



Une approche multiphysique de l'endommagement de polymères en milieu pétrolier

Exemple du blistering

Laurent Cangémi, Marie-Hélène Klopffer, Joseph Martin
et Jean-Claude Grandidier

Résumé

Ce travail répond à une préoccupation pétrolière souvent rencontrée lors de l'emploi de matériaux polymères au contact de gaz sous pression et en température : gaines d'étanchéité, revêtements de tubes ou joints d'étanchéité. En effet, les polymères absorbent les gaz contenus dans les hydrocarbures transportés et ceci en fonction de leur nature chimique, de celle du gaz, et des conditions de température et de pression. Une rupture de l'équilibre, telle une chute de pression, entraîne une sursaturation du polymère en gaz. Cette sursaturation conduit alors à des gradients de concentration en gaz et de température qui peuvent générer des endommagements irréversibles tels que l'apparition de cloques ou de fissures, ou encore la formation d'une microporosité répartie de façon homogène dans le matériau (phénomène de moussage). Ce processus de dégradation, appelé « cloquage » (« blistering ») ou encore « endommagement par décompression explosive », peut être véritablement catastrophique pour le polymère et conduire à la perte de la fonction d'étanchéité du matériau. Dans le cas des polymères thermoplastiques semi-cristallins, la présence de défauts initiaux tels que des microcavités n'est pas toujours établie alors que des endommagements sous formes de cloques ou de fissures ont été observés. Les mécanismes d'endommagement semblent alors plus complexes que dans le cas des élastomères. L'objectif de ce travail est donc multiple et vise notamment à identifier de façon précise les mécanismes physico-chimiques intervenant lors d'une décompression explosive sur des polymères semi-cristallins (PE, PVDF), à établir des relations entre la microstructure du polymère (morphologie), ses propriétés mécaniques et les modes d'endommagement, et enfin à construire des modèles physico-chimiques quantitatifs intégrant les aspects mécaniques, diffusionnels et thermiques. A terme, le but est d'obtenir des critères prédictifs de dégradation et d'endommagement spécifiques aux conditions d'utilisation en domaine pétrolier (hydrolyse, blistering...) pour des applications en calcul des structures.

Mots-clés

Polymères solides, couplages multiphysiques, perméabilité, élastoplasticité.

Abstract

Introduction of chemical, physical and mechanical coupling in the study of the blistering phenomena for semicrystalline polymers

Polymer materials are used in numerous oil applications where the knowledge and the control of their barrier properties are required: thermosetting coatings, rubber seals, thermoplastic liners. In that case, thermoplastic materials are in contact with water, hydrocarbons, gases and all carried fluids at high temperature and high pressure (up to 130°C and to 100 MPa). Under these extreme conditions, gases contained in petroleum products (such as H₂S, CO₂) have a high tendency to dissolve into semicrystalline polymers (polyolefines, fluorinated polymers). A decompression, i.e. a rupture of the thermodynamic equilibrium may eventually lead to gas concentration and temperature gradients in the polymer structures. The resulting damaging phenomenon is called blistering and can be really dramatic for the material because it is irreversible and may end the pipe leakproofness. As a matter of fact, the condition of damage is mainly correlated to the temperature, the rate of decompression and the properties of the material. Thereby, it is important to have an accurate knowledge of all the involved phenomena in order to quantify and then predict the barrier properties of the materials in those aggressive conditions. The aim of this study is to identify the various mechanism involved in the blistering phenomena for semicrystalline polymers (such as PVDF, PE), to establish some relations between the polymer microstructure (morphology), its mechanical properties and the damage and to build physicochemical models which will take into account some mechanical, thermal and diffusional aspects.

Keywords

Solid polymers, multi-physical effects, permeability, elastoplasticity.

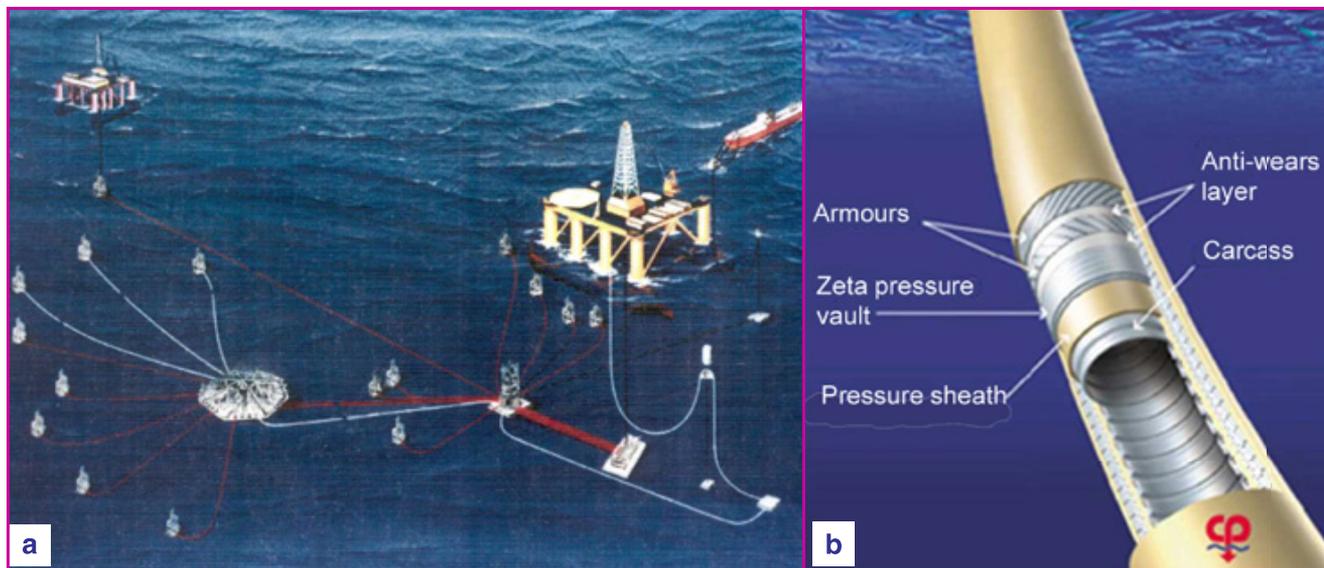


Figure 1 - Production d'hydrocarbures en mer.

a) schéma d'une plate-forme de production en mer avec ses canalisations flexibles ; b) vue d'un tube flexible Technip/Flexifrance.

Source d'innovation dans des conditions d'environnement difficile, l'utilisation des polymères à usage structural se généralise dans l'industrie. Corps de pompes, barrières d'étanchéité ou de protection dans les conduites métalliques pour le transport du pétrole ou du gaz naturel, tubes de distribution d'eau ou de gaz, réservoirs de carburant et pièces mécaniques en élastomère pour l'automobile en sont quelques exemples. Cependant, les polymères solides ont un comportement mécanique qui dépend fortement du temps, de la température et des conditions environnementales d'utilisation. Leur propriété à la rupture ou leur capacité à se déformer sans générer de fissures catastrophiques constitue un paramètre important dans les règles de dimensionnement des structures pour lesquelles les polymères ont un rôle de portance mécanique. D'autre part, ces matériaux ne sont pas complètement imperméables aux gaz ou à certains liquides (solvants). La connaissance et la modélisation de leurs propriétés de transport sous forte pression et à haute température constituent un enjeu considérable en ce qui concerne la prévention des effets de corrosion des structures métalliques associées ou la bonne maîtrise des rejets de certains constituants dans le milieu environnemental.

Les enjeux du développement de lois de comportement multiphysiques pour le calcul de structure

Le développement de lois constitutives, capables de décrire l'évolution de l'état mécanique (contraintes et déformations), de modéliser les phénomènes de transport et de prédire la durée de vie des polymères solides, est un moyen privilégié pour améliorer le dimensionnement des structures sous charges de service. Il s'agit d'utiliser des techniques de calcul sophistiquées que les progrès de l'informatique permettent maintenant de mettre en œuvre à l'aide d'ordinateurs de bureau. Dès lors, la qualité des procédures de modélisation apparaît particulièrement importante pour l'utilisateur de ces techniques. Elle doit être assurée par une méthodologie adaptée au développement de lois de comportement constitutives capables d'intégrer aussi bien les aspects purement mécaniques que les aspects physico-chimiques des polymères.

L'exemple des canalisations flexibles pour le transport d'hydrocarbures en mer (*figure 1a*) permet de se rendre compte de la complexité du comportement des polymères dans les structures industrielles. Un tube flexible est constitué de plusieurs couches d'armatures métalliques mobiles, la fonction d'étanchéité étant remplie par des gaines en polymère thermoplastique (*figure 1b*). Un tube doit pouvoir résister à une pression interne élevée de fluide (jusqu'à 100 MPa), plus ou moins acide, et à une température pouvant atteindre 130 °C. Suivant les conditions d'utilisation, on choisit des polymères semi-cristallins comme le polyéthylène (PE), le polyamide 11 (PA11) ou le polyfluorure de vinylidène (PVDF) (*figure 2*).

On retrouve des conditions d'utilisation similaires dans le cas des matériaux élastomères utilisés dans les joints d'étanchéité ou dans les équipements de puits.

Le phénomène de « blistering »

Ces polymères peuvent absorber les gaz contenus dans les hydrocarbures transportés, et ceci en fonction de leur nature et des conditions de pression et de température. Une rupture de l'équilibre, telle une chute brutale de pression, entraîne une sursaturation du matériau en gaz. Un gradient de concentration en gaz s'instaure alors dans le matériau, puis le gaz peut initier un processus de germination de défauts. Ces défauts se dilatent et endommagent irréversiblement le matériau en formant des fissures ou des cloques. Ce processus de dégradation est appelé, à juste titre, décompression explosive ou encore « blistering », car il est véritablement catastrophique pour le matériau. L'endommagement du revêtement en polymère d'un flexible ou d'un joint en élastomère implique le remplacement complet de ce flexible ou de l'équipement qui a perdu toute étanchéité.

La compréhension des mécanismes qui sont à l'origine de l'endommagement généré dans les polymères lors de la décompression de gaz passe par la connaissance des interactions entre le gaz et le polymère, que ce soit la phase de transport du gaz dans le polymère, l'influence de l'absorption de gaz sur les propriétés du matériau ou son comportement lors de la décompression.

De nombreuses études ont établi expérimentalement les paramètres régissant l'endommagement des élastomères

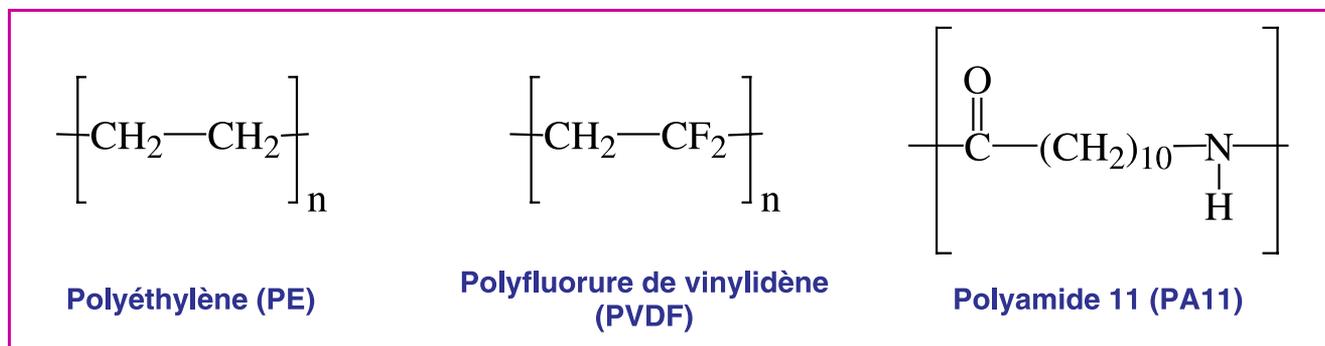


Figure 2 - Structures chimiques des polymères semi-cristallins PE, PVDF, PA11.

[1-2]. En effet, seuls ces matériaux ont été largement étudiés, en raison de leur utilisation très fréquente dans les équipements de puits. Les données manquent en revanche pour les thermoplastiques qui nous intéressent plus particulièrement ici. Les paramètres déterminants sont la température et la pression. Les gisements exploités étant de plus en plus profonds, la pression et la température augmentent, ce qui accroît l'importance de l'endommagement par décompression explosive. Le type de gaz est également un facteur essentiel. Les gaz ayant une forte solubilité comme H_2S ou CO_2 sont connus pour occasionner des dommages importants. Enfin, il a été constaté que des décompressions lentes sont moins sévères pour le matériau polymère que des décompressions très rapides. En dernier lieu, il ne faut pas oublier l'influence de paramètres liés au matériau sur la résistance à l'endommagement (masse moléculaire, présence de charges...).

En ce qui concerne l'étude du phénomène de « blistering » des thermoplastiques, de nombreuses campagnes expérimentales ont été menées ou initiées par l'IFP [3-5]. D'une manière générale, ces travaux concernent, d'une part, l'étude du gonflement engendré par la sorption et la diffusion du gaz au sein du polymère et d'autre part, une observation des endommagements générés lors des différentes situations de décompression. Citons par exemple, Lorge *et al.* pour un système (PVDF, CO_2) [6] et Dewimille *et al.* pour une gamme plus large de polymères [7]. Les endommagements ont été reproduits en laboratoire sur des éprouvettes types. Il apparaît que les modes d'endommagement observés sont nombreux :

mousse diffuse, cloques ou fissures, et dépendent de nombreux facteurs tels que les interactions gaz/polymère, les paramètres de diffusion, les chargements thermiques et mécaniques (figure 3)...

Des systèmes de caractérisation du gonflement généré par la pénétration du gaz dans le polymère sont actuellement en cours de développement et les premiers résultats obtenus, très encourageants, ont permis de construire une base de données qui sera nécessaire aux développements théoriques futurs. Il ressort de ces études que le gonflement du polymère par le gaz correspond à un effet dit « plastifiant », gouverné par les affinités chimiques ou les interactions entre les constituants. Par exemple, en ce qui concerne le système PE/ CH_4 , les interactions sont faibles et les gonflements générés sont peu importants. A l'inverse, dans le cas du système PVDF/ CO_2 , la forte compatibilité entre les deux constituants engendre un effet de gonflement très prononcé. Cette « plastification » du polymère par la molécule diffusante engendre une diminution de certaines de ses propriétés mécaniques (module d'élasticité, seuil de plasticité), mais peut également améliorer les propriétés d'allongement à la rupture en augmentant la ductilité du matériau. Il est également important de souligner que les essais sont réalisés sur des échantillons polymère d'épaisseur suffisante de façon à s'affranchir des effets de peau. En effet, une microstructure différente de celle présente à cœur conduirait à des propriétés mécaniques et barrière différentes.

Enfin, la caractérisation expérimentale de la diffusion de gaz dans les polymères a fait l'objet de nombreux travaux, aussi bien à l'IFP que dans la littérature. Un travail de synthèse sur le sujet a été publié dans un numéro spécial de la revue *Oil & Gas Science and Technology* de l'IFP [8-9]. Notons que sur ce point, les méthodes expérimentales développées font intervenir une hypothèse d'incompressibilité du matériau. Les résultats de perméabilité sont donc interprétés en faisant une hypothèse de volume constant, quel que soit le niveau de pression et de température imposé à l'échantillon. Les valeurs obtenues sont donc des grandeurs apparentes et deviennent plus ou moins dépendantes des conditions expérimentales.

D'autres équipes travaillent également sur ces problématiques ; citons par exemple les travaux de

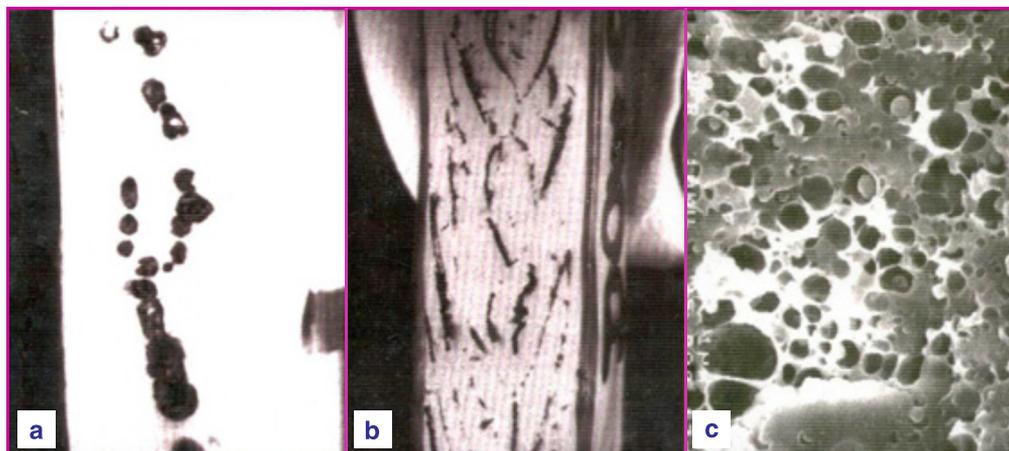


Figure 3 - Exemples d'endommagements obtenus par décompression explosive d'un gaz dissous dans une gaine d'étanchéité en polymère.

a) formation de bulles dans un système PE/ CH_4 par décompression lente ; b) formation de craquelures et de fissures dans un système PE/ CH_4 par décompression rapide ; c) formation d'une mousse homogène dans un système PVDF/ CO_2 à haute pression.

Jacques Verdu sur les corrélations entre vieillissement de polymères et cinétiques de diffusion de fluides [10-11] ou encore les travaux du MERL (Materials Engineering Research Laboratory) en Angleterre [1-2].

Dans le cadre d'études passées [12], une approche thermodynamique fut menée pour déterminer d'une part, la solubilité de gaz dans ces matériaux, et d'autre part, les grandeurs thermophysiques associées aux propriétés mécaniques et thermiques du polymère en présence de gaz (notamment le coefficient d'expansion thermique isobare des matériaux bruts et modifiés). Enfin, il s'agissait d'estimer la variation de volume des polymères au cours de la sorption de gaz. En outre, ce travail avait pour but l'analyse à travers les propriétés thermophysiques des éventuelles modifications engendrées par la décompression explosive. Cependant, des difficultés expérimentales liées aux fortes pressions et aux contraintes thermiques importantes ajoutées à la faible intensité des phénomènes d'interactions mesurables ne nous ont pas permis d'accéder à la mesure simultanée de la solubilité de gaz dans les polymères et à la variation de volume associée avant la phase d'endommagement du matériau. L'obtention d'un tel résultat permettrait de mieux comprendre, sur le plan phénoménologique, le rôle des interactions gaz/polymère.

La compréhension des scénarios conduisant aux différents types d'endommagements observés passe par la modélisation des différents phénomènes physiques actifs en situation de saturation et de décompression.

D'un point de vue physique, la perméation du gaz est décomposée en une partie due à la « sorption » et en une autre partie liée à la « diffusion ». La sorption correspond à un problème d'équilibre thermodynamique de deux phases en situation de mélange, tandis que la diffusion suit une loi de Fick. Elle correspond à l'établissement d'un flux de matière au travers de la membrane polymère. Il est important de noter que ces modèles physiques ne prennent pas en compte explicitement (ou intrinsèquement) les couplages entre diffusion et température et négligent les interactions avec la réponse mécanique du matériau. A ce sujet, les travaux sont peu nombreux et s'appuient souvent sur de fortes hypothèses simplificatrices. Notons tout de même que des modélisations sophistiquées issues de la physique statistique sont également utilisées. Elles permettent avec plus ou moins de succès de simuler l'évolution de la concentration du gaz au sein de la matière.

Enfin, une approche de type « structure » a été abordée par Gaillard-Devaux [5]. Dans ce travail, les auteurs ont proposé un premier critère mécanique « d'endommagement » au moyen d'hypothèses simplificatrices fortes. Une simulation de la décompression dans une pièce parallélépipédique a été réalisée à l'aide du logiciel ABAQUS, en utilisant une équivalence formelle entre l'équation de la chaleur et celle de transport de masse. Les possibilités d'endommagement sont ensuite analysées par post-traitement du champ des contraintes générées spatialement dans la structure par la décompression extérieure (contraintes en cisaillement, en traction, de Von Mises...). Ces travaux prospectifs ne prennent pas en considération la variation des caractéristiques mécaniques dues à l'absorption de gaz, ainsi que la variation de la température générée par le phénomène de transport de matière. En outre, par souci de rapidité d'implémentation, les modèles utilisés jusqu'alors dans ces recherches n'appréhendent que partiellement le comportement des matériaux polymères. Plus précisément, l'influence de la pression hydrostatique et le phénomène de gonflement résultant ne sont pas appréhendés, ce qui constitue un handicap majeur.

Obtenir des équations constitutives

Les travaux précédemment cités et l'expérience acquise à l'IFP montrent que la compréhension et la modélisation de ces phénomènes multiphysiques complexes nécessitent la mise en place d'une démarche analytique au travers d'un axe de recherche approfondi. La première étape consiste à développer des modèles fiables et prédictifs pour décrire le comportement mécanique visqueux et non linéaire des polymères semi-cristallins. Depuis quelques années, l'IFP s'est investi dans un programme d'étude du comportement mécanique des polymères semi-cristallins, tant sur un plan expérimental et physique [13-16] que sur un plan théorique [17]. Ces recherches ont abouti à une meilleure compréhension des mécanismes physiques de déformation et à l'établissement de certains modèles de comportement. En s'appuyant sur la microstructure des polymères semi-cristallins, un modèle de comportement mécanique à deux phases a été développé. Dans cette approche, la partie cristalline du matériau est associée à une phase de type solide, tandis que la partie amorphe est considérée comme une phase de type liquide dont le comportement est géré par la déformation volumique globale du polymère [18].

Phénomènes de transport

La perméabilité aux gaz d'une membrane de matériau polymère peut être définie comme la propriété de cette matière à se laisser pénétrer et traverser par les molécules de gaz : c'est un mécanisme de solubilisation-diffusion. De façon générale, les phénomènes de transport peuvent donc être décomposés en cinq étapes successives [19] :

- 1- diffusion à travers la couche limite du côté haute pression partielle (côté amont),
- 2- absorption du gaz (par affinité chimique ou par solubilité) par le polymère du côté haute pression partielle,
- 3- diffusion du gaz à l'intérieur de la membrane polymère,
- 4- désorption du gaz du côté basse pression partielle (côté aval),
- 5- diffusion à travers la couche limite du côté aval.

Précisons que la membrane de polymère est considérée comme non poreuse et se trouve à une température donnée.

En général, on n'assiste pas à la formation d'une couche limite de gaz stagnant de chaque côté de la membrane et les résistances associées aux passages 1 et 5 sont négligeables par rapport aux autres. Dès lors que les phénomènes de polarisation de concentration sont faibles, le transport d'une molécule à travers une matrice polymère homogène peut être décrit comme le processus suivant : pénétration du diffusant par l'une des surfaces de la membrane (par exemple, condensation du gaz sur la première surface), puis solubilisation dans la matrice et migration vers l'autre surface sous l'influence d'un gradient de concentration (potentiel chimique), et enfin évaporation de cette surface dans la phase ambiante [20]. Le coefficient de perméabilité est, par définition, le produit du coefficient de solubilité par celui de diffusion.

La diffusion est le processus par lequel la matière est transportée d'un endroit du système à un autre sous l'influence de mouvements moléculaires aléatoires, d'où le terme de diffusion moléculaire. C'est donc un terme cinétique qui reflète la mobilité du pénétrant dans la phase polymère.

Par analogie au transfert de chaleur par conduction, la première loi de Fick [19] établit une relation linéaire entre le flux de diffusion d'une espèce chimique en chaque point de la membrane et le gradient de concentration qui s'établit

entre les deux faces de la membrane :

$$J = -D \nabla C \quad (1)$$

où D est le coefficient de diffusion [longueur²/temps] (cm²/s).

En fait, la force motrice, responsable du transport de la matière, est due à un gradient de potentiel chimique [21].

Cette première loi est applicable dans le régime permanent, c'est-à-dire lorsque la concentration est indépendante du temps et le flux constant.

Cadre de la thermodynamique des milieux continus

Dans l'état fondu, les macromolécules composant un polymère sont dans un état désordonné isotrope qui correspond à l'état amorphe du matériau. Si l'on refroidit la masse de fondu, deux mécanismes peuvent apparaître : la germination et la croissance cristalline. La cristallinité a pour origine des empilements réguliers de chaînes macromoléculaires. A cause des extrémités de chaînes et de la présence d'enchevêtrements, l'ordre ne peut être total dans un polymère : il est donc semi-cristallin. La morphologie des polymères thermostoplastiques industriels est celle d'un mélange biphasé de zones amorphes et de zones cristallines étroitement imbriquées. La microstructure est généralement constituée de sphérolites, c'est-à-dire d'ensembles de lamelles cristallines disposées radialement par rapport à un germe de nucléation. Ces lamelles sont séparées et reliées par des macromolécules à l'état amorphe. Les paramètres influençant la cristallinité sont principalement la structure chimique, le poids moléculaire, la présence de plastifiants, la température et surtout le mode de mise en œuvre (histoire thermomécanique). Les modes de mise en œuvre (injection, extrusion, moulage, pour ne citer que les plus utilisés) déterminent la morphologie du matériau. Ainsi, la forme des sphérolites est influencée par l'intensité du cisaillement du fondu pendant la mise en œuvre.

On peut, par exemple, obtenir des sphérolites sphériques, des sphérolites aplatis en ellipsoïdes, des disques en forme de gerbes ou des cylindrites [22].

En relation avec ces différentes échelles, la modélisation des propriétés et du comportement des polymères (semi-cristallins ou amorphes) s'est organisée autour de deux familles principales (figure 4). La première famille considère le matériau comme un ensemble de « particules élémentaires », dont le comportement intrinsèque peut être décrit par des considérations en mécanique quantique pour l'échelle la plus basse. Le matériau est ensuite défini par le biais des interactions existantes entre ces particules élémentaires. A l'échelle nanoscopique, la dynamique moléculaire, par exemple, consiste à résoudre l'équation fondamentale de la dynamique en introduisant des potentiels d'interactions appropriés au type d'atomes ou de molécules constituant le matériau. En ce qui concerne les polymères, les unités élémentaires sont des macromolécules de grande longueur, difficilement représentables à l'échelle nanoscopique. Depuis un certain nombre d'années, des approches à plus grande échelle sont apparues, en créant des entités moléculaires de taille plus importante. On parle alors de simulations mésoscopiques ou d'approches de type « coarse-grained ».

Au niveau industriel, ces approches sont de plus en plus utilisées pour accéder à certaines propriétés physico-chimiques de systèmes complexes à plusieurs constituants. En outre, elles présentent l'avantage de proposer des simulations qui intègrent les aspects physico-chimiques et mécaniques d'une manière unifiée, puisque les équations constitutives de base sont écrites à une échelle très petite. Cependant, la puissance de calcul des ordinateurs actuels n'est pas encore suffisante pour intégrer ce type de modélisation dans le calcul d'une structure réelle. Les équations constitutives de la physique ou de la mécanique dite « classique », écrites à une échelle macroscopique, restent donc d'actualité. On parle dans ce cas de « milieu continu »,

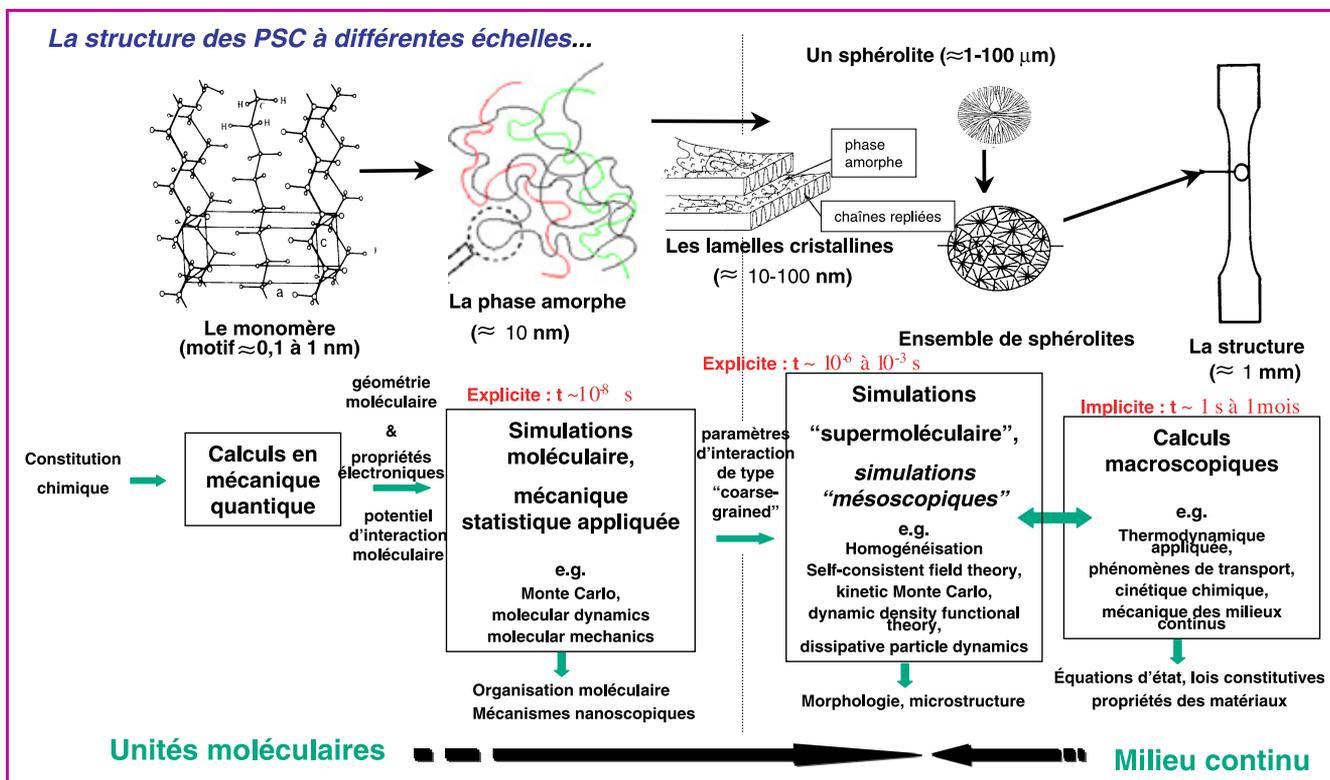


Figure 4 - Les différentes échelles d'un polymère semi-cristallin et les modélisations associées.

lequel constitue une abstraction de la réalité physique du matériau sous la forme d'un volume élémentaire représentatif lié à l'échelle de la structure et au matériau. On passe donc d'une notion d'unité élémentaire à une notion de volume élémentaire où l'hypothèse de la continuité des propriétés est assurée.

La prise en compte dans les modélisations de plusieurs phénomènes fondamentaux comme la diffusion, la température, la cinétique chimique et la mécanique nécessite de se placer dans un cadre théorique adapté à l'échelle considérée et le plus rigoureux possible. En outre, certains phénomènes comme la diffusion ou la déformation par plasticité sont dissipatifs. Il convient donc de proposer des modèles qui respectent les deux lois fondamentales de la thermodynamique que sont la conservation de l'énergie totale du système et l'augmentation de son entropie au cours d'une évolution réelle. A cette échelle, les lois d'état et les équations constitutives que nous développons sont décrites à partir de certains potentiels macroscopiques, dans le cadre de la thermodynamique des processus irréversibles [23-24]. Ces approches permettent de décrire les systèmes hors équilibre et, sans expliciter davantage, peuvent varier en fonction du choix des variables d'état et des potentiels thermodynamiques de départ. Dans cette étude, nous nous plaçons dans l'hypothèse de l'état local qui consiste à représenter l'évolution du système en dehors de son équilibre comme une succession d'états d'équilibre différents. Cette hypothèse permet de décrire la dissipation du milieu à partir de son entropie, en utilisant toutefois les notions de la thermodynamique classique comme l'énergie interne, l'énergie libre, l'enthalpie ou l'enthalpie libre du système. Lorsque certaines autres hypothèses de régularité sont satisfaites, cette approche a donné lieu à l'établissement d'un cadre thermodynamique dit « standard » ou même « standard généralisé », approprié à la mécanique des matériaux solides [25].

Couplage entre comportement mécanique et phénomènes de transport

La modélisation de l'endommagement d'un polymère par décompression explosive de gaz nécessite de prendre en compte les couplages pouvant exister entre la diffusion, la température et les phénomènes purement mécaniques comme l'élasticité et la déformation plastique du matériau. En effet, l'évolution du moussage obtenu après décompression de CO₂ dans un PVDF, par exemple, est contrôlée par la déformation du matériau et par la pression du gaz saturant le polymère, et par conséquent par la cinétique de désorption. Inversement, la pression de saturation est directement liée à la fraction massique de gaz absorbée, mais peut aussi dépendre de l'évolution du gonflement. L'IFP développe, en collaboration avec l'Université de Poitiers, une modélisation théorique et numérique du phénomène de décompression de gaz dans les polymères. Un premier travail a permis de proposer des équations constitutives qui intègrent les couplages potentiels pouvant exister entre la diffusion, la mécanique et la thermique [26-27]. L'approche consiste à dériver les équations d'état (élasticité, potentiel chimique) à partir d'un potentiel global de mélange comme l'énergie libre par exemple, et à écrire les lois complémentaires donnant la dissipation du système (diffusion, plasticité...) à partir de son entropie. A l'heure actuelle, nous nous attachons à intégrer d'une part ces développements dans le modèle de plasticité à deux phases précédemment cité et à proposer d'autre part des expres-

sions des potentiels chimiques plus proches de la réalité physique des polymères.

L'exemple ci-après montre comment il est possible d'intégrer certains effets de la déformation volumique du matériau dans les lois de solubilité, et inversement, de prendre en compte les effets du gonflement généré par la solubilité de gaz dans l'état de contrainte du polymère. Par souci de simplicité, nous ne détaillerons pas l'ensemble de la démarche thermodynamique précédemment évoquée. Nous supposons simplement l'existence d'un potentiel d'énergie libre qui dépend des variables d'état, lesquelles sont le tenseur des déformations $\underline{\underline{\varepsilon}}$ et la fraction massique c_g de gaz, et de termes croisés :

$$\Psi = \Psi(\underline{\underline{\varepsilon}}, c_g, c_g \cdot \varepsilon_{vol})$$

où ε_{vol} est la déformation volumique du polymère solide.

Les lois d'état [28-30] donnent ensuite l'expression du potentiel chimique du gaz absorbé dans le polymère et l'expression du tenseur des contraintes $\underline{\underline{\sigma}}$:

$$\mu_g = \frac{\partial \Psi}{\partial c_g} = \frac{RT}{M_g} \ln(c_g) - \frac{K\alpha}{\rho_g^*} \varepsilon_{vol}, \quad (2)$$

$$\underline{\underline{\sigma}} = \frac{\partial \Psi}{\partial \underline{\underline{\varepsilon}}} = \underline{\underline{C}} : \underline{\underline{\varepsilon}} - K\alpha \frac{\rho}{\rho_g^*} c_g. \quad (3)$$

où $\underline{\underline{C}}$ désigne le tenseur d'Hooke d'élasticité, K et ρ la compressibilité et la densité du mélange, α un paramètre de dilatation lié à la solubilisation du gaz dans le polymère (analogue au paramètre de dilatation thermique dans un problème thermo-élastique) et ρ_g^* la densité du gaz à l'état de référence.

La résolution des équations (2) et (3) s'effectue par une méthode itérative en vérifiant l'égalité du potentiel chimique du gaz en phase gazeuse avec le potentiel chimique du gaz absorbé dans le polymère. La figure 5 montre les résultats obtenus pour un mélange CO₂/PVDF en phase solide à 130 °C. La solubilité est calculée à 130 °C tandis que la variation de volume est déterminée expérimentalement et numériquement à 25 °C et à pression atmosphérique (après suppression de la pression extérieure de gaz).

Conclusions

Outre leur fonction d'étanchéité, les polymères utilisés en environnement pétrolier participent aux sollicitations mécaniques de l'ensemble des structures intervenant dans le domaine du forage ou de la production d'hydrocarbures. Ces matériaux sont soumis simultanément à des pressions et à des températures élevées, contrairement à ce que l'on peut rencontrer dans d'autres domaines d'utilisation industriels plus usuels (emballage, distribution d'eau...). Ces domaines d'utilisation sévères introduisent des problématiques scientifiques se situant à la frontière entre différentes disciplines. La compréhension et la modélisation prédictive de phénomènes multiphysiques comme la décompression explosive de gaz nécessite de mettre en œuvre des approches constructives qui puissent intégrer les différents couplages existants, en accord avec les préoccupations des physico-chimistes, des mécaniciens et des ingénieurs. La démarche développée à l'IFP se veut pluridisciplinaire et contribue au travers de collaborations industrielles et universitaires à rapprocher les différents protagonistes impliqués dans ces problématiques.

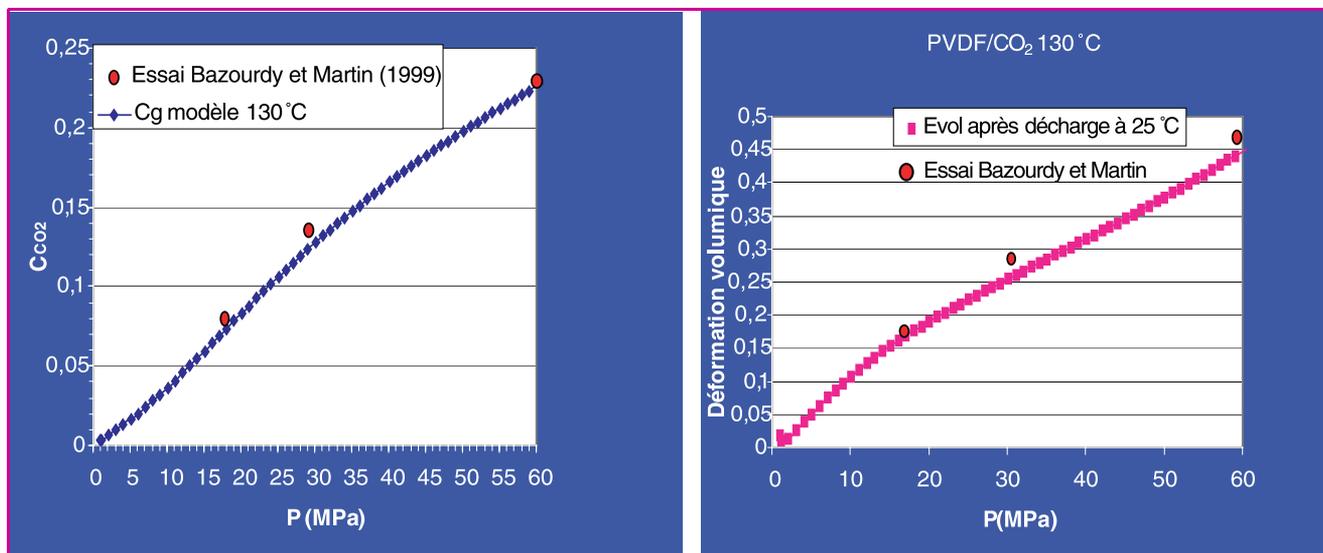


Figure 5 - Évolution de la solubilité du CO₂ dans du PVDF à 130 °C (C_{CO_2} s'exprime en $10^3 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$) et variation de volume résiduelle du mélange après décharge à 25 °C.

Références

- [1] Campion R.P., Explosive decompression in elastomers internal blistering and fracturing in rubbers after high pressure exposure to gases, *Cellular Polymers*, **1990**, 9, p. 206.
- [2] Campion R.P., Durability review of elastomers for severe fluid duties, *Rubber Chem. and Technol.*, **2003**, 76(3), p. 719.
- [3] Bazourdy E., Martin J., Étude de l'influence du confinement sur le comportement de matériaux polymères soumis à de fortes pressions de gaz, *Rapport Interne IFP*, **1999**.
- [4] Jarrin J., Dewimille B., Devaux E., Martin J., Blistering of thermoplastic materials used in the petroleum industry, *Society of Petroleum Engineers*, **1994**, SPE 28482, p. 203.
- [5] Gaillard-Devaux E., Rupture du polyéthylène en température par décompression du méthane, Thèse de doctorat, ENSMP Paris, **1995**.
- [6] Lorge O., Briscoe B.J., Dang P., Gas induced damage in poly(vinylidene fluoride) exposed to decompression, *Polymer*, **1999**, 40, p. 2981.
- [7] Dewimille B., Martin J., Jarrin J., Behaviour of thermoplastic polymers during explosive decompressions in a petroleum environment, *J. de Phys. IV*, **1993**, 3(7), p. 1559.
- [8] Klopffer M.-H., Flaconnèche B., Transport properties of gases in polymers: bibliographic review, *Oil & Gas Science and Technology*, **2001**, 56(3), p. 223.
- [9] Flaconnèche B., Martin J., Klopffer M.-H., Permeability, diffusion and solubility of gases in polyethylene, polyamide 11 and poly(vinylidene fluoride), *Oil & Gas Science and Technology*, **2001**, 56(3), p. 261.
- [10] Audouin L., Langlois V., Verdu J., Debruijn J.C.M., Role of oxygen diffusion in polymer ageing - kinetic and mechanical aspects, *Journ. of Mater. Science*, **1994**, 29(3), p. 569.
- [11] Serpe G., Chaupart N., Verdu J., Ageing of polyamide 11 in acid solutions, *Polymer*, **1997**, 38(8), p. 1911.
- [12] Boyer S., Contribution à l'étude du mécanisme d'endommagement de polymères thermoplastiques semi-cristallins par décompression explosive de gaz, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, **2003**.
- [13] Dal Maso F., Influence du vieillissement thermique sur la morphologie et les propriétés du poly(fluorure de vinylidène) (PVF2), Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris, **1992**.
- [14] Belec L., Mise en évidence de la contribution des phases amorphe et cristalline dans la déformation du polyamide 11 et du polyamide 12 autour de la transition vitreuse, Thèse de doctorat, Université de Poitiers, **1995**.
- [15] Marchal K., Influence du chemin de chargement sur le comportement du polyamide 11 autour de la transition vitreuse, Thèse de doctorat, Université de Poitiers, **1996**.
- [16] Jolly L., Analyse de la microstructure du polyamide 11 par diffusion des rayons X. Application à une déformation uniaxiale, Thèse de doctorat, Université de Metz, **2000**.
- [17] Marceron P., Sur le rôle des potentiels généralisés en thermodynamique de la relaxation. Application au comportement mécanique des polymères, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, **1999**.
- [18] Cangémi L., Meimon Y., A two phase model for the mechanical behavior of semicrystalline polymers, *Oil & Gas Science and Technology*, **2001**, 56(6), p. 555.
- [19] Crank J., Park G.S. (eds), *Diffusion in polymers*, Academic Press, Londres, New York, **1968**.
- [20] Naylor T.V., Permeation properties, *Comprehensive Polymers Science*, vol. 2, Pergamon Press, **1989**, p. 643.
- [21] Petropoulos J.H., Quantitative analysis of gaseous diffusion in glassy polymers, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **1970**, 8, p. 1797.
- [22] Haudin J.-M., Structures et morphologies des polymères semi-cristallins, *Introduction à la mécanique des polymères*, C. G'Sell, J.-M. Haudin (eds), Institut National Polytechnique de Lorraine, **1995**, p. 97.
- [23] Prigogine I., *Thermodynamics of irreversible processes*, 3rd ed., Interscience, New York, **1967**.
- [24] Coleman B.D., Gurtin M.E., Thermodynamics with internal state variable, *Journ. of Chem. Phys.*, **1967**, 47(2), p. 597.
- [25] Halphen B., Nguyen Q.S., Sur les matériaux standards généralisés, *J. Mécanique*, **1975**, 14, p. 39.
- [26] Rambert G., Grandidier J.-C., Cangémi L., Meimon Y., A modelling of the thermo-difffuso-mechanical problem in the framework of the generalized standard media. Implementation to elastic and visco-elastic polymers, *ICNM-IV*, Shanghai, Chine, 13-16 août **2000**.
- [27] Rambert G., Modélisation des couplages thermo-difffuso-mécaniques dans les matériaux polymères. Application numérique à la décompression explosive, Thèse de doctorat, Université de Poitiers, **2002**.
- [28] Besson J., Cailletaud G., Chaboche J.-L., Forest S., *Mécanique non linéaire des matériaux*, Éditions Hermès, Paris, **2001**.
- [29] Vidal J., *Thermodynamique*, Éditions Technip, Paris, **1997**.
- [30] Prigogine I., Kondepudi D., *Thermodynamique des moteurs thermiques aux structures dissipatives*, Éditions Odile Jacob, Paris **1999**.



L. Cangémi



J. Martin



M.-H. Klopffer



J.-C. Grandidier

Laurent Cangémi¹, Marie-Hélène Klopffer² et Joseph Martin³ sont ingénieurs de recherche à l'IFP*.

Jean-Claude Grandidier est professeur à l'Université de Poitiers**.

* Institut Français du Pétrole, 1-4 avenue de Bois-Préau, 92852 Rueil-Malmaison Cedex.
Pour J. Martin : IFP-Lyon, BP3, 69390 Vernaison.
Tél. : 01 47 52 66 94.

Fax : 01 47 52 70 02.

Courriel : laurent.cangemi@ifp.fr

² Tél. : 01 47 52 71 87. Fax : 01 47 52 70 58.

Courriel : m-helene.klopffer@ifp.fr

³ Tél. : 04 78 02 26 45. Fax : 04 78 02 21 41.

Courriel : joseph.martin@ifp.fr

** Laboratoire de mécanique et de physique des matériaux, UMR 6617 CNRS, ENSMA, 1 avenue Ader, BP 40109, 86961 Futuroscope Cedex.

Tél. : 05 49 49 83 41. Fax : 05 49 49 82 38.

Courriel : grandidier@lmpm.ensma.fr