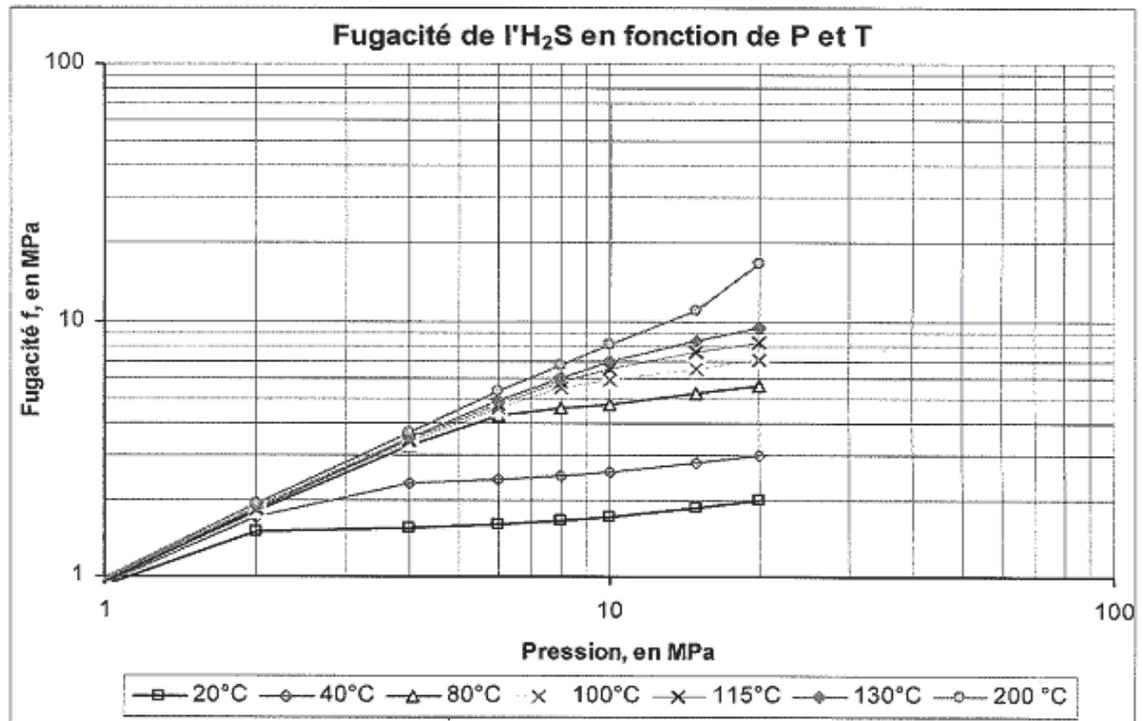


Figure 141 : Fugacité d'H₂S en fonction de sa pression [161]

Annexe 4 : Modélisation de la diffusion de CO₂ dans le Coflon XD déplastifié

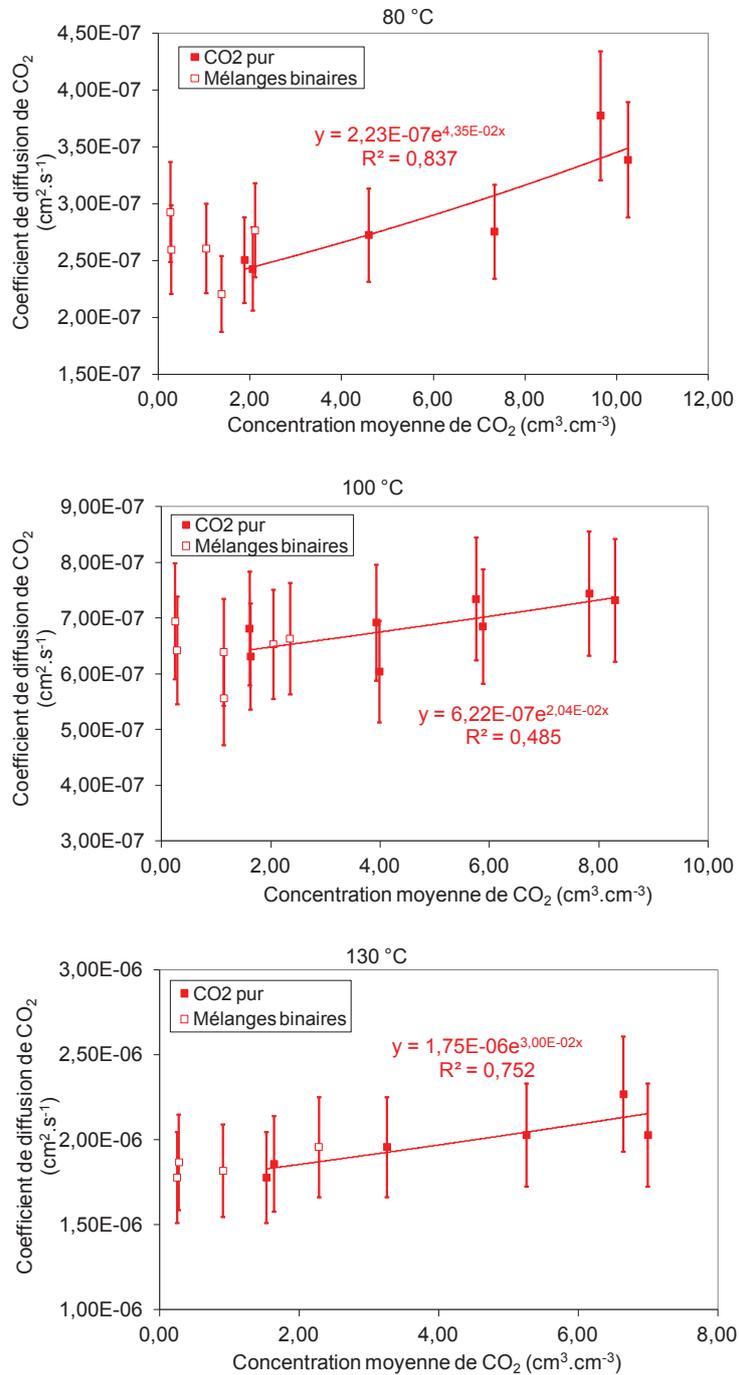


Figure 142 : Coefficient de diffusion de CO₂ dans le Coflon XD déplastifié en fonction de sa concentration moyenne dans le polymère à 80 ; 100 et 130 °C

Annexe 5 : Modélisation de la solubilité de CO₂ dans le Coflon XD déplastifié

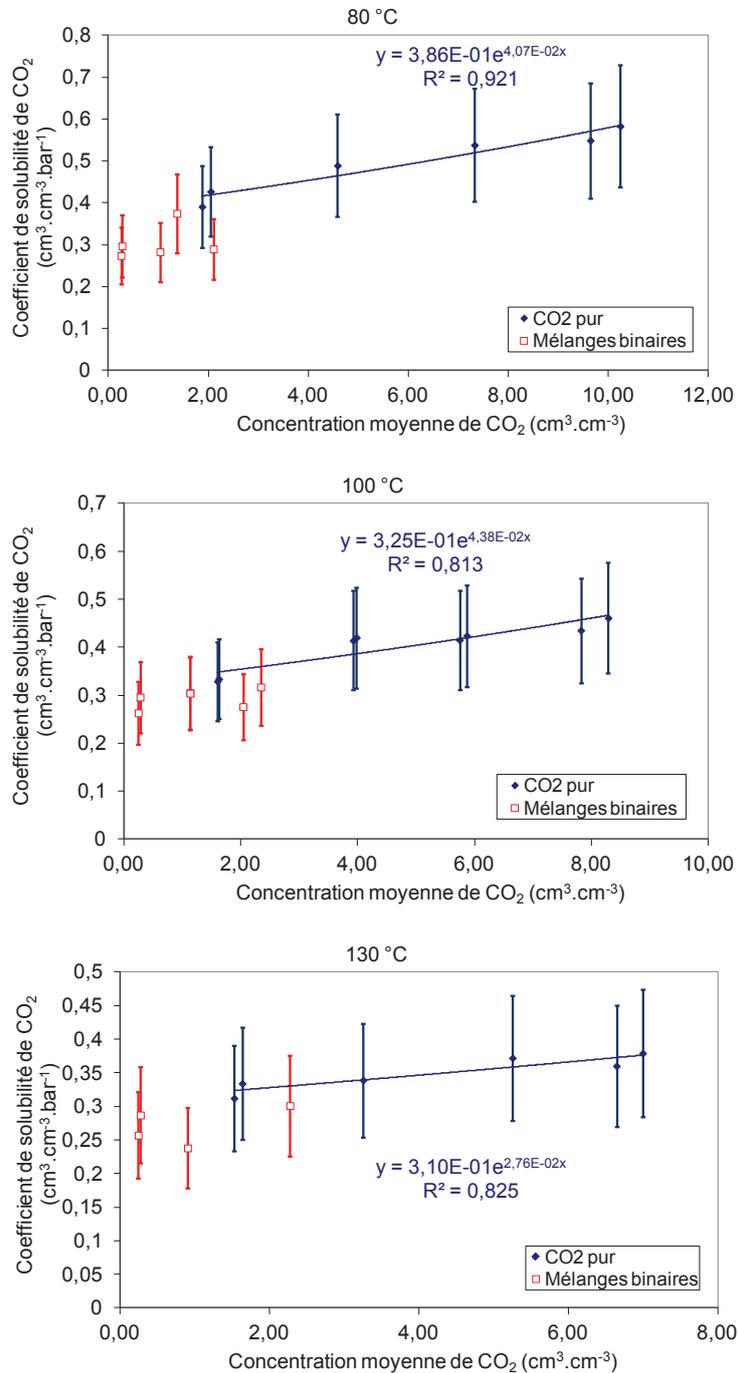


Figure 143 : Coefficient de solubilité de CO₂ dans le Coflon XD déplastifié en fonction de sa concentration moyenne dans le polymère à 80 ; 100 et 130 °C

Annexe 6 : Courbes d'Arrhenius du transport de CO₂ dans le Coflon XD déplastifié

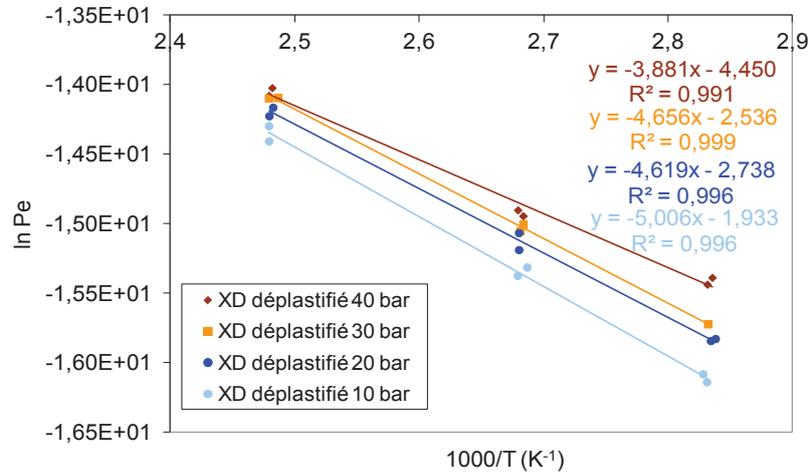


Figure 144 : Courbes d'Arrhenius des coefficients de perméabilité du Coflon XD déplastifié au CO₂ pur

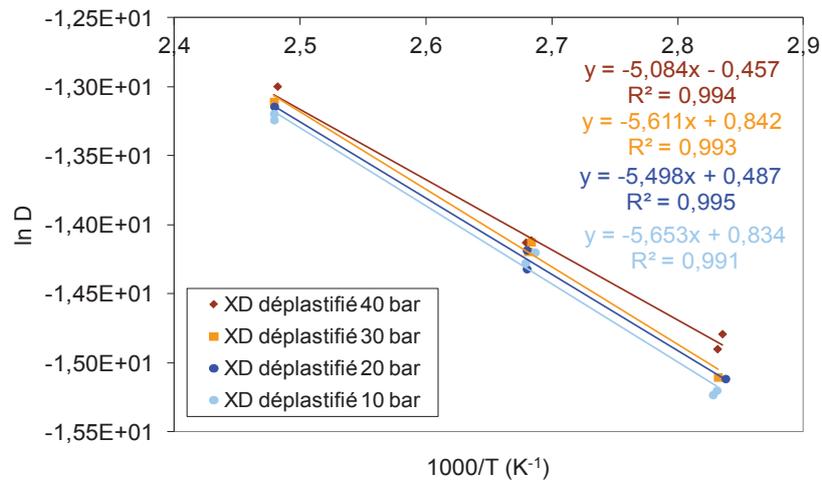


Figure 145 : Courbes d'Arrhenius des coefficients de diffusion de CO₂ pur dans le Coflon XD déplastifié

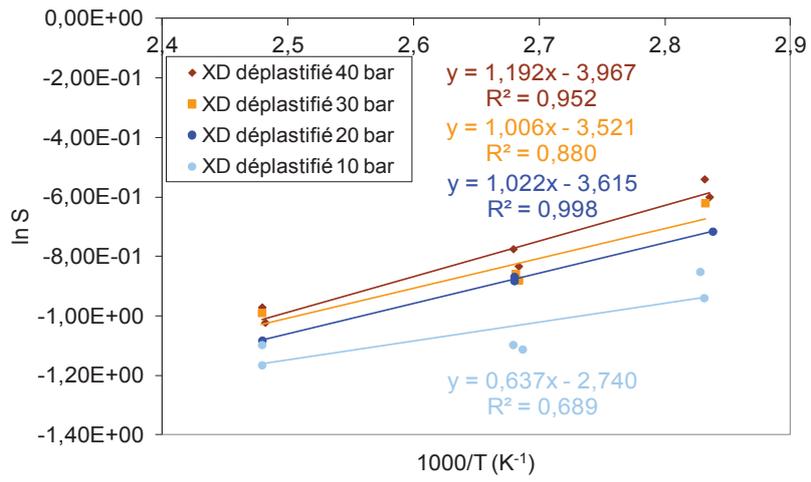


Figure 146 : Courbes d'Arrhenius des coefficients de solubilité de CO₂ pur dans le Coflon XD déplastifié

Annexe 7 : Courbes d'Arrhenius de la diffusion et de la solubilité de CO₂ dans le Coflon XD

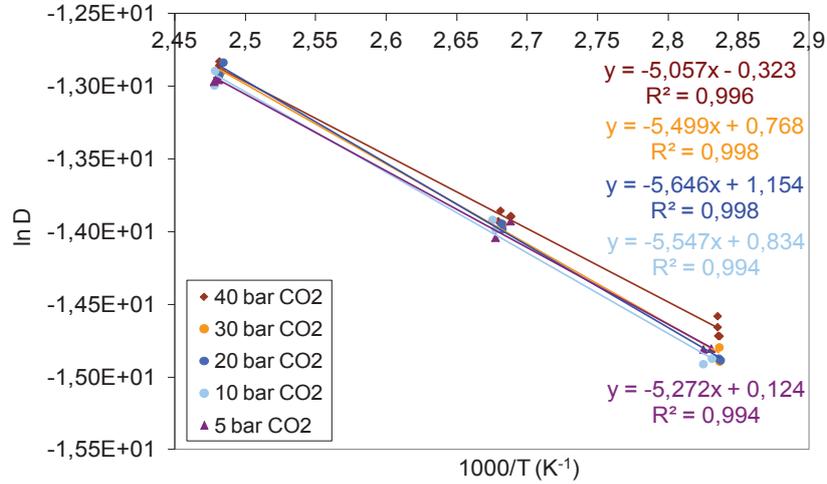


Figure 147 : Courbes d'Arrhenius des coefficients de diffusion de CO₂ pur dans le Coflon XD

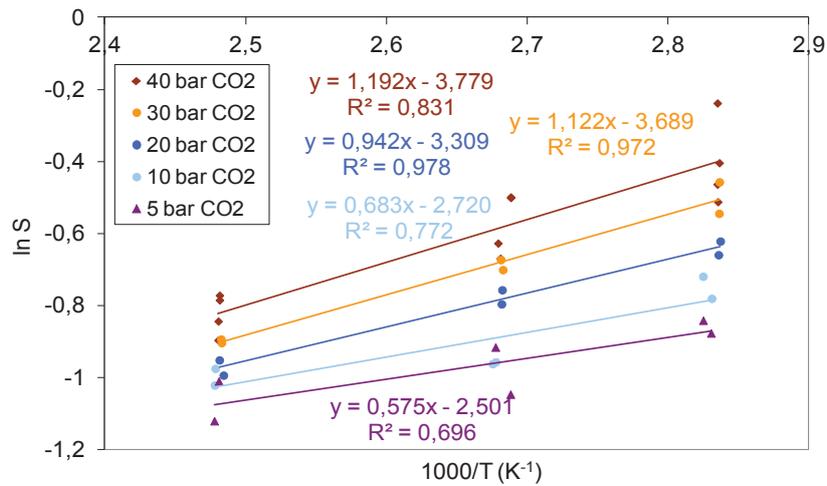


Figure 148 : Courbes d'Arrhenius des coefficients de solubilité de CO₂ pur dans le Coflon XD

Annexe 8 : Courbes d'Arrhenius de la diffusion et de la solubilité de CH₄ dans le Coflon XD déplastifié

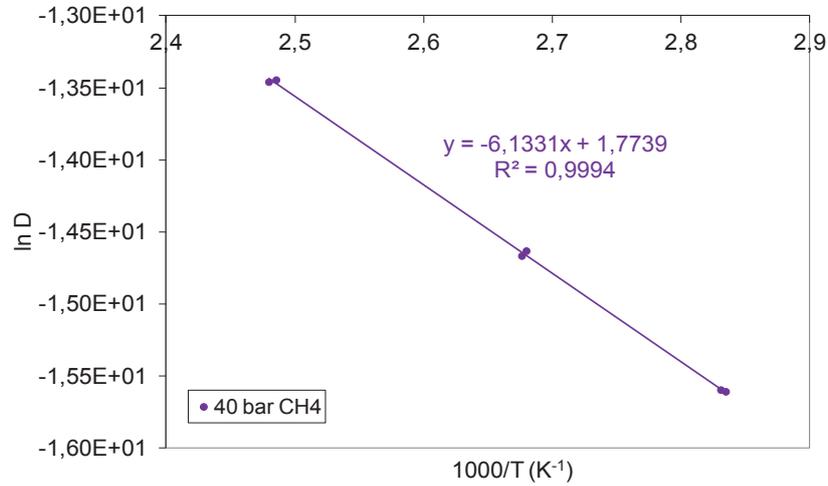


Figure 149 : Courbe d'Arrhenius des coefficients de diffusion de CH₄ pur dans le Coflon XD déplastifié

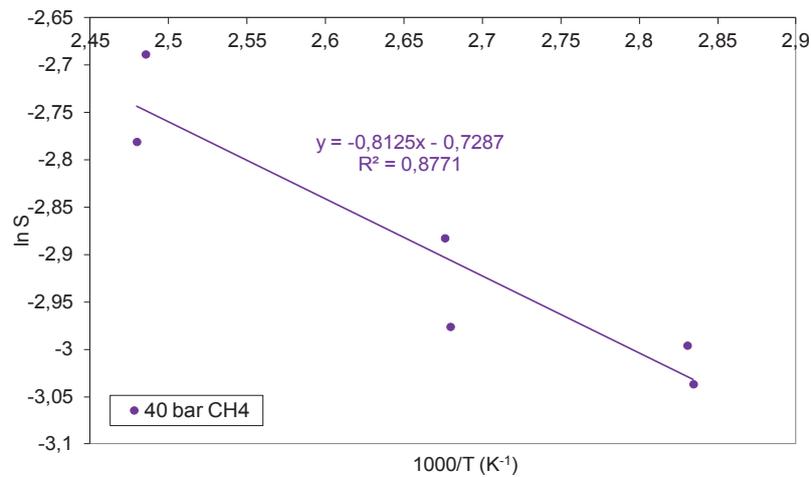


Figure 150 : Courbe d'Arrhenius des coefficients de solubilité de CH₄ pur dans le Coflon XD déplastifié

Annexe 9 : Courbes d'Arrhenius de la diffusion et de la solubilité de CH₄ dans le Coflon XD

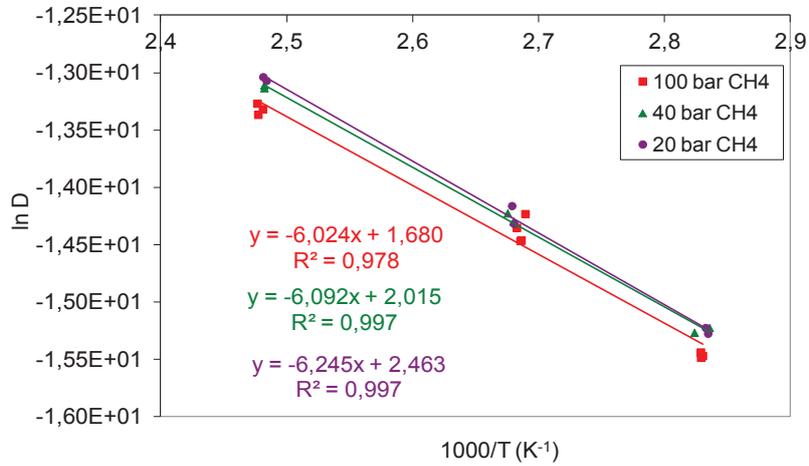


Figure 151 : Courbes d'Arrhenius des coefficients de diffusion de CH₄ pur dans le Coflon XD

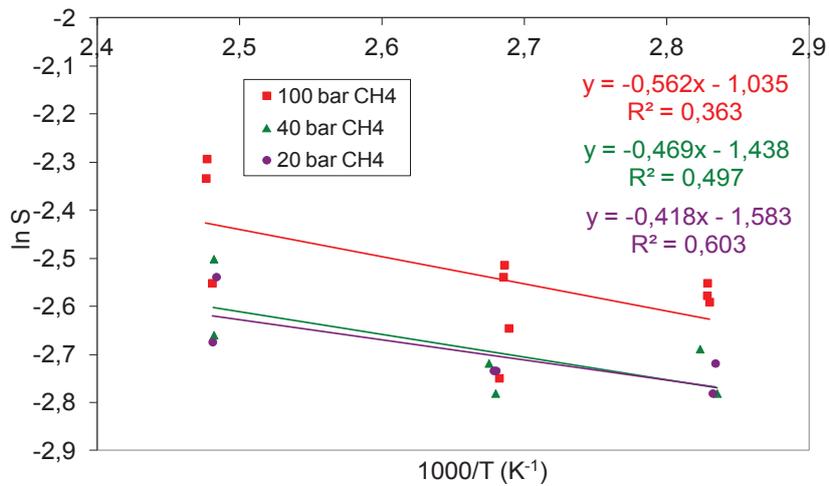


Figure 152 : Courbes d'Arrhenius des coefficients de solubilité de CH₄ pur dans le Coflon XD

Annexe 10 : Présentation des résultats Coflon XD déplastifié / CO₂ obtenus en mélanges avec CH₄

Les essais de perméabilité réalisés sur du Coflon XD déplastifié en condition de mélanges binaires CH₄/CO₂ ont été menés avec des mélanges contenant 5 ; 20 et 40 % de CO₂ (le reste de CH₄). La pression totale a été définie à 40 bar et les températures à 80 ; 100 et 130 °C. Les résultats sont présentés sous forme de tableaux et de graphiques.

Pression (bar)	Fugacité de CO ₂ (bar)	Perméabilité (cm ³ .cm.cm ² .s ⁻¹ .bar ⁻¹)	Diffusion (cm ² .s ⁻¹)	Solubilité (cm ³ .cm ⁻³ .bar ⁻¹)
80 °C				
40	1,85	7,89.10 ⁻⁸	2,77.10 ⁻⁷	0,286
40	7,32	7,83.10 ⁻⁸	2,41.10 ⁻⁷	0,329
40	14,49	8,04.10 ⁻⁸	2,77.10 ⁻⁷	0,290
100 °C				
40	1,88	1,87.10 ⁻⁷	6,69.10 ⁻⁷	0,280
40	7,45	1,82.10 ⁻⁷	5,99.10 ⁻⁷	0,305
40	14,78	1,95.10 ⁻⁷	6,59.10 ⁻⁷	0,297
130 °C				
40	1,91	4,97.10 ⁻⁷	1,83.10 ⁻⁶	0,272
40	7,61	5,07.10 ⁻⁷	1,82.10 ⁻⁶	0,238
40	15,12	5,88.10 ⁻⁷	1,96.10 ⁻⁶	0,301

Tableau 57 : Coefficients de perméabilité, de diffusion et de solubilité de CO₂ en mélange avec CH₄ dans le Coflon XD déplastifié à 80 ; 100 et 130 °C pour une pression totale de 40 bar

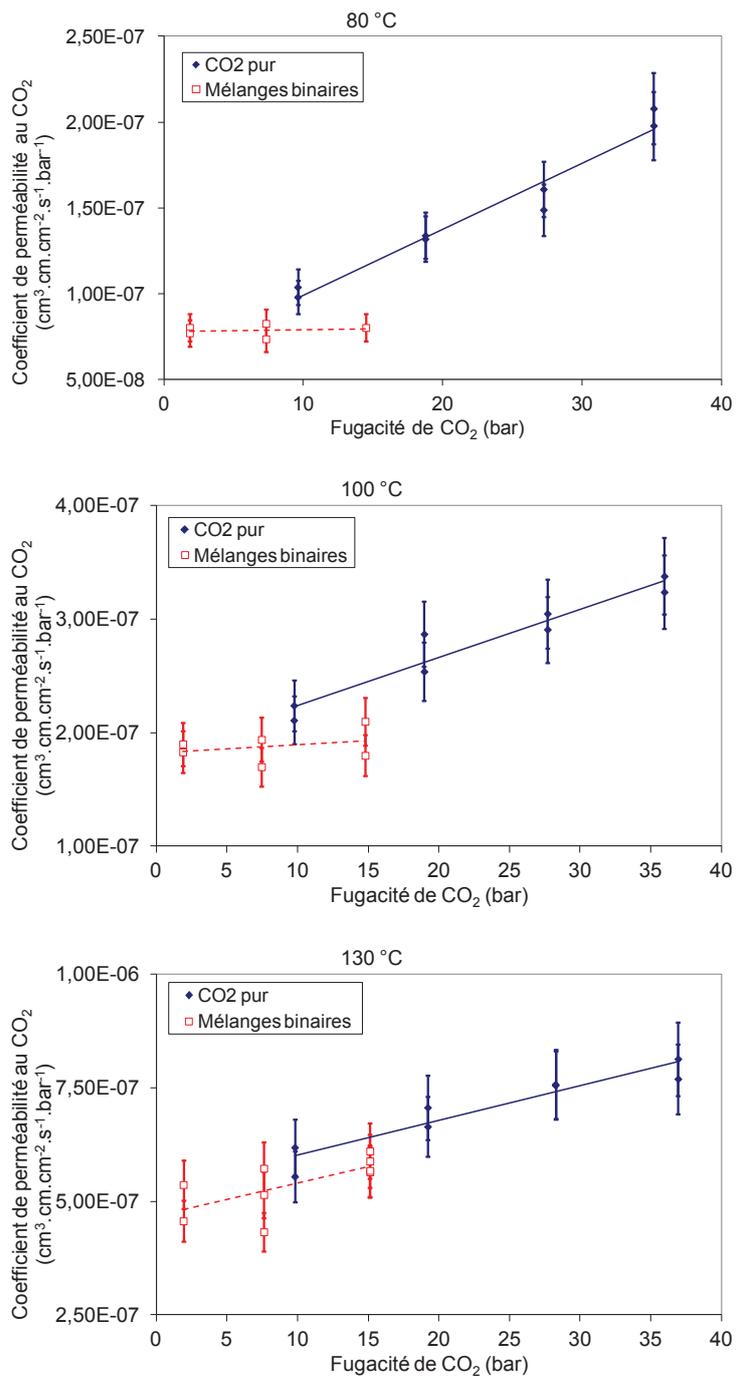


Figure 153 : Perméabilité du Coflon XD déplastifié au CO₂ en fonction de la fugacité de CO₂ pur (◆) ou en mélange CO₂/CH₄ (◻) à 80 ; 100 et 130 °C

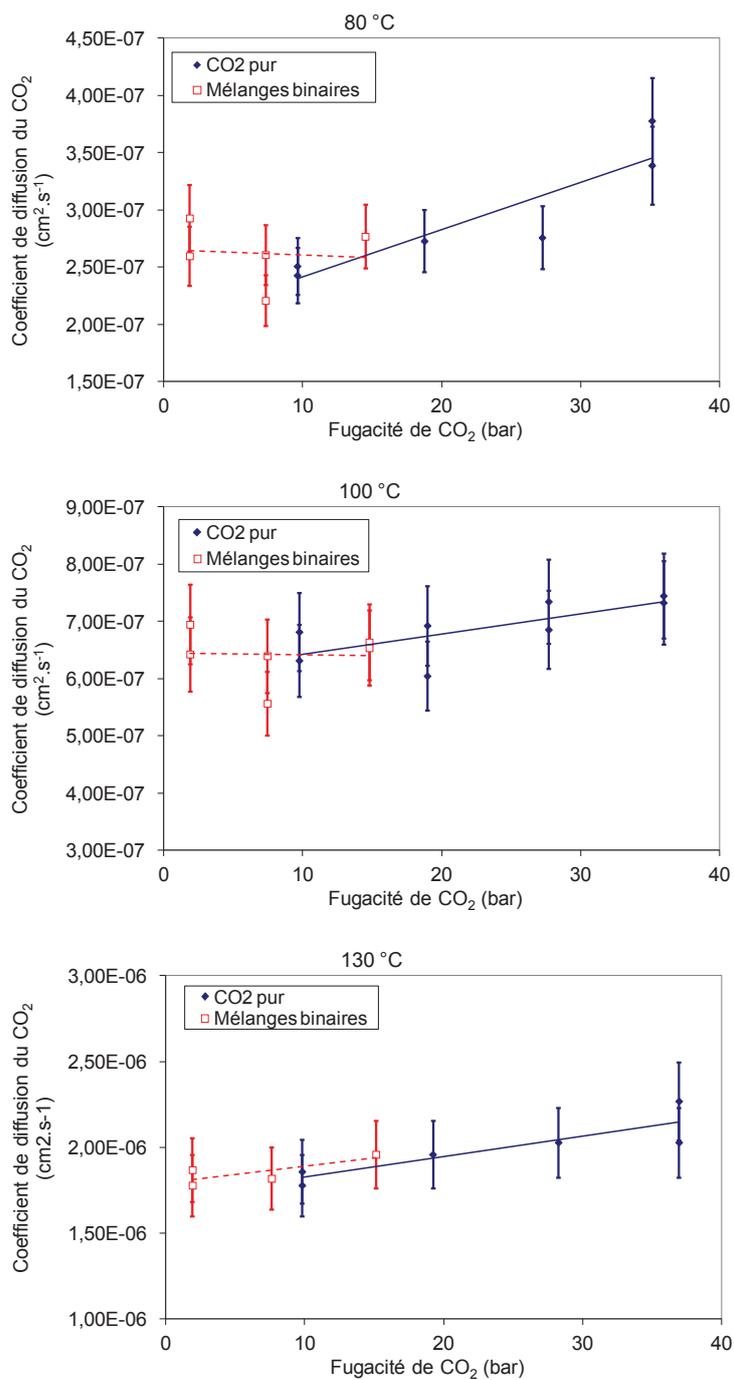


Figure 154 : Diffusion du CO₂ dans le Coflon XD déplastifié en fonction de la fugacité de CO₂ pur (♦) ou en mélange CO₂/CH₄ (□) à 80 ; 100 et 130 °C

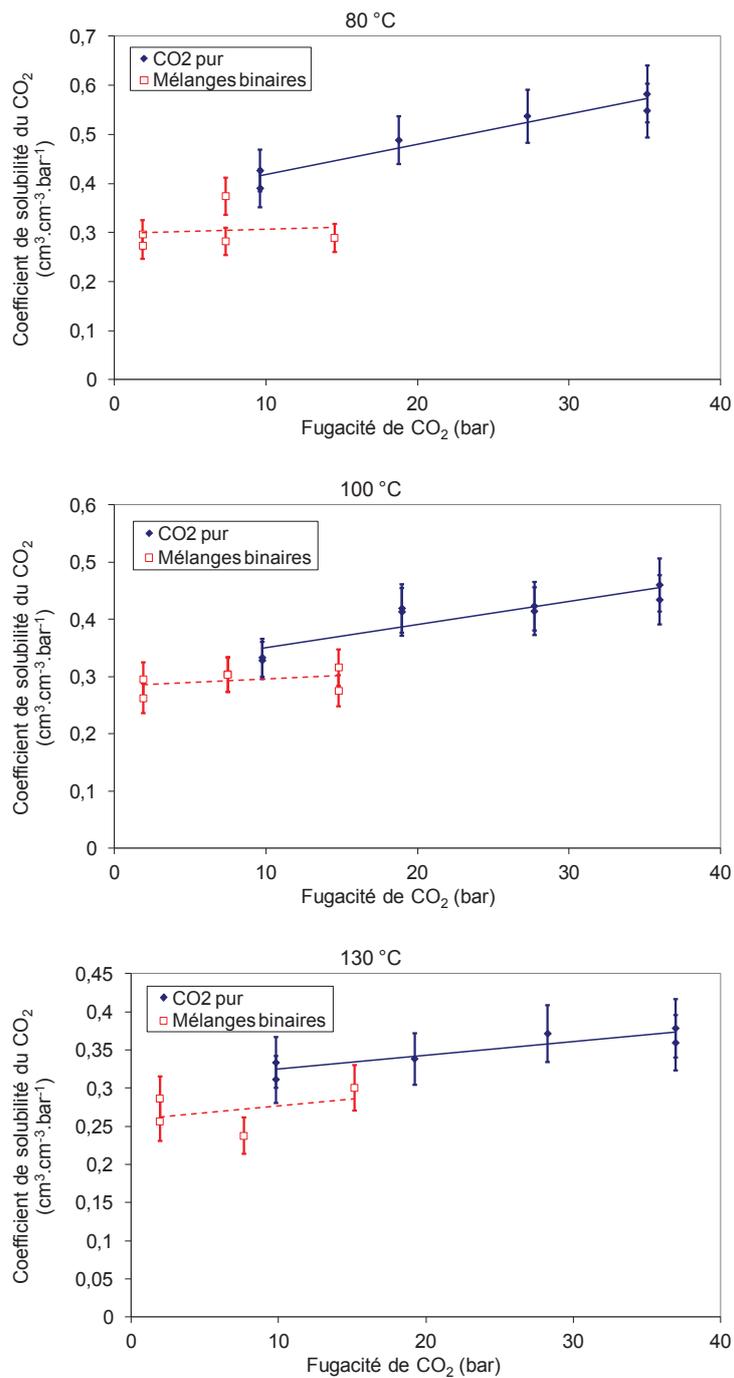


Figure 155 : Solubilité du CO₂ dans le Coflon XD déplastifié en fonction de la fugacité de CO₂ pur ou en mélange CO₂/CH₄ à 80 ; 100 et 130 °C

**Annexe 11 : Présentation des résultats Coflon XD déplastifié /
CH₄ obtenus en mélanges avec CO₂**

Pression (bar)	Fugacité de CH ₄ (bar)	Perméabilité (cm ³ .cm.cm ⁻² .s ⁻¹ .bar ⁻¹)	Diffusion (cm ² .s ⁻¹)	Solubilité (cm ³ .cm ⁻³ .bar ⁻¹)
80 °C				
40	36,90	8,06.10 ⁻⁹	1,64.10 ⁻⁷	0,049
40	31,09	8,84.10 ⁻⁹	1,45.10 ⁻⁷	0,061
40	23,42	9,66.10 ⁻⁹	2,01.10 ⁻⁷	0,048
100 °C				
40	37,20	2,55.10 ⁻⁸	4,54.10 ⁻⁷	0,056
40	31,34	2,53.10 ⁻⁸	4,48.10 ⁻⁷	0,057
40	23,59	3,01.10 ⁻⁸	4,05.10 ⁻⁷	0,075
130 °C				
40	37,50	9,95.10 ⁻⁸	1,49.10 ⁻⁶	0,066
40	31,62	1,03.10 ⁻⁷	1,30.10 ⁻⁶	0,073
40	23,78	1,19.10 ⁻⁷	1,55.10 ⁻⁶	0,083

Tableau 58 : Coefficients de perméabilité, de diffusion et de solubilité de CH₄ en mélange avec CO₂ dans le Coflon XD déplastifié à 80 ; 100 et 130 °C pour une pression totale de 40 bar

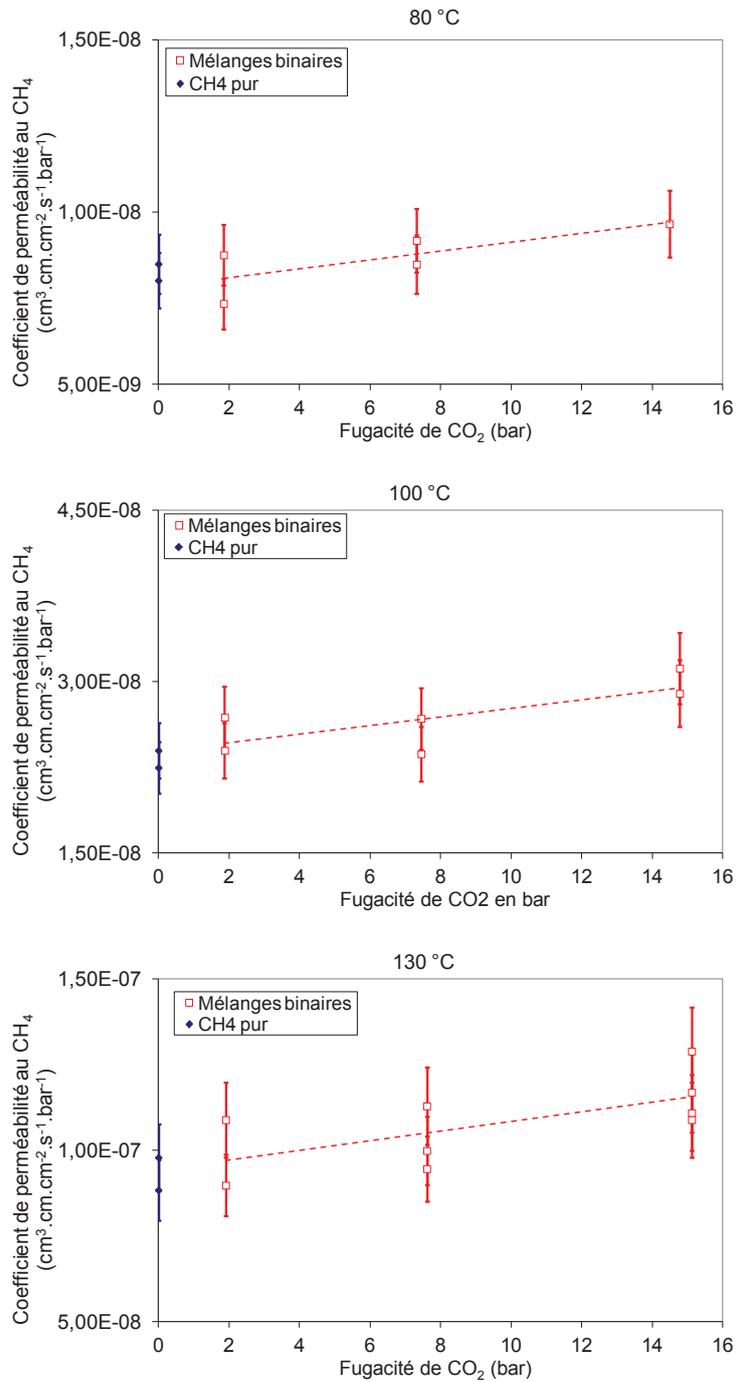


Figure 156 : Perméabilité du Coflon XD déplastifié au CH₄ pur (◆) et en mélange binaire (□) en fonction de la fugacité de CO₂ à 80 ; 100 et 130 °C

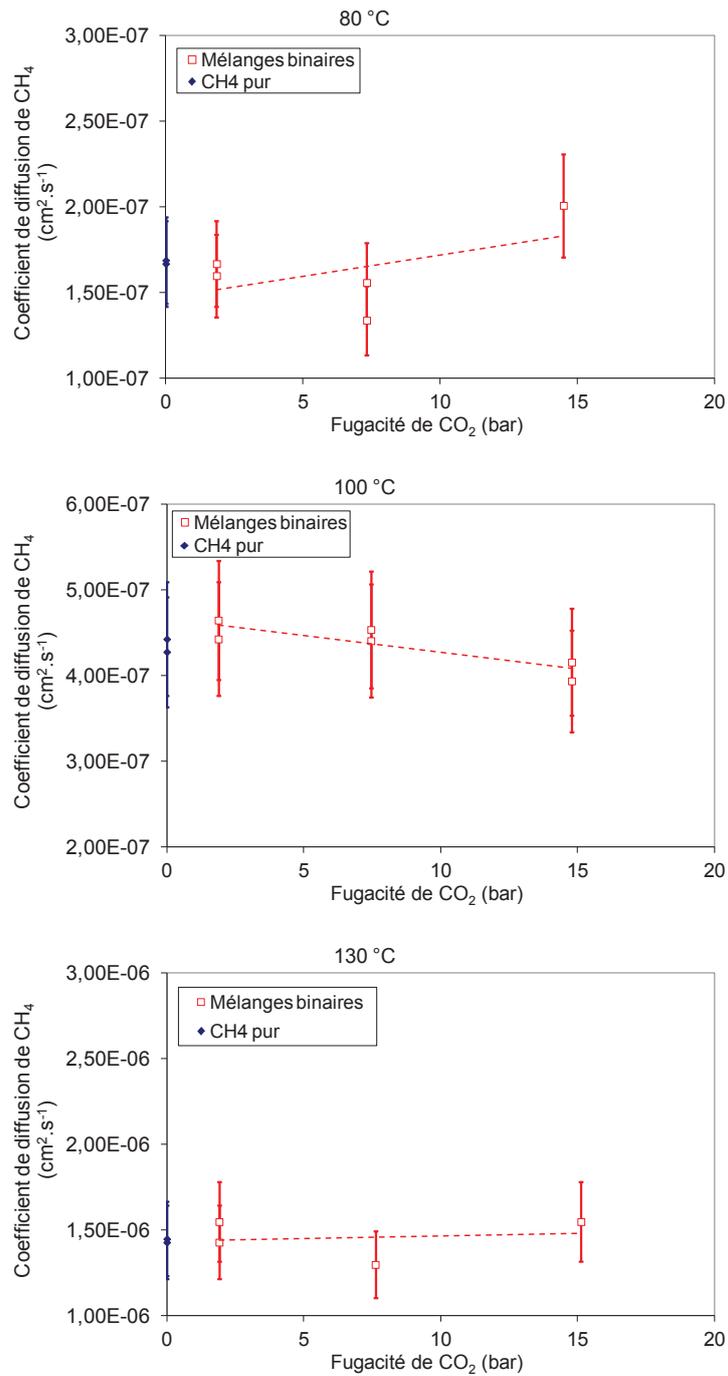


Figure 157 : Diffusion de CH₄ pur (◆) et en mélange binaire (□) dans le Coflon XD déplastifié en fonction de la fugacité de CO₂ à 80 ; 100 et 130 °C

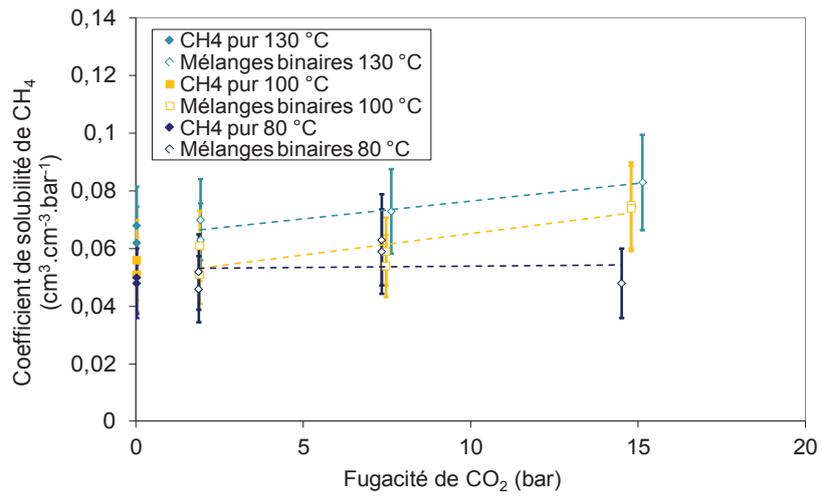


Figure 158 : Solubilité de CH₄ pur et en mélange binaire dans le Coflon XD déplastifié en fonction de la fugacité de CO₂ à 80 ; 100 et 130 °C

Annexe 12 : Modélisation de la diffusion de CH₄ dans le Coflon XD en présence de CO₂

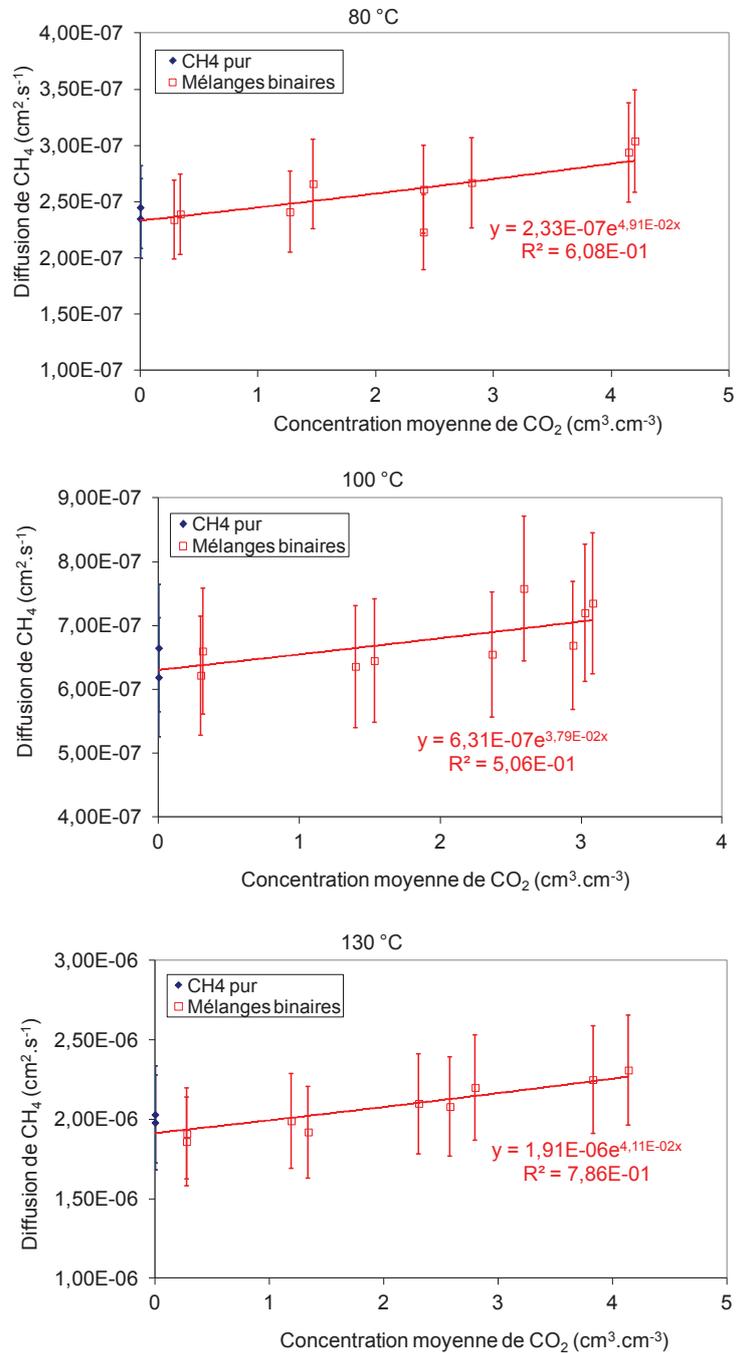


Figure 159 : Diffusion de CH₄ pur et en mélanges binaires dans le Coflon XD en fonction de la concentration moyenne de CO₂ à 80 ; 100 et 130 °C

Annexe 13 : Modélisation de la diffusion de CH₄ dans le Coflon XD déplastifié en présence de CO₂

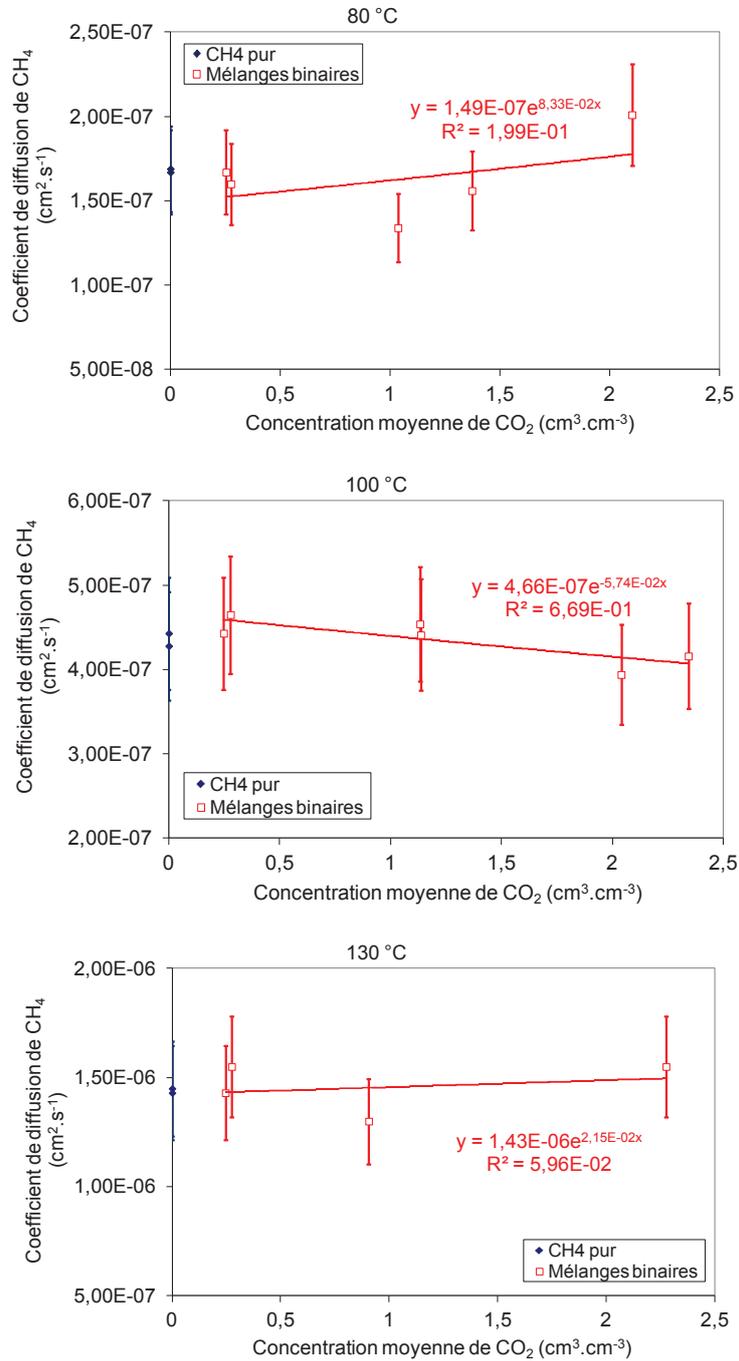


Figure 160 : Diffusion de CH₄ pur et en mélanges binaires dans le Coflon XD déplastifié en fonction de la concentration moyenne de CO₂ à 80 ; 100 et 130 °C

Annexe 14 : Modélisation de la solubilité de CH₄ dans le Coflon XD

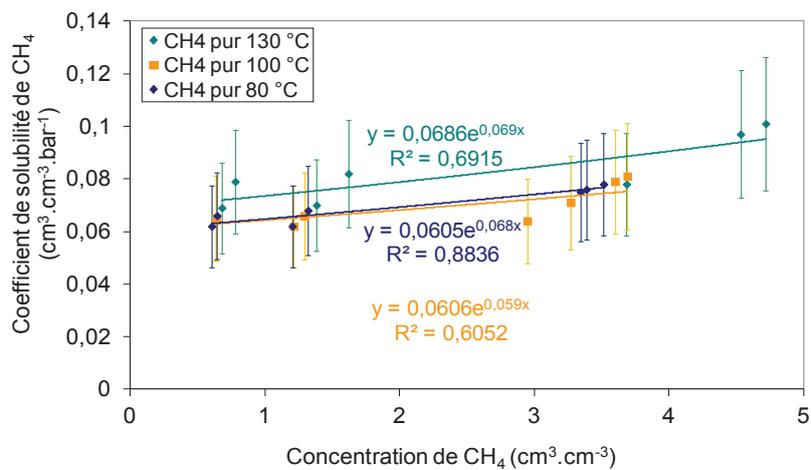


Figure 161 : Coefficient de solubilité de CH₄ dans le Coflon XD en fonction de sa concentration dans le polymère à 80 ; 100 et 130 °C

Références bibliographiques

- [1] E. Remita, B. Tribollet, E. Sutter, F. Ropital, X. Longaygue, J. Kittel, C. Taravel-Condat, N. Desamais, A kinetic model for CO₂ corrosion of steel in confined aqueous environments, *Journal of the Electrochemical Society*, 155 (2008) C41-C45.
- [2] N. Larche, D. Thierry, V. Debout, J. Blanc, T. Cassagne, J. Peultier, E. Johansson, C. Taravel-Condat, Crevice corrosion of duplex stainless steels in natural and chlorinated seawater, *Revue de Metallurgie-Cahiers D Informations Techniques*, 108 (2011) 451-463.
- [3] B. Dewimille, J. Martin, J. Jarrin, Behavior of Thermoplastic Polymers During Explosive Decompressions in A Petroleum Environment, *Journal de Physique IV*, 3 (1993) 1559-1564.
- [4] O. Lorge, B.J. Briscoe, P. Dang, Gas induced damage in poly(vinylidene fluoride) exposed to decompression, *Polymer*, 40 (1999) 2981-2991.
- [5] B. Flaconèche. Perméabilité aux gaz de polymères semi-cristallins. Rapport CNAM (1995).
- [6] B. Flaconèche, J. Martin, M.H. Klopffer, Transport properties of gases in polymers: Experimental methods, *Oil & Gas Science and Technology*, 56 (2001) 245-259.
- [7] B. Flaconèche, J. Martin, M.H. Klopffer, Permeability, diffusion and solubility of gases in polyethylene, polyamide 11 and poly(vinylidene fluoride), *Oil & Gas Science and Technology*, 56 (2001) 261-278.
- [8] B. Flaconèche, M. H. Klopffer, J. Martin, C. Taravel-Condat. High pressure permeation of gases in semicrystalline polymers: measurement method and experimental data. Conférence MERL 81-98 (2001) London.
- [9] M. H. Klopffer, B. Flaconèche, J. Martin, M. Lafontaine, B. Dewimille. Permeation of gas mixtures through semicrystalline polymers: measurement method and experimental data. Conférence MERL 143-153 (2003) London.
- [10] C. Taravel-Condat, M. Guichard, J. Martin. MOLDI: A fluid permeation model to calculate the annulus composition in flexible pips: Validation with medium scale tests, full scale tests and field cases. Conférence OMAE (2003) Cancun.
- [11] Abbé Nollet, *Leçons de physique expérimentale*, Hippolyte-Louis Guerin Louis-François Delatour, 1 (1748).
- [12] T. Graham, On the Law of Diffusion of Gases *Transactions of the Royal Society of Edinburgh* (1834) vol. 12.
- [13] A.E. Fick, Über diffusion, *Annalen der Physik und Chemie*, 94 (1855) 59-86.
- [14] H. Darcy, *Les fontaines publiques de la ville de Dijon*, V. Dalmont, (1856)
- [15] J. Vanbrakel, Pore Space Models for Transport Phenomena in Porous-Media Review and Evaluation with Special Emphasis on Capillary Liquid Transport, *Powder Technology*, 11 (1975) 205-236.

- [16] E. Favre. Fundamentals of mass transfer mechanisms in dense polymers. Conférence XXIV EMMS summer school on membrane (2012).
- [17] J.G. Wijmans, R.W. Baker, The solution-diffusion model: a review, *Journal of Membrane Science*, 107 (1995) 1-21.
- [18] C. Vallières, D. Winkelmann, D. Roizard, E. Favre, P. Scharfer, M. Kind, On Schroeder's paradox, *Journal of Membrane Science*, 278 (2006) 357-364.
- [19] F.W. Greenlaw, R.A. Shelden, E.V. Thompson, Dependence of diffusive permeation rates on upstream and downstream pressures : II. Two component permeant, *Journal of Membrane Science*, 2 (1977) 333-348.
- [20] F.W. Greenlaw, W.D. Prince, R.A. Shelden, E.V. Thompson, Dependence of diffusive permeation rates on upstream and downstream pressures : I. Single component permeant, *Journal of Membrane Science*, 2 (1977) 141-151.
- [21] H.A. Daynes, The Process of Diffusion through a Rubber Membrane, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, 97 (1920) 286-307.
- [22] R.M. Barrer, Permeation, diffusion and solution of gases in organic polymers, *Transactions of the Faraday Society*, 35 (1939) 628-643.
- [23] Michaels AS, R.B. Parker, Sorption and flow of gases in polyethylene, *Journal of Membrane Science*, XLI (1959) 53-71.
- [24] Michaels AS, Solubility of gases in polyethylene, *Journal of Membrane Science*, (1961)
- [25] J.Y. Park, D.R. Paul, Correlation and prediction of gas permeability in glassy polymer membrane materials via a modified free volume based group contribution method, *Journal of Membrane Science*, 125 (1997) 23-39.
- [26] W.J. Koros, D.R. Paul, A.A. Rocha, Carbon dioxide Sorption and transport in polycarbonate, *Journal of Polym. Science : Polymer Physics*, 14 (1976) 687-702.
- [27] W.J. Koros, D.R. Paul, CO₂ sorption in poly(ethylene terephthalate) above and below the glass transition, *Journal of Polymer Science : Polymer Physics*, 16 (1978) 1947-1963.
- [28] W.J. Koros, M.W. Hellums, Transport properties, in: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Son's, (1985), 725-802.
- [29] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, 2ème, Oxford University Press, Oxford (1975).
- [30] C.E. Rogers, Permeation of gases and vapours in polymers, in: Comyn, J. (Ed), *Polymer Permeability*, Elsevier Applied Science (1985) 11-73.
- [31] J. Crank, G.S. Park, *Diffusion in polymers*, 2ème, Academic Press, London and New-York, (1968).
- [32] M.H. Klopffer, B. Flaconnèche, Transport properties of gases in polymers: Bibliographic review, *Oil & Gas Science and Technology*, 56 (2001) 223-244.
- [33] F. Faupel, G. Kroll, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, (1999).

- [34] R.M. Barrer, *Proceeding of the Physical Society*, 58, 321 (1946).
- [35] A. Aitken, R.M. Barrer, Transport and solubility of isomeric paraffins in rubber, *Transactions of the Faraday Society*, 51 (1955) 116-130.
- [36] S. Prager, F.A. Long, Diffusion of Hydrocarbons in Polyisobutylene1, *Journal of the American Chemistry Society.*, 73 (1951) 4072-4075.
- [37] R. Clement, A. Jonquieres, I. Sarti, M.F. Sposata, M.A.C. Teixidor, P. Lochon, Original structure-property relationships derived from a new modeling of diffusion of pure solvents through polymer membranes, *J. Memb. Sci.*, 232 (2004) 141-152.
- [38] J.P. Brun, C. Larchet, R. Melet, G. Bulvestre, Modelling of the pervaporation of binary mixtures through moderately swelling, non-reacting membranes, *Journal of Membrane Science*, 23 (1985) 257-283.
- [39] T.V. Naylor, Permeation properties, in: *Comprehensive Polymers Science*, Pergamon Press (1989) 643-668.
- [40] C.E. Rogers, Permeability and Chemical Resistance, in: Baer, E. (Ed), *Engineering Design for Plastics*, Reinhold, New-York, (1964) 609-688.
- [41] R.M. Barrer, J.A. Barrie, J. Slater, Sorption and diffusion of in Ethyl Cellulose, *Journal of Polymer Science*, 27 (1958) 177-197.
- [42] R. Koningsveld, L.A. Kleintjens, Liquid-Liquid Phase Separation in Multicomponent Polymer Systems. X. Concentration Dependence of the Pair-Interaction Parameter in the System Cyclohexane-Polystyrene, *Macromolecules*, 4 (1971) 637-641.
- [43] M.S. Suwandi, Transport of heavy organic vapors through silicone rubber, *Journal of Polymer Science: polymer physics*, 11 (1973) 663-681.
- [44] Y. Kamiya, Y. Naito, K. Terada, K. Mizoguchi, A. Tsuboi, Volumetric properties and interaction parameters of dissolved gases in poly(dimethyl siloxane) and polyethylene, *Macromolecules*, 33 (2000) 3111-3119.
- [45] E. Favre, Q.T. Nguyen, R. Clement, J. Neel, The engaged species induced clustering (ENSIC) model: A unified mechanistic approach of sorption phenomena in polymers, *Journal of Membrane Science*, 117 (1996) 227-236.
- [46] E. Favre, R. Clement, Q.T. Nguyen, P. Schaetzel, J. Neel, Sorption of Organic-Solvents Into Dense Silicone Membranes .2. Development of A New Approach Based on A Clustering Hypothesis for Associated Solvents, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, 89 (1993) 4347-4353.
- [47] H.D. Feng, Prediction of infinite dilution solvent activity coefficient in rubbery polymer solutions using engaged species induced clustering (ENSIC) model, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 44 (2006) 1666-1675.
- [48] A. Jonquieres, L. Perrin, A. Durand, S. Arnold, P. Lochon, Modelling of vapour sorption in polar materials: Comparison of Flory-Huggins and related models with the ENSIC mechanistic approach, *J. Memb. Sci.*, 147 (1998) 59-71.
- [49] M. Salame, Prediction of gas barrier properties of high polymers, *Polymer Engineering and Science*, 26 (1986) 1543-1546.

- [50] D.W. Van Krevelen, Properties determining mass transfer in polymeric systems, in: Properties of polymers (1990) 535.
- [51] G.J. Van Amerongen, Influence of structure of elastomers on their permeability to gases, *Journal of Polymer Science*, V (1950) 307-332.
- [52] A.R. Berens, H.B. Hopfenberg, Diffusion of Organic Vapors at Low Concentrations in Glassy PVC, Polystyrene, and PMMA, *Journal of Membrane Science*, 10 (1982) 283-303.
- [53] S.B. Harogopad, T.M. Aminabhavi, Diffusion and Sorption of Organic Liquids Through Polymer Membranes .5. Neoprene, Styrene Butadiene Rubber, Ethylene Propylene Diene Terpolymer, and Natural-Rubber Versus Hydrocarbons (C8-C16), *Macromolecules*, 24 (1991) 2598-2605.
- [54] N. Yiyan, R.M. Felder, W.J. Koros, Selective Permeation of Hydrocarbon Gases in Poly(Tetrafluoroethylene) and Poly(Fluoroethylene-Propylene) Co-Polymer, *J. Appl. Polym. Sci.*, 25 (1980) 1755-1774.
- [55] J.P. Trotignon, J. Verdu, A. Dobracginsky, M. Piperaud, *Matières plastiques* (1996).
- [56] X. Lefebvre. Fissuration fragile lente du polyamide 11 : mécanismes et durées de vie en fluage. Manuscrit de thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines Paris (19-12-2002).
- [57] S. Kanehashi, A. Kusakabe, S. Sato, K. Nagai, Analysis of permeability; solubility and diffusivity of carbon dioxide; oxygen; and nitrogen in crystalline and liquid crystalline polymers, *Journal of Membrane Science*, 365 (2010) 40-51.
- [58] R.J. Ashley, Permeability and plastics packaging, in: *Polymer permeability* (1986) 269-308.
- [59] L. Hardy, E. Espuche, G. Seytre, I. Stevenson, Gas transport properties of poly(ethylene-2,6-naphthalene dicarboxylate) films: Influence of crystallinity and orientation, *Journal of Applied Polymer Science*, 89 (2003) 1849-1857.
- [60] S.C. George, S. Thomas, Transport phenomena through polymeric systems, *Progress in Polymer Science*, 26 (2001) 985-1017.
- [61] S. Steingiser, S.P. Nemphos, M. Salame, *Encyclopedia of chemical technology* (1978) 481-
- [62] J.M. Mohr, D.R. Paul, Comparison of Gas Permeation in Vinyl and Vinylidene Polymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, 42 (1991) 1711-1720.
- [63] G.T. Dee, T. Ougizawa, D.J. Walsh, The pressure-volume-temperature properties of polyethylene, poly(dimethyl siloxane), poly(ethylene glycol) and poly(propylene glycol) as a function of molecular weight, *Polymer*, 33 (1992) 3462-3469.
- [64] R. Lefaux, *Perméabilité des matières plastiques : Les matières plastiques dans l'industrie alimentaire* (1972) 311-
- [65] V. Stannett, Simple gases, in: Crank, J., and Park, G. S. (Eds), *Diffusion in polymers*, Academic Press, London and New-York (1968) 41-73.
- [66] J.S. Lee, J. Leisen, R.P. Choudhury, R.M. Kriegel, H.W. Beckham, W.J. Koros, Antiplasticization-based enhancement of poly(ethylene terephthalate) barrier properties, *Polymer*, 53 (2012) 213-222.

- [67] E. Picard, A. Vermogen, J.F. Gerard, E. Espuche, Barrier properties of nylon 6-montmorillonite nanocomposite membranes prepared by melt blending: Influence of the clay content and dispersion state - Consequences on modelling, *Journal of Membrane Science*, 292 (2007) 133-144.
- [68] C. Zeppa, F. Gouanve, E. Espuche, Effect of a Plasticizer on the Structure of Biodegradable Starch/Clay Nanocomposites: Thermal, Water-Sorption, and Oxygen-Barrier Properties, *Journal of Applied Polymer Science*, 112 (2009) 2044-2056.
- [69] E. Picard, A. Vermogen, J.F. Gerard, E. Espuche, Influence of the Compatibilizer Polarity and Molar Mass on the Morphology and the Gas Barrier Properties of Polyethylene/Clay Nanocomposites, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 46 (2008) 2593-2604.
- [70] R. Waché. Formulation et caractérisation de polyéthylènes chargés avec des argiles. Propriétés barrière des nanocomposites obtenus. Manuscrit de thèse, Université de Bretagne Occidentale (29-10-2004).
- [71] O. Gain, E. Espuche, E. Pollet, M. Alexandre, P. Dubois, Gas barrier properties of poly(+ ϵ -caprolactone)/clay nanocomposites: Influence of the morphology and polymer/clay interactions, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics*, 43 (2005) 205-214.
- [72] V. Compan, M. Lopez-Lidon, A. Andrio, E. Riande, Transport mechanisms of gases in annealed linear low density polyethylene films, *Macromolecules*, 31 (1998) 6984-6990.
- [73] V. Compan, L.F. Del Castillo, S.I. Hernandez, M.M. Lopez-Gonzalez, E. Riande, On the crystallinity effect on the gas sorption in semicrystalline linear low density polyethylene (LLDPE), *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 45 (2007) 1798-1807.
- [74] B. Bonavoglia, G. Storti, M. Morbidelli, A. Rajendran, M. Mazzotti, Sorption and swelling of semicrystalline polymers in supercritical CO₂, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 44 (2006) 1531-1546.
- [75] B.J. Briscoe, O. Lorge, A. Wajs, P. Dang, Carbon dioxide poly(vinylidene fluoride) interactions at high pressure, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 36 (1998) 2435-2447.
- [76] R.P. Campion, G.J. Morgan, High-Pressure Permeation and Diffusion of Gases in Polymers of Different Structures, *Plastics Rubber and Composites Processing and Applications*, 17 (1992) 51-58.
- [77] Y. Naito, K. Mizoguchi, K. Terada, Y. Kamiya, The Effect of Pressure on Gas Permeation Through Semicrystalline Polymers Above the Glass-Transition Temperature, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 29 (1991) 457-462.
- [78] Y. Naito, Y. Kamiya, K. Terada, K. Mizoguchi, J.S. Wang, Pressure dependence of gas permeability in a rubbery polymer, *Journal of Applied Polymer Science*, 61 (1996) 945-950.
- [79] Lewis G.N., Randall M., *Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances*, first edition, (1923).
- [80] D. Peng, D.B. Robinson, New 2-Constant Equation of State, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 15 (1976) 59-64.
- [81] G. Soave, Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state, *Chemical Engineering Science*, 27 (1972) 1197-1203.

- [82] O. Redlich, J.N.S. Kwong, On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions, *Chemical Reviews.*, 44 (1949) 233-244.
- [83] J.Vidal, *Thermodynamique Application au Génie Chimique et à l'Industrie Pétrolière*, 1997.
- [84] G. Härtel, T. Püschel, Permselectivity of a PA6 membrane for the separation of a compressed CO₂/H₂ gas mixture at elevated pressures, *Journal of Membrane Science*, 162 (1999) 1-8.
- [85] B. Flaconnèche, M. H. Klopffer, C. Tavel-Condat. Transport properties of gas mixtures in polymers: measurement method, experimental data obtained on thermoplastics. *Conférence MERL*, paper 7 (2006) London.
- [86] M. H. Klopffer, B. Flaconnèche, K. Esterlé, M. Lafontaine. Experimental method of permeability measurements of H₂ and H₂-CH₄ mixtures through Polyethylene. *Conférence (2005) Zaragoza, Spain. 22-11-2005*.
- [87] Y.P. Gao, P.R. Ogilby, A New Technique to Quantify Oxygen Diffusion in Polymer-Films, *Macromolecules*, 25 (1992) 4962-4966.
- [88] E.S. Sanders, W.J. Koros, H.B. Hopfenberg, V.T. Stannett, Mixed gas sorption in glassy polymers: Equipment design considerations and preliminary results, *Journal of Membrane Science*, 13 (1983) 161-174.
- [89] M. Sadrzadeh, K. Shahidi, T. Mohammadi, Effect of operating parameters on pure and mixed gas permeation properties of a synthesized composite PDMS/PA membrane, *Journal of Membrane Science*, 342 (2009) 327-340.
- [90] A. Ghadimi, M. Sadrzadeh, K. Shahidi, T. Mohammadi, Ternary gas permeation through a synthesized PDMS membrane: Experimental and modeling, *Journal of Membrane Science*, 344 (2009) 225-236.
- [91] S.M. Jordan, W.J. Koros, Permeability of Pure and Mixed Gases in Silicone-Rubber at Elevated Pressures, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 28 (1990) 795-809.
- [92] I. Pinnau, Z.J. He, Pure- and mixed-gas permeation properties of polydimethylsiloxane for hydrocarbon/methane and hydrocarbon/hydrogen separation, *Journal of Membrane Science*, 244 (2004) 227-233.
- [93] C.A. Scholes, G.W. Stevens, S.E. Kentish, Permeation through CO₂selective glassy polymeric membranes in the presence of hydrogen sulfide, *Aiche Journal*, 58 (2012) 967-973.
- [94] J. Ribeiro, B.D. Freeman, Carbon dioxide/ethane mixed-gas sorption and dilation in a cross-linked poly(ethylene oxide) copolymer, *Polymer*, 51 (2010) 1156-1168.
- [95] J. Ribeiro, B.D. Freeman, D.R. Paul, Pure- and mixed-gas carbon dioxide/ethane permeability and diffusivity in a cross-linked poly(ethylene oxide) copolymer, *Journal of Membrane Science*, 377 (2011) 110-123.
- [96] Y.P. Gao, A.M. Baca, B.J. Wang, P.R. Ogilby, Activation Barriers for Oxygen Diffusion in Polystyrene and Polycarbonate Glasses - Effects of Low-Molecular-Weight Additives, *Macromolecules*, 27 (1994) 7041-7048.
- [97] F. Piroux, E. Espuche, R. Mercier, The effects of humidity on gas transport properties of sulfonated copolyimides, *Journal of Membrane Science*, 232 (2004) 115-122.

- [98] R.T. Chern, W.J. Koros, E.S. Sanders, R. Yui, "Second component" effects in sorption and permeation of gases in glassy polymers, *Journal of Membrane Science*, 15 (1983) 157-169.
- [99] L.M. Costello, W.J. Koros, Comparison of pure and mixed gas CO₂ and CH₄ permeabilities in polycarbonate: effect of temperature, *Industrial and Engineering Chemical Research*, 32 (1993) 2277-2280.
- [100] C.K. Yeom, S.H. Lee, J.M. Lee, Study of transport of pure and mixed CO₂/N₂ cases through polymeric membranes, *Journal of Applied Polymer Science*, 78 (2000) 179-189.
- [101] C.A. Scholes, G.W. Stevens, S.E. Kentish, The effect of hydrogen sulfide, carbon monoxide and water on the performance of a PDMS membrane in carbon dioxide/nitrogen separation, *Journal of Membrane Science*, 350 (2010) 189-199.
- [102] J.S. Lee, W. Madden, W.J. Koros, Antiplasticization and plasticization of Matrimid[®] asymmetric hollow fiber membranes--Part A. Experimental, *Journal of Membrane Science*, 350 (2010) 232-241.
- [103] J.S. Lee, W. Madden, W.J. Koros, Antiplasticization and plasticization of Matrimid[®] asymmetric hollow fiber membranes. Part B. Modeling, *Journal of Membrane Science*, 350 (2010) 242-251.
- [104] B. Pereira, W. Admassu, Effects of chemical impurities on gas permeation and diffusion in polymeric membranes, *Separation Science and Technology*, 36 (2001) 3121-3140.
- [105] T. Visser, G.H. Koops, M. Wessling, On the subtle balance between competitive sorption and plasticization effects in asymmetric hollow fiber gas separation membranes, *Journal of Membrane Science*, 252 (2005) 265-277.
- [106] T. Mohammadi, M.T. Moghadam, M. Saeidi, M. Mahdyarfar, Acid gas permeation behavior through poly(ester urethane urea) membrane, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47 (2008) 7361-7367.
- [107] H. Kumazawa, K. Inamori, B. Messaoudi, E. Sada, Permeation Behavior for Mixed Gases in Poly(4-Methyl-1-Pentene) Membrane Near the Glass-Transition Temperature, *Journal of Membrane Science*, 97 (1994) 7-12.
- [108] M. Pino, R.A. Duckett, I.M. Ward, Single and mixed gas diffusion through polyethylene films, *Polymer*, 46 (2005) 4882-4890.
- [109] R.D. Raharjo, B.D. Freeman, D.R. Paul, G.C. Sarti, E.S. Sanders, Pure and mixed gas CH₄ and n-C₄H₁₀ permeability and diffusivity in poly (dimethylsiloxane), *Journal of Membrane Science*, 306 (2007) 75-92.
- [110] R.D. Raharjo, B.D. Freeman, E.S. Sanders, Pure and mixed gas CH₄ and n-C₄H₁₀ sorption and dilation in poly(dimethylsiloxane), *Journal of Membrane Science*, 292 (2007) 45-61.
- [111] J. Potreck, K. Nijmeijer, T. Kosinski, M. Wessling, Mixed water vapor/gas transport through the rubbery polymer PEBAX (R) 1074, *Journal of Membrane Science*, 338 (2009) 11-16.
- [112] A.Z. Panagiotopoulos, Direct Determination of Phase Coexistence Properties of Fluids by Monte-Carlo Simulation in A New Ensemble, *Molecular Physics*, 61 (1987) 813-826.
- [113] P. Ungerer, V. Lachet, B. Tavittian, Applications of molecular simulation in oil and gas production and processing, *Oil & Gas Science and Technology*, 61 (2006) 387-403.

- [114] R.K. Bharadwaj, Effect of H₂O on the diffusion of N₂ in PMMA: A molecular dynamics simulation study, *Macromolecules*, 35 (2002) 5334-5336.
- [115] S.K. Nath, J.J. de Pablo, Solubility of small molecules and their mixtures in polyethylene, *Journal of Physical Chemistry B*, 103 (1999) 3539-3544.
- [116] S.K. Nath, B.J. Banaszak, J.J. de Pablo, Simulation of ternary mixtures of ethylene, 1-hexene, and polyethylene, *Macromolecules*, 34 (2001) 7841-7848.
- [117] N.N. Li, R.B. Long, Permeation through Plastic Films, *Aiche Journal* (1969) 73-80.
- [118] W.J. Yao, X.P. Hu, Y.R. Yang, Modeling the solubility of ternary mixtures of ethylene, isopentane, n-hexane in semicrystalline polyethylene, *Journal of Applied Polymer Science*, 104 (2007) 3654-3662.
- [119] Z.A. Makrodimitri, L.G. Economou, Atomistic simulation of poly(dimethylsiloxane) permeability properties to gases and n-alkanes, *Macromolecules*, 41 (2008) 5899-5907.
- [120] F. Faure. Etude par simulation moléculaire de la solubilité et de la diffusion de gaz dans des matrices polymères. Manuscrit de thèse, Université Paris-Sud 11, 26-10-2007.
- [121] P. Memari. Perméabilité des gaz dans les polymères semi-cristallins par modélisation moléculaire. Manuscrit de thèse Université Paris-Sud 11 (2010).
- [122] D. Moller, J. Oprzynski, A. Muller, J. Fischer, Prediction of Thermodynamic Properties of Fluid Mixtures by Molecular-Dynamics Simulations - Methane Ethane, *Molecular Physics*, 75 (1992) 363-378.
- [123] J.G. Harris, K.H. Yung, Carbon Dioxides Liquid-Vapor Coexistence Curve and Critical Properties As Predicted by A Simple Molecular-Model, *Journal of Physical Chemistry*, 99 (1995) 12021-12024.
- [124] T. Kristof, J. Liszi, Effective Intermolecular Potential for Fluid Hydrogen Sulfide, *The Journal of Physical Chemistry B*, 101 (1997) 5480-5483.
- [125] F. Faure, B. Rousseau, V. Lachet, P. Ungerer, Molecular simulation of the solubility and diffusion of carbon dioxide and hydrogen sulfide in polyethylene melts, *Fluid Phase Equilibria*, 261 (2007) 168-175.
- [126] P. Memari, V. Lachet, B. Rousseau, Molecular simulations of the solubility of gases in polyethylene below its melting temperature, *Polymer*, 51 (2010) 4978-4984.
- [127] P. Ungerer, C. Beauvais, J. Delhommelle, A. Boutin, B. Rousseau, A.H. Fuchs, Optimization of the anisotropic united atoms intermolecular potential for n-alkanes, *Journal of Chemical Physics*, 112 (2000) 5499-5510.
- [128] L.R. Dodd, T.D. Boone, D.N. Theodorou, A Concerted Rotation Algorithm for Atomistic Monte-Carlo Simulation of Polymer Melts and Glasses, *Molecular Physics*, 78 (1993) 961-996.
- [129] D.N. Theodorou, Understanding and predicting structure-property relations in polymeric materials through molecular simulations, *Molecular Physics*, 102 (2004) 147-166.
- [130] N.C. Karayiannis, V.G. Mavrantzas, D.N. Theodorou, A novel Monte Carlo scheme for the rapid equilibration of atomistic model polymer systems of precisely defined molecular architecture, *Physical Review Letters*, 88 (2002)

- [131] N.C. Karayiannis, A.E. Giannousaki, V.G. Mavrantzas, D.N. Theodorou, Atomistic Monte Carlo simulation of strictly monodisperse long polyethylene melts through a generalized chain bridging algorithm, *Journal of Chemical Physics*, 117 (2002) 5465-5479.
- [132] V.G. Mavrantzas, T.D. Boone, E. Zervopoulou, D.N. Theodorou, End-bridging Monte Carlo: A fast algorithm for atomistic simulation of condensed phases of long polymer chains, *Macromolecules*, 32 (1999) 5072-5096.
- [133] B. Widom, Some Topics in the Theory of Fluids, *Journal of Chemical Physics*, 39 (1963) 2808.
- [134] F. Dal Maso. Influence du vieillissement thermique sur la morphologie et les propriétés du poly(fluorure de vinylidène). Manuscrit de thèse, Université Pierre et Marie Curie Paris VI (26-5-1992).
- [135] S. Lanceros-Mendez, J.F. Mano, A.M. Costa, V.H. Schmidt, FTIR and DSC studies of mechanically deformed beta-PVDF films, *Journal of Macromolecular Science-Physics*, B40 (2001) 517-527.
- [136] G. Teysse, A. Bernes, C. Lacabanne, Influence of the Crystalline Phase on the Molecular Mobility of PVDF, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 31 (1993) 2027-2034.
- [137] S. Gu, G.H. He, X.M. Wu, Z.W. Hu, L.L. Wang, G.K. Xiao, L. Peng, Preparation and Characterization of Poly(vinylidene fluoride)/Sulfonated Poly(phthalazinone ether sulfone ketone) Blends for Proton Exchange Membrane, *Journal of Applied Polymer Science*, 116 (2010) 852-860.
- [138] B.S. Ince-Gunduz, R. Alpern, D. Amare, J. Crawford, B. Dolan, S. Jones, R. Kobylarz, M. Reveley, P. Cebe, Impact of nanosilicates on poly(vinylidene fluoride) crystal polymorphism: Part I. Melt-crystallization at high supercooling, *Polymer*, 51 (2010) 1485-1493.
- [139] S. Manna, A. Mandal, A.K. Nandi, Fabrication of Nanostructured Poly(3-thiophene methyl acetate) within Poly(vinylidene fluoride) Matrix: New Physical and Conducting Properties, *Journal of Physical Chemistry B*, 114 (2010) 2342-2352.
- [140] R.D. Simoes, M.A. Rodriguez-Perez, J.A. de Saja, C.J.L. Constantino, Thermomechanical characterization of PVDF and P(VDF-TrFE) blends containing corn starch and natural rubber, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 99 (2010) 621-629.
- [141] L. Priya, J.P. Jog, Poly(vinylidene fluoride)/clay nanocomposites prepared by melt intercalation: Crystallization and dynamic mechanical behavior studies, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 40 (2002) 1682-1689.
- [142] V. Sencadas, Relaxation dynamics of poly(vinylidene fluoride) studied by dynamical mechanical measurements and dielectric spectroscopy, *European Physical Journal E*, 35 (2012) 41-
- [143] R.H. Boyd, Relaxation Processes in Crystalline Polymers - Molecular Interpretation - A Review, *Polymer*, 26 (1985) 1123-1133.
- [144] R.H. Boyd, Relaxation Processes in Crystalline Polymers - Experimental Behavior - A Review, *Polymer*, 26 (1985) 323-347.
- [145] M.H. Klopffer, B. Flaconeche, P. Odru, Transport properties of gas mixtures through polyethylene, *Plastics, Rubber and Composites*, 36 (2007) 184-189.

- [146] J.McBreen, W.Beck, L.Nanis, A Method for Determination of the Permeation Rate of Hydrogen Through Metal Membranes, *Journal of Electrochemical Society*, (1966) 1218-1222.
- [147] V. Lachet V. Ruffier-Meray. PVT Bore Module - User's Guide. Rapport interne N°56509 (2001).
- [148] M.T.D. Allen, *Computer simulation of liquids*, Oxford University Press, 1 (1987).
- [149] B.J. Briscoe, O. Lorge, P. Dang, Hardnesses of poly(vinylidene) fluoride and polyamide in high-pressure gas ambience, *Philosophical Magazine A-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties*, 82 (2002) 2081-2091.
- [150] B. Bonavoglia, G. Storti, M. Morbidelli, Modeling of the sorption and swelling behavior of semicrystalline polymers in supercritical CO₂, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45 (2006) 1183-1200.
- [151] N. von Solms, N. Zecchin, A. Rubin, S.I. Andersen, E.H. Stenby, Direct measurement of gas solubility and diffusivity in poly(vinylidene fluoride) with a high-pressure microbalance, *European Polymer Journal*, 41 (2005) 341-348.
- [152] S. Boyer. Contribution à l'étude du mécanisme d'endommagement de polymères thermoplastiques semi cristallins par décompression explosive de gaz. Manuscrit de thèse, Université Blaise Pascal Clermont Ferrand, 15-12-2003.
- [153] S.A.E. Boyer, J.P.E. Grolier, Modification of the glass transitions of polymers by high-pressure gas solubility, *Pure and Applied Chemistry*, 77 (2005) 593-603.
- [154] S.A.E. Boyer, S.L. Randzio, J.P.E. Grolier, Thermal expansion of polymers submitted to supercritical CO₂ as a function of pressure, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 44 (2006) 185-194.
- [155] S.A.E. Boyer, M.H. Klopffer, J. Martin, J.P.E. Grolier, Supercritical gas-polymer interactions with applications in the petroleum industry. Determination of thermophysical properties, *Journal of Applied Polymer Science*, 103 (2007) 1706-1722.
- [156] S.A.E. Boyer, T. Yamada, H. Yoshida, J.P.E. Grolier, Modification of molecular organization of polymers by gas sorption: Thermodynamic aspects and industrial applications, *Pure and Applied Chemistry*, 81 (2009) 1603-1614.
- [157] S. Rivoirard J. Martin. Perméabilité du polyvinylidène fluorure et du polyamide 11 sous hautes pressions de CO₂ et CH₄. Rapport de stage (1995).
- [158] E. Bazourdy J. Martin. Etude de l'influence du confinement sur le comportement de matériaux polymères soumis à de fortes pressions de gaz. Rapport interne N°45568 (1999).
- [159] T.R. Andersen, J.I. Skar, C. Hansteen, Permeability of Methane, Carbone Dioxide and water in PA11 and PVDF used in Flexible Pipes, *Corrosion*, (1999)
- [160] M. H. Klopffer, B. Flaconeche, K. Esterlé. Perméabilité de polymères fluorés aux mélanges de gaz. Rapport interne N°59953 (2007).
- [161] T. Epsztein, B. Radernac Pierre, C. Tavel Condat. Coefficients de perméabilité, de diffusion et de solubilité des fluides dans les polymères. Rapport intrene N° 2000.12.06 (7-8-2008).

- [162] A. Galia, A. Cipollina, O. Scialdone, G. Filardo, Investigation of multicomponent sorption in polymers from fluid mixtures at supercritical conditions: The case of the carbon dioxide/vinylidene fluoride/poly(vinylidene fluoride) system, *Macromolecules*, 41 (2008) 1521-1530.
- [163] P. Memari, V. Lachet, M.H. Klopffer, B. Flaconneche, B. Rousseau, Gas mixture solubilities in polyethylene below its melting temperature: Experimental and molecular simulation studies, *J. Memb. Sci.*, 390 (2012) 194-200.
- [164] E. Gaillard-Devaux. Rupture du polyéthylène en température par décompression de méthane. 5-6-1995. Manuscrit de thèse, Ecole Nationale des Mines de Paris (05-05-1995).
- [165] T. Hirose, K. Mizoguchi, Y. Kamiya, Dilatation of polyethylene by sorption of carbon dioxide, *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, (1986).
- [166] M. Garcia-Ratés, J. C. Hemptinne, J. B. Avalos, C. Nieto-Draghi. Molecular modeling of diffusion coefficient and ionic conductivity of CO₂ in aqueous ionic solutions. Rapport interne (2011).
- [167] P. Rodgers. PVT relationships of semi-crystalline polymers. Rapport interne (1992).
- [168] S. Angus, B. Armstrong, K.M. De Reuck, *International Thermodynamic Tables of the Fluid State: Methane* (1978).
- [169] S. Angus, B. Armstrong, K.M. De Reuck, *International Thermodynamic Tables of the Fluid State: Carbon Dioxide* (1976).
- [170] Mesures de la solubilité du CO₂ dans une pastille de PE. Rapport interne (2012).