

Éditorial

Les propriétés de transport des matériaux polymères sont essentielles dans de nombreuses applications. Les principales caractéristiques de ces matériaux sont leur aptitude à la mise en forme, leur légèreté et leur souplesse d'utilisation, qui en font l'un des compléments irremplaçables des autres types de matériaux utilisés dans la construction d'équipements. Parmi ces matériaux, les élastomères amorphes sont constitués de chaînes, souples à température ambiante mais liées entre elles par des points de réticulation qui leur confèrent de remarquables propriétés d'élasticité et de souplesse. Les polymères thermoplastiques sont une autre classe de matériaux constitués de chaînes polymères suffisamment régulières pour leur permettre de s'organiser en phases cristallines, ce qui leur confère des tenues thermiques et mécaniques supérieures à celles des élastomères précédents. Enfin, les propriétés des résines thermodurcissables proviennent de la réticulation chimique qui se produit pendant la phase d'élaboration du matériau et qui lie de manière irréversible les chaînes entre elles pour leur conférer une forte rigidité dans un domaine de température dépendant de la densité des liens entre chaînes. C'est leur structure moléculaire qui confère aux polymères leurs propriétés de transport. En effet, du fait de leur souplesse et de la gêne stérique due à la grande taille des chaînes moléculaires, celles-ci vont rester suffisamment distantes et/ou mobiles pour que de petites molécules (gaz, solvants liquides ou additifs) puissent se glisser dans ces réseaux et s'y mouvoir plus ou moins librement. Les lois thermodynamiques régissent, à l'équilibre, la quantité de gaz susceptible de pénétrer dans un polymère alors que la mobilité du gaz, ou cinétique de diffusion, est liée à la mobilité moléculaire et à la taille de la molécule diffusante.

Par rapport aux applications de grande diffusion de ces matériaux, le domaine pétrolier est caractérisé par des pressions et des températures généralement supérieures, mais également par une grande diversité d'environnement. Dans le domaine du forage, les élastomères sont choisis pour résister aux conditions de fond, c'est-à-dire à des fluides tels que les boues de forage, des eaux plus ou moins acides et des hydrocarbures liquides et gazeux, dans une gamme de pressions pouvant atteindre 1000 bar et une plage de températures de l'ordre de 4 °C pour l'eau des mers profondes, jusqu'à 180 voire 200 °C pour les puits haute énergie de mer du Nord.

En production, la protection des tubes est la principale application des matériaux polymères. Des liners thermoplastiques ou des résines thermodurcissables sont placés à l'intérieur des tubes pour en assurer la protection contre la corrosion par le CO₂ ou le H₂S, ou plus simplement contre l'abrasion. Les revêtements externes associés à la protection cathodique contribuent à la protection contre la corrosion mais également à la protection contre les agressions mécaniques extérieures. Dans le cas des tubes flexibles, le rôle des gaines plastiques est d'assurer l'étanchéité des tubes : étanchéité interne par la gaine au contact des fluides transportés, ou étanchéité externe contre la pénétration de l'eau de mer dans la structure métallique du flexible. Là encore, les pressions peuvent atteindre 1000 bar et les températures 180 °C.

Dans le domaine du raffinage ou de la pétrochimie, les matériaux polymères sont utilisés dans la gamme des températures inférieures à 300 °C, pour des applications telles que les joints d'étanchéité, pour des lignes de transport de fluides entre les installations, ou encore pour des capacités de stockage à basse température qui peuvent elles-mêmes être en matériaux composites à matrice thermodurcissable. Les fluides au contact sont souvent du gaz mais également des liquides avec, en particulier, les hydrocarbures. Les membranes de séparation utilisent la

perméation sélective de l'un des constituants d'un mélange pour en assurer la séparation ou l'enrichissement.

Dans l'automobile, tout le circuit essence, de la distribution au stockage dans le réservoir du véhicule, puis les tubes de transport vers le moteur et même parfois les rampes d'injection sont en matériaux polymères, soit élastomères, soit thermoplastiques. Si les conditions de pression sont plus douces pour les carburants liquides, la variété des compositions d'essence et la limitation des taux d'émission de composés organiques volatils imposent de maîtriser la perméabilité des matériaux au contact de ces fluides. Par ailleurs, l'utilisation du gaz de pétrole liquéfié ou du gaz naturel pour véhicule requiert des pressions de l'ordre de 40 à 200 bar qui favorisent la perméation de ces petites molécules.

Dans tous ces domaines, la fonction étanchéité est l'une des propriétés de base des matériaux et il est capital de bien en connaître les mécanismes pour pouvoir la quantifier dans les diverses applications décrites.

À ce stade, quelques rappels des ordres de grandeur s'imposent. Tout d'abord, la perméabilité dont nous parlons pour les matériaux polymères peut être décrite comme de la diffusion moléculaire, c'est-à-dire que les mouvements impliqués sont situés au niveau des molécules ou des segments de molécules. En termes d'échelle de temps, la diffusion atomique que l'on peut rencontrer dans le cas de métaux en contact est beaucoup plus lente, alors que l'écoulement poreux, que l'on caractérise également par une notion de perméabilité, est généralement plus rapide et génère des débits supérieurs, comme les fuites qui relèvent du même phénomène. Nos matériaux, bien que perméables, ont la capacité capitale d'éviter que des fuites ne se produisent par rupture de la continuité de la barrière. Dans le cas des joints, c'est par exemple leur élasticité qui les fait s'adapter aux différents états de surface des contacts pour empêcher les cheminements directs. Par contre, leur souplesse, liée à leur structure moléculaire, permet à de faibles quantités de perméant de pénétrer dans la structure moléculaire du matériau et de s'y mouvoir relativement librement pour générer la perméabilité dont nous traitons dans ce numéro spécial.

Bien qu'ayant la capacité à éviter les fuites, ces matériaux sont donc cependant perméables et, dans de nombreux cas, il convient de quantifier les émissions, soit pour des raisons de sécurité des installations (efficacité de la protection contre la corrosion, sécurité au feu des équipements confinés, etc.), soit, de plus en plus, pour protéger l'environnement des émissions d'hydrocarbures altérant la couche d'ozone et générant une pollution urbaine qu'il convient de contrôler. La connaissance des propriétés de transport des polymères devient l'une des caractéristiques de base à connaître dans de nombreuses applications et en particulier dans le domaine pétrolier où la dangerosité des produits manipulés, les températures et pressions élevées, favorisant la perméabilité, ainsi que le possible impact sur l'environnement imposent de quantifier les émissions par perméation des équipements.

Les utilisateurs connaissent bien ces phénomènes depuis de nombreuses années et l'objet de ce numéro spécial est de faire le point sur les acquis disponibles et sur les récents développements réalisés à l'IFP sur ces sujets. On trouvera donc ici une synthèse bibliographique présentant la physique des phénomènes de perméation, les paramètres caractéristiques, ainsi que les modèles utilisables et les principaux résultats connus de la littérature. Une description des principales techniques expérimentales utilisables pour mesurer sous pression les coefficients de transport sera ensuite exposée. Elle s'accompagnera d'une discussion sur les limites de ces méthodes et la précision des mesures de ces coefficients. Les résultats obtenus dans une large gamme de pressions et températures sur les principaux matériaux thermoplastiques utilisés par l'industrie pétrolière seront ensuite présentés. Ces résultats bruts sont obtenus sous la forme de mesures volumétriques d'une quantité de gaz traversant une membrane en fonction du temps. Les coefficients de perméation, de solubilité et de diffusion sont indispensables pour généraliser ces résultats à d'autres conditions expérimentales. Leur détermination nécessite des modèles reposant sur des hypothèses qui seront discutées et commentées dans ce numéro. Les modèles les plus appropriés pour rendre compte de l'ensemble des résultats seront ensuite discutés et leurs évolutions les plus récentes seront décrites.

Cet ensemble de données et de modèles physiques est en cours d'élaboration à l'*IFP* depuis quelques années. De nombreux aspects n'ont été, à ce jour, que peu abordés et devront faire l'objet de développements. En particulier, toutes les interactions possibles entre les divers constituants des fluides complexes qui nous intéressent restent à décrire plus finement. Les résultats acquis constituent cependant une base de données expérimentales suffisamment importante pour que la modélisation prédictive des phénomènes de transport dans les diverses applications évoquées au début de cette introduction soit l'objectif des travaux en cours.

Jacques Jarrin

Editorial

Polymer materials are used in numerous applications where the knowledge and the control of their transport properties are required. For example, the automotive industry, for emissions of organic compounds, food packaging, for conservation, but also oil production and refining industries are concerned by the permeability of liquids or gases through polymers. The goal of the papers reported in this special issue is to present the *IFP* approach on these phenomena that are now often essential to consider in defining applications with polymer materials.

The main characteristics of polymers are their ease of processing, their lightness and their flexibility of use which make them suitable complements to other materials used in the equipment construction. Among these polymer materials, rubbers are constituted of flexible macromolecular chains, which are bound by crosslinking points, leading to remarkable properties of elasticity and flexibility at temperatures higher than their glass transition temperature. Thermoplastic polymers define another class of materials in which polymer chains may be perfectly ordered over distances corresponding to the dimensions of the crystallites; the same polymer chains may also include disordered segments belonging to the amorphous soft regions. These semicrystalline materials exhibit thermal and mechanical strengths superior to those of the previous rubbers. Finally, the properties of thermosetting resins result from the chemical reaction that occurs during the elaboration phase of the material. The resulting material is a network of macromolecular chains, which presents properties depending on the crosslinking level and, at temperatures below the glass transition temperature, a high rigidity.

The molecular structure of the polymer is one of the key factors that affect its transport properties. In a more general way, the permeation of small molecules through polymers depends on both their solubility and their respective diffusion. The equilibrium amount of the sorbed molecule and its sorption mode distribution in a polymer, under given conditions, are governed by the thermodynamics of the system whereas its diffusion coefficient is a kinetic parameter related to the system dynamics (*i.e.* molecular mobility, size of the diffusing molecules).

These barrier properties have been most widely studied for separation applications. Contrary to this application field, the oil industry is characterised by higher pressures and temperatures range but also by a wide variety of fluids. For example, in the drilling operations, materials are chosen to resist in the bottom hole conditions, that is to fluids such as drilling mud, more or less acid waters, liquid and gaseous hydrocarbons in a range of pressure from atmospheric up to 100 MPa and at a temperature from about 4°C for deep waters, up to 180° or even 200°C for high-energy wells in the North Sea.

In production, the pipes protection is the main application of polymer materials. Indeed, thermosetting coatings or thermoplastic liners are located inside the pipes to prevent the passage of CO₂ or H₂S and as a consequence, the corrosion of the metallic pipes. The external protective polymer layers are installed by projection or extrusion and contribute to the protection against the corrosion but also against the outside mechanical injuries; they also contribute to the cathodic protection.

Concerning the flexible pipes, the main function of polymers is to ensure the pipe leakproofness. In that case, materials are in contact with water, hydrocarbons, gas and all carried fluids at high temperature and high pressure. The external sheath prevents the penetration of the sea water in the

metallic structure of the flexible pipe while the inner sheath contains the production. The pressure values may also reach 100 MPa and the temperatures 180°C.

In refining or petrochemical industries, polymer materials are not often used because of the working range of temperatures, higher than 300°C. Nevertheless, for applications such as seals, transport lines of fluids between the installations or for storage capacities at low temperature, polymers and thermosetting resin materials may be required. Here, the fluids in contact are often some gases but also liquid hydrocarbons.

In the automotive industry, uses concerned by permeability are the distribution and storage of fuel in the fuel tanks, the fuel transport pipes towards the engine and injection banisters. They often involve polymer materials, either rubbers or thermoplastics. If the pressure conditions are lower for liquid fuels, the predictable development of liquid petroleum gas or natural gas for vehicle requires pressure of the order of 4 to 20 MPa and, in some extreme cases, for temperatures up to 90°C.

In all these domains, the leakproof function of the material is one of the basic properties. 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 the different applications described above.

At this point, some considerations concerning the magnitude orders are necessary. First of all, the permeability of small molecules which takes place in polymers may be described as a dissolution and a diffusion process. The diffusion is considered as a molecular diffusion because the motions implied are at the level of molecules or molecular segments. In terms of time scale, the atomic diffusion met in case of metals in contact is much slower while the porous flow that can also be characterised by a permeability notion is generally faster and generates higher fluxes (for instance, leaks are governed by the same phenomenon). The materials that we studied, although permeable, have the major capacity to avoid the leaks that may occur by break of the barrier continuity or integrity. In the case of rubber seals, for example, their elasticity makes them able to adapt themselves to the various states of the surface contacts and then, avoid leaks. As a consequence, the only way possible for the gases is to go through the material.

Nevertheless, these materials are considered as permeable and in numerous cases, it is essential to quantify emissions either for reasons of safety of the installations (efficiency of the protection against the corrosion, prevention of fire in enclosed equipment) or more often to protect the environment from hydrocarbons emissions which may degrade the ozone layer and generate air pollution. The knowledge of the transport properties of polymers becomes one of the most important characteristics to determine in various applications. In particular in the oil industry, the handled products can sometimes not be environmental friends, and the range of required temperature and pressure contributes to raise the permeability and hence, a possible impact on the surrounding media.

The oil industries are familiar with these phenomena and have been controlling them for long years. The objective of this special issue is to review the available experiences and the recent developments realised in the *IFP* laboratories on these subjects. The first part is dedicated to a bibliographical synthesis presenting the mechanisms involved in permeation phenomena, the relevant parameters as well as the useful models and major results known from the literature. A description of the main useful experimental techniques to measure the transport coefficients of a gas under pressure through polymers will then be realised. It will be accompanied by a discussion concerning the limits of these methods and the coefficients accuracy. The results obtained in a wide range of pressure and temperature on the main semicrystalline materials used by the oil industry will then be presented. These raw results are obtained from the pressure measurement of the amount of gas crossing a polymer membrane according to time. The coefficients of solubility and diffusion are needed to generalise these results for other experimental conditions. Their determination requires models which are based on different assumptions that will be discussed and commented in these papers. The most suitable models to report all the results will then be discussed and their most recent evolutions will be described.

Since many years, the number of experimental data available at *IFP* is huge and intense investigation has been made concerning physical models. The current works allow now to develop the quantitative and predictive modelling of these phenomena for the different applications evoked at the beginning of this introduction.

Jacques Jarrin