



UNIVERSITE DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE

THESE DE DOCTORAT

présentée par **Jérôme LEZERVANT**

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE

Spécialité Chimie

**ACTIVATION DES PHENOMENES DE MIGRATION DANS
LES EMBALLAGES : APPLICATION A LA SECURITE
ALIMENTAIRE DES ALIMENTS EMBALLEES.**

Soutenue le 24 Avril 2007 devant le jury composé de :

Mme F. LAUPRETRE, Professeur à l'Université de Paris 12 Val de Marne	Rapporteur
Mr J. VERDU, Professeur à l'ENSAM, Paris	Rapporteur
Mr X. COQUERET, Professeur à l'Université de Reims Champagne-Ardenne	Examineur
Mr H. MEYER, Chargé de Recherche au CNRS, ICS, Strasbourg	Examineur
Mr A. FEIGENBAUM, Directeur de Recherche à l'INRA, Reims	Directeur de thèse
Mr O. VITRAC, Chargé de Recherche à l'INRA, Massy	Encadrant de thèse

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'INRA de Reims. Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur Alexandre Feigenbaum, Directeur de Recherche INRA, pour m'avoir accueilli au sein de son équipe.

J'exprime ma gratitude à Monsieur Olivier Vitrac, Chargé de Recherche INRA, pour m'avoir proposé ce sujet de recherche, pour m'avoir suivi et conseillé au quotidien durant ces trois années, et pour son enthousiasme et sa motivation inaltérable, que ce soit à Reims ou à Massy.

Je remercie également les organismes qui ont financé ces travaux de thèse (Bourse INRA / Région Champagne-Ardennes ; Projet MIGRATION 7044 - Contrat Plan Etat-Région).

Je remercie sincèrement Madame Françoise Lauprêtre, Professeur à l'Université Paris 12 Val de Marne, et Monsieur Jacques Verdu, Professeur à l'ENSAM de Paris, qui ont bien voulu accepter d'être rapporteur de cette thèse. Mes remerciements s'adressent également à Messieurs Hendrik Meyer, Chargé de Recherche CNRS à Strasbourg, et Xavier Coqueret, Professeur à l'Université de Reims Champagne-Ardenne, qui ont accepté de participer au jury de thèse.

Je remercie Madame Murielle Hayert, Maître de Conférences à l'Université de Nantes, qui a pris en charge les expériences de diffusion sous hautes pressions au sein de l'UMR CNRS ENITIAA-GEPEA 6144 de Nantes.

Je tiens également à remercier tous les membres de l'équipe, ainsi que toutes celles et ceux qui m'ont apporté soutien, expérience, conseil et amitié

pendant la durée de ces travaux : Patrice Dole, Catherine Joly, Ali, Laurent, Jérémy, Alain et François.

Je témoigne aussi ma reconnaissance aux nombreux étudiants qui ont contribué aux travaux de cette thèse : Anne-Sophie Bloquet (IUT Reims 2004), Marie Dugardin (ISA Lille 2004), Radia Khalil (DEA Nantes 2005), François Luzurier, Olivier Ferreira et Bertrand Vachey (ENSAM Châlons 2005).

Enfin j'adresse une pensée particulière à ma compagne Sandrine pour son soutien quotidien, et à mes parents et mes sœurs pour m'avoir toujours encouragé au cours de mes études.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE..... 1

- CHAPITRE I – BIBLIOGRAPHIE..... 7

1. ORGANISATION DES MATERIAUX THERMOPLASTIQUES..... 9

1.1. Principaux polymères utilisés dans les emballages alimentaires	9
1.2. Organisation multi-échelles des polymères semi-cristallins	12
1.3. Facteur contrôlant la cohésion du système macromoléculaire	14
1.3.1. Energies d'interaction moléculaires	14
1.3.2. Energie de cohésion	15
1.3.3. Enchevêtrement des chaînes de polymère	16
1.3.4. Volumes libres des régions amorphes	17
1.4. Cristallinité	19
1.4.1. Transitions dans les matériaux thermoplastiques	19
1.4.2. Densité et volume spécifique des polymères semi-cristallins	20
1.4.3. Mécanismes de formation des lamelles cristallines	21
1.4.4. Morphologies des structures cristallines	24
1.5. Relaxations des polymères	26
1.5.1. Interprétation mécanistique de la relaxation des polymères	26
1.5.2. Relaxations du polyéthylène	27
1.5.3. Comparaison avec la dynamique des liquides vitrifiables dans la masse et en milieu confiné	29
1.5.4. Effet de la relaxation du polymère sur la relaxation de molécules sondes ..	30
Conclusions de la partie 1	31

2. MECANISMES MOLECULAIRES DE LA DIFFUSION..... 33

2.1. Description phénoménologique de la diffusion moléculaire	33
2.1.1. Loi de Fick et dynamique de Langevin	33
2.1.2. Extraction du coefficient de diffusion à partir d'une trajectoire : loi d'Einstein	35
2.2. Modèles mécanistiques de la diffusion moléculaire	37
2.2.1. La théorie des volumes libres	37
2.2.2. Rôle des déplacements collectifs	38
2.2.3. Lois d'échelle	40
2.2.3.1. Le modèle de Stokes-Einstein	41
2.2.3.2. Le modèle de Rouse	41
2.2.3.3. Le modèle de reptation	42
2.2.3.4. Prises en compte des contraintes le long du tube de reptation	43
2.3. Données expérimentales	45
2.3.1. Etudes de la dynamique des chaînes de polymère et des molécules sondes ..	45
2.3.1.1. Dynamique des chaînes de polymère	45
2.3.1.2. Dynamique des molécules sondes	45
2.3.2. Valeurs prises par l'exposant α	47
2.3.2.1. Cas des chaînes de polymère	47

2.3.2.2. <i>Cas des molécules sondes ou molécules de type additif</i>	47
Conclusions de la partie 2.....	50
<u>3. ACTIVATION DE LA DIFFUSION DANS LES POLYMERES</u>	52
3.1. Paramètres d'activation.....	52
3.1.1. La diffusion : un processus activé par la température et la pression	52
3.1.2. Ordre de grandeur des énergies et volumes d'activation	53
3.2. Théorie harmonique de l'état de transition	55
3.2.1. Mise en évidence des sites de sorption, notion de micro- et macro-états	56
3.2.2. Fréquence théorique des sauts activés.....	57
3.3. Modèles cinétiques de Monte Carlo.....	59
Conclusions de la partie 3.....	62
<u>4. MESURE DU COEFFICIENT DE DIFFUSION DES MOLECULES DE TYPE ADDITIF DANS LES MATERIAUX THERMOPLASTIQUES.....</u>	65
4.1. Principe de la mesure expérimentale des coefficients de diffusion.....	65
4.1.1. Expériences basées sur une étude cinétique.....	65
4.1.2. Expériences basées sur une étude de profils de concentration.....	67
4.1.3. Techniques d'analyse quantitative des diffusants	67
4.2. Méthode locale de mesure <i>in situ</i> basée sur le retour de fluorescence après photoblanchiment (FRAP)	68
4.2.1. Quelques rappels sur la fluorescence	69
4.2.2. Expériences de retour de fluorescence après photoblanchiment (FRAP) ..	70
Conclusions de la partie 4.....	73
<u>5. SIMULATION DE LA DYNAMIQUE MOLECULAIRE DANS LES MATERIAUX THERMOPLASTIQUES.....</u>	75
5.1. Principe de la dynamique moléculaire appliquée aux polymères.....	77
5.1.1. Mécanique moléculaire	77
5.1.2. Modélisation des matériaux polymères	78
5.1.3. Dynamique moléculaire	79
5.1.3.1. <i>Résolution des équations du mouvement</i>	79
5.1.3.2. <i>Choix du pas d'intégration</i>	80
5.1.3.3. <i>Conditions aux limites périodiques</i>	80
5.1.3.4. <i>Ensembles thermodynamiques</i>	80
5.1.4. Modélisations multi-échelles : vers une simplification des champs de forces	81
5.2. Principales contributions de la dynamique moléculaire à l'étude des propriétés de transport.....	83
5.2.1. Autodiffusion du polymère	83
5.2.2. Diffusion des molécules de type additif (MTA)	84
Conclusions de la partie 5.....	87
<u>– CHAPITRE II – OBJECTIFS ET DEMARCHE</u>	88
1. OBJECTIFS.....	88
1.1. Objectif général	88
1.2. Objectifs spécifiques.....	88

2. DEMARCHE	89
-------------------	----

– CHAPITRE III – MATERIELS ET METHODES..... 92

1. MATERIELS.....	92
1.1. Les polymères	92
1.2. Les molécules diffusantes.....	92
1.2.1. Base de données utilisée pour classer et prédire les coefficients de diffusion	92
1.2.2. Molécules fluorescentes.....	93
1.2.3. Molécules modélisées pour simuler la dynamique moléculaire des MTA ..	97
1.3. Appareillages	99
1.4. Microscope confocal à balayage laser.....	99
1.4.1. Description du microscope	99
1.4.1.1. Principales caractéristiques du microscope confocal à balayage.....	99
1.4.1.2. Trajet optique	101
1.4.1.3. Résolution du système optique	102
1.4.2. Cellule thermostatée.....	104
2. METHODES	105
2.1. Formulation et mise en forme des matériaux	105
2.2. Acquisition des profils de concentration	105
2.2.1. Expériences à l'échelle macroscopique	105
2.2.1.1. Empilement des films de polymère	105
2.2.1.2. Conditions de température et de pression.....	106
2.2.1.3. Analyse par chromatographie liquide hautes performances (CLHP)....	107
2.2.2. Expériences à l'échelle microscopique	107
2.2.2.1. Préparation de l'échantillon à observer	107
2.2.2.2. Principe de la mesure de la concentration en fluorophores par microscopie confocale à balayage laser	108
2.2.2.3. Cinétique de photo-oxydation induite par le laser	110
2.2.2.4. Profil typique de blanchiment 3D créé par le faisceau laser	112
2.3. Identification des coefficients de diffusion	114
2.3.1. Principe général.....	114
2.3.2. Expériences à l'échelle macroscopique	115
2.3.3. Expériences à l'échelle microscopique	118
2.3.3.1. Problème direct en microscopie confocale à balayage laser	118
2.3.3.2. Problème inverse : identification de D	120
2.3.3.3. Implémentation numérique.....	123
2.4. Arbres de décision pour le classement et la prédiction des coefficients de diffusion.....	128
2.4.1. Principe général de construction des arbres.....	128
2.4.2. Descripteurs moléculaires.....	129
2.4.3. Procédures ACER (Arbres de Classification Et de Régression).....	130
2.5. Modélisation moléculaire.....	133
2.5.1. Structure 3D des molécules diffusantes étudiées.....	133
2.5.2. Systèmes {polymère-diffusant} étudiés.....	133
2.5.2.1. Système à l'équilibre	134

2.5.2.2. <i>Système hors équilibre, avec canal plan initial</i>	134
2.5.2.3. <i>Système hors équilibre, sans canal plan</i>	135
2.5.3. Protocoles de simulation de la dynamique moléculaire	136
2.5.4. Analyse des trajectoires	138
2.5.5. Calculs des densités et volumes libres	141
2.5.5.1. <i>Densité des cellules modélisées</i>	141
2.5.5.2. <i>Distribution spatiale des volumes libres</i>	141
2.5.5.2. <i>Distribution des volumes libres en valeurs</i>	141

– CHAPITRE IV – RESULTATS ET DISCUSSION..... 142

1. MISE EN EVIDENCE DU CONFINEMENT GEOMETRIQUE..... 144

1.1. Loi de dépendance à la masse moléculaire des diffusants	144
1.1.1. Effet sur le coefficient de diffusion	144
1.1.2. Effet sur l'énergie d'activation	148
1.2. Simulation typique de la dynamique moléculaire à l'équilibre	151
1.3. Simulation de la dynamique moléculaire hors équilibre (NEMD)	153
1.3.1. Densité et volumes libres au sein des systèmes modélisés	155
1.3.1.1. <i>Profil de densité au sein du système étudié</i>	155
1.3.1.2. <i>Distribution des volumes libres</i>	156
1.3.2. Analyse des mouvements locaux non-diffusifs au cours des simulations de dynamique moléculaire hors équilibre	159
1.3.2.1. <i>Mouvements non-diffusifs dans un référentiel lié à la molécule</i>	160
1.3.2.2. <i>Echelles de temps associées aux mouvements dans un référentiel fixe lié à la cellule modélisée</i>	162
1.3.2.3. <i>Enveloppe de fluctuation des diffusants</i>	163
Conclusions de la partie 1	165

2. IDENTIFICATION DES PARAMETRES DE TRANSLATION..... 167

2.1. Analyse des mouvements translatifs	167
2.1.1. Trajectoires typiques	168
2.1.2. Analyse des trajectoires en temps et en fréquence	170
2.2. Distribution des longueurs de sauts et des temps d'attente entre sauts	173
2.3. Analyse de l'échantillonnage	177
2.3.1. Comparaison des simulations avec (NEMD) et sans canal plan (NEMDsc)	177
2.3.2. Influence de la durée de la simulation	181
2.3.3. Capacité d'échantillonnage à température ambiante	185
2.4. Volumes d'activation	188
2.4.1. Identification des volumes d'activation à partir des simulations	188
2.4.1.1. <i>Chemins de diffusion</i>	188
2.4.1.2. <i>Volumes d'activation</i>	193
2.4.2. Mesure des volumes d'activation sous hautes pressions	195
2.4.2.1. <i>Approche expérimentale sous hautes pressions</i>	195
2.4.2.2. <i>Interprétation du volume d'activation sous hautes pressions</i>	199
Conclusions de la partie 2	200

3. CLASSEMENT DES DIFFUSANTS ET PREDICTION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION..... 204

3.1. Descripteurs moléculaires	205
--------------------------------------	-----

3.2. Classement des molécules	208
3.3. Prédiction du coefficient de diffusion	211
3.3.1. Arbres de régression basés sur l'échantillon complet	211
3.3.2. Optimisation de la taille des arbres	216
3.3.3. Arbres de régression optimisés (après taille des arbres)	217
3.4. Les arbres de décision utilisés comme outils pour assimiler des données.....	221
Conclusions de la partie 3.....	226

4. CONTRIBUTION A L'ETUDE DES HETEROGENITES SPATIALES DES PROPRIETES DE TRANSPORT DANS LES POLYMERES

4.1. Mesure macroscopique de D	230
4.1.1. Dimensionnement des expériences de diffusion par contact solide / solide : choix d'une configuration d'empilement	230
4.1.1.1. <i>Méthodes publiées dans la littérature : empilements selon Roe et selon Moisan</i>	230
4.1.1.2. <i>Méthodes alternatives</i>	232
4.1.2. Mesure du coefficient de diffusion macroscopique	233
4.2. Mesure microscopique de D	237
4.2.1. Caractérisation du profil de concentration en microscopie confocale	237
4.2.1.1. <i>Analyse du bruit et des biais</i>	237
4.2.1.2. <i>Cinétique de photoblanchiment</i>	239
4.2.1.3. <i>Effet de la température sur la cinétique de photoblanchiment</i>	241
4.2.2. Mesure locale du coefficient de diffusion	244
4.2.2.1. <i>Profils en intensité caractéristiques</i>	244
4.2.2.2. <i>Identifications caractéristiques du coefficient de diffusion</i>	245
4.2.2.3. <i>Répétabilité de la mesure du coefficient de diffusion</i>	246
4.2.3. Variation de la valeur du coefficient de diffusion en fonction de l'échelle d'observation	248
Conclusions de la partie 4.....	249

CONCLUSIONS GENERALES.....

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....

Liste des tableaux

	page
<i>Tableau I.1</i> : Structure chimique de quelques polymères.....	10
<i>Tableau I.2</i> : Principaux types d'additifs utilisés dans les matériaux d'emballage plastiques.....	11
<i>Tableau I.3</i> : Exemples de longueur de liaison l_0 et d'angle de liaison θ	13
<i>Tableau I.4</i> : Ordre de grandeur des principales énergies mises en jeu dans les polymères, et potentiel d'interaction associé.....	14
<i>Tableau I.5</i> : Energie de cohésion pour quelques polymères.....	16
<i>Tableau I.6</i> : Masses d'enchevêtrement et nombre d'unités monomères mises en jeu lors d'un enchevêtrement pour quelques polymères.....	17
<i>Tableau I.7</i> : Densité des phases amorphes et cristallines pour quelques polymères.....	21
<i>Tableau I.8</i> : Conditions favorables ou défavorables à une cristallinité élevée.....	23
<i>Tableau I.9</i> : Caractéristiques des différentes relaxations du polyéthylène.....	28
<i>Tableau I.10</i> : Quelques modèles basés sur la théorie des volumes libres.....	38
<i>Tableau I.11</i> : Exposant α de la loi d'échelle $D \propto M^\alpha$ en fonction du mécanisme de diffusion.....	41
<i>Tableau I.12</i> : Contributions expérimentales à l'étude de la dynamique des chaînes de polymère.....	46
<i>Tableau I.13</i> : Ordres de grandeurs macroscopiques expérimentaux, et leur correspondance à l'échelle moléculaire, des énergies et volumes d'activation liés aux mouvements de rotation et de translation de molécules de type additif dans du PEHD.....	53
<i>Tableau I.14</i> : Comparaison des cinétiques de sorption / désorption et de perméation.....	66
<i>Tableau I.15</i> : Comparaison des méthodes d'empilement de films selon Roe et Moisan.....	67
<i>Tableau I.16</i> : Exemples de techniques d'analyse couramment utilisées pour doser les diffusants, après des expériences de type contact solide / solide ou solide / liquide.....	68
<i>Tableau I.17</i> : Temps caractéristiques des principaux phénomènes.....	70
<i>Tableau I.18</i> : Exemples de techniques utilisant la méthode FRAP pour la détermination de D	72
<i>Tableau I.19</i> : Exemples de propriétés étudiées ou prédites par les trois grands groupes de méthodes de calcul en modélisation moléculaire.....	75
<i>Tableau I.20</i> : Principales méthodes utilisées en modélisation moléculaire et leurs caractéristiques.....	76
<i>Tableau I.21</i> : Ensembles thermodynamiques accessibles aux simulations de dynamique moléculaire.....	81
<i>Tableau I.22</i> : Contributions à la simulation de systèmes constitués d'alcanes linéaires, d'oligomères, de paraffines et de systèmes de courtes chaînes assimilés à du PE.....	84
<i>Tableau I.23</i> : Quelques valeurs de coefficients de diffusion D de molécules de petite taille estimées par simulations de dynamique moléculaire dans des matrices de polyéthylène.....	85
<i>Tableau II.1</i> : Récapitulatif de la démarche envisagée pour ces travaux.....	91
<i>Tableau III.1</i> : Base de valeurs de coefficients de diffusion utilisée pour former les arbres de décision.....	93
<i>Tableau III.2</i> : Principales caractéristiques des sondes fluorescentes utilisées.....	94
<i>Tableau III.3</i> : Principales caractéristiques des diffusants modélisés utilisés dans les simulations de dynamique moléculaire à l'équilibre (MD) et hors équilibre avec canal plan (NEMD) et sans canal plan (NEMDsc).....	97
<i>Tableau III.4</i> : Principaux appareils utilisés pour l'analyse des molécules diffusantes.....	99
<i>Tableau III.5</i> : Principales caractéristiques du microscope confocal et des éléments associés.....	100

<i>Tableau III.6 : Quelques relations utiles dans le cadre de la microscopie.....</i>	103
<i>Tableau III.7 : Conditions chromatographiques (CLHP).....</i>	107
<i>Tableau III.8 : Principales caractéristiques des cellules de polymère modélisées : à l'équilibre (MD), et hors équilibre avec canal plan (NEMD) et sans canal (NEMDsc).....</i>	134
<i>Tableau III.9 : Principales caractéristiques du protocole de simulation de la dynamique moléculaire appliqué pour les simulations MD, NEMD et NEMDsc.....</i>	136
<i>Tableau III.10 : Nombre de simulations de simulations de la dynamique moléculaire à l'équilibre (MD), en fonction de la durée simulée.....</i>	137
<i>Tableau III.11 : Nombre de simulations de dynamique moléculaire NEMD (avec canal plan) et NEMDsc (sans canal plan), en fonction de la durée simulée.....</i>	137
<i>Tableau IV.1 : Principales caractéristiques des diffusants : masse moléculaire, volume de Van-der-Waals et surface de l'ombre projetée de la molécule.....</i>	159
<i>Tableau IV.2 : 80^{ème} percentile des valeurs des longueurs de sauts et des temps d'attente entre sauts pour les diffusants testés au cours des simulations NEMD et NEMDsc. Les valeurs des barrières énergétiques sont aussi reportées en fonction de $k_B \cdot T$.....</i>	176
<i>Tableau IV.3 : Volumes d'activation (80^{ème} et 95^{ème} percentiles des valeurs) et rapport des volumes d'activation et des volumes de Van-der-Waals pour les diffusants testés au cours des simulations NEMD et NEMDsc. Σ_{min} est la section de passage minimale estimée dans le polymère.....</i>	194
<i>Tableau IV.4 : Volumes de Van-der-Waals et volumes d'activation des diffusants étudiés dans le PEBD et le PP à 60 °C pour différentes pressions.....</i>	196
<i>Tableau IV.5 : Energies d'activation des diffusants étudiés dans le PEBD pour différentes pressions, évaluées entre 40 °C et 60 °C.....</i>	197
<i>Tableau IV.6 : Principales caractéristiques des arbres de régression optimaux pour chaque jeu de molécules testés.....</i>	204
<i>Tableau IV.7 : Comparaison de la variance intra-classe de $\log_{10}(D)$ estimée avec l'incertitude des données collectées. La classification est basée sur l'arbre de classification optimal.....</i>	210
<i>Tableau IV.8 : Descripteurs moléculaires et valeurs de $\log_{10}(D)$ pour les diffusants présentés sur les figures IV.32 et IV.33.....</i>	215
<i>Tableau IV.9 : Principales caractéristiques des arbres de régression optimaux pour chaque jeu de molécules testé.....</i>	221
<i>Tableau IV.10 : Ecart maximums entre les valeurs de D prédites et celles disponibles dans la base de données.....</i>	224
<i>Tableau IV.11 : Sous-estimations maximales des valeurs de D et des valeurs disponibles dans la base de données.....</i>	225
<i>Tableau IV.12 : Coefficients de diffusion calculés à l'aide du protocole retenu dans du PEBD et du PP en fonction de la température et de la pression.....</i>	236

Liste des figures

	page
<i>Figure 1</i> : Structure de quelques additifs (ou molécules de types additifs) susceptibles de migrer de l'emballage vers l'aliment.....	2
<i>Figure I.1</i> : Répartition des principaux polymères utilisés dans le domaine de l'emballage alimentaire.....	10
<i>Figure I.2</i> : Représentation schématique de l'organisation multi-échelles des matériaux polymères de type polyéthylène.....	12
<i>Figure I.3</i> : Représentation schématique de chaînes de polymère enchevêtrées les unes dans les autres (formation de nœuds d'enchevêtrement), avec l_e la longueur d'enchevêtrement.....	16
<i>Figure I.4</i> : Volumes accessibles à des sondes de rayon 2,09 Å (méthane), 1,28 Å (hélium), 1,1 Å et 0,9 Å dans une matrice de PP.....	18
<i>Figure I.5</i> : Distributions des volumes libres déterminées par tessellations de Voronoï au sein d'une matrice simulée de PE, autour et loin des extrémités des chaînes.....	18
<i>Figure I.6</i> : Volume spécifique en fonction de la température (refroidissement depuis l'état fondu) pour des polymères amorphes (A), semi-cristallins (B) et cristallins (C), avec T_g la température de transition vitreuse et T_f la température de fusion.....	19
<i>Figure I.7</i> : Effet de la connectivité des molécules sur la nucléation : nucléation d'un liquide constitué de petites molécules et nucléation d'un polymère.....	21
<i>Figure I.8</i> : Exemple de croissance simulée de germes.....	22
<i>Figure I.9</i> : Structure typique d'une lamelle de PE à différentes températures [figure de Yamamoto, 1998]. La fusion est identifiée au voisinage de 300 K.....	22
<i>Figure I.10</i> : Simulation "gros-grains" de la cristallisation d'un polymère.....	23
<i>Figure I.11</i> : Morphologies et grandeurs caractéristiques des cristallites dans polyoléfines.....	24
<i>Figure I.12</i> : Observations de sphérolites par microscopie en lumière polarisée.....	25
<i>Figure I.13</i> : Schéma de trois configurations rencontrées pour des segments de chaînes participant à l'espace inter-lamellaire: chaîne de connexion, boucle lâche et boucles lâches enchevêtrées.....	25
<i>Figure I.14</i> : Morphologie schématique des lamelles cristallines : PEHD et PEBDL.....	26
<i>Figure I.15</i> : Illustration de la relaxation des polymères à différentes échelles.....	27
<i>Figure I.16</i> : Représentation schématique d'une molécule et de ses déplacements possibles au sein des chaînes du polymère.....	39
<i>Figure I.17</i> : Représentation schématique du modèle de Rouse : chaîne constituée de billes reliées par des ressorts.....	41
<i>Figure I.18</i> : (a) Une chaîne (trait gras) ondule à l'intérieur de son tube de reptation, au sein de son environnement. (b) Déplacement d'une chaîne dans son tube, le long d'un axe appelé "chemin primitif". (c) Les fluctuations possibles des positions de la chaîne sont principalement contenues dans le tube de reptation, le long de l'axe du tube.....	43
<i>Figure I.19</i> : Représentation schématique des mécanismes de fluctuation de contour des chaînes et relâchement de contraintes.....	44
<i>Figure I.20</i> : Coefficient de diffusion en fonction de la masse moléculaire du diffusant pour différents polymères.....	48
<i>Figure I.21</i> : Energies d'activation pour la diffusion de gaz (Δ) et de MTA (\circ).....	54
<i>Figure I.22</i> : Variation de l'énergie d'activation (de la diffusion proche de 40°C) en fonction de la masse moléculaire des diffusants dans plusieurs polymères.....	55
<i>Figure I.23</i> : Représentation schématique de deux macro-états i et j . Chaque macro-état contient plusieurs micro-états $x_{i,j}^S$, états locaux de minima d'énergie potentielle.....	56

<i>Figure I.24</i> : Evolution des contours des surfaces d'énergie potentielle pour une molécule d'oxygène dans une matrice de polyéthylène vitreux.....	57
<i>Figure I.25</i> : Modèle simplifié en 1D constitué de 2 états c et d.....	60
<i>Figure I.26</i> : Potentiel harmonique simplifié correspondant à l'équation (I.29) dans l'ensemble canonique NPT.....	60
<i>Figure I.27</i> : Proposition d'un mécanisme de diffusion des additifs dans les matériaux polymères.....	64
<i>Figure I.28</i> : Diagramme énergétique de Jablonski.....	69
<i>Figure I.29</i> : Principe d'une expérience de retour de fluorescence après photoblanchiment (FRAP)	71
<i>Figure I.30</i> : Analyse quantitative d'une expérience de FRAP : intensité de fluorescence en fonction du temps. L'intensité de fluorescence avant le photoblanchiment est normalisée à 1.	73
<i>Figure I.31</i> : Schéma présentant le concept général et les principales étapes à suivre lors de modélisations et dynamiques moléculaires.....	77
<i>Figure I.32</i> : Principe général de construction d'une structure de polymère amorphe	79
<i>Figure I.33</i> : Modélisations multi-échelles des polymères.	82
<i>Figure I.34</i> : Effet de la durée simulée t_{sim} sur la valeur du coefficient de diffusion D	86
<i>Figure III.1</i> : Spectres d'absorption de molécules fluorescentes.	96
<i>Figure III.2</i> : Principe du microscope confocal à balayage laser (microscope inversé).....	101
<i>Figure III.3</i> : Schéma de principe de la chaîne d'acquisition et de commande permettant la régulation de la température.....	104
<i>Figure III.4</i> : Configuration d'un empilement de 14 films dont 2 films sources placés en position 5 et 10....	106
<i>Figure III.5</i> : Description géométrique du processus de balayage laser du microscope confocal.....	109
<i>Figure III.6</i> : Variations normalisées de $K _{r,z}$ en accord avec l'équation (III.2) pour $z_e = 2 \mu\text{m}$ et $z_0 = 50 \mu\text{m}$ (ligne pointillée), $100 \mu\text{m}$ (ligne discontinue) et $500 \mu\text{m}$ (ligne continue).....	110
<i>Figure III.7</i> : Profil de concentration 3D créé par le faisceau laser pendant le photoblanchiment, décrit par l'équation (III.4), pour $s_r^2 = 0,1$, $s_z^2 = 1,3$ et $k_b = 1$. Le plan confocal correspond à $\Delta z = 0$	113
<i>Figure III.8</i> : Principe d'identification de D	115
<i>Figure III.9</i> : Profils simulés et normalisés pour un empilement comprenant 14 films dont 2 films sources en position 5 et 10. Abaques pour des nombres de Fourier variant entre 0,1 et 10.....	117
<i>Figure III.10</i> : Principe général de construction d'un arbre.....	129
<i>Figure IV.1</i> : Coefficient de diffusion D en fonction de la masse moléculaire M dans des matrices de PEBDL/PEBD à 23°C, de PEMD/PEHD à 23°C, de PP à 23°C et de PP à 40°C. La surface de chaque symbole est proportionnelle à un paramètre de forme $I_{z/x}$	145
<i>Figure IV.2</i> : Données collectées pour un jeu de molécules d'alcanes dans du PEBD. Distribution des valeurs de D , de M et de T . Valeurs de D en fonction de M	147
<i>Figure IV.3</i> : Variation du coefficient de diffusion (D) en fonction de la masse moléculaire (M) sur une échelle log-log pour une série homologue de molécules de n-alcanes dans du PEBD à 40°C.....	148
<i>Figure IV.4</i> : Données obtenues à partir de valeurs de D issues de la base de données pour des molécules dans du PEBD : distribution des valeurs de l'énergie d'activation E_a , valeurs de E_a en fonction de M et distribution des coefficients de régression relatifs au calcul de E_a	149
<i>Figure IV.5</i> : Données obtenues à partir de valeurs de D issues de la base de données pour une série d'alcanes dans du PEBD : distribution des valeurs de l'énergie d'activation E_a , valeurs de E_a en fonction de M et distribution des coefficients de régression relatifs au calcul de E_a	150
<i>Figure IV.6</i> : Déplacement quadratique moyen (msd) en fonction de la durée simulée (t) sur une échelle log-log pour cinq molécules dans du polyéthylène amorphe à température ambiante.	152

<i>Figure IV.7</i> : Configuration initiale d'un système modélisé {polymère + diffusants} pour une étude NEMD avec canal plan : exemple du limonène.....	154
<i>Figure IV.8</i> : Evolution au cours du temps du profil de densité suivant l'axe z lors d'une simulation NEMD avec canal plan de 15 ns.....	155
<i>Figure IV.9</i> : Distribution spatiale des volumes libres lors d'une simulation NEMD avec canal plan : configuration initiale et après 0,5 ps.....	157
<i>Figure IV.10</i> : Distributions en valeurs des volumes libres au cours d'une simulation NEMD de 20 ns. La distribution des volumes libres correspondant à une simulation équivalente NEMDsc est également représentée et notée "bulk".....	158
<i>Figure IV.11</i> : Configurations typiques des 10 diffusants testés dans un référentiel lié à la molécule, au cours de simulations NEMD de durée supérieure à 10 ns.	161
<i>Figure IV.12</i> : (a) Autocorrélation de deux vecteurs d'une molécule de limonène pour des simulations NEMD de 12 ns et NEMDsc de 10 ns. (b) Squelette du limonène.....	162
<i>Figure IV.13</i> : Représentation moléculaire des diffusants testés. Les structures initiales insérées dans le canal sont dessinées par des sphères de Van-der-Waals. Les structures moyennées sur l'ensemble des répétitions des simulations (durées totales simulées comprises entre 24 et 96 ns) sont notées "*".	164
<i>Figure IV.14</i> : Trajectoires de molécules caractéristiques issues des simulations NEMD : anisole (25 ns simulées), limonène (12 ns simulées) et décane (22 ns simulées).....	169
<i>Figure IV.15</i> : Msd, msc, distance visitée depuis la position initiale et rayon de giration pour des molécules caractéristiques : anisole, limonène et décane	171
<i>Figure IV.16</i> : Distribution cumulée des longueurs quadratiques des sauts et des temps d'attente entre sauts échantillonnée sur l'ensemble des simulations, pour différentes échelles de temps τ (fenêtres glissantes). Les résultats sont normalisés pour une simulation théorique de 10 ns. Les temps d'attente sont également exprimés dans le cadre de la théorie de l'état de transition en énergie libre	174
<i>Figure IV.17</i> : Trajectoires issues de simulations NEMDsc pour l'anisole, le limonène et le décane. La durée des simulations est comprise entre 18 et 20 ns.....	178
<i>Figure IV.18</i> : Msd dans un référentiel (x',y',z') mis à jour en fonction du temps pour l'anisole, le limonène et le décane, au cours de simulations NEMD et NEMDsc. msd basé sur la totalité de la simulation (exceptées les 100 premières ps), et msd basé sur les 100 premières ps.....	180
<i>Figure IV.19</i> : Trajectoire d'une molécule d'anisole lors d'une simulation de 0.1 μ s à 298 K.....	182
<i>Figure IV.20</i> : Distribution des déplacements le long des axes x, y et z, avant et après 50 ns de simulation, pour différentes échelles de temps τ . Cas de l'anisole à température ambiante.....	184
<i>Figure IV.21</i> : Comparaison des trajectoires d'une molécule de limonène à 298K et 450 K de simulations supérieures à 10 ns.....	186
<i>Figure IV.22</i> : Distribution des déplacements en fonction de la température (298 K et 450 K) pour différentes échelles de temps τ . Cas du limonène.....	187
<i>Figure IV.23</i> : Décomposition des valeurs du msd dans un référentiel lié à la molécule pour des trajectoires typique, pendant des simulations NEMD de 20 ns.....	191
<i>Figure IV.24</i> : Variation des coefficients de diffusion en fonction du volume de Van-der-Waals et des conditions thermodynamiques, dans du PEBD et du PP.....	196
<i>Figure IV.25</i> : Variations des volumes d'activation et des énergies d'activation en fonction du volume de Van-der-Waals, dans du PEBD et du PP.	198
<i>Figure IV.26</i> : Volumes libres au voisinage immédiat du diffusant (fluorène), à pression atmosphérique et pour une pression de 500 MPa.....	199
<i>Figure IV.27</i> : Distribution des volumes libres dans les matrices de polyéthylène simulées à 0.1 MPa et 500 MPa dans l'ensemble NPT.	200
<i>Figure IV.28</i> : Corrélations et distributions des descripteurs moléculaires testés, pour le PEBDL/PEBD à 23°C.....	206

<i>Figure IV.29</i> : Distributions des descripteurs moléculaires testés et corrélations avec $\log_{10}(D)$, pour le PEMD/PEHD à 23°C, le PP à 23°C et le PP à 40°C.....	207
<i>Figure IV.30</i> : Regroupement "a priori" des coefficients de diffusion en fonction du niveau de taille de l'arbre complet de classification pour le PEBDL/PEBD à 23°C, le PEMD/PEHD à 23°C, le PP à 23°C et le PP à 40°C.....	209
<i>Figure IV.31</i> : Regroupement "a posteriori" des coefficients de diffusion en fonction du niveau de taille de l'arbre de régression pour le PEBDL/PEBD à 23°C, le PEMD/PEHD à 23°C, le PP à 23°C et le PP à 40°C.....	212
<i>Figure IV.32</i> : Structure moléculaire compacte des molécules correspondant aux sous-groupes formés aux nœuds α , β et γ (définis sur la figure IV.30(b)). Molécules relaxées dans le vide.....	213
<i>Figure IV.33</i> : Structure moléculaire compacte des molécules correspondant aux sous-groupes δ définis sur les figures IV.30(b) et IV.31(b). Molécules relaxées dans le vide.....	214
<i>Figure IV.34</i> : Effets de la taille des arbres sur l'erreur de prédiction pour le PEBDL/PEBD à 23 °C. Les résultats sont obtenus par validation croisée et bootstrap.....	216
<i>Figure IV.35</i> : Arbres de régression optimisés (après taille des arbres) pour le PEBDL/PEBD à 23 °C, basés sur les valeurs moyennes de $\log_{10}(D)$ et le 90 ^{ème} percentile des valeurs de $\log_{10}(D)$ de chaque classe. Les conditions d'embranchement correspondantes sont indiquées à chaque nœud.....	218
<i>Figure IV.36</i> : Arbres de régression optimisés (après taille des arbres) basés sur les valeurs moyennes de $\log_{10}(D)$ de chaque classe et sur le 90 ^{ème} percentile des valeurs de $\log_{10}(D)$ de chaque classe, pour le PEMD/PEHD à 23 °C, le PP à 23 °C et le PP à 40 °C.....	219
<i>Figure IV.37</i> : Comparaison des valeurs moyennes prédites de $\log_{10}(D)$ et des valeurs disponibles dans la base de données	222
<i>Figure IV.38</i> : Comparaison des valeurs prédites du 95 ^{ème} percentile des valeurs de $\log_{10}(D)$ et des valeurs disponibles dans la base de données.....	223
<i>Figure IV.39</i> : Comparaison des valeurs de $\log_{10}(D)$ obtenues à partir des arbres de classification et de régression, après une taille optimale des arbres.....	226
<i>Figure IV.40</i> : Profils simulés de la diffusion dans des empilements selon Moisan (9 films empilés avec 1 source épaisse) et selon Roe (9 films empilés, dont 1 film source en position 5).....	231
<i>Figure IV.41</i> : Profils simulés de la diffusion dans des empilements dérivés de celui proposé par Roe : empilement de 14 films (dont 2 films sources) et empilement de 13 films (dont 3 films sources).....	232
<i>Figure IV.42</i> : Résultats typiques de profils expérimentaux adimensionnés de concentration et leur ajustement pour le phénanthrène dans du PEBD à 40 °C.....	234
<i>Figure IV.43</i> : Valeurs identifiées de F_0 en fonction du rapport t/l^2 pour 4 sondes fluorescentes dans du PEBD à 40 °C, et valeurs de D correspondantes calculées à partir des valeurs de F_0 identifiées.....	234
<i>Figure IV.44</i> : Bruit caractéristique identifié dans un échantillon de molécules fluorescentes de rubrène dispersées dans du PEBD. Effet de l'accumulation sur le niveau de bruit et sur la linéarité du signal.....	238
<i>Figure IV.45</i> : Cinétiques de blanchiment (photooxydation) caractéristiques (pixel moyenné et normalisé) pour 5 expériences (rubrène dans PEBD).....	240
<i>Figure IV.46</i> : Influence de la température sur les cinétiques de blanchiment.....	241
<i>Figure IV.47</i> : Simulation de l'échauffement créé par le faisceau laser dans la région blanchie et son transfert dans l'échantillon. Gradient de température et cinétique de température.....	243
<i>Figure IV.48</i> : Images brutes en intensité avant et après blanchiment. Deux plans sont blanchis.....	244
<i>Figure IV.49</i> : Variations des profils en intensité projetés et filtrés (correspondant à la figure IV.48) en fonction du temps.....	245
<i>Figure IV.50</i> : Critère de distance normalisé en fonction de la valeur théorique de F_0 pour chaque image de la série présentée sur la figure IV.48.....	246
<i>Figure IV.51</i> : Variations des profils (4 bandes) en intensité projetés avec le temps.....	247

Figure IV.52 : Motif 2D (champ $465 \times 465 \mu\text{m}^2$) initial et après 24 minutes. Valeurs de F_0 en fonction du rapport t/l^2 . Valeurs de D correspondantes calculées à partir des valeurs calculées de F_0 248

Figure IV.53 : Variation des valeurs de D pour le rubrène dans du PEBD à 21 °C en fonction de l'épaisseur du blanchiment en μm . Distribution des valeurs de D 249

Nomenclature

Principaux symboles

\vec{a}	accélération
A^\dagger	énergie libre exprimée à partir du temps d'attente entre sauts
$C _{r,z,t}$	concentration en fluorophores dans le volume confocal
d_a	densité de la phase amorphe ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
d_c	densité de la phase cristalline ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
D	coefficient de diffusion ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)
E_a	énergie d'activation
E_{ex}	énergie d'excitation
E_{em}	énergie d'émission
E_p	énergie potentielle
E_{coh}	énergie de cohésion ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
Fo	nombre de Fourier ou temps de diffusion adimensionné
h	constante de Planck
$H _{\omega_r,\theta}$	fenêtre de Han modifiée
$I_{z/x}$	facteur de forme adimensionné
$I _{r,z,t}$	intensité mesurée par le photomultiplicateur
$I_{z/x}$	facteur de forme adimensionné
J	flux de matière
k_B	constante de Boltzmann
$K _{r,z,t}$	gain en microscopie confocale
K	rapport de probabilité
l_0	longueur d'un saut
l_p	longueur de persistance (\AA)
M	masse moléculaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
P	pression (MPa)
P^{eff}	puissance effective du faisceau laser (W)
$\vec{r}_{(t)}$	trajectoire du centre de gravité d'un diffusant
R	constante des gaz parfaits
s_r^2	variances de l'intensité laser suivant r
t	temps
T	température (K)
T_g	température de transition vitreuse (K)
T_f	température de fusion (K)
U_{inter}	énergie intermoléculaire
U_{intra}	énergie intramoléculaire
U_{tot}	énergie totale
\vec{v}	vitesse
V	volume molaire ($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)
V_a	volume d'activation ($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)
V_{vdW}	volume de Van-der-Waals (\AA^3)
\vec{x}_i	vecteur position d'un atome i

α	exposant dans la loi d'échelle de type $D \propto M^{-\alpha}$
α_F^N	proportion de l'atténuation en intensité après N images
δ	paramètre de solubilité ($\text{J}\cdot\text{cm}^{-3}$) ^{1/2}
$\varepsilon^G _t$	un bruit <i>blanc</i>
$\varepsilon^P _t$	bruit de Poisson
ρ	rayon de giration (Å)
θ	angle de liaison (°)
Φ	angle de rotation (°)
ν_0	fréquence des sauts
ω	rayon du faisceau laser à la surface de l'échantillon
Θ	temps de séjour cumulé par unité de volume (s)
λ_{ex}	longueur d'onde d'excitation (nm)
λ_{em}	longueur d'onde d'émission (nm)
τ	échelle de temps
$\tau_{1/2}$	temps de demie vie
Σ	section de passage (Å ²)
$\Delta e_{(t,s)}$	critère d'erreur des moindres carrés
ΔH^\ddagger	enthalpie d'activation
ΔS^\ddagger	entropie d'activation
$\langle \rangle$	opérateur moyenne

Principales abréviations

CLPH	chromatographie liquide hautes performances
max	maximum
min	minimum
<i>msd</i>	déplacement quadratique moyen
<i>msc</i>	fluctuation du contour d'une molécule
MD	dynamique moléculaire
MTA	molécule de type additif
<i>NA</i>	ouverture numérique d'un objectif
NEMD	dynamique moléculaire hors équilibre
NEMDsc	dynamique moléculaire hors équilibre, sans canal
<i>PMT</i>	photomultiplicateur
PEBD	polyéthylène basse densité
PEHD	polyéthylène haute densité
PP	polypropylène

**INTRODUCTION
GENERALE**

INTRODUCTION GENERALE

Contexte

Les substances qui rentrent dans la formulation des matériaux d'emballage thermoplastiques (additifs, résidus de fabrication, sous-produits, monomères, auxiliaires technologiques ...) peuvent migrer de manière significative dans les aliments [Tawfik et Huyghebaert, 1999 ; Miles S. et Frewer L. J., 2001]. Les principaux migrants potentiels sont des molécules de masse moléculaire inférieure à $2000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ [Leber, 2001 ; Arvanitoyannis et Bosnea, 2004]. Les migrants ubiquitaires peuvent conduire à une exposition du consommateur chronique au cours de la vie du consommateur et doivent *a priori* faire l'objet d'une veille sanitaire particulière [Huggett *et al.*, 1998 ; Tang *et al.*, 2000]. L'évolution des matériaux d'emballage, notamment la venue de matériaux recyclés [Sasse et Emig, 1998 ; Patel *et al.*, 2000] et d'emballages actifs [Gontard, 2000], introduit de nouveaux risques pour le consommateur qui doivent être gérés de manière appropriée par la filière emballage et agro-alimentaire.

Pour les matériaux thermoplastiques susceptibles de rentrer en contact avec les aliments, il existe une réglementation harmonisée au niveau européen. Sur la base de la capacité des substances à migrer et de leurs effets toxicologiques, elle définit une liste positive de substances initiales qui peuvent rentrer dans la formulation des matériaux. Le document synoptique européen recense environ 2700 substances [CE, 2005], dont approximativement 400 sont soumises à des restrictions d'emploi. La structure de quelques unes de ces substances est représentée sur la **figure 1**. Ces restrictions d'emploi, appelées limites de migration spécifiques, s'expriment sous la forme d'une quantité maximale pouvant être désorbée dans l'aliment par unité de surface de l'emballage en contact, ou bien par une concentration maximale dans l'emballage. L'évolution récente de la réglementation européenne tend à substituer partiellement les expériences coûteuses de quantification et d'identification des contaminants par des modèles prédictifs de la migration, notamment pour démontrer la conformité des matériaux plastiques (directive 72/2002/EC, article 14). La gestion du risque relatif à la mise sur le marché d'une nouvelle substance (imposée par la

Introduction générale

directive cadre 1935/2004/EC), contribue également au développement des approches prédictives.

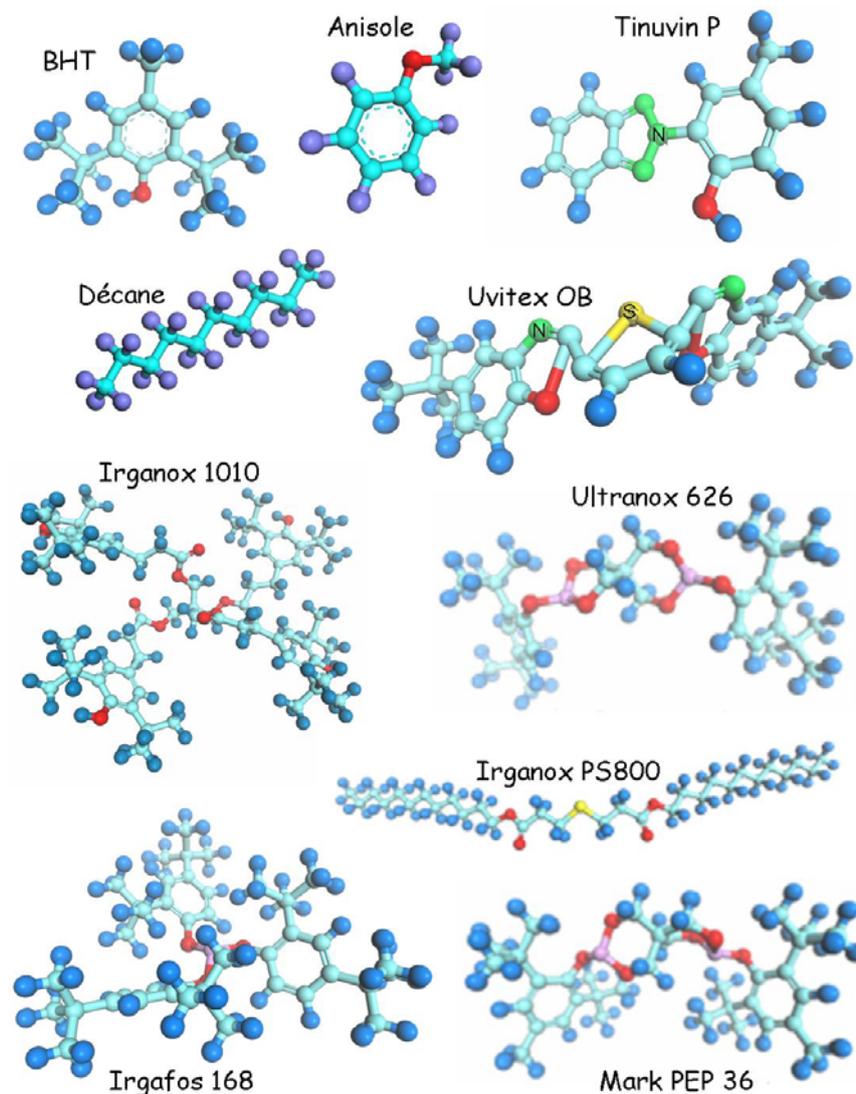


Figure 1 : Structure de quelques additifs (ou molécules de types additifs) susceptibles de migrer de l'emballage vers l'aliment.

La désorption des substances est contrôlée par la diffusion moléculaire dans la plastique, un coefficient de partage et éventuellement un coefficient de transfert de masse à l'interface emballage-aliment [Chatwin et Katan, 1989 ; Vitrac et Hayert, 2006 ; Vitrac *et al.*, 2006b et 2006c]. Pour les molécules de type additifs, notées MTA, la résistance à la diffusion est généralement la principale résistance au transfert et contrôle la cinétique de désorption. Pour les polymères de grande diffusion que sont les polyoléfines et le polyéthylène

Introduction générale

téréphtalate, de nombreuses valeurs de coefficients de diffusion ont été collectées par le groupe de travail européen SMT-CT98-7513 [CE, 2003]. Il n'existe toutefois pas de modèle pour prédire les coefficients et leur activation par la température. Dans une logique réglementaire, des surestimateurs des coefficients de diffusion ont été proposés par Piringer et Baner [2000], Helmroth *et al.* [2002] et Begley *et al.* [2005], pour surestimer le niveau de contamination par les substances en provenance de l'emballage. Ils présentent toutefois un facteur de surestimation non contrôlé, qui varie dans de très larges proportions, de l'ordre de 0.8 à 10^4 [Vitrac, 2002]. De fait, ils réduisent les conditions pour lesquelles la démonstration de la conformité peut être réalisée et ils ne peuvent être utilisés pour effectuer une veille sanitaire des niveaux de contamination des aliments ou pour évaluer l'exposition du consommateur. Dans cette logique, une approche probabiliste du risque de contamination des aliments a été développée par Vitrac et Hayert [2005] et récemment généralisée aux estimations par intervalles par [Vitrac et Hayert, 2007b]. Ces approches ont été appliquées pour l'évaluation de la contamination des aliments par des additifs ubiquitaires [Vitrac *et al.*, 2007c] et pour l'évaluation de l'exposition du consommateur [Vitrac et Leblanc, 2007d]. Pour une condition donnée, elles requièrent un estimateur non-biaisée (ni surestimée, ni sous-estimée *a priori*) du coefficient de diffusion et une évaluation de l'incertitude associée à la méconnaissance des mécanismes moléculaires ou des conditions de mise en forme du matériau (exemple d'un matériau plus ou moins cristallin).

Motivations

A la différence des liquides ou des gels, les coefficients de diffusion dans les matrices polymères présentent une très grande dispersion avec la taille [Cussler, 1997 ; Reynier *et al.*, 2001a], la forme [Berens, 1982 ; Reynier *et al.*, 2001a et 2001b] et la flexibilité [Saleem *et al.*, 1989] des diffusants. Les théories de transport moléculaire proposées pour les polymères en solution [Masaro et Zhu, 1999 ; Cheng, 2002] échouent en particulier pour prédire la gamme des coefficients de diffusion, comprises entre 10^{-11} - 10^{-17} $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$, pour les MTA de masse moléculaire comprise entre 100 et 1000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ dans les matrices polyoléfines [Reynier 2000]. Il n'existe par ailleurs aucun modèle pour prédire les grandes valeurs des énergies d'activation généralement constatées [Dole *et al.*, 2006] et une valeur de 80 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ est généralement retenue pour les matrices polyoléfines [Begley *et al.*, 2005].

Introduction générale

De manière générale, l'absence de modèle prédictif des coefficients de diffusion est un problème endémique [Neogi, 1996] dans de nombreux domaines où l'on cherche à concevoir un matériau à propriétés de transport ou de durée de vie contrôlées : techniques séparatives sur membranes denses, applications bio-médicales, biocapteurs, emballages actifs [Cahn, 2002] ... Le principal verrou à l'identification de modèles généraux est la mise en jeu de déplacements collectifs de plusieurs segments de la matrice polymère lors du transport des MTA à l'échelle moléculaire [Crank, 1975 ; Cohen et Turbull, 1959, di Benedetto et Paul 1964 ; Pace et Datner, 1979 ; Comyn, 1985 ; Koros, 1990 ; Vieth, 1991 ; Neogi, 1996 ; Kovarski, 1997]. Or les matériaux polymères sont constitués d'une matrice dense tridimensionnelle de chaînes enchevêtrées, caractérisée par un grand nombre d'échelles caractéristiques de temps et d'espace [Brydson, 1999 ; Kenin, 1999]. Une description consistante du transport moléculaire des MTA doit tenir compte de la topologie des sites de sorption [Greenfield et Theodorou, 1998 ; Greenfield et Theodorou, 2001 ; Neyertz et Brown, 2004], de la grande dispersion des énergies d'interaction {polymère + diffusant} [Heuchel et al., 2004 ; Vitrac et Hayert, 2007], des contraintes géométriques associées au piégeage des diffusants [Deschesnes et Vanden Bout, 2001], et de la relaxation de la matrice elle-même [Müller-Plathe et al., 1993c ; Mooney et MaxElroy, 1999 ; Medick et al., 2002].

Le point de vue retenu dans ce mémoire est que la dispersion des coefficients de diffusion et des énergies d'activation de molécules qui ne ressemblent pas aux chaînes du polymère et qui sont plus grandes que les espaces accessibles entre les chaînes, est contrôlée par des phénomènes d'encagement ou de confinement. Il en résulte que toutes les configurations {polymère + MTA} tendent à être localement stables et que la translation d'un MTA requiert une réorganisation à grande échelle du polymère. Une théorie de barrières dynamiques collectives, également appelées barrières entropiques, a été proposée par Schweizer et Saltzman [2004] et pourrait s'appliquer au transport des MTA. En effet, dans le cadre de la théorie harmonique de la théorie de l'état de transition, il a été montré que la dispersion des fréquences d'échappement [Karayiannis *et al.*, 2001] et des énergies d'interaction à l'équilibre (Vitrac et Hayert, 2007) favorise les phénomènes de persistance et les corrélations spatiales dans la trajectoire des diffusants, et réduit finalement les coefficients de diffusion asymptotiques. Des phénomènes équivalents ont été décrits dans des simulations "gros grains" de polymères de chaînes de différentes longueurs [Barsky, 2000]. Ces phénomènes ne sont toutefois pas une caractéristique des polymères (c'est-à-dire des chaînes enchevêtrées) mais une propriété générale des systèmes denses soumis à des contraintes

géométriques [Keep et Pecora, 1985]. Parce que ces résultats théoriques ne peuvent être transposés directement aux structures chimiques des MTA, ce travail a pour objectif de mettre en évidence à partir de simulations [Müller-Plathe, 2001 et Tokarski *et al.*, 1997] et de données expérimentales, les phénomènes de confinement à l'échelle moléculaire dans une matrice caoutchoutique et de les associer aux propriétés du diffusant.

Organisation du mémoire

Le mémoire est organisé en 4 chapitres.

- Le chapitre bibliographique présente les propriétés des polymères qui influencent la diffusion moléculaire et qui permettent de dégager une interprétation des mouvements de translation des MTA. La structure et l'organisation multi-échelles des matériaux thermoplastiques sont tout d'abord présentées. Le processus de diffusion est ensuite envisagé sous forme phénoménologique comme la succession de déplacements non-corrélés, et associé à des lois d'échelles en fonction du nombre de degré de liberté au sein de la molécule diffusante. La théorie harmonique de l'état de transition est utilisée pour proposer une interprétation continue de la diffusion entre l'échelle moléculaire et l'échelle macroscopique. Les méthodes de mesure des coefficients de diffusion sont répertoriées et analysées en fonction de l'échelle de mesure. La capacité à simuler la trajectoire des diffusants à partir de simulation de la dynamique moléculaire est finalement discutée.
- Les objectifs et la démarche combinant approches expérimentales et simulations sont détaillés dans un second chapitre.
- Un troisième chapitre présente les matériels et méthodes utilisés pour mener à bien ces travaux.
- Les principaux résultats sont repris dans le quatrième et dernier chapitre, et décomposés en quatre sections relativement indépendantes. Le rôle du confinement géométrique des MTA est tout d'abord mis en évidence à partir d'une analyse de données expérimentales des coefficients de diffusion et d'une interprétation de la marche aléatoire des MTA à partir de la fluctuation des positions des atomes des MTA. Le confinement et les transitions entre deux configurations confinées sont analysés par simulations de la dynamique moléculaire hors équilibre. Le rôle du volume d'activation est particulièrement souligné et comparé aux données expérimentales obtenues à partir des valeurs de

Introduction générale

coefficients de diffusion obtenues sous hautes pressions. La compréhension de l'effet des contraintes géométriques obtenues est utilisée pour proposer une approche par homologie des capacités à diffuser des MTA. La capacité des descripteurs géométriques retenus à classer les MTA et à prédire les coefficients de diffusion est analysée dans une troisième section à partir notamment des données collectées par le groupe de travail européen SMT-CT98-7513 [CE, 2003]. La dernière section des résultats discute la capacité à mesurer *in situ* des coefficients de diffusion et des énergies d'activation dans des polymères semi-cristallins. Cette contribution méthodologique évalue notamment l'échelle d'espace critique pour laquelle le coefficient de diffusion dans un matériau semi-cristallin ne peut plus être considéré comme homogène. Ces effets à l'échelle du micromètre ne sont pas accessibles à la simulation par dynamique moléculaire.

CHAPITRE I

BIBLIOGRAPHIE

– CHAPITRE I – BIBLIOGRAPHIE

Ce chapitre présente les propriétés des polymères qui influencent la mobilité des chaînes et le transport de matière dans les matériaux. Les mécanismes moléculaires de diffusion des additifs et leur activation par la température sont discutés dans le cadre de théories issues de la physique statistique et de la matière condensée. Ce chapitre bibliographique est structuré en 5 parties relativement indépendantes de manière à introduire progressivement les concepts à la base de l'interprétation de la diffusion moléculaire dans ce mémoire.

La structure et l'organisation des matériaux thermoplastiques est introduite dans une **première partie**, à différentes échelles d'observation, du niveau atomique à celui de la microstructure voire de la macrostructure. Sachant que la diffusion est généralement décrite comme un processus de dispersion dans un milieu homogène, il s'agit ici de dégager une représentation adaptée aux matériaux thermoplastiques, qui prenne en compte à la fois la topologie des chaînes dans les régions amorphes (ou désordonnées) du polymère et la structuration des régions ordonnées.

La **seconde partie** présente de manière phénoménologique la diffusion à partir des concepts de marche aléatoire, des lois d'échelles comme la corrélation du coefficient de diffusion avec la masse moléculaire du diffusant y sont discutées. Le comportement diffusif des molécules de type additif (MTA) est en particulier comparé aux lois d'échelles connues pour l'autodiffusion des longues chaînes enchevêtrées du polymère et la diffusion de molécules de faible masse (gaz ou molécules volatiles). Il s'agit ainsi de montrer que la translation des MTA est principalement contrôlée par les contraintes géométriques et les mouvements collectifs des chaînes du polymère.

Les concepts d'activation par la température à l'échelle macroscopique sont introduits dans une **troisième partie**, à partir d'une représentation des "sauts" activés dans le cadre de la théorie harmonique de l'état de transition.

La **quatrième partie** regroupe des méthodes de détermination expérimentale des coefficients de diffusion des MTA, à différentes échelles d'observation. Cette partie expose notamment les principes de la mesure expérimentale à partir d'études cinétiques et d'études de profils de concentration. Une méthode de mesure *in situ* est plus particulièrement détaillée dans le but d'évaluer des valeurs locales des coefficients de diffusion et des paramètres d'activation des MTA.

La **cinquième et dernière partie** regroupe des méthodes d'évaluation des trajectoires des diffusants à l'échelle moléculaire. Cette partie rappelle notamment les principes de la simulation de la dynamique moléculaire semi-empirique, et discute des contraintes de représentation des chaînes de polymère et des durées de trajectoires requises pour les MTA.

1. ORGANISATION DES MATERIAUX

THERMOPLASTIQUES

Les matériaux polymères peuvent être classés en deux catégories : les thermoplastiques et les thermodurcissables [Rault, 2002a]. Les thermoplastiques sont dérivés de polymères linéaires ou légèrement ramifiés. Sous l'action de la chaleur, les chaînes moléculaires s'écoulent les unes sur les autres. Ces matériaux deviennent alors déformables et façonnables. La structure se solidifie lors du refroidissement et peut être modifiée par un nouvel échauffement au-delà du point de fusion [Boudet, 2003]. Les processus de ramollissement et de durcissement n'impliquent aucune modification chimique et sont donc répétables. Cette propriété permet leur recyclage. A l'inverse, les thermodurcissables adoptent leur structure définitive au premier refroidissement et ne peuvent être mis en œuvre qu'une seule fois. Des liaisons covalentes se forment entre les chaînes (réticulation) de manière irréversible, ce qui rend ces matériaux non recyclables. Les thermoplastiques représentent aujourd'hui 80% des applications polymères.

1.1. Principaux polymères utilisés dans les emballages alimentaires

Les matériaux d'emballage thermoplastiques sont obtenus à partir de un ou plusieurs polymères. Les polymères sont des macromolécules constituées par un enchaînement répétitif de motifs élémentaires ou monomères. Dans ce mémoire, l'étude est limitée aux seuls homopolymères formés d'un seul type de monomère. Le **tableau I.1** présente la structure chimique de quelques polymères usuels utilisés dans le domaine de l'emballage alimentaire. La répartition des matériaux par grande famille dans les applications alimentaires est analysée dans la **figure I.1**. La nature du groupement chimique R influe considérablement sur la taille du monomère, la rigidité de la chaîne de polymère et les interactions entre chaînes. A titre d'exemple, l'électronégativité de l'atome de chlore et sa plus grande taille comparée à celle d'un atome d'hydrogène sont responsables de la forte cohésion des chaînes du polymère.

Tableau I.1 : Structure chimique de quelques polymères.

Monomère	Motif élémentaire $\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{R} \end{array} \right]_n$	Polymère	Sigle	Classe ou famille
éthylène	$R = H$	polyéthylène	PE	polyoléfines
propylène	$R = CH_3$	polypropylène	PP	polyoléfines
styrène	$R = \text{C}_6\text{H}_5$	polystyrène	PS	polyvinyles
chlorure de vinyle	$R = Cl$	poly(chlorure de vinyle)	PVC	polyvinyles
acide téréphtalique éthylène glycol	$HOOC-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ $HO-CH_2-CH_2-OH$	poly (téréphtalate d'éthylène)	PET	polyesters

Pour les monomères présentant une stéréo-isomérie, la régularité des motifs est modifiée par la position du groupement R par rapport au plan moyen de la chaîne. Cette propriété est appelée tacticité et affecte la capacité des chaînes à s'orienter dans la même direction dans une lamelle cristalline [Fontanille et Gnanou, 2002]. Un polymère est isotactique si les groupements R sont placés du même côté, syndiotactique si les groupements sont alternés et atactique s'ils sont placés de façon aléatoire.

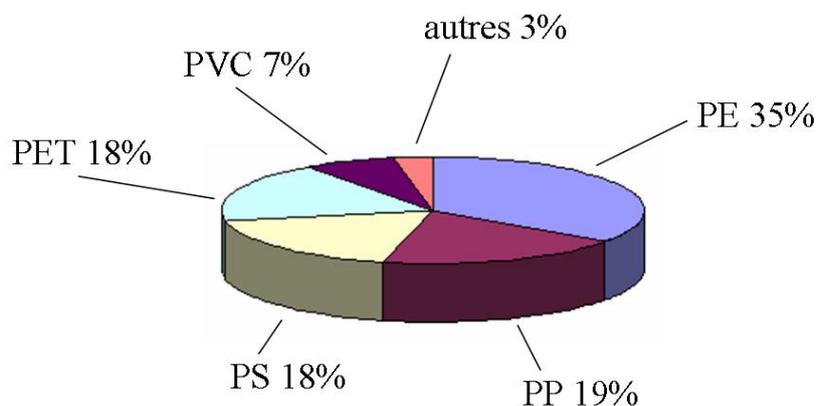


Figure I.1 : Répartition des principaux polymères utilisés dans le domaine de l'emballage alimentaire [d'après Feigenbaum, 2002] : polyéthylène (PE), polypropylène (PP), polystyrène (PS), polyéthylène téréphtalate (PET) et polychlorure de vinyle (PVC).

La fabrication des polymères et l'élaboration des emballages nécessitent l'utilisation d'additifs [Reynier, 2000 ; Pfaendner, 2006]. Il s'agit en particulier d'adjuvants technologiques (colorants, plastifiants, lubrifiants) qui modifient les propriétés des matériaux

et de stabilisants (antioxydants, antiUV) dont le rôle est de permettre aux polymères de conserver leurs propriétés physico-chimiques au cours du temps. Les principaux types d'additifs sont listés dans le **tableau I.2**. A titre d'illustration, les antioxydants phénoliques encombrés et phosphites sont indispensables dans la formulation des matériaux polyoléfines. Ils protègent le matériau de la thermo-oxydation lors de la mise en œuvre et de l'utilisation du matériau, et prolongent la durée de vie du matériau [Verdu, 2002]. Les réactions de thermo-oxydation sont des réactions radicalaires contrôlées par la disponibilité en oxygène et conduisent à une rupture des chaînes de polymère. Au-delà d'un nombre critique de coupures, la cohésion du matériau est perdue. Il est important de noter que les additifs majoritaires antioxydants et plastifiants ont généralement des structures chimiques différentes des monomères et des tailles très supérieures à ces derniers. Les additifs, substances non liées de façon covalente aux chaînes de polymère, constituent une source de migrants potentiels de l'emballage vers l'aliment qu'il contient.

Tableau I.2 : Principaux types d'additifs utilisés dans les matériaux d'emballage plastiques [d'après Stevens, 1993].

Additifs	Polymères				
	PE	PP	PS	PVC	PET
Antioxydant	X	X	X	X	
Stabilisant à la chaleur				X	
Stabilisant UV	X	X	X	X	
Antistatique	X	X	X	X	X
Modificateur d'impact	X	X	X	X	X
Initiateur			X	X	
Catalyseur	X	X			X
Lubrifiant	X	X	X	X	X
Plastifiant			X	X	
Charges	X	X	X	X	X
Renforts	X	X	X	X	X

La suite du document détaillera plus particulièrement les propriétés des matériaux thermoplastiques polyoléfines : polyéthylène (PE) et polypropylène (PP). Ces matériaux semi-cristallins représentent aujourd'hui 55% des matières plastiques en contact avec les aliments.

1.2. Organisation multi-échelles des polymères semi-cristallins

Les matériaux polymères sont constitués de chaînes enchevêtrées dont l'organisation n'est pas complètement aléatoire. Cette organisation fait apparaître une structure hiérarchisée à plusieurs échelles d'observation [Lakes, 1993 ; Crawshaw et Windle, 2003]. Elle est responsable d'une grande dispersion des mouvements des segments des chaînes dans le temps et l'espace [Theodorou, 2000]. La **figure I.2** illustre l'organisation d'un matériau polymère de type polyéthylène à différentes échelles d'observation.

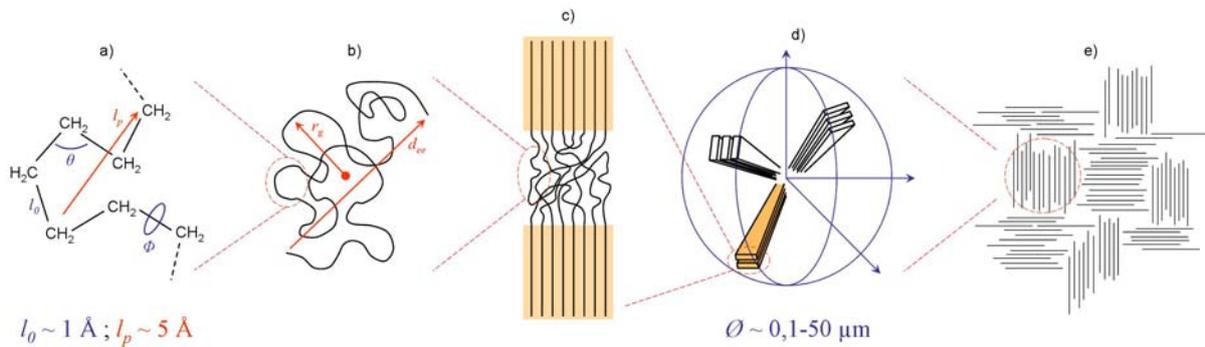


Figure I.2 : Représentation schématique de l'organisation multi-échelles des matériaux polymères de type polyéthylène, avec l_0 la longueur d'une liaison C-C, l_p la longueur de persistance, θ l'angle de liaison, Φ l'angle de rotation, r_g le rayon de giration et d_{ee} la distance entre les extrémités d'une chaîne. (a-b) Chaînes de polymère d'après [Baschnagel et al., 2004](#). (c) Organisation semi-cristalline avec une lamelle d'après [Haudin et Monasse, 1996](#). (d) Représentation schématique d'un sphérolite d'après [Callister, 2001a](#). (e) Modèle à deux phases d'un semi-cristallin d'après [Müller-Plathe, 1993a](#).

A l'échelle des unités monomères (**figure I.2(a)**), les contraintes de torsion le long de la chaîne confèrent une certaine rigidité impliquant quelques monomères. Les conformations des segments du polymère sont caractérisées par les angles de liaison (θ) et de rotation (Φ) et une longueur de persistance (l_p). La longueur de persistance décrit de la longueur de corrélation ou l'effet mémoire des conformations des chaînes du polymère.

Les propriétés macroscopiques dites "universelles", comme le volume spécifique et les propriétés élastiques, sont quasiment complètement déterminées par les paramètres précédents : θ , Φ et l_p [[Baschnagel et al., 2004](#)]. A une échelle supérieure à l_p , les chaînes perdent "mémoire" de leur conformation et sont considérées comme flexibles. Elles adoptent une conformation de chaîne gaussienne où les monomères sont répartis aléatoirement le long de la chaîne principale [[Marques et Joanny, 1996](#)]. La conformation de la chaîne mélangée

aux autres chaînes est caractérisée par son rayon de giration et la distance entre les extrémités de la chaîne (figure I.2(b)).

Tableau I.3 : Exemples de longueur de liaison l_0 et d'angle de liaison θ [Vollhardt et Schore, 1999].

Liaison	l_0 (Å)	Angle	θ (°)
$C-C$	1,54	$C-C-C$	112
$C-H$	1,09	$C-C-H$	109,5
		$H-C-H$	107

La très grande longueur des chaînes du polymère (pouvant atteindre le μm) autorise autant de configurations étirées que de configurations ramassées ou repliées [Obukhov, 1984]. Quand la mobilité locale des chaînes le permet (en fonction des frottements des monomères, de la rigidité des segments et de la température), les chaînes du polymère tendent à s'orienter localement dans une même direction, créant ainsi des structures ordonnées de type lamelle cristalline. A une échelle plus grande, les lamelles s'organisent en feuillets, eux-mêmes assemblés en une structure sphérique (sphérolite) lorsque le matériau n'est pas précontraint (pas d'étirement) lors du refroidissement (figure I.2(c)).

Les sphérolites étroitement imbriqués entre eux forment une structure polycristalline plus ou moins ordonnée figure I.2(d). La morphologie finale du matériau dépend de la cinétique de refroidissement, de la présence de contraintes et d'additifs [Schultz, 1984 ; Gránásy *et al.*, 2004]. Le facteur prédominant dans la formation de la structure est la capacité à diffuser par translation (croissance de la lamelle) et par rotation (perte d'orientation).

Les échelles ne peuvent toutefois pas être dissociées même lorsque seule l'échelle moléculaire est considérée. En effet, les mêmes segments de polymère appartiennent à la fois aux régions amorphes et aux régions cristallines. Les parties amorphes sont décomposées en régions amorphes liées entre les lamelles cristallines et en régions amorphes libres plus mobiles entre les sphérolites [Haudin et Monasse, 1996].

La présence de zones cristallines affecte donc la mobilité des chaînes dans les parties amorphes et les mouvements collectifs au sein de la matrice polymère, et crée des zones denses qui seront inaccessibles à la diffusion des molécules de type additif (MTA).

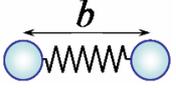
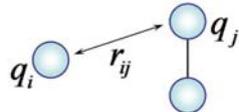
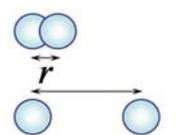
1.3. Facteur contrôlant la cohésion du système macromoléculaire

1.3.1. Energies d'interaction moléculaires

Les angles θ et Φ et la longueur de persistance l_p dépendent à la fois des liaisons covalentes le long de la chaîne et des interactions faibles entre monomères voisins d'une même chaîne ou d'une chaîne voisine. Ces interactions se décomposent en interactions électrostatiques et en interactions de Van-der-Waals [Soldera, 2003 ; Malliavin, 2003], et imposent le degré de friction entre les monomères. Puisque que les contraintes intra-et inter-chaînes ne se distinguent pas, les propriétés des polymères peuvent être simulées à partir d'une seule et unique chaîne périodique [Karlsson, 2002]. Cette approximation néglige toutefois les effets des bouts de chaîne.

Le **tableau I.4** regroupe les ordres de grandeur des principales énergies d'interactions mises en jeu dans les polymères.

Tableau I.4 : Ordre de grandeur des principales énergies mises en jeu dans les polymères [Pannetier, 1966 ; Israeachvili, 1991], et potentiel d'interaction associé [Sun, 1998].

Contribution	Représentation	Potentiel d'interaction	Energie		
			en kJ·mol ⁻¹	× $k_B \cdot T$	
				T = 25°C	T = 150°C
Covalente :					
Liaison covalente (élongation)		$U_{\text{élong}} = \sum_b D_b \left[1 - e^{-\alpha(b-b_0)^2} \right]$	150-850	60-343	42-242
Non covalente :					
Interaction électrostatique		$U_{\text{élec}} = \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$	25-50	10-20	7,1-14
Interaction de Van der Waals		$U_{\text{vdw}} = \sum 4\epsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$	2-12	0,8-4,8	0,6-3,4

avec k_B la constante de Boltzmann, b la longueur d'une liaison covalente, b_0 sa longueur minimale, ϵ_0 la permittivité relative (ou constante diélectrique), q_i et q_j les charges partielles portées par les atomes i et j en interaction et séparés par une distance r_{ij} , ϵ la profondeur du potentiel, r la distance entre atomes non liés, et r_0 le diamètre de collision relié au rayon de Van-der-Waals des atomes.

Les interactions de Van-der-Waals sont du même ordre de grandeur que l'énergie cinétique des fluctuations thermiques ($k_B \cdot T$) et peuvent donc être "cassées" par l'agitation thermique. Les interactions électrostatiques limitent fortement la capacité des chaînes à glisser les unes par rapport aux autres. Le matériau ne peut alors être modifié qu'à très haute température. Les polyoléfines ne présentent pas d'interaction électrostatique entre chaînes (sauf lors d'ajout de certains additifs). Les interactions de Van-der-Waals, faibles et de courte portée [Kausch *et al.*, 2001], assurent ainsi la cohésion de l'ensemble des polyoléfines.

1.3.2. Energie de cohésion

De manière formelle, l'énergie de cohésion E_{coh} d'un polymère dans un état condensé est définie par la différence d'énergie entre l'état condensé (solide ou liquide) et l'état gazeux, c'est-à-dire en supposant que les chaînes sont suffisamment distinctes des unes des autres pour ne pas interagir entre elles [van Krevelen, 1990]. Dans le cas de liquides, l'énergie de cohésion est propre à la chaleur latente de vaporisation. Dans le cas des polymères, l'énergie de cohésion doit être moyennée sur l'ensemble des conformations des chaînes du polymère :

$$E_{coh} = \langle U_{inter} \rangle = \langle U_{tot} \rangle - \langle U_{intra} \rangle = \langle V \rangle \cdot \delta^2 \quad (I.1)$$

U_{inter} étant l'énergie intermoléculaire, U_{tot} l'énergie totale, U_{intra} l'énergie intramoléculaire, δ le paramètre de solubilité, V le volume molaire de l'espèce considérée, et $\langle \rangle$ la moyenne sur l'ensemble des conformations des chaînes.

Les interactions sont faibles à l'échelle d'un monomère, mais leur répétition tout au long des chaînes du polymère engendre une énergie de cohésion très élevée. L'énergie de cohésion rapportée au volume d'une chaîne du polymère augmente toutefois non linéairement avec le nombre de monomères pour tendre vers une valeur asymptotique quand on augmente la masse moléculaire du polymère.

Comme les polymères se dégradent avant d'être vaporisés, les énergies de cohésion sont essentiellement calculées par des méthodes indirectes [van Krevelen, 1990]. Ces méthodes s'appuient sur des techniques de contribution de groupes ajustées sur des données expérimentales, et sur une décomposition des interactions moléculaires en trois contributions:

Van-der-Waals, polaire et hydrogène. La validité des hypothèses d'additivité de l'énergie cohésive molaire est discutée par Fontanille et Gnanou [2002]. Les valeurs de l'énergie de cohésion, largement tabulées dans la littérature [van Krevelen, 1990], sont reprises dans le **tableau I.5** pour quelques polymères.

Tableau I.5 : Energie de cohésion pour quelques polymères [van Krevelen, 1990].

Système	Paramètre de solubilité δ ((J·cm ⁻³) ^{1/2})	Volume molaire V (cm ³ ·mol ⁻¹)	Energie de cohésion E_{coh} (kJ·mol ⁻¹)
polyéthylène (PE)	15.8-17.1	38,5	10-11
polypropylène (PP)	16.8-18.8	49.1	14-17
polystyrène (PS)	17.4-19.0	98.0	30-35

1.3.3. Enchevêtrement des chaînes de polymère

L'enchevêtrement des chaînes de polymère, ou boucles topologiques (**figure I.3**), contribue fortement à l'énergie de cohésion totale du système et réduit le glissement des chaînes. La formation de ces boucles plus ou moins rigides est analogue à une réticulation physique [Fontanille et Gnanou, 2002]. Ces contraintes topologiques de torsion et d'encombrement sont générées par les repliements de segments de chaînes lors de la mise en forme du matériau.

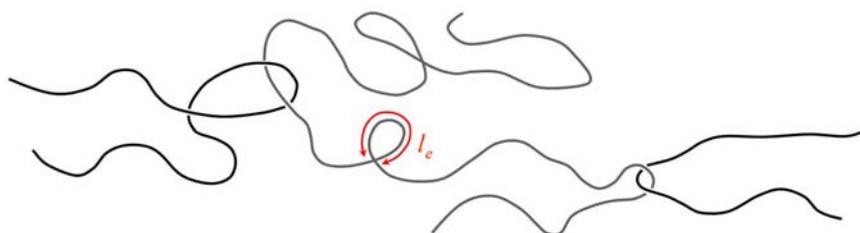


Figure I.3 : Représentation schématique de chaînes de polymère enchevêtrées les unes dans les autres (formation de nœuds d'enchevêtrement), avec l_e la longueur d'enchevêtrement.

La longueur d'enchevêtrement est définie de façon géométrique comme la longueur minimale pour avoir un repliement topologique de la chaîne. Elle caractérise la courbure moyenne d'une chaîne et s'exprime en nombre d'unités monomères ou en masse critique d'enchevêtrement [Grosberg et Khokhlov, 1991] (**tableau I.6**).

Tableau I.6 : Masses d'enchevêtrement et nombre d'unités monomères mises en jeu lors d'un enchevêtrement pour quelques polymères [Etienne et David, 2002].

Polymère	Masse d'enchevêtrement (g·mol ⁻¹)	Nombre d'unités monomères
polyéthylène linéaire	4000	143
polypropylène isotactique	6900	164
polypropylène syndiotactique	2170	52
polypropylène atactique	7050	168
polystyrène	35000 - 38000	337-365

1.3.4. Volumes libres des régions amorphes

Les espaces accessibles ou volumes libres répartis entre l'espace disponible entre les atomes (entre les volumes de Van-der-Waals), et des espaces associés aux extrémités des chaînes. Les travaux de Fox et Flory [1950] ont montré que la densité du polymère amorphe, d_a , dépendait du nombre de bouts de chaînes et donc de la masse molaire, M , du polymère :

$$d_a^{-1} = d_\infty^{-1} + 2 \cdot \frac{V_e}{M} \quad (I.2)$$

avec d_∞^{-1} le volume spécifique du polymère constitué de chaînes de longueur infinie et V_e le volume molaire autour d'une extrémité de chaîne.

Les volumes libres au sein du matériau sont estimés expérimentalement par des sondes photochromiques [Victor et Torkelson, 1987] ou paramagnétiques [Wasserman et Kovarskii, 1986], ou encore par spectroscopie d'annihilation de positrons (PALS) [Liu *et al.*, 1993 ; Suvegh *et al.*, 1999 ; Hofmann *et al.*, 2002].

Les volumes libres et leur distribution sont également déterminés à l'aide de simulations moléculaires par des techniques de grilles fines [Misra et Mattice, 1993] ou des tessellations de Delaunay-Voronoi [Rigby et Roe, 1990 ; Arizzi *et al.*, 1992 ; Greenfield et Theodorou, 1993 ; Theodorou, 1996] et une analyse géométrique de l'espace par insertion de sondes sphériques dures et de différents diamètres. Les travaux pionniers de Greenfield et Theodorou [1993] démontrent que les approches par simulation sont prédictives de la distribution expérimentale des volumes libres des polymères. La topologie des espaces libres

dans une matrice PP atactique est représentée sur la [figure I.4](#). Les volumes libres deviennent pratiquement inexistantes dès que le rayon de la sonde est supérieur à 1,5 Å.

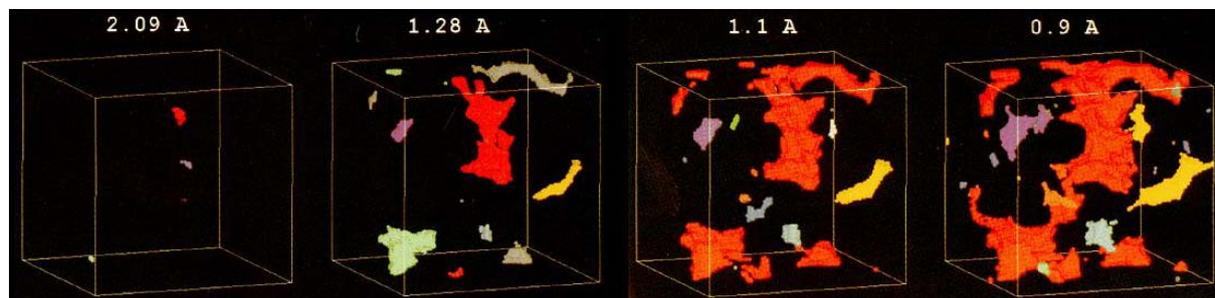


Figure I.4 : Volumes accessibles à des sondes de rayon (a) 2,09 Å (méthane), (b) 1,28 Å (hélium), (c) 1,1 Å et (d) 0,9 Å dans une matrice de PP. Les différentes couleurs représentent différents groupes discontinus d'espace accessible. [figure de Greenfield et Theodorou, 1993].

La [figure I.5](#) présente les distributions des volumes libres dans des matrices de PE linéaires. Les volumes sont déterminés par tessellations de Voronoï [Dong et Jacob, 2003]. La distribution est nettement dissymétrique à droite. Les volumes médians sont de 50 Å³ au niveau des extrémités avec des maximums au-delà de 75 Å³ ([figure I.5\(a\)](#)). Le long de la chaîne, l'empilement des monomères est plus compact avec un volume médian de 30 Å³ et un maximum inférieur aux volumes médians des extrémités ([figure I.5\(b\)](#)).

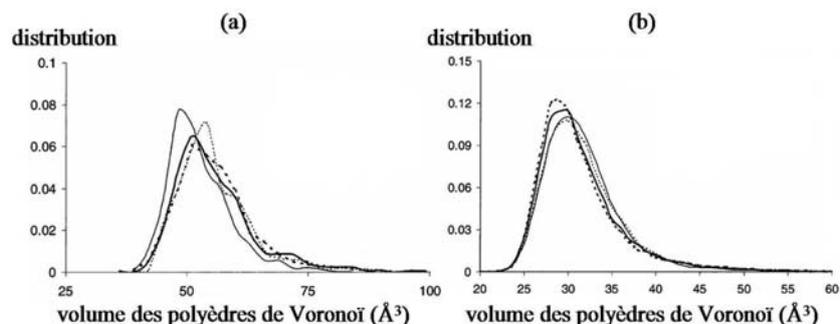


Figure I.5 : Distributions des volumes libres déterminées par tessellations de Voronoï au sein d'une matrice simulée de PE : (a) autour et (b) loin des extrémités des chaînes [d'après Dong et Jacob, 2003].

Les résultats de simulation de la dynamique des polymères [Barbieri *et al.*, 2004] montrent que les volumes libres généralement associés aux bouts de chaînes sont localisés de manière dynamique principalement au voisinage immédiat du premier/dernier monomère. L'augmentation du temps de relaxation de la structure enchevêtrée, τ , avec la longueur des chaînes est directement corrélée à la proportion des extrémités avec une loi de type :

$$\log \tau \propto -\frac{1}{M} \quad (I.3)$$

La distribution des volumes libres et les fluctuations des volumes au cours du temps contrôlent les capacités de relaxation des contraintes des chaînes de polymère.

1.4. Cristallinité

1.4.1. Transitions dans les matériaux thermoplastiques

Les matériaux thermoplastiques semi-cristallins présentent 3 transitions. On distingue à haute température les transitions dites du premier ordre, fusion ou cristallisation, qui présentent une dérivée première discontinue de l'énergie libre (volume spécifique, entropie, module élastique...). Elle est associée à une transition entre un état ordonné et un état désordonné (d'entropie conformationnelle respectivement faible et élevée) [Vandewalle, 2003]. L'évolution du volume spécifique du polymère en fonction de la température est illustrée sur la **figure I.6**. La vitesse de relaxation des polymères étant généralement plus faible que la vitesse de refroidissement, les phases cristallines et amorphes peuvent continuer à coexister en deçà de la température de cristallisation.

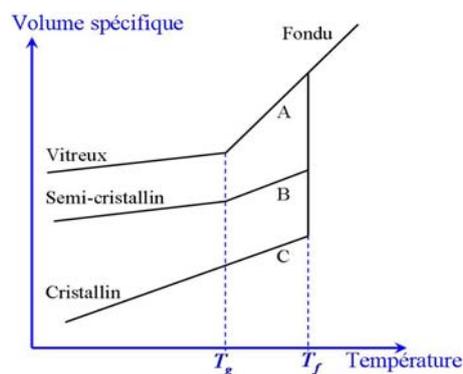


Figure I.6 : Volume spécifique en fonction de la température (refroidissement depuis l'état fondu) pour des polymères amorphes (A), semi-cristallins (B) et cristallins (C), avec T_g la température de transition vitreuse et T_f la température de fusion [figure d'après Callister, 2001b].

Quand le refroidissement est poursuivi, la densification du système continue à augmenter [Callister, 2001b]. A partir d'une certaine compaction, toutes les configurations

sont localement stables et toute évolution spontanée du système requiert le franchissement de très grandes barrières énergétiques. Seuls des déplacements extrêmement localisés sont encore possibles sur de faibles échelles de temps. Une évolution à plus grande échelle requiert des mouvements coopératifs très peu probables (et donc peu fréquents). Ils sont en effet associés à une barrière entropique, c'est-à-dire à la coévolution d'un nombre important de conformations locales [Schweizer et Saltzman, 2004]. Le concept de coopération et de longueur de coopération sous-jacent aux déplacements de plus grande amplitude est discuté par Sappelt et Jäckle [1993].

Les transitions qui contrôlent le passage d'un matériau à mobilité élevée à un matériau figé sur des faibles échelles de temps sont des transitions du second ordre. A la différence des transitions du premier ordre, elles ne sont pas associées à une réorganisation brutale du système mais à une divergence continue du temps de relaxation. Elles impliquent une variation de classe C^1 de l'entropie avec la température (seules les dérivées de l'entropie avec la température sont discontinues). La première transition du second ordre qui apparaît lors du refroidissement est la transition vitreuse. La seconde est la transition sous-vitreuse [Rault, 2002b]. Dans le cas du PE, elles sont associées respectivement à la disparition des relaxations beta et gamma [Boyd, 1985 ; Jin et Boyd, 1998] (paragraphe I.1.5.2).

1.4.2. Densité et volume spécifique des polymères semi-cristallins

La densité apparente du matériau, d , dépend de la cristallinité du matériau, θ , définie comme la fraction massique de phase cristalline dans le matériau. Sachant que les volumes spécifiques des phases cristallines et amorphes, notés respectivement d_c^{-1} et d_a^{-1} , sont des grandeurs additives, ρ est obtenu à partir d'une loi de mélange des volumes spécifiques :

$$d^{-1} = \theta \cdot d_c^{-1} + (1 - \theta) \cdot d_a^{-1} \quad (I.4)$$

Le [tableau I.7](#) présente les densités intrinsèques des phases amorphes et cristallines de quelques polymères. Il est également important de noter que la densité décroît approximativement de manière linéaire avec la température [Witt *et al.*, 2000]. La pression a par contre pour effet de réduire les volumes et d'augmenter la densité apparente. Elle conduit également à une réduction de la mobilité des chaînes du polymère [Benali *et al.*, 2001].

Tableau I.7 : Densité des phases amorphes (d_a) et cristallines (d_c) pour quelques polymères [Brandrup et al., 2003].

Densité (g·cm ⁻³)	PEBD ^a	PEBDL ^b	PEHD ^c	PP ^d	PS ^e	PET ^f	PVC ^g
d_a	0,85	0,80	0,90	0,85	1,06	1,33	1,40
d_c	1,00	1,00	1,00	0,95	1,11	1,51	1,53

a : polyéthylène basse densité (PEBD) ; b : polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL) ; c : polyéthylène haute densité (PEHD) ; d : polypropylène (PP) ; e : polystyrene (PS) ; f : polyéthylène téréphthalate (PET) ; g : polychlorure de vinyle (PVC)

1.4.3. Mécanismes de formation des lamelles cristallines

Dans le cas de petites molécules de types alcanes linéaires en mélange, la cristallisation résulte de la nucléation et de la croissance d'un germe initialement constitué par l'alignement des chaînes au-delà d'une dimension critique. La vitesse de nucléation de ce germe caractérise le degré de métastabilité du liquide [Skripov, 1973].

Dans le cas d'un matériau polymère, une chaîne ne garde pas "mémoire" de sa conformation au-delà de quelques longueurs d'enchevêtrement (c'est-à-dire qu'il n'y a pas de propagation des contraintes) et une même chaîne peut participer simultanément à plusieurs germes. Il en résulte un réseau hétérogène. Cet effet est illustré sur la [figure I.7](#). Un exemple des étapes qui accompagnent la croissance de germes est illustré sur la [figure I.8](#).

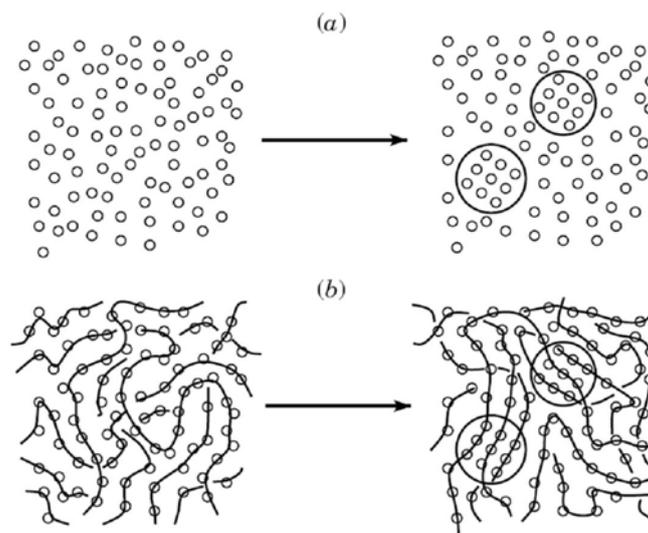


Figure I.7 : Effet de la connectivité des molécules sur la nucléation : (a) nucléation d'un liquide constitué de petites molécules et (b) nucléation d'un polymère [figure de Muthukumar, 2004].

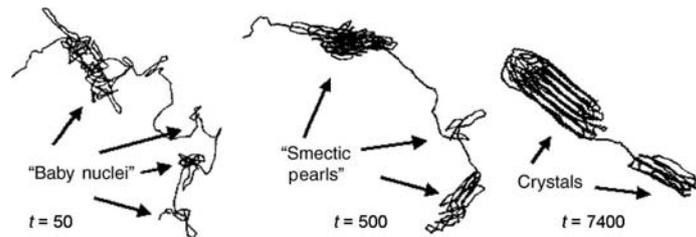


Figure I.8 : Exemple de croissance simulée de germes [figure de Muthukumar, 2004].

La faible entropie conformationnelle des chaînes du polymère est responsable d'une orientation locale et spontanée des segments de chaînes lors du refroidissement après mise en forme. La cristallisation est typiquement une transition de phase du premier ordre qui génère une structure hétérogène constituée de segments repliés en provenance de la région fondue sous-refroidie. La coexistence de régions amorphes associées à des lamelles cristallines de faible épaisseur est liée à l'impossibilité stérique des chaînes de s'associer dans des édifices de plus grande taille ou à une cristallisation extrêmement lente et sous contrôle cinétique. Ces concepts ont été initialement discutés par Flory [1969]. Une discussion sur la morphologie des lamelles et plus particulièrement sur leur épaisseur est proposée par Keller [1992]. La condition de stabilité entre un état métastable (noté par le symbole « ' »), comprenant à la fois une phase amorphe et une phase cristalline, et un état stable comprenant uniquement une phase cristalline est donnée par :

$$\frac{\sigma'}{\Delta H_f'} < \frac{\sigma}{\Delta H_f} \quad (I.5)$$

où σ et ΔH_f sont respectivement l'énergie libre de surface et l'enthalpie de fusion. La longueur critique de la lamelle est en particulier fonction du niveau de sous refroidissement par rapport à la température de fusion [Yamamoto, 1998]. Un exemple de structure est donné sur la figure I.9. Cette description permet de comprendre qu'au voisinage d'une lamelle, une chaîne aléatoire enroulée sur elle-même tend à s'absorber à la surface du cristal pour minimiser sa surface d'interaction.

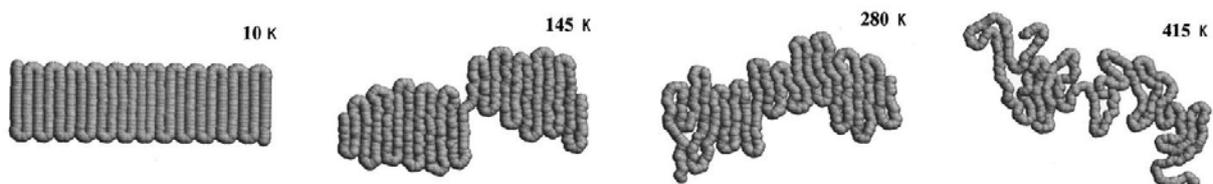


Figure I.9 : Structure typique d'une lamelle de PE à différentes températures [figure de Yamamoto, 1998]. La fusion est identifiée au voisinage de 300 K.

L'assemblage en couches denses à la surface du cristal n'est pas obtenu après un assemblage séquentiel en commençant par une extrémité mais après une succession de mouvements collectifs et coopératifs qui conduisent à une chute significative de l'entropie conformationnelle [Hu, 2001]. Un exemple de structure de lamelle cristalline obtenue par refroidissement d'un polymère amorphe est représenté sur la [figure I.10](#). Les résultats ont été obtenus par simulation "gros-grains" par Vettorel [2005].

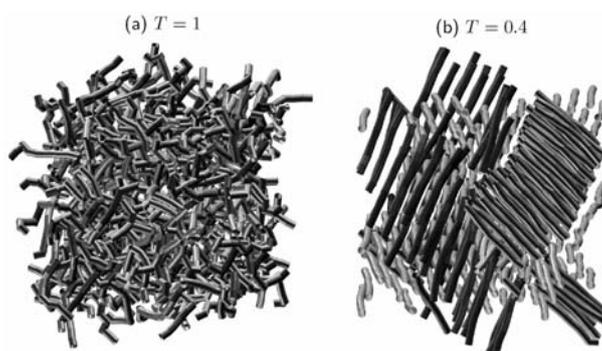


Figure I.10 : Simulation "gros-grains" de la cristallisation d'un polymère : (a) structure initiale et (b) après refroidissement [figure de Vettorel, 2005].

Malgré leur densité supérieure à celle des zones amorphes, les lamelles cristallines ne doivent pas être considérées comme des structures figées. Des basculements de chaînes à 180° au sein des régions cristallines ont été identifiés expérimentalement dans du PEHD par résonance magnétique nucléaire bipolaire du ^{13}C [Hu *et al.*, 1999]. La fréquence des basculements est de l'ordre de 10 par seconde à température ambiante, avec une énergie d'activation de l'ordre de $93 \pm 10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Des interprétations similaires ont été obtenues en interprétant les mouvements des chaînes enchâssées dans les lamelles identifiés en RMN ^{13}C comme un transport diffusif des boucles [Klein *et al.*, 1998].

Les conditions technologiques favorables à la cristallisation des polymères sont récapitulées dans le [tableau I.8](#).

Tableau I.8 : Conditions favorables ou défavorables à une cristallinité élevée [Rault, 2002b].

Favorables	Défavorables
<ul style="list-style-type: none"> • simplicité des motifs monomères • chaînes linéaires • régularité des enchaînements des motifs (formes syndiotactiques et isotactiques) 	<ul style="list-style-type: none"> • structure rigide (doubles liaisons) • ramifications longues et nombreuses • groupements latéraux encombrants (cycles) • taux élevé de réticulation chimique

1.4.4. Morphologies des structures cristallines

Quelles que soient les conditions de cristallisation à partir d'une solution ou du refroidissement du matériau initialement fondu, les chaînes cristallisent en lamelles dont l'épaisseur, notée e , est de l'ordre de 10 nm [Callister, 2001a ; Muthukumar, 2004]. Sur la base de données structurales de matériaux refroidis brutalement à différentes températures T_c , Organ et Keller [1985] ont conclu que e décroissait par rapport à son épaisseur nominale linéairement avec l'inverse du degré de sous-refroidissement $T_f - T_c$. Cette relation phénoménologique traduit qu'un refroidissement rapide ne permet pas la formation de la lamelle la plus stable.

Les cristaux de polymère présentent une multitude de morphologies avec une grande variété d'organisations hiérarchiques : structures en forme de rubans, structures lamellaires, de dimensions typiques $10 \times 100 \times 1000 \text{ nm}^3$ [Perez, 2001]. L'espace entre les lamelles est légèrement supérieur à 10 nm [Haudin et Monasse, 1996]. Ces lamelles, séparées par des zones amorphes, sont le plus couramment agrégées dans une supra-structure à symétrie radiale appelée sphérolite (figure I.11(c)).

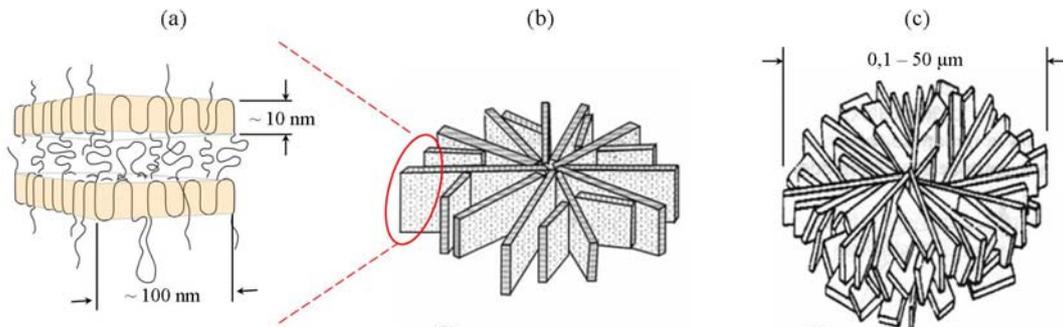


Figure I.11 : Morphologies et grandeurs caractéristiques des cristallites dans polyoléfines : (a) organisation des chaînes en structures lamellaires avec des molécules de connexion entre les phases amorphes et cristallines ; (b) orientation dans le plan ; (c) sphérolite [figures (b-c) de Dutriez, 2004].

L'arrangement radial des lamelles par rapport au centre de germination produit une biréfringence qui permet d'observer les sphérolites en microscopie optique entre polariseur croisés (figure I.12, forme caractéristique en croix de malte). La présence de chaînes moléculaires de connexion entre les phases amorphes et cristallines a été initialement proposée par Keith et Padden en 1959 pour justifier les propriétés mécaniques du PE [Cazenave, 2005]. Shen *et al.* [1992] ont mis en évidence cet espace inter-lamellaire par spectroscopie Raman.

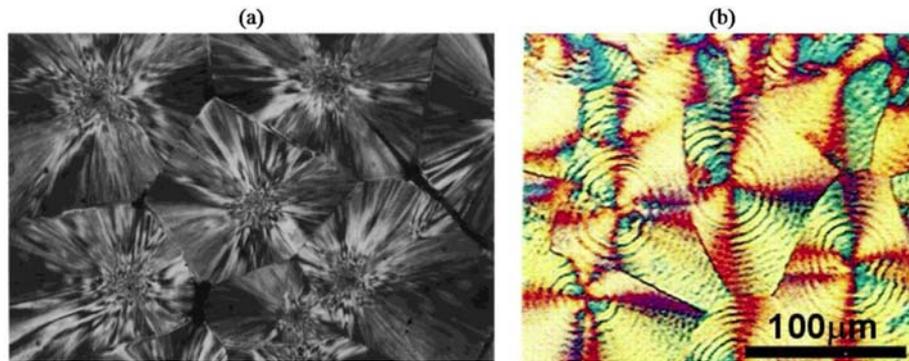


Figure I.12 : Observations de sphérolites par microscopie en lumière polarisée :
 (a) PP isotactique [Maiti *et al.*, 2000] et (b) PE [Murayama, 2002].

Puisque les segments de chaînes de l'espace inter-lamellaire amorphe participent également au repliement dans les lamelles, ils sont préférentiellement en tension [Schultz, 1984] et soumis à des contraintes géométriques de confinement [Danch *et al.*, 2003]. Une schématisation des différentes configurations possibles est reproduite sur la *figure I.13*. Leur dynamique est différente des segments présents participant à l'amorphe libre non engagé dans les cristallites [Hedenqvist *et al.*, 1996].

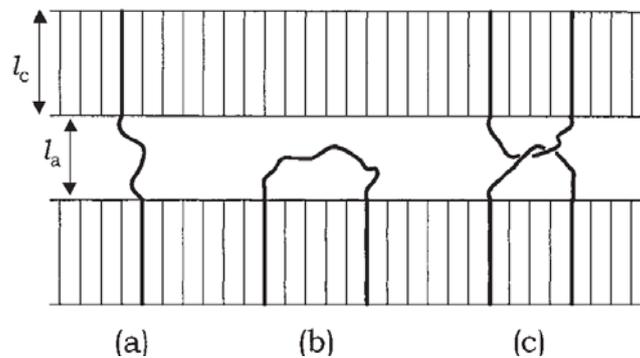


Figure I.13 : Schéma de trois configurations rencontrées pour des segments de chaînes participant à l'espace inter-lamellaire: (a) chaîne de connexion, (b) boucle lâche et (c) boucles lâches enchevêtrées [figure de Séguéla, 2005]. l_c et l_a sont les épaisseurs respectives des phases cristallines et amorphes.

D'un point de vue technologique, la morphologie des zones cristallines est contrôlée par l'addition d'agents nucléants et les conditions de mise en œuvre (contraintes mécaniques, cinétique de refroidissement) [Saville, 1989 ; Hamouda, 2000]. Des différences de morphologie peuvent également être observées en présence de ramifications latérales le long des chaînes du polymère. Les caractéristiques des lamelles cristallines des polyéthylènes haute densité (PEHD) et basse densité linéaire (PEBDL) sont présentées sur la *figure I.14*. Des structures intermédiaires intégrant des lamelles et des chaînes en extension peuvent

également être obtenues [Fontanille et Gnanou, 2002]. En présence de contraintes uniaxiales (écoulement de cisaillement, étirage) en solution ou à l'état fondu, la structure la plus probable est hélicoïdale, à symétrie cylindrique (appelée "shish-kebab").

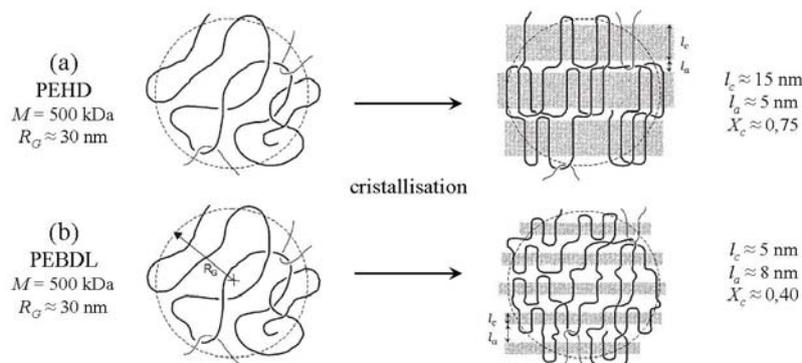


Figure I.14 : Morphologie schématique des lamelles cristallines : (a) PEHD et (b) PEBDL [figure d'après Séguéla, 2005], avec M la masse molaire, R_G le rayon de giration et X_c le taux de cristallinité.

1.5. Relaxations des polymères

1.5.1. Interprétation mécanistique de la relaxation des polymères

On appelle relaxation les déplacements des segments de polymère qui sont responsables de la dissipation de l'énergie de déformation stockée dans le matériau. Ce mécanisme est spontané et contrôlé par l'agitation thermique. La topologie de la chaîne entraîne des déplacements dont l'amplitude varie de quelques liaisons covalentes à son rayon de giration, soit 2 à 4 ordres de grandeur en termes d'échelle spatiale. En raison d'une très forte augmentation (non linéaire) de la période d'un déplacement avec son amplitude, les échelles de temps dans les matériaux amorphes caoutchoutiques varient entre 10^{-13} s et 10^{-3} s , et atteignent 10^3 s dans les matériaux thermoplastiques vitreux [Paul et Smith, 2004].

Aux grandes échelles de temps et d'espace, la topologie des chaînes (enchevêtrement, alignement...) et les effets entropiques (nombre de conformations accessibles) sont les principaux paramètres qui contrôlent les propriétés macroscopiques des polymères. La structure chimique et les considérations énergétiques contrôlent les relaxations les plus rapides. Le couple de torsion joue notamment un rôle central dans la propagation de la déformation des chaînes et les changements conformationnels [Paul et Smith, 2004]. Les différentes échelles mises en jeu dans la relaxation des polymères (illustrées sur la figure I.15)

soulignent en particulier la nécessité de mouvements coopératifs non locaux pour la réalisation des relaxations de plus grande amplitude. Les déplacements de faible amplitude requièrent un autre type de mouvements coopératifs localisés au voisinage des restrictions géométriques (effet de confinement).

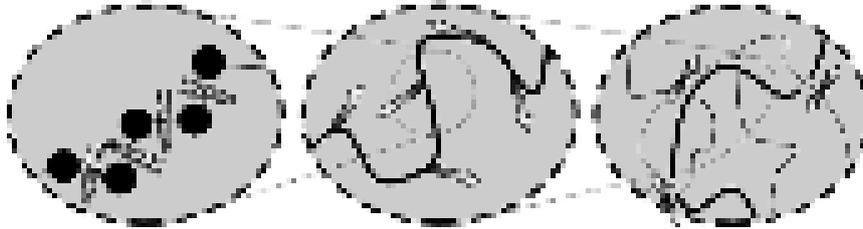


Figure 1.15 : Illustration de la relaxation des polymères à différentes échelles [figure de Paul et Smith, 2004]. La structure chimique est détaillée à gauche. Le mouvement à plus grande échelle présenté au milieu met en jeu des segments de chaînes désenchevêtrées ou plus courtes que la longueur d'enchevêtrement ; ce type de mouvement, localement isotrope, est contrôlé par l'entropie, les autres chaînes participant uniquement à la friction. Pour les longues chaînes (à droite), les enchevêtrements avec les autres chaînes dominant et confinent la chaîne pour suivre son propre contour.

Parce que les relaxations doivent être envisagées à la fois sur le plan énergétique dans le temps et l'espace, il est difficile d'obtenir une représentation unifiée de l'ensemble des relaxations (relaxations sous contrôle énergétique et relaxations sous contrôle cinétique). Les modèles de type "volume libre" sont intuitifs et phénoménologiques. Ils restent adaptés à la description des mouvements collectifs locaux sous contrôle géométrique mais échouent pour expliquer les déplacements collectifs qui conduisent à la cristallisation ou à une rigidification des chaînes quand le système est compacté. Les approches catastrophistes de Gibbs et Dimarzio (dites de barrière entropique dynamique entre un état désordonné libre et un état ordonné ou un état désordonné figé), sont particulièrement adaptées à la prise en compte des hétérogénéités des échelles d'espace mises en jeu (mouvements coopératifs locaux et non locaux) [Schweizer et Saltzman, 2004]. Ces concepts liés à la très forte réduction des conformations accessibles aux segments rigides ont été discutés par Gibbs [1956] et analysés par simulations Monte-Carlo par Baschnagel *et al.* [1997].

1.5.2. Relaxations du polyéthylène

A température élevée toutes les relaxations coexistent et toutes les conformations sont accessibles. Quand la température décroît, les relaxations avec les amplitudes et les énergies

d'activation les plus grandes finissent par disparaître. Par convention, les relaxations dans les polymères sont identifiées par une lettre grecque dans l'ordre des températures décroissantes [McCrum *et al.*, 1967]. La définition des transitions peut toutefois varier selon les auteurs en fonction de la méthode retenue pour leur évaluation (en particulier en fonction de la fréquence de sollicitation). Les principales transitions associées à la disparition d'une relaxation sont identifiées en présence d'une sollicitation périodique (sollicitation mécanique, diélectrique ou magnétique). L'énergie d'activation est obtenue à partir de la loi de dépendance du déphasage avec la température [Danch *et al.*, 2003] ou de la variation de la réponse en fonction de la fréquence [Compan *et al.*, 1996]. Dans les deux cas, un comportement arrhénien est supposé et les calculs sont très sensibles aux erreurs expérimentales.

Même si l'interprétation moléculaire des relaxations du PE est encore largement discutée dans la littérature, leur codification a été proposée dans des travaux précurseurs, notamment ceux de Crissman et Passaglia [1966], Eby et Colson [1970], Davis et Eby [1973], Ahmad et Charlesby [1975] et Khanna *et al.* [1985]. Le **tableau I.9** récapitule les propriétés des trois premières relaxations du PE en fonction de sa densité (et donc de sa cristallinité).

Tableau I.9 : Caractéristiques des différentes relaxations du polyéthylène.

Relaxation	Type de PE [†]	Température (°C)	Energie d'activation apparente (kJ·mol ⁻¹)	Interprétation moléculaire
α	PEHD	52 ^a 20 à 75 ^c	83-103 ^b 116 ^c	relaxation du cristal : zone cristalline et zone amorphe
	PEBD	18 ^a	97 à 118 ^d 141 à 176 ^d	
	PEBDL	30 ^a	<i>n.d</i>	
	PE	10 à 50 ^a	<i>n.d</i>	
β	PEHD	-60 à 10 ^c	<i>n.d</i>	mouvements de vilebrequin dans les régions amorphes et zones intercrystallites (mouvements "micro-browniens"), mouvements entre régions caoutchoutiques et vitreuses
	PEBD	<i>n.d</i>	114 à 115 ^d	
	PEBDL	-36 à -28 ^a	253 à 264 ^a	
	PE	-70 à 10 ^a	<i>n.d</i>	
γ	PEHD	-120 ^c	<i>n.d</i>	rotation des groupements -CH ₂ - (dans les régions amorphes et cristallines)
	PEBD	-115 à -110 ^b	20 à 25 ^d	
	PEBDL	-70 à -60 ^a	75 à 92 ^a	
	PE	-120 à -70 ^a	<i>n.d</i>	

[†] Certains auteurs caractérisent le PE en fonction de sa densité (PEHD, PEBD), dans le cas contraire le terme générique PE est utilisé.

a : Compan *et al.* [1996] ; b : Hu *et al.* [1999] ; c : Men *et al.* [2003] ; d : Matsuo *et al.* [2003]

La première relaxation, notée alpha, est associée à la relaxation du cristal du PE avant sa fusion [Eby et Colson, 1970]. En raison de la forte dépendance de cette transition à l'histoire du matériau, son mécanisme moléculaire n'est pas complètement élucidé. Il a été proposé de le décomposer en deux contributions : des déplacements au sein de la lamelle cristalline et à l'interphase (dans la partie amorphe tendue) [Danch *et al.*, 2003]. L'analyse détaillée de cette transition par RMN ^{13}C et par diffraction des rayons X [Matsuo *et al.*, 2003] a confirmé que la transition alpha était associée à la rotation des cristaux et la réorganisation de l'interphase au sein de la lamelle.

La transition beta serait également associée aux déplacements de la région amorphe entre les lamelles [Matsuo *et al.*, 2003]. La partie amorphe concernée par la relaxation beta serait également sous contrainte car sensible à l'orientation des lamelles. Khanna *et al.* [1985] associent la disparition lors du refroidissement de cette relaxation à la transition vitreuse.

Les mêmes auteurs ont montré que la transition gamma dépendait du type de polymère considéré et serait interprétée comme le déplacement de très faible amplitude d'au maximum 4 CH_2 consécutifs dans la chaîne de PE. Cette interprétation a été confirmée par dynamique moléculaire par Jin et Boyd [1998]. Les contraintes ne peuvent être relâchées que par une propagation extrêmement lente des couples de torsion entre deux unités monomères.

Par ailleurs, la relaxation des polymères est affectée par la présence des volumes libres plus importants en bout de chaîne. Fox et Flory ont identifié cette propriété de manière phénoménologique par la dépendance de la température de transition vitreuse T_g à la masse molaire M :

$$T_g = T_g^\infty - \frac{c}{M} \quad (\text{I.6})$$

avec T_g^∞ la température de transition vitreuse pour un polymère constitué de chaînes de longueur infinie et c une constante.

1.5.3. Comparaison avec la dynamique des liquides vitrifiables dans la masse et en milieu confiné

Des relaxations similaires sont identifiées dans les liquides vitreux et les matériaux désordonnés. Leur point commun n'est pas la connectivité des chaînes mais la densité élevée

des systèmes. Il est ainsi remarquable que des systèmes de structure chimique dissemblable conduisent également à une très grande dispersion des échelles des temps de relaxation. Il est en particulier important de tester si les propriétés spécifiques des polymères résultent exclusivement de leur connectivité et si les relaxations des polymères à température ambiante (exemple des relaxations β ou γ dans le cas du PE) requièrent ou non une relaxation des bouts de chaînes extrêmement pénalisante sur le plan énergétique (c'est-à-dire la libération des contraintes de torsion par un mouvement de vilebrequin le long du contour de la molécule). En d'autres termes, il s'agit de déterminer si pour une densité élevée les relaxations des segments dépendent plus des contraintes intra- ou inter-moléculaires.

[Hotston *et al.* \[2001\]](#) ont initié ce type de discussion dans le cas du PE, en étudiant la corrélation des couples de torsion dans des simulations de dynamique moléculaire pour des pressions variables. Les résultats théoriques prédisent de manière satisfaisante l'augmentation de la température de transition vitreuse (T_g) avec la pression mais font également apparaître une forte amplitude des couples de torsion le long de la chaîne à pression plus élevée (au-dessus de T_g). Le système se comporte comme si l'information conformationnelle se propageait le long de la chaîne. Des phénomènes équivalents sont identifiés dans les liquides sans que les molécules soient connectées entre elles. Dans ce cas, la forte augmentation des temps de relaxation et l'apparition de dynamiques hétérogènes sont attribuées à des mouvements coopératifs contrôlés par le confinement géométrique [[Sappelt et Jäckle, 1993](#) ; [Pissis *et al.*, 1994](#) ; [Barut *et al.*, 1998](#) ; [Wendt et Richert, 1999](#)].

Dans le cas des polymères dans des géométries confinées, il a été montré que la relaxation des polymères n'était pas dépendante de leur masse moléculaire (c'est-à-dire de leur longueur). [McCoy et Curro \[2003\]](#) postulent que la modification de la relaxation associée à la transition vitreuse est principalement contrôlée par les fluctuations de densité dans le système. [De Gennes \[2000\]](#) a proposé qu'à densité élevée, les relaxations le long de la chaîne se produisent au hasard des fluctuations des volumes libres via un mécanisme analogue à la percolation et indépendant des effets des bouts de chaînes.

1.5.4. Effet de la relaxation du polymère sur la relaxation de molécules sondes

La dynamique des segments dans la matrice polymère hôte a été discutée dans le cas de segments de même nature que le polymère, de connectivité élevée et enchevêtrés avec les chaînes du polymère. Quelle est la relaxation associée à une molécule incluse dans la matrice quand cette dernière n'est pas de la même nature que le polymère et en particulier quand sa

dimension est inférieure au rayon de giration de la chaîne du polymère ? Quand une molécule sonde est plus grande que les volumes libres dans le polymère, son confinement rend cette situation proche de celle des liquides vitreux. L'environnement garde quant à lui les propriétés du polymère. La situation considérée ici est toutefois singulière (dépend de l'environnement local) et ne peut être associée directement aux résultats précédents (les propriétés d'une seule sonde isolée ne sont pas moyennées sur un ensemble de configurations comme celles qui décrivent les propriétés dans la masse des verres et des liquides).

La dynamique hétérogène d'une sonde fluorescente dans une matrice plastique au voisinage de T_g a été étudiée par [Deschenes et Vanden Bout \[2001\]](#). La distribution des échelles de temps montre une complexe succession d'évènements plus ou moins corrélés entre eux comprenant i) une dynamique locale beaucoup plus rapide que le taux de renouvellement de l'environnement, conduisant la sonde à tourner sur elle-même de façon aléatoire, et ii) une dynamique de translation beaucoup plus lente associée à des sauts discrets couplés à des déplacements coopératifs des chaînes du polymère.

Les mouvements de rotation de bâtonnets cylindriques piégés (présentant un facteur de forme non sphérique) ont été étudiés de façon théorique par [Keep et Pecora \[1985\]](#). Les auteurs ont conclu que le piégeage (encagement) des bâtonnets entre eux (tous identiques) n'apparaissait qu'au-delà d'une grandeur critique définie par le produit de la concentration et du cube de la longueur. La rotation des bâtonnets n'est alors décorrélée (aléatoire) qu'au-delà du temps caractéristique nécessaire à un bâtonnet pour translater d'une cage à une autre cage.

Les travaux de [Dhinojwala et al. \[1992, 1993 et 1994\]](#) et de [Hooker et Torkelson \[1995\]](#) sont associés à la relaxation visqueuse ou aux relaxations mettant en jeu des mouvements collectifs non locaux (relaxation α) et des mouvements locaux (intervenant dans la relaxation β). Une loi d'échelle associée au couplage des relaxations du matériau polymère hôte et de la sonde a été proposée par [Andreozzi et al. \[1999\]](#).

Conclusions de la partie 1.

Cette partie a introduit les concepts de représentation multi-échelles de la structure et de la morphologie des polymères. Ils ont été illustrés essentiellement à partir de l'exemple du polyéthylène, matériau modèle de par la simplicité de sa structure chimique et sa complexité d'organisation. Les volumes libres identifiés sont faibles et inférieurs aux volumes des MTA (de 100 à 500 Å³). La translation de ce type de molécules ne semble par conséquent probable

que par réorientations successives et non par un saut égal au rayon de giration de la molécule. Par ailleurs, la faible connectivité des volumes libres ne permet pas d'envisager des réorientations sans une mise en jeu des mouvements locaux des polymères. **Ces mouvements collectifs du polymère sont nécessaires pour transformer de manière dynamique le réseau non percolant des volumes accessibles en volumes connectés.** De plus, les translations des MTA doivent être envisagées dans un réseau extrêmement hétérogène du fait de la présence de grandes disparités entre les vides accessibles aux extrémités des chaînes et le long des chaînes du polymère.

A ces notions d'hétérogénéités spatiales déjà identifiées, le couplage partiel entre les dynamiques du matériau polymère hôte et des MTA laisse soupçonner un rôle significatif des hétérogénéités temporelles dans les fréquences des réorientations. En effet, le taux de renouvellement des volumes accessibles, et donc de réorganisation des vides accessibles, sera très fortement affecté par la forte cohésion des segments du polymère entre eux. **Dans les polymères semi-cristallins, la diffusion ne se produit pas dans la phase cristalline** [Michaels *et al.*, 1964 ; Horas et Rizzotto, 1999]. **Les zones cristallines agiraient comme des obstacles** [Vittoria, 1995] **en augmentant la tortuosité des chemins de diffusion.** Cette description ne tient toutefois pas compte de l'effet des contraintes de tension sur les segments appartenant à la fois aux zones amorphes et cristallines.

La densité de la phase amorphe, c'est-à-dire la compaction des atomes, apparaît comme un élément fondamental pour l'interprétation à la fois des relaxations du polymère mais également du confinement des MTA. D'un point de vue macroscopique, l'augmentation de densité conduit à une réduction des coefficients de diffusion [Limm *et al.*, 2006]. A l'échelle microscopique, la compaction du système augmente sa stabilité locale. Indépendamment de la connectivité des molécules de l'hôte, la relaxation des MTA dans un environnement confiné ne peut être réalisée de façon spontanée et requiert une modification appropriée de la configuration locale de l'environnement. **Dans le cas de MTA rigides, il s'agit en particulier de voir une série de déplacements coopératifs correspondant à la forme de tout ou partie des MTA. Dans ce contexte, il est très probable que le régime de diffusion des MTA ne soit pas de type libre mais plutôt de type activé, contrôlé par les barrières entropiques.** L'effet enthalpique (interactions physico-chimiques entre diffusant et polymère) pourrait ne pas être l'élément déterminant. Sachant que la translation peu fréquente des MTA ne peut être moyennée sur l'espace de configuration du polymère, une théorie adaptée aux MTA semble requise pour prédire et interpréter à la fois les coefficients de diffusion et ses paramètres d'activation (énergie et volume d'activation).

2. MECANISMES MOLECULAIRES DE LA DIFFUSION

Ce chapitre propose une description et une interprétation de la diffusion moléculaire. Ce mécanisme de transport est initialement présenté indépendamment de l'environnement dans lequel il s'effectue. Les représentations phénoménologiques et statistiques sont ensuite mises en relation. Les mécanismes de diffusion moléculaire dans les phases denses liquides et les phases denses cohésives de type polymère sont comparés. Il s'agit en particulier d'analyser les effets des contraintes géométriques imposées par l'environnement lui-même sur le mécanisme de diffusion.

2.1. Description phénoménologique de la diffusion moléculaire

La diffusion moléculaire est le mécanisme phénoménologique qui traduit l'indépendance des déplacements du centre de gravité de la molécule dans son environnement et donc la marche aléatoire des molécules. Il s'agit ici de mettre en relation une description phénoménologique et macroscopique de la diffusion moléculaire avec le concept microscopique de marche aléatoire ou mouvement brownien des molécules sous l'effet de l'agitation thermique [Haw, 2002].

2.1.1. Loi de Fick et dynamique de Langevin

En se basant sur les équations de Fourier qui décrivent les transferts de chaleur dans les matériaux, Fick propose en 1855 une description phénoménologique du transport de matière [Crank, 1975 ; Bird *et al.*, 2002]. Le flux de matière, J , est proportionnel au gradient de concentration :

$$J = -D\vec{\nabla}C \quad (I.7)$$

avec D le coefficient de diffusion et $\vec{\nabla}$ l'opérateur gradient défini par $\left[\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right]$ en coordonnées cartésiennes. L'équation macroscopique correspond à une distribution uniforme

de la concentration (gradient de concentration nul). Elle n'est donc utilisable que pour des milieux homogènes ou considérés comme tel dans le cadre de l'approximation d'un milieu équivalent continu et homogène. En conséquence, l'équation de conservation locale de l'espèce diffusante s'écrit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \bar{\nabla}(-J) = \bar{\nabla} \cdot (D \cdot \bar{\nabla} C) \quad (\text{I.8})$$

Une équation de transport similaire à l'équation I.8 peut être obtenue à partir de l'équation de Langevin appliquée à une particule soumise à une force aléatoire contrôlée par l'agitation thermique (bruit blanc), $\bar{\xi}(t)$, et une force de frottement qui s'oppose au déplacement (équation I.9). En supposant que la quantité de mouvement est conservée et que la force de frottement est proportionnelle à la vitesse \bar{v} de la particule (avec un coefficient de frottement γ), nous avons :

$$m \frac{\partial \bar{v}}{\partial t} = \bar{F}(t) - \underbrace{\gamma \cdot \bar{v}(t)}_{\text{force de frottement}} + \underbrace{\sigma \cdot \bar{\xi}(t)}_{\text{force de fluctuation}} \quad (\text{I.9})$$

avec m la masse de la particule et $\bar{F}(t)$ la résultante des forces dues aux chocs moléculaires à l'instant t . L'équation conduit à une description probabiliste de la présence de la particule. La position d'une particule soumise à l'équation (I.9) est déterminée par l'équation (I.10) où D est le coefficient de diffusion supposé constant et défini par le rapport $\sigma^2/2 \cdot \gamma^2$ (rapport d'un terme moteur sur un terme de frottement). La probabilité $p(x,t)$ de trouver une particule à une position x à un instant t obéit à l'équation de Fick (pour D constant) :

$$\frac{\partial p(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 p(x,t)}{\partial x^2} \quad (\text{I.10})$$

avec les conditions suivantes : $p(x,t) \geq 0$ et $\int_R p(x,t) \cdot dx = 1$, c'est-à-dire que la solution doit être une fonction positive ou nulle, et intégrable sur tout le domaine accessible à la variable x . Les lois de probabilité décrivent l'évolution temporelle d'un système obéissant à une dynamique markovienne. Un processus stochastique est dit de Markov si « l'évolution à partir d'un instant donné ne dépend explicitement que de la situation à cet instant et non de toute l'histoire antérieure » [Aslangul, 2004].

2.1.2. Extraction du coefficient de diffusion à partir d'une trajectoire : loi d'Einstein

Comme le suggère l'équation I.9, l'étude d'une population de molécules peut être substituée par l'analyse de la trajectoire d'une seule molécule si celle-ci est représentative de l'espace visité. Ce paragraphe détaille comment le coefficient de diffusion (selon la seconde loi de Fick) peut être corrélé à la trajectoire d'une ou de plusieurs molécules (selon la loi d'Einstein).

En considérons comme point de départ la seconde équation de Fick (équation I.8) dans un système à une dimension, avec la condition initiale $u(x, t = 0) = \delta(x)$, c'est-à-dire la diffusion de particules concentrées initialement à l'origine (avec $\delta(x)$ la fonction Dirac, gaussienne de variance nulle), nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \Rightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\partial u}{\partial t} \cdot x^2 \right) \cdot dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \left(x^2 \cdot D \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right) \cdot dx \\ \Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} \int_{-\infty}^{+\infty} u \cdot x^2 \cdot dx &= D \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial}{\partial x} \left(x^2 \cdot \frac{\partial u}{\partial x} \right) \cdot dx - D \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\partial x^2}{\partial x} \cdot \frac{\partial u}{\partial x} \right) \cdot dx \end{aligned}$$

Le membre de gauche fait apparaître une intégrale qui représente le parcours quadratique moyen $\langle x^2 \rangle$ dans la direction x .

$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} \langle x^2 \rangle &= 0 - 2D \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \left(x \cdot \frac{\partial u}{\partial x} \right) \cdot dx = -2D \cdot \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial}{\partial x} (x \cdot u) \cdot dx - \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\partial x}{\partial x} \cdot u \right) \cdot dx \right] \\ \Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} \langle x^2 \rangle &= -2D \cdot \left\{ \underbrace{[x \cdot u]_{-\infty}^{+\infty}}_0 - \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} u \cdot dx}_1 \right\} \\ \Rightarrow \langle x^2 \rangle &= 2D \cdot t + cste \end{aligned} \tag{I.11}$$

L'équation de Fick aboutit ainsi à l'équation d'Einstein (équation I.11), qui met en relation le coefficient de diffusion et le déplacement quadratique moyen, soit $D = \frac{\langle x^2 \rangle}{2 \cdot t} + cste$ dans le cas d'un système à une dimension.

Dans le cas d'une trajectoire $\vec{r}_{(t)}$ du centre de gravité d'un diffusant, la variance de la trajectoire à une échelle de temps t est calculée à partir de la moyenne des distances quadratiques parcourues entre deux instants séparés par une durée τ , et notée $\left\langle \left\| \vec{r}_{(t+\tau)} - \vec{r}_{(t)} \right\|^2 \right\rangle_t$. Lorsque l'échelle de temps est suffisamment grande, les vitesses des déplacements ne sont plus corrélées entre elles et D atteint un régime asymptotique : la variance augmente alors linéairement avec t , caractérisant une marche aléatoire. La valeur de D est déduit du second moment de la distribution radiale du centre de masse ($g_{(r,t)}$) de la molécule diffusante [Müller-Plathe, 1996] :

$$D = \frac{1}{2 \cdot d} \cdot \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^{\infty} r^2 \cdot g_{(r,t)} \cdot dr$$

$$= \frac{1}{2 \cdot d} \cdot \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\partial}{\partial t} \left\langle \left\| \vec{r}_{(t)} - \vec{r}_{(t=0)} \right\|^2 \right\rangle_{t, \text{molécule}} \approx \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2 \cdot d} \frac{\partial}{\partial t} \left\langle \left\| \vec{r}_{(t)} - \langle \vec{r} \rangle_t \right\|^2 \right\rangle_{t, \text{molécule}} \quad (\text{I.12})$$

avec $\vec{r}_{(t)}$ le vecteur position du centre de masse au temps t , $\langle \rangle_i$ l'opérateur moyenne sur le paramètre i , d le nombre de dimensions prises en compte dans la trajectoire ou la simulation. La seconde définition de D (2^{ème} ligne de l'équation I.12) est un cas particulier de la première, obtenue en moyennant les trajectoires calculées sur tous les états initiaux $t = 0$ possible, et en supposant que toutes les sous-trajectoires ainsi définies sont centrées sur leur position initiale. Cette définition permet de calculer D de façon plus sûre pour toutes les échelles de temps considérées sur la base d'un petit ensemble de trajectoires, c'est donc la définition qui est privilégiée dans la pratique. Elle relie les déplacements à l'échelle atomique au coefficient de diffusion macroscopique, pour des durées de diffusion très grandes ($\tau \rightarrow \infty$).

L'approche d'Einstein privilégie la position et la trajectoire des molécules. Une autre façon d'interpréter la diffusion est envisagée en s'intéressant aux corrélations entre les vitesses d'une particule au cours du temps. L'équation de Green-Kubo [Kubo, 1966] fait intervenir les fonctions d'autocorrélation des vitesses et permet d'estimer D dans les simulations de dynamique moléculaire :

$$D = \frac{1}{d} \int_0^{\infty} \langle \vec{v}(t) \cdot \vec{v}(0) \rangle dt = \frac{1}{d \cdot N} \int_0^{\infty} \sum_{i=1}^N (\vec{v}_i(t) \cdot \vec{v}_i(0)) dt \quad (\text{I.13})$$

La fonction de corrélation des vitesses d'une particule est définie par $\langle \vec{v}(t) \cdot \vec{v}(0) \rangle$ et précise la façon dont la vitesse change au cours du temps en moyenne, \vec{v} étant continue au cours du temps. Les relations d'Einstein et de Green-Kubo fournissent deux approches complémentaires pour estimer D lors de simulations de dynamique moléculaire : l'équation d'Einstein caractérise les éventuelles déviations du comportement dynamique ; la fonction de corrélation des vitesses renseigne sur la dynamique à court terme, pour laquelle l'équation d'Einstein n'est pas définie.

2.2. Modèles mécanistiques de la diffusion moléculaire

Nous avons vu que la diffusion moléculaire est le mécanisme responsable du transport spontané de molécules (*i.e.* en l'absence de force extérieure). Le comportement diffusif des molécules de type additif (MTA) est ici confronté aux mécanismes connus pour la diffusion de molécules de faible masse (gaz ou molécules volatiles) et pour l'autodiffusion des chaînes de polymère. L'autodiffusion décrit la diffusion d'une molécule au milieu de ses semblables, et est généralement réservée au cas du polymère. Les MTA sont considérés à très faible concentration (approximation d'un système infiniment dilué, pas de plastification du polymère par les MTA).

2.2.1. La théorie des volumes libres

L'idée que le transport moléculaire est contrôlé principalement par les volumes libres créés par le système lui-même a été initialement proposée par [Cohen et Turnbull en 1959](#) pour décrire le comportement des liquides (considérés comme un ensemble de sphères dures). La théorie du volume libre trouve une application fondamentale dans la description du transfert de masse en solution pour des longues chaînes de polymère mélangées à de petites molécules de solvant. La théorie est basée sur l'hypothèse qu'un diffusant se déplace au sein du polymère en utilisant des cavités préexistantes, suffisamment grandes pour l'accueillir. Le coefficient de diffusion D est relié au volume minimal V^* pouvant contenir le diffusant et à la fraction volumique V^f du système :

$$D = A \cdot \exp\left(-\gamma \frac{V^*}{V^f}\right) \quad (\text{I.14})$$

avec γ un facteur numérique compris entre 0,5 et 1 prenant en compte le chevauchement possible entre les volumes libres, et A un facteur préexponentiel [Duda et Zielinski, 1996]. De nombreux auteurs ont contribué à développer des modèles de diffusion basés sur la théorie des volumes libres (tableau I.10), faisant apparaître des lois de comportement plus complexes.

Tableau I.10 : Quelques modèles basés sur la théorie des volumes libres [Masaro et Zhu, 1999].

Auteurs	Applications	Références
Fujita	Solvants et petits diffusants Solutions semi-diluées de polymère	Fujita, 1961
Yasuda <i>et al.</i>	Solvants et petits diffusants Solutions semi-diluées de polymère	Yasuda <i>et al.</i> , 1968
Vrentas et Duda	Solvants et solutés divers Solutions semi-diluées ou concentrées de polymère	Vrentas et Duda, 1977a et 1977b
Peppas et Reinhart	Solvants et solutés divers Gels et hydrogels chimiquement réticulés	Peppas et Reinhart, 1983

Le modèle de Vrentas et Duda est l'un des plus utilisés pour décrire la diffusion de petites molécules comme les gaz. Il introduit des paramètres physiques comme la température (T), l'énergie d'activation (E), la concentration du polymère, le volume de solvant et la masse du diffusant. A partir de l'équation I.14, ce modèle propose un terme énergétique de la forme $\exp(-E/RT)$, factorisé par la moyenne pondérée des volumes spécifiques. Il introduit une notion énergétique proche du modèle fréquentiel qui sera discuté dans la partie I.3.

Tous les modèles sont basés sur le principe de sauts activés d'un volume libre à un autre, et sur la dynamique de relaxation du polymère pour expliquer la diffusion par la redistribution du volume libre au sein du système. Le système crée en permanence de nouveaux espaces ou accessibles. La diffusion des molécules, contrôlée par des déplacements par sauts, dépend directement de la probabilité d'apparition d'un volume pouvant contenir ces molécules, à proximité immédiate de leur position initiale. Cette théorie suppose qu'une molécule trouve localement suffisamment d'espace pour se déplacer entre les chaînes du polymère ; cette probabilité augmente quand la taille de la molécule diminue [Doelker, 1985].

2.2.2. Rôle des déplacements collectifs

En considérant un déplacement par sauts d'un volume libre à un autre, il reste encore à répondre à une question : comment apparaissent les volumes libres au sein du polymère ? Les

premières études ont privilégié la description de la mobilité de la molécule diffusante plutôt que celle de son environnement hôte, en favorisant les possibilités de déplacement propres à la molécule elle-même et à son énergie suffisamment importante pour bouger des segments de chaînes de polymère [Meares, 1954]. Comme illustré sur la [figure I.16](#), la molécule peut se déplacer le long des chaînes (direction *a*) [Dibenedetto et Paul, 1964] ou perpendiculairement aux chaînes (direction *b*) en les écartant de façon à créer un passage [Brandt, 1959]. Les espaces libres accueillant les molécules sont dans ce cas créés par les molécules elles-mêmes (description bien adaptée au cas des liquides).

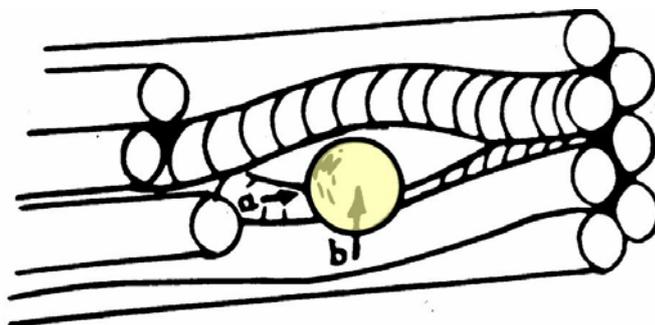


Figure I.16 : Représentation schématique d'une molécule et de ses déplacements possibles au sein des chaînes du polymère [figure de Pace et Datyner, 1979].

En se basant sur la théorie du volume libre, Pace et Datyner [1979] précisent que la diffusion d'une particule consiste en des déplacements le long des chaînes de polymères, accompagnés de sauts dans des directions perpendiculaires aux chaînes. Même si des études ont été réalisées pour des molécules de masse plus importante [Mauritz *et al.*, 1990], les modèles basés sur la théorie du volume libre restent toutefois difficilement applicables dans le cas de systèmes polymères denses, systèmes condensés pour lesquels les volumes libres qui se créent au sein du polymère ne sont plus assez grands pour contenir la molécule diffusante (comme vu précédemment dans le [paragraphe I.1.3.4](#)).

Le mouvement d'une particule dans une phase condensée est de type coopératif : ses réorientations ou translations ne sont possibles seulement s'il y a un mouvement des segments de chaînes de polymère qui entourent la particule [Frenkel, 1955]. Et plus la taille de la molécule diffusante est grande, plus le nombre de segments de chaînes à bouger ou à réorienter par le polymère est élevé. La taille des segments de polymère impliqués dans ces mouvements coopératifs est cependant mal définie dans la littérature. Des études à différentes températures et pressions ont prouvé que la marche aléatoire de molécules de type additif est

liée à des énergies d'activation comprises entre 50 et 150 kJ·mol⁻¹ et à des volumes d'activation compris entre 80 et 250 Å³ [Kovarski, 1997c ; Al Solunov, 2002].

En comparant les valeurs de ces paramètres d'activation à celles connues pour les polymères, Kovarski relie les mécanismes de translation des molécules de type additif aux mouvements du polymère. Les paramètres d'activation concernant la rotation de grande amplitude des molécules coïncident avec ceux rencontrés pendant le processus de relaxation α . Les paramètres liés aux rotations à petite échelle des molécules sont proches des paramètres d'activation des relaxations $\alpha\beta$ et β . La description probable serait que la diffusion de molécules de type additif ou traceurs suivrait une combinaison complexe de mouvements consécutifs dus aux réorientations des chaînes de polymère à petite échelle et aux mouvements des segments de chaîne à plus grande échelle produits par le processus de relaxation α . Le rapprochement entre la dynamique de rotation des particules et la dynamique segmentaire des polymères peut également être établi sur la base de données expérimentales obtenues par RPE [Kovarski, 1997c ; Androzzzi *et al.*, 1999 ; Hoffmann, 2005].

2.2.3. Lois d'échelle

Tous les mécanismes de diffusion moléculaire peuvent *a priori* être analysés de la même manière, notamment en termes de lois d'échelle, c'est-à-dire quand on fait varier la dimension de la molécule diffusante considérée [Masaro et Zhu, 1999]. Toutefois, on retiendra que la variation de la taille des molécules dans le cas de l'autodiffusion peut être responsable d'une modification de la densité si les expériences sont réalisées à nombre d'atomes N , pression P et température T constantes. La loi de changement d'échelle met en relation le coefficient de diffusion D et la masse moléculaire M du diffusant :

$$D \propto M^{-\alpha} \tag{I.15}$$

L'exposant α est caractéristique du mécanisme mis en jeu. Le **tableau I.11** présente les valeurs de α déduites des mécanismes théoriques. D'une façon générale, le coefficient de diffusion peut s'exprimer comme le rapport d'un terme moteur (l'agitation thermique $k_B \cdot T$) par un terme de frottement. Ce terme de frottement est explicité en fonction du mécanisme dans le **tableau 1.11**.

Tableau I.11 : Exposant α de la loi d'échelle $D \propto M^\alpha$ en fonction du mécanisme de diffusion.

Valeur de α	Mécanisme de diffusion	Terme de frottement	$D \propto M^{-\alpha}$	Référence
1/2	Stokes-Einstein	$6\pi\eta_0 R_G$	$D \propto \frac{1}{\rho} \propto \frac{1}{M^{1/2}}$	Cussler, 1997
1	Rouse	ζN	$D \propto \frac{1}{\zeta N} \propto \frac{1}{M}$	Rouse, 1953
2	reptation	$\frac{3\zeta NL^2}{R_G^2}$	$D \propto \frac{\rho^2}{\zeta N \cdot L^2} \propto \frac{(M^{1/2})^2}{M \cdot M^2} = M^{-2}$	De Gennes, 1971 Doi et Edwards, 1978 et 1979
> 2	contraintes topologiques	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	Bueche, 1968 Lodge, 1999

avec ρ le rayon de giration, η_0 la viscosité du solvant, N le nombre de billes formant la chaîne, ζ le coefficient de friction, et L la longueur du tube de reptation.

2.2.3.1. Le modèle de Stokes-Einstein

Dans le cas des polymères en solution diluée, la distance bout à bout des chaînes dépend des interactions monomère-solvant : dans un mauvais solvant, la chaîne forme une pelote ségrégée ; dans un bon solvant, elle préfère être en contact avec les molécules de solvant plutôt qu'avec d'autres chaînes (pelotes dites gonflées). Ce modèle s'applique également pour des systèmes de densité plus élevée [Koenderink et Philipse, 2000].

2.2.3.2. Le modèle de Rouse

Rouse a initialement proposé un modèle pour décrire le comportement d'une chaîne de polymère en solution [Rouse, 1953]. Il a facilement été étendu au comportement d'une chaîne au milieu d'autres chaînes. Les chaînes ne sont plus considérées repliées sur elles-mêmes, mais beaucoup plus dépliées (figure I.17).

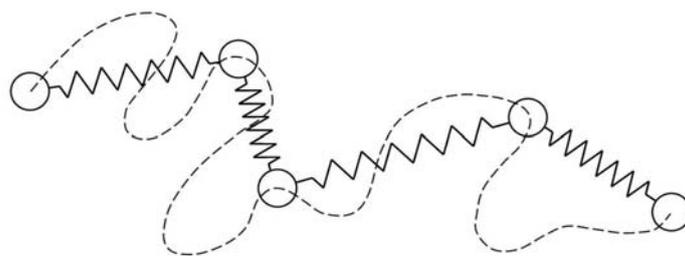


Figure I.17 : Représentation schématique du modèle de Rouse : une chaîne est constituée de billes reliées par des ressorts. Les forces s'exerçant sur chaque bille comprennent une force de rappel élastique et une force de frottement. La chaîne réelle de polymère est représentée en trait pointillé.

Ce modèle décrit la macromolécule comme une succession de N ressorts harmoniques reliant $N+1$ billes. Chaque bille est caractérisée par un volume et une masse ; chaque ressort représente une force d'élasticité (résultante des réactions de deux ressorts voisins) et une force de frottement visqueux. Ce modèle concerne en particulier l'étude d'une chaîne unique et libre, ne considère que des interactions intramoléculaires, et reste valable pour des chaînes non enchevêtrées et donc assez courtes.

La relation entre D et M peut aussi être exprimée à l'aide de l'équation d'Einstein et du déplacement quadratique moyen (msd) pour démontrer la valeur de α égale à 1 :

$$\begin{aligned}
 D_{Rouse} &\propto \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\partial}{\partial t} [msd(\vec{x}_G)] = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\partial}{\partial t} \left[\sum_{i=1}^N msd\left(\frac{\vec{x}_i}{N}\right) \right] \\
 \Rightarrow D_{Rouse} &\propto \frac{1}{N^2} \cdot \sum_{i=1}^N \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\partial}{\partial t} [msd(\vec{x}_i)] \approx \frac{1}{M} \Rightarrow D_{Rouse} \propto M^{-1} \quad (I.16)
 \end{aligned}$$

2.2.3.3. Le modèle de reptation

Le déplacement d'une chaîne au sein du polymère est limité par la présence des chaînes voisines. De Gennes a introduit en 1971 la théorie de la reptation, en imaginant qu'une chaîne pouvait se déplacer entre des obstacles fixes (formés par les chaînes voisines) et les nœuds créés par l'enchevêtrement de chaînes [De Gennes, 1971]. Les mouvements de la chaîne sont alors confinés à l'intérieur d'un tube formé par les autres chaînes. La chaîne doit se faufiler dans ce tube dont le diamètre reste petit devant la longueur de la chaîne (figure I.18(a-b)). La chaîne se déplace dans un tube, aussi bien vers la gauche que vers la droite. A chaque fois qu'elle se dégage d'une extrémité du tube, la chaîne crée alors une nouvelle portion de tube.

La théorie de De Gennes a ensuite été étendue à la dynamique des chaînes après déformation [Doi et Edwards, 1978 et 1979]. Le modèle de reptation est privilégié par rapport au modèle de Rouse lorsque les chaînes du polymère sont suffisamment longues pour engendrer des contraintes par enchevêtrement. Ces enchevêtrements ont pour conséquence de confiner les chaînes de polymère à l'intérieur du tube.

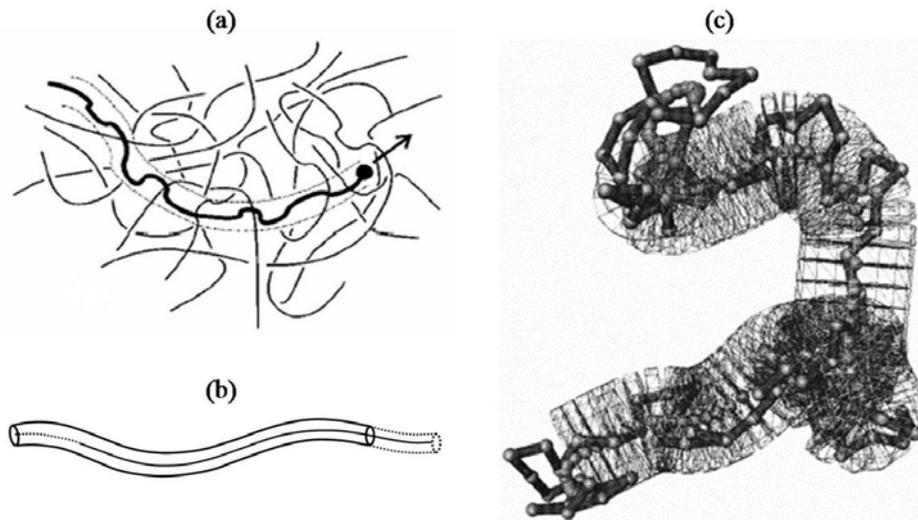


Figure I.18 : (a) Une chaîne (trait gras) ondule à l'intérieur de son tube de reptation, au sein de son environnement [Carlon et al., 2002]. (b) Déplacement d'une chaîne dans son tube, le long d'un axe appelé "chemin primitif". (c) Les fluctuations possibles des positions de la chaîne sont principalement contenues dans le tube de reptation, le long de l'axe du tube [Kröger et al., 2002].

2.2.3.4. Prises en compte des contraintes le long du tube de reptation

Dans de nombreux cas, l'idée de considérer une chaîne diffusant à l'intérieur d'un tube fixe ne peut pas être strictement appliquée. C'est par exemple le cas pour une longue chaîne flexible diffusant dans un environnement où les chaînes se relaxent plus rapidement que la chaîne considérée. Un relâchement de contrainte de l'environnement immédiat d'une chaîne l'autorise à un déplacement latéral. La configuration d'une chaîne est susceptible de changer avec la topologie de son environnement lors d'un relâchement de contrainte.

Suite aux travaux de Daoud et De Gennes [1979], de nombreuses théories ont été développées pour considérer à la fois la masse du diffusant (M) et celle de la matrice polymère (P) qui forme son environnement, dans le but de mieux comprendre les effets de la matrice sur la diffusion. Les divers modèles suivent une loi de dépendance du type $D \propto M^{-\alpha} P^{-\beta}$, avec des exposants α et β obéissant à $\alpha > 0$ et $\beta \geq 0$ [Hall et al., 1993].

Pour les longues chaînes, au-delà de la longueur d'enchevêtrement, la chute de la diffusivité avec M est reliée à plusieurs mécanismes impliquant le confinement des segments de chaîne le long de leur propre contour. Selon les mécanismes de relaxation proposés, les modèles varient entre la reptation ($\alpha = 2$) [De Gennes, 1971] et la reptation forte ($\alpha > 3$) [Bueche, 1968], en incluant la reptation avec relâchement des contraintes ($\alpha = 2, 4$) [Lodge, 1999]. Pour les longues chaînes linéaires, la transition serait la disparition d'un

enchevêtrement lors du passage de l'extrémité d'une chaîne au-delà de l'enchevêtrement. La **figure I.19** illustre les notions de fluctuation de contour des chaînes et de relâchement de contrainte.

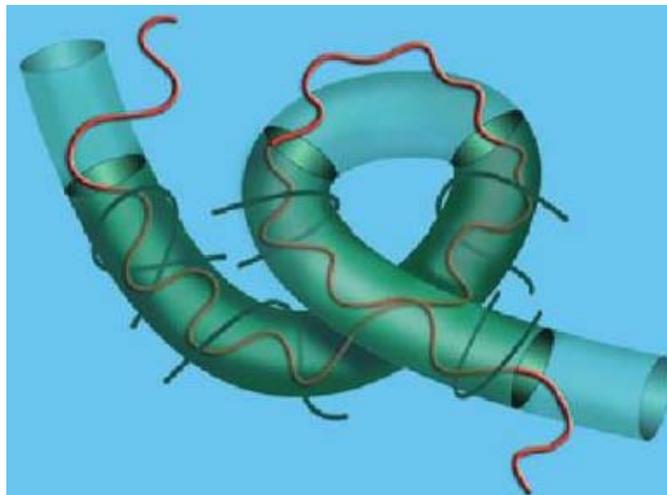


Figure I.19 : Représentation schématique des mécanismes de fluctuation de contour des chaînes et relâchement de contraintes : les fluctuations des extrémités des chaînes conduisent à un raccourcissement de la longueur efficace du tube, alors que la relâche des enchevêtrements permet les mouvements de la chaîne au-delà des contraintes initiales du tube [Figure de Zamponi et al., 2006].

La valeur de l'exposant α peut être justifiée en partant de l'équation d'Einstein, le *msd* pouvant se décomposer en une contribution des mouvements translatifs (c'est-à-dire entraînant la translation du centre de gravité G) et une contribution des mouvements non translatifs :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\partial}{\partial t} [msd(\vec{x}_i)] = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\partial}{\partial t} \left[\underset{\substack{\text{sans} \\ \text{translation} \\ \text{de } G}}{msd(\vec{x}_i)} + \underset{\substack{\text{avec} \\ \text{translation} \\ \text{de } G}}{msd(\vec{x}_i)} \right] = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\partial}{\partial t} \left[\underset{\substack{\text{avec} \\ \text{translation} \\ \text{de } G}}{msd(\vec{x}_i)} \right]$$

$$\Rightarrow D \propto \frac{1}{N^2} \cdot \lim_{t \rightarrow \infty} \left[\frac{\partial}{\partial t} \sum_{i=1}^{P(t)} \underset{\substack{\text{avec} \\ \text{translation} \\ \text{de } G}}{msd(\vec{x}_i)} \right] \approx \frac{1}{M^\alpha} \text{ avec } \alpha \geq 2 \text{ si } \frac{\partial P(t)}{\partial N} \leq 0 \quad (I.17)$$

en considérant seulement les $P(t)$ déplacements, avec $P(t)$ une fonction qui décroît quand le nombre d'atomes augmente dans la molécule.

2.3. Données expérimentales

2.3.1. Etudes de la dynamique des chaînes de polymère et des molécules sondes

2.3.1.1. Dynamique des chaînes de polymère

Les mouvements lents des chaînes de polymère rendent l'étude expérimentale de leur mécanisme de diffusion assez délicate. Quelques contributions expérimentales permettant d'accéder à cette dynamique sont listées dans le [tableau I.12](#). La résonance magnétique nucléaire (RMN) permet l'étude des processus dynamiques se produisant à des échelles de temps allant jusqu'à plusieurs secondes. La résonance paramagnétique électronique (RPE), méthode spectroscopique basée sur la détection de radicaux libres, renseigne sur la microstructure et la dynamique des polymères. [Catoire \[2001\]](#) rappelle les propriétés des sondes (dispersées) et des marqueurs paramagnétiques (greffés), et donne un aperçu des applications de la RPE pour l'étude de la mobilité dans les polymères. La dynamique des chaînes est aussi accessible par diffusion de neutrons et spectroscopie à écho de spin (NSE pour *Neutron Spin Echo*). L'énergie échangée entre le neutron et la matière renseigne sur la structure locale et la dynamique du système. La dynamique individuelle des atomes est étudiée par la diffusion inélastique incohérente tandis que les propriétés collectives (structurales et dynamiques) sont étudiées par la diffusion cohérente [\[Zanotti, 2005\]](#).

2.3.1.2. Dynamique des molécules sondes

Les mouvements de rotation des molécules sont accessibles par des techniques basées sur différents types d'interactions : relaxation diélectrique [\[Kaji et al., 2003\]](#), spectroscopie Rayleigh [\[Fytas et al., 1990\]](#), RMN [\[Heuer et al., 1996\]](#), RPE [\[Cameron, 1982\]](#), ... Les travaux de [Medick et al. \[2002\]](#) en RMN montrent la coexistence de mouvements de rotation de plus ou moins grande amplitude angulaire, les plus grands étant associés au processus de translation au sein du polymère. Les échelles de temps balayées par ces techniques (10^{-11} – 10^{-9} s) ne permettent toutefois d'accéder qu'aux mouvements corrélés des atomes (rotation et réorientation). La RMN est adaptée à l'étude de la gamme de fréquences correspondant à la translation des diffusants (10^{-9} – 10^{-7} s), mais reste insuffisamment sensible à la détection de signaux relatifs aux MTA très fortement diluées. Par ailleurs, certains signaux provenant du diffusant peuvent être masqués par ceux du polymère.

Chapitre I – Bibliographie

Tableau I.12 : Contributions expérimentales à l'étude de la dynamique des chaînes de polymère.

Technique	Références	Caractéristiques des études et interprétations
RMN	Baysal <i>et al.</i>, 1997	Dynamique locale de polybutadiènes ; Changements de conformation ; Mécanisme spécifique des mouvements impliqués dans l'isomérisation de rotation des liaisons <i>cis</i> et <i>trans</i>
	Schmidt-Rohr et Spiess, 1991	Autodiffusion des chaînes au sein d'un PE linéaire semi-cristallin par rotation à l'angle magique haute résolution (MAS) ; Mesures de faibles diffusivités de l'ordre de 10^{-17} - 10^{-21} m ² ·s ⁻¹ et énergie d'activation de 105 kJ·mol ⁻¹ ; Dynamique du processus de relaxation α ; relaxation des chaînes de polymère au sein des cristallites
	Klein et Driver, 2002	PE contenant des cristallites à chaînes prolongées dans la partie amorphe et des cristallites à chaînes pliées ; Temps de relaxation plus longs pour les chaînes pliées ; Interprétation des cristallites comme des obstacles à la diffusion
RPE	Riquet <i>et al.</i>, 1992	Etude des interactions sonde-matériau ; Mouvements de réorientation des MTA et du polymère (PVC rigide)
	Andreozzi <i>et al.</i>, 1999	Dynamique de rotation de traceurs moléculaires de taille sub-nanométrique dans les polymères ; Réorientation du traceur entièrement ou partiellement couplée aux processus de relaxation du polymère
	Miwa <i>et al.</i>, 2005	Plus grande mobilité autour des extrémités des chaînes ; Volumes libres plus importants, excès d'entropie conformationnelle et moins de contraintes intermoléculaires autour des extrémités des chaînes
	Hara <i>et al.</i>, 2004	Perte de mobilité des chaînes lors de la cristallisation ; Mise en évidence des différentes étapes du processus de cristallisation
NSE	Richter <i>et al.</i>, 2002	Dynamique de différents polymères ; Concordance des observations avec les modèles de Rouse et de reptation
	Monkenbusch <i>et al.</i>, 2004	Transition de déplacements libres du régime de Rouse au confinement dans un tube du régime de reptation
	Schleger <i>et al.</i>, 1998	Mesure du facteur dynamique de structure du PE ; Mise en évidence de la reptation comme principal mécanisme de relaxation dans les systèmes polymères de chaînes linéaires enchevêtrées
	Zamponi <i>et al.</i>, 2006	Observation directe à l'échelle microscopique des effets des relâchements de contrainte ; Réduction du confinement topologique jusqu'à l'observation du mouvement de Rouse quand la longueur des chaînes diminue ; Seules les fluctuations de contour des chaînes de la matrice peuvent conduire au relâchement de contrainte

2.3.2. Valeurs prises par l'exposant α

2.3.2.1. Cas des chaînes de polymère

Une étude de [Cheng *et al.* \[1991\]](#) montre que α dépend de la température et qu'une augmentation de 60 K engendre une hausse de α de 0,5. Une forte variation de α (entre 0,56 et 2,3) est aussi observée lorsque la concentration de la solution change [[Wheeler et Lodge, 1989](#)]. Le modèle de reptation de De Gennes reste toutefois valide et permet d'interpréter des résultats de diffusion pour des solutions concentrées de polymère. [Masaro et Zhu](#) ont publié en 1999 une étude bibliographique sur les modèles physiques décrivant la diffusion dans les polymères en solution, les gels et les solides, et ont discuté entre autre des valeurs prises par α .

Bien que les cas précédents montrent des variations de α , de nombreuses preuves expérimentales confirment la loi d'échelle en M^{-2} pour la diffusion d'une longue chaîne flexible de polymère dans un environnement composé de chaînes suffisamment longues [[Klein, 1978](#) ; [Bartels *et al.*, 1983](#) ; [Fleischer, 1983](#) ; [Wesson *et al.*, 1984](#) ; [Kim *et al.*, 1986](#)]. Des études en RMN pour des polymères constitués de chaînes de masse inférieure à la masse critique d'enchevêtrement montrent des valeurs de α égales à 1, comme attendu selon le modèle de Rouse [[Pearson *et al.*, 1987](#) ; [Crosgrove *et al.*, 1992](#)].

Des simulations de dynamique moléculaire dans des matrices de densité constante [[Kremer et Grest, 1990](#) ; [Harmandaris *et al.*, 1998 et 2003](#) ; [Mondello *et al.*, 1998](#) ; [Padding et Briels, 2002](#)] ont montré des valeurs de α inférieures à 1 pour des longueurs de chaîne inférieures à C_{60} . Dans ce cas les chaînes sont courtes et les effets des bouts de chaînes prédominent. Au-delà d'une longueur de chaîne de C_{80} , les valeurs de α ont été trouvées strictement égales à 1, le mécanisme correspondant au régime de Rouse [[van Ruymbeke *et al.*, 2002](#)]. Les effets topologiques commencent à avoir une influence sur les valeurs de α pour des longueurs de chaînes comprises entre C_{120} et C_{156} dans du PE fondu [[Harmandaris *et al.*, 1998](#) ; [Padding et Briels, 2002](#)].

2.3.2.2. Cas des molécules sondes ou molécules de type additif

2.3.2.2.1. Données expérimentales

Les MTA, de taille inférieure à la longueur d'enchevêtrement des chaînes de polymère (~30 atomes de carbones), ont des coefficients de diffusion supérieurs à ceux des chaînes de

polymère au sein desquelles elles diffusent. Elles devraient donc avoir une valeur de α inférieure à 2 ($\alpha = 2$ caractérisant la reptation des chaînes de polymère, mouvement le plus lent). La [figure I.20](#) présente les coefficients de diffusion en fonction de la masse moléculaire pour des MTA dans différents polymères [[Dole et al., 2006](#)]. La littérature fournit généralement des résultats pour des MTA de faible masse moléculaire dans des polyoléfines. Les travaux de [Dole et al.](#) ont la particularité de regrouper des valeurs pour des masses moléculaires élevées (jusqu'à $1000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) et pour des polymères vitreux.

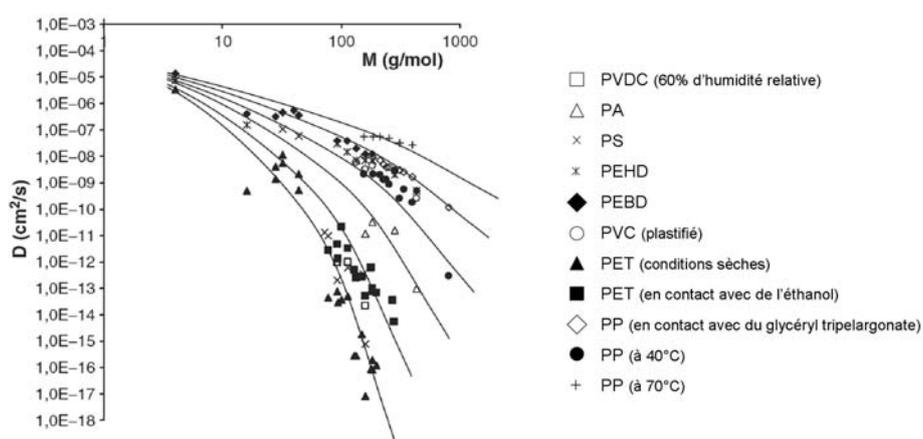


Figure I.20 : Coefficient de diffusion en fonction de la masse moléculaire du diffusant pour différents polymères [figure de Dole et al., 2006].

La [figure I.20](#) met en évidence des pentes non parallèles entre elles, la valeur de α diffère suivant la nature du polymère. De plus, un changement de pente et donc de valeur de α est observé vers $90\text{-}210 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour tous les polymères présentés sur la [figure I.20](#).

Les molécules d'une série homologue d'alcane linéaires du dodécane $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ à l'octadécane $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$ dans une matrice PEBD à 40°C conduisent à une valeur de α proche de 2 [[Vitrac et al., 2006b](#)]. Des valeurs de α similaires sur des séries d'alcane linéaires ont été obtenues par [Reynier \[2000\]](#) dans des matrices PEBDL, PEBD, PEHD et PP, et chez [Kwan et al. \[2003\]](#) dans un polyamide. Le changement de valeur de α de 2 à 3 est constaté autour de C_{18} dans des matrices LDPE. L'exposant α atteint même des valeurs supérieures à 3 ou 4 dans ces mêmes matrices lorsque la taille des molécules diffusantes augmente [[Vitrac et al., 2006a](#)].

2.3.2.2.2. Surestimation du coefficient de diffusion

La relation de Piringer ([équation I.18](#)), prise comme référence par la Commission Européenne dans le domaine de la sécurité alimentaire liée aux emballages plastiques

[Piringer et Baner, 2000 ; Hinrichs et Piringer, 2002], relie aussi le coefficient de diffusion D (en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) à la masse moléculaire M du diffusant :

$$D = \exp \left[A_p - 0,1351 \cdot M^{2/3} + 0,003 \cdot M - \frac{10454}{T} \right] \quad (\text{I.18})$$

avec A_p un terme caractéristique à chaque polymère et dépendant de la température T (en K) $\left(A_p = A'_p - \frac{\tau}{T} \right)$. Cette relation est valable dans le cas des polyoléfines et tout particulièrement du PE. Le facteur 0,1351 reste acceptable pour la plupart des hydrocarbures et autres solutés de faible polarité. Cette relation empirique attribue une valeur faible à α ($\alpha < 1$ dans la plupart des cas) dans le but de prédire des valeurs de D surestimées et ainsi de minimiser le risque pour le consommateur.

2.3.2.2.3. Influence de l'environnement et des contraintes topologiques

L'étude de Park *et al.* [2000] sur la diffusion du jaune de méthyle (4-diméthyl-aminoazobenzène $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3$) dans des matrices d'alcane linéaires (de l'octane C_8H_{18} au pentacontane $\text{C}_{50}\text{H}_{102}$) et d'alcools linéaires (de l'éthanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ à l'hexacosanol $\text{C}_{26}\text{H}_{53}\text{OH}$) montre l'influence de la longueur des chaînes constituant la matrice polymère. Les auteurs observe une transition entre le régime de Rouse lorsque la matrice est constituée de chaînes de longueur inférieure à C_{22} (ou C_{16}OH) et le régime de reptation pour des chaînes de longueur supérieure. La molécule diffusante de masse intermédiaire semblerait donc adopter un comportement différent suivant l'environnement dans lequel elle doit diffuser.

La diffusion de petites molécules au sein de polymères conduit à des valeurs de $\alpha \geq 2$, la valeur 2 décrivant l'autodiffusion des chaînes. Il est possible que les transitions d'un volume confiné à un autre soient contrôlées par des contraintes topologiques limitant la translation des molécules. Dans le cas des MTA présentant des ramifications et/ou une entropie conformationnelle plus élevée, il est aussi envisageable que leur translation soit limitée par le passage de parties seulement de la molécule entre les sites de sorption. Le déplacement des molécules diffusantes serait contrôlé par des effets entropiques de type "piégeage". Ce constat montre qu'il est difficile de trouver une loi d'échelle satisfaisante pour prédire les coefficients de diffusion des MTA dans des matrices enchevêtrées, les lois

d'échelle étant non régulières et non monotones en fonction de la taille des MTA et du polymère.

Conclusions de la partie 2.

Ce chapitre a proposé une description et une interprétation de la diffusion moléculaire à partir de considérations phénoménologiques et de modèles mécanistiques. La diffusion moléculaire est envisagée comme le mécanisme responsable du transport spontané des molécules (en l'absence de force extérieure), sous l'effet de l'agitation thermique. Le comportement diffusif se traduit par l'indépendance des déplacements du centre de gravité de la molécule dans son environnement (concept de marche aléatoire).

Les mécanismes de diffusion sont principalement décrits dans la littérature pour des molécules de faible masse (gaz ou molécules volatiles) et pour des macromolécules (autodiffusion des longues chaînes enchevêtrées de polymère). Nous avons tenté de confronter le comportement diffusif des additifs (molécules de taille intermédiaire entre les deux situations précédentes) à ces mécanismes connus.

Nous avons pour cela utilisé une loi d'échelle du type $D \propto M^{-\alpha}$ (corrélation du coefficient de diffusion avec la masse moléculaire du diffusant). Les modèles bien identifiés de Stoke-Einstein, Rouse et De Gennes conduisent à des valeurs de α respectivement de 1/2, 1 et 2. Des études expérimentales (notamment en RMN) et des simulations de dynamique moléculaire confirment la loi d'échelle en M^{-1} pour l'autodiffusion de chaînes de polymère de masse inférieure à la masse critique d'enchevêtrement, et en M^{-2} pour la diffusion des longues chaînes flexibles. La transition entre le régime de Rouse et le régime de reptation est observé lorsque la longueur des chaînes dépasse $C_{80} - C_{120}$.

En revanche, **il subsiste encore un doute sur la valeur de α pour les additifs**. Les données expérimentales montrent un changement de valeur de α quand la masse du diffusant atteint 90-210 g.mol⁻¹ en fonction du type de polymère hôte. Des valeurs de α supérieures à 2 ou 3 (voire 4) sont même observées quand le diffusant dépasse 250 g.mol⁻¹ dans des polyéthylènes basse densité. L'absence de grandes séries de molécules homologues nous empêche toutefois d'être plus précis ces valeurs de α en fonction de la structure des diffusants.

Les travaux expérimentaux de [Park *et al.* \[2000\]](#) ont montré l'influence de la longueur des chaînes constituant la matrice polymère sur la diffusion d'une sonde ($M = 225 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). La sonde obéit successivement à un régime de Rouse puis à un régime de reptation, la transition intervenant quand la longueur des chaînes dépasse C_{22} . **Le comportement diffusif des additifs changerait donc en fonction de son environnement.** L'environnement lui-même impose aux additifs des contraintes géométriques. **La combinaison de ces contraintes géométriques et des mouvements collectifs des chaînes de polymère semble contrôler la diffusion des additifs.** Les déplacements coopératifs au sein du matériau autoriseraient les réorientations ou translations des additifs, par l'intermédiaire des fluctuations du contour des chaînes et des relâchements de contrainte.

Le comportement diffusif des additifs de plus grande taille ou présentant des ramifications est également limité par leur entropie conformationnelle élevée. **Leur diffusion peut être envisagée comme le passage de parties seulement de la molécule d'un volume confiné (site de sorption) à un autre.** **La diffusion des additifs serait alors contrôlée par des effets entropiques de type "piégeage".** Une interprétation énergétique de ces effets de piégeage va être proposée dans la partie suivante.

3. ACTIVATION DE LA DIFFUSION DANS LES POLYMERES

Cette partie a pour objectif d'introduire une première interprétation des paramètres d'activation (énergie d'activation, volume d'activation) à l'échelle moléculaire. Il s'agit de montrer en particulier comment la fréquence des sauts dépend de l'énergie d'activation. La première section analyse les échelles de temps associées à la translation des petites molécules et des molécules de type additif (MTA) dans les matrices polymères. Sur la base d'une séparation des échelles entre les fréquences de vibrations des atomes et les fréquences de translation de la molécule, une interprétation extrêmement générale dans le cadre de la théorie harmonique de l'état de transition est présentée. Une application de cette théorie est proposée par l'intermédiaire des modèles cinétiques de Monte Carlo.

3.1. Paramètres d'activation

3.1.1. La diffusion : un processus activé par la température et la pression

La diffusion est un processus activé par la température qui suit une loi de type Arrhenius [Moisan, 1980]. Le coefficient de diffusion D obéit à la relation :

$$\frac{\partial \ln D}{\partial T} = \frac{\Delta H_a}{RT^2} \quad (\text{I.19})$$

avec ΔH_a l'enthalpie d'activation (parfois notée ΔE_a), R la constante des gaz parfaits et T la température. L'énergie d'activation est ici liée à une enthalpie d'activation uniquement.

La diffusion est également activée par la pression P qui fait intervenir un second paramètre d'activation : le volume d'activation V_a [Kovarski, 1997b] :

$$\left. \frac{\partial \ln D}{\partial P} \right|_T = \frac{-\Delta V_a}{RT} \quad (\text{I.20})$$

La première partie de ce chapitre avait mis l'accent sur la contribution des espaces libres et accessibles au sein du polymère, et sur leur importance dans les processus de diffusion moléculaire. La compression d'un polymère entraîne une diminution de ces espaces accessibles, et s'accompagne d'une perte de mobilité des molécules.

3.1.2. Ordre de grandeur des énergies et volumes d'activation

L'échelle macroscopique fait ainsi intervenir deux paramètres d'activation : l'énergie d'activation (Ea) et le volume d'activation (Va). Des ordres de grandeurs expérimentaux de ces deux paramètres d'activation sont donnés dans le [tableau I.13](#).

Tableau I.13 : Ordres de grandeurs macroscopiques expérimentaux, et leur correspondance à l'échelle moléculaire, des énergies et volumes d'activation liés aux mouvements de rotation et de translation de molécules de type additif dans du PEHD.

		Grandeurs macroscopiques [†]		Grandeurs moléculaires [‡]	
		rotation	translation	rotation	translation
Energie d'activation	PEHD caoutchoutique	kJ·mol ⁻¹		μs	
		20-50	50-150	10 ⁻⁵ -1	> 1
	PEHD fondu	10-20	15-40	10 ⁻⁷ -10 ⁻⁵	10 ⁻⁶ -1
Volume d'activation	PEHD caoutchoutique	cm ³ ·mol ⁻¹		Å ³	
		20-70	50-150	30-115	80-250
	PEHD fondu	8-15	13-30	10-25	20-50

[†] [Kovarski, 1997c]

[‡] Calculs réalisés à 298 K dans le cadre de la théorie de l'état de transition avec un facteur préexponentiel défini pour une fréquence de saut $\nu_0 = 4 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ et une longueur de saut $l_0 = 5 \text{ Å}$.

Le [tableau I.13](#) différencie chacune de ces grandeurs (Ea et Va) en fonction du type de mouvement. Les mouvements de translation (associés à la diffusion des molécules) mettent en jeu des énergies et volumes d'activation supérieurs à ceux associés aux mouvements de rotation de la molécule (associés à des déplacements non diffusifs).

L'influence de M sur E_a est illustrée sur la **figure I.21** pour la diffusion de gaz et de molécules de type additif dans du PET [Feigenbaum *et al.*, 2005]. La valeur de $80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ est considérée comme la borne inférieure pour l'énergie d'activation des additifs (masse moléculaire d'environ $80\text{-}100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

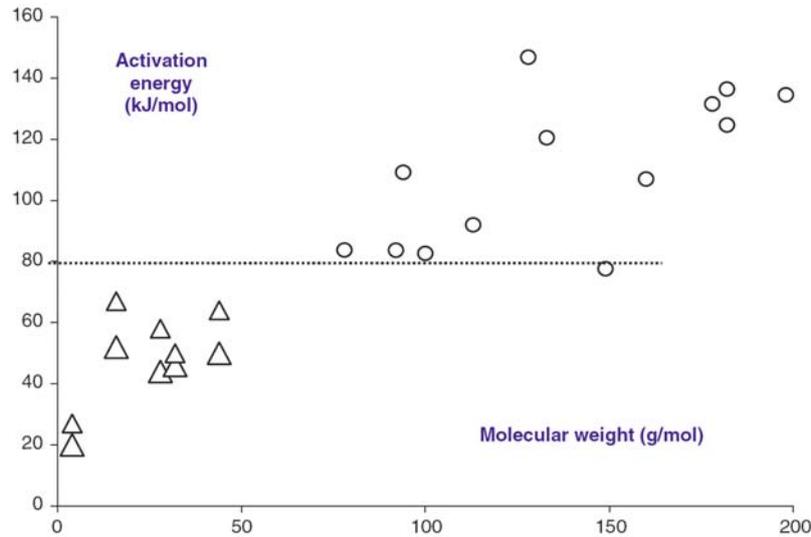


Figure I.21 : Energies d'activation pour la diffusion de gaz (Δ) et de MTA (\circ)

[figure de Feigenbaum *et al.*, 2005].

La **figure I.22** de Dole *et al.* [2006] regroupe des valeurs d'énergie d'activation pour un plus grand nombre de diffusants et pour des matériaux polymères différents. Elle met en évidence la grande dispersion des énergies d'activation dans les matrices polymères.

D'une façon générale l'énergie d'activation augmente avec la masse moléculaire de l'espèce diffusante. Comme sur la **figure I.21**, deux domaines sont mis en évidence sur la **figure I.22**, de part et d'autre d'une valeur d'énergie d'activation de $80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$:

- Le premier domaine concerne les gaz ($M < 100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) et montre peu de différence dans les valeurs de E_a en fonction du polymère.
- Le second domaine regroupe les molécules de type additif ($100 < M < 1000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). L'énergie d'activation se différencie cette fois suivant la nature du polymère. Pour une masse donnée du diffusant, l'énergie d'activation est plus élevée dans les polymères vitreux que dans le polypropylène, elle-même plus élevée que le polyéthylène basse densité. Les valeurs de E_a atteignant $300 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour des diffusants de masse moléculaire proche de $1000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

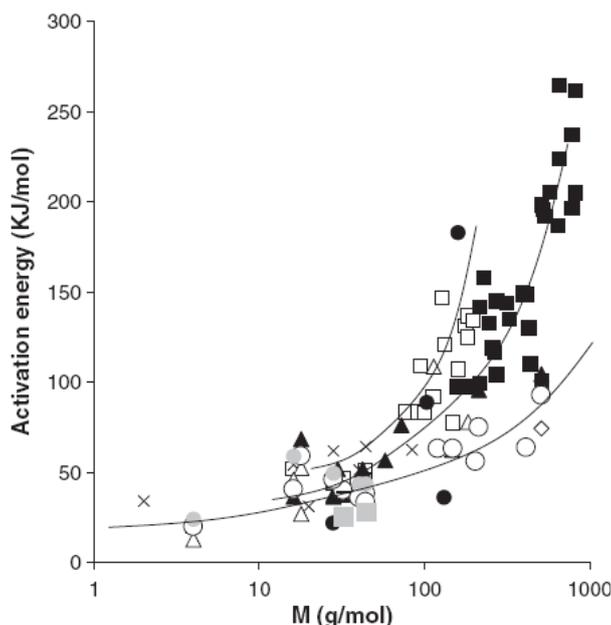


Figure I.22 : Variation de l'énergie d'activation apparente (de la diffusion proche de 40°C) en fonction de la masse moléculaire des diffusants dans du PET (□), du PP (■), du PEHD (▲), du PVC (×), du PA (△), du PS (●), du PEBD (○), du PEBDL (◇), de l'oxyde de polyméthylène (—), du polytétrafluorure d'éthylène (■) et du fluorure de polyvinylidène (●) [Dole et al., 2006].

Bien que les matériaux aient des températures de transition vitreuse différentes (l'écart température de l'expérience – température de transition vitreuse n'est pas gardé constant), la présence de deux domaines peut correspondre à l'existence de deux types de mécanismes différents, confirmant ainsi un comportement diffusif des additifs différent de celui des petites molécules de gaz. La distinction de domaines en fonction de la structure du diffusant (gaz ou additifs) mais également en fonction de la nature du polymère laisse à penser que les mécanismes de diffusion mis en jeu dépendraient à la fois de la structure et donc des mouvements intrinsèques au diffusant, et de la mobilité du polymère lui-même.

3.2. Théorie harmonique de l'état de transition

La diffusion de molécules au sein des polymères est envisagée comme une marche aléatoire contrôlée par une succession de sauts indépendants les uns des autres (événements rares). La théorie de l'état de transition s'applique ici au taux d'occurrence de ces événements rares. En terme énergétique, les espaces explorés de façon quasi stationnaire entre deux sauts successifs correspondent à des sites de sorption. Ces sites de sorption sont séparés par des

barrières énergétiques plus grandes que l'énergie thermique $k_B T$ [Rallabandi *et al.*, 2000]. Le franchissement d'une barrière énergétique correspond à une transition ; il est provoqué par les fluctuations thermiques du diffusant et/ou du polymère.

3.2.1. Mise en évidence des sites de sorption, notion de micro- et macro-états

Les sites de sorption ou états dans lesquels une molécule explore l'espace de ses conformations sans véritablement déplacer son centre de gravité sont aussi qualifiés de micro-états [Theodorou, 1996]. Si on envisage l'observation de ce processus à une échelle supérieure, le regroupement de plusieurs micro-états conduit à la formation d'un macro-état. L'exploration de l'ensemble des micro-états exige beaucoup de temps et représente un temps d'attente par rapport au déplacement du centre de gravité du diffusant.

Le passage d'un macro-état à un autre, transition rapide mais plus rare, correspond à un déplacement translatif. La transition est conditionnée par la capacité de la molécule à explorer ses états conformationnels mais aussi par les contraintes imposées par son environnement. Elle est caractérisée par le chemin de plus basse énergie permettant le passage d'un diffusant d'un site de sorption à un autre [Sevick *et al.*, 1992]. La figure I.23 représente de façon schématique ces macro-états, ainsi qu'une transition entre ces états.

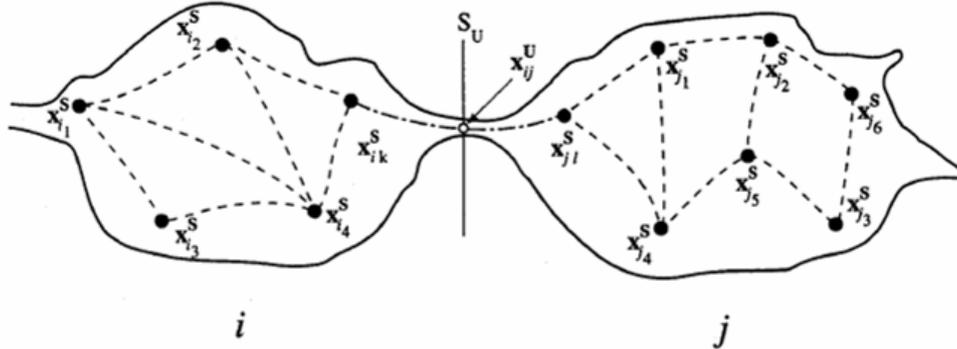


Figure I.23 : Représentation schématique de deux macro-états i et j [figure de Theodorou, 1996].

Chaque macro-état contient plusieurs micro-états $x_{i,j}^S$, états locaux de minima d'énergie potentielle.

Les lignes pointillées représentent les chemins de basse énergie entre états à l'intérieur d'un macro-état. Une ligne entre x_{ik}^S et x_{jl}^S symbolise le chemin de transition entre les macro-états i et j .

Chaque site de sorption correspond à un minimum énergétique. La figure I.24, tirée des travaux de Takeuchi [1990], illustre cette notion de sites de sorption et de minima locaux

d'énergie. Elle présente l'évolution au cours du temps des contours des surfaces d'énergie potentielle représentant le déplacement d'une molécule d'oxygène au sein d'une matrice de polyéthylène. Le déplacement de la molécule s'accompagne d'un déplacement des minima d'énergie potentielle du système.

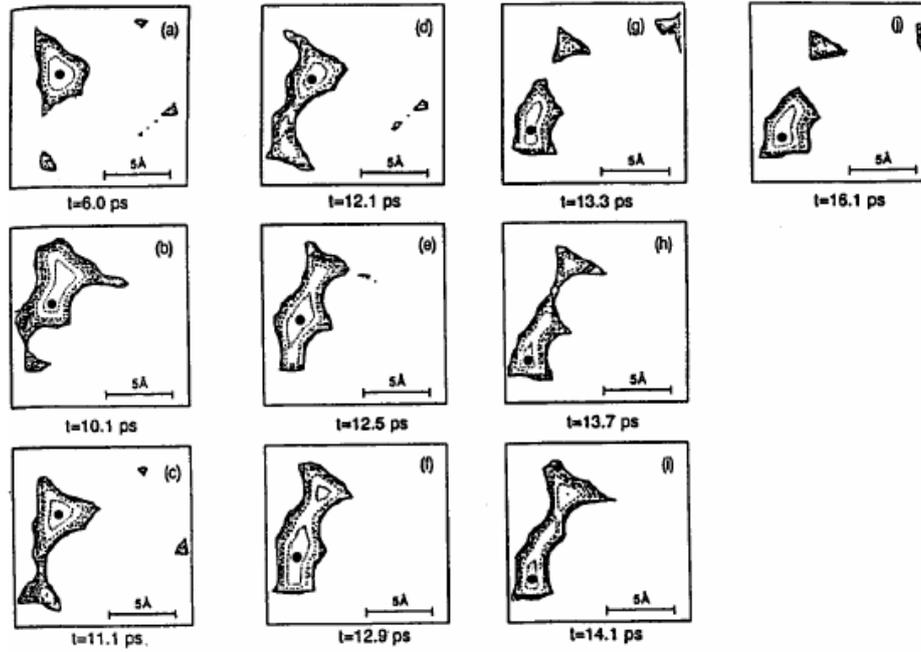


Figure 1.24 : Evolution des contours des surfaces d'énergie potentielle pour une molécule d'oxygène dans une matrice de polyéthylène vitreux [figure de Takeuchi, 1990].

3.2.2. Fréquence théorique des sauts activés

Jagodic *et al.* [1973] furent les premiers à appliquer la théorie de l'état de transition pour l'étude de la diffusion dans les polymères. L'approche a ensuite été développée, entre autres, par Gusev *et al.* [1993] et par Greenfield et Theodorou [1993]. Pour un processus activé, le taux de passage ou fréquence de sauts, ν (en s^{-1}), d'un site de sorption à un autre (également appelé constante de vitesse associée à un saut) peut s'écrire sous la forme suivante [Gray-Weale *et al.*, 1997] :

$$\nu = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{Q^\ddagger}{Q} \cdot \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right) \quad (I.21)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, T la température absolue, h la constante de Planck, R la constante molaire des gaz, Q^\ddagger et Q les nombres d'états possibles par volume spécifique

pour une molécule dans un état activé et un site de sorption respectivement, et E_0 la différence d'énergie entre le site de sorption et l'état activé.

La théorie de l'état de transition propose que les énergies d'activation puissent être considérées comme des énergies libres d'activation. L'équation (I.21) devient alors :

$$\nu = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \quad (\text{I.22})$$

où ΔG^\ddagger est la différence d'enthalpie libre entre les états activés et les sites de sorption, ΔG^\ddagger pouvant être décomposé en un terme d'enthalpie d'activation ΔH^\ddagger et un terme d'entropie d'activation ΔS^\ddagger par la relation $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$.

Karayiannis *et al.* [2001] ont montré que le comportement diffusif de petites molécules est très fortement modifié par la dispersion des fréquences de sauts entre les sites de sorption dans des milieux désordonnés. Les fortes dispersions dans les fréquences de sauts produisent un régime sous-diffusif aux courtes échelles de temps, ce qui diminue la valeur du coefficient de diffusion du régime asymptotique [Weeks et Swinney, 1998]. Des effets similaires sont observés pour des macromolécules comme les chaînes de polymère au sein d'un environnement constitué d'obstacles périodiques.

Dans le cadre de la théorie de l'état de transition, la fréquence de sauts des molécules est mise en relation avec l'énergie d'activation macroscopique, tandis que la longueur caractéristique du saut est proportionnelle au volume d'activation [Kovarski, 1997a].

Des grandeurs d'activation macroscopiques sont donc interprétables à l'échelle moléculaire. Le coefficient de diffusion D peut alors être exprimé en fonction de la longueur d'un saut, l , et la fréquence de passage d'un site de sorption à un autre, ν [Gray-Weale *et al.*, 1997 ; Tonge et Gilbert, 2001], par :

$$D = \underbrace{\frac{1}{6} \cdot l^2 \cdot \nu}_{\text{mécanisme à sauts}} = l^2 \cdot \underbrace{\frac{k_B \cdot T}{6 \cdot h} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right)}_{\text{contribution entropique}} \cdot \underbrace{\exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{R \cdot T}\right)}_{\text{contribution enthalpique}} \quad (\text{I.23})$$

L'équation (I.23) introduit une contribution entropique dans l'expression du coefficient de diffusion. L'origine de cette contribution entropique va être précisée dans la partie suivante.

3.3. Modèles cinétiques de Monte Carlo

Les distributions des longueurs des sauts et des temps d'attente entre sauts identifiées à l'échelle moléculaire sont utilisables pour définir à une échelle plus grande les coefficients de diffusion asymptotiques, notamment par l'intermédiaire des modèles cinétiques de Monte Carlo.

La technique de Monte Carlo est une méthode stochastique de simulation numérique, basée sur la mécanique statistique [Glotzer et Paul, 2002]. Elle permet de calculer des grandeurs macroscopiques en exploitant directement des résultats obtenus à l'échelle moléculaire (simulations moléculaires ou expériences spectroscopiques). Ainsi la longueur de saut l estimée par les simulations de dynamique moléculaire sert à fixer le pas de la grille de Monte Carlo (avec un pas prédéfini et fixe).

Une particularité de la méthode repose sur la description d'un modèle capable d'atteindre toutes les configurations accessibles par le système. De plus, la description de l'ensemble de l'espace des configurations possibles peut être accompagnée d'une loi de probabilité (pondération). Les propriétés thermodynamiques et structurales de l'ensemble des conformations sont obtenues en prenant la moyenne sur l'ensemble des configurations échantillonnées [Allen et Tildesley, 1987]. Le processus aléatoire de diffusion étant considéré comme une succession de sauts non corrélés entre eux, l'ensemble des configurations du système est progressivement construit en formant une chaîne de Markov [Fouque, 2001].

Plusieurs modèles ont été proposés [Vacatello *et al.*, 1980 ; Boyd, 1989 ; de Pablo *et al.*, 1992]. Un modèle simplifié à 2 états en 1D est ici proposé en s'appuyant sur le formalisme détaillé dans Vitrac et Hayert [2007]. Pour cela, considérons le cas simplifié d'une topologie comprenant seulement deux états (figure I.25) :

- un état (ou une position) très probable, d , d'énergie libre G_d ;
- un état très peu probable, c , d'énergie libre G_c (avec $G_c > G_d$).

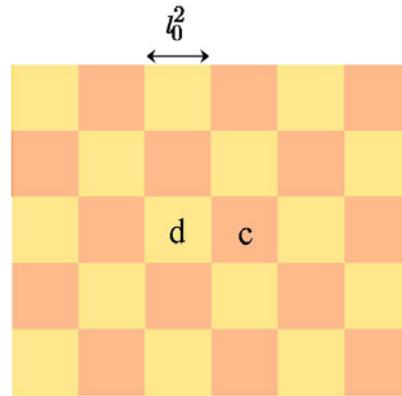


Figure I.25 : Modèle simplifié en 1D constitué de 2 états c et d .

La figure I.26 présente le potentiel harmonique (énergies libres) et le passage d'un site de sorption d à un site de sorption c en passant par un état de transition (d'énergie G^\ddagger). Ce potentiel est exprimé en fonction du chemin de réaction qui représente l'organisation du système et son évolution. L'énergie G_Δ représente l'énergie minimale nécessaire pour passer d'un site de sorption à un site de sorption adjacent.

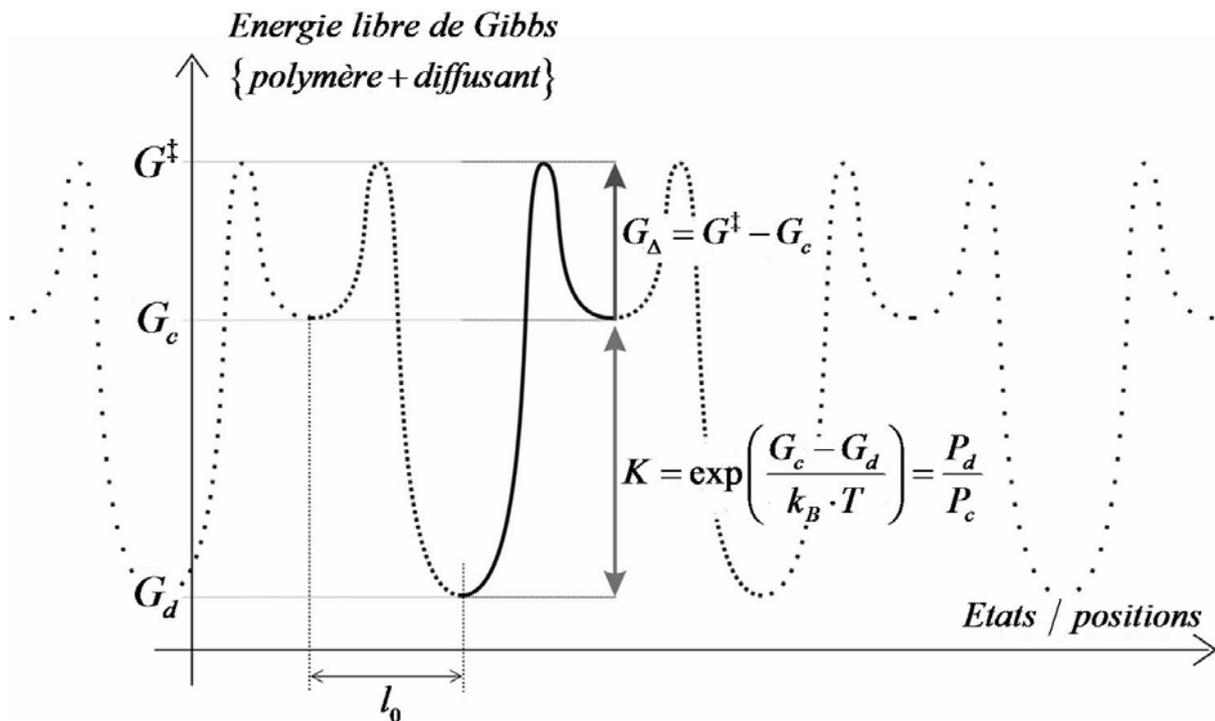


Figure I.26 : Potentiel harmonique simplifié correspondant à l'équation (I.29) dans l'ensemble canonique NPT. Le symbole \ddagger représente l'état de transition. K représente le rapport de probabilité à l'équilibre thermodynamique entre les états c et d .

La fréquence de saut $\nu_{d\perp}$ d'une molécule d'un site d vers un autre site d (ou vers lui-même), en passant par un site c , s'exprime par :

$$\nu_{d\perp} = \frac{1}{t_{d\perp}} = \frac{1}{t_d + t_c} = \frac{1}{\frac{1}{p_d \cdot k_{d \rightarrow c}} + \frac{1}{p_c \cdot k_{c \rightarrow d}}} \quad (\text{I.24})$$

avec t_d et t_c les temps de séjour dans les états d et c , et p_d et p_c les probabilités d'être en d et c . Les propriétés de la microréversibilité, définie comme l'invariance des équations du mouvement au niveau microscopique lors d'un renversement ou retournement du temps [Martin, 2004], impliquent :

$$p_d \cdot k_{d \rightarrow c} = p_c \cdot k_{c \rightarrow d} \quad (\text{I.25})$$

L'utilisation des fonctions de partition entraîne :

$$P_c + P_d = P_c + K \cdot P = 1 \quad (\text{I.26})$$

La théorie de l'état de transition définit les taux de passage d'un site c à un site d par :

$$k_{c \rightarrow d} = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \exp\left(-\frac{G_\Delta}{k_B \cdot T}\right) \quad (\text{I.27})$$

En combinant les équations (3.5) à (3.8) :

$$\begin{aligned} \nu_{d\perp} &= p_c \cdot \frac{k_{c \rightarrow d}}{2} = \frac{1}{1+K} \cdot \frac{k_{c \rightarrow d}}{2} \\ \Rightarrow \nu_{d\perp} &= \frac{k_B \cdot T}{2 \cdot h} \cdot \left(\frac{1}{1+K}\right) \cdot \exp\left(-\frac{G_\Delta}{k_B \cdot T}\right) \end{aligned} \quad (\text{I.28})$$

Le coefficient de diffusion défini par l'équation (I.23) peut donc prendre la forme suivante :

$$D \propto \underbrace{l^2 \cdot \nu_{d\perp}}_{\text{mécanisme à sauts}} = l^2 \cdot \frac{k_B \cdot T}{2 \cdot h} \cdot \underbrace{\left(\frac{1}{1+K}\right)}_{\text{contribution entropique non locale}} \cdot \exp\left(-\frac{G_\Delta}{R \cdot T}\right) \quad (\text{I.29})$$

K représente le rapport de probabilité à l'équilibre thermodynamique entre les états c et d . L'équation (I.29) montre que ce paramètre, lié à une contribution entropique non locale, est susceptible de diminuer la valeur du coefficient de diffusion de façon significative. Et cela d'autant plus que K est très supérieur à 1 pour les molécules de type additif.

Les travaux de Vitrac et Hayert [2007] se sont en particulier focalisés sur la topologie et la dispersion des sites de sorption, avec un modèle cinétique de Monte Carlo. Leurs résultats montrent que les distributions des barrières énergétiques dans des milieux désordonnés (valeurs aléatoires d'occupation des sites) ont des formes similaires à celle calculées pour le transport de petites molécules à l'échelle atomique. La dispersion des fréquences de sauts est élevée, en particulier pour les plus petites fréquences. Une large distribution des valeurs de probabilité d'occupation des sites est obtenue en raison des fortes interactions avec les chaînes de polymère. Elle est responsable de marches aléatoires présentant des boucles fermées pour différentes échelles de temps (enroulement des trajectoires). Ces marches aléatoires « fermées » apparaissent dans des volumes confinés et sont identifiés par des mouvements locaux partiellement corrélés. Le mécanisme de transport asymptotique de molécules dans des matériaux caractérisés par une forte dispersion en énergies libres ne semble pas être très sensible à la topologie des sites de sorption.

Conclusions de la partie 3.

Cette partie a proposée une interprétation des paramètres d'activation (énergie d'activation, volume d'activation) à l'échelle moléculaire. **Ainsi dans le cadre de la théorie harmonique de l'état de transition, la fréquence de sauts des molécules et la longueur caractéristique du saut sont respectivement corrélées à l'énergie et au volume d'activation macroscopiques.**

La mise en évidence des sites de sorption dans les polymères permet d'introduire la notion de micro- et de macro-états. Les sites de sorption sont assimilés à des macro-états qui affectent les propriétés macroscopiques (comme le coefficient de diffusion), tandis que les micro-états correspondent à tous les états microscopiques des molécules représentés par des conformations différentes mais qui n'affectent pas les propriétés macroscopiques.

Sur la base d'une séparation des échelles entre les fréquences de vibrations des atomes et les fréquences de translation de la molécule, une interprétation extrêmement générale dans le cadre de la théorie harmonique de l'état de transition est présentée. Cette interprétation a permis de comprendre de très nombreux phénomènes propres aux mécanismes de transport dans les polymères :

- contribution des mouvements collectifs peu fréquents des chaînes du polymère ;
- effet des propriétés de sorption : distribution, connectivité, énergie d'activation ;
- effets de désordre : dans le temps (distribution des sauts en fréquence) et dans l'espace (obstacles fixes ou mobiles).

C'est à ce jour une des théories les plus prometteuses, aisément alimentée à partir de résultats obtenus à l'échelle moléculaire (simulations moléculaires ou expériences spectroscopiques).

Les trois premières parties abordées dans ce chapitre bibliographique nous permettent maintenant de dresser un bilan.

L'observation de la structure et de l'organisation des matériaux thermoplastiques à différentes échelles a mis en évidence :

- le rôle des zones cristallines du matériau en tant qu'obstacle à la diffusion ;
- l'importance des déplacements coopératifs pour permettre la diffusion des additifs ;
- un régime de diffusion des additifs de type activé et contrôlé par des barrières entropiques.

L'analyse des mécanismes connus de diffusion associée à une interprétation en loi d'échelle a montré que :

- le comportement diffusif des additifs changerait en fonction de son environnement ;
- la combinaison des contraintes géométriques (imposées par l'environnement) et des mouvements collectifs des chaînes de polymère contrôlerait la diffusion des additifs ;
- le déplacement des additifs serait contrôlé par des effets entropiques de type "piégeage".

La mise en évidence des sites de sorption et la caractérisation des barrières énergétiques ont mis en avant :

- une contribution entropique définie dans le cadre de la théorie harmonique de l'état de transition ;
- une marche aléatoire confinée pour des petites échelles de temps et caractérisée par des mouvements locaux partiellement corrélés.

Tous ces résultats contribuent à la proposition d'un mécanisme de diffusion des additifs dans les matériaux polymères, illustré sur la **figure I.27**. La représentation du déplacement quadratique moyen, $\log(msd)$, en fonction de l'échelle d'observation, propose un mécanisme où sont associés :

- des déplacements non corrélés correspondant à des événements translatifs, caractérisés par le passage d'un macro-état à un autre et le franchissement d'une barrière énergétique ;
- des déplacements partiellement corrélés à l'origine d'un régime sous-diffusif, parfois appelé diffusion "anormale", qui affectent la diffusion des additifs, et qui sont essentiellement dus à l'exploration des conformations du diffusant, aux contraintes géométriques imposées par le polymère et aux hétérogénéités de la structure).

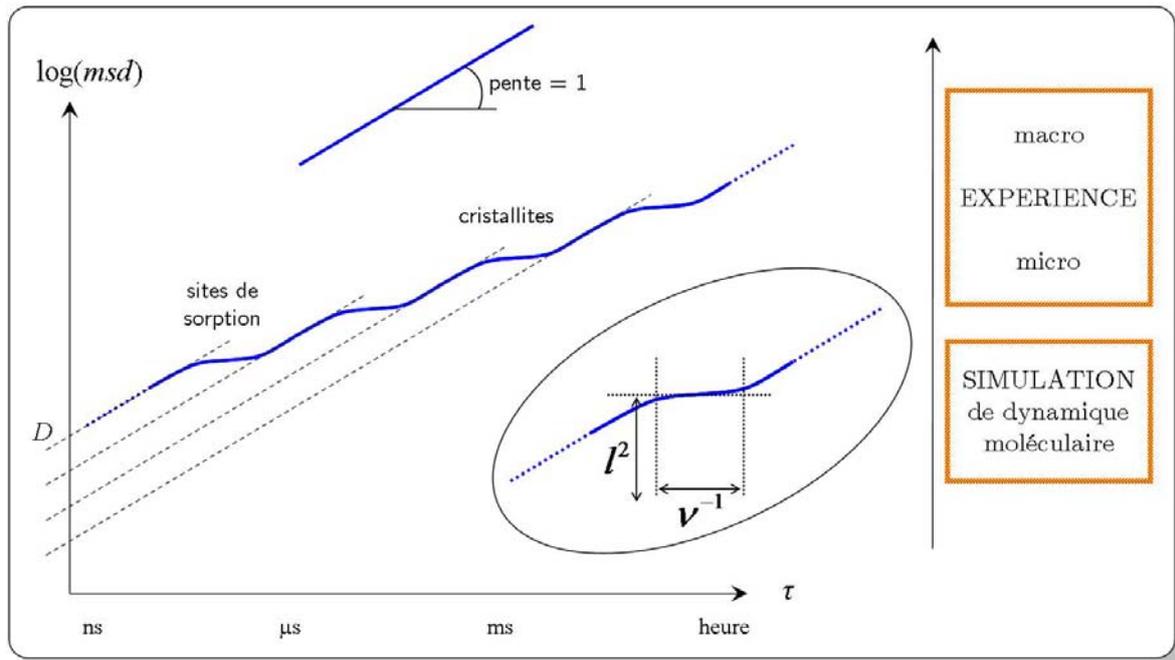


Figure I.27 : Proposition d'un mécanisme de diffusion des additifs dans les matériaux polymères.

Les déplacements parallèles à la pente unitaire correspondent à des déplacements non corrélés. Les autres déplacements sont partiellement corrélés et affectent la diffusion sur des petites échelles de temps (exploration des conformations du diffusant, effet désordre, fluctuations de densité, contraintes géométriques, hétérogénéités de la structure, ...).

Les deux prochaines parties vont maintenant s'intéresser respectivement à la mesure expérimentale des coefficients de diffusion des additifs dans les polymères et à la simulation de leur dynamique moléculaire.

4. MESURE DU COEFFICIENT DE DIFFUSION DES MOLECULES DE TYPE ADDITIF DANS LES MATERIAUX THERMOPLASTIQUES

Cette partie regroupe des méthodes expérimentales de mesure des coefficients de diffusion (D) et des paramètres d'activation des molécules de type additif (MTA) à différentes échelles d'observation. De nombreuses techniques sont disponibles, il ne s'agit pas ici de dresser une liste exhaustive mais de donner les approches générales pour mesurer D . Une méthode locale et non destructive basée sur la fluorescence est plus particulièrement détaillée.

4.1. Principe de la mesure expérimentale des coefficients de diffusion

La mesure de D pour des MTA dans un polymère se décompose en deux étapes :

- 1) la création d'un compartiment de concentration nulle (polymère vierge) et d'un compartiment de concentration élevée en molécules dont on veut étudier la diffusion (pour permettre un déplacement des molécules diffusantes d'un compartiment à l'autre),
- 2) l'analyse quantitative des diffusants permettant le calcul de D .

Deux types d'approches sont possibles : les études cinétiques et les études basées sur des profils de concentration.

4.1.1. Expériences basées sur une étude cinétique

Le [tableau I.14](#) présente deux types d'expériences permettant d'évaluer la valeur de D : les cinétiques de sorption et désorption, par contact solide (polymère) / liquide (solution), et les cinétiques de perméation, par contact solide (polymère) / gaz (vapeur).

Les expériences de sorption consistent à immerger un échantillon de polymère dans une solution de molécules diffusantes [[Aminabhavi et Phayde, 1995](#) ; [Reynier *et al.*, 2002](#)] (de concentration suffisamment faible pour éviter une plastification du matériau, mais au-dessus du seuil de détection des appareils analytiques). L'espèce en solution pénètre

progressivement le polymère en générant un gradient de concentration entre sa surface et son centre, jusqu'à atteindre une concentration d'équilibre. La quantité de matière sorbée est suivie au cours du temps.

Les expériences de désorption consistent à immerger un échantillon de polymère contenant les molécules diffusantes dans un solvant. Les molécules initialement présentes dans le polymère migrent alors dans le liquide (principe d'extraction).

Les expériences de perméation peuvent être utilisées en phase liquide [Sadler *et al.*, 1996] mais trouvent leurs principales applications en phase gazeuse pour mesurer les coefficients de diffusion de gaz [Stern *et al.*, 1987 ; Tsutsumi *et al.*, 1990] ou de composés organiques volatils [Benet *et al.*, 1992]. Cette technique est notamment utilisée dans le domaine de l'emballage pour évaluer les propriétés barrières des polymères à l'oxygène, l'eau ou encore le dioxyde de carbone. L'expérience nécessite une cellule de perméation [Flaconèche, 2001]. Un film de polymère sépare cette cellule en deux compartiments. Les molécules diffusantes (substances volatiles, gaz) sont placées dans l'un des compartiments, l'autre étant mis sous vide ou courant d'azote [Auras et Tanprasert, 2002]. La cinétique de perméation est suivie par un capteur placé en sortie.

Tableau I.14 : Comparaison des cinétiques de sorption / désorption et de perméation.

	Cinétique de sorption / désorption	Cinétique de perméation
Représentation schématique d'une cinétique		
Expression du coefficient de diffusion de l'espèce diffusante [Crank, 1975]	$D = \frac{\pi \cdot \beta^2 \cdot l^2}{16} = \frac{\pi \cdot l^2}{16 \cdot t_{1/2}}$	$D = \frac{l^2}{6\tau}$
Références	Aminabhavi et Phayde, 1995 Reynier <i>et al.</i> , 2002	Tsutsumi <i>et al.</i> , 1990 Benet <i>et al.</i> , 1992

avec M_t et M_∞ les quantités de diffusants sorbés (ou désorbés) au temps t et à l'équilibre respectivement, β la pente de la droite de cinétique, $t_{1/2}$ le temps de demi-migration, Q la quantité de diffusant ayant traversé un film de polymère d'épaisseur l après un temps t de perméation, et τ l'intersection de la partie linéaire de la cinétique de perméation (régime stationnaire de perméation est atteint après un temps de latence, correspondant au temps mis par le perméant à diffuser au travers du film de polymère) avec l'axe des abscisses (extrapolation pour $Q=0$).

4.1.2. Expériences basées sur une étude de profils de concentration

Les expériences de diffusion dans la masse en phase solide ou par contact solide/solide sont basées sur la mesure de profils de concentration au sein d'un empilement de films. La résolution des équations de Fick permet d'identifier la valeur de D . Expérimentalement, les molécules à étudier sont d'abord dissoutes dans un film de polymère, appelé film source. Ce film source est inséré dans un empilement de films vierges [Roe *et al.*, 1974 ; Moisan, 1980], lui-même placé dans une cellule sous pression (assurant un bon contact entre les films). Le **tableau I.15** compare deux types d'empilement de films couramment utilisés.

Tableau I.15 : Comparaison des méthodes d'empilement de films selon Roe et Moisan.

	Empilement selon Roe	Empilement selon Moisan
Références	Roe <i>et al.</i> , 1974	Moisan, 1980
Empilement  film vierge film source		
Matériau source	même matériau que films vierges → pas de résistance au transfert	matériau différent (exemple : une cire) → résistance au transfert → sous-estimation de D
Fabrication	facile	difficile
Concentration	0,1-0,2 % $m_{\text{diffusant}}/m_{\text{polymère}}$ → plage de concentrations étroite → effet dilution (problème de sensibilité)	> 1 % $m_{\text{diffusant}}/m_{\text{polymère}}$ → plage de concentrations étalée → "alimente" constamment l'empilement

Des modifications ont été apportées à ces méthodes [Moller et Gevert, 1994 ; Reynier, 2000] mais leurs principales caractéristiques sont inchangées : l'utilisation de matériaux différents pour la source et les films vierges entraînent une résistance au transfert et une sous-estimation de D ; une plage de concentrations étroite entraîne des problèmes de sensibilité dans l'analyse analytique.

4.1.3. Techniques d'analyse quantitative des diffusants

Diverses techniques analytiques sont accessibles pour accéder au coefficient de diffusion des MTA : analyse directe du polymère, analyse directe de la solution en contact

avec le polymère, ou analyse après extraction des diffusants par un solvant. L'échantillon solide est étudié soit intégralement (monobloc), soit au moyen de coupes dans des plans parallèles à la surface de contact (microtome) ou prédécoupées (empilement de films). Les techniques communément utilisées pour déterminer la quantité des diffusants sont présentées dans le [tableau I.16](#) et décrites chez [Pennarun \[2001\]](#), [Reynier \[2000\]](#) ou [Green \[1996\]](#).

Tableau I.16 : Exemples de techniques d'analyse couramment utilisées pour doser les diffusants, après des expériences de type contact solide / solide ou solide / liquide.

Techniques	Echantillons analysés	Molécules analysées	Références
chromatographie			
gazeuse (GC)	solution d'extraction	en fonction de la nature du détecteur	Karaiskakis et Gavril, 2004
liquide (HPLC)			Nerin et al., 2003
spectrophotométrie			
ultraviolet (UV)	solution d'extraction ou polymère	sonde UV, aromatique	Ferrara et al., 2001
visible		colorant	Feigenbaum et al., 1991
infrarouge (IR)		sonde IR, composé carbonyle	Moisan, 1980
μ-spectrophotométrie			
ultraviolet (UV)	polymère	sonde UV, aromatique	Dudler et Muiños, 1996
infrarouge (IR)		sonde IR, composé carbonyle	Riquet et al., 1998
gravimétrie (μ-balance)	polymère	tout type de molécules	Aminabhavi et Phayde, 1996

Une fois l'état d'équilibre atteint, l'étape de création des deux compartiments de concentration différente doit être renouveler si l'on veut mesurer une nouvelle valeur de D . Le même échantillon ne permet pas une nouvelle expérience, ni dans les mêmes conditions, ni dans des conditions thermodynamiques différentes. La formulation et la mise en œuvre de nouveaux films sources et vierges sont nécessaires pour chaque mesure de D .

4.2. Méthode locale de mesure *in situ* basée sur le retour de fluorescence après photoblanchiment (FRAP)

Certaines techniques permettent de réaliser plusieurs cinétiques ou plusieurs profils, et des mesures répétées de D sur le même échantillon. C'est le cas de la technique de retour de

fluorescence après photoblanchiment (ou FRAP pour *Fluorescence Recovery After Photobleaching*). Un gradient de concentration en molécules diffusantes photo-oxydables est généré *in situ* sur une surface de quelques μm^2 . Après diffusion ou obtention d'un équilibre, cette technique autorise la régénération *in situ* du gradient de concentration et la répétition de la mesure au même endroit de l'échantillon, permettant ainsi des mesures locales de D . Le principe du FRAP sera détaillé après quelques rappels sur la fluorescence.

4.2.1. Quelques rappels sur la fluorescence

La fluorescence est une émission lumineuse qui accompagne la désactivation radicalaire d'un état singulet excité S_1 vers un état singulet fondamental S_0 [Sandison *et al.*, 1994]. La figure I.28 présente un diagramme énergétique de Jablonski. Un électron est promu de S_0 à S_1 sous radiation lumineuse. Une partie de l'énergie du photon absorbé est dissipée pour revenir au fondamental vibrationnelle de S_1 . Plusieurs processus de retour à S_0 sont possibles, dont la fluorescence, phénomène de désactivation rapide [Albani, 2001].

La figure I.28 met aussi en évidence une différence entre l'énergie d'excitation E_{ex} et l'énergie d'émission E_{em} . Les interactions avec le milieu et les pertes d'énergie au sein de la molécule (comme la relaxation vibrationnelle) entraînent $E_{em} < E_{ex}$. La longueur d'onde d'émission est par conséquent supérieure à celle d'excitation, d'où un décalage vers la droite du spectre d'émission par rapport au spectre d'excitation (décalage de Stokes). Plus ce décalage est grand, plus la détection expérimentale de l'espèce fluorescente est facilitée [Valeur, 2002].

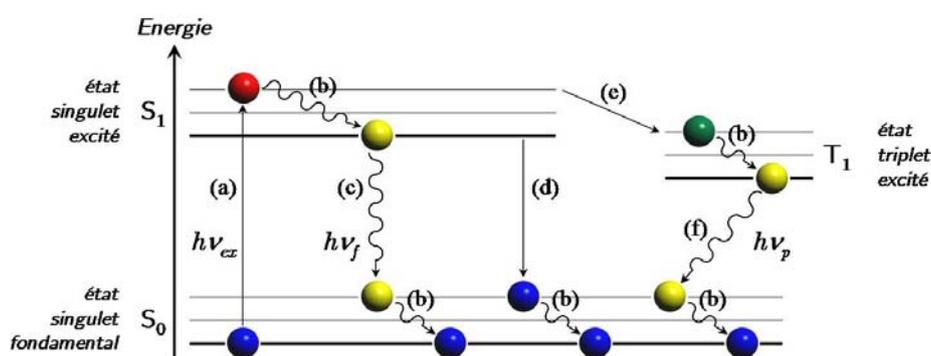


Figure I.28 : Diagramme énergétique de Jablonski : (a) passage d'un électron de l'état fondamental à un état excité d'énergie supérieure par excitation lumineuse ; (b) conversion interne ou relaxation vibrationnelle ; (c) fluorescence ; (d) retour au niveau fondamental par transition non radiative ; (e) croisement intersystème, passage d'un état singulet à un état triplet ; (f) phosphorescence.

Le diagramme de Jablonski introduit des phénomènes compétitifs à la fluorescence, et notamment la phosphorescence qui implique un changement de multiplicité du système sous l'influence du couplage spin-orbite. Ce phénomène se produit lorsque la relaxation vibrationnelle est suffisamment lente pour autoriser une inversion de spin de l'électron. Le retour au fondamental est ralenti puisqu'il implique une nouvelle inversion du spin de l'électron [Albani, 2001]. Le **tableau I.17** précise les temps caractéristiques des principaux phénomènes compétitifs.

Tableau I.17 : Temps caractéristiques des principaux phénomènes [Valeur, 2004].

Phénomènes	Temps caractéristiques
absorption	10^{-15} s
conversion interne	10^{-11} - 10^{-9} s
temps de vie de l'état excité S_1	10^{-10} - 10^{-7} s → fluorescence
croisement intersystème	10^{-10} - 10^{-8} s
temps de vie de l'état excité T_1	10^{-6} -1 s → phosphorescence

4.2.2. Expériences de retour de fluorescence après photoblanchiment (FRAP)

Le principe d'une expérience de retour de fluorescence après photoblanchiment (FRAP) peut se décrire en cinq étapes (**figure I.29**).

- (a) Des sondes fluorescentes sont dispersées dans le polymère (disques colorés).
- (b) Un faisceau laser de forte intensité est focalisé sur une région prédéfinie de l'échantillon (cercle pointillé).
- (c) Sous l'effet du faisceau laser, les fluorophores présents à l'intérieur de cette région sont photo-oxydés en molécules non fluorescentes (disques blancs), c'est l'étape de blanchiment ou *étape d'écriture*.
- (d) Les sondes blanchies (photo-oxydées) diffusent hors de cette région et les sondes fluorescentes diffusent vers l'intérieur (flèches).
- (e) La fluorescence à l'intérieur de la région considérée augmente grâce à la diffusion dans et hors de la région blanchie ; cette augmentation est observée avec un faisceau laser de basse intensité, c'est l'*étape de lecture*.

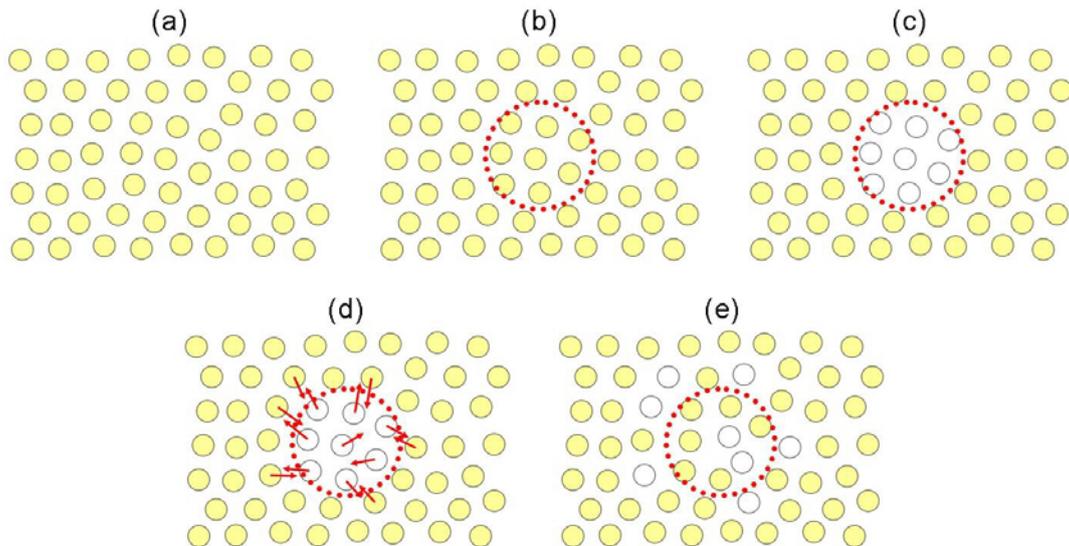


Figure I.29 : Principe d'une expérience de retour de fluorescence après photoblanchiment (FRAP) : (a) sondes fluorescentes dispersées au sein du matériau ; (b-c) étape d'écriture ; (d-e) étape de lecture. Détails des étapes dans le texte.

Différentes techniques permettent de générer le motif utilisé dans la méthode FRAP ([tableau I.18](#)). Ces techniques se distinguent notamment par l'étape d'écriture qui génère le motif blanchi. L'étape d'écriture est brièvement décrite pour chacune de ces techniques :

La photomicrographie : Un faisceau laser intense est dirigé au travers d'une grille ("Ronchi ruling") dans l'objectif du microscope qui focalise une image projetée de la grille sur l'échantillon. Les molécules fluorescentes sont photoblanchies, formant un motif périodique constitué d'une alternance de raies sombres (molécules photoblanchies) et lumineuses (molécules fluorescentes).

L'interférométrie : Les sondes photoblanchissables sont sélectivement détruites dans les régions définies par les franges d'interférence constructives produites par deux faisceaux laser intenses croisés sur l'échantillon.

La microscopie confocale à balayage laser : Un microscope confocal à balayage laser permet d'obtenir une image par un balayage point par point grâce à un système de miroirs vibrants (galvanométriques) en x et y . Allumer et éteindre le faisceau, de façon contrôlée, lors du balayage laser, permet de dessiner n'importe quel motif souhaité. Une introduction à la microscopie confocale, à la fluorescence et au principe du FRAP peut être trouvée chez [Sandison et al. \[1994\]](#) et [Valeur \[2004\]](#).

Tableau I.18 : Exemples de techniques utilisant la méthode FRAP pour la détermination de D . Le plus petit coefficient de diffusion mesuré dans la référence citée est représenté par D_{\min} .

Techniques	Milieux	Diffusants	D_{\min} ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	Références
photomicrographie ("Ronchi ruling")	membranes (dimyristoyl phosphatidylcholine)	phospholipides fluorescents	10^{-15}	Barton et McConnell, 1978
interférométrie (holographie)	solution d'oxyde de polyéthylène (PEO)	sondes mésoscopiques ($1 < R < 20 \text{ nm}$)	10^{-11}	Cheng <i>et al.</i> , 2002
	polystyrène (PS)	rubrène	10^{-15}	Tseng <i>et al.</i> , 2000
tétracène, rubrène		10^{-19}	Cicerone <i>et al.</i> , 1995	
microscopie confocale à balayage laser	HeLa cell nucleus	dextrans fluorescent	10^{-12}	Braga <i>et al.</i> , 2004
	guar hydrogels	FITC-dextran [†]	10^{-11}	Burke <i>et al.</i> , 2000
	poly(vinyl alcool) (PVA) plastifié par la glycérine	rhodamine B	10^{-17}	van Keuren et Schrof, 2003 [‡]

[†] fluorescéine isothiocyanate dextrane ; [‡] étude avec un microscope confocal bi-photons

Le transport diffusif a été caractérisé principalement dans des milieux biologiques, des environnements cellulaires et des solutions, et les valeurs de D ont été mesurées dans la gamme 10^{-8} - $10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [Axelrod *et al.*, 1976 ; Lawrence *et al.*, 1994 ; Gribbon et Hardingham 1998 ; Carrero *et al.*, 2003 ; Sniekers et van Donkelaar, 2005]. Des valeurs de D sont habituellement calculées à partir du taux de retour de fluorescence et du temps $\tau_{1/2}$ nécessaire pour retrouver la moitié de la fluorescence finale (figure I.30 d'après Klonis *et al.* [2002]). Le coefficient de diffusion D est alors déduit de l'équation suivante [Axelrod *et al.*, 1976], où ω est le rayon du faisceau laser à la surface de l'échantillon ($1/e^2$ rayon gaussien) et τ le temps :

$$D = \frac{\omega^2}{4\tau} = \frac{\omega^2}{4} \times \frac{\tau_{1/2}}{-\ln(0,5)} \quad (\text{I.30})$$

La figure I.30 met en évidence la présence d'une fraction immobile, observée lors d'expériences *in vivo* ou mettant en jeu des cellules, biomolécules et protéines interagissant entre elles ; ces molécules blanchies lors de l'étape d'écriture restent immobiles ou fortement ralenties par de nombreuses interactions au sein du système.

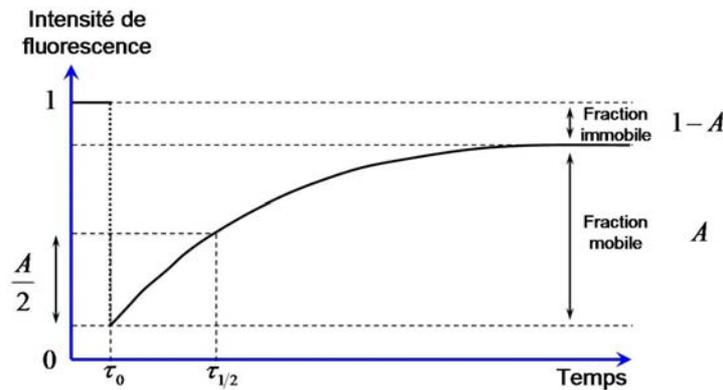


Figure I.30 : Analyse quantitative d'une expérience de FRAP : intensité de fluorescence en fonction du temps. L'intensité de fluorescence avant le photoblanchiment est normalisée à 1. τ_0 correspond à l'instant où l'échantillon a été blanchi (étape d'écriture) et $\tau_{1/2}$ au temps nécessaire pour retrouver la moitié de l'intensité A de la fluorescence finale.

La méthode FRAP appliquée à des processus de diffusion lents au sein des matériaux polymères denses nécessite des temps d'expérience assez longs s'il faut attendre le retour de la fluorescence jusqu'à un plateau. Il est aussi possible d'acquérir le début de la courbe de retour de fluorescence et d'utiliser un ajustement de la forme $f(t) = A(1 - e^{-t/\tau})$ ou de forme plus complexe, incluant le degré de photoblanchiment [Klonis *et al.*, 2002]. Divers modèles mathématiques permettent l'analyse des données [Periasamy et Verkman, 1998 ; Carrero *et al.*, 2003]. Le microscope confocal à balayage laser est bien décrit dans la littérature, Zucker [2006] discute notamment de ses performances et des éventuels biais dus à l'appareillage, et Weiss [2004] présente les artefacts relatifs aux analyses quantitatives faisant intervenir le photoblanchiment. En revanche, très peu de travaux associent la méthode FRAP à la microscopie confocale pour déterminer le coefficient de diffusion de sondes fluorescentes au sein de matériaux polymères.

Conclusions de la partie 4.

Cette partie a présenté des méthodes de détermination expérimentale des coefficients de diffusion des MTA, à différentes échelles d'observation. Les principes de la mesure expérimentale à partir d'études cinétiques et d'études de profils de concentration ont été détaillés. Nous nous sommes particulièrement intéressés aux méthodes d'empilements de films (selon Roe et selon Moisan) : l'analyse de ces méthodes sera poursuivie dans la suite de

nos travaux (**Chapitre IV – Résultats et discussions – Partie 4**). De nombreuses techniques d'analyse quantitative des diffusants permettent le calcul de D . Ces techniques nécessitent toutefois une forte concentration en molécules diffusantes pour une détection aisée. La plastification du matériau par les diffusants doit être évitée (concentration en diffusant inférieure à $1000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de polymère). Les techniques permettant une évaluation *in situ* de D sont à privilégier puisqu'elles évitent la présence de solvants.

Une méthode de mesure *in situ* est plus particulièrement détaillée. Elle est basée sur le retour de fluorescence après photoblanchiment (FRAP) après la création d'un gradient de concentration en molécules diffusantes photo-oxydables. C'est cette technique FRAP associée à la microscopie confocale que nous tenterons d'exploiter dans nos travaux afin d'évaluer des valeurs locales des coefficients de diffusion des MTA. Les propriétés de fluorescence alliées à la réduction de l'échelle d'observation devraient nous procurer une bonne détection du signal (et une meilleure précision des mesures) et des mesures locales plus rapides (permettant l'étude de molécules de masse plus élevée ou de plus faible diffusivité).

5. SIMULATION DE LA DYNAMIQUE MOLECULAIRE DANS LES MATERIAUX THERMOPLASTIQUES

La modélisation moléculaire permet d'explorer les mécanismes à l'échelle des molécules : polymères et molécules de type additif (MTA). Elle recouvre un vaste ensemble de techniques se différenciant notamment par les bases théoriques de calcul (quantique, empirique, mésoscopique). Elle permet d'accéder à une description atomique des polymères, contribue aux relations de type structure/propriétés avec une interprétation moléculaire, et permet la prédiction de propriétés macroscopiques, notamment physiques et physico-chimiques ([tableau I.19](#)).

Tableau I.19 : Exemples de propriétés étudiées ou prédites par les trois grands groupes de méthodes de calcul en modélisation moléculaire.

Méthodes de calcul	Propriétés étudiées ou prédites	Références
quantique	structure atomique, conformation énergétique spectroscopies électronique et vibrationnelle	Paddison et al., 2006 Adebahr et al., 2003
empirique	propriétés mécaniques (viscoélasticité) propriétés de transport (diffusion) transitions et relaxations cinétique de cristallisation	Simões et al., 2006 Karlsson et al., 2002 Binder et al., 1999 Yamamoto, 1997
mésoscopique	propriétés de transport, transitions et relaxations propriétés rhéologiques aux interfaces (brosses de polymères) cristallisation	Guerrault et al., 2004 Goujon et al., 2004 Vettorel et Meyer, 2006

Les techniques évoluent rapidement et tendent à minimiser le nombre d'interactions décrites pour accroître les échelles de temps et d'espace accessibles. Le [tableau I.20](#) propose quelques ordres de grandeurs des échelles accessibles par modélisation moléculaire, et donne quelques caractéristiques des différentes techniques.

Pour les besoins de la simulation de la dynamique moléculaire des MTA au sein des polymères, les méthodes empiriques sont à privilégier car elles préservent suffisamment les caractéristiques à la fois du polymère et du diffusant. L'approche "tout atome" sera ici plus particulièrement détaillée. Une première partie rappellera le principe général de la mécanique et de la dynamique moléculaire. Une seconde partie sera consacrée aux principales contributions de la dynamique moléculaire à l'étude des propriétés de transport.

Chapitre I – Bibliographie

Tableau I.20 : Principales méthodes utilisées en modélisation moléculaire et leurs caractéristiques [Soldera, 2003 ; Glotzer et Paul, 2002].

Méthodes de calcul	Echelles		Techniques	Principales caractéristiques	Références
	spatiale	temporelle			
quantique	angström	femtoseconde	<i>ab initio</i>	Résolution de l'équation de Schrödinger sans aucune autre approximation que celle de Born-Oppenheimer	Willnauer et Birkenheuer, 2004
			semi-empirique	Approximation sur les orbitales atomiques ; Paramétrage par données expérimentales	Krisyuk et Polianczyk, 1993
			fonctionnelle de la densité (DFT)	Considère le système électronique dans son ensemble ; Approximations pour exprimer les termes énergétiques	Chandler <i>et al.</i> , 1986 Yu et Wu, 2002
empirique	nanomètre	pico - nanoseconde	mécanique moléculaire	Atome considéré comme une sphère dure non-élastique ; Calcul les interactions intra/intermoléculaires et l'énergie potentielle	McMahon <i>et al.</i> , 1967 Anderson <i>et al.</i> , 2005
			dynamique moléculaire	Calcul la surface d'énergie potentielle d'un atome en une seule fois ; Exploration de l'espace conformationnel limitée aux environs immédiats d'un minimum énergétique initial ; Utilisation d'un champ de forces paramétré	Müller-Plathe, 1991 Hedenqvist <i>et al.</i> , 1996 Bharadwaj et Boyd, 2000
mésoscopique	nano - micromètre	microseconde	dynamique dissipative	L'unité de base est une particule représentant plusieurs molécules ; Echelle temporelle sans dimension ; Utilisation de potentiels "mous"	De Fabritiis <i>et al.</i> , 2002 Symeonidis <i>et al.</i> , 2005
			dynamique brownienne	Utile pour des constituants aux échelles temporelles très différentes ; Les équations de Langevin peuvent remplacer celles de Newton ; Comportement macroscopique du système non hydrodynamique	Helfand <i>et al.</i> , 1980 Grassia et Hinch, 1996
			cinétique de Monte Carlo	Utilise des probabilités de présence ou de configurations ; Echantillonnage basé sur le tirage de nombres aléatoires ou des séries de nombres pseudo-aléatoires	Karayiannis <i>et al.</i> , 2001 Greenfield, 2004

5.1. Principe de la dynamique moléculaire appliquée aux polymères

En s'appuyant sur les travaux de Soldera [2003], Allen [2004] et Binder *et al.* [2004] qui exposent les principes de la modélisation moléculaire et des simulations de dynamique moléculaire, le schéma de la **figure I.31** peut être dressé pour présenter le principe général et la démarche à suivre lors de simulations de dynamique moléculaire.

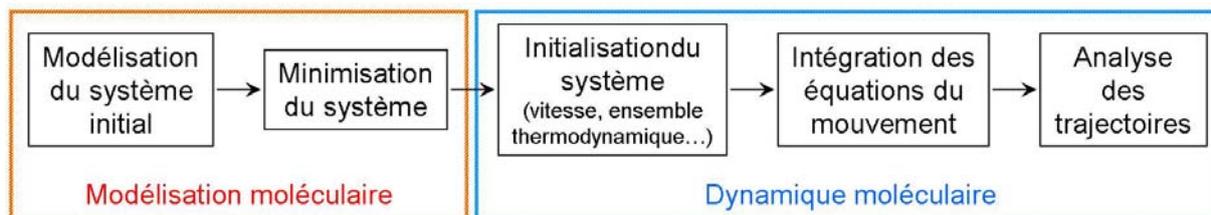


Figure I.31 : Schéma présentant le concept général et les principales étapes à suivre lors de modélisations et dynamiques moléculaires.

5.1.1. Mécanique moléculaire

L'objectif de la mécanique moléculaire est de prédire l'énergie associée à une conformation donnée d'une molécule, en décrivant tous les degrés de liberté possibles du système étudié. Les atomes sont considérés uniquement à l'état fondamental. Les molécules sont décrites dans le cadre de la mécanique classique par une série de charges ponctuelles liées par des ressorts. Pour une seule chaîne de polymère constituée de N atomes de carbone, il existe $3 \times (N - 2)$ degrés de liberté et 3^{N-2} conformations possibles. La somme de toutes les énergies rencontrées au sein du système étudié constitue un champ de forces, et s'exprime sous la forme d'une fonction mathématique décomposable en un terme intramoléculaire décrivant les interactions entre atomes liés, et un terme intermoléculaire décrivant les interactions entre atomes non liés [Allen, 2004] :

$$U_{pot} = \sum U_{liante} + \sum U_{non-liante} \quad (\text{I.31})$$

Le champ de forces doit être correctement paramétré en fonction du système étudié. Les paramètres des forces résultent de données expérimentales (spectroscopie vibrationnelle, diffraction des rayons X) et de calculs quantiques effectués sur des petites molécules. De nombreux champs de forces ont été développés pour les polymères les plus courants (PE, PP),

le champ de forces COMPASS (*Condensed-phase Optimized Molecular Potential for Atomistic Simulation Studies*) est en particulier dédié aux phases condensées [Sun, 1998].

La détermination des potentiels d'interaction engendre des temps de calcul prohibitifs qui peuvent être considérablement réduits par une troncature de potentiel et des critères de seuils (*cut-off*) consistant à introduire une sphère de troncature au-delà de laquelle les interactions ne sont plus calculées [Allen et Tildesley, 1987]. Les éventuels problèmes de discontinuité au niveau du rayon de coupure sont écartés par l'ajout d'une fonction de "switch" ou de "shift". Ces méthodes sont particulièrement efficaces pour des potentiels qui décroissent très rapidement lorsque la distance augmente (cas des interactions entre atomes non liés). Une alternative réside dans la méthode de sommation d'Ewald [Allen et Tildesley, 1987] qui transforme une somme convergeant lentement (cas des interactions électrostatiques) en deux séries distinctes convergeant plus rapidement.

5.1.2. Modélisation des matériaux polymères

La modélisation consiste à créer un modèle plus ou moins complexe. Dans le cas des polymères, ce modèle doit être caractérisé par un réseau dense et enchevêtré, c'est-à-dire avec une mobilité réduite des chaînes mais permettant leur glissement les unes par rapport aux autres. La [figure I.32](#) illustre le principe de construction d'une cellule de polymère amorphe. La répétition d'un motif monomère crée une chaîne intégrant des contraintes de torsion. Le mélange de plusieurs chaînes dans une cellule de dimensions définies conduit à un système de densité contrôlée. [Theodorou et Suter \[1985\]](#) et [Dodd *et al.* \[1993\]](#) ont contribué de façon significative aux méthodes de génération de chaînes et de leur mélange pour la modélisation de polymères amorphes.

La construction du système est suivie d'une étape de minimisation qui consiste principalement à relaxer la structure initiale (angles, torsions, distances) afin d'éviter des changements de conformation trop brusques au début d'une dynamique. La minimisation contribue également à l'organisation des chaînes de polymère en un système cohésif. Les principales techniques de minimisation sont développées dans la revue de [Madkour et Barakat \[1997\]](#). Elles sont basées sur le calcul des dérivées de la fonction d'énergie et utilisent des processus itératifs. La structure minimisée, ou relaxée, correspond à un minimum local ou au minimum global d'énergie suivant la technique de minimisation utilisée.

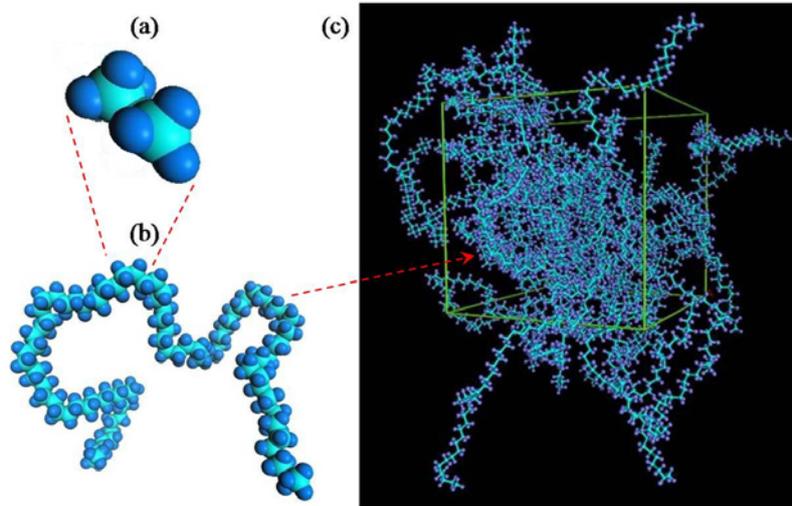


Figure 1.32 : Principe général de construction d'une structure de polymère amorphe : (a) formation d'un motif monomère ; (b) répétition d'un motif pour constituer une chaîne intégrant des contraintes de torsion ; (c) mélange des chaînes pour former un polymère à l'intérieur d'une cellule de base.

5.1.3. Dynamique moléculaire

Les simulations de dynamique moléculaire permettent d'étudier le comportement d'un système au cours du temps, en explorant l'espace de ses conformations. La thermalisation du système introduit l'agitation thermique qui lui permet de se mettre en mouvement et de quitter son minimum énergétique local atteint lors de la minimisation.

5.1.3.1. Résolution des équations du mouvement

La résolution des équations du mouvement de Newton assure la génération des configurations [Frenkel et Smit, 1996]. La force \vec{F}_i exercée sur un atome i de masse m_i est calculée entre deux atomes, pour chacun des atomes j du système, en dérivant la fonction d'énergie potentielle E_p par rapport aux coordonnées de cet atome (vecteur position \vec{r}_i). Elle vérifie l'équation du mouvement de Newton :

$$\sum_{j \neq i} \vec{F}_i = \sum_{j \neq i} \left(-\frac{\partial E_p}{\partial \vec{r}_i} \right) = \sum_{j \neq i} \left(m_i \cdot \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} \right) \quad (\text{I.32})$$

La détermination de la position d'un atome à un instant nécessite au préalable l'attribution d'une vitesse aléatoire suivant une distribution gaussienne ou de Maxwell-

Boltzmann. Il en résulte une trajectoire spécifiant les positions et vitesses de chacun des atomes du système au cours du temps. Les techniques de troncature ([paragraphe I.5.1.1](#)) réduisent considérablement le nombre de forces à calculer, tout comme les modèles "gros-grains" (décrits au [paragraphe I.5.1.4](#)) qui ne représentent pas explicitement tous les atomes.

5.1.3.2. Choix du pas d'intégration

Plusieurs approches permettent d'intégrer numériquement les équations du mouvement. L'algorithme de [Verlet \[1967\]](#) est basé sur un pas d'intégration Δt , et détermine les positions $\vec{r}_i(t)$ et $\vec{r}_i(t-\Delta t)$ et l'accélération $\vec{a}_i(t)$ de tous les atomes. Δt doit être suffisamment petit pour considérer les forces interatomiques constantes (conservation de l'énergie totale du système), et inférieur à la fréquence des mouvements les plus rapides du système à étudier. Lorsqu'il s'agit des vibrations d'élongation de liaisons, Δt est de l'ordre de la femtoseconde (10^{-15} s). Le choix de Δt dépend aussi du champ de forces utilisé.

5.1.3.3. Conditions aux limites périodiques

La cellule initialement modélisée est un système fermé qui engendre des effets de bords dont il faut s'affranchir. L'utilisation de conditions aux limites périodiques consiste à répliquer la cellule initiale à l'infini dans les trois dimensions de l'espace. Tout atome sortant par une face d'une cellule rentre automatiquement par la face opposée (conservation de la matière dans la cellule). Ce caractère pseudo-infini attribué au système nécessite une attention particulière : les atomes d'une cellule ne doivent pas interagir avec leur image d'une cellule adjacente (utilisation des critères de seuils définis au [paragraphe I.5.1.1](#)). Le nombre et la longueur des chaînes à modéliser conditionnent la taille de la cellule initiale.

5.1.3.4. Ensembles thermodynamiques

Les ensembles thermodynamiques ont pour objet d'assurer la convergence des dynamiques moléculaires vers des distributions de vitesses, des fluctuations, des configurations représentatives de systèmes thermodynamiques à l'équilibre. Le [tableau I.21](#) présente ces ensembles et les grandeurs thermodynamiques qui y sont contrôlées et conservées au cours d'une simulation de dynamique moléculaire.

Tableau I.21 : Ensembles thermodynamiques accessibles aux simulations de dynamique moléculaire.

Ensemble	Hypothèses	Grandeurs constantes	Références
NVE micro-canonique	Système isolé	nombre d'atomes N volume V énergie E	Harmandaris <i>et al.</i> , 1998 Pavel et Shanks, 2003
NVT canonique	Système isolé du point de vue matière mais échange d'énergie instantané avec un thermostat	nombre d'atomes N volume V température T	Harmandaris <i>et al.</i> , 1998
NPT isotherme-isobare	Idem mais le système échange également du travail avec l'extérieur	nombre d'atomes N pression P température T	Müller-Plathe <i>et al.</i> , 1993b
$VT\mu$ grand canonique	Système ouvert du point de vue matière et énergétique	volume V température T potentiel chimique μ	Sunderrajan <i>et al.</i> , 1997

Les ensembles NVT , NPT et $VT\mu$ décrivent des évolutions de systèmes dissipatifs qui peuvent être thermalisés. Le thermostat contrôle la température, c'est-à-dire la distribution des vitesses, et fait ainsi coïncider les minima des potentiels classiques vers ceux des potentiels quantiques. La méthode consiste à coupler le système à un réservoir externe de chaleur [Berendsen *et al.*, 1984], les interactions avec le thermostat étant non locales et se propageant instantanément. D'autres méthodes permettent le contrôle de la température : la méthode d'Andersen [Andersen, 1980] attribut des vitesses aléatoires aux atomes à une fréquence de collision prédéfinie ; la méthode de Nosé-Hoover [Nosé, 1984] introduit l'ajout d'un degré de liberté factice supplémentaire pour représenter l'interaction du système avec le bain de chaleur externe, les équations du mouvement sont alors résolues pour ce nouveau système.

5.1.4. Modélisations multi-échelles : vers une simplification des champs de forces

La taille des systèmes modélisés, le nombre d'interactions et les hétérogénéités spatiales et temporelles représentatives des phénomènes à observer rendent les simulations "tout atome" encore très coûteuses en temps de calcul. De plus, le choix du champ de forces et de ses paramètres (et approximations) impose des limites d'utilisation [Soldera, 2003].

Des modèles simplifiés sont utilisés pour réduire ces temps de calcul prohibitifs. Un modèle "tout atome" décrit un groupe CH_2 par un atome de carbone et deux atomes d'hydrogène. Un modèle "gros-grains" ou "atomes unifiés" décrit ce même groupe par un seul pseudo atome (figure I.33(a)). Les champs de forces sont alors ajustés pour prendre en compte l'effet des atomes d'hydrogène manquants. A une échelle encore supérieure, les modèles

mésoscopiques [Glotzer et Paul, 2002 ; Baschnagel *et al.*, 2004], de type DPD (*Dissipative Particle Dynamics*) [Groot et Warren, 1997 ; De Fabritiis *et al.*, 2002 ; Guerrault *et al.*, 2004], considèrent qu'une bille décrit un ensemble de plusieurs monomères. Le polymère est alors modélisé à des échelles d'observation et de détails différentes [Müller-Plathe, 2002]. Ces modèles permettent de simuler des matrices complexes et des systèmes semi-cristallins non accessibles par la simulation "tout atome" (qui se contente en général de modéliser uniquement la partie amorphe des semi-cristallins), et d'accéder à des échelles spatiales et temporelles bien plus importantes (figure I.33(b)).

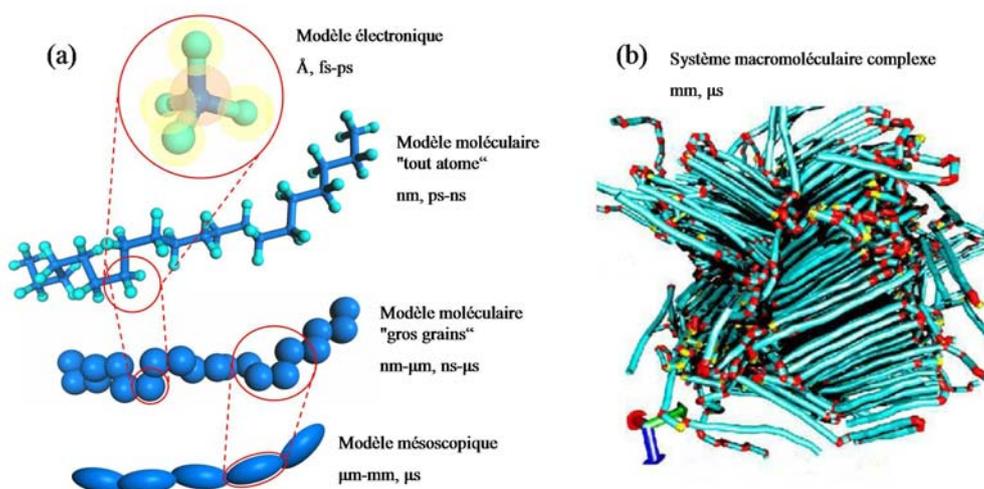


Figure I.33 : Modélisations multi-échelles des polymères (a), jusqu'au système macromoléculaire (b) de Meyer et Müller-Plathe [2002]. Les échelles d'espace et de temps associées aux modèles et aux différentes échelles sont également indiquées.

L'échelle temporelle, qui représente une contrainte majeure lors des simulations de dynamiques moléculaire, peut être artificiellement modifiée par des techniques de dynamique moléculaire hors-équilibre (NEMD). Les mouvements du système simulé sont accélérés en perturbant de façon appropriée et contrôlée le système, et en mesurant sa réponse. L'idée est d'imposer une contrainte au système, un champ extérieur, une force ou un flux [Hoover, 1985 ; Evans et Holian, 1985 ; Van der Vegt *et al.*, 1998 ; Müller-Plathe et Reith, 1999 ; Moore *et al.*, 2000]. Les écarts entre les propriétés dérivant des fluctuations normales et les perturbations imposées sont minimaux quand ils sont calculés dans la limite où la perturbation hors-équilibre tend vers zéro [Evans et Morriss, 1990].

Mais même en considérant des approches NEMD et "gros-grains", la principale difficulté réside toujours dans le temps de relaxation des chaînes de polymère, très long par rapport au temps simulé, et ce d'autant plus que les chaînes sont longues.

5.2. Principales contributions de la dynamique moléculaire à l'étude des propriétés de transport

Les deux parties qui suivent sont consacrées aux principaux résultats obtenus par simulations de dynamique moléculaire pour l'autodiffusion des chaînes de polymère et la diffusion de molécules de type additif (MTA).

5.2.1. Autodiffusion du polymère

De nombreux travaux sur le comportement des chaînes de polymère par simulation de la dynamique moléculaire ont mis en évidence les régimes de Rouse et de reptation, notamment par la loi de dépendance à la masse (équation (I.15)). Un des records en termes de longueur de chaîne et de temps simulé par approche "tout atome" reste encore à ce jour l'étude de Harmandaris *et al.* [2003]. Les auteurs ont simulé la trajectoire de chaînes de longueur comprise entre C_{78} et C_{250} pour un système fondu de PE à 177°C pendant 300 ns. Ils ont identifié un changement de comportement des chaînes du régime de Rouse à un régime enchevêtré au-delà d'une longueur de chaîne de C_{156} .

Les approches "gros-grains" mettent également en avant une transition entre les régimes de Rouse et de reptation. Padding et Briels [2002] ont par exemple étudié des systèmes de PE linéaire fondu (177°C, C_{80} à C_{1000}), et se sont plus particulièrement intéressés à l'analyse de la cinétique des contraintes causées par la rigidité des chaînes et les interactions établies entre les chaînes. Leurs résultats montrent que des effets d'enchevêtrements locaux se manifestent à partir de C_{120} , et deviennent prépondérants au-dessus de C_{400} . L'utilisation d'un nouvel algorithme de Monte Carlo décrit par Karayiannis et Mavrantzas [2005] permet d'étudier des chaînes plus longues, des systèmes plus grands avec des architectures plus complexes (cycliques, branchées), avec des temps de simulation plus longs (jusqu'à 4 μ s).

Modéliser des systèmes de grandes dimensions constitués de longues chaînes de polymère reste encore un challenge. En revanche, des choix pertinents des paramètres de structure permettent l'étude des propriétés de transport dans des systèmes polymères réalistes. Il est essentiel de constituer des chaînes suffisamment longues pour permettre leur enchevêtrement. La longueur des chaînes influence également la capacité du système à rester à l'équilibre, c'est-à-dire à ne pas cristalliser pendant la durée de la simulation. Le nombre de

chaînes impose des effets de bouts de chaînes qui sont à minimiser pour rendre compte des fluctuations des volumes accessibles. La densité du système modélisé doit être équivalente à celle du matériau réel ou de la phase étudiée. Le [tableau I.22](#) regroupe quelques travaux sur des alcanes linéaires, paraffines, oligomères, et systèmes de courtes chaînes assimilés à du PE.

Tableau I.22 : Contributions à la simulation de systèmes constitués d’alcanes linéaires, d’oligomères, de paraffines et de systèmes de courtes chaînes assimilés à du PE.

Longueur de chaînes (n)	Nombre de chaînes (N)	Densité	T_f (K)	T_{dyn} (K)	Ensemble thermo-dynamique	Références
C20 C100	50 10	0,29 ; 0,59 ; 0,70 0,29 ; 0,59 ; 0,70	310 382	400	NVE	Karatasos et al., 2000
C16 C24 C32 C44	27 27 27 27	0,76 0,78 0,80 0,81	290 324 343 359	318	NVT	Park et al., 2000
Distribution entre C39-C117 ~C78	20	0,83 0,77 0,74	378	350 450 504	NnPT μ $N = 20$ $n = 1560$	Arialdi et al., 2003
C154	20	0,75	386	504	NVE	
C4 C12 C120 C2000	512 175 17 1	0,51 0,72 0,85 0,86	135 263 384 390	300	NVT	van der Vegt et al., 1998
C20 C600 fermée	30 1	0,90 0,90	310 390	300	NVE	Takeuchi, 1990
C20	30	0,81-0,96	310	241-301	NVE	Takeuchi et al., 1990
C40	46	0,95	354	298	NVT	Xu et Mattice, 2001
C6000	1	0,91 0,76 <i>n.d</i>	390 390 390	350 450 550	NVT	Karlsson et al., 2002
Distribution entre C12-C36 ~C24 C39-C117 ~C78 C78-C234 ~C156	32 10 20	<i>n.d</i> <i>n.d</i> <i>n.d</i>	324 378 386	450	NVE, NVT NVE, NVT NVT	Harmandaris et al., 1998

avec T_f la température de fusion des chaînes considérées et T_{dyn} la température à laquelle est réalisée la dynamique moléculaire. Lorsque des distributions de longueurs de chaînes sont utilisées, la valeur moyenne est donnée à côté.

5.2.2. Diffusion des molécules de type additif (MTA)

Tout comme pour les grosses molécules (de types chaînes de polymère), les déplacements caractéristiques de petites molécules (de type gaz) ont fait l’objet de

nombreuses études par modélisation moléculaire [Müller-Plathe *et al.*, 1993b et 1993c ; Hedenqvist et Gedde, 1996 ; Hartmann et Heermann, 1998 ; Cuthbert *et al.*, 1999 ; Park *et al.*, 2000 ; Hofmann *et al.*, 2000 ; Boshoff *et al.*, 2001 ; Pavel et Shanks, 2003]. Il s'agit principalement de petites molécules de gaz. En revanche, les études de la diffusion de molécules de type additif sont beaucoup plus rares dans les phases denses condensées. Le **tableau I.23** présente quelques valeurs de coefficients de diffusion calculées à partir de simulations de dynamique moléculaire dans des matrices de polyéthylène.

Tableau I.23 : Quelques valeurs de coefficients de diffusion D de molécules de petite taille estimées par simulations de dynamique moléculaire dans des matrices de polyéthylène.

Diffusant	M (g·mol ⁻¹)	Densité du PE simulé	T (°C)	Durée simulée	D (m ² ·s ⁻¹)	Références
Hélium	4	amorphe	177	2 ns	$3,6 \cdot 10^{-8}$	Hartmann et Heermann, 1998
CH ₄	16	amorphe 0,85	27	800 ps	$7,7 \cdot 10^{-7}$	Müller-Plathe, 1991 Li <i>et al.</i> , 1997
			27	40 ps	$7,4 \cdot 10^{-7}$	
O ₂	32	0,84 0,86	30	300 ps	$2,7 \cdot 10^{-9}$	Chassapis <i>et al.</i> , 1996 Takeuchi et Okazaki, 1990
			30	300 ps	$2,4 \cdot 10^{-9}$	
Argon	40	amorphe	177	2 ns	$1,1 \cdot 10^{-8}$	Hartmann et Heermann, 1998
Krypton	84	amorphe	177	2 ns	$8,8 \cdot 10^{-9}$	
Benzaldéhyde	106	0,85 0,92	27	20 ps	$6,2 \cdot 10^{-10}$	Li <i>et al.</i> , 1997
			27	20 ps	$3,1 \cdot 10^{-10}$	
Acétophénone	120	0,85	27	20 ps	$5,8 \cdot 10^{-10}$	
Acide benzoïque	122	0,85 0,92	27	20 ps	$8,6 \cdot 10^{-10}$	
			27	20 ps	$3,2 \cdot 10^{-10}$	
Limonène	136	amorphe	177	100 ns	$1,5 \cdot 10^{-9}$	
Fluocinolone acetonide	452	0,85	177	40 ps	$2,3 \cdot 10^{-11}$	Li <i>et al.</i> , 1997

L'étude de la diffusion de petites molécules de gaz dans diverses matrices polymères conduit à une bonne estimation des valeurs de D [Müller-Plathe, 1993a]. Les résultats sont même suffisamment satisfaisants pour utiliser la simulation de dynamique moléculaire comme un outils prédictif dans le cas de la diffusion de molécules de gaz dans les polymères [Müller-Plathe *et al.*, 1992]. Outre la mesure de D , ces études ont confirmé le mécanisme par sauts pour les petites molécules au sein de polymères [Müller-Plathe, 1991 ; Smith *et al.*, 1992 ; Gusev *et al.*, 1993 ; van der Vegt, 2000 ; Tocci *et al.*, 2001 et 2002]. La longueur moyenne des sauts de molécules de gaz dans des polymères vitreux et semi-cristallins est estimée entre 5 et 10 Å par Müller-Plathe [1993a] et Alentiev et Yampolskii [2002], le temps moyen entre deux sauts successifs étant de l'ordre de grandeur de quelques dizaines de picosecondes.

L'extrapolation des résultats pour des molécules plus grosses, supposées sphériques, reste envisageable. Dans le cas des MTA, la diffusion requiert des déplacements par réorientations successives de parties de la molécule et des fluctuations des espaces accessibles du polymère. L'échantillonnage des sauts, évènements rares, nécessite des temps de simulation beaucoup plus importants que dans le cas des gaz. La [figure I.34](#) illustre l'effet de la durée simulée sur la valeur du coefficient de diffusion (D), effet observé dans les travaux de [Li et al. \[1997\]](#). Lorsque le temps simulé, t_{sim} , est court, seules les fluctuations de la molécule diffusante sont observées (mouvements rapides), ce qui conduit à des valeurs relativement élevées de D . Il faut augmenter t_{sim} pour voir des mouvements de rotation de la molécule et constater une diminution de D . Des réorientations conduisant à la translation de la molécule ne seront observées que lorsque t_{sim} sera suffisamment long pour que la valeur de D soit stable.

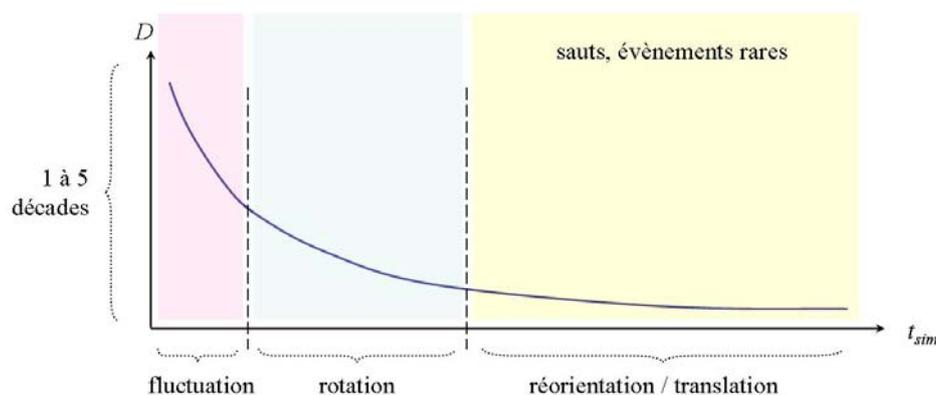


Figure I.34 : Effet de la durée simulée t_{sim} sur la valeur du coefficient de diffusion D [d'après les travaux de Li et al., 1997].

En reprenant l'expression $D = l^2/6\tau$ et en considérant une distance moyenne de saut l de 5 Å et des valeurs de D comprises entre 10^{-18} et 10^{-12} $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, l'observation d'une vingtaine de sauts requiert une durée simulée comprise environ entre la seconde et la microseconde, temps largement supérieur aux durées des simulations actuelles.

Très peu de simulations de dynamique moléculaire concernant des MTA sont disponibles dans la littérature. [Li et al. \[1997\]](#) ont simulé la diffusion de molécules allant jusqu'à 452 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ avec la fluocinolone acetonide ($\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{F}_2\text{O}_6$) dans le PE amorphe mais les temps simulés (40 ps) sont trop courts pour estimer des valeurs réalistes de D . [Karlsson et al. \[2002\]](#) simulent la trajectoire d'une molécule de limonène dans du PE pendant 100 ns avec un champ de forces de type "atomes unifiés". Bien que le diffusant soit petit ($M = 136$ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$V_{VDW} = 262 \text{ \AA}^3$) et que le PE soit fondu (177°C), ces travaux représentent "un record" en ce qui concerne les polymères et les molécules qui nous intéressent. La simulation conduit à des valeurs calculées du coefficient de diffusion ($1,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 177°C) et de l'énergie d'activation ($26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ calculée entre 77°C et 227°C) qui restent toutefois inférieures aux valeurs expérimentales de 30% et 16% respectivement. En revanche, l'étude des mouvements du limonène au sein du polymère permet de distinguer les fluctuations de la molécule dans des "cages", qui ne conduisent pas significativement à la translation du centre de masse de la molécule et donc à de la diffusion, et les mouvements de réorientation de la molécule (rotations et retournements) qui eux contribuent à la translation.

Conclusions de la partie 5.

Cette dernière partie a introduit la simulation de la dynamique moléculaire permettant d'évaluer les trajectoires des diffusants à l'échelle moléculaire. Elle a rappelé les principes généraux de la simulation de la dynamique moléculaire et s'est particulièrement intéressée aux simulations semi-empiriques qui seront étudiées dans nos travaux. Les simulations "tout atome" ont l'avantage de représenter à la fois les chaînes de polymère et la structure détaillée des diffusants. De telles simulations imposent des contraintes de représentation des chaînes de polymère et des durées de trajectoires requises : échelles de temps et d'espace respectivement de 1 à 100 ns (durée du phénomène simulé) et de 1 à 10 nm (taille du système étudié).

Les travaux déjà présentés dans la littérature traitent surtout de la diffusion de petites molécules (gaz) et de l'autodiffusion des chaînes de polymère. Les études de la diffusion de molécules de type additif sont en revanche beaucoup plus rares dans les phases denses condensées. Les nombreux travaux sur l'autodiffusion des chaînes de polymère mettent en avant les effets des bouts de chaînes sur la fluctuation des volumes libres et les effets de la densité du système sur la capacité des molécules à diffuser. De plus, si l'on veut étudier des propriétés de transport dans des systèmes polymères réalistes, la densité du système modélisé doit être équivalente à celle du matériau réel ou de la phase étudiée.

CHAPITRE II

OBJECTIFS ET DEMARCHE

– CHAPITRE II –

OBJECTIFS ET DEMARCHE

1. OBJECTIFS

1.1. Objectif général

L'objectif général de ces travaux est d'identifier les mécanismes de transport moléculaire (diffusion essentiellement) des additifs dans des matériaux polymères. Cette compréhension doit contribuer au développement de modèles prédictifs des coefficients de diffusion (D) des additifs dans les polymères. Il s'agit en particulier de prédire les effets de la structure chimique, de la densité du polymère et des paramètres d'activation par la température.

1.2. Objectifs spécifiques

Les mécanismes moléculaires de diffusion des additifs diffèrent de ceux déjà identifiés i) pour les molécules volatiles de faible masse et ii) pour les macromolécules (de type polymère). Afin de caractériser cette singularité et d'identifier l'origine de la très grande dispersion des coefficients de diffusion dans les matrices polymères, il s'agit de tester l'hypothèse du confinement géométrique. Le confinement des additifs dans leur environnement est responsable de la corrélation (dépendance statistique) de leurs déplacements entre un instant donné et l'instant précédent.

Dans cette logique, nos travaux contribueront à identifier et à caractériser les déplacements non corrélés en fréquence et en amplitude, responsables de la diffusion (marche aléatoire) des additifs. Dans le cadre de la théorie harmonique de l'état de transition, ces propriétés sont en effet directement liées aux paramètres d'activation : l'énergie (E_a) et le volume (V_a) d'activation.

Afin de répondre à la demande de développement de modèles prédictifs, notamment pour l'évaluation du risque sanitaire de contamination des aliments emballés, la compréhension des mécanismes de diffusion a été utilisée pour poser les bases des principes d'homologie pour la prédiction des coefficients de diffusion : comment les contraintes de confinement affectent-elles les coefficients de diffusion ?

Parce que la diffusion des additifs dans les matrices polymères met en jeu de nombreuses échelles de temps mais aussi d'espace, l'étude des hétérogénéités spatiales des coefficients de diffusion et de leur activation a fait l'objet de développements spécifiques.

2. DEMARCHE

Les mécanismes de diffusion moléculaire des additifs sont étudiés à partir d'approches complémentaires :

- simulation de la dynamique moléculaire ;
- approches corrélatives et identification des lois d'échelle ;
- études expérimentales spécifiques à l'échelle macroscopique (mm) et microscopique (μm).

Parce ce que les caractéristiques du transport des additifs (grande dispersion de D , valeurs élevées des Ea) paraissent universelles quel que soit le polymère, elles ont été étudiées pour une famille de polymère (les polyoléfines) et dans des conditions pour lesquelles la diffusion peut être analysée à la fois à l'échelle macroscopique et microscopique (état caoutchoutique). Le [tableau II.1](#) résume la démarche envisagée pour répondre aux principaux objectifs fixés.

Les simulations de la dynamique moléculaire ont été réalisées avec tous les atomes représentés explicitement afin de conserver les caractéristiques à la fois du polymère hôte et du diffusant. Les simulations ont été envisagées dans des conditions qui, à notre connaissance, ne dénaturent pas le phénomène étudié (respect de la densité), tout en rendant le calcul possible (amplification de la relaxation du polymère) et en gardant un intérêt dans un contexte technologique (température ambiante). Dans ce contexte, les simulations ont été réalisées hors équilibre afin d'améliorer ou de rendre possible l'échantillonnage des événements translatifs. Parce que les mêmes conditions ont été appliquées à l'ensemble des molécules étudiées, les

résultats de simulation offrent une analyse comparative du comportement des MTA dans les matrices denses. Les biais éventuels liés à l'échantillonnage hors équilibre ont été étudiés de manière spécifique en comparant les résultats i) pour les répétitions systématiques de l'ensemble des simulations, ii) pour différents états initiaux des simulations (différentes méthodes d'introduction des MTA) et iii) pour différentes températures. Dans la mesure du possible, nous avons utilisé des conditions permettant une comparaison avec les résultats de [Karlsson *et al.* \[2002\]](#) qui a modélisé la diffusion du limonène dans une matrice polyéthylène. Une validation expérimentale des conclusions sur les mécanismes de diffusion moléculaire a été tentée à partir de l'identification des volumes d'activation des additifs sous hautes pressions (quand la densité du polymère est augmentée).

Parce qu'il n'est pas possible aujourd'hui d'intégrer l'ensemble des échelles de temps et d'espace qui contrôlent la valeur des coefficients de diffusion pour un additif dans un polymère et une température donnés, une approche non déterministe de la prédiction des coefficients de diffusion a été proposée. Des arbres de décision ont été élaborés pour classer des molécules selon des descripteurs structuraux. Ce classement a été utilisé pour tester si les descripteurs que nous proposons sur la base d'une hypothèse de confinement des molécules pouvaient regrouper des molécules qui ont les mêmes coefficients de diffusion. Ce travail s'est appuyé sur la base de données initialement créée par le groupe de travail européen SMT-CT-98-7513 et aujourd'hui poursuivie par l'INRA. Les développements méthodologiques proposés ont conduit à un outil en ligne ouvert pour le classement et la prédiction des coefficients de diffusion [\[INRA, 2004\]](#).

L'homogénéité des coefficients de diffusion microscopiques / macroscopiques et de ses paramètres d'activation est une hypothèse généralement admise mais dont on ne connaît pas la limite dans les polymères semi-cristallins. Cette limite a été évaluée à partir de mesures locales de D en microscopie confocale à balayage laser pour des échelles comprises entre 0,5 et 50 μm . Comme des méthodes générales n'existent pas avec cette technique, une contribution méthodologique a été apportée. Des données de référence de coefficients de diffusion ont été obtenues avec une grande précision à l'échelle macroscopique, pour un jeu de molécules d'intérêt technologique.

Tableau II.1 : Récapitulatif de la démarche envisagée pour ces travaux.

Objectif	Modélisation et simulation				Contribution expérimentale de ce travail		
	Approches corrélatives		Simulations de dynamique moléculaire		Données microscopiques	Données de référence macroscopiques	
	Lois d'échelle $D \propto M^{-\alpha}$	Relations structure / propriétés Arbres de classement	Arbres de prédiction	A l'équilibre (MD)		Hors équilibre (NEMD)	Températures, pression atmosphérique
Mise en évidence du confinement géométrique	√			√	√		
Paramètres de translation : • longueur et fréquence de saut • volume d'activation					√ √		√
Classement des diffusants	√	√				√	√
Prédiction des coefficients de diffusion	√		√				
Distribution spatiale des coefficients et énergies d'activation						√	√

CHAPITRE III

MATERIELS ET METHODES

– CHAPITRE III –

MATERIELS ET METHODES

1. MATERIELS

1.1. Les polymères

Parmi les polyoléfines qui constituent la majeure partie des matières plastiques destinées au marché de l’emballage alimentaire, le polyéthylène basse densité (PEBD) a été choisi pour la grande dispersion des valeurs du coefficient de diffusion (10^{-11} - 10^{-17} m²·s⁻¹ pour des molécules de masses comprises entre 100 et 1000 g·mol⁻¹ [EC-DG SANCO-D3, 2003]), diversité de comportements que l’on retrouve également dans les polymères. Le PEBD a été fourni par Atofina (Lacqène, Atofina, France) sous forme de granulés (densité de 0,9 g·cm⁻³). Quelques expériences ont également été réalisées à partir de polypropylène isotactique (PP) fourni par Atofina (Lacqène, Atofina, France) sous forme de granulés (densité de 0,9 g·cm⁻³).

1.2. Les molécules diffusantes

Les molécules dont on veut étudier la diffusion peuvent être classées en deux catégories : les molécules dont les valeurs du coefficient de diffusion (D) sont déjà répertoriées dans la littérature et qui vont servir pour classer et prédire les coefficients de diffusion ; et les molécules dont on veut évaluer des valeurs de D en s’appuyant sur leurs propriétés d’absorption ou de fluorescence.

1.2.1. Base de données utilisée pour classer et prédire les coefficients de diffusion

L’analyse des mécanismes de diffusion et des modèles prédictifs des valeurs de D a été confrontée aux valeurs de D collectées par Hinrichs et Piringer [2002], et mesurées par Reynier *et al.* [2001a et 2001b]. Le [tableau III.1](#) détaille les jeux de données retenus.

Tableau III.1 : Base de valeurs de coefficients de diffusion utilisée pour former les arbres de décision.

Polymère	Température (°C)	Nombre de valeurs de D	Nombre de molécules	M_{min} (g·mol ⁻¹)	M_{max} (g·mol ⁻¹)	Référence
PEBDL/PEBD	23	345	214	16	1177	Hinrichs et Piringer, 2002
PEMD/PEHD	23	142	69	16	1177	
PP	23	141	62	28	1177	
PP	40	29	26	156	807	Reynier <i>et al.</i> , 2001a et 2001b

avec M_{min} et M_{max} les masses minimale et maximale des diffusants dans chaque sous-ensemble.

Quatre sous-ensembles ont été retenus. Chaque sous-ensemble correspond à des valeurs de D obtenues pour une classe équivalente de polymère et normalisées à une même température. Le premier sous-ensemble, désigné par PEBDL/PEBD, regroupe les valeurs de D mesurées dans le PEBDL (polyéthylène basse densité linéaire) et dans le PEBD (polyéthylène basse densité). Le second sous-ensemble, désigné par PEMD/PEHD, regroupe les valeurs de D mesurées dans le PEMD (polyéthylène moyenne densité) et dans le PEHD (polyéthylène haute densité).

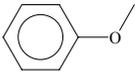
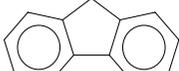
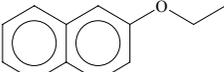
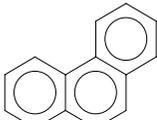
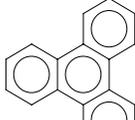
Les trois premiers sous-ensembles regroupent 628 données collectées par un groupe de travail européen (SMT-CT-98-7513). Seulement 302 données (48 %) ont réellement été déterminées à 23°C. Les autres données ont été extrapolées à partir de valeurs obtenues à une température différente. La procédure de normalisation des données est documentée dans le rapport technique EUR 20604EN [Hinrichs et Piringer, 2002]. Ces données ont été obtenues dans des polymères de densité et de cristallinité variables, mais non renseignées.

Le dernier sous-ensemble comprend les données de Reynier *et al.* [2001a et 2001b] obtenue à 40°C dans un même matrice PP (polypropylène) pour des conditions d'expérience mieux documentées. En revanche, le nombre réduit de données (29 valeurs de D pour 26 molécules différentes) ne permet pas d'établir une classification générale des diffusants, mais ce sous-ensemble peut être utilisé pour tester la pertinence des estimateurs sélectionnés sur un échantillon indépendant et à une température différente.

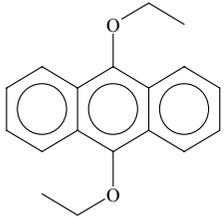
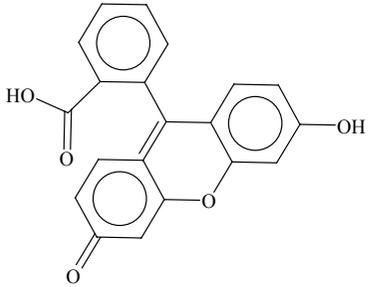
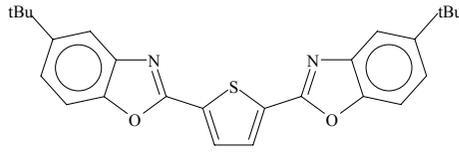
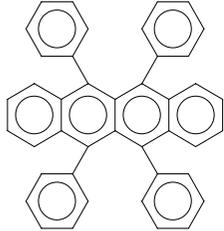
1.2.2. Molécules fluorescentes

Les molécules présentées dans le **tableau III.2** ne sont pas des additifs des matériaux plastiques mais assurent une analyse quantitative plus facile. Elles sont utilisées comme des sondes ou traceurs, avec des structures diverses (forme, symétrie, masse, ...).

Tableau III.2 : Principales caractéristiques des sondes fluorescentes utilisées. λ_{ex}^{max} et λ_{em}^{max} sont respectivement les longueurs d'onde maximales d'excitation et d'émission (en nm).

Sondes fluorescentes	# CAS	Formule	M (g·mol ⁻¹)	Structure	Fournisseur	λ_{ex}^{max}	λ_{em}^{max}
méthoxybenzène (<i>anisole</i>)	100-66-3	C ₇ H ₈ O	108		A	230	325
naphtalène	91-20-3	C ₁₀ H ₈	128		B	223	339
fluorène	86-73-7	C ₁₃ H ₁₀	166		A	300	430
2-éthoxynaphtalène (<i>néroline</i>)	93-18-5	C ₁₂ H ₁₂ O	172		A	250	350
phénanthrène	85-01-8	C ₁₄ H ₁₀	178		B	254	370
pyrène	129-00-0	C ₁₆ H ₁₀	202		B	250	393
triphénylène	217-59-4	C ₁₈ H ₂₂	228		B	250	350

Chapitre III – Matériels et Méthodes

Sondes fluorescentes	# CAS	Formule	M (g·mol ⁻¹)	Structure	Fournisseur	λ_{ex}^{max}	λ_{em}^{max}
9,10-diéthoxyanthracène	68818-86-0	C ₁₈ H ₁₈ O ₂	266		A	250	350
fluorescéine	2321-07-5	C ₂₀ H ₁₂ O ₅	332		C	245 (500)	525
2,5-bis(5-tert-butyl-1,3-benzoxazolyl) thiophène (<i>uvitexOB</i>)	7128-64-5	C ₂₆ H ₂₆ N ₂ O ₂ S	431		D	370	435
5,6,11,12-tétraphénylnaphtacène (<i>rubrène</i>)	517-51-1	C ₄₂ H ₂₈	533		A	300 (490) (530)	420 (520)

A : Acros, France ; B : Fluka, France ; C : Sigma-Aldrich, France ; D : Ciba, Suisse.

Les spectres d'absorption UV-visible de quelques unes des molécules du [tableau III.2](#) sont présentés sur la [figure III.1](#). L'absorbance a été normalisée pour une solution contenant 5 μg de molécules fluorescentes par gramme de solvant.

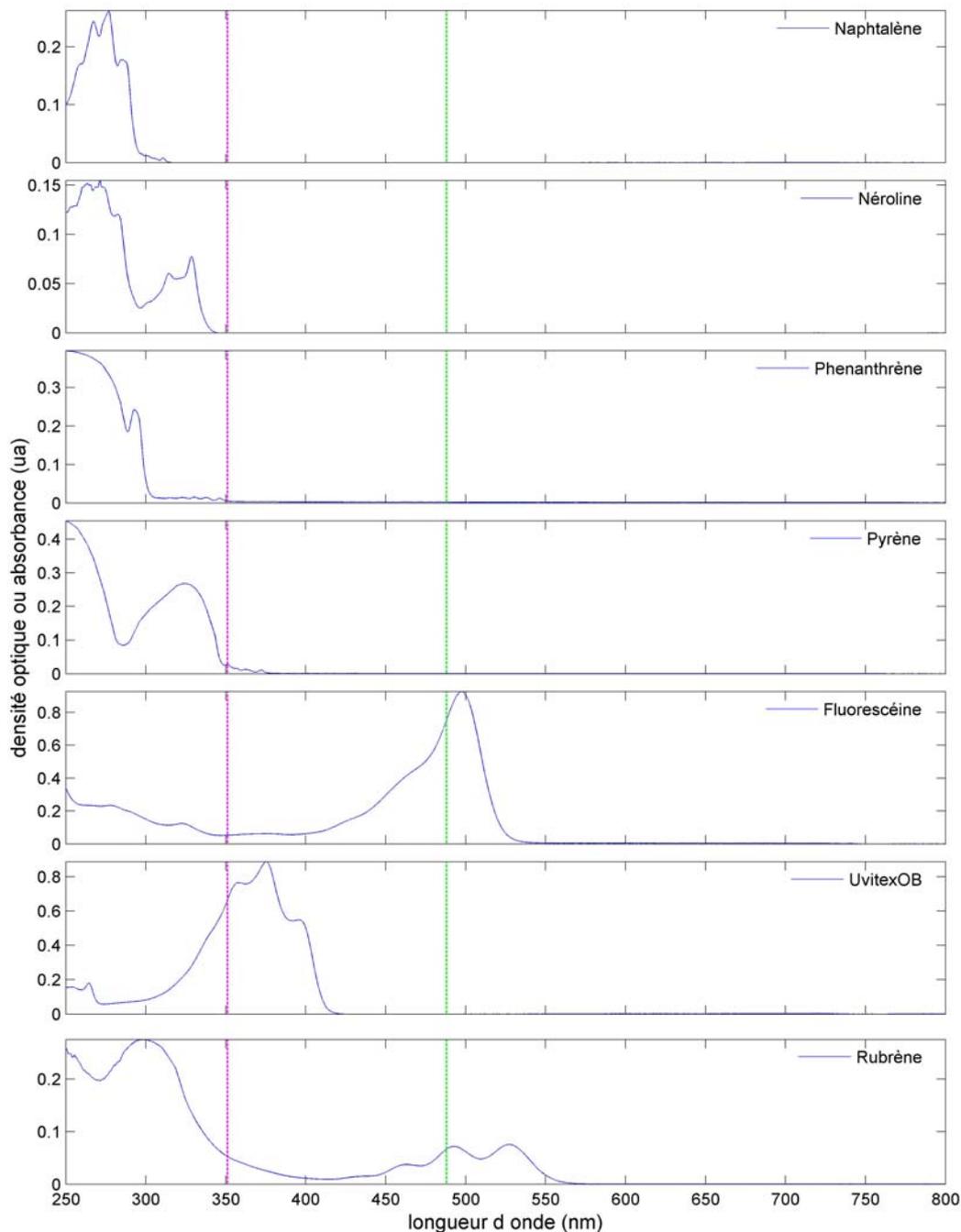
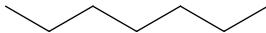
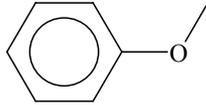
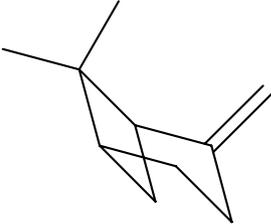
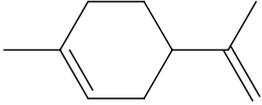
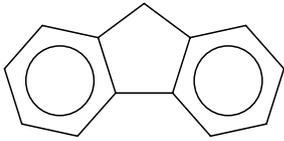


Figure III.1 : Spectres d'absorption de molécules fluorescentes. L'absorbance est normalisée pour des solutions de 5 μg sondes fluorescentes / g de solvant. Deux lignes pointillées verticales représentent les deux principales longueurs d'onde accessibles par les lasers disponibles au laboratoire : 351 nm en UV et 488 nm en visible.

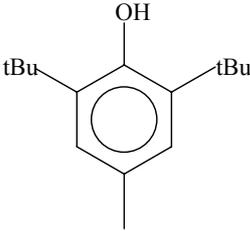
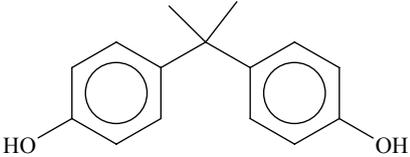
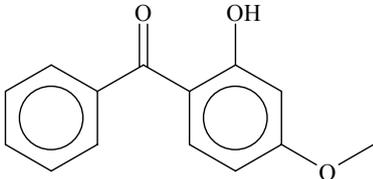
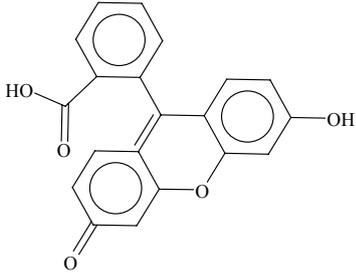
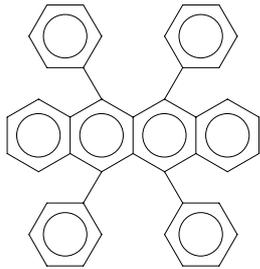
1.2.3. Molécules modélisées pour simuler la dynamique moléculaire des MTA

Les principales caractéristiques des diffusants modélisés sont regroupées dans le [tableau III.3](#). Il s'agit de molécules ayant un intérêt dans le domaine de la sécurité alimentaire ou un intérêt méthodologique (comme les sondes fluorescentes). Le limonène est introduit dans le jeu de molécules en raison des trajectoires simulées dans du polyéthylène déjà disponibles dans la littérature [Karlsson, 2002].

Tableau III.3 : Principales caractéristiques des diffusants modélisés utilisés dans les simulations de dynamique moléculaire à l'équilibre (MD) et hors équilibre avec canal plan (NEMD) et sans canal plan (NEMDsc).

Diffusant	# CAS	Formule	M (g·mol ⁻¹)	Structure
hélium	7440-59-7	He	4	He
méthane	74-82-8	CH ₄	16	CH ₄
n-heptane	142-82-5	C ₇ H ₁₆	100	
méthoxybenzène (anisole)	100-66-3	C ₇ H ₈ O	108	
6,6-diméthyl-2méthylène- bicyclo[3.1.1]heptane (β-pinène)	127-91-3	C ₁₀ H ₁₆	136	
1-méthyl-4-(1-méthyl éthényle)-cyclohexène (limonène)	138-86-3	C ₁₀ H ₁₆	136	
n-décane	124-18-5	C ₁₀ H ₂₂	142	
fluorène	86-73-7	C ₁₃ H ₁₀	166	

Chapitre III – Matériels et Méthodes

Diffusant	# CAS	Formule	M (g·mol ⁻¹)	Structure
2,6-ditertbutyl-4-hydroxytoluène (<i>BHT</i>)	128-37-0	C ₁₅ H ₂₄ O	220	
4,4'-(1-méthyléthylidène)-bisphénol (<i>bisphénol A</i>)	80-05-7	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	228	
2-hydroxy-4-méthoxybenzophénone (<i>chimassorb 90</i>)	131-57-7	C ₁₄ H ₁₂ O ₃	228	
fluorescéine	2321-07-5	C ₂₀ H ₁₂ O ₅	332	
5,6,11,12-tétraphénylnaphtacène (<i>rubrène</i>)	517-51-1	C ₄₂ H ₂₈	533	

1.3. Appareillages

Les principaux appareils utilisés pour l'analyse des molécules diffusantes sont présentés dans le **tableau III.4**.

Tableau III.4 : Principaux appareils utilisés pour l'analyse des molécules diffusantes.

Appareil	Fournisseur	Modèle
Chromatographe en phase liquide hautes performances avec :	Agilent, France	Agilent 1100 Series
Détecteur de fluorescence	Agilent, France	Agilent 1100 Series
Pompe péristaltique	Hewlett Packard, France	HP Series 1050
Dégazeur à membrane	Thermo Finnigan, France	SCM 1000
Spectrophotomètre UV-visible	Shimadzu, Japon	UV-2401 PC
Microscope confocal à balayage laser	Leica, Allemagne	TCS SP2 AOBS inversé

1.4. Microscope confocal à balayage laser

La microscopie confocale proposée par M. Minsky en 1957, est basée sur la microscopie à fluorescence. Son atout majeur par rapport à la microscopie conventionnelle réside dans sa capacité à éclairer préférentiellement un plan focal de l'échantillon, et à n'observer que la lumière provenant de ce plan (discrimination spatiale). Le laser est focalisé sur une zone d'observation et seule cette zone est suffisamment excitée pour émettre de la fluorescence. Le reste de l'échantillon et les autres plans demeurent sombres, toute lumière parasite est ainsi éliminée. La reconstruction de l'image volumique 3D est possible en balayant différents plans dans la profondeur (empilement de sections).

1.4.1. Description du microscope

1.4.1.1. Principales caractéristiques du microscope confocal à balayage

Le **tableau III.5** regroupe les principales caractéristiques du microscope confocal à balayage laser utilisé (TCS SP2 AOBS, Leica, Allemagne) et de ses principaux composants.

Tableau III.5 : Principales caractéristiques du microscope confocal et des éléments associés.

Élément	Caractéristiques		
Microscope	Microscope TCS inversé (Leica, Allemagne).		
Platine motorisée en xy	Motorisation interne, résolution de 40 nm en xy (Leica, Allemagne).		
Surplatine motorisée en z	Modèle Scan IM 100×100 (Marzhauser, Allemagne). Commandée par galvanomètre pour un déplacement très précis en z (quartz piézo-électrique, résolution de 40 nm).		
Unité confocale	Caractéristiques		
Tête confocale	Détection spectrale haute sensibilité entre 450 et 850 nm. Détection spectrale sur 3 canaux pour fluorescence et réflexion, longueurs d'onde ajustables, réponse spectrale 2 à 3 nm, photomultiplicateurs faible bruit, digitalisation sur 8 ou 12 bits.		
Pinhole	Diamètre variable, contrôlé par ordinateur		
Scanner	Scan avec 2 galvanomètres indépendants, fréquence de scan jusqu'à 2000 lignes / sec, vitesse d'acquisition de 3 images / sec à 512×512 pixels, résolution jusqu'à 4096×4096 pixels, zoom de 1 à 32×, acquisition multi-dimensionnelle.		
AOBS	Le système AOBS (<i>Acousto-Optical Beam Splitter</i> , Leica, 2002) permet la décomposition et la sélection d'une longueur d'onde d'émission par l'intermédiaire d'un prisme (cristal remplaçant les classiques filtres dichroïques).		
AOTF	Le système de filtre opto-acoustique accordable (<i>Acousto-Optical Tunable Filter</i>) permet de contrôler la puissance des lasers avec le logiciel de pilotage du microscope confocal (en plus du control au potentiomètre situé sur le laser).		
Objectifs	Grossissement	Ouverture numérique	Immersion
HCX PL APO	63×	1,32 / 0,60	huile
	40×	1,25 / 0,75	huile
PL FLUOTAR	40×	0,70	non
	10×	0,30	non
PLAN H	40×	0,60	non
PLAN N L	20×	0,40	non
Laser	Raies disponibles (nm)	Puissance (mW)	Caractéristiques
Ar-UV	351	20 20	Ondes continues (non pulsées), refroidissement à eau, Coherent Inc., Etats-Unis.
	356		
Ar	458	5	Ondes continues (non pulsées), refroidissement à air, Leica, Allemagne.
	476	5	
	488	20	
	496	10	
	514	20	
HeNe	543	1	
HeNe	633	10	

1.4.1.2. Trajet optique

Un faisceau laser (cohérent) focalisé grâce à un objectif excite des fluorophores en un point de l'échantillon. Le signal émis en ce point repart par le même chemin mais se trouve dévié avant la source laser par un miroir dichroïque (semi-réfléchissant). Un second miroir dichroïque sépare les différentes fréquences du rayon émis (permettant l'étude simultanée de deux marquages différents). La lumière d'émission de fluorescence ne provenant pas du plan de mise au point est arrêtée par un diaphragme ajustable (*pinhole* ou trou d'aiguille). Le rayon est ensuite récupéré par un photomultiplicateur (PMT). Le diaphragme diminue l'intensité de l'image mais augmente la résolution spatiale en éliminant le bruit de fluorescence (*out-of-focus*). Un système de miroirs vibrants (galvanométriques) en x et y permet d'obtenir l'image par un balayage point par point.

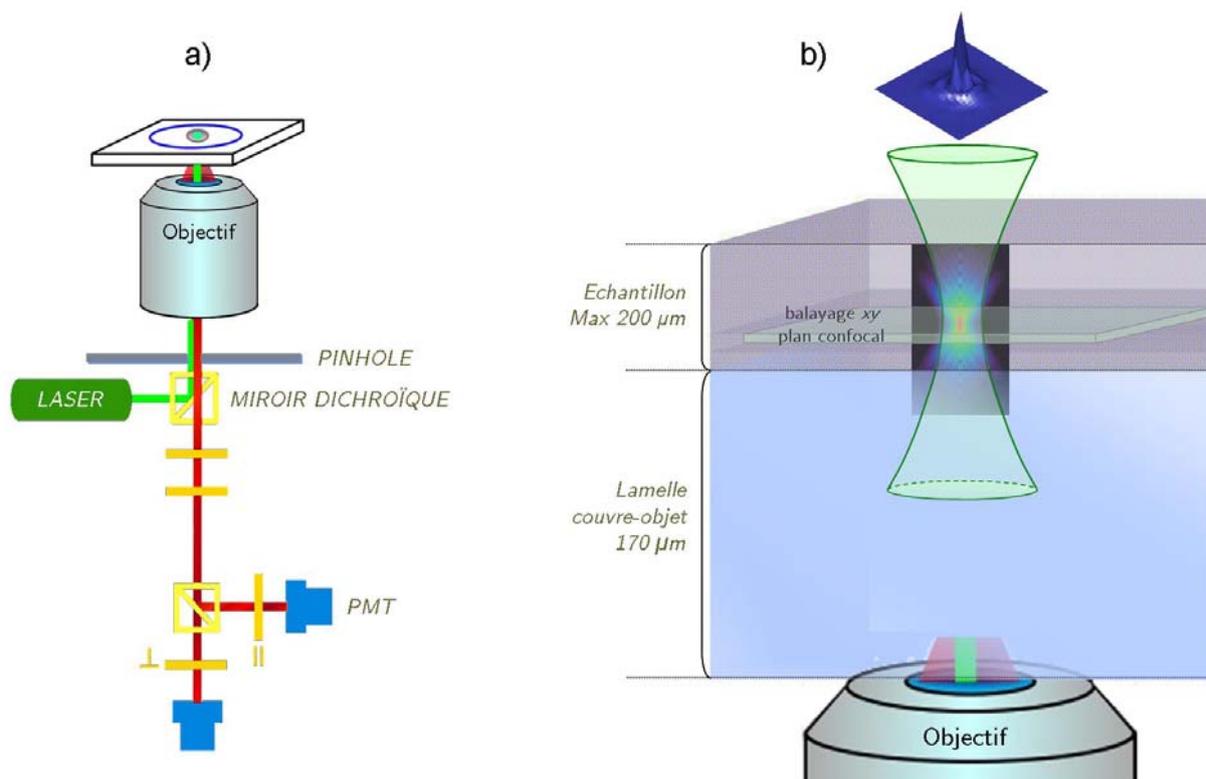


Figure III.2 : (a) Principe du microscope confocal à balayage laser (microscope inversé).
 (b) Un seul point du plan focal de l'échantillon est illuminé par le laser : balayage point par point en x et y pour obtenir une image et acquisition suivant l'axe z pour obtenir une image volumique 3D.
 PMT désigne un photomultiplicateur.

1.4.1.3. Résolution du système optique

La résolution est définie d'une façon générale comme étant la distance limite en-deçà de laquelle on ne peut séparer deux points. Deux points sont considérés distinguables si les centres des taches centrales sont séparés d'une distance supérieure à plus d'une fois leur rayon (critère de Rayleigh). Le **tableau III.6** détaille quelques relations utilisées en microscopie, et notamment les résolutions radiale et axiale.

Le choix d'objectifs à grande ouverture numérique ($NA > 1$) impose une distance de travail limitée et une profondeur de champ réduite (effet de sectionnement optique). Le **tableau III.6** présente les objectifs utilisés, les résolutions atteintes et la profondeur de champ, pour deux longueurs d'onde d'émission.

La résolution axiale est toujours moins bonne que la résolution latérale. Les deux objectifs cités dans le **tableau III.6** sont à immersion à huile, nécessitent l'utilisation de lamelle couvre-objet de 0,17 mm d'épaisseur, et sont adaptés pour des observations en visible et UV. L'immersion permet de limiter la déviation des rayons lumineux en harmonisant les indices de réfraction des milieux traversés (les indices de réfraction de l'huile, de la lamelle et de l'échantillon de polyéthylène tous égaux à 1,51).

Tableau III.6 : Quelques relations utiles dans le cadre de la microscopie. Application dans le cas de deux objectifs, pour deux longueurs d'onde d'émission λ_{em} différentes.

Propriété		Relation	Objectif ① HCX PL APO		Objectif ② HCX PL APO	
			Grossissement 63×		Grossissement 40×	
			$\lambda_{em}=400\text{nm}$	$\lambda_{em}=550\text{nm}$	$\lambda_{em}=400\text{nm}$	$\lambda_{em}=550\text{nm}$
Microscopie classique	Résolution radiale	$d_{xy} = \frac{0,61 \times \lambda_{em}}{NA}$	-	-	-	-
	Ouverture numérique de la lentille de l'objectif	$NA = n \sin(\alpha)$	1,32		1,25	
Microscopie confocale	Résolution radiale	$d_{xy} = \frac{a \times \lambda_{em}}{NA}$ avec $0,37 < a < 0,51$	139	192	147	202
	Résolution axiale	$d_z = \frac{1,4 \times \lambda_{em}}{NA^2}$	321	442	358	493
	Profondeur de champ	$\Delta z = \frac{\lambda_{em}}{4n \left(1 - \sqrt{1 - \frac{NA^2}{n^2}} \right)}$	129	177	151	207

avec λ_{em} la longueur d'onde d'émission, NA l'ouverture numérique de la lentille de l'objectif (*Numerical Aperture*), n l'indice de réfraction du milieu et α l'angle d'ouverture de l'objectif. Les résolutions axiales et les profondeurs de champ sont calculées en prenant $a = 0,46$ et $n = 1,51$.

1.4.2. Cellule thermostatée

L'utilisation d'un dispositif thermostaté permet de contrôler les conditions d'ambiance (température). Il est conçu sur la base de la cellule centrale issue d'une platine chauffante (modèle Leica 350, Allemagne), et satisfait aux contraintes que constituent la charge maximale supportée par la surplatine (200 g) et le fait que le microscope soit inversé.

Un échantillon de polymère (disque de 5 mm de diamètre maximum) au contact de la partie centrale de la cellule (constituée d'un cristal) est chauffé par conduction. La température est contrôlée par un thermocouple. La cellule est reliée à un relai statique avec coupure à 0 V commandé par *LabVIEW 7.1* (National Instruments, USA). La régulation de la température est assurée par un correcteur à action proportionnelle, intégrale et dérivée (PID). Ce dispositif permet l'étude d'échantillons entre 20 et 80°C, soit pour faire des expériences à différentes températures, soit pour travailler à température contrôlée.

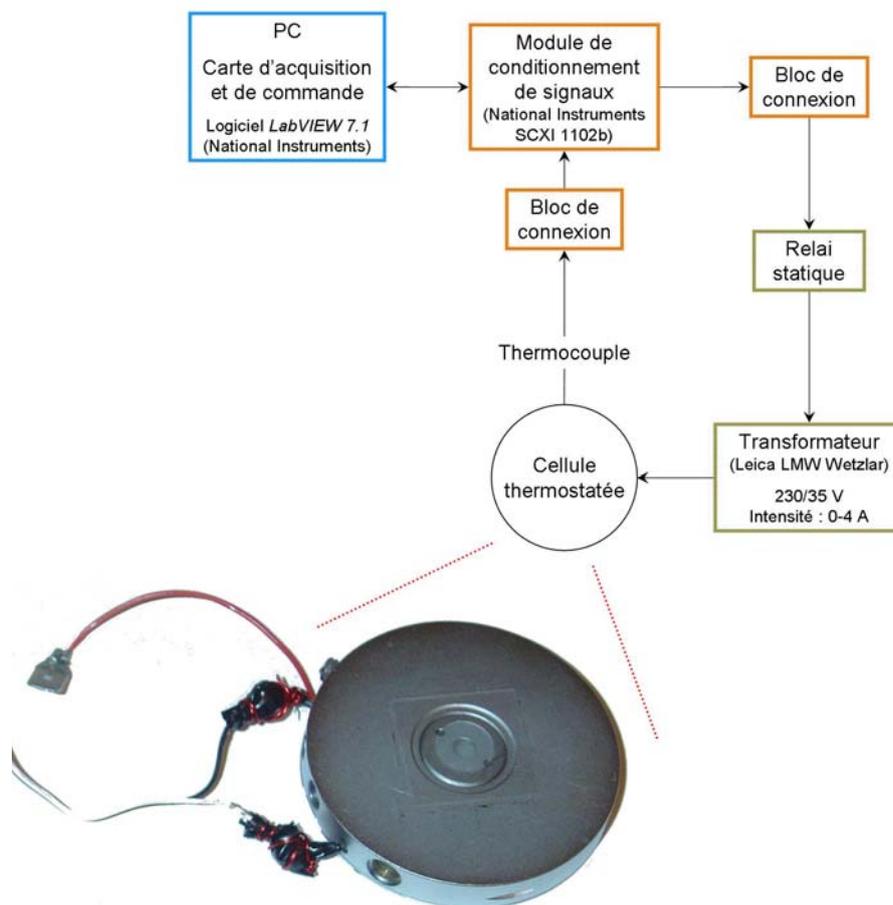


Figure III.3 : Schéma de principe de la chaîne d'acquisition et de commande permettant la régulation de la température.

2. METHODES

2.1. Formulation et mise en forme des matériaux

Les granulés de polymère (PEBD ou PP) sont broyés dans un broyeur à rotor ultra-centrifuge (modèle ZM 100, Retsch, Allemagne) avec une vitesse de 14000 tr/min, en présence d'azote liquide pour limiter l'échauffement. La poudre de polymère est pressée (presse hydraulique modèle Graseby Specac, Royaume-Uni) à 130°C à 6 MPa en utilisant différentes entretoises pour obtenir des films de diamètre 30 mm et d'épaisseur contrôlée (70, 150, 280 et 420 μm). Seule la partie centrale des disques obtenus est utilisée dans les expériences.

La même technique est employée pour réaliser des films contenant les molécules dont on veut étudier la diffusion (sondes fluorescentes). La poudre de polymère est alors préalablement imprégnée avec une solution de molécules dissoutes dans du dichlorométhane. Les sondes fluorescentes sont introduites à des concentrations d'environ 500 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de polymère (ou d'environ 100 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ lorsqu'il s'agit d'un mélange de 4 sondes). La poudre est utilisée après évaporation complète du solvant. Après pressage à chaud comme décrit précédemment, la distribution en sondes fluorescentes dans les films paraît homogène, ce qui est confirmé par observation en microscopie de fluorescence. Les films ainsi mis en forme sont stockés à $-20\text{ }^\circ\text{C}$.

2.2. Acquisition des profils de concentration

2.2.1. Expériences à l'échelle macroscopique

2.2.1.1. Empilement des films de polymère

La méthodologie utilisée est une version modifiée des empilements selon Roe et Moisan décrits dans le [tableau I.15](#). L'empilement est obtenu en mettant en contact des films vierges de polymère et des films imprégnés de sondes fluorescentes (films sources). L'empilement se compose de 14 films dont 2 imprégnés placés aux positions 5 et 10.

L'ensemble est placé dans une presse (ou cellule de diffusion) pour assurer un bon contact entre les films (**figure III.4**). Cette configuration d'empilement a été retenue après une étude comparative des profils de diffusion simulés à partir de différents types d'empilement de films décrits dans la littérature. Les empilements sont placés dans une étuve à 40°C pour des temps de contact compris entre 17 et 96 heures.

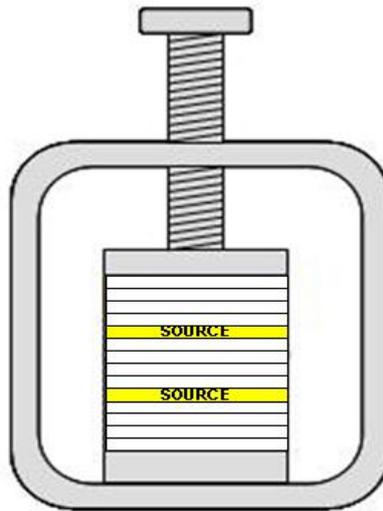


Figure III.4 : Configuration d'un empilement de 14 films dont 2 films sources placés en position 5 et 10.

2.2.1.2. Conditions de température et de pression

Les empilements de films sont étudiés à température contrôlée (40 °C, 60 °C) et sous pression contrôlée (pression atmosphérique, 300 MPa et 600 MPa), pour des durées comprises entre 10 et 96 heures.

Les expériences à pression atmosphériques sont réalisées dans une étuve, celles à pression plus élevée dans une enceinte haute pression (CIP6000, Alstom) (de volume interne 3 litres, diamètre interne 120 mm et hauteur utile 300 mm). Les empilements sont conditionnés sous vide sous un film aluminium et un sac plastique avant d'être placés dans l'enceinte haute pression. Les sacs plastiques étanches et résistants aux contraintes mécaniques et thermiques permettent la transmission des pressions extérieures. L'eau est utilisée comme liquide de transmission.

Lorsque certaines expériences haute pression doivent être interrompues (pour des raisons de disponibilité de l'appareil), les empilements sont stockés à -20 °C (afin de ralentir la diffusion en attendant de reprendre le traitement).

Afin de minimiser l'évolution possible de la microstructure du polymère avec la pression, les films mis en forme sont pressurisés à 300 MPa pendant 20 heures, puis recuits à 60°C pendant 96 heures.

2.2.1.3. Analyse par chromatographie liquide hautes performances (CLHP)

Chaque film de l'empilement est séparé et découpé en morceaux pour faciliter l'extraction (dichlorométhane, 16 heures à 40°C) dans des flacons sous agitation rotative (Bibby Sterlin Rotator STR4, Barloworld Scientific, Royaume-Uni). Les extraits sont ensuite filtrés (seringues munies d'un embout filtrant) afin d'éliminer les résidus ou oligomères extraits qui conduiraient à un colmatage de la colonne de l'HPLC. Le [tableau III.7](#) récapitule les conditions chromatographiques utilisées pour la quantification des sondes fluorescentes par CLHP.

Tableau III.7 : Conditions chromatographiques (CLHP).

Conditions chromatographiques	
Phase mobile HPLC	acétonitrile 60 % – eau 40 %
Pré-colonne et colonne Kromasil C18	référence 18651155, Alltech, France
Débit	1 mL·min ⁻¹
Volume de la boucle d'injection	10 µL

2.2.2. Expériences à l'échelle microscopique

2.2.2.1. Préparation de l'échantillon à observer

Les films de polymère contenant les fluorophores sont mis en forme par pressage à chaud comme pour les sources des empilements macroscopiques. Ils sont montés entre lame et lamelle. La continuité des indices optiques doit être respectée afin d'éviter tout biais optique supplémentaire. Pour cela on évite la présence de couche d'air entre le film polymère et la lame et entre le film et la lamelle. Les films de polymère peuvent être mis en forme par pressage à chaud directement entre la lame et la lamelle.

2.2.2.2. Principe de la mesure de la concentration en fluorophores par microscopie confocale à balayage laser

La description proposée ici est basée sur des coordonnées cylindriques (r,z) en considérant que des phénomènes similaires se passent à la même distance, r , de l'axe de la lentille. La généralisation à des coordonnées complètes en 3D est directe. Comme il est montré sur la **figure III.5**, la position z est la distance entre le plan confocal et la surface extérieure exposée au faisceau laser.

Dans un microscope confocal à balayage laser idéal, la concentration en fluorophores dans le volume confocal, notée $C|_{r,z,t}$, est supposé être proportionnelle à l'intensité mesurée par le photomultiplicateur, notée $I|_{r,z,t}$ (**équation (III.1)**). En réalité, la sensibilité de la mesure, reliée au gain $K|_{r,z,t}$, varie avec la position considérée en raison d'une excitation non homogène et des photons réémis dans la direction radiale. Suivant la direction z , la quantité de photons collectés varie avec z en accord avec la loi de Beer Lambert. De plus, un biais possible, noté $b|_{r,z}$, doit également être considéré pour prendre en compte les irrégularités de surface ou les hétérogénéités de l'échantillon. Deux contributions supplémentaires sont aussi apportées : un bruit *blanc*, noté $\varepsilon^G|_t$, et un bruit de Poisson, noté $\varepsilon^P|_t$. Le bruit de Poisson est lié à la nature quantique de la lumière et aux transitions temporelles des fluorophores dans des *états noirs*, qui interviennent à de grandes échelles de temps [Basché, 1998].

Toutes les contributions sont combinées de façon linéaire :

$$I|_{r,z,t} = K|_{r,z,t} \cdot C|_{r,z,t} + b|_{r,z} + \varepsilon^G|_t + \varepsilon^P|_t \quad (\text{III.1})$$

$K|_{r,z}$ est supposé lié à la collimation du faisceau laser pendant le balayage et au processus d'atténuation quand le faisceau laser traverse la distance BD (**figure III.5**) pendant le balayage :

$$K|_{r,z} = P^{eff} \cdot \eta \cdot \exp \left(-\frac{\sqrt{(z+z_0)^2 + r^2}}{z_e} - \left[1 + \frac{r^2}{(z+z_0)^2} \right]^{-\frac{1}{2}} \cdot \frac{z_0}{z_e} \right) \quad (\text{III.2})$$

où P^{eff} , η et z_e sont respectivement la puissance effective du faisceau laser, le rendement quantique de fluorescence et l'épaisseur du matériau.

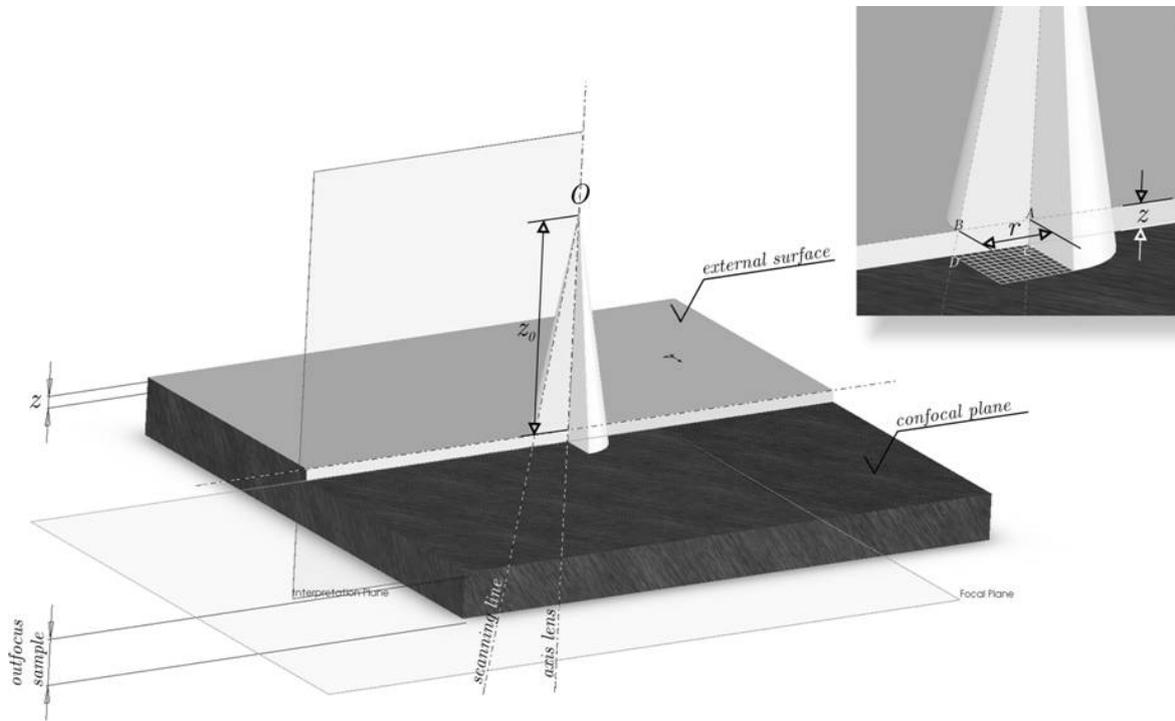


Figure III.5 : Description géométrique du processus de balayage laser du microscope confocal. O est une source laser ponctuelle idéale. Le cône est généré par un balayage dans des directions différentes. L'encart dans le coin supérieur droit détaille en particulier la région balayée.

Bien que l'équation (III.2) soit une forme simplifiée du réel chemin optique du laser (la lamelle couvre objet, l'huile, la lentille et le diaphragme ne sont pas représentés), elle s'ajuste de façon appropriée à nos données expérimentales. La figure III.6 présente les variations typiques de $K|_{r,z}$ avec la position dans l'échantillon. En accord avec les mesures effectuées dans des échantillons dont la distribution en fluorophores est uniforme, z_e et z_0 ont été estimées respectivement proches de 150 et 2 μm . En conséquence, un gradient radial en intensité est mesuré dans le volume confocal sans aucun gradient en concentration. Cet effet est dépendant de la lentille, du grossissement et de la qualité du montage de la lame échantillon (horizontalité de la surface externe, absence d'air). Il est maximum à faible grossissement et pour des mesures en profondeur (grandes valeurs de z). Au contraire du biais $b|_{r,z}$ qui peut aussi créer des gradients locaux en intensité, $K|_{r,z}$ ne dépend pas de la structure locale de l'échantillon. Ses effets peuvent donc être calibrés *a posteriori* sur un échantillon

différent avec des propriétés optiques similaires ou sur le même échantillon à des positions différentes.

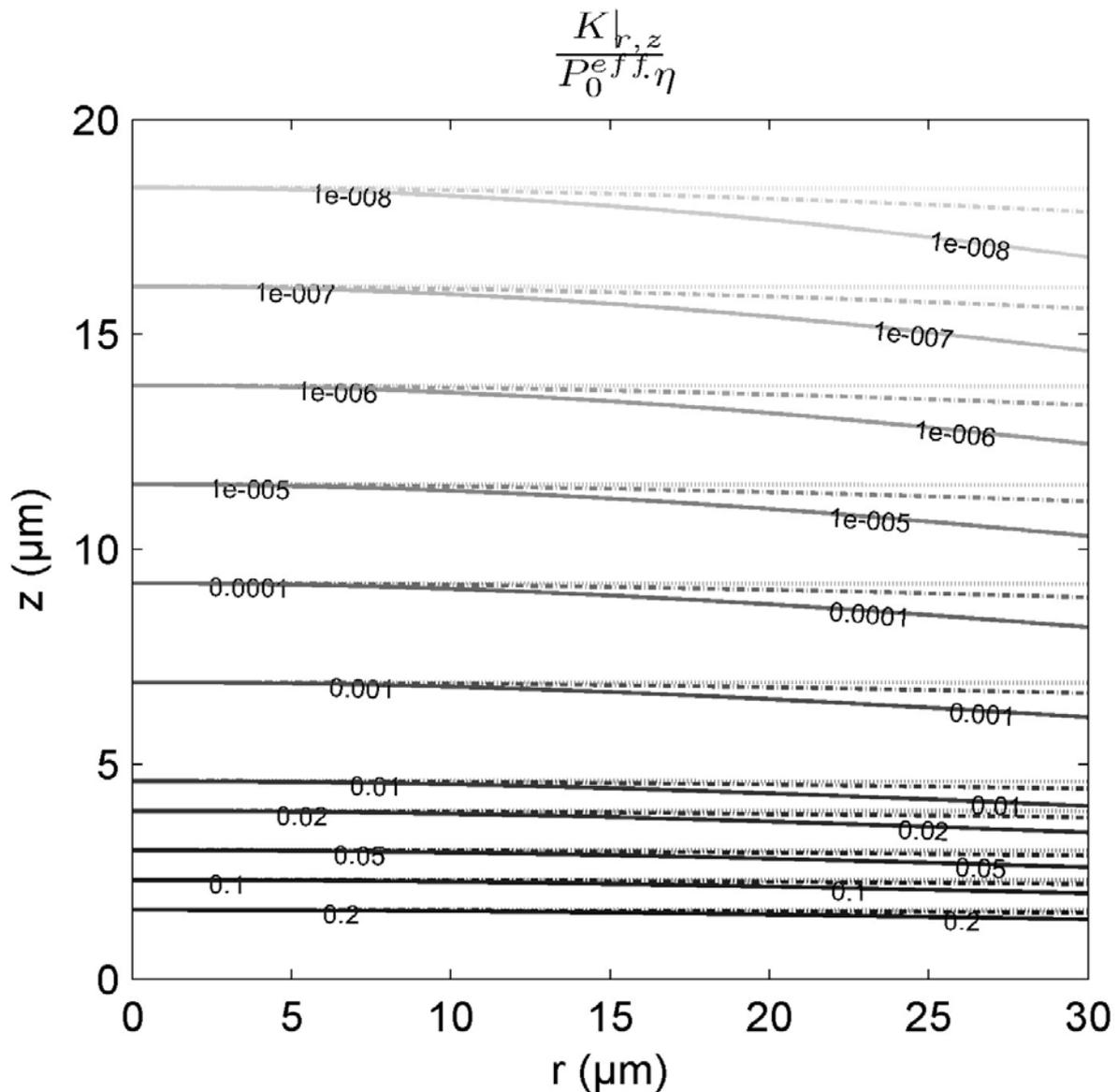


Figure III.6 : Variations normalisées de $K|_{r,z}$ en accord avec l'équation (III.2) pour $z_e = 2 \mu\text{m}$ et $z_0 = 50 \mu\text{m}$ (ligne pointillée), $100 \mu\text{m}$ (ligne discontinue) et $500 \mu\text{m}$ (ligne continue).

2.2.2.3. Cinétique de photo-oxydation induite par le laser

En accord avec les lois de Kasha [1950], l'émission de fluorescence est générée par la relaxation d'un fluorophore dans un état excité, noté S_1 , vers son état fondamental, noté S_0 , qui est un autre état singulet de basse énergie. Avant l'émission, le niveau énergétique de l'état excité est affaibli par plusieurs mécanismes sans radiation comprenant des vibrations

intrinsèques à la molécule (relaxation adiabatique rapide) et des dissipations énergétiques avec l'environnement par friction. En plus des processus photophysiques, des interactions photochimiques interviennent à partir de S_1 . Les fluorophores en S_1 et l'oxygène singulet fortement réactif peuvent réagir de façon irréversible dans des processus bimoléculaires et conduire à des espèces oxydées non fluorescentes [Eggeling *et al.*, 1999]. Ce processus est appelé photoblanchiment. En raison du court temps de vie des états S_1 , il est aussi proposé que l'oxygène réagisse avec les fluorophores dans un état excité triplet de temps de vie plus long [Song *et al.*, 1995]. Les longues durées de vie des espèces intermédiaires sont nécessaires pour permettre la diffusion de l'oxygène et par conséquent la collision entre l'oxygène et un fluorophore excité. Les durées de vie pour le blanchiment de la fluorescéine en solution aqueuse étant estimées supérieures à 1 μs [Imamura et Koizumi, 1955], des durées de vie plus longues sont attendues dans des matériaux hôtes cohésifs comme les polymères. Les états triplet sont générés à partir des états S_1 par croisements intersystèmes, ce processus étant favorisé par un couplage spin-orbite dans les molécules ayant des atomes lourds [Birks, 1970]. Les états triplet excités peuvent être en théorie thermiquement activés et retourner à l'état singulet excité puis à l'état fondamental en émettant de la fluorescence retardée [Song *et al.*, 1997].

A partir des considérations précédentes, et comme les réactions entre fluorophores sont moins probables à faible concentration dans le polymère, la vitesse d'oxydation bimoléculaire de l'état singulet vers l'état triplet est écrite comme (en dépit du réel mécanisme de photo-oxydation) :

$$\frac{d[F^*]}{dt} = -k_d \cdot [O_2] \cdot [F^*] \quad (\text{III.3})$$

où F^* représente aussi bien un état singulet que triplet du fluorophore considéré.

Le photoblanchiment créé par un flux intense de photons est utilisé pour créer *in situ* un gradient de concentration en molécules fluorescentes. La variation avec le temps du profil de concentration créé est par la suite utilisée pour estimer le coefficient de diffusion. Le photoblanchiment induit par le faisceau laser pendant l'étape d'écriture du profil est toutefois une source additionnelle d'artefact en introduisant une atténuation du signal qui n'est pas reliée à la diffusion.

2.2.2.4. Profil typique de blanchiment 3D créé par le faisceau laser

Le processus de blanchiment étant pratiquement une cinétique d'ordre un (équation (III.3)), un faisceau laser Gaussien stationnaire crée par blanchiment un profil 3D Gaussien en exponentielle décroissante [Blonk *et al.*, 1993] centré sur la position r,z :

$$C|_{r,z} = C|_{r,z}^0 \cdot \exp \left[-k_b \cdot \exp \left(-\frac{\Delta r^2}{2 \cdot s_r^2} - \frac{\Delta z^2}{2 \cdot s_z^2} \right) \right] \quad (\text{III.4})$$

où k_b caractérise l'efficacité du blanchiment et où $C|_{r,z}^0$ est la concentration en molécules fluorescentes avant le blanchiment. s_r^2 et s_z^2 sont les variances de l'intensité laser respectivement suivant r et z .

Un profil de concentration typique créé par le faisceau laser est illustré sur la figure III.7. Avec les microscopes confocaux utilisant des lasers continus, la dispersion du blanchiment est maximale suivant z et minimale dans la direction radiale. Dans le plan confocal (suivant r), n'importe quelle forme peut être obtenue en contrôlant la puissance du faisceau laser entre 0 et 100 % pendant le balayage suivant r (avec des miroirs micro-contrôlés) et/ou suivant z (avec une lentille micro-contrôlée ou une surplatine micro-contrôlée). En accord avec la forme du profil blanchi généré par le faisceau laser, le retour de fluorescence est relié à un transport de matière en fluorophores non-oxydés suivant r (dans le plan confocal) ou z (dans la direction perpendiculaire au plan confocal). Afin de mesurer un coefficient de diffusion suivant r (dans le plan confocal), comme il a été choisi dans cette étude, le transport de matière doit intervenir uniquement dans la direction r . Le gradient de concentration suivant z est considéré minimal si la dimension caractéristique du profil dans le plan confocal (un point, une ligne, un disque, une grille, ...) est inférieure à $0,1 \cdot s_r$. Une telle condition est obtenue en blanchissant plusieurs plans à plusieurs positions z ou en ouvrant le diaphragme pour augmenter s_z .

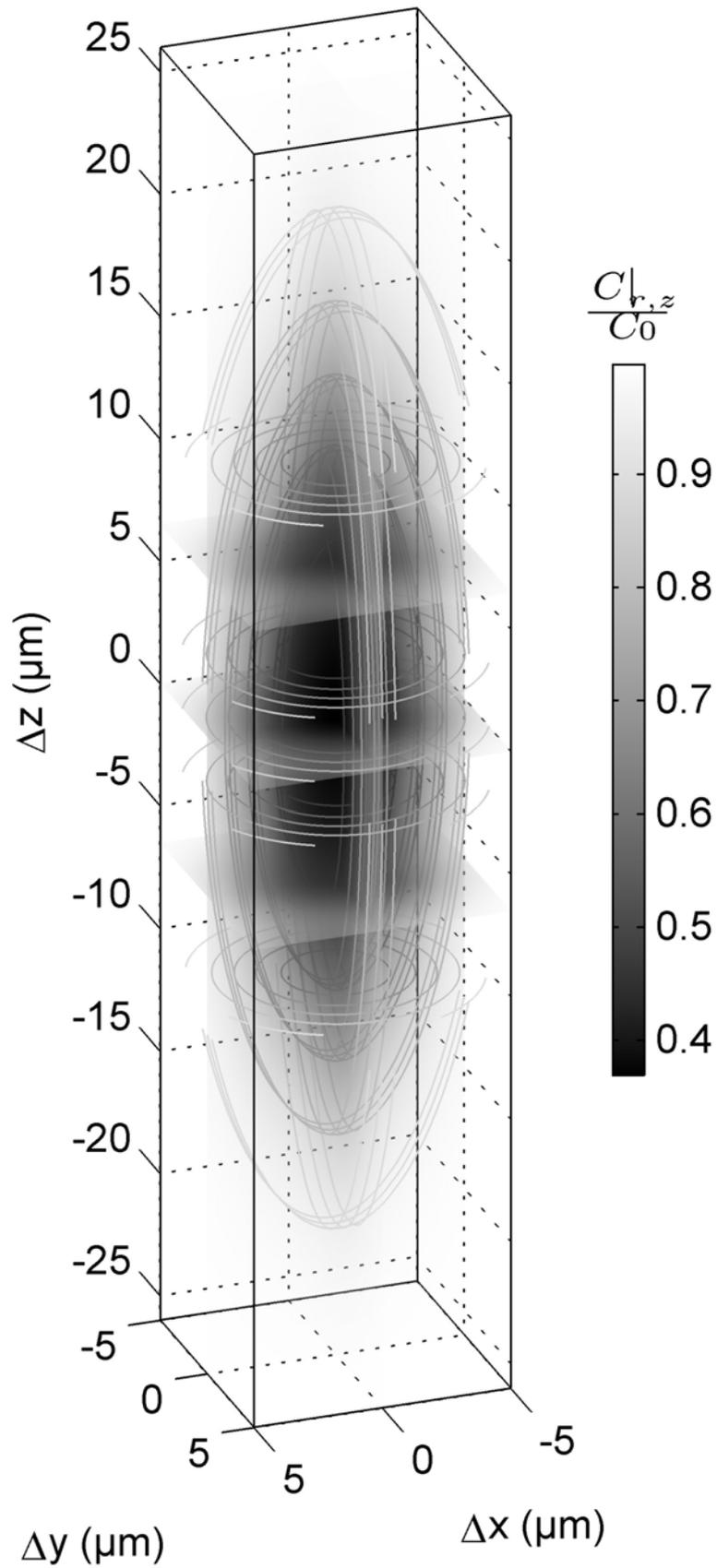


Figure III.7 : Profil de concentration 3D créé par le faisceau laser pendant le photoblanchiment, décrit par l'équation (III.4), pour $s_r^2 = 0,1$, $s_z^2 = 1,3$ et $k_b = 1$. Le plan confocal correspond à $\Delta z = 0$.

2.3. Identification des coefficients de diffusion

2.3.1. Principe général

La mesure des profils de concentration implique des techniques destructives ou non, la prise en compte d'une ou de deux dimensions, des géométries de films différentes et des temps de diffusion différents. Ces effets (temps et géométrie) sont interprétés par le nombre de Fourier ou temps de diffusion adimensionné, noté Fo , et défini par l'équation (III.5) :

$$Fo = \frac{D \cdot t}{l^2} = \frac{\int_0^t D \cdot d\tau}{l^2} \quad (\text{III.5})$$

où D est le coefficient de diffusion, t le temps ou durée de l'expérience et l la grandeur caractéristique d'un film de polymère (son épaisseur).

Les profils de diffusion sont obtenus :

- soit à partir d'une même géométrie l et des temps de contact t variables,
- soit à partir de géométries de différentes épaisseurs et d'un même temps de contact.

Une valeur de D est identifiée à partir des valeurs de Fo attribuées pour chacune des observations réalisées, à un temps différent ou à une échelle différente. D'un point de vue expérimental, l'équivalence entre le temps et l'espace est particulièrement efficace pour générer des profils de diffusion sur un large éventail de valeurs de D . La comparaison des profils de diffusion expérimentaux à des profils simulés fournit les valeurs de Fo . La comparaison s'effectue de façon visuelle ou par des méthodes numériques. Le coefficient de diffusion est obtenu à partir de la droite de régression Fo en fonction de t/l^2 (figure III.8).

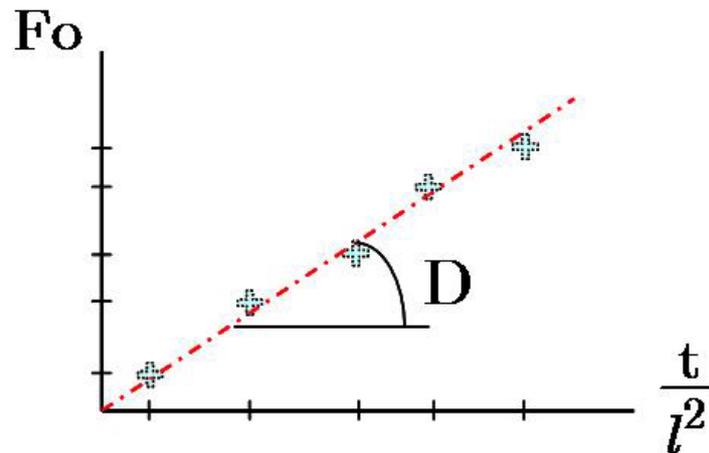


Figure III.8 : Principe d'identification de D .

2.3.2. Expériences à l'échelle macroscopique

Une calibration du détecteur utilisé en chromatographie liquide hautes performances est réalisée pour vérifier la relation de proportionnalité et de linéarité entre l'intensité lumineuse (ou intensité de fluorescence) mesurée et la concentration en fluorophore dans l'échantillon. La concentration en fluorophore peut être obtenue par des droites d'étalonnage (établies à partir de solutions étalons de concentrations contrôlées). Il a été préféré d'établir les profils de concentration sous forme adimensionnée, en considérant le rapport entre la quantité de fluorophore contenue dans un film (expérimentalement l'aire sous la courbe) et la quantité totale (égale à la somme des quantités obtenues dans chacun des 14 films).

Les profils de concentration $C_{(x,t)}$ dans un empilement de n films d'épaisseur l sont simulés au cours du temps en s'appuyant sur la résolution de l'équation de transport unidimensionnelle définie par la seconde équation de Fick, pour une condition initiale $C_{(x,t=0)}$ qui prend la valeur C_0 pour certains intervalles (correspondant aux films imprégnés de molécules fluorescentes ou films sources) et la valeur 0 ailleurs (correspondant aux films vierges).

Dans le cas d'un empilement de type *Moisan* d'épaisseur caractéristique l_s , le domaine est défini pour $x = [-l_s, +n \cdot l]$ avec une source positionnée entre $-l_s$ et 0. Un coefficient de diffusion est alors attribué pour les domaines $x < 0$ (source) et $x \geq 0$ (empilement), noté respectivement D_s et D . Les conditions suivantes sont appliquées :

- condition d'imperméabilité aux extrémités du domaine : $\left. \frac{\partial C_{(x,t)}}{\partial x} \right|_{-l_s, +n \cdot l} = 0$
- condition de continuité du flux à l'interface $x = 0$: $-D_s \left. \frac{\partial C_{(x,t)}}{\partial x} \right|_{x=0^-} = -D \left. \frac{\partial C_{(x,t)}}{\partial x} \right|_{x=0^+}$
- effet de partage négligé entre les films vierges et la source : $C_{(x=0^-,t)} = C_{(x=0^+,t)}$

Le cas de l'empilement de type *Roe* est obtenu en fixant $l_s = 0$.

Une résolution efficace du système d'équations précédent par une méthode numérique de type élément fini est obtenue à partir d'un adimensionnement du système complet. Dans l'empilement de films, en supposant un coefficient de diffusion homogène, l'équation de Fick devient :

$$\frac{\partial u_{(x^*, Fo)}}{\partial Fo} = \frac{\partial^2 u_{(x^*, Fo)}}{\partial x^{*2}} \quad (\text{III.6})$$

avec $u^* = \frac{C}{C_0}$ (rapport de concentrations), $x^* = \frac{x}{l}$ (coordonnée sans dimension) et Fo le temps adimensionné à l'échelle d'un film ou nombre de Fourier précédemment défini (équation (III.5)). Au sein de la source, en notant $D_s^* = \frac{D_s}{D}$, le même adimensionnement conduit à :

$$\frac{\partial u_{(x^*, Fo)}}{\partial Fo} = \frac{D_s^*}{l_s^{*2}} \frac{\partial^2 u_{(x^*, Fo)}}{\partial x^{*2}} \quad (\text{III.7})$$

L'adimensionnement du problème complet permet la construction d'abaques dépendant d'un nombre de paramètres : n, Fo, D_s^*, l_s^* pour un empilement de type *Moisan* et n, Fo pour un empilement de type *Roe*. La figure III.9 présente un abaque établi pour le cas de l'empilement constitué de 14 films dont 2 imprégnés placés aux positions 5 et 10 (figure III.4).

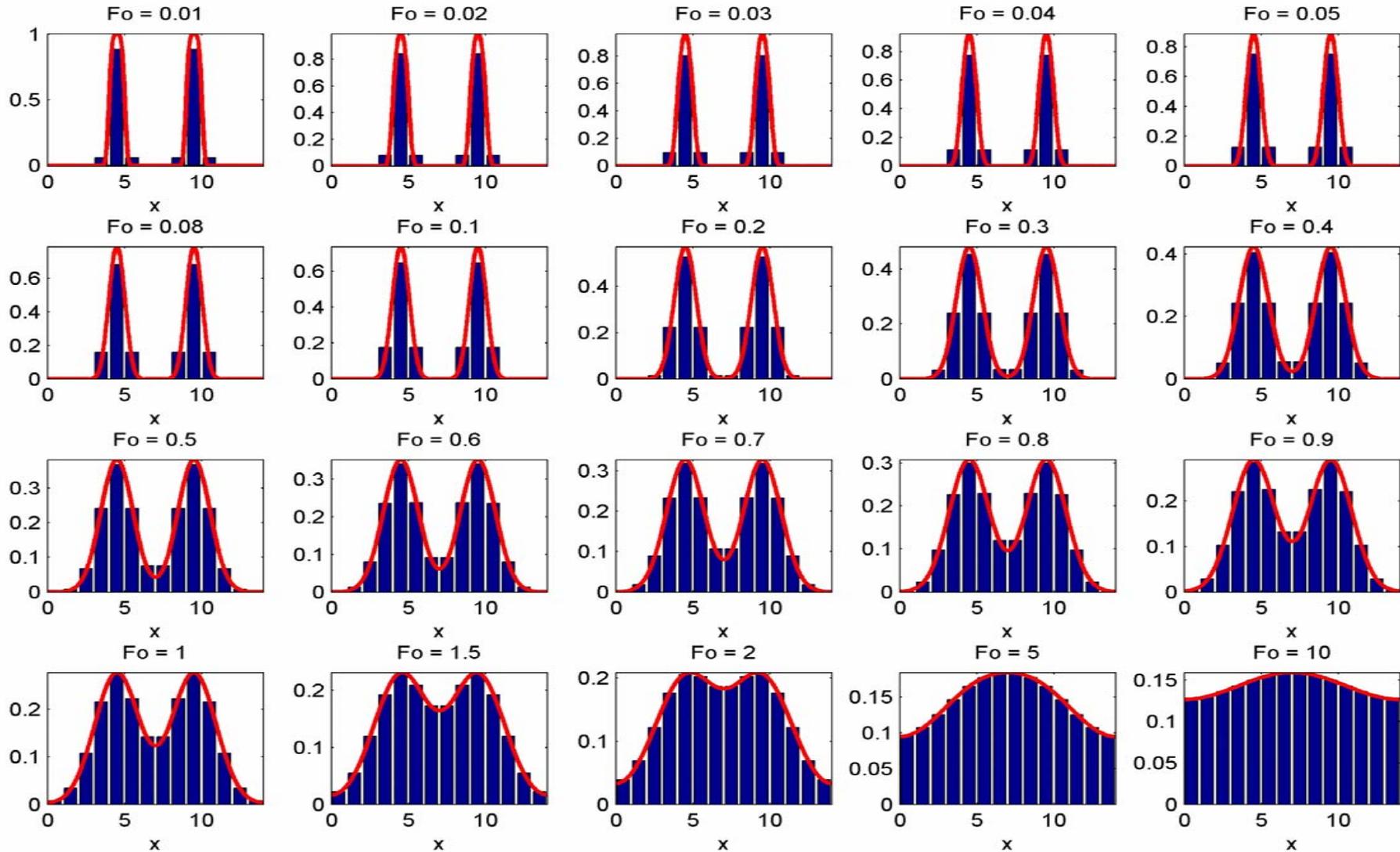


Figure III.9 : Profils simulés et normalisés pour un empilement comprenant 14 films dont 2 films sources en position 5 et 10.

Abaques pour des nombres de Fourier variant entre 0,1 et 10.

2.3.3. Expériences à l'échelle microscopique

2.3.3.1. Problème direct en microscopie confocale à balayage laser

L'objectif est d'estimer un coefficient de diffusion uniquement basé sur des observations dans le plan confocal, à une position z comprise entre 20 et 50 μm sous la surface externe. Le profil en concentration initiale, $C|_{r,z,t=0}$, est supposé arbitraire suivant r , mais l'expérience est réalisée suivant z de sorte que le gradient en concentration suivant z reste négligeable pendant toute l'expérience. En particulier, comme l'étape de lecture du profil de concentration par le faisceau laser introduit un blanchiment additionnel suivant z (voir [équation \(III.4\)](#) et [figure III.7](#)), le flux de photons pendant l'étape d'écriture est supposée suffisamment intense pour photo-oxyder tous les fluorophores disponibles suivant z . Cette condition est vérifiée quand le signal suivant z ne varie plus après des lectures successives immédiatement après le blanchiment. Ce protocole assure une variation du profil de concentration avec le temps uniquement basé sur un transport de matière dans le plan confocal. Le bilan de matière local correspondant en molécules fluorescentes doit néanmoins prendre en compte le flux diffusif suivant r provenant de l'extérieur de la région blanchie et la destruction des fluorophores pendant la lecture. En considérant que la concentration en F^* est proportionnelle à $C|_{r,z,t=0}$ et en notant D_r le coefficient de diffusion mesuré dans le plan confocal, l'équation bilan suivante est obtenue dans des coordonnées générales ($m=1$ pour des coordonnées Cartésiennes et $m=0$ pour des coordonnées cylindriques) :

$$\frac{\partial C|_{r,z,t}}{\partial t} = \underbrace{\frac{1}{r^m} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^m \cdot D_r \cdot \frac{\partial C|_{r,z,t}}{\partial r} \right)}_{\text{transport}} - \underbrace{\delta^R|_{r,t} \cdot k_d \cdot [\text{O}_2] \cdot C|_{r,z,t}}_{\text{reaction}} \quad (\text{III.8})$$

$\delta^R|_{r,t}$ est une fonction delta qui contrôle l'effet du blanchiment pendant la lecture. Elle est égale à 0 quand le profil de concentration n'est pas mesuré (pas de faisceau laser) et égale à 1 quand la région $r - \Delta r/2 \leq r < r + \Delta r/2$ est observée. Δr est la taille latérale d'un pixel balayé, choisie proche de $4 \cdot s_r$ de sorte que 95 % de la puissance du faisceau laser soit absorbée par un pixel unique. En 2D sans symétrie, le terme de transport est remplacé par

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(D_x \cdot \frac{\partial C|_{x,y,z,t}}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_y \cdot \frac{\partial C|_{x,y,z,t}}{\partial y} \right) \text{ où } D_x \text{ et } D_y \text{ sont les coefficients de diffusion}$$

respectivement suivant x et y . Dans un milieu isotrope, D_x , D_y et D_r sont égaux à un même coefficient de diffusion noté D .

Le transport de matière et la cinétique de blanchiment n'interviennent pas à la même échelle de temps, leurs effets peuvent donc être séparés en fonction des possibilités de balayage du microscope confocal. Dans des conditions typiques de mesure (surface balayée de 512×512 pixels², vitesse de balayage de 400 lignes·s⁻¹), le temps typique de balayage est seulement de $4,9$ μ s et l'attente minimale, τ , entre deux acquisitions successives d'un même pixel est de $1,28$ s ($0,78$ image·s⁻¹). Le temps de diffusion caractéristique, t_D , pour un fluorophore et pour l'oxygène sont tous les deux définis par la relation d'Einstein :

$$t_D = \frac{l_D^2}{2 \cdot d \cdot D} \quad (\text{III.9})$$

qui dépend de la distance de diffusion considérée l_D (entre 20 et 50 μ m pour l'oxygène et entre $0,5$ et 5 μ m pour le fluorophore) et du nombre de dimensions impliquées dans le transport suivant l_D ($d=1$ pour le transport de l'oxygène dans la direction perpendiculaire au plan confocal, et $d=2$ pour un transport 2D des fluorophores dans le plan confocal).

En supposant un coefficient de diffusion de $4 \cdot 10^{-11}$ m²·s⁻¹ pour l'oxygène et de 10^{-15} m²·s⁻¹ pour un fluorophore dans du PEBD à 20 °C, on obtient des temps de diffusion respectivement compris entre 5 s et 32 s et entre 62 s et 105 minutes. Ces conditions assurent que quelques acquisitions peuvent être réalisées simultanément sans changement significatif dans le transport de matière. Toutefois, comme le temps de diffusion de l'oxygène est plus grand que la durée d'acquisition, des acquisitions simultanées peuvent conduire à un taux d'atténuation entre les acquisitions qui deviendrait dépendant de la concentration en oxygène (voir équation (III.8)). En prenant le cas du rubrène (masse moléculaire de 535 g·mol⁻¹) pour fluorophore à une concentration de 10 mg·kg⁻¹, une solubilité de l'oxygène égale à $2,1 \cdot 10^{-5}$ mol·m⁻³·Pa dans du PEBD à 20 °C, on s'attend à ce que les molécules d'oxygène soient en excès avec une concentration 25 fois plus grande que la concentration en fluorophores. Toutefois, la dépendance en oxygène est attendue seulement pour un nombre d'acquisitions

successives (vitesse d'acquisition de $0,78 \text{ image}\cdot\text{s}^{-1}$) supérieur à 25 quand le plan confocal est situé à $50 \mu\text{m}$ au-dessous de la surface, mais pratiquement jamais réalisée pour toutes les autres conditions de mesure.

2.3.3.2. Problème inverse : identification de D

Le problème inverse consiste à trouver D à partir de l'équation (III.8) et de mesures de $I|_{r,z,t}$ (problème 1D) et de $I|_{x,y,z,t}$ (problème 2D). Des complications proviennent des corrections locales nécessaires pour relier les mesures de $I|_{r,z,t}$ à $C|_{r,z,t}$ (voir équation (III.1)), où $C|_{r,z,t}$ représente toutes les molécules fluorescentes qui ne sont pas oxydées (quelle que soit leur capacité à blanchir ou non). Sans correction appropriée, le rapport signal sur bruit est très faible et compris entre 2:1 et 1:1, le signal étant représenté par l'amplitude du blanchiment pendant l'étape initiale d'écriture. Au contraire, des corrections mal calibrées conduisent à moins de bruit mais à des biais supplémentaires et à des interprétations erronées (comme une tache floue interprétée comme de la diffusion).

Deux approximations sur les images brutes en intensité sont combinées pour atténuer la contribution du bruit et pour redistribuer le spectre des images quantifiées qui est particulièrement modifié par le bruit photonique, en fonction de la résolution et de la largeur de bande du microscope confocal à balayage laser :

- 1) des images accumulées N fois avec une double précision $\langle I|_{x,y,z,t} \rangle_N = \sum_{i=1}^N I|_{x,y,z,t}$;
- 2) un filtre de Fourier de $\langle I|_{x,y,z,t} \rangle_N$, noté $\langle I|_{x,y,z,t} \rangle_N^H$, basé sur une fenêtre de Han modifiée (aplatie en haut et anisotrope), $H|_{\omega_r, \theta}$, définie en coordonnée radiale fréquentielle, notée ω_r , et en fonction de la direction angulaire θ :

$$H|_{\omega_r, \theta} = \begin{cases} 1 & \text{si } \omega_r \leq \omega_c|_{\theta} \\ \frac{1}{2} \left\{ 1 + \cos \left[\frac{\pi}{\omega} \cdot (\omega_r - \omega_c|_{\theta}) \right] \right\} & \text{si } \omega_c|_{\theta} < \omega_r \leq \omega_c|_{\theta} + \omega \\ 0 & \text{si } \omega_r > \omega_c|_{\theta} + \omega \end{cases} \quad (\text{III.10})$$

La première correction augmente l'exposition et par conséquent réduit la contribution du bruit de Poisson, $\varepsilon^P|_t$. L'opérateur moyenne arithmétique tend à minimiser la contribution du bruit Gaussien, $\varepsilon^G|_t$. En présence d'atténuation, l'image moyennée peut être biaisée (décalage de la moyenne). En exprimant la proportion de l'atténuation due à une unique acquisition d'image comme $\alpha_F = \exp(-k_d \cdot [O_2] \cdot \tau)$, la proportion d'atténuation d'ensemble après N images est α_F^N .

La seconde correction réduit doucement les composantes spatiales de Fourier de l'image en-dessous du seuil de coupure (troncature) spatial fréquentiel de Nyquist dû au balayage. Cette troncature dépend de la direction considérée pour rendre compte d'une troncature plus courte suivant les principales diagonales où la résolution est plus faible. Nos motifs de blanchiment n'étant pas symétriques, des conditions aux limites réfléchives sont appliquées pendant le filtrage. Les effets de Gibbs sont minimisés en atténuant les intensités aux limites.

La composante $K|_{x,y,z}$ est typiquement obtenue à partir de l'acquisition interprétée avant le blanchiment, $\langle I_0|_{x,y,z,t} \rangle_N^H$, en considérant que l'image est égale à sa moyenne spatiale, notée $\langle \langle I_0|_{x,y,z,t} \rangle_N^H \rangle_{x,y}$:

$$K|_{x,y,z} = \frac{\langle \langle I_0|_{x,y,z,t} \rangle_N^H \rangle_{x,y}}{\langle I_0|_{x,y,z,t} \rangle_N^H} \quad (\text{III.11})$$

Cette stratégie prend en compte la correction due aux hétérogénéités du balayage dans la direction radiale et les éventuels défauts de la matrice qui affectent le flux de photons. Après cette correction, le biais $b|_{x,y,z} \approx I|_{x,y,z,t} - K|_{x,y,z} \cdot C|_{x,y,z,t}$ est supposé être minimal.

L'atténuation elle-même ne doit pas être corrigée puisqu'elle n'est pas un artefact lié à la mesure mais lié à la perturbation physique du système par le faisceau laser pendant le processus d'acquisition des images, qui doit être pris en compte dans l'interprétation

(équation (III.8)). Dans ces travaux, deux façons différentes de déterminer la cinétique de blanchiment sont utilisées :

- 1) en contrôlant de façon continue l'intensité sur une grande surface et en moyennant sur l'espace l'intensité mesurée (chaque minute) ;
- 2) en contrôlant l'évolution au cours du temps d'un profil initial de blanchiment (quelle que soit sa forme) et en interprétant sa variation.

La première méthode est directe mais nécessite une acquisition sur une longue durée (au moins 20 minutes), les acquisitions étant réalisées à faible puissance du laser et interrompues pour rendre possible la diffusion de l'oxygène. En conséquence, la vitesse de blanchiment peut être sous-estimée en raison d'un possible transport de matière.

La seconde méthode consiste à répartir les pixels balayés en 20 à 50 classes ayant les mêmes valeurs initiales (pendant la première acquisition) et à contrôler les intensités moyennées des classes constituées au cours du temps. Cette seconde méthode apporte des résultats similaires 20 fois plus rapidement. Le fait que les deux méthodes produisent les mêmes résultats confirme que le processus de blanchiment est homogène dans l'espace et que la cinétique n'est pas limitée par la concentration en oxygène. En conséquence, la cinétique de blanchiment est ajustée par une somme d'exponentielles décroissantes :

$$C|_t = c_\infty + \sum_{i=1}^n c_i \cdot \exp\left(-\frac{t}{\beta_i}\right) \quad (\text{III.12})$$

Les constantes de temps, $\{\beta_i\}_{i=1..n}$, sont ajustées aux résultats d'une méthode directe de recherche (simplexes de Nelder et Mead), tandis que les paramètres linéaires, $\{c_i\}_{i=1..n}$, sont évalués par une méthode des moindres carrés de Newton. L'ordre du développement est défini par le rang de la matrice de covariance calculé après une décomposition (un ordre 2 est généralement requis). L'interprétation physique de la présence de populations différentes de molécules sera discutée plus tard. La signification du terme constant c_∞ est en partie inconnue, la concentration étant approximée par l'intensité du signal. Ce terme peut être attribué à la fraction de fluorophores qui ne blanchie pas même après un très long temps d'exposition au faisceau laser (à cause d'un *quenching* ou d'une faible indisponibilité en oxygène) ou à un possible biais (contribution homogène à $b|_{x,y,z}$) dû à une accumulation du bruit proche du

niveau de sensibilité du détecteur (effet "courant noir"). Toutefois, comme il est montré dans l'équation (III.8), le terme constant ne modifie pas l'équation de transport. Comme le transport des fluorophores "non-blanchissables" n'est pas observé (quelle que soit leur propriété de transport), seul le coefficient de diffusion relatif aux fluorophores "blanchissables" peut être estimé.

2.3.3.3. Implémentation numérique

2.3.3.3.1. Problème directe : solution de l'équation (III.8) en 1D et 2D

Pour une bonne efficacité numérique, l'équation (III.8) est remplacée par une version adimensionnée, qui ne dépend pas de l'inconnue : la propriété de transport de matière D est supposée être isotrope et homogène dans le plan d'observation. De plus, comme l'échelle de temps liée au transport est supérieure à l'échelle de temps liée à la possible réaction, les deux contributions sont découplées comme (ici en 2D) :

$$\left\{ \frac{\partial u_i|_{x^*,y^*,Fo}}{\partial Fo} = \Delta^* u_i|_{x^*,y^*,Fo} = \frac{\partial^2 u_i|_{x^*,y^*,Fo}}{\partial x^{*2}} + \underbrace{\frac{\partial^2 u_i|_{x^*,y^*,Fo}}{\partial y^{*2}}}_{= 0 \text{ en 1D}} \text{ pour } Fo|_i \leq Fo < Fo|_{i+1} \right\}_{i=0..n} \quad (\text{III.13})$$

où Fo est défini par l'équation (III.5), et $\{Fo\}_{i=0..n}$ sont les temps adimensionnés liés aux observations ou mesures. $x^* = \frac{x}{l}$ et $y^* = \frac{y}{l}$ sont les coordonnées Cartésiennes

adimensionnées. $u_i|_{x^*,y^*,Fo} = \frac{C|_{x,y,z,Fo}}{C_0}$ est une concentration réduite normalisée par une valeur strictement positive, C_0 . Par convention, la moyenne spatiale ou la concentration maximale obtenue à $Fo|_0 = 0$ est utilisée comme C_0 .

En présence de réactions dues au blanchiment, $\{u_i|_{x^*,y^*,Fo}\}_{i=0..n}$ sont discontinues dans le temps à chaque observation, en accord avec la loi d'atténuation suivante :

$$\left\{ u_i|_{x^*,y^*,Fo_i} = \alpha_F^{N_i} \cdot \lim_{Fo \rightarrow Fo_i} u_i|_{x^*,y^*,Fo} \right\}_{i=1..n} \quad (\text{III.14})$$

où N_i est le nombre d'images utilisées pour acquérir l'image en intensité à $\{Fo_i\}_{i=1..n}$. L'accumulation N_i fois utilisée pour retirer le bruit de Poisson dans les images obtenues en microscopie confocale à balayage laser ne rend pas possible la mesure de $\{u_i|_{x^*,y^*,Fo_i}\}_{i=1..n}$. En effet, le facteur d'atténuation pour les images accumulées n'est pas $\alpha_F^{N_i}$, mais $\sum_{j=1}^{N_i} \alpha_F^j / N_i$, toutes les images n'étant pas atténuées de façon similaire.

- **Stratégie numérique de résolution en 1D**

En 1D, deux conditions aux limites particulières sont considérées : une condition aux limites imperméable et une géométrie infinie (c'est-à-dire pas de limite). En géométrie finie, une solution numérique est discrétisée en polynômes du second degré (interpolants locaux). La solution est basée sur 100 nœuds. En géométries infinies, la solution est développée en interpolants globaux basés sur des fonctions en sinus cardinal, comme décrit par [Weideman et Reddy \[2000\]](#) :

$$u_i|_{Fo,x^*} \approx \sum_{k=0}^P u_i|_{x_k^*,Fo} \cdot \frac{\sin(\pi \cdot x^*)}{\pi \cdot x^*} \quad (\text{III.15})$$

Cette méthode est tout particulièrement proposée pour résoudre les problèmes sur $(-\infty, +\infty)$. Environ $P=100$ nœuds de collocation équidistants, $\{x_k\}_{k=0..P}$, et symétriques par rapport au centre du profil initial sont utilisés. La collocation est forcée par ajout de conditions stables proche des limites ($\Delta^* u = 0$). Toutes les solutions développées sont intégrées dans le temps en accord avec un procédé de différence implicite du second ordre.

Pour les images en intensité du microscope confocal à balayage laser, les sinus cardinaux sont des fonctions particulièrement intéressantes : leur transformée de Fourier est une fonction rectangulaire qui préserve les composantes avec les fréquences spatiales au-dessous de la troncature de Nyquist.

- **Stratégie numérique de résolution en 2D**

En 2D, la solution au temps t est calculée en une étape à partir de la convolution de la solution initiale avec une Gaussienne bivariée, avec une moyenne nulle et une variance contrôlée, σ^2 , définie par l'équation d'Einstein :

$$\sigma^2 = 4 \cdot \frac{D \cdot t}{l^2} = 4 \cdot Fo \quad (\text{III.16})$$

La convolution est calculée en supposant des conditions aux limites symétriques, équivalentes à des conditions imperméables.

$$\left\{ u_i |_{x^*, y^*, Fo_i} = u_i |_{x^*, y^*, Fo_{i-1}} \otimes \mathbb{N} \left[0, 4 \cdot (Fo - Fo_i) \right] \right\}_{i=1..n} \quad (\text{III.17})$$

2.3.3.3.2. Problème inverse : évaluer D à partir de mesures et de simulations

Le problème inverse consiste à trouver D à partir de n différentes mesures de u pour différentes valeurs de $\{t_i/l_i^2\}_{i=1..n}$, où l_i est la longueur caractéristique de la mesure. En accord avec la méthodologie utilisée pour mesurer u , u comprend de $P = 12$ à 10^4 degrés de liberté indépendants correspondant à différentes estimations de la concentration dans l'espace pour un même rapport t_i/l_i^2 . En microscopie confocale à balayage laser, le nombre de mesures dans une image en intensité (par exemple 512×512) est suffisamment important pour réduire le nombre de degrés de liberté (par projection et/ou filtrage local). Les avantages résident en une augmentation du rapport signal sur bruit, une indépendance entre les mesures et une estimation de la qualité de la mesure. L'identification complète est réalisée en deux étapes : l'information est d'abord analysée dans l'espace (P degrés de liberté) puis dans le temps (n degrés de liberté). Les conditions testées correspondent à $P > n > 1$.

La première étape consiste à trouver, pour chaque profil différent du profil initial, la meilleure valeur de Fo_i qui minimise la distance globale entre les mesures dans l'espace

$\{u_i[k]\}_{k=1..P}$ et leurs estimations, notées $\{\hat{u}_i[k]\}_{k=1..P}$, et dont le calcul successif s'appuie sur la résolution du système d'équations défini par les équations (III.18) et (III.19) :

$$Fo_i = \arg \min \sum_{k=1}^P \left(w_k \cdot \frac{u_i[k] - \hat{u}_i[k]}{\sigma_{u_i[k]}} \right)^2 \quad \text{pour } i = 1..n \quad (\text{III.18})$$

où $\{w_k\}_{k=1..P}$ sont des poids appropriés et $\sigma_{u_i[k]}$ une estimation de l'erreur dans la composante de u_i . $\sigma_{u_i[k]}$ est déduite de l'estimation du bruit obtenue en comparant les données filtrées (filtre passe-bande) et les données brutes. Les poids $\{w_k\}_{k=1..P}$ sont adaptés en fonction de la forme du profil initial de concentration. En particulier, de faibles poids relatifs sont appliqués près des bords des images en intensité obtenues en microscopie confocale.

La seconde étape consiste à évaluer les valeurs de D à partir des droites de régression entre les valeurs identifiées $\{Fo_i\}_{i=1..n}$ et les valeurs $\{t_i/l_i^2\}_{i=1..n}$:

$$D = \arg \min \sum_{k=1}^n \left(w_k \cdot \frac{Fo_k - \hat{Fo}_k}{\sigma_{\hat{Fo}_k}} \right)^2 \quad (\text{III.19})$$

où $\sigma_{\hat{Fo}_k}$ est une estimation de l'erreur sur Fo . Les valeurs de $\sigma_{\hat{Fo}_k}$ sont calculées à partir d'une analyse de sensibilité en ajoutant un bruit blanc arbitraire $\{u_i[k]\}_{k=1..P, i=1..n}$ dans la gamme de valeurs de $\sigma_{u_i[k]}$ (échantillonnage Monte Carlo).

La valeur finale de D est ainsi estimée à partir de l'information temporelle. La consistance des résultats individuels est confirmée par la linéarité des valeurs de $\{Fo_i\}_{i=1..n}$ avec $\{t_i/l_i^2\}_{i=1..n}$, et par l'absence de croisement significatif entre les différentes droites. Les intervalles de confiance sont calculés à partir d'essais Monte Carlo (au minimum 100).

2.3.3.3. Modélisation de l'échauffement créé par le faisceau laser

L'échauffement créé par le faisceau laser au sein même du matériau est simulé à l'aide d'un modèle de conduction en 3D :

$$d \cdot C_p \cdot \frac{\partial T|_{x,y,z,t}}{\partial t} = k \left(\frac{\partial^2 T|_{x,y,z,t}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T|_{x,y,z,t}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T|_{x,y,z,t}}{\partial z^2} \right) + S|_{r,z} \quad (\text{III.20})$$

où d est la densité du polymère ($d = 920 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$), C_p est sa capacité thermique à pression constante ($C_p \approx 10^3 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$) et k est sa conductivité thermique ($k=0,15 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$). La puissance dissipée localement par unité de volume, $S|_{r,z}$, est supposée suivre la densité d'illumination moyennée dans le temps d'un faisceau Gaussien idéal :

$$S|_{r,z} = S_0 \left(\frac{\omega_0}{\omega(z)} \right)^2 \cdot \exp\left(\frac{-2r^2}{\omega^2(z)} \right) \quad (\text{III.21})$$

où $\omega(z)$ est la fonction de défocalisation de la tache lumineuse avec z , et où ω_0 est la taille du pixel ou de la tache avec $\omega_0 = \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_0} \right)^2}$, z_0 étant supposé coïncider avec le faisceau comme défini dans l'équation (III.2) et la figure III.5. S_0 est égal à $2 \cdot 10^{14} \text{ W}\cdot\text{m}^{-3}$, pour une puissance effective dissipée de 1 mW. La solution initiale est $T|_{x,y,z,t=0} = 20\text{°C}$ et le transfert de chaleur est simulé jusqu'à $5\mu\text{s}$ avec des pas de $0,1 \mu\text{s}$.

La solution est calculée numériquement par une méthode multi-grille basée sur des polynômes de Lagrange du second ordre. Les équations sont intégrées dans le temps de façon implicite en utilisant une méthode de gradients conjugués.

2.4. Arbres de décision pour le classement et la prédiction des coefficients de diffusion

2.4.1. Principe général de construction des arbres

Deux types d'arbres sont construits :

- les arbres de classification destinés à la classification des molécules selon des paramètres structuraux similaires, sans prendre connaissance des coefficients de diffusion (sans apprentissage) ;
- les arbres de régression consacrés à la prédiction des coefficients de diffusion, impliquant un apprentissage du coefficient de diffusion.

Ces arbres de classification et de régression sont également définis comme des algorithmes ACER. Comme les algorithmes ACER génèrent une classification hiérarchique des données, ils sont aussi utilisés pour définir des homologies entre les molécules en fonction de leur capacité à diffuser.

Les procédures ACER sont une technique non paramétrique utilisées pour modeler des données ; elles sont totalement distinctes dans la forme mais ont pour objectif similaire de conduire à diverses formes de régression non linéaire. Avec un avantage sur les techniques paramétriques, les résultats des algorithmes ACER sont non déterministes (aucune expression analytique n'est requise) et ils peuvent manipuler des variables aussi bien continues que catégoriques. Comme ils sont construits de façon distincte, ils apportent un bon compromis entre compréhensibilité et exactitude, ainsi qu'une grande efficacité statistique et une modularité [Loh et Vanichsetakul, 1988]. De plus, l'algorithme de cloisonnement récursif mime une approche cognitive très classique par laquelle l'information est acquise de façon séquentielle au travers d'une série de questions, chaque question dépendant de la réponse à la question précédente, et chaque question maximisant localement l'information attendue en fonction de l'objectif (ici la classification de molécules ou de paramètres prédictifs du coefficient de diffusion).

La [figure III.10](#) illustre le principe général de construction d'un arbre. Au *niveau 1*, au sommet, une seule famille regroupe toutes les molécules, quelles que soient les valeurs de leurs paramètres structuraux (p et q). Une valeur limite (x_1) d'un paramètre (p) permet de séparer les molécules en 2 familles, ce qui conduit à un *niveau 2*. Lorsque le critère $p < x_1$ est vérifié, un embranchement est dessiné sur la gauche. Au contraire, lorsque ce critère n'est pas

vérifié, un embranchement est dessiné sur la droite. Chaque critère forme ainsi un nœud et deux embranchements. De nouveaux critères permettent de définir de nouveaux embranchements et d'augmenter le nombre de niveaux (ou nombre de classes). Un nombre croissant de familles est ainsi créé, chaque famille comportant de moins en moins de molécules. La variance est minimisée en augmentant le nombre de classes. Plus de détails sur les algorithmes consacrés aux arbres de décision peuvent être trouvés chez [Breiman et al. \[1984\]](#).

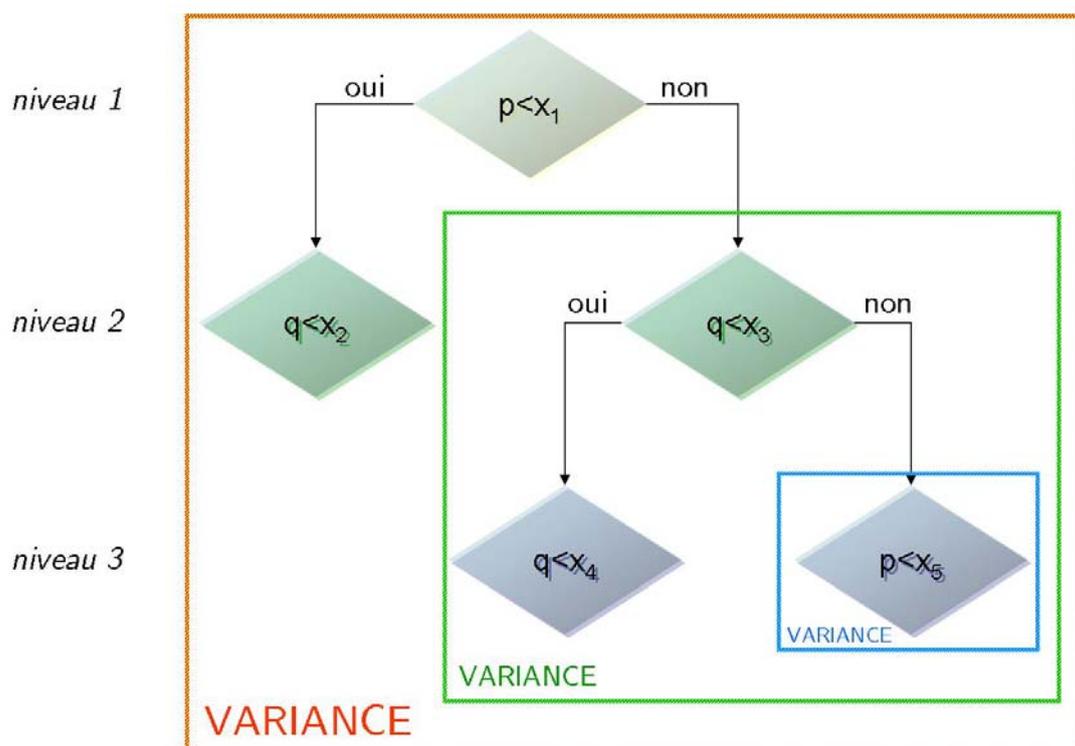


Figure III.10 : Principe général de construction d'un arbre.

2.4.2. Descripteurs moléculaires

Les paramètres structuraux utilisés dans la construction des arbres correspondent à des descripteurs moléculaires (ou paramètres structuraux) des molécules testées. Trois descripteurs moléculaires sont utilisés pour rendre compte de la topologie des molécules : le volume de Van-der-Waals (V_{vdw}), le rayon de giration (ρ) et un facteur de forme adimensionné ($I_{z/x}$). Leur évaluation est envisagée après que chacune des molécules considérées est été relaxée puis orientée suivant ses principaux axes.

Le volume de Van-der-Waals, noté V_{vdw} , est déterminé à partir d'une tessellation numérique du volume interne, à l'intérieur de son enveloppe de Van-der-Waals. Les calculs sont en accord avec la procédure simplifiée de sommation définie par [Zhao et al. \[2003\]](#).

Le rayon de giration ρ d'une molécule comportant n atomes est calculé à partir de l'équation (III.22) :

$$\rho^2 = \left\langle \|\vec{x}_i - \vec{x}_0\|^2 \right\rangle_{i=1..n} \quad (\text{III.22})$$

où $\langle \rangle_{i=1..n}$ est l'opérateur moyenne sur l'ensemble des atomes de la molécule considérée, \vec{x}_i et \vec{x}_0 sont les vecteurs positions respectivement d'un atome i et du centre de gravité de la molécule. Le rayon de giration est en relation avec la taille d'une molécule sphérique équivalente ayant un moment d'inertie similaire.

Le facteur de forme, adimensionné, noté $I_{z/x}$, est défini comme le rapport des moments d'inertie suivant les axes d'inertie minimale et maximale, par rapport au centre de gravité, respectivement z et x . Pour les molécules pratiquement sphériques, ce rapport est proche de 1, tandis qu'il est supérieur à 1 pour les molécules linéaires. A la différence de ρ qui compare la forme de la molécule à une sphère, $I_{z/x}$ évalue la similitude de la forme de la molécule avec une géométrie en bâtonnet. Puisqu'en mécanique classique le moment d'inertie relatif à un axe est relié à l'énergie cinétique de rotation autour de l'axe considéré, ce rapport $I_{z/x}$ compare également la capacité (probabilité en mécanique statistique) d'une molécule à effectuer des mouvements de rotation autour de ses axes d'inertie minimale et maximale.

2.4.3. Procédures ACER (Arbres de Classification Et de Régression)

La procédure ACER utilisée dans ces travaux est similaire à celle décrite par [Breiman et al. \[1984\]](#). Elle conduit à diviser de façon récursive une population de molécules (arbres de classification) ou de coefficients de diffusion (arbres de régression) en des sous-populations définies par leurs descripteurs moléculaires 3D en fonction de leur facteur de risque (du à de mauvaises classifications ou à des erreurs de prédiction). La structure caractéristique d'un arbre est atteinte par une division pas à pas d'une population à un nœud en branches dichotomiques, de sorte que les sous-populations soient le plus homogène possible à

l'intérieur d'elles et le plus hétérogène possible entre elles, au regard de critères spécifiques. Pour les arbres de classification, le critère est basé sur l'index de Gini et est calculé comme une fonction impure $i(t)$. Pour chaque nœud parent t , qui contient des données appartenant à un nombre de classes $J_t = 2$, $i(t)$ est définie comme :

$$i_{(t)} = 1 - \sum_{j=1}^{J_t} p^2(j|t) \quad (\text{III.23})$$

où $p(j|t)$ est la proportion de chaque classe $j_{j=1\dots J_t}$ dans le nœud de sorte que $\sum_{j=1}^J p(j|t) = 1$.

A chaque nœud, les procédures ACER utilisent une recherche exhaustive sur l'ensemble des variables possibles pour identifier le clivage qui maximise la diminution en impuretés. Une branche cesse de croître quand l'impureté ne peut plus diminuer davantage.

En ce qui concerne la régression, $\log(D)$ a été choisi comme variable dépendante en raison de la grande dispersion des valeurs de D . Le processus de clivage en deux voies est piloté par un critère d'erreur des moindres carrés, noté $\Delta e_{(t,s)}$. A chaque nœud parent t , le meilleur clivage est celui qui maximise une fonction similaire à l'équation (III.23) :

$$\Delta e_{(t,s)} = e_{(t)} - \sum_{j=1}^{J_t} e_{(j)} \cdot p^2(j|t) \quad (\text{III.24})$$

où s est le clivage testé et $e_{(t)}$ est l'erreur moyenne carrée au nœud parent t . L'erreur moyenne carrée à un nœud j , notée $e_{(j)}$, comportant un nombre N_j de données, est calculée comme suit :

$$e_{(j)} = \frac{1}{N_j} \sum_{i=1}^{N_j} \left[\log_{10}(D_i) - \langle \log_{10}(D_i) \rangle_{i=1\dots N_j} \right]^2 \quad (\text{III.25})$$

Il a été vérifié que la petite dimension de l'espace des paramètres de prédiction (3) empêche la procédure de recherche illimitée de sélectionner de préférence la variable qui génère le plus de clivages [Loh et Shih, 1997]. La construction de l'arbre est interrompue quand il n'y a plus de données permettant de faire des choix judicieux. Le critère d'arrêt repose sur un test d'homogénéité de la variance. Cette stratégie connue comme une "pré-taille" de l'arbre évite un trop fort ajustement / apprentissage dans l'arbre complet initial.

Pour un jeu de molécules donné, le nombre de nœuds terminaux (ou classes) dans l'arbre complet est par conséquent inférieur au nombre de valeurs de $\log(D)$ (ou molécules).

N'importe quel chemin depuis le nœud supérieur de l'arbre vers une feuille (sous-partition) peut être vu comme une connexion de tests logiques sur les paramètres de prédiction (*chemin de décision*). Pour chaque feuille terminale de l'arbre de régression, une valeur constante de la variable cible est prédite. Pour un même jeu de molécules, la structure obtenue de l'arbre complet est généralement affligée d'un sur-ajustement (c'est-à-dire qu'elle "justifie" des divergences aléatoires entre des molécules qui ne doivent probablement pas être des particularités d'une grande population de molécules ou données), la structure finale est déduite de simplifications (réduction de taille) de l'arbre de décision considéré.

Afin de faire un compromis entre le nombre de partitions et l'efficacité de l'arbre à prédire, le nombre de nœuds est réduit par une taille de l'arbre complet sur la base de résultats de validation croisée. La validation croisée repose sur des validations successives (10 itérations) de l'arbre ajusté sur des sous-échantillons indépendants (échantillons aveugles). L'échantillon d'apprentissage initial est coupé en 10 sous-échantillons choisis de façon aléatoire mais de taille approximativement égale. Pour chaque sous-échantillon, l'erreur de prédiction est évaluée en partant d'un arbre ajusté à partir de 90 % des données restantes. L'arbre optimal est un arbre taillé dont l'erreur de simplification est du même ordre de grandeur que l'erreur de validation croisée.

Pour un arbre de régression donné, une estimation plus efficace de l'erreur de prédiction est obtenue par une procédure de *bootstrap*. La technique du *bootstrap* implique de choisir des échantillons de façon aléatoire avec remise (c'est-à-dire qu'une donnée peut apparaître plusieurs fois dans un même échantillonnage *bootstrap*) et de les ajuster en fonction des données disponibles. Le nombre d'observations dans chaque échantillon *bootstrap* égale le nombre de données dans l'échantillon d'apprentissage. Une gamme étendue des erreurs de prédiction entre 1000 échantillons est utilisée pour établir l'incertitude sur les coefficients de détermination (r^2).

2.5. Modélisation moléculaire

2.5.1. Structure 3D des molécules diffusantes étudiées

Toutes les structures moléculaires sont conçues à l'aide de la plate-forme *Materials Studio 3.0* (Accelrys, Etats-Unis). La structure 3D de chaque molécule est calculée en utilisant une minimisation énergétique avec le module commercial *Discover* (Accelrys, Etats-Unis) de mécanique et dynamique moléculaires. L'énergie potentielle de la molécule, liée à des termes de déformation des liaisons et des angles, à des potentiels de torsion et à des interactions intramoléculaires répulsives et attractives (interactions de Van-der-Waals), et électrostatiques (interactions de Coulomb), est calculée à partir du champ de forces *Compass* (Accelrys, Etats-Unis) dédié aux phases condensées (*Condensed-phase Optimized Molecular Potential for Atomistic Simulation Studies*) [Sun, 1998]. Ce champ de forces robuste, dérivé de calculs *ab initio* et incluant des termes diagonaux et extra diagonaux de couplage, est particulièrement adapté pour les molécules organiques (liaisons covalentes) comme les petites molécules de gaz, les arômes et les additifs des polymères. Quelques groupements chimiques ne sont pas couverts par *Compass* (cas des groupes contenant du phosphore comme rencontré pour les antioxydants secondaires), un champ de forces générique (*CVFF*) est alors utilisé. Les minimisations sont effectuées en utilisant une méthode de gradients conjugués à partir d'un jeu aléatoire de configurations initiales.

Les calculs et visualisations additionnels sont exécutés avec des outils propriétaires (*QSPR-MS*) développés avec le logiciel commercial *Matlab* (Mathworks, Natick, MA, Etats-Unis) et le logiciel public *Scilab* (INRIA, France). Ces outils ont été développés afin de gérer les fichiers natifs de *Materials Studio* encodés au format XML et pour interagir avec les principaux modules de mécanique et dynamique moléculaires.

Ce protocole de modélisation moléculaire de la structure 3D est appliqué pour l'ensemble des molécules servant à classer et prédire *D* (tableau III.1) et pour les molécules utilisées pour simuler la dynamique moléculaire des MTA (tableau III.3).

2.5.2. Systèmes {polymère-diffusant} étudiés

Les trois types de cellules modélisées sont présentés dans le tableau III.8, leur construction est détaillée dans la suite.

Tableau III.8 : Principales caractéristiques des cellules de polymère modélisées : à l'équilibre (MD), et hors équilibre avec canal plan (NEMD) et sans canal (NEMDsc).

Simulation	Caractéristiques	Longueur des chaînes	Nombre de chaînes	Taille du système a×b×c (Å ³)
MD	à l'équilibre	C ₁₀₀	20	38,0×38,0×38,0
NEMD	hors équilibre chaînes courtes < longueur d'enchevêtrement canal plan initial	C ₃₀	20	18,7×18,7×46,8
NEMDsc	hors équilibre chaînes courtes < longueur d'enchevêtrement	C ₃₀	20	20,8×20,8×20,8

2.5.2.1. Système à l'équilibre

Les simulations MD (à l'équilibre) sont réalisées à partir d'un système constitué de 20 chaînes de PEHD de 100 atomes de carbone chacune. Les diffusants (entre 1 et 10 suivants la nature) sont insérés lors de l'étape de construction du polymère. La cellule est modélisée avec le module *Amorphous Cell* (Accelrys, Etats-Unis). C'est une cellule périodique cubique de 38 Å de côté, avec une densité cible de 0,90 g·cm⁻³.

2.5.2.2. Système hors équilibre, avec canal plan initial

La trajectoire de chaque diffusant est simulée en partant d'une configuration initiale où le diffusant est confiné dans un canal plan de 6 Å de hauteur délimité par deux couches denses et indépendantes de PEHD. Les murs du canal sont obtenus par un clivage ultérieur du haut et du bas de deux couches de polymère dans les directions *x* et *y*. Les deux couches de polymères associées à des conditions aux limites périodiques génèrent deux canaux indépendants. Pendant la simulation de la dynamique, l'agitation thermique provoque l'effondrement spontané des canaux et le transport des diffusants change graduellement d'une configuration de confinement extrême vers des états enchevêtrés.

Les deux couches de polymère sont obtenues par duplication. Chaque couche de polymère est constituée de 10 chaînes de polyéthylène de 30 atomes de carbone, préalablement minimisées dans une cellule périodique de 18,7×18,7×17,4 Å³, avec une densité cible de 1,15 g·cm⁻³ sans imposer aucune orientation préférentielle. Le système final est assemblé avec le module *Amorphous Cell* (Accelrys, Etats-Unis). C'est une cellule

périodique de haute taille, de $18,7 \times 18,7 \times 46,8 \text{ \AA}^3$, dimensionnée de sorte que la densité finale converge vers celle d'un PEHD amorphe à pression atmosphérique et température ambiante, $0,90 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Le même diffusant est introduit dans chaque canal suivant ses principaux axes d'inertie. Une minimisation de cellule avec les positions fixées des atomes du polymère est réalisée avant d'effectuer toute dynamique. Cette procédure met à jour la conformation du diffusant en fonction de son environnement : hauteur du canal, topologie de la surface de la couche de polymère. La configuration de départ avec deux diffusants permet de doubler la capacité d'échantillonnage et de suivre de façon indépendante deux trajectoires par simulation.

2.5.2.3. Système hors équilibre, sans canal plan

Les simulations NEMDsc (c'est-à-dire sans aucun canal plan) sont réalisées sans gradient initial de densité. Le système a la même taille que dans les simulations NEMD. Il est constitué de 20 chaînes de polyéthylène de 30 atomes de carbone chacune et de deux diffusants pour garder le même nombre d'atomes que dans les simulations NEMD. Les deux diffusants sont insérés lors de l'étape de construction du polymère, avec une densité cible de $0,90 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Cette méthodologie est également appliquée pour construire la cellule de polymère qui fera l'objet d'une étude ponctuelle des effets de la pression. Le modèle simplifié de polyéthylène est réalisé à partir de 12 chaînes de 30 atomes de carbone chacune dans une cellule périodique cubique de $20,8 \text{ \AA}$ de côté et de densité $0,85 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ à 333 K. La cellule modélisée ne contient qu'un seul diffusant (le fluorène), inséré lors de la phase de fabrication du polymère. La construction de la cellule est suivie d'une étape de recuit pour minimiser l'évolution possible de la microstructure du polymère avec la pression. Les recuits ont pour objet de relaxer le système à une température de 393 K pour laquelle les déplacements des chaînes du polymère sont plus fréquents. Pour simuler un état du polymère à 500 MPa à partir du modèle initial, une dynamique a été réalisée à 393 K à 500 MPa jusqu'à l'obtention d'une énergie constante (temps requis $> 150 \text{ ps}$). Une méthodologie similaire a été utilisée pour évaluer l'énergie d'interaction propre au polymère. Le diffusant a été supprimé de la simulation et son empreinte dans le polymère a été progressivement éliminée à partir d'un recuit à 393 K et à la pression attendue (0.1 ou 500 MPa).

2.5.3. Protocoles de simulation de la dynamique moléculaire

Les simulations de dynamique moléculaire sont exécutées avec *Materials Studio 3.0* (Accelrys, Etats-Unis) et le programme *Discover* d'Accelrys (San Diego, Etats-Unis), avec le champ de forces *Compass*. Des conditions similaires sont appliquées aux simulations NEMD et NEMDsc. Les trajectoires de tous les atomes sont simulées à 298 K pour chaque diffusant initialement confiné dans un canal. Le [tableau III.9](#) regroupe les principales caractéristiques du protocole de dynamique. Le pas d'intégration est choisi petit (1 fs) pour assurer la dissipation de l'excès d'entropie créé par l'effondrement rapide du canal. Les simulations sans canal plan (NEMDsc) sont également considérées comme étant hors-équilibre du fait que la température de la simulation est inférieure au point de fusion d'une molécule de n-triacontane (C₃₀, température de fusion de 338 K à pression atmosphérique).

Tableau III.9 : Principales caractéristiques du protocole de simulation de la dynamique moléculaire appliqué pour les simulations MD, NEMD et NEMDsc.

Caractéristiques	
Ensemble thermodynamique	NVT
Thermostat	Andersen
Pas d'intégration	1 fs
Conditions aux limites	Périodiques
Interactions de Van-der-Waals	Sommées sur chaque atome ; Troncature (<i>cutoff</i>) à 8 Å avec une transition de 1 Å et une correction à longue distance
Interactions de Coulomb	Sommées par groupe ; Uniquement pour les diffusants créant des interactions électrostatiques avec le polymère ; Troncature (<i>cutoff</i>) à 8 Å

Lors d'une étude de la cellule à haute pression, l'ensemble NPT (à pression constante) est utilisé pour les étapes de recuit et de mesure des énergies libres d'interactions, le reste du protocole étant inchangé. Les énergies libres sont évaluées à partir de la moyenne des énergies potentielles d'interaction calculées pour l'ensemble du système {polymère + diffusant} équilibré à la pression et à la température souhaitées.

Le nombre de simulations et leur durée sont regroupés dans les [tableaux III.10 et III.11](#). A ce tableau vient s'ajouter une simulation NEMD de 0,1 μ s à 298 K et à P_{atm} pour l'anisole. Le cumul des durées des simulations conduit à environ 0,8 μ s de trajectoires simulées.

Tableau III.10 : Nombre de simulations de simulations de la dynamique moléculaire à l'équilibre (MD), en fonction de la durée simulée.

Diffusants	Nombre de diffusants	Nombre de simulations	Durée d'une simulation
hélium	10	2	100 ps
méthane	10	2	100 ps
méthoxybenzène (<i>anisole</i>)	1	2	100 ps
n-décane	1	2	1 ns
5,6,11,12-tétraphényl-naphtacène (<i>rubrène</i>)	1	2	100 ps

Tableau III.11 : Nombre de simulations de dynamique moléculaire NEMD (avec canal plan) et NEMDsc (sans canal plan), en fonction de la durée simulée. Les conditions thermodynamiques température (T) et pression (P) sont aussi précisées. Chaque simulation met en jeu deux diffusants.

Diffusant	Nombre de simulations					Conditions thermodynamiques	
	NEMD			NEMDsc		T (K)	P (MPa)
	< 5 ns	10-15 ns	20-25 ns	< 1 ns	18-20 ns		
n-heptane	1	1	0	0	0	298	P _{atm}
méthoxybenzène (<i>anisole</i>)	3	2	1	0	1	298	P _{atm}
6,6-diméthyl-2-méthylènebicyclo [3.1.1]heptane (<i>β-pinène</i>)	1	1	0	0	0	298	P _{atm}
1-méthyl-4-(1-méthyléthényl)-cyclohexène (<i>limonène</i>)	3	2	1	0	1	298	P _{atm}
	0	0	1	0	0	450	P _{atm}
n-décane	1	1	1	0	1	298	P _{atm}
fluorène	0	0	0	1	0	298	P _{atm}
	0	0	0	1	0	298	500
2,6-ditertbutyl-4-hydroxytoluène (<i>BHT</i>)	1	1	1	0	0	298	P _{atm}
4,4'-(1-méthyléthylidène)-bisphénol (<i>bisphénol A</i>)	1	1	0	0	0	298	P _{atm}
2-hydroxy-4-méthoxybenzo-phénone (<i>chimassorb 90</i>)	1	1	1	0	0	298	P _{atm}
fluorescéine	1	1	0	0	0	298	P _{atm}
5,6,11,12-tétraphényl-naphtacène (<i>rubrène</i>)	1	1	0	0	0	298	P _{atm}

2.5.4. Analyse des trajectoires

En accord avec l'équation d'Einstein (équation (III.26)), les coefficients de diffusion macroscopiques sont reliés à la limite à long terme de la pente du déplacement quadratique moyen (*msd*) visité par le centre de gravité, *G*, pendant un temps de décalage τ .

$$D_{(f=0)} = \frac{1}{6} \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{\partial}{\partial \tau} \left\langle \left\| (\vec{r}_{G,t} - \vec{r}_{O,t}) - (\vec{r}_{G,t-\tau} - \vec{r}_{O,t-\tau}) \right\|^2 \right\rangle = \frac{1}{6} \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{\partial msd}{\partial \tau} \Big|_{\tau} \quad (\text{III.26})$$

où $\langle \rangle$ est l'opérateur moyenne et où $\vec{r}_{O,t}$ est la position du centre de gravité de la cellule modélisée. En raison des propriétés de symétrie de la cellule, les variations de $\vec{r}_{O,t}$ sont minimales mais tout de même prises en compte dans les simulations. Les temps de relaxation du polymère étant modifiés au cours de nos simulations, ce travail s'est focalisé sur les variations du *msd* avec le temps t et la fréquence $f = 1/\tau$. Pour une simulation de durée θ ($0,1 \text{ ns} < \theta < 10 \text{ ns}$), le *msd*(t, τ) centré sur le temps t à la fréquence $1/\tau$ est calculé par une analyse temps-fréquence non causale :

$$msd(t, \tau) = \left\langle \left\| (\vec{r}_{G,t} - \vec{r}_{O,t}) - (\vec{r}_{G,t-\tau} - \vec{r}_{O,t-\tau}) \right\|^2 \right\rangle_{t-4.5\tau \leq t \leq t+5.5\tau} \quad \text{pour } \tau \leq \theta/10 \quad (\text{III.27})$$

Afin de distinguer du *msd* la contribution des changements de conformation du diffusant, la fluctuation moyenne du contour des molécules, notée *msc*, et leur rayon de giration ρ sont calculés en fonction des équations (III.28) et (III.29).

$$msc(t, \tau) = \frac{\left\langle m_i \cdot \left\| (\vec{r}_{i,t}^{M_t} - \vec{r}_{G,t}^{M_t}) - (\vec{r}_{i,t-\tau}^{M_t} - \vec{r}_{G,t-\tau}^{M_t}) \right\|^2 \right\rangle_{t-4.5\tau \leq t \leq t+5.5\tau, i=1..n}}{\left\langle m_i \right\rangle_{t-4.5\tau \leq t \leq t+5.5\tau, i=1..n}} \quad \text{pour } \tau \leq \theta/10 \quad (\text{III.28})$$

où $\vec{r}_{i,t}^{M_t}$ est le vecteur position d'un atome i de masse moléculaire m_i dans un référentiel lié à la molécule et défini par les principaux axes du diffusant au temps t . Les principaux axes sont calculés à chaque instant à partir d'une décomposition en valeurs singulières de la matrice d'inertie des atomes du diffusant. Dans ce nouveau référentiel de coordonnées, seules les

fluctuations de la position individuelle des atomes sont possibles, la position du centre de gravité étant fixée pendant la durée de la simulation. $msd(t, \tau) - msc(t, \tau)$ décrit la mobilité équivalente des molécules due aux translations en considérant que toutes les liaisons des diffusants sont rigides.

$$\rho^2(t) = \frac{\left\langle m_i \cdot \|\vec{r}_{i,t} - \vec{r}_{G,t}\|^2 \right\rangle_{i=1..n}}{\left\langle m_i \right\rangle_{i=1..n}} \quad (\text{III.29})$$

La réorientation de vecteurs typiques dans les diffusants est analysée à partir de fonctions d'autocorrélation normalisées et non biaisées, $\langle \vec{u}(t) \cdot \vec{u}(0) \rangle$, où $\vec{u}(t)$ est un vecteur unitaire de la direction considérée dans la molécule. Les fonctions d'autocorrélation sont ajustées par une somme infinie d'exponentielles décroissantes :

$$\langle \vec{u}(t) \cdot \vec{u}(0) \rangle = \sum_{i=1}^n \lambda_i \cdot e^{-t/\tau_i} \quad (\text{III.30})$$

Les paramètres non linéaires (τ_i) sont ajustés par une méthode de recherche directe (simplex de Nelder and Mead), tandis que les paramètres (λ_i) sont calculés par une méthode newtonienne des moindres carrés. Le développement à l'ordre n est défini par le rang de la matrice de covariance calculé après décomposition (un ordre 2 ou 3 est généralement nécessaire). Une approximation de l'ajustement de la fonction d'autocorrélation est utilisée pour calculer le temps de corrélation lorsqu'il ne converge pas vers zéro à la fin de la simulation. Le temps de corrélation est calculé de la façon suivante :

$$\tau_{\vec{u}} = \int_0^{+\infty} \langle \vec{u}(t) \cdot \vec{u}(0) \rangle \cdot dt \quad (\text{III.31})$$

Le temps de séjour cumulé, Θ , par unité de volume, est déduit de la trajectoire du centre de gravité x_G, y_G, z_G et est exprimé par :

$$\Theta(x^\dagger, y^\dagger, z^\dagger) = \frac{1}{\Delta^3} \int_0^{+\infty} \delta(x_G - x^\dagger, y_G - y^\dagger, z_G - z^\dagger, t) \cdot dt \quad (\text{III.32})$$

où $\delta(x, y, z)$ est une fonction delta égale à 1 quand le centre de gravité est situé dans un volume élémentaire cubique de coté Δ centré sur $x^\dagger, y^\dagger, z^\dagger$, et égale à 0 dans le cas contraire. Δ est choisi égal à 1 Å.

Dans le but de relier la capacité de translation des diffusants à leurs principaux axes d'inertie (et par conséquent à leur chemin de diffusion), une approximation du msd est également proposée dans un référentiel moléculaire x', y', z' mis à jour de la façon suivante :

$$\begin{cases} msd_{x'}(\tau) = \left\langle \left[\left(x'_{G,t}{}^{M_{t-\tau}} - x'_{O,t}{}^{M_{t-\tau}} \right) - \left(x'_{G,t-\tau}{}^{M_{t-\tau}} - x'_{O,t-\tau}{}^{M_{t-\tau}} \right) \right]^2 \right\rangle_t \\ msd_{y'}(\tau) = \left\langle \left[\left(y'_{G,t}{}^{M_{t-\tau}} - y'_{O,t}{}^{M_{t-\tau}} \right) - \left(y'_{G,t-\tau}{}^{M_{t-\tau}} - y'_{O,t-\tau}{}^{M_{t-\tau}} \right) \right]^2 \right\rangle_t \\ msd_{z'}(\tau) = \left\langle \left[\left(z'_{G,t}{}^{M_{t-\tau}} - z'_{O,t}{}^{M_{t-\tau}} \right) - \left(z'_{G,t-\tau}{}^{M_{t-\tau}} - z'_{O,t-\tau}{}^{M_{t-\tau}} \right) \right]^2 \right\rangle_t \end{cases} \quad (\text{III.33})$$

Entre chaque intervalle τ , la distance quadratique visitée est décomposée sur un référentiel moléculaire lié à la dernière position du diffusant. Les composantes moyennes à l'échelle de temps τ sont notées : $msd_{x'}(\tau), msd_{y'}(\tau), msd_{z'}(\tau)$. Comme les distances ne se trouvent pas modifiées par la transformation proposée, le système d'équations (III.33) vérifie $msd(\tau) = msd_{x'}(\tau) + msd_{y'}(\tau) + msd_{z'}(\tau)$.

En conséquence, $msd_{x'}$ est la distance cumulée visitée suivant l'axe qui minimise l'inertie de la molécule. C'est *a priori* la direction privilégiée de la trajectoire d'une molécule linéaire. Pour un diffusant comportant plusieurs axes ou plans de symétrie, les directions de la molécule sont vraisemblablement toutes équiprobables : $msd_{x'} \gtrsim msd_{y'} \gtrsim msd_{z'}$. L'approche utilisée pour évaluer la contribution des $msd_{x'}, msd_{y'}, msd_{z'}$ se base sur une géométrie euclidienne et non sur des coordonnées curvilignes. L'approximation reste valide tant que la variation du msd pendant τ est en moyenne inférieure à ρ^2 .

2.5.5. Calculs des densités et volumes libres

2.5.5.1. Densité des cellules modélisées

La densité est calculée à partir des rayons de Van-der-Waals de chaque atome. Une grille de pas 2 Å se recouvrant de 0,5 Å est utilisée. Nous précisons que le calcul de la densité au sein d'une cellule modélisée ne s'intéresse qu'aux atomes constituant le polymère (et ne prend pas en compte les atomes constituant les diffusants).

2.5.5.2. Distribution spatiale des volumes libres

La densité relative des cellules simulées est évaluée en considérant les atomes comme des sphères rigides ayant un rayon extérieur égal à leur rayon de Van-der-Waals. L'espace vide au sein de la matrice est rempli de petites sondes sphériques de rayon 0,2 Å, dont les positions sont centrées sur une grille de pas 2 Å. Une densité relative de 1 est attribuée aux atomes ; elle est fixée à 0 pour les espaces entièrement libres. Cette analyse des volumes prend en considération les atomes du polymère et des deux diffusants inclus dans la matrice. Afin de localiser les plus larges volumes libres, des iso-surfaces sont aussi mises en évidence.

2.5.5.2. Distribution des volumes libres en valeurs

Une topologie détaillée des volumes libres au sein des cellules modélisées est obtenue en ajustant les espaces vides avec des sondes dures de forme sphérique et de rayon variant entre 0,2 et 2 Å. La position de chaque sonde est centrée sur une grille avec une résolution de 0,2 Å. Les volumes des espaces vides sont calculés par tessellations de Voronoï-Delaunay.

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSION

– CHAPITRE IV –

RESULTATS ET DISCUSSION

Ce chapitre regroupe les principaux résultats obtenus au cours de la thèse et se décompose en quatre parties.

La **première partie** met en évidence le confinement géométrique des additifs qui semble être à l'origine de la très grande dispersion de leurs coefficients de diffusion (D) dans les matrices polymères. Le confinement est défini comme i) un phénomène de persistance contraignant les molécules à rester à un même endroit malgré leurs mouvements locaux, et ii) comme une propriété responsable des déplacements corrélés des molécules, non indépendants les uns des autres (au contraire de la diffusion). Cette partie associe des données expérimentales de coefficients de diffusion collectées dans la littérature [Hinrichs et Piringer, 2002] et mesurées par Reynier *et al.* [2001a et 2001b], et des modèles décrivant les mécanismes de transport moléculaire. Les effets du confinement sur la capacité des molécules à translater sont étudiés en se basant sur la loi de dépendance à la masse moléculaire (M) des diffusants, $D \propto M^{-\alpha}$. Une analyse détaillée des mouvements locaux des diffusants est réalisée par simulations de dynamique moléculaire, à l'équilibre ou hors équilibre.

La **seconde partie** est principalement axée sur des simulations de dynamique moléculaire hors équilibre afin d'analyser les mouvements de translation qui conduisent à la diffusion des additifs. Il s'agit d'accéder à une statistique faible (correspondant à des événements rares) par un échantillonnage adéquat des longueurs de saut (l_0) et des temps d'attente entre sauts (ν_0) qui contrôlent la translation des diffusants. Les biais éventuels, introduits par le protocole de simulation hors équilibre retenu, sont étudiés en comparant les résultats pour des états initiaux différents, pour des durées de simulation différentes, et pour des températures différentes. Les conclusions annoncées sur les mécanismes de diffusion moléculaire sont confrontées à une étude expérimentale spécifique des volumes d'activation des additifs sous hautes pressions. Ces deux premières parties répondent à un objectif cognitif à l'échelle moléculaire.

La **troisième partie** privilégie un aspect applicatif en considérant l'échelle macroscopique. L'analyse du confinement géométrique et l'identification des paramètres de

translation des additifs ont fait émerger quelques descripteurs structuraux intrinsèques aux additifs et caractéristiques de leurs mouvements au sein du polymère hôte. Les descripteurs qui se sont avérés pertinents au regard des mécanismes de diffusion moléculaire sont d'abord calculés pour une grande partie des molécules dont le coefficient de diffusion a déjà été collecté par le groupe de travail européen SMT-CT98-7513. Les descripteurs proposés sont utilisés pour effectuer un classement des molécules et pour vérifier leur capacité à regrouper des molécules qui ont les mêmes coefficients de diffusion. Une approche non déterministe de la prédiction des coefficients de diffusion est ensuite proposée. Elle repose sur l'utilisation des arbres de décision et sur des principes d'homologie entre molécules pour prédire les valeurs de D . Les outils méthodologiques mis en place ont contribué au développement d'une base de données dynamique en ligne permettant le classement et la prédiction des coefficients de diffusion [INRA, 2004].

La **quatrième et dernière partie** propose un volet méthodologique et tente de faire le lien entre les échelles moléculaire et macroscopique déjà abordées dans les parties précédentes. Il s'agit d'une contribution à l'étude des hétérogénéités spatiales des propriétés de transport à l'échelle microscopique. Un protocole de mesure et d'acquisition des coefficients de diffusion est tout d'abord mis en place à l'échelle macroscopique. Il a pour objectif d'identifier avec une grande précision des valeurs de D d'un jeu de molécules d'intérêt technologique et pouvant être considérées comme des valeurs de référence. Une contribution méthodologique est ensuite apportée à l'échelle microscopique. Il s'agit d'évaluer l'homogénéité des coefficients de diffusion à partir de mesures locales de D en microscopie confocale à balayage laser, pour des échelles comprises entre 0,5 et 50 μm .

1. MISE EN EVIDENCE DU CONFINEMENT GEOMETRIQUE

Cette première partie discute l'hypothèse d'un mécanisme de confinement géométrique et analyse les effets du confinement sur la capacité des additifs à diffuser. L'hypothèse du confinement qui pourrait expliquer la très grande dispersion des coefficients de diffusion (D) dans les matrices polymères est testée à la fois à partir de données expérimentales et à partir de modèles.

Les mécanismes de diffusion sont interprétés en termes de lois d'échelle du type $D \propto M^{-\alpha}$, à partir de considérations théoriques et en associant des valeurs de $\alpha > 1$ aux effets de confinement. Le confinement, ou piégeage entropique, est également mis en évidence pour des MTA (molécules de type additif) typiques à partir de simulations de dynamique moléculaire où la relaxation du polymère hôte est volontairement exagérée.

1.1. Loi de dépendance à la masse moléculaire des diffusants

1.1.1. Effet sur le coefficient de diffusion

Notre étude repose sur l'analyse des mécanismes de diffusion et leur interprétation en termes de loi de dépendance à la masse moléculaire (M) des diffusants, $D \propto M^{-\alpha}$. Elle se base sur des données expérimentales de D collectées dans la littérature [Hinrichs et Piringer, 2002] et mesurées par Reynier *et al.* [2001a et 2001b] (voir le [tableau III.1](#)).

La [figure IV.1](#) présente des valeurs de D en fonction de M sur une échelle log-log, pour 4 sous-ensembles de polymères. Le premier sous-ensemble, désigné par PEBDL/PEBD, regroupe les valeurs de D mesurées dans le PEBDL et dans le PEBD, et normalisées à 23°C ([figure IV.1\(a\)](#)). Le second sous-ensemble, désigné par PEMD/PEHD, regroupe les valeurs de D mesurées dans le PEMD et dans le PEHD, et normalisées à 23°C ([figure IV.1\(b\)](#)). Les troisième et quatrième sous-ensembles concernent les valeurs de D mesurées dans le PP, et respectivement normalisées à 23°C ([figure IV.1\(c\)](#)) et mesurées à 40°C ([figure IV.1\(d\)](#)).

La surface de chaque symbole utilisé est proportionnelle à un paramètre de forme $I_{z/x}$. Des droites de pente $\alpha = 0,6, 1, 2$ et 3 sont également dessinées. La droite de pente $\alpha = 2$ traverse approximativement le centre du nuage de points. Les autres droites l'interceptent au niveau de la plus faible valeur de M .

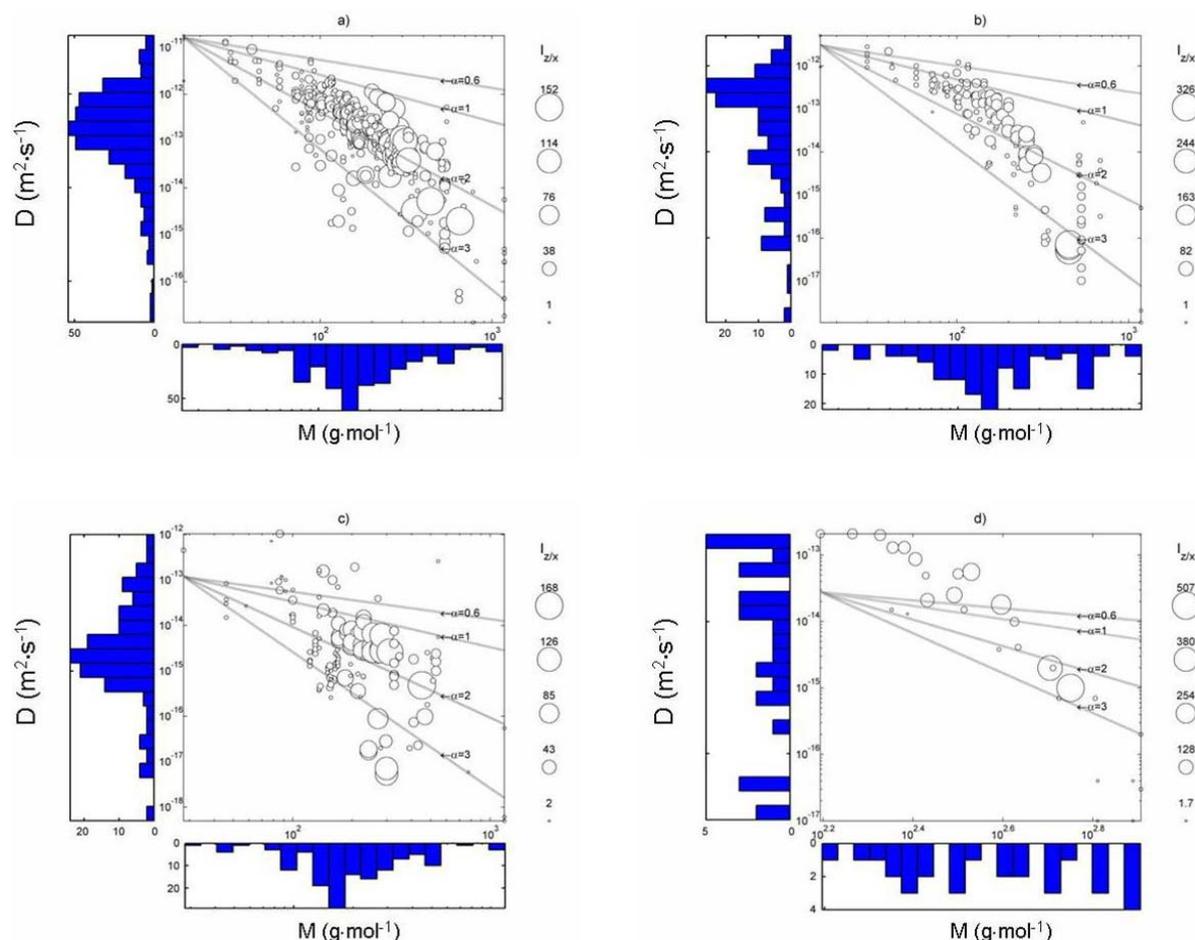


Figure IV.1 : Coefficient de diffusion D en fonction de la masse moléculaire M dans des matrices (a) PEBDL/PEBD à 23°C, (b) PEMD/PEHD à 23°C, (c) PP à 23°C et (d) PP à 40°C. La surface de chaque symbole est proportionnelle à un paramètre de forme $I_{z/x}$. Les variations théoriques de D avec M sont également représentées en considérant que le transport d'une molécule "moyenne" obéit au modèle de reptation ($\alpha = 2$).

Pour les polymères testés, la distribution des valeurs de D n'est pas directement corrélée à la distribution des valeurs de M . Les valeurs de α nous renseignent sur le mécanisme probable de diffusion et sur les mécanismes à écarter (voir la [partie I.2.2.3](#) dans le chapitre bibliographique). Dans le cas du PEBDL/PEBD, le mécanisme de reptation ($\alpha = 2$) est fortement probable pour une large gamme de molécules. Une borne supérieure des valeurs

de D est établie en admettant un régime de Rouse ($\alpha = 1$). En outre, un mécanisme par sauts basé uniquement sur des considérations de volumes libres semble très improbable. Une borne inférieure des valeurs de D consiste en un mécanisme de contraintes tel que $\alpha > 3$.

Les valeurs de D variant jusqu'à trois décades pour une même masse moléculaire, on peut en déduire que des paramètres complémentaires sont requis pour mieux comprendre et mieux expliquer les mécanismes de transport, dans la perspective de prédire les valeurs de D . Jusqu'à 40 % de la variance observée au sein des données disponibles ne peuvent être expliqués par M . Différents mécanismes de transport peuvent intervenir pour des diffusants de même masse moléculaire. La [figure IV.1\(a\)](#) montre en particulier que la déviation du mécanisme de reptation ($\alpha = 2$) vers un mécanisme d'enchevêtrement ($\alpha > 2$) est plus probable pour les molécules asymétriques ayant un paramètre de forme supérieur à 30. Toutefois, il faut souligner le fait que les divergences observées dans les valeurs de D peuvent être attribuées aux erreurs expérimentales ou à la procédure d'extrapolation des données à partir de températures différentes. Dans notre approche, une quantification de l'erreur non contrôlée (c'est-à-dire aléatoire) est apportée à la fois par la répétition des mesures de D avec différentes méthodologies (quand elles sont disponibles) et par la comparaison des valeurs de D obtenues avec des molécules analogues (pratiquement toujours réalisable).

Des conclusions similaires sont dressées pour les valeurs de D obtenues dans le cas du PEMD/PEHD et normalisées à 23°C. Il faut également noter que le groupe de molécules est différent en nombre et en types de molécules pour chacun de quatre polymères étudiés. L'hétérogénéité dans les valeurs de α est particulièrement grande entre les 62 molécules testées dans le PP à 23°C avec un mécanisme probable tel que $\alpha \geq 2$. Dans le jeu de molécules testées à 40°C dans le PP, toutes les 29 valeurs de D proviennent de mesures effectuées dans le même matériau plastique, sans aucune extrapolation. Les valeurs de α apparaissent inférieures à 1 pour les molécules de masse inférieure à 200 g·mol⁻¹, alors que des valeurs de α supérieures à 3 semblent plus probables pour les diffusants de plus grande masse moléculaire. Le faible nombre de molécules et de données ainsi que l'absence de grandes séries homologues dans les molécules testées rendent impossible la localisation précise de la transition entre un mécanisme de transport contrôlé par les volumes libres du diffusant et un mécanisme contrôlé par les contraintes entre le diffusant et le polymère.

Les valeurs de α apparaissent étalées (de $\alpha < 1$ jusqu'à $\alpha > 3$) et ce quel que soit le polymère. Il peut être intéressant de ne plus considérer l'ensemble des molécules mais de se focaliser sur des séries de molécules analogues. La [figure IV.2](#) présente les données collectées

pour un jeu de molécules de n -alcane : 103 valeurs de D pour des molécules d'alcane dans du PEBD (valeurs extraites de la base de données).

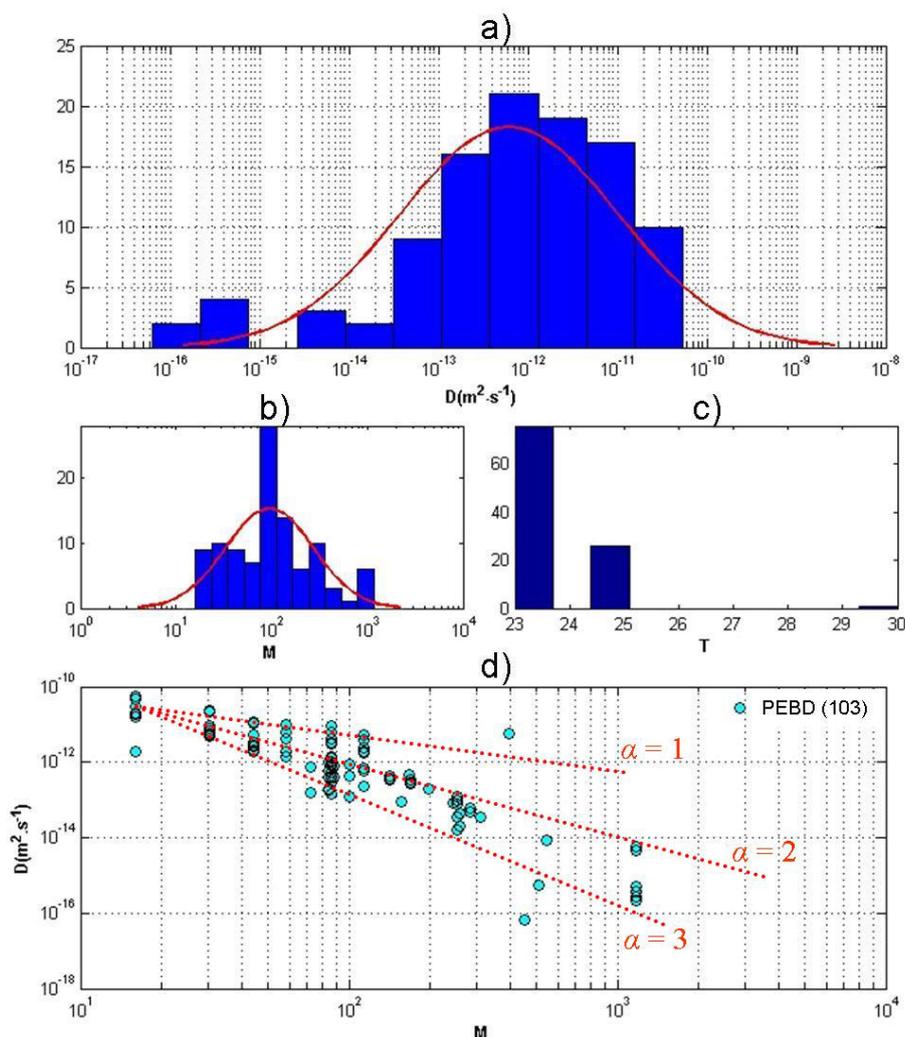


Figure IV.2 : Données collectées pour un jeu de molécules d'alcane dans du PEBD : distribution a) des valeurs du coefficient de diffusion D , b) de la masse moléculaire M (en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), c) de la température T (en $^{\circ}\text{C}$) ; d) valeurs de D en fonction de M [INRA, 2004].

Les valeurs de D sont étalées entre $6,4\cdot 10^{-17}$ et $5,4\cdot 10^{-11}$ $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ (figure IV.2(a)). La masse moléculaire des diffusants est comprise entre 16 et 1180 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (figure IV.2(b)), la température entre 23 et 30 $^{\circ}\text{C}$ (figure IV.2(c)). La loi de dépendance à la masse (figure IV.2(d)) permet de mettre en évidence pour cette série d'alcane des valeurs de α comprises entre 1,8 et 2,6.

Ces résultats sont confirmés par ceux de Mougharbel [2007] qui a mesuré notamment le coefficient de diffusion d'une série homologue de molécules de n -alcane dans du PEBD à 40 $^{\circ}\text{C}$ (figure IV.3). Les valeurs sont toutes mesurées et identifiées par une même méthode, à

une seule température, par un seul opérateur. La pente correspondant à $\alpha = 2$ passe parfaitement par l'intervalle de confiance des valeurs de D . La loi de dépendance à la masse met en évidence des valeurs de α proches de 2.

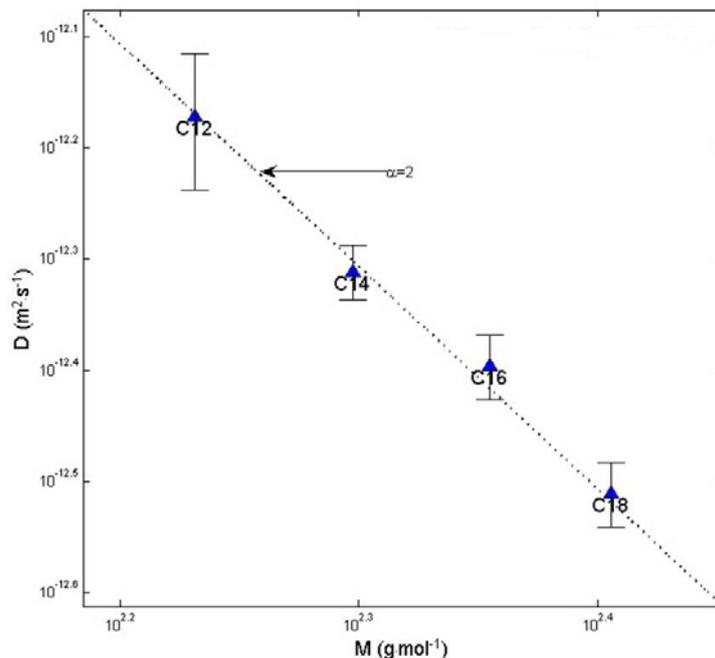


Figure IV.3 : Variation du coefficient de diffusion (D) en fonction de la masse moléculaire (M) sur une échelle log-log pour une série homologue de molécules de n -alcanes dans du PEBD à 40°C. Le trait pointillé représente la pente correspondant à $\alpha=2$. Figure d'après les résultats de Mougharbel [2007].

1.1.2. Effet sur l'énergie d'activation

Il peut être également intéressant de considérer la loi de dépendance de l'énergie d'activation (Ea) en fonction de M . En considérant la relation $D \propto \nu_0 \cdot l_0^2 \propto M^{-\alpha}$ (équations (I.23) et (I.29)), et en supposant la longueur caractéristique de saut l_0 peu dépendante de la molécule, le temps d'attente entre sauts ν_0 peut être considéré proportionnel à M : $\nu_0 = \exp(-Ea/RT) \propto M^{-\alpha}$, d'où la relation entre Ea et M :

$$Ea \propto RT \cdot \alpha \ln(M) \quad (\text{IV.1})$$

La figure IV.4 présente des valeurs de Ea obtenues à partir de valeurs de D de la base de données [INRA, 2004], pour des molécules dans du PEBD à 23°C. Les droites en pointillés sont tracées pour encadrer de façon approximative les valeurs de Ea . En considérant les MTA

de masse moléculaire comprise entre 100 et 1000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, la différence entre les valeurs de E_a est comprise entre environ 30 et 300 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Dans l'équation (IV.1), une différence de E_a de 30 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ correspondrait à une valeur de α d'environ 5. Une valeur de α de 2 devrait conduire à une variation de E_a d'environ seulement 11 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Il ne semble pas possible à partir de ces données de proposer une valeur robuste de α , principalement à cause des intervalles de confiance relatifs aux valeurs de E_a très larges.

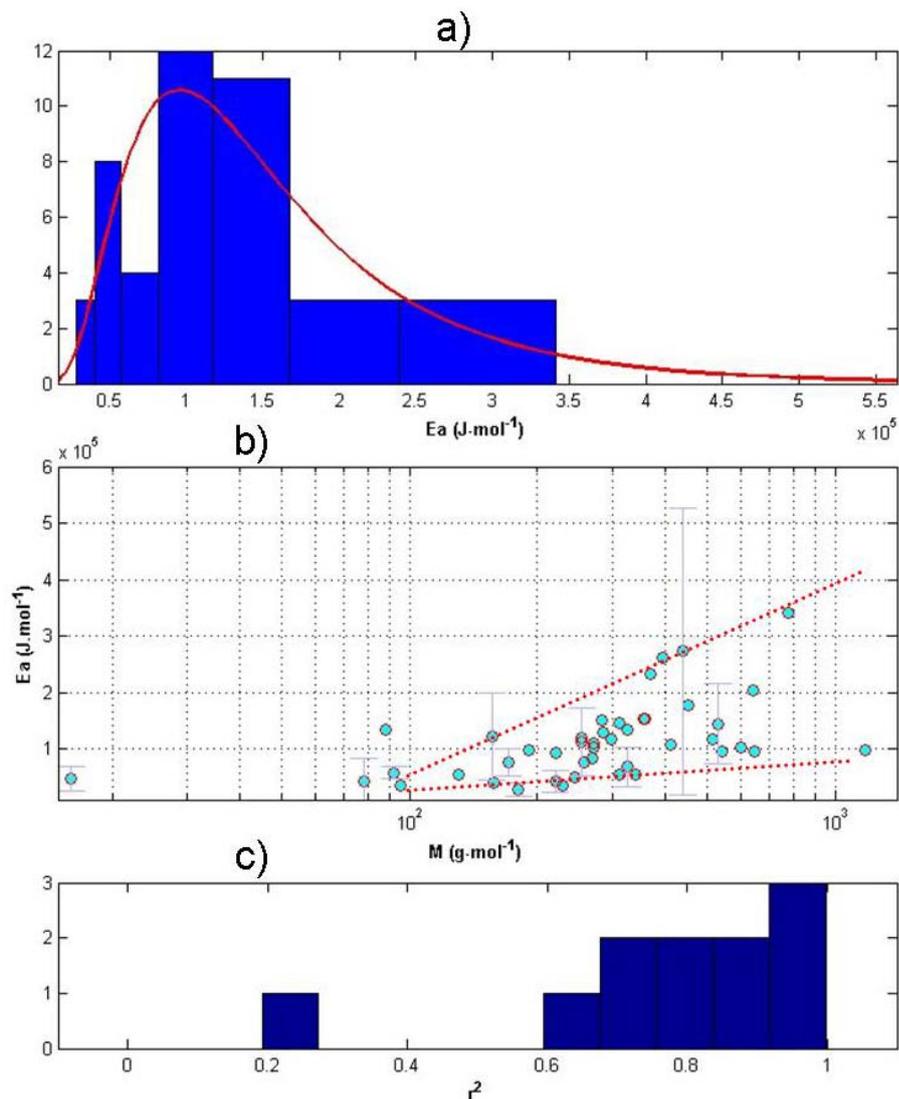


Figure IV.4 : Données obtenues à partir de valeurs de D issues de la base de données [INRA, 2004] pour des molécules dans du PEBD : a) distribution des valeurs de l'énergie d'activation E_a , b) valeurs de E_a en fonction de M et c) distribution des coefficients de régression relatifs au calcul de E_a . Les droites en pointillés sont placées "à la main" pour encadrer les variations de E_a .

La **figure IV.5** s'intéresse plus particulièrement au cas d'une série d'alcane dans du PEBD (issues de la base de données). La plus petite différence de Ea peut être estimée proche de $50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Mais cette fois encore les intervalles de confiance sont larges et peu de données sont disponibles.

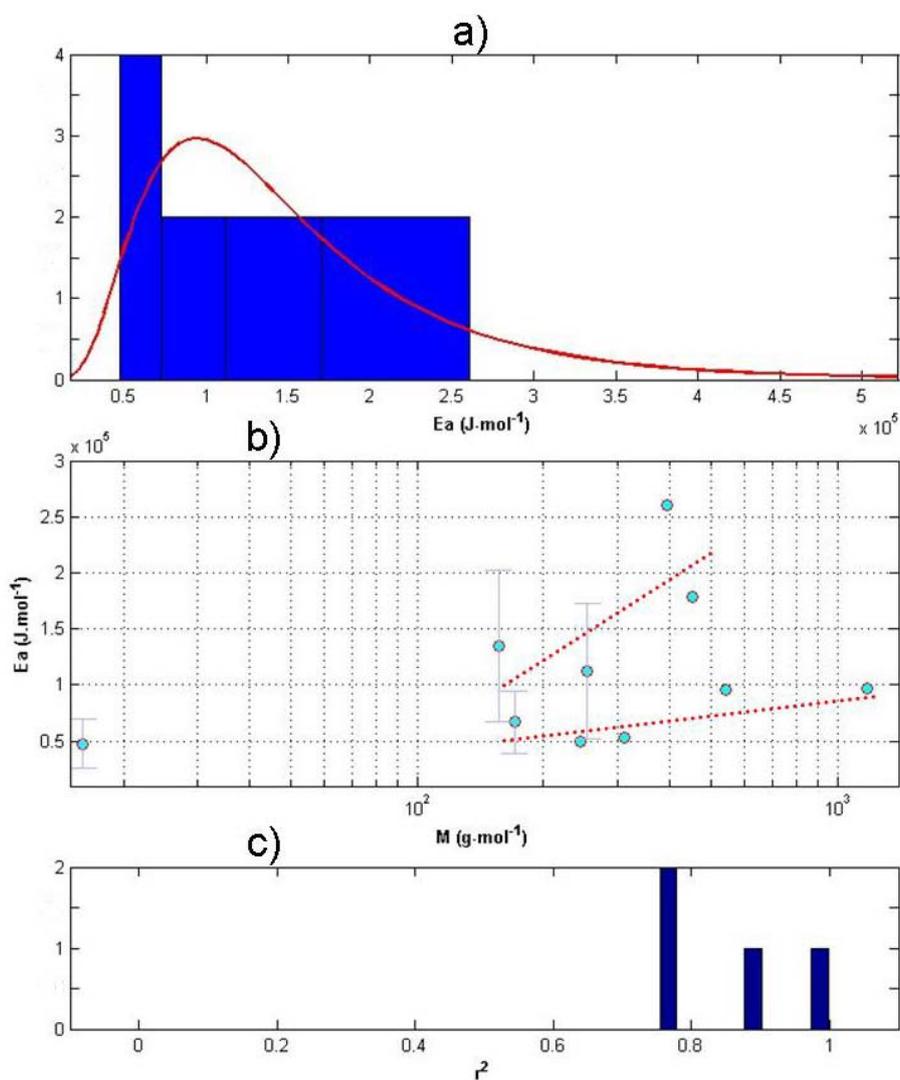


Figure IV.5 : Données obtenues à partir de valeurs de D issues de la base de données [INRA, 2004] pour une série d'alcane dans du PEBD : a) distribution des valeurs de l'énergie d'activation Ea , b) valeurs de Ea en fonction de M et c) distribution des coefficients de régression relatifs au calcul de Ea . Les droites en pointillés sont placées "à la main" pour encadrer les variations de Ea .

Dans tous les cas proposés, l'identification d'une valeur de α est rendue très difficile : les valeurs de Ea sont peu nombreuses, peu répétées et trop imprécises (intervalles de confiance très larges) pour permettre d'établir une loi de dépendance de Ea à la masse.

1.2. Simulation typique de la dynamique moléculaire à l'équilibre

La diffusion de quelques molécules dans du polyéthylène amorphe a d'abord été simulée par dynamique moléculaire à l'équilibre, pour des durées courtes de simulation (comprises entre 100 ps et 1 ns, et limitées en raison de la durée des calculs), pour cinq diffusants typiques : l'hélium, le méthane, le décane, l'anisole et le rubrène (tableau III.10). Les molécules dont on souhaite étudier la diffusion sont initialement dispersées dans la masse du polymère constitué de 20 chaînes de polyéthylène de 100 atomes de carbone

La figure IV.6 présente le déplacement quadratique moyen (msd), ou variance de la position du centre de gravité, en fonction du temps simulé t pour les 5 molécules testées. Le msd est proportionnel au temps simulé suivant la relation $msd \propto t^n$, $n=1$ caractérisant le régime asymptotique. L'augmentation linéaire entre le msd et le temps traduit l'indépendance des mouvements du centre de gravité de la molécule. Lorsque l'évolution de la variance est parallèle à la droite de référence de pente unitaire ajoutée sur la figure IV.6, les déplacements sont considérés comme indépendants, condition indispensable pour étudier effectivement de la diffusion.

Au bout de la durée simulée (comprise entre 100 ps et 1 ns), l'indépendance n'est atteinte que dans le cas de la molécule d'hélium. Son coefficient de diffusion est alors évalué à environ $8 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Lorsque la taille de la molécule augmente, l'indépendance n'est plus atteinte pour la durée simulée et on a $n < 1$ ou même $n \ll 1$. Le coefficient de diffusion ne peut plus être calculé et il est seulement possible d'en fixer une borne supérieure. On peut alors proposer un coefficient de diffusion inférieur à $2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ dans le cas du méthane, et inférieur à $5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ dans le cas du décane et de l'anisole.

La simulation directe de la diffusion des MTA à l'échelle atomique dans les polymères à température ambiante semble hors de portée des capacités de calcul actuelles, du moins pour des temps de calcul raisonnables. En effet, des travaux expérimentaux ont montré que la relaxation des MTA au sein du réseau peut nécessiter de plusieurs secondes à plusieurs heures [Deschesnes et Vanden Bout, 2001] alors que les calculs ne permettent actuellement d'accéder qu'à des dynamiques de l'ordre de 0.1 μs à 1 μs . La relaxation des MTA est

particulièrement lente dans les matrices polymères parce qu'elle requiert des mouvements coopératifs des segments du polymère.

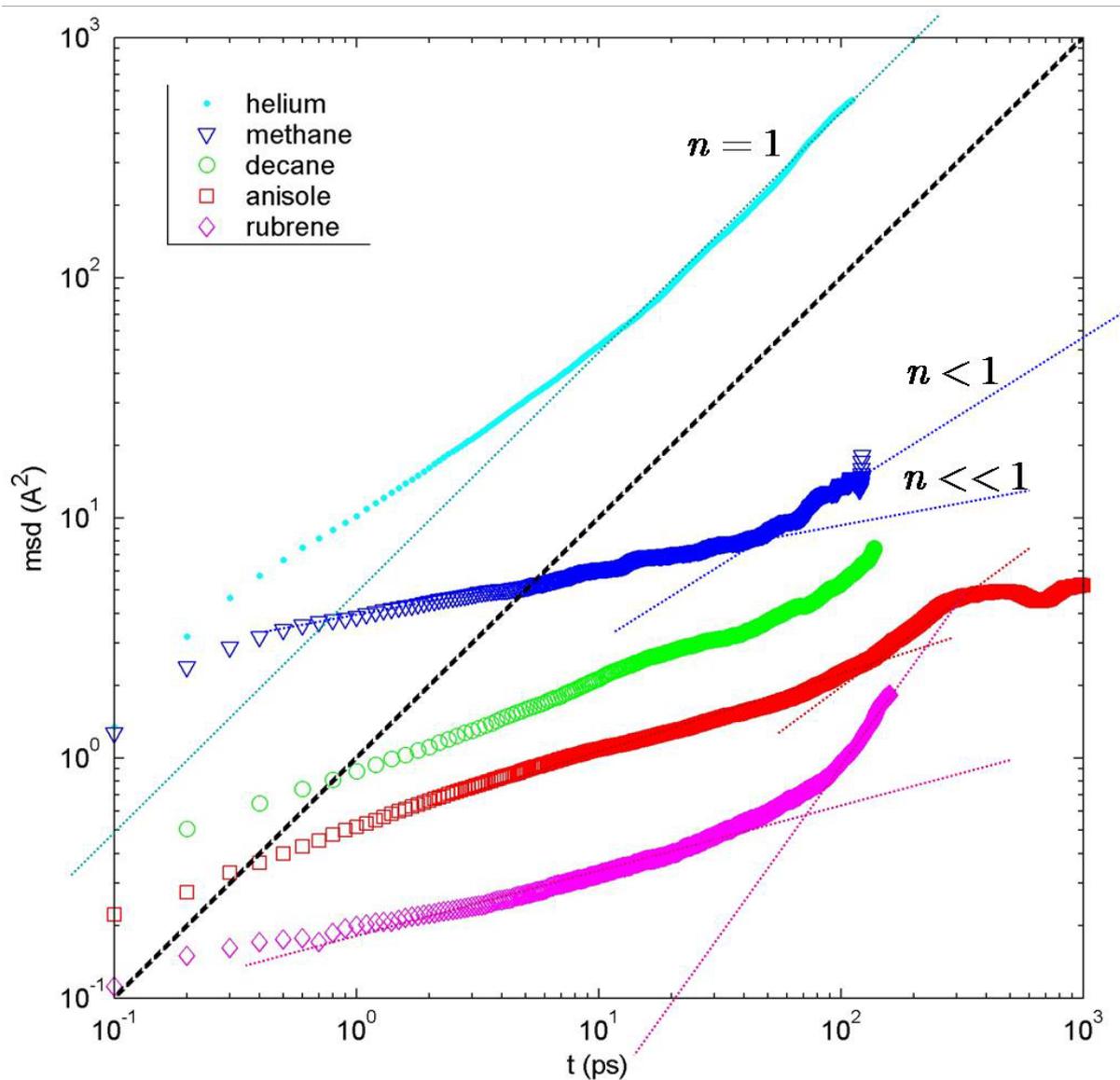


Figure IV.6 : Déplacement quadratique moyen (msd) en fonction de la durée simulée (t) sur une échelle log-log pour cinq molécules dans du polyéthylène amorphe à température ambiante. Une droite de référence de pente unitaire est ajoutée pour définir l'indépendance des mouvements du centre de gravité des molécules et donc le caractère diffusif. Le régime diffusif ou non est déterminé par l'exposant n dans la relation $msd \propto t^n$.

Deux stratégies permettent d'accélérer le processus :

- l'augmentation de la température ;
- le remplacement des chaînes du polymère par des chaînes d'oligomère plus courtes.

A pression constante, l'élévation de la température s'accompagne à la fois d'une augmentation de l'agitation thermique et d'une augmentation du volume spécifique du matériau [Harmandaris *et al.*, 2002], ce qui accélère la relaxation des chaînes du polymère. Cette stratégie qui réduit considérablement la compaction des chaînes est susceptible de modifier le mécanisme d'échappement des MTA piégées entre les chaînes ; elle n'a donc pas été retenue.

L'étude expérimentale de la diffusion des MTA dans des oligomères [Park et Chang, 2000] a montré que le coefficient de diffusion dépendait de la masse moléculaire des oligomères. Dans le cas des *n*-alcanes, la dépendance à la masse moléculaire est forte pour les oligomères de longueur inférieure au docosane (C₂₂) et plus faible au-delà. Elle est supposée nulle pour le polyéthylène. L'effet observé pour les courtes chaînes d'oligomères est attribué à la fois à l'absence d'enchevêtrement des chaînes, qui est responsable d'une relaxation plus rapide de la matrice hôte, et au plus grand nombre de bouts de chaînes, qui est responsable d'un volume spécifique significativement plus élevé que celui observé dans un polymère de polyéthylène [von Meerwalln *et al.*, 1998].

1.3. Simulation de la dynamique moléculaire hors équilibre (NEMD)

Afin de trouver un compromis entre notre capacité à simuler et les conditions d'utilisation d'une matrice polyoléfine, un protocole original a été mis en œuvre pour à la fois reproduire la compaction des atomes et permettre l'échantillonnage des événements responsables de la translation des MTA. Le protocole exploite le fait que dans des systèmes denses, c'est la relaxation des chaînes elles-mêmes qui contrôle la réorientation des MTA, et ce indépendamment du fait que les chaînes soient enchevêtrées ou non [Andreozzi *et al.*, 1999]. Il a été appliqué de manière systématique et répété pour simuler les trajectoires de 10 MTA représentatives d'additifs, résidus et molécules sondes, lors de simulations de dynamique moléculaire hors équilibre (NEMD). La **figure IV.7** présente la configuration initiale d'un système {polymère + diffusants} comportant un canal plan. L'effondrement spontané du canal par agitation thermique engendre un réarrangement des atomes dont le principal intérêt est d'accentuer artificiellement les mouvements des atomes et notamment des bouts de chaînes qui sont nécessaires à la création de régions de densité locale différente.

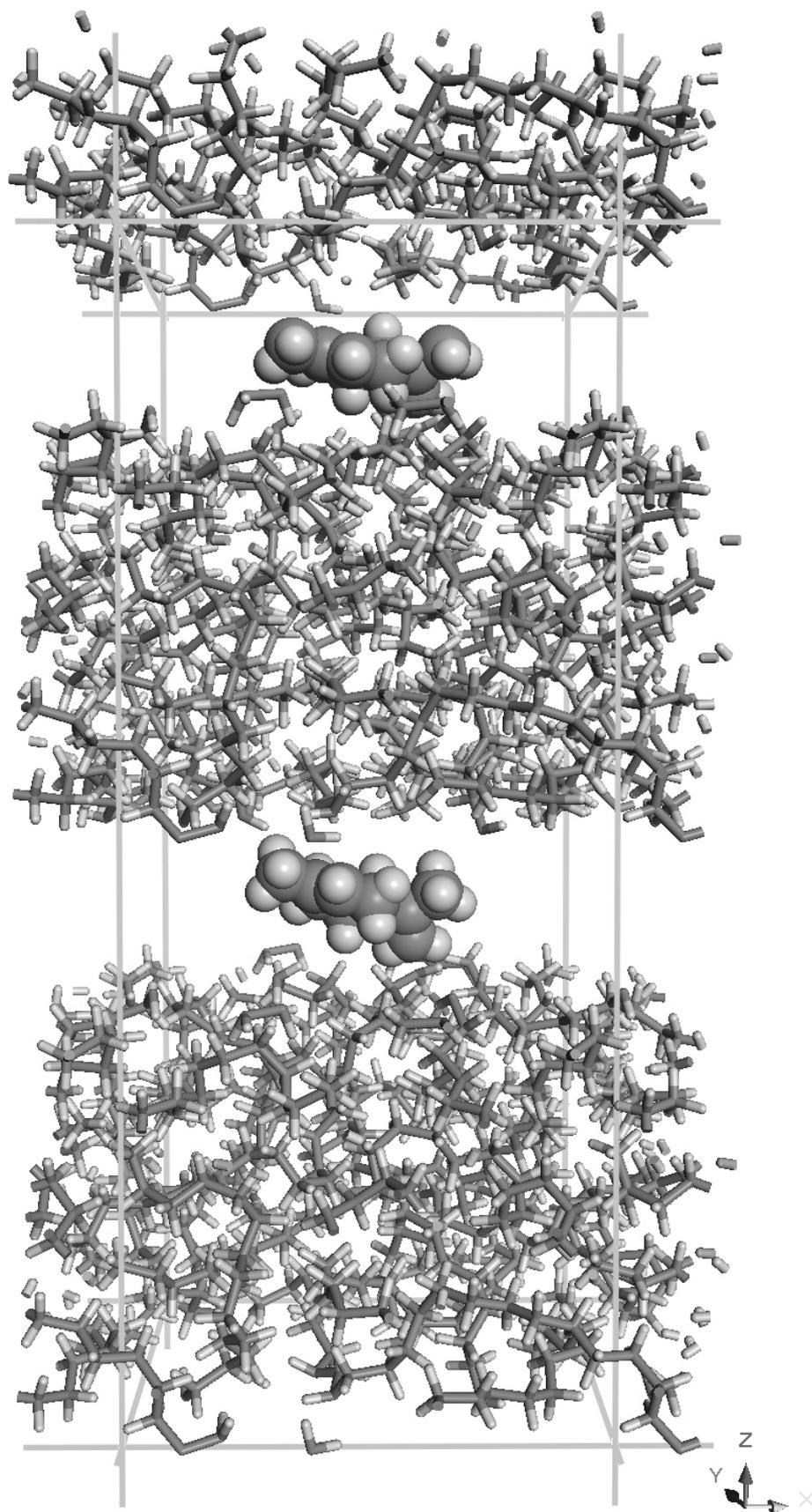


Figure IV.7 : Configuration initiale d'un système modélisé {polymère + diffusants} pour une étude NEMD avec canal plan : exemple du limonène. Chaque système étudié contient deux molécules d'un même diffusant, initialement orientées suivant ses principaux axes d'inertie le long d'un canal plan.

1.3.1. Densité et volumes libres au sein des systèmes modélisés

Selon la bibliographie, la diffusion des MTA, de taille plus importante que les volumes libres au sein du polymère, est contrôlée par la distribution spatiale et la topologie des espaces libres et par leur renouvellement. Dans notre cas, les fluctuations du champ de force extérieur (effondrement du canal) et les fluctuations thermiques entraînent un renouvellement des espaces libres au sein de la matrice.

1.3.1.1. Profil de densité au sein du système étudié

L'évolution du profil de densité au cours d'une simulation NEMD suivant l'axe z (perpendiculaire au canal) est présenté sur la [figure IV.8](#). La densité est calculée en fonction des rayons de Van-der-Waals de chaque atome sur une grille de pas 2 Å se recouvrant de 0,5 Å. Le calcul de la densité ne s'intéresse qu'aux atomes constituant le polymère (ceux des deux diffusants étant écartés).

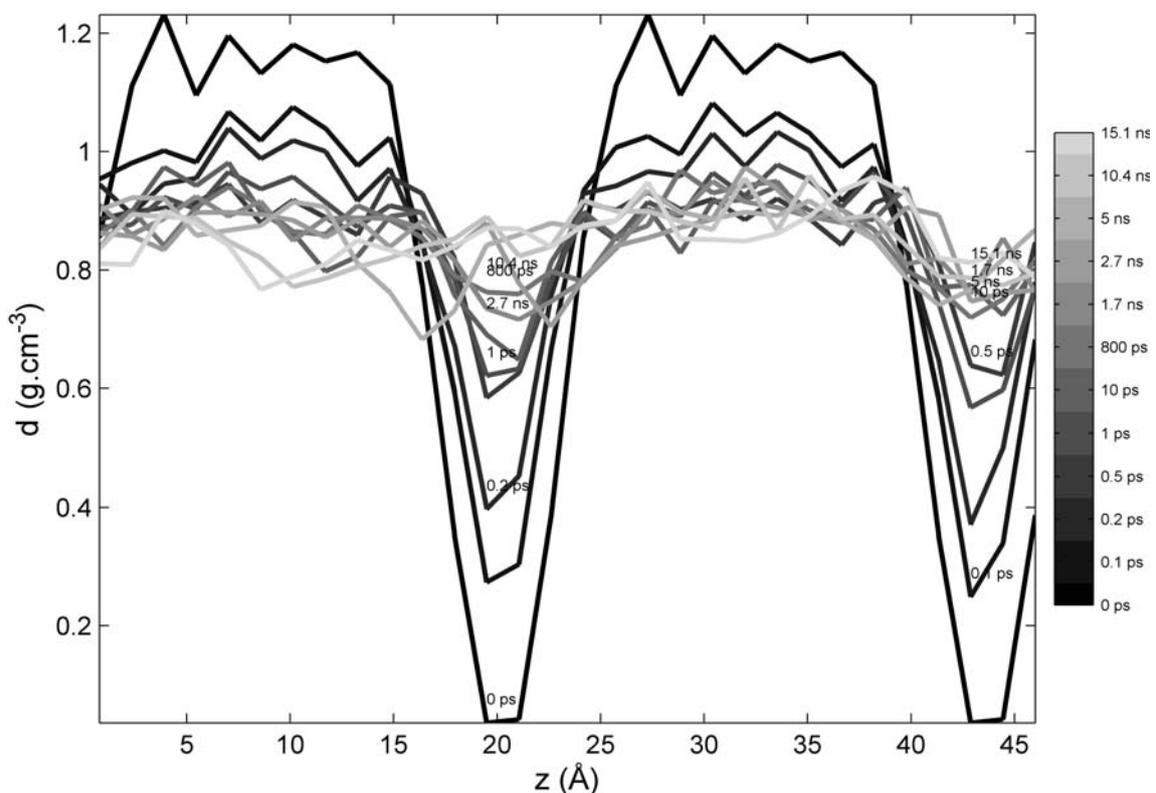


Figure IV.8 : Evolution au cours du temps du profil de densité suivant l'axe z lors d'une simulation NEMD avec canal plan de 15 ns. Le calcul de la densité prend uniquement en compte les atomes constituant le polymère (ceux des deux diffusants étant écartés).

Le profil initial de densité souligne la présence des deux canaux plans. L'effondrement spontané et rapide des canaux entraîne une diminution de la densité de part et d'autre des canaux initiaux et une augmentation de la densité là où se trouvaient initialement les canaux (principe de conservation de la matière). La constante de temps associée à l'effondrement du canal est d'environ 0,5 ps (temps nécessaire pour avoir une densité égale à $(1 - e^{-1}) \times$ la densité à l'équilibre).

Au-delà de 10 ps, le profil de densité n'évolue plus de façon significative, et une densité pratiquement uniforme d'environ $0,9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ est atteinte au sein de la cellule. La densité du polymère, qui est le principal facteur contrôlant la diffusion des MTA, est ainsi conservée lors des simulations. L'évolution de la densité est confirmée par une diminution de l'énergie totale durant les 10 premières picosecondes, et une fluctuation autour d'une valeur moyenne pendant la suite de la simulation. De petites fluctuations sont constatées sur les profils de densité au-delà de 10 ps, près des positions initiales des canaux. Elles correspondent aux interactions des diffusants avec la matrice polymère et au mélange des chaînes provenant des deux couches initiales de polymère. En outre, il a été vérifié que les diffusants n'interagissent pas entre eux pendant les simulations.

Toutefois, malgré une densité apparemment uniforme au sein de la cellule modélisée, l'enchevêtrement des chaînes de polymère n'est pas uniforme dans la direction z . En conséquence, les énergies de cohésion sont plus faibles aux emplacements initiaux des canaux qu'au sein de la matrice, même après l'effondrement complet des canaux. Cet effet a pour avantage de favoriser les mouvements de translation des diffusants, principalement le long des canaux, et permet de rendre ces événements plus fréquents et de faciliter leur échantillonnage au cours des simulations. De plus, les variations énergétiques pendant les simulations NEMD peuvent être utilisées pour évaluer si une augmentation de la densité et du niveau d'enchevêtrement peut modifier la fréquence des événements translatifs.

1.3.1.2. Distribution des volumes libres

1.3.1.2.1. Distribution spatiale des volumes libres

La **figure IV.9** illustre les volumes libres typiquement rencontrés au sein d'une cellule lors des simulations NEMD. L'analyse des volumes libres prend en compte tous les atomes présents dans la cellule simulée, y compris ceux des deux molécules du diffusant. Des iso-

surfaces correspondant à des densités relatives comprises entre 0,005 et 0,3 sont aussi représentées afin de localiser plus facilement les volumes libres les plus grands.

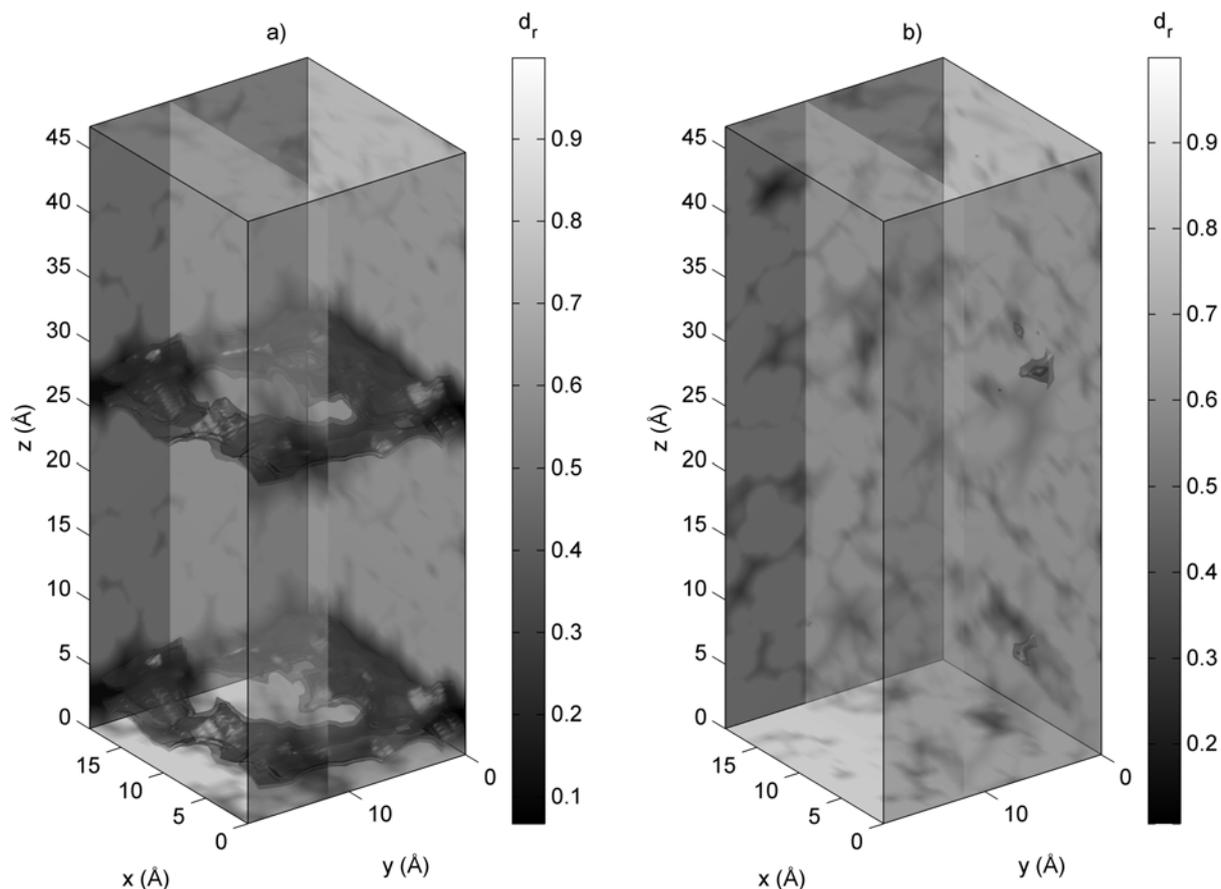


Figure IV.9 : Distribution spatiale des volumes libres lors d'une simulation NEMD avec canal plan : configuration initiale (a) et après 0,5 ps (b). Les espaces libres sont évalués par des sondes sphériques de rayon 0,2 Å et traduits en termes de densité relative (d_r). Les iso-surfaces correspondant à des d_r de 0,05, 0,1, 0,2 et 0,3 sont représentées.

Des volumes libres plus importants sont identifiés autour des diffusants dans la cellule initiale. Après 0,5 ps simulée, il ne reste plus qu'une infime partie du grand volume libre près de la position initiale du canal supérieur. Aucun grand volume libre ne subsiste dans la partie inférieure de la cellule simulée. Les vides restants correspondent à des densités relatives supérieures à 0,4 et semblent distribués de façon presque uniforme au sein de la matrice.

1.3.1.2.2. Distribution des volumes libres en valeurs

L'évolution de la distribution des volumes libres en valeurs au cours d'une simulation NEMD typique de 20 ns est représentée sur la [figure IV.10](#). La figure montre également une

distribution obtenue pour une simulation équivalente NEMDsc (c'est-à-dire sans canal plan initial). Les volumes libres sont calculés par tessellations de Voronoï.

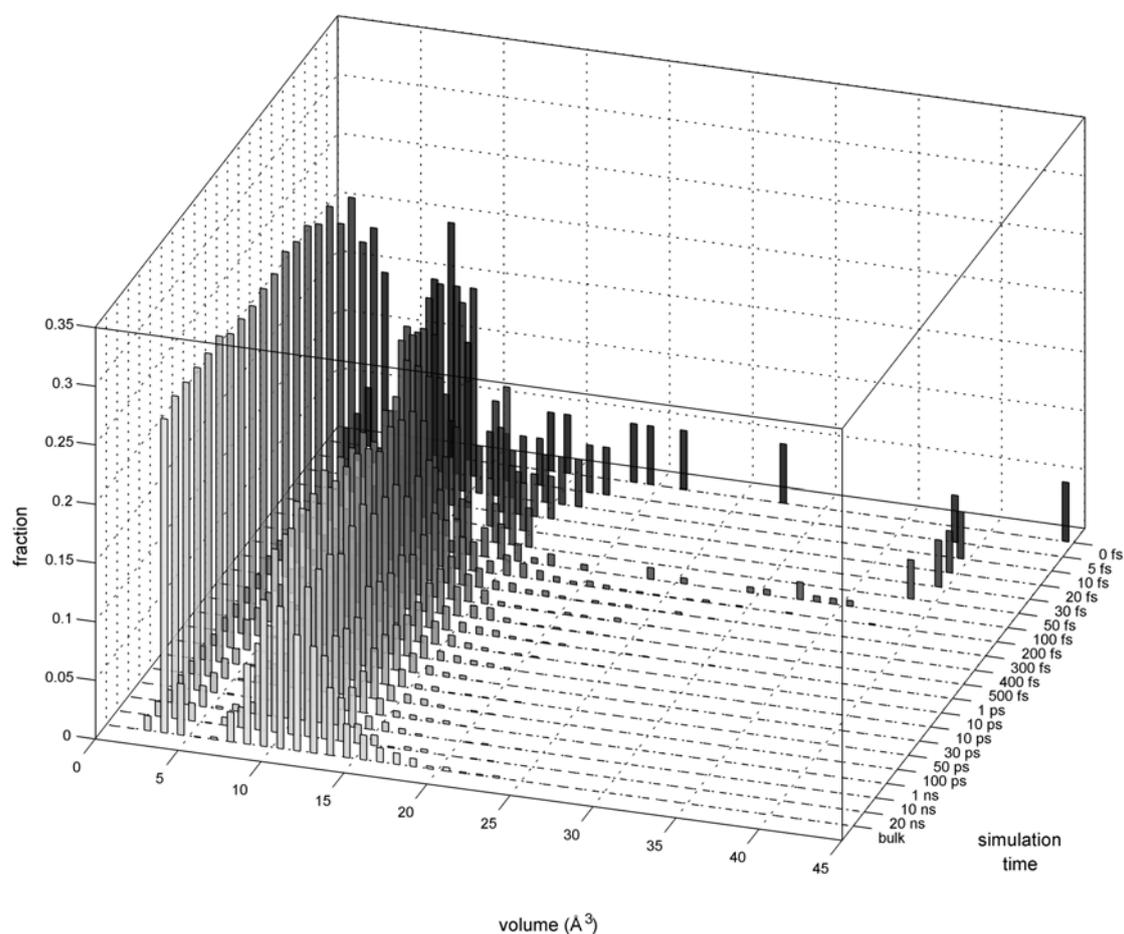


Figure IV.10 : Distributions en valeurs des volumes libres au cours d'une simulation NEMD de 20 ns. La distribution des volumes libres correspondant à une simulation équivalente NEMDsc est également représentée et notée "bulk". Le calcul des volumes libres est basé sur une tessellation de Voronoï.

Les distributions apparaissent bimodales. La première distribution semble stable au cours des simulations NEMD. Avec une valeur médiane de 4 \AA^3 , elle est associée aux volumes libres de petites dimensions. La seconde distribution est beaucoup plus étalée. Les valeurs des volumes libres sont rangées entre 8 et 45 \AA^3 pour les durées simulées jusqu'à 0,2 ps et entre 7 et 25 \AA^3 au-delà de 0,2 ps. La dispersion observée est comparable à celle calculée dans le cas d'une simulation équivalente NEMDsc. Les distributions correspondantes aux grands volumes libres (second mode centré vers $10\text{-}12 \text{ \AA}^3$) sont pratiquement symétriques pour les durées simulées supérieures à 1 ps. Cette distribution semble plus étalée à droite dans le cas de la simulation NEMDsc. Les valeurs médianes restent néanmoins comparables et proches de $10\text{-}12 \text{ \AA}^3$.

1.3.2. Analyse des mouvements locaux non-diffusifs au cours des simulations de dynamique moléculaire hors équilibre

Le calcul des volumes de Van-der-Waals (V_{vdw}) basé sur la configuration des diffusants minimisée dans le vide ([tableau IV.1](#)) permet de proposer des valeurs entre 180 et 830 Å³. Ces valeurs sont bien supérieures à celles des volumes libres précédemment identifiées au sein de la matrice. Le [tableau IV.1](#) donne aussi l'ombre projetée des diffusants.

Tableau IV.1 : Principales caractéristiques des diffusants : masse moléculaire (M), volume de Van-der-Waals (V_{vdw}) et surface de l'ombre projetée de la molécule (Σ). Leur calcul est basé sur la configuration des diffusants minimisée dans le vide.

Diffusant	M (g·mol ⁻¹)	V_{vdw} (Å ³)	Σ (Å ²)		
			XY	XZ	YZ
heptane	100	216	40	40	15
anisole	108	181	41	27	20
β -pinène	136	256	43	39	34
limonène	136	262	53	42	27
décane	142	300	55	54	16
BHT	220	403	70	53	39
bisphénol A	228	382	80	50	33
chimassorb 90	228	344	75	50	28
fluorescéine	332	464	93	53	50
rubrène	533	831	123	102	76

La probabilité d'apparition de volumes libres supérieurs à 25 Å³ dans le proche voisinage du diffusant après l'effondrement du canal plan est très faible ([figure IV.10](#)). Il en résulte que la translation observée pendant une simulation NEMD est principalement liée à de petites réorientations ou mouvements locaux plutôt qu'à des sauts plus grands que la longueur caractéristique du diffusant. Tous les mouvements au sein de la molécule ne conduisent cependant pas à une translation significative de la molécule. En effet, tous les changements de conformation et les réorientations de la molécule qui ne modifient pas la position de son

centre de gravité ne contribuent pas à un mouvement de translation diffusif de la molécule. Dans la suite, la dynamique locale des diffusants (mouvements corrélés ou sans déplacement) est identifiée indépendamment des événements translatifs (qui seront étudiés dans la **partie IV.2**).

1.3.2.1. Mouvements non-diffusifs dans un référentiel lié à la molécule

Les mouvements non-translatifs ont été étudiés en projetant les trajectoires obtenues pendant les simulations NEMD sur un référentiel mouvant défini par les principaux axes d'inertie du diffusant et centré sur son centre de gravité. Ce référentiel change à chaque pas d'intégration de la simulation, aucune diffusion liée aux mouvements translatifs n'est donc possible dans ce référentiel. La **figure IV.11** présente les changements de configuration typiques adoptés par les diffusants au cours de simulations NEMD de durée supérieure à 10 ns. Les mouvements apparents des atomes (rotation autour des liaisons C–C) sont représentés comme la fluctuation du squelette de la molécule. En accord avec les degrés de liberté au sein des molécules cycliques, seuls les équilibres conformationnels du limonène ou les rotations autour des liaisons simples du chimassorb 90 et les rotations complètes des cycles du bisphénol A sont observés. Les molécules flexibles comme le décane montrent un comportement plus complexe caractérisé par des déplacements concertés et des ondulations latérales le long de leur plan de plus faible inertie.

Les temps de corrélation associés à la rotation des cycles aromatiques sont estimés entre 4 et 10 ns et entre 12 et 18 ns respectivement pour le bisphénol A et le chimassorb 90. Les mouvements des liaisons dans la partie centrale de la molécule de décane ont des temps de corrélation compris entre 2 et 8 ns, alors qu'ils sont significativement plus courts en bout de chaîne (compris entre 2 et 3 ns). Les mouvements latéraux de renversement du cycle du limonène sont estimés entre 1 et 4 ns. On peut également noter que les mouvements locaux non-translatifs, qui sont responsables des changements de conformation des diffusants, sont d'amplitude significative pour les molécules non rigides. Leurs périodes caractéristiques sont comparables à ou même plus longues que les simulations réalisées dans cette étude. Enfin il faut souligner que de tels mouvements corrélés à l'échelle d'une partie ou de la totalité de la molécule sont bien distincts de l'agitation thermique des atomes qui intervient à une fréquence 10^5 à 10^6 fois supérieure. Quand on étudiera la diffusion (marche aléatoire) des molécules, la dynamique intramoléculaire décrite ici (mouvements conformationnels corrélés) sera superposée aux événements translatifs.

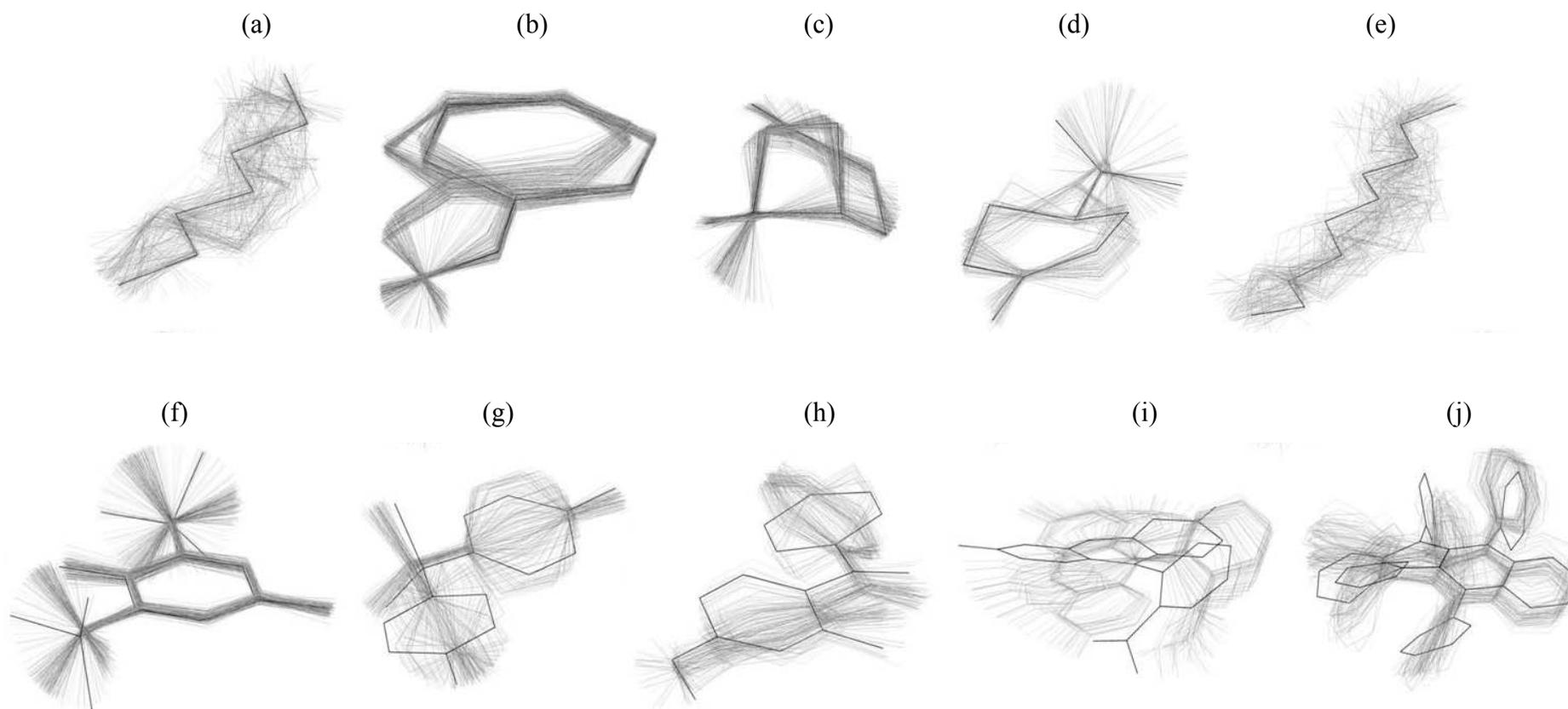


Figure IV.11 : Configurations typiques des 10 diffusants testés dans un référentiel lié à la molécule, au cours de simulations NEMD de durée supérieure à 10 ns. (a) heptane, (b) anisole, (c) β -pinène, (d) limonène, (e) décane, (f) BHT, (g) bisphénol A (h) chimassorb90, (i) fluorescéine et (j) rubrène.

Les conformations ont été sélectionnées toutes les 50 ps.

1.3.2.2. Echelles de temps associées aux mouvements dans un référentiel fixe lié à la cellule modélisée

Les considérations précédentes suggèrent que la diffusion des molécules testées ne peut pas être étudiée à température ambiante indépendamment des mouvements locaux qui contribuent aux seuls changements de conformation sans conduire à une modification de la position du centre de gravité. Pour apporter une base de comparaison, les échelles de temps associées aux mouvements locaux caractéristiques du limonène dans la cellule de référence modélisée sont analysées au cours de simulations NEMD (avec canal plan initial) et NEMDsc (sans canal plan). Dans ces types de simulations, les cellules modélisées ont la même taille et la même densité apparente. Les résultats sont reportés comme des corrélations de vecteurs sur la [figure IV.12](#), pour deux répétitions.

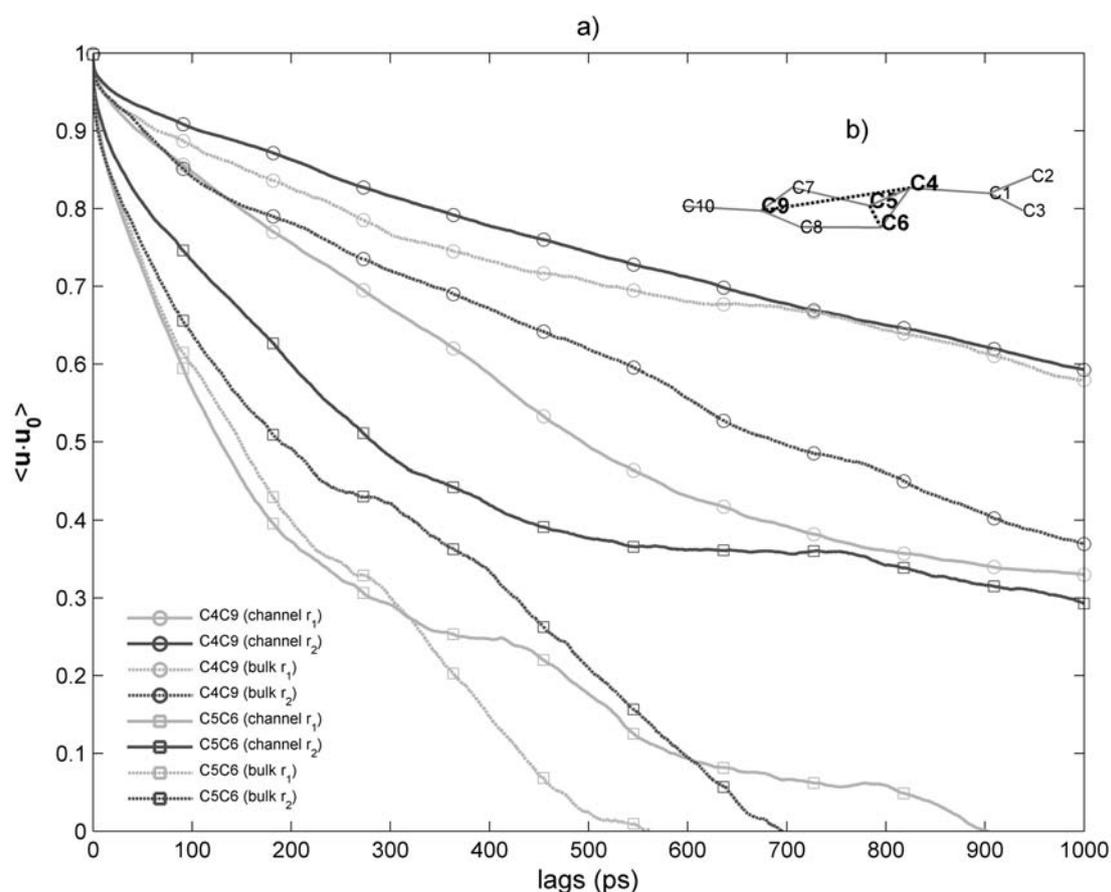


Figure IV.12 : (a) Autocorrélation de deux vecteurs d'une molécule de limonène pour des simulations NEMD de 12 ns (avec canal plan initial, noté "channel") et NEMDsc de 10 ns (sans canal plan, noté "bulk"). Les valeurs sont reportées pour deux répétitions (notées " r_1 " et " r_2 "). (b) Squelette du limonène (en trait continu) avec les atomes de carbone numérotés, et vecteurs analysés (en trait pointillé). On précise que les liaisons C1C3 et C8C9 sont des liaisons doubles.

Les réorientations de deux vecteurs caractéristiques du limonène, C4C9 et C5C6, déjà détaillés par [Karlsson *et al.* \[2002\]](#), ont été étudiées. Les temps de corrélation obtenus avec les simulations NEMD et NEMDsc sont similaires. Le temps de corrélation du plus long vecteur, C4C9, est plus élevé, compris entre 6 et 14 ns, alors qu'il est seulement compris entre 0,2 et 4 ns pour le vecteur le plus court, C5C6. On constate ainsi que le temps de corrélation du vecteur C5C6 dans un référentiel fixe est similaire au temps de corrélation du renversement latéral du cycle du limonène dans un référentiel lié à la molécule. On peut donc en conclure que les réorientations latérales observées pour le limonène sont principalement associées aux fluctuations de repliement du cycle suivant la direction C5C6. Au contraire, la réorientation suivant C4C9 est liée principalement aux mouvements concertés de la molécule et partiellement aux déformations locales d'une partie du cycle ([figure IV.11\(d\)](#)).

1.3.2.3. Enveloppe de fluctuation des diffusants

Pour les molécules non rigides, les événements translatifs sur des échelles de temps accessibles aux simulations doivent être sérieusement distingués des mouvements comportant de la symétrie (comme les repliements, les déplacements concertés ou les retournements) et des mouvements de rotation globale de la molécule autour de son centre de gravité, mouvements qui ne modifient pas significativement la position du centre de gravité. Tous les mouvements locaux peuvent finalement conduire à des oscillations significatives voire même à une translation du centre de gravité de la molécule. Intuitivement, un événement translatif significatif devrait sûrement être identifié si le déplacement du centre de gravité se produit en dehors de l'enveloppe de fluctuation de la molécule. On peut s'attendre à ce que l'enveloppe de fluctuation corresponde à la forme de la molécule dans le vide, et qu'elle soit plus grande et plus diffuse pour les molécules flexibles ou comportant plusieurs degrés de liberté de rotation. La [figure IV.13](#) représente les enveloppes de fluctuation des 10 molécules testées, sous forme d'ellipsoïdes se chevauchant partiellement. Chaque ellipsoïde est centré sur la position moyenne de chaque atome dans un référentiel lié à la molécule. La surface externe des ellipsoïdes représente 95 % des variations des positions de chaque atome suivant les trois principaux axes de la molécule (configurations collectées sur l'ensemble des répétitions des simulations, voir [tableau III.11](#)). Certains atomes, généralement proches des extrémités des molécules, contribuent à plus de fluctuations que d'autres. Les molécules encombrées comme le BHT ou comportant des cycles aromatiques (bisphénol A, chimassorb 90, fluorescéine, rubrène) présentent des axes ou des plans de symétrie complexes entraînant une diminution de

la probabilité de translation ou de réorientation du diffusant. Les ellipsoïdes représentent la variance de la position de chaque atome dans un référentiel lié à la cellule mais qui translate afin de garder le centre de gravité fixe. Nous observons par conséquent ici les fluctuations du contour des molécules accompagnées des rotations possibles. Si les diffusants étaient complètement relaxés, leur enveloppe de fluctuation devrait ressembler à une sorte de "coquillage" représentatif de leur rayon de giration : cas observé ici uniquement pour l'anisole.

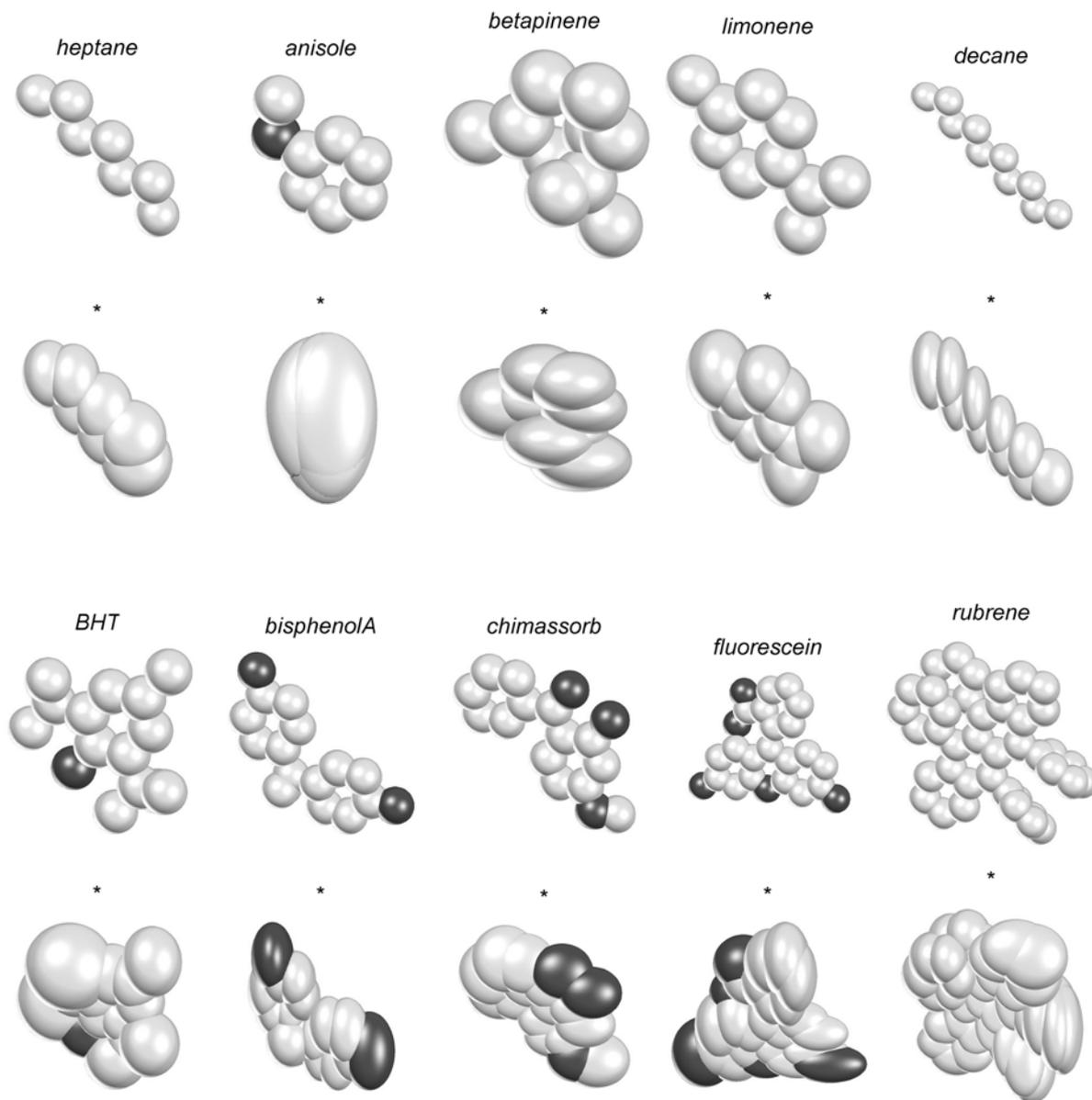


Figure IV.13 : Représentation moléculaire des diffusants testés. Les structures initiales insérées dans le canal sont dessinées par des sphères de Van-der-Waals. Les structures moyennées sur l'ensemble des répétitions des simulations (durées totales simulées comprises entre 24 et 96 ns) sont notées "*". Chaque sphère représente 95 % de l'enveloppe de fluctuation de la position de chaque atome ; chaque sphère est centrée sur la position moyenne de chaque atome dans un référentiel lié à la molécule.

Conclusions de la partie 1.

L'hypothèse d'un mécanisme de confinement qui limiterait la capacité des MTA à diffuser a été discutée sur la base de données expérimentales et de résultats de simulation de dynamique moléculaire. Les molécules étudiées par simulation couvrent une large gamme de molécules de la base expérimentale européenne : des gaz (méthane) jusqu'aux additifs. Le polymère hôte est simulé dans des conditions qui reproduisent la densité attendue dans les régions amorphes du polymère tout en favorisant sa relaxation : i) longueur de chaîne inférieure à la longueur d'enchevêtrement, ii) tendance à recristalliser, iii) présence d'un canal. L'ensemble de ces conditions n'est pas connu pour induire *a priori* un confinement.

Le confinement, ou piégeage entropique, est défini comme la présence de corrélations dans le déplacement de la molécule. Dans le cadre d'une interprétation statistique des déplacements des atomes du diffusant, il se manifeste par une loi non linéaire de la composition des variances de chaque atome. Toutes les fluctuations d'un atome se propagent au-delà d'une échelle de temps τ . Nous proposons une identification de ce phénomène à partir de la loi d'échelle du type $D \propto M^{-\alpha}$ où une valeur de $\alpha > 1$ pour M assez grand ($M > 100$ g.mol⁻¹) traduit une loi de composition de variances non homogènes. Pour des temps très courts, cette inhomogénéité peut être la conséquence de contraintes géométriques internes à la molécule, alors que pour des temps très longs (par rapport à la période de vibration des atomes) elle traduit des contraintes liées à l'hôte.

Les valeurs de α suggérées par les données expérimentales sont toutes supérieures à 1 quels que soient la molécule et le polymère testés. Ces valeurs excluent les mécanismes hydrodynamiques de diffusion connus pour les liquides : Stoke-Einstein ($\alpha = 0,5$; coefficient de frottement proportionnel au rayon de giration), Rouse ($\alpha = 1$; coefficient de frottement proportionnel au nombre de sous-unités), théorie des volumes libres de Fujita (volume minimal pouvant contenir le diffusant proportionnel à α). Des conclusions analogues sont obtenues en comparant les lois d'échelle associées à l'énergie d'activation.

Les simulations montrent un piégeage entropique des diffusants sur une durée très supérieure à la fréquence des atomes (1 ps) dès le méthane. Le diffusant explore un très grand nombre de configurations par rotations et déformations, sans translation sur le long terme. Les propriétés de ces micro-états (temps de corrélation, enveloppe de fluctuation) sont

reproductibles entre les simulations (avec ou sans canal plan) et sont caractéristiques des degrés de liberté au sein de la molécule et des interactions avec le polymère hôte. Certaines molécules n'ont que la capacité à se déformer (exemple du rubrène) du fait de leur taille et de leur rigidité, d'autres ont seulement des segments libres de rotation (cycles dans le bisphénol A, tertiobutyle dans le BHT), et d'autres encore ont la capacité à tourner librement (méthane, anisole). A l'exception de l'anisole, la majorité des MTA testées présentent des enveloppes de fluctuation anisotropes qui traduisent à la fois les contraintes géométriques et les contraintes internes avec la molécule. Les alcanes tendent à "s'écouler". Les extrémités mobiles (cycles, tertiobutyles) tendent à démultiplier le nombre de micro-états et donc les effets entropiques. L'utilisation d'un champ de forces détaillé a permis de reproduire les enveloppes de 10 MTA tout en préservant les plans de symétrie imposés par les contraintes internes de la molécule. Puisque le confinement émerge même en l'absence d'enchevêtrement des chaînes du polymère, la compacité de l'empilement des atomes semble être le principal phénomène à l'origine du piégeage entropique comme cela a été suggéré.

Le confinement mis en évidence contribue à réduire fortement la capacité à simuler la diffusion quand $\alpha > 1$. En particulier, il s'avère difficile de dissocier un "saut" des micro-états et d'échantillonner une molécule dispersée au milieu des chaînes de polymère (statistique pauvre). [Théodorou \[1996\]](#) a évalué la durée de simulation nécessaire pour pouvoir estimer la diffusion à l'équilibre, pour une molécule subissant une translation de 5 Å et dont le coefficient de diffusion serait de $2,4 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$:

$$t = \langle r^2 \rangle^2 / 6 \cdot D = (5 \text{ \AA})^2 / (6 \times 2,4 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}) = 170 \text{ ns}$$

Cette durée de simulation minimale nécessite des temps de calcul excessifs.

L'approche NEMD (hors équilibre avec canal) proposée accentue la relaxation du polymère (chaîne plus courtes, C₃₀) et les fluctuations de densité (effondrement spontané d'un canal), tout en respectant la compacité des atomes. L'échantillonnage hors-équilibre demande toutefois un grand nombre de répétitions à partir d'un même état initial ou de différents états initiaux.

2. IDENTIFICATION DES PARAMETRES DE TRANSLATION

La partie précédente s'est focalisée sur les mouvements intramoléculaires corrélés et non-diffusifs des molécules. Dans cette partie, on s'intéresse à la diffusion envisagée comme une marche aléatoire accompagnée de déplacements translatifs. Cette seconde partie repose donc sur l'analyse des trajectoires extraites des simulations NEMD de la première partie afin d'identifier des sauts et d'échantillonner les événements rares qui contrôlent la diffusion des MTA. Les résultats issus des simulations sont confrontés à des mesures expérimentales de l'énergie et du volume d'activation, rarement disponibles dans la littérature.

Les déplacements non corrélés, responsables de la marche aléatoire des MTA, sont analysés par le déplacement quadratique moyen (msd), ou variance de la position du centre de gravité. Les déplacements diffusifs correspondants à une translation sont identifiés par des valeurs de $msd > msc$ (fluctuation du contour de la molécule), à partir d'analyses en temps et en fréquence. Il s'agit en particulier d'échantillonner les longueurs de saut (l_0) et les temps d'attente entre sauts (ν_0), pour différentes échelles d'observations, pour des simulations de durée inférieure à 50 ns. Ces propriétés sont en effet directement corrélées aux paramètres d'activation, respectivement l'énergie (Ea) et le volume (Va) d'activation, dans le cadre de la théorie harmonique de l'état de transition.

Une analyse spécifique de l'échantillonnage est proposée pour estimer les éventuels biais apportés par la stratégie de simulation NEMD avec canal. Les résultats sont comparés pour des simulations proposant des états initiaux différents (avec ou sans canal), des durées simulées différentes (jusqu'à 0,1 μ s à 298 K) et des températures différentes (298 K et 450 K).

Une validation expérimentale du rôle du volume d'activation identifié à l'échelle moléculaire est enfin proposée sous hautes pressions, en testant l'influence de la pression sur la densité et la réorganisation locale du polymère.

2.1. Analyse des mouvements translatifs

Les trajectoires obtenues à partir des simulations NEMD sont analysées en temps et en fréquence afin d'échantillonner les événements translatifs correspondant à des sauts.

2.1.1. Trajectoires typiques

La [figure IV.14](#) expose les trajectoires de trois diffusants caractéristiques ayant une rigidité et un rayon de giration différents : une petite molécule rigide comportant un cycle aromatique (l'anisole), une molécule avec un cycle plus flexible (le limonène) et une molécule linéaire ayant un grand rayon de giration (le décane). Les [figures IV.14\(a,d,g\)](#) montrent les trajectoires en 2D du centre de gravité sur leur plan d'inertie défini par les vecteurs V_1 et V_2 . Les configurations initiale et finale des diffusants sont également représentées afin de mieux visualiser l'amplitude de la trajectoire en fonction de la taille du diffusant. Les vues en 3D correspondant aux trajectoires dans le référentiel lié à la cellule sont représentées par l'intermédiaire des temps de séjour et pour quelques configurations des diffusants sur les [figures IV.14\(b,e,h\)](#). A titre de comparaison, les trajectoires obtenues pour des simulations différentes sont également proposées sur les [figures IV.14\(c,f,i\)](#).

Le volume décrit par les trajectoires est plus grand que le volume de la molécule. L'exemple de la [figure IV.14\(b\)](#) montre une trajectoire 3D composée de zones sombres et de zones claires. Les zones sombres correspondent aux endroits où la molécule séjourne longtemps. Ces zones sont interprétées comme des "macro-états" ou sites de sorption où le diffusant subit des réorientations et changements de conformation (mouvements locaux corrélés) qui ne conduisent pas à une translation significative à des échelles de temps plus grandes. La molécule saute ensuite vers une autre zone sombre (nuage de conformations) par l'intermédiaire d'une zone claire correspondant à un temps de séjour beaucoup plus court. La trajectoire entre les sites de sorption, généralement moins bruitée que celle à l'intérieur d'un site, est apparentée à une réorientation significative ou à un retournement de la molécule diffusante. A des échelles de temps plus grandes, la décorrélation des déplacements associés à la diffusion translationnelle apparaît quand un nombre significatif de sites de sorption a été visité. Le nombre de sites de sorption visités est globalement plus grand au tout début de la simulation NEMD que par la suite. On note enfin que les trajectoires ne sont pas toutes parallèles au plan initial des canaux.

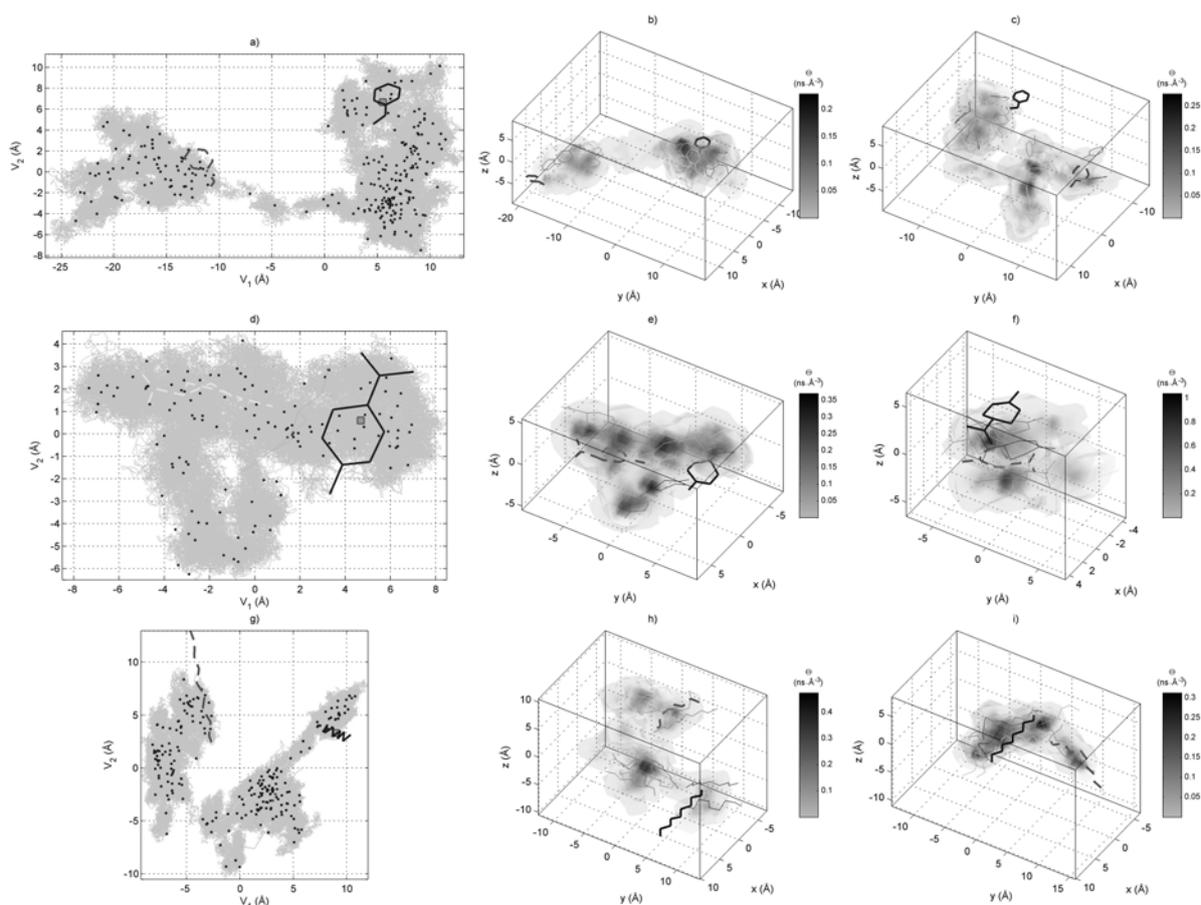


Figure IV.14 : Trajectoires de molécules caractéristiques issues des simulations NEMD : (a-c) anisole (25 ns simulées), (d-f) limonène (12 ns simulées) et (g-i) décane (22 ns simulées).

(a), (d) et (g) : trajectoires des diffusants projetées sur leur plan d'inertie. La trajectoire du centre de gravité est représentée en trait continu. Chaque petit disque noir représente la position du centre de gravité toutes les 100 ps. Sa position initiale est indiquée par un carré plus grand. La configuration initiale du diffusant est dessinée en trait gras continu, sa configuration finale en traits gras pointillés. (b), (e) et (h) : distribution spatiale du temps de séjour, Θ , correspondant respectivement à (a), (d) et (g). (c), (f) et (i) : distribution spatiale de Θ pour des diffusants provenant d'une simulation différente. L'enveloppe externe de la trajectoire du centre de gravité du diffusant est représentée sous forme de surface transparente incluant plusieurs configurations du diffusant au cours de la simulation.

Plus précisément, la distance entre deux sites de sorption successifs varie considérablement pour chacun des diffusants étudiés ici. Les sites de sorption de l'anisole sont pratiquement déconnectés (figure IV.14(b)) et successivement explorés par des mouvements collectifs de la molécule. Les sites de sorption du décane semblent se recouvrir partiellement et être formés par les alignements successifs de la molécule le long des chaînes de polymère (figure IV.14(i)). Le cas du limonène paraît être intermédiaire entre les deux

situations précédentes, et présente à la fois des mouvements collectifs et des mouvements de réorientation.

2.1.2. Analyse des trajectoires en temps et en fréquence

En se focalisant plus particulièrement sur les transitions entre sites de sorption, on observe qu'un saut peut aussi être décomposé à une échelle de temps plus petite en plusieurs sauts intermédiaires entre des "micro-états". Le caractère fractal des trajectoires et caractère partiellement non réversible de nos simulations NEMD sont tous deux pris en considération en analysant les trajectoires simulées simultanément en temps et en fréquence. L'analyse en temps et en fréquence fournit une approche pratique pour séparer les déplacements locaux des déplacements hautes fréquences qui conduisent à une translation significative du diffusant. Les événements locaux sont quantifiés par la fluctuation du contour du diffusant, notée msc , (voir [équation \(III.28\)](#)), dont on peut s'attendre à ce que la valeur atteigne rapidement une limite quand l'échelle de fréquence est plus petite que les fréquences propres du diffusant. De plus, cette approche apporte un cadre général pour échantillonner les longueurs caractéristiques des sauts et les temps d'attente entre sauts à une échelle de temps donnée.

La [figure IV.15](#) présente le msd , le msc , la distance visitée depuis la position initiale et le rayon de giration correspondant aux trajectoires décrites par les [figures IV.14\(a-b,d-e,g-h\)](#). La distance maximale atteinte depuis la position initiale confirme que la cellule modélisée a été convenablement explorée au moins suivant ses plus petites dimensions pour les trois molécules ([figures IV.15\(c,g,k\)](#)). La présence de perturbations dans la distance visitée au cours de la simulation confirme une apparente combinaison de déplacements rapides séparés par des périodes plus longues associées à des événements complexes pendant lesquels la position du centre de gravité ne change pas significativement.

Les msd reportés pour différentes échelles de temps, τ , en fonction de la durée de la simulation, sont pratiquement homothétiques pour des valeurs de τ supérieures à 10 ps. A une échelle de temps donnée, des augmentations locales dans les valeurs du msd peuvent être associées à de probables événements translatifs dès que les valeurs du msd deviennent supérieures aux valeurs du msc . En termes statistiques, un saut est supposé se produire quand la variance de la position du centre de gravité est plus grande que la variance moyenne des fluctuations de la position des atomes de la molécule, quand la position de son centre de gravité et ses axes d'inertie sont supposés inchangés.

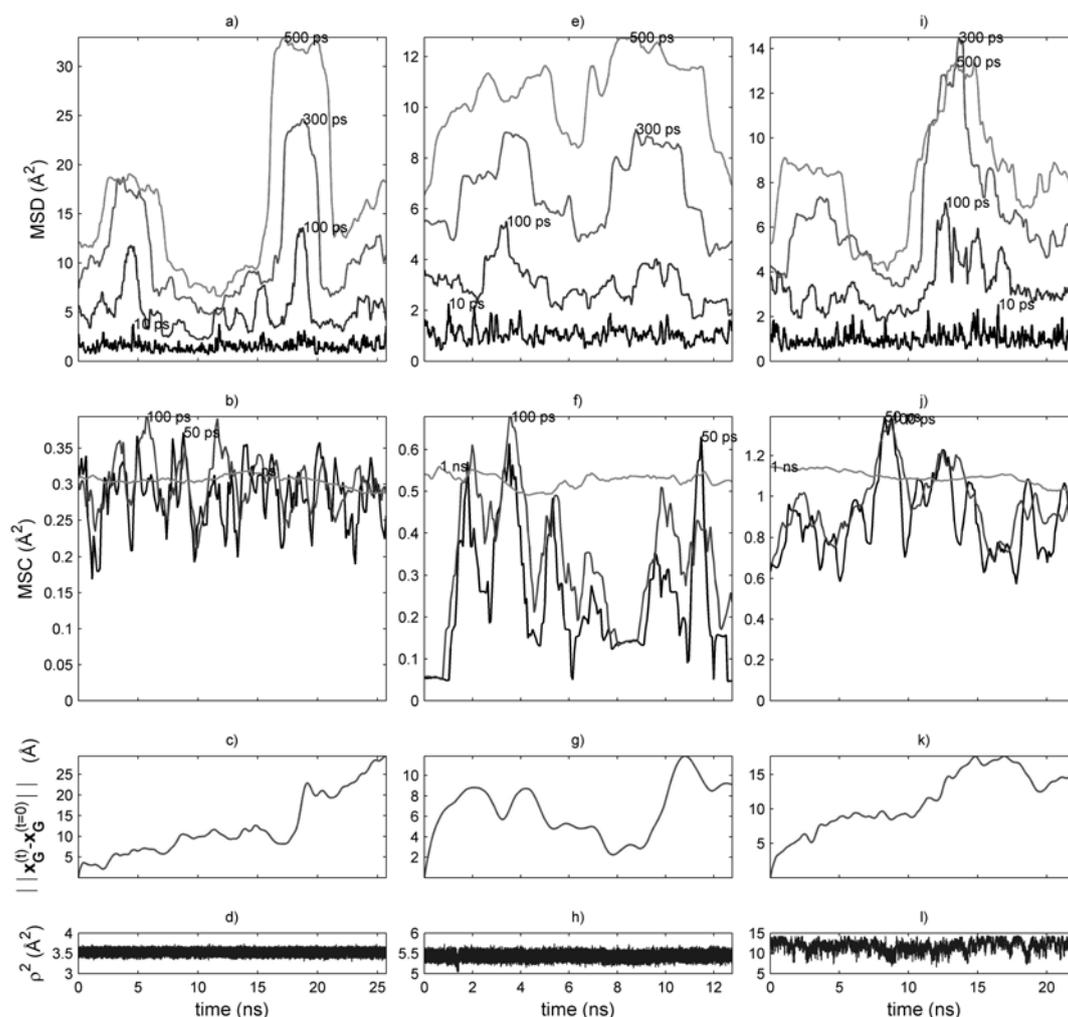


Figure IV.15 : msd , msc , distance visitée depuis la position initiale et rayon de giration pour des molécules caractéristiques : (a-d) anisole (25 ns simulées), (e-h) limonène (12 ns simulées) et (i-l) décane (22 ns simulées).

Les valeurs du msc fluctuent beaucoup et à haute fréquence pendant les simulations. Elles convergent cependant rapidement vers une valeur asymptotique qui semble indépendante du temps de simulation pour des valeurs de τ supérieures à 10 ps. Pour $\tau = 1$ ns, les valeurs asymptotiques atteintes sont de 0,3, 0,5 et 1,1 Å² respectivement pour l'anisole, le limonène et le décane. Les fluctuations observées pour le rayon de giration de molécules rigides comme l'anisole et le limonène sont d'amplitude inférieure à 0,4 Å et oscillent à haute fréquence (temps de corrélation inférieurs à 50 ps). Au contraire, les fluctuations du rayon de giration du décane sont plus grandes et incluent deux composantes : une composante haute fréquence d'amplitude proche de 3 Å et une composante basse fréquence atteignant 7 Å. En conséquence, les déplacements du centre de gravité du décane sont plutôt à mettre en relation avec la torsion de la molécule qu'avec une translation globale.

A partir de l'analyse des fluctuations du contour des molécules, les événements translatifs de plus faible amplitude sont clairement identifiés à des échelles de temps τ supérieures à 10, 30 et 50 ps, respectivement pour l'anisole, le limonène et le décane. Par ailleurs, quand τ augmente, plusieurs petits pics relevés sur le *msd* semblent se mêler pour ne plus former qu'un seul pic. A titre d'illustration, le grand saut identifié sur la [figure IV.14\(a\)](#), entre la position (0, -4 Å) et la position (0, -10 Å) correspond à une impressionnante augmentation des valeurs du *msd* reportées sur la [figure IV.15\(a\)](#) entre 15 et 22 ns. Ce grand saut identifié à $\tau = 500$ ps est à mettre en relation avec au moins quatre sauts intermédiaires à $\tau = 100$ ps. Au contraire, la présence à une échelle de temps donnée de longs événements perturbant la diffusion est détectée par une diminution des valeurs du *msd* au-dessous de la ligne de base du *msd*. De plus, les confinements des trajectoires au cours de la simulation sont mis en évidence par une augmentation des valeurs du *msd* de façon non proportionnelle à τ .

A partir des trajectoires simulées, les déplacements aléatoires de la molécule d'anisole sont associés à une succession de sauts élémentaires dont la longueur caractéristique est proche de son rayon de giration, à savoir 3,5 Å ([figure IV.15\(c\)](#)). Une succession rapide de réorientations du cycle de l'anisole est très vraisemblable au cours de la simulation et peut être responsable des trajectoires pratiquement balistiques observées entre les sites de sorption ([figure IV.14\(a\)](#)). Chaque étape de saut est séparée d'une autre par des périodes d'attente pendant laquelle la molécule garde une certaine mobilité. A des échelles de temps similaires, le limonène, avec un rayon de giration 60 % plus grand que celui de l'anisole, présente des sauts d'amplitude un tiers inférieure à ceux de l'anisole. Les événements translatifs sont alors uniquement associés à la réorientation de parties seulement de la molécule, et ces événements translatifs sont plus fréquemment suivis d'événements entravant la diffusion (temps d'attente).

Comme il a été mentionné avant, le déplacement de la molécule de décane résulte d'une combinaison complexe d'oscillations de son centre de gravité provoquées par des torsions, flexions et étirements. A des échelles de temps supérieures à 10 ps, les événements responsables d'une translation sont suivis par de longues périodes durant lesquelles la molécule est confinée ou entremêlée avec les chaînes de polymère. Ce phénomène est notamment mis en évidence par le croisement des courbes de *msd* provenant de différentes échelles de temps. En conséquence, les valeurs du *msd* associent au décane une mobilité ponctuellement plus grande que celle du limonène (certaines translations du décane sont d'amplitude supérieure à celle du limonène) mais globalement plus faible (moins de sauts ou d'événements translatifs).

2.2. Distribution des longueurs de sauts et des temps d'attente entre sauts

Les analyses en temps-fréquence montrent que le processus de saut est contrôlé à la fois par la longueur des sauts et par le temps d'attente entre deux sauts consécutifs. Les longueurs caractéristiques des sauts sont évaluées à partir des fluctuations des valeurs du *msd*, à une échelle de temps donnée. Les temps d'attente sont définis par la durée pendant laquelle les valeurs du *msd* diminuent de façon monotone, à une échelle de temps donnée. Afin de distinguer les "véritables" sauts des fluctuations naturelles du contour de la molécule, seules les fluctuations du *msd* supérieures à sa valeur asymptotique sont considérées.

La [figure IV.16](#) introduit les distributions cumulées des longueurs quadratiques des sauts (l^2) supérieures à $0,1 \text{ \AA}^2$ et les distributions cumulées correspondant aux temps d'attente entre sauts (v^{-1}). Les résultats sont échantillonnés sur l'ensemble des simulations ([tableau III.11](#)) pour toutes les molécules testées, pour trois échelles de temps glissantes τ (50, 500 et 1000 ps), et sont normalisés pour une simulation théorique équivalente de 10 ns. Dans le but de comparer les résultats entre les simulations NEMD et NEMDsc, les distributions des longueurs des sauts et des temps d'attente entre sauts obtenues sans introduire de canal plan dans la cellule modélisée sont aussi reportées pour l'anisole, le limonène et le décane.

De plus, en accord avec la théorie de l'état de transition, nous avons également indiqué sur la [figure IV.16](#) les énergies libres d'activation correspondant à la hauteur de la barrière énergétique que doit franchir le diffusant pour effectuer un saut, et notée A^\ddagger . Les énergies libres reportées sur les [figures IV.16\(d-f\)](#) sont exprimées à partir des temps d'attente entre sauts :

$$A^\ddagger = \ln(t_w/t_0) \cdot k_B \cdot T \quad (\text{IV.2})$$

avec t_w le temps d'attente entre sauts et t_0 l'inverse du facteur pré-exponentiel défini par $h/(k_B \cdot T)$ dans l'ensemble canonique, h et k_B étant respectivement les constantes de Planck et de Boltzmann.

La classification du comportement des molécules ne se trouve pas significativement modifiée par l'échelle de temps considérée. Seuls les longueurs de saut les plus grandes et les temps d'attente les plus longs, en plus du nombre d'occurrences, sont modifiés.

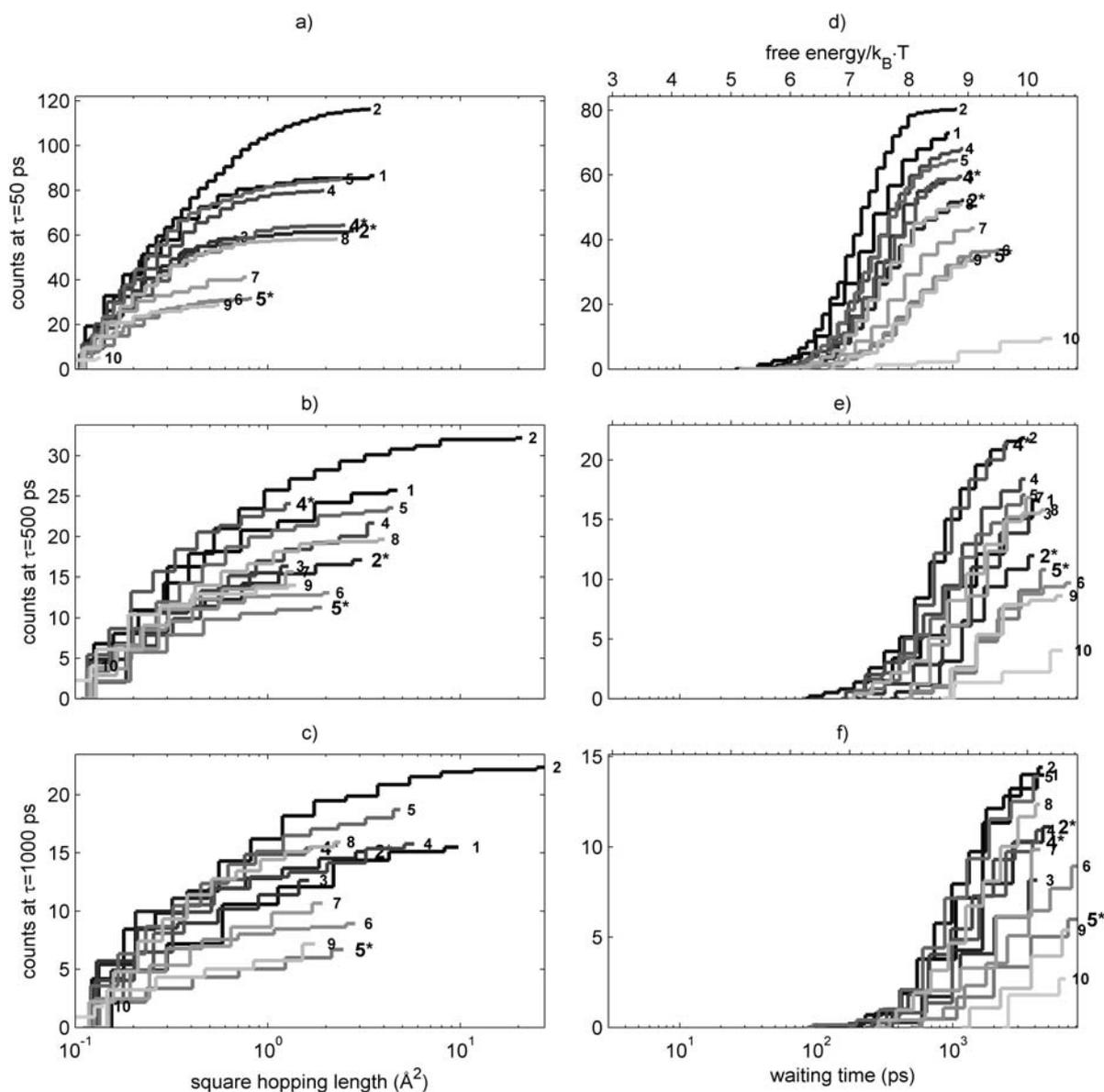


Figure IV.16 : Distribution cumulée (a-c) des longueurs quadratiques des sauts (l^2) et (d-f) des temps d'attente entre sauts (ν^{-1}) échantillonnée sur l'ensemble des simulations, pour différentes échelles de temps τ (fenêtres glissantes). Les résultats sont normalisés pour une simulation théorique de 10 ns. Les temps d'attente sont également exprimés dans le cadre de la théorie de l'état de transition en énergie libre correspondant à la hauteur de la barrière énergétique que doit franchir le diffusant pour effectuer une translation et donc diffuser.

(1) heptane (2) anisole (3) β -pinène (4) limonène (5) décane (6) BHT (7) bisphénol A (8) chimassorb 90 (9) fluorescéine (10) rubrène. (2*) (4*) (5*) correspondent aux trajectoires obtenues par les simulations NEMDsc (sans canal plan), respectivement pour l'anisole, le limonène et le décane.

Quand l'échelle de temps augmente, le nombre de sauts détectés et de périodes d'attente diminue considérablement, notamment du fait que les petites fluctuations de msd ne sont plus discernables ; mais la probabilité d'échantillonner de grands sauts ou de longues périodes d'attente devient plus importante. Il est à souligner que la valeur maximale des temps d'attente, ou de façon équivalente le maximum d'énergie libre (barrière énergétique), est pratiquement la même pour toutes les molécules testées à l'exception du rubrène. Pour les échelles de temps inférieures à 500 ps, l'échantillonnage des temps d'attente ne se trouve pas limité par la durée des simulations elles-mêmes, les valeurs maximales étant significativement plus grandes que la durée des simulations ([tableau III.11](#)). Pour les échelles de temps supérieures, la fréquence des longs temps d'attente est en revanche moins bien échantillonnée et les valeurs maximales convergent vers la durée des simulations. En effet, pendant une simulation caractéristique de 10 ns analysée à une échelle de temps de 1 ns, toutes les molécules apparaissent au moins une fois entremêlées avec les chaînes de polymère pendant plus de 2 ns, avec une barrière énergétique proche de $10 k_B \cdot T$ (ou $25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). En outre, les simulations NEMDsc conduisent à des temps d'attente similaires à ceux observés lors des simulations NEMD, mais en revanche le nombre de sauts est plus petit. Les valeurs maximales des longueurs de saut restent toutefois inchangées. Afin d'éviter d'éventuels artefacts lors de la comparaison des molécules, comme la prise en compte du poids relatif des "trop petites" transitions et des "trop longs" temps d'attente, les distributions sont comparées respectivement en fonction du 80^{ème} percentile des valeurs dans le [tableau IV.2](#).

Plus précisément, l'anisole est la molécule la plus mobile avec les plus grands sauts, jusqu'à 36 \AA^2 (le 80^{ème} percentile donne $1,3 \text{ \AA}^2$ pour $\tau = 1 \text{ ns}$), et des temps d'attente intermédiaires (le 80^{ème} percentile donne 1,8 ns). L'heptane montre une mobilité similaire avec les valeurs des 80^{èmes} percentiles des longueurs quadratiques des sauts et des temps d'attente entre sauts respectivement égales à $1,8 \text{ \AA}^2$ et 2 ns pour $\tau = 1 \text{ ns}$. A des échelles de temps inférieures, le décane et l'heptane présentent des comportements similaires. La longueur quadratique des sauts est toutefois deux fois inférieure pour le décane à $\tau = 1 \text{ ns}$ avec une valeur du 80ème percentile égale à $0,94 \text{ \AA}^2$. Le limonène, qui comporte un cycle non aromatique, présente des valeurs intermédiaires entre le décane et l'anisole, avec des valeurs du 80^{ème} percentile comprises entre 0,42 et $1,1 \text{ \AA}^2$ et entre 0,45 et 2,1 ns respectivement pour la longueur quadratique de saut et le temps d'attente, pour $\tau > 50 \text{ ps}$. Le β -pinène, qui inclut un double cycle ponté, a une plus faible mobilité avec une longueur quadratique de saut maximale inférieure à $1,8 \text{ \AA}^2$ (le 80^{ème} percentile donne $0,72 \text{ \AA}^2$ pour $\tau = 1 \text{ ns}$).

Tableau IV.2 : 80^{ème} percentile des valeurs des longueurs de sauts et des temps d'attente entre sauts pour les diffusants testés au cours des simulations NEMD. Anisole, limonène* et décane* désignent les molécules testées dans les simulations NEMDsc (sans canal plan initial). Les valeurs des barrières énergétiques sont aussi reportées en fonction de $k_B \cdot T$.*

Diffusant	Echelle de temps, τ (ps)	Longueur quadratique des sauts, l^2 (Å ²)	Temps d'attente entre sauts, ν^{-1} (ns)	Barrière énergétique ($\times k_B \cdot T$)
heptane	100	0,43	0,40	7,8
	500	0,89	2,2	9,5
	1000	1,8	2,0	9,4
anisole	100	0,66	0,32	7,6
	500	1,1	1,3	9,0
	1000	1,3	1,8	9,3
anisole*	100	0,36	0,52	8,1
	500	0,77	2,1	9,5
	1000	0,65	2,8	9,8
β -pinène	100	0,32	0,45	8,0
	500	0,53	2,0	9,4
	1000	0,72	2,9	9,8
limonène	100	0,42	0,45	8,0
	500	1,1	1,7	9,2
	1000	0,82	2,1	9,5
limonène*	100	0,43	0,50	8,1
	500	0,41	1,3	9,0
	1000	0,54	2,1	9,5
décane	100	0,38	0,42	7,9
	500	0,72	1,7	9,2
	1000	0,94	2,0	9,4
décane*	100	0,28	0,87	8,6
	500	0,43	3,5	10,0
	1000	1,0	4,8	10,3
BHT	100	0,26	0,85	8,6
	500	0,42	2,7	9,7
	1000	0,43	5,0	10,3
bisphénol A	100	0,30	0,64	8,3
	500	0,52	2,3	9,6
	1000	0,87	3,8	10,1
chimassorb 90	100	0,34	0,50	8,1
	500	0,72	2,0	9,4
	1000	0,59	2,6	9,7
fluorescéine	100	0,21	0,84	8,6
	500	0,31	2,3	9,6
	1000	1,1	5,2	10,4
rubrène	100	0,10	2,2	9,5
	500	0,12	5,2	10,4
	1000	0,16	5,8	10,5

Les molécules encombrées (comme le BHT) et les molécules comportant plus d'un cycle aromatique (groupe incluant le bisphénol A, le chimassorb 90 et la fluorescéine) sont soumises à des temps d'attente (et évènements confinant leurs déplacements) plus longs, avec des valeurs du 80^{ème} percentile variant entre 2,6 et 5 ns pour $\tau = 1$ ns. Le rubrène, qui comprend 8 cycles aromatiques, apparaît comme un cas spécial, avec des longueurs quadratiques de saut qui n'augmentent pas significativement quand l'échelle de temps augmente. La durée des temps d'attente est si longue qu'il n'est possible de détecter qu'un nombre très restreint d'évènements autres que la fluctuation du contour de la molécule (de 1 à 4 évènements au cours d'une simulation de 10 ns).

2.3. Analyse de l'échantillonnage

Bien que l'échantillonnage réalisé ne soit pas représentatif, il s'agit ici d'identifier des biais éventuels introduits par la stratégie de simulation de dynamique moléculaire hors équilibre mise en place.

2.3.1. Comparaison des simulations avec (NEMD) et sans canal plan (NEMDsc)

De façon pratique, il s'avère très difficile de distinguer les trajectoires dérivées des simulations NEMD et NEMDsc lorsque la durée simulée dépasse 1 ns. Afin d'illustrer la similitude des comportements et par conséquent la consistance du processus de diffusion par sauts mis en évidence à partir des simulations NEMD, la [figure IV.17](#) présente les trajectoires de molécules d'anisole, de limonène et de décane issues de simulations NEMDsc (sans canal plan initial) de durée supérieure à 18 ns. Ces résultats sont à comparer à ceux obtenus à partir des simulations NEMD et représentés sur la [figure IV.14](#).

Par analogie avec le protocole utilisé pour les simulations NEMD, deux molécules sont insérées dans la cellule initiale. Cette méthodologie nécessite de construire et de minimiser la cellule de polymère en présence des deux diffusants. La position de chaque molécule n'est alors plus contrôlée et un échantillonnage devient nécessaire pour évaluer un effet possible de la position initiale de chaque molécule. Cette contrainte est surmontée dans les simulations NEMD puisque les couches de polymère sont construites sans diffusant ; tous

les diffusants testés sont par la suite insérés dans un même canal plan avant une rapide minimisation, la position de tous les atomes du polymère étant fixe.

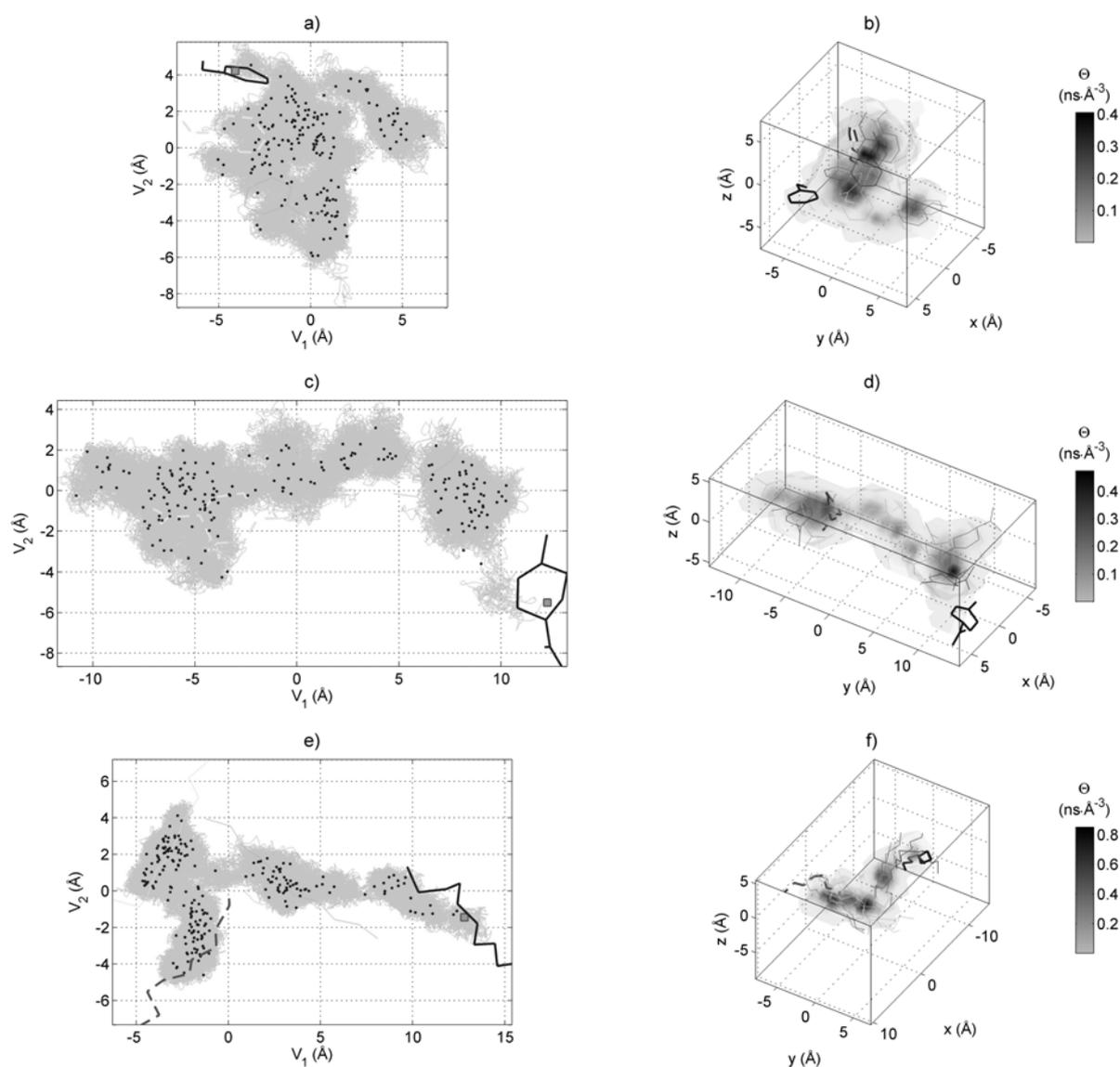


Figure IV.17 : Trajectoires issues de simulations NEMDsc (sans canal plan) pour l'anisole (a-b), le limonène (c-d) et le décane (e-f). La durée des simulations est comprise entre 18 et 20 ns.

(a), (c) et (e) : trajectoires des diffusants projetées sur leur plan d'inertie. La trajectoire du centre de gravité est représentée en trait continu. Chaque petit disque noir représente la position du centre de gravité toutes les 100 ps. Sa position initiale est indiquée par un carré plus grand. La configuration initiale du diffusant est dessinée en trait gras continu, sa configuration finale en traits gras pointillés. (b), (d) et (f) : distribution spatiale du temps de séjour, Θ , correspondant respectivement à (a), (c) et (e). L'enveloppe externe de la trajectoire du centre de gravité du diffusant est représentée sous forme de surface transparente incluant plusieurs configurations du diffusant au cours de la simulation.

Les simulations NEMDsc génèrent des trajectoires aux particularités similaires, où les temps de séjour maximaux sont obtenus près d'un petit nombre de sites fort semblables aux sites de sorption décrit précédemment. Les comportements des diffusants alternent entre des événements qui confinent la trajectoire et qui sont en rapport avec les rapides fluctuations du contour des molécules, et des événements rares dont les dimensions caractéristiques varient avec l'échelle de temps considérée. La translation se déroule comme le résultat de petites réorientations ou petits basculements de la molécule. Les analyses en temps-fréquence montrent que le nombre d'évènements contribuant au confinement de la trajectoire est significativement plus grand dans les simulations NEMDsc que dans les simulations NEMD (figure IV.17). Les simulations NEMD étant sensées converger de façon asymptotique vers les simulations NEMDsc, nous avons comparé de façon plus détaillée les différences entre les deux méthodologies. Il s'agit de comparer le comportement à long terme des simulations NEMD avec le régime transitoire initial, quand les fluctuations de densité locale sont maximales au sein de la cellule modélisée. Plus particulièrement, l'effondrement initial du canal est envisagé pour promouvoir les trajectoires balistiques, alors que le régime à moyen terme est présumé conduire à un confinement de la molécule.

Une comparaison plus détaillée entre les résultats issus des simulations NEMD et NEMDsc est donnée sur la figure IV.18, en reportant sur une échelle log-log les valeurs du msd pour les molécules d'anisole, de limonène et de décane. Les différences possibles entre les petites et grandes échelles de temps sont analysées en extrayant les valeurs du msd :

- à partir de la totalité de la simulation à l'exception des 100 premières ps ;
- à partir des 100 premières ps uniquement.

Le msd varie comme une loi en puissance de l'échelle de temps dont l'exposant critique, $\partial \log(msd)/\partial \log \tau$, est aussi variable avec l'échelle de temps. Les déplacements non corrélés du centre de gravité sont mis en évidence pour un exposant égal à 1, tandis qu'un comportement hyper-diffusif dû à de grands sauts ou un comportement sous-diffusif dû à un enchevêtrement avec les chaînes de polymère sont identifiés par des exposants respectivement supérieur et inférieur à 1.

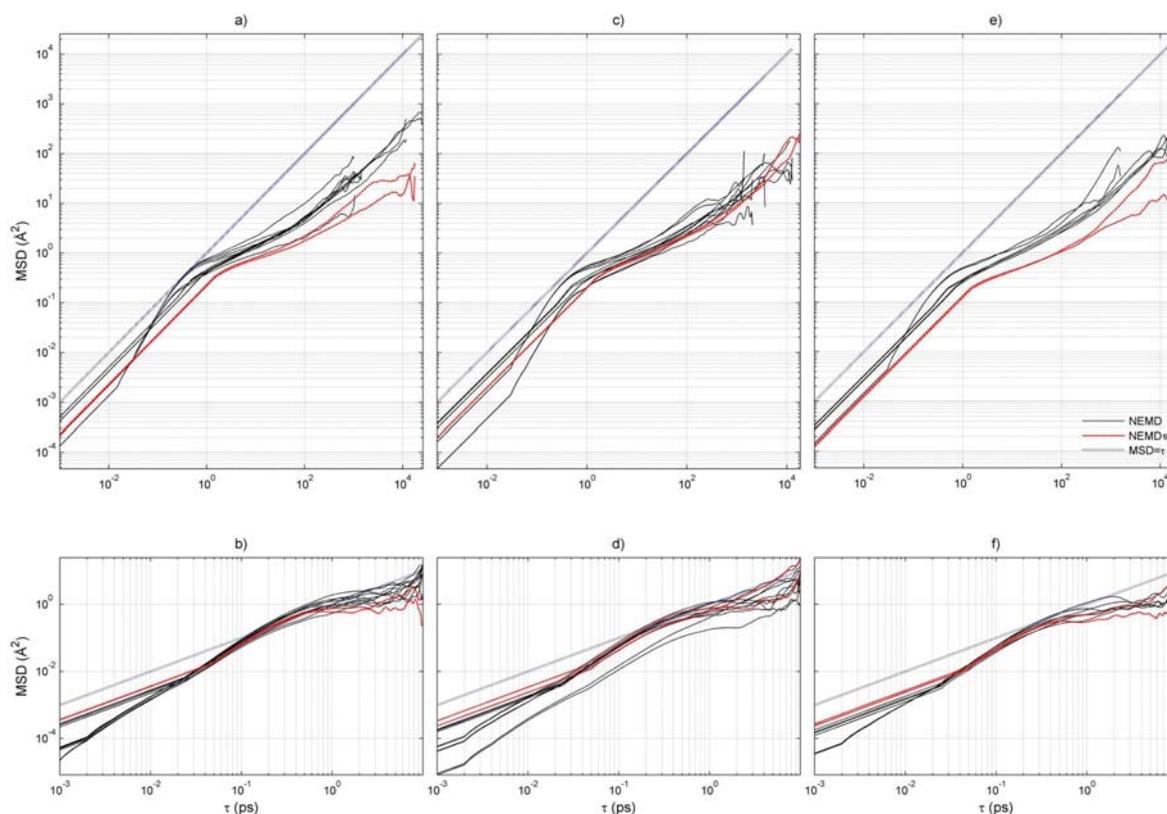


Figure IV.18 : Msd dans un référentiel (x',y',z') mis à jour (voir [équation \(III.33\)](#)) en fonction du temps pour trois molécules caractéristiques : (a-b) l'anisole, (c-d) le limonène et (e-f) le décane, au cours de simulations NEMD et NEMDsc. (a), (c) et (e) : msd basé sur la totalité de la simulation (exceptées les 100 premières ps). (b), (d) et (f) : msd basé sur les 100 premières ps.

En écartant les 100 premières ps, un comportement similaire avec l'échelle de temps est observé pour toutes les molécules au cours des simulations NEMD et NEMDsc. Pour les échelles inférieures à 1 ps, des mouvements non corrélés sont identifiés pour toutes les simulations à l'équilibre ou près de l'équilibre ([figures IV.18\(a,c,e\)](#)). En accord avec l'[équation \(III.26\)](#), ces mouvements correspondent à des coefficients de diffusion apparents compris entre 10^{-9} and $10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ quelle que soit la simulation NEMD ou NEMDnc. Ces très fortes valeurs ne sont pas réalistes pour le transport de molécules de masse intermédiaire dans une phase condensée et sont plutôt à rapprocher des fluctuations aléatoires du contour des diffusants. En effet, les valeurs du *msd* sont inférieures aux valeurs maximales du *msc* évaluées pour ces molécules ([figure IV.15](#)). Entre 0,1 et 1 ps, des simulations NEMD montrent un comportement hyper-diffusif (et balistique) conduisant à de plus fortes valeurs du *msc*. Ce comportement est à mettre en relation avec les mouvements rapides et concertés au sein de la molécule ([figure IV.11](#)), en raison des valeurs du *msd* inférieures aux valeurs

asymptotiques du *msc*. Cette tendance n'a jamais été soulignée dans le cas des simulations NEMDsc.

A des échelles de temps supérieures, le régime diffusif apparent ou hyper-diffusif disparaît et l'exposant critique décroît jusqu'à 0,5. Parce que le régime sub-diffusif est prolongé pendant des périodes qui varient en fonction du diffusant considéré, il est légitime de le mettre en relation avec le temps caractéristique nécessaire au diffusant pour explorer son espace de configurations à l'intérieur d'un site de sorption. A ces échelles, les déplacements aléatoires des diffusants sont contraints par les fortes interactions avec les chaînes de polymère. A des échelles de temps supérieures à 10^2 ou 10^3 ps, un caractère aléatoire est retrouvé dans les déplacements des diffusants et des pentes pratiquement unitaires sont observées. Les coefficients de diffusion à "long-terme" correspondants sont environ une décade plus faibles que ceux à "court-terme". En raison d'un échantillonnage insuffisant, la décorrélation des déplacements du centre de gravité n'est pas observée pour la molécule de plus grand volume et plus grande masse, le rubrène, et est observée de façon moins évidente pour les molécules encombrées comme le BHT et les molécules comportant plusieurs cycles (bisphenol A, chimassorb 90, fluorescéine). Il faut également noter que les simulations NEMD et NEMDsc conduisent à des coefficients de diffusion apparents qui ne sont pas significativement différents à des échelles de temps supérieures à 100 ps, lorsque les "véritables" déplacements aléatoires du centre de gravité sont observés (figure IV.18(c)).

Les différences entre les simulations NEMDsc et NEMD sont seulement discernables pendant les 100 premières ps des simulations NEMD (figures IV.18(b,d,f)). Les simulations NEMD montrent un régime initial diffusif très court parfois suivi d'une trajectoire balistique du centre de gravité principalement dans le plan du canal initial. En raison des déplacements corrélés, seulement quelques degrés de liberté des atomes diffusants sont explorés et les valeurs du *msd* dérivées des simulations NEMD ont tendance à être inférieures à celles issues des simulations NEMDsc où aucune restriction directionnelle n'intervient. De plus, il faut souligner que les simulations NEMDsc conduisent aussi à des trajectoires balistiques quand l'espace des configurations des diffusants est insuffisamment échantillonné.

2.3.2. Influence de la durée de la simulation

A titre d'illustration, la figure IV.19 présente la trajectoire de la plus petite MTA testée durant la simulation la plus longue (0,1 μ s) testée avec le protocole NEMD retenu.

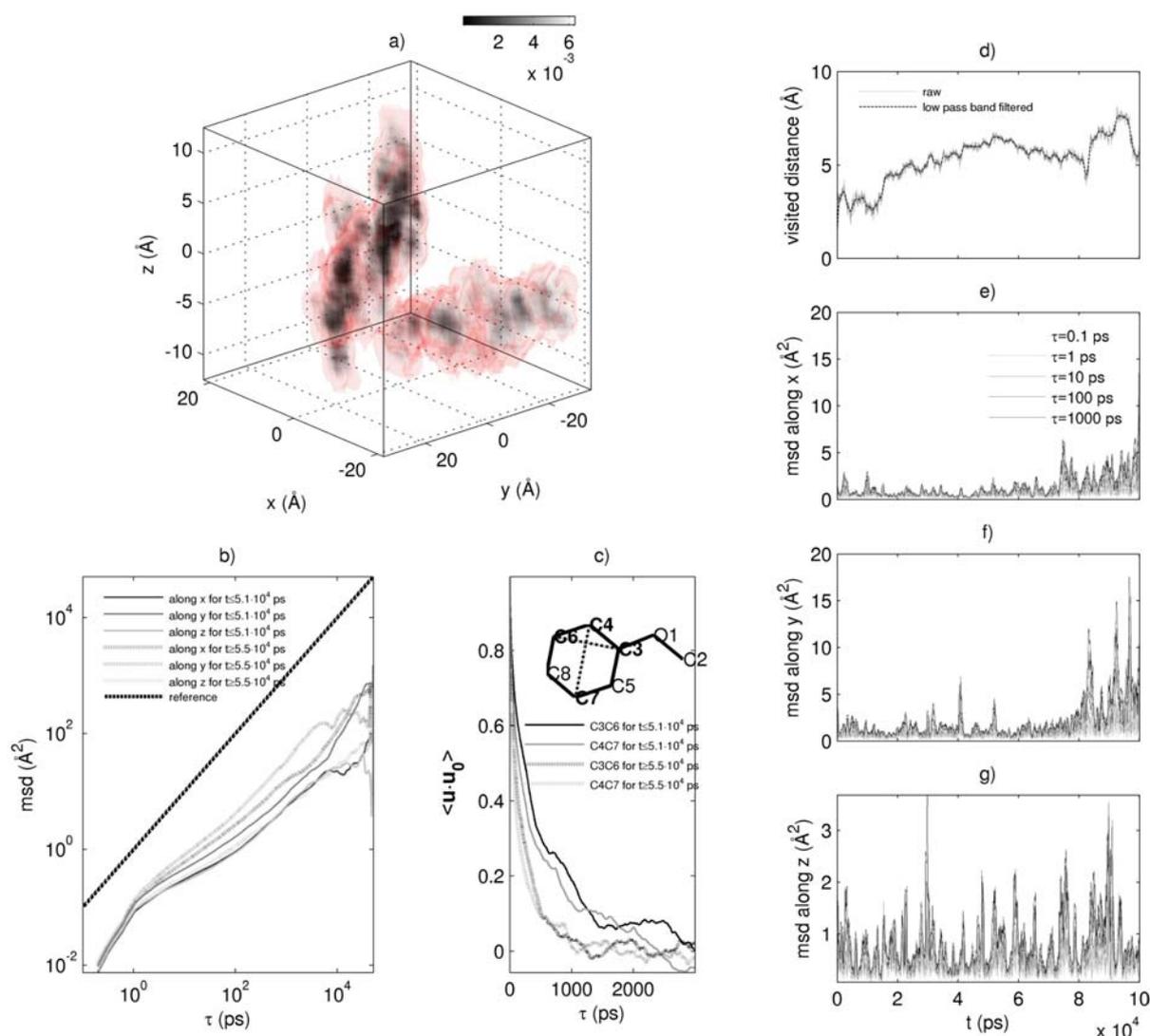


Figure IV.19 : Trajectoire d'une molécule d'anisole lors d'une simulation de 0.1 μ s à 298 K :
 a) cartographie du temps de séjour, b) variance de la position (msd) de la molécule diffusante,
 c) autocorrélation de deux vecteurs orthogonaux, d) distance visitée par la molécule, e-g) variance
 (msd) analysée en fonction du temps de simulation (t) et de la période d'observation (τ).

Dans le cas présenté sur la **figure IV.19**, une marche aléatoire de très grande amplitude, de plusieurs fois la longueur de la molécule d'anisole, est observée. La molécule s'est retournée plusieurs fois sur elle-même et a perdu complètement mémoire de son orientation passée. Pour l'anisole, molécule approximativement plane, et pour le protocole retenu, les temps de relaxation suivant son plus petit et son plus grand axe sont approximativement de 1 et 2 ns.

La trajectoire est constituée d'une succession de sauts (réorientations brutales) et de piégeage entropique (fluctuations de la position sans translation significative). Les événements correspondant à un piégeage sont identifiés par un long temps de séjour (**figure**

IV.19(a)), les événements translatifs le long de chacun des axes sont identifiés par une fluctuation plus importante de la position du centre de gravité (figures IV.19(e-g)).

Pour un temps de simulation inférieur à 50 ns, la réorientation des chaînes de triacontane due à la cristallisation ne modifie pas l'échantillonnage des événements translatifs (figures IV.19(e-g)). Au-delà, le matériau présente un niveau d'ordre suffisant pour faciliter la translation. Parce que le canal plan créé dans le matériau au début de la simulation est orienté dans le plan (x,y) , l'orientation des chaînes se produit également dans la même direction et facilite la translation dans des directions parallèles (figures IV.19(b,e-g)). Il est important que la relaxation de la molécule d'anisole (réorientation sur elle-même) ne soit pas affectée par l'orientation des chaînes (figure IV.19(c)). Une analyse détaillée des événements translatifs dans l'espace de conformation de la molécule d'anisole montre que la translation de la molécule d'anisole ne se produit de manière quasi exclusive que dans la direction du plan d'inertie minimale (c'est-à-dire dans le plan du cycle). Une translation par basculement de cycle est très hautement improbable. Ainsi, c'est la concordance des orientations des chaînes avec le plan du cycle qui permet la translation. Quand cet alignement coopératif n'est pas possible, la molécule "vibre" le long de son plan d'inertie minimale, mais sans entraîner une translation significative de son centre de gravité.

La figure IV.20 compare la distribution des déplacements le long des axes x , y et z avant et après 50 ns de simulation, pour différentes échelles de temps τ . Plus la distribution est centrée sur 0, plus la marche aléatoire est correctement échantillonnée (c'est-à-dire sans biais).

Jusqu'à $\tau = 100$ ps, la marche aléatoire semble correctement échantillonnée, et peu de différences sont visibles suivant les axes et suivant la durée de la simulation. A partir de $\tau = 1$ ns, des différences de comportement apparaissent entre l'échantillonnage sur les 50 premières ns et celui sur la suite de la simulation. A des échelles de temps supérieures, l'échantillonnage n'est plus aussi bon, principalement au-delà de 50 ns de simulation. Ce résultat traduit les déplacements de l'anisole préférentiellement le long des chaînes orientées du polymère.

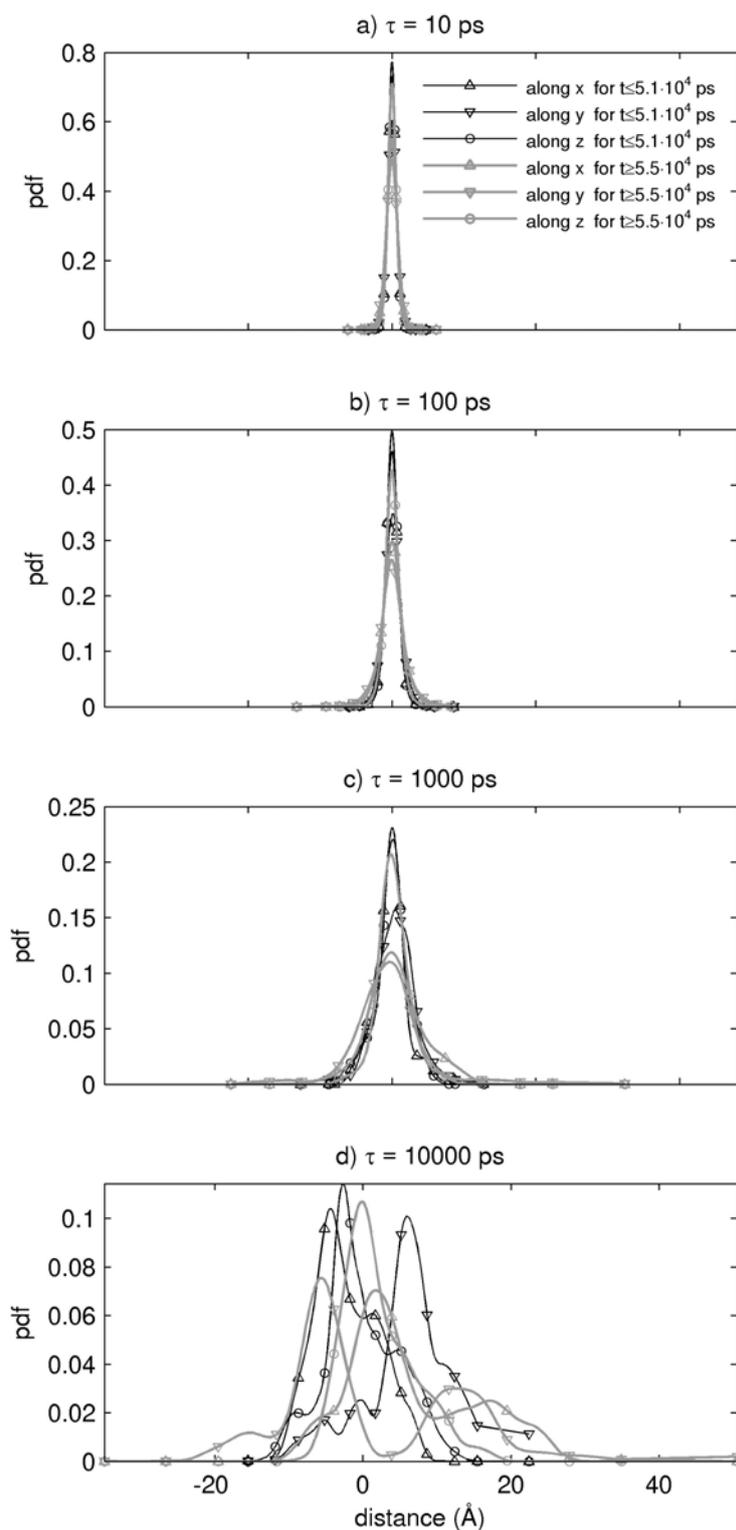


Figure IV.20 : Distribution des déplacements le long des axes x, y et z, avant et après 50 ns de simulation, pour différentes échelles de temps τ . Cas de l'anisole à température ambiante.

2.3.3. Capacité d'échantillonnage à température ambiante

Afin de démontrer la plus grande capacité à échantillonner des événements translatifs à température ambiante qu'à haute température, des simulations ont été réalisées avec le même protocole et le même état initial à 298K et à 450 K pour la molécule de limonène. Les résultats sont présentés sur la [figure IV.21](#) pour une même densité de matériau.

L'indépendance des événements translatifs est identifiée à partir de l'augmentation linéaire entre la variance de la position du centre de gravité (msd) avec l'échelle d'observation (τ). Sur une échelle log-log du msd en fonction de τ , l'indépendance des sauts se traduit par une évolution parallèle à la courbe de référence de pente unitaire. L'indépendance est obtenue pour des valeurs de τ supérieures à 0,5 ns à 298K et supérieures à 10 ns à 450 K. Ce constat peut paraître d'autant plus surprenant que le coefficient de diffusion identifié à partir de la partie linéaire à 450 K est jusqu'à 10 fois plus élevé (le msd est 10 fois plus élevé) que le coefficient de diffusion identifié à 298K. Le paradoxe apparent s'explique par le fait que la position du centre de gravité est associée à des fluctuations plus importantes à haute température, sans toutefois que cela n'implique une décorrélation plus rapide des positions de la molécule. Les événements translatifs ne sont que partiellement couplés aux mouvements locaux fussent-ils plus rapides, comme le montre la relaxation 10 à 20 fois plus rapide du limonène à 450 K. C'est la dynamique des mouvements coopératifs des chaînes du polymère qui favorise ou freine la diffusion des MTA. Pour une densité 20 % inférieure, [Karlsson et al. \[2002\]](#) ont identifié une relaxation du limonène à 450 K dix fois plus rapide et un coefficient de diffusion seulement 2 fois supérieur à celui obtenu ici ($9 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Par ailleurs, l'énergie d'activation déduite des résultats à 298 K et 450 K est comprise entre 15 et 18 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et sous-estime fortement l'énergie d'activation réelle attendue ($31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) pour le polyéthylène amorphe. Cette différence est attribuée au protocole hors équilibre utilisé dans les simulations à 298 K qui conduit à surestimer le coefficient de diffusion à 298 K. Nous rappelons toutefois que l'objectif n'était pas d'accéder à la fréquence réelle des sauts des MTA mais d'échantillonner dans des conditions réalistes les événements qui conduisent à la translation des MTA sur le long terme et donc à leur diffusion.

A température plus élevée, l'amplitude des fluctuations locales augmente, les mouvements locaux sont plus rapides mais également plus bruités. Dans le même temps, l'augmentation de la température n'implique pas une longueur de saut plus grande (seulement

une fréquence plus élevée). L'écart entre fluctuations locales et mouvements translationnels devient alors plus difficilement distinguable.

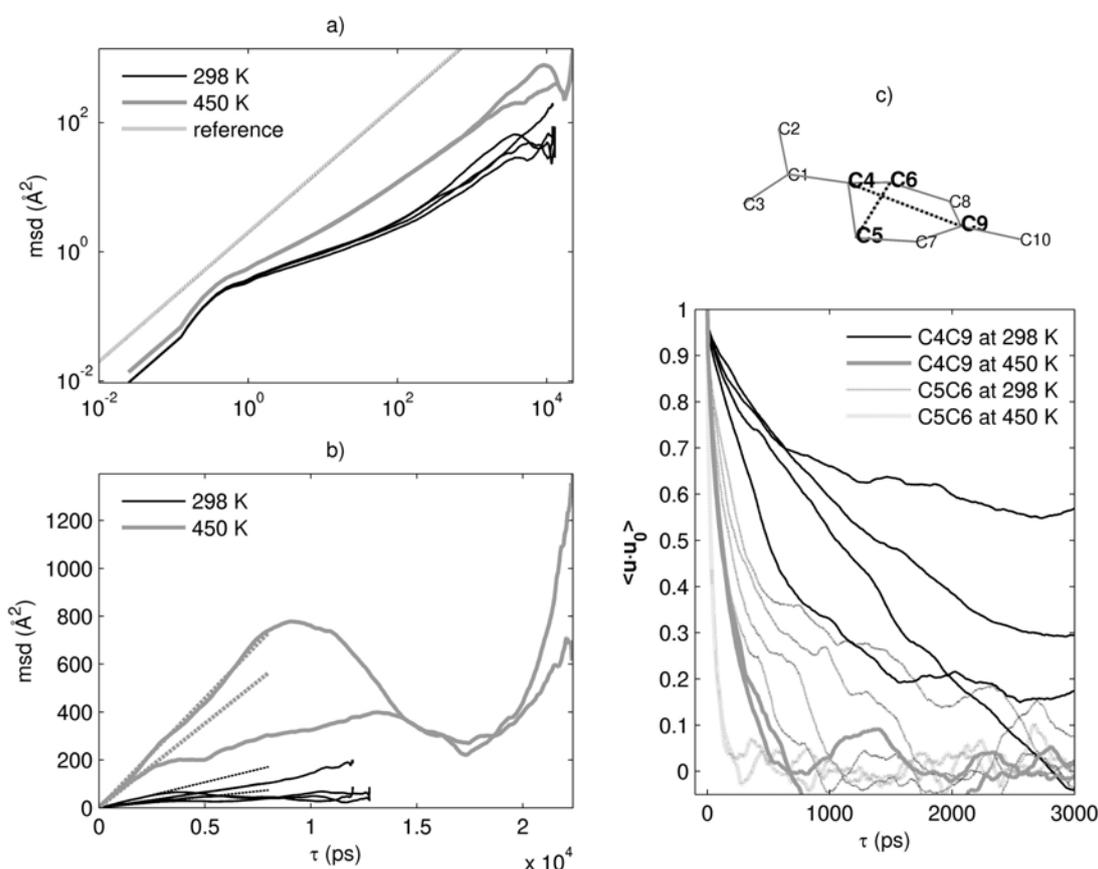


Figure IV.21 : Comparaison des trajectoires d'une molécule de limonène à 298K et 450 K de simulations supérieures à 10 ns : a-b) variance de la position (msd) de la molécule diffusante, b) autocorrélation de deux vecteurs principaux.

La [figure IV.22](#) compare la distribution des déplacements pour 6 simulations de la dynamique moléculaire dans le cas du limonène (4 répétitions à 298 K et 2 répétitions à 450 K), pour différents τ . Plus la gaussienne s'écarte de 0, plus la marche aléatoire est biaisée. De plus, le point d'inflexion de la gaussienne doit être visible pour un bon échantillonnage. Les différences entre simulations à 298 K et à 450 K apparaissent quand τ augmente. La marche aléatoire des diffusants semble mieux échantillonnée à température ambiante qu'à plus haute température dans le cas de nos simulations NEMD avec canal. Par ailleurs, les distributions des 4 simulations à 298 K sont très proches et permettent de dire que les simulations sont répétables.

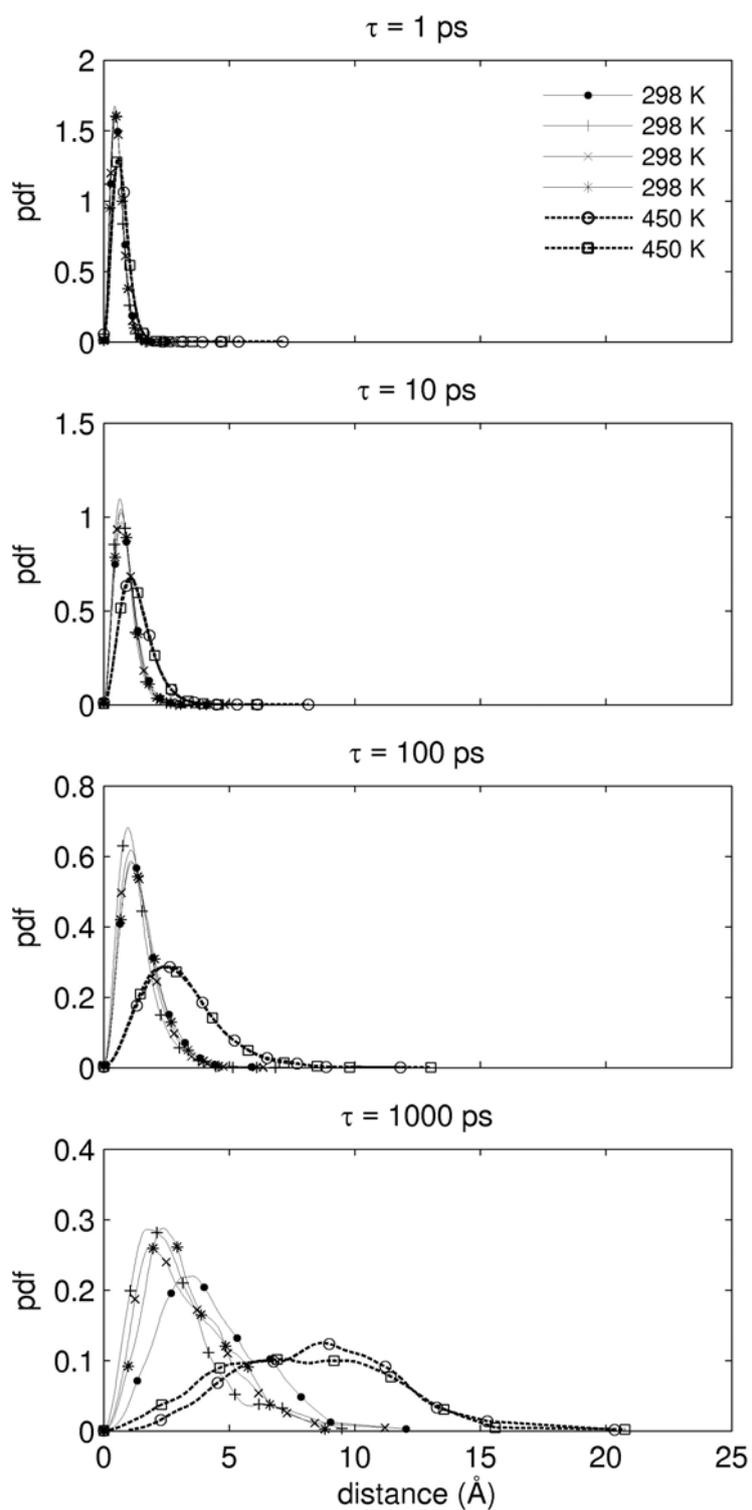


Figure IV.22 : Distribution des déplacements en fonction de la température (298 K et 450 K) pour différentes échelles de temps τ . Cas du limonène.

2.4. Volumes d'activation

Les résultats de simulation de dynamique moléculaire montrent que la translation des additifs est associée à des volumes de vide – créés de manière dynamique par la fluctuation des conformations des segments d'oligomère – significativement inférieurs à la taille des molécules diffusantes. Les translations sont obtenues essentiellement à partir de déplacements par réorientations successives correspondant à une partie seulement du volume de la molécule diffusante. Une estimation des volumes d'activation est tout d'abord proposée à partir des résultats obtenus par simulations de dynamique moléculaire. Afin de confirmer les conclusions résultant des simulations, l'identification des volumes d'activation des MTA a été envisagée de façon expérimentale, sous hautes pressions.

2.4.1. Identification des volumes d'activation à partir des simulations

Une approximation du volume d'activation peut être déduite lorsque la longueur caractéristique d'un saut et la section de passage conduisant à un déplacement du centre de gravité sont connues. Cette section de passage implique de caractériser de façon plus précise les chemins de diffusion.

2.4.1.1. Chemins de diffusion

La forme de l'enveloppe de fluctuation du centre de gravité des diffusants n'apparaît pas isotrope pour les 10 molécules testées ([figure IV.13](#)). La translation des MTA n'est probablement pas le résultat de mouvements browniens de rotation isotropes. Ces mouvements ont été discutés par [Furry \[1957\]](#) pour des corps rigides (sphères, ...). Les discussions ont ensuite été étendues aux mouvements anisotropes par [Dale Favro \[1960\]](#). Intuitivement, des rotations aléatoires peuvent engendrer une translation uniquement lorsque les centres de rotation successifs ne coïncident pas avec le centre de gravité. L'apparente forte anisotropie des chemins de diffusion simulés peut être générée par une combinaison de rotations dues à l'encombrement local et aux effets de piégeage.

Les mouvements rapides dus aux fluctuations du contour de la molécule ou aux possibles rotations autour de son centre de gravité conduisent à des fluctuations ou oscillations du centre de gravité, qui peuvent être isotropes, mais dont l'amplitude est restreinte par l'environnement local du diffusant (comme des interactions avec le polymère). A des échelles de temps plus grandes, l'enveloppe primaire peut être étirée dans une direction privilégiée. Ce processus peu fréquent est contrôlé par des sauts rares du centre de gravité. La forme finale de l'enveloppe combinant les deux types de mouvements est envisagée comme une sorte de serpent dont les coupes sont susceptibles de varier en taille et en forme en fonction du diffusant considéré et du polymère. L'analogie entre la forme de l'enveloppe de fluctuation du diffusant ([figure IV.13](#)) et la forme attendue du tube formé par le contour des chaînes du polymère est apparente et indépendante de toute supposition sur le mécanisme réel de transport. L'étirement de l'enveloppe de fluctuation du centre de gravité est seulement dû à la séparation des échelles de temps liées aux événements translatifs et aux configurations non translatives identifiées comme des sites de sorption. L'attente entre les événements translatifs successifs est contrôlée par la distribution des énergies d'interaction (polymère et diffusant).

L'effet de la dispersion des barrières en énergie libre entre des sauts consécutifs et l'effet de la distribution dans l'espace et en valeurs des énergies libres de sorption, sur les trajectoires et sur les valeurs asymptotiques des coefficients de diffusion correspondants, ont été discutés respectivement par [Karyiannis *et al.* \[2001\]](#) et par [Vitrac et Hayert \[2007\]](#). Les deux travaux basés sur la théorie des états de transition ont confirmé l'existence de mouvements fortement corrélés sur des longues échelles de temps en raison d'obstacles locaux ou pièges. Un récent travail [\[Greenfield, 2004\]](#) a complété cette description en analysant l'effet de la connectivité des sites de sorption sur les possibles corrélations dans les trajectoires des diffusants. Comme ce travail a été réalisé à une échelle mésoscopique ne tenant pas compte du détail de la structure atomique, il n'est pas possible de relier la trajectoire aux degrés de liberté possibles dans le diffusant et d'identifier les directions de translation les plus probables. Des complications dans l'analyse des trajectoires des diffusants dans un référentiel moléculaire ou microscopique proviennent de la non commutativité des rotations (groupe non Abélien) et de l'absence d'un jeu de coordonnées rigides dans une molécule flexible. De plus, si le chemin de diffusion est continu, il n'est toutefois pas suffisamment lisse pour être clairement différentiable.

Dans cette partie, les trajectoires sont analysées dans un référentiel s'adaptant aux principaux axes d'inertie de la molécule, et qui préserve exactement la distance Euclidienne entre les sauts consécutifs. Des approximations plus complexes des chemins de diffusion accidentés ont été récemment proposées [Friz et Victoir, 2005] et sont basées sur l'algèbre de Lie, mais ne sont pas appliquées dans ce travail. Le carré de la distance parcourue pendant un intervalle de temps τ (entre t et $t + \tau$) est décomposé dans l'espace initial des configurations de la molécule (au temps t). Les composantes du *msd* suivant chaque axe d'inertie de la molécule sont calculées à l'échelle de temps τ et moyennées sur l'ensemble des configurations initiales possibles (équation (III.11)). Afin d'éviter de choisir une configuration initiale trop particulière, la configuration initiale au temps t est calculée à partir de l'orientation la plus probable des atomes du diffusant entre $t - \tau / 20$ et $t + \tau / 20$. La décomposition proposée reste précise tant que l'orientation de la molécule n'est pas modifiée de façon radicale par rapport à la moyenne pendant τ . Pour les valeurs très grandes de τ , la décomposition perd rapidement de la valeur et tend à être isotrope, les orientations des axes d'inertie après une durée τ n'étant plus corrélées aux orientations initiales. De plus, le référentiel moléculaire instantané doit pratiquement coïncider avec l'orientation du générateur de la trajectoire du centre de gravité (chemin de diffusion) quand l'orientation d'au moins un axe d'inertie est préservée entre deux sauts consécutifs.

Les chemins de diffusion caractéristiques (enveloppe de fluctuation de la trajectoire du centre de gravité) et la décomposition des valeurs du *msd* sont présentés sur la figure IV.23 pour tous les diffusants testés à l'exception du rubrène qui n'a pas montré de saut significatif dans les simulations pouvant conduire à des conclusions valables. Toutes les enveloppes adoptent une forme de tube incluant un nombre variable de coudes et de réorientations. Le temps écoulé entre les réorientations est très variable en fonction du diffusant. La section du tube est en revanche relativement stable entre les molécules avec des valeurs comprises entre 16 et 40 Å². Ces valeurs sont inférieures ou proches de la plus petite surface de l'ombre projetée de la molécule (voir tableau IV.1). Ce qui confirme indirectement que la translation intervient suivant une direction privilégiée dans le référentiel moléculaire. L'anisole apparaît comme une exception avec une section de chemin de diffusion supérieure à 50 Å² et bien plus grande que la surface de son ombre projetée. L'encart de la figure IV.23(b) montre que l'anisole a subi un grand nombre de réorientations entre les sauts.

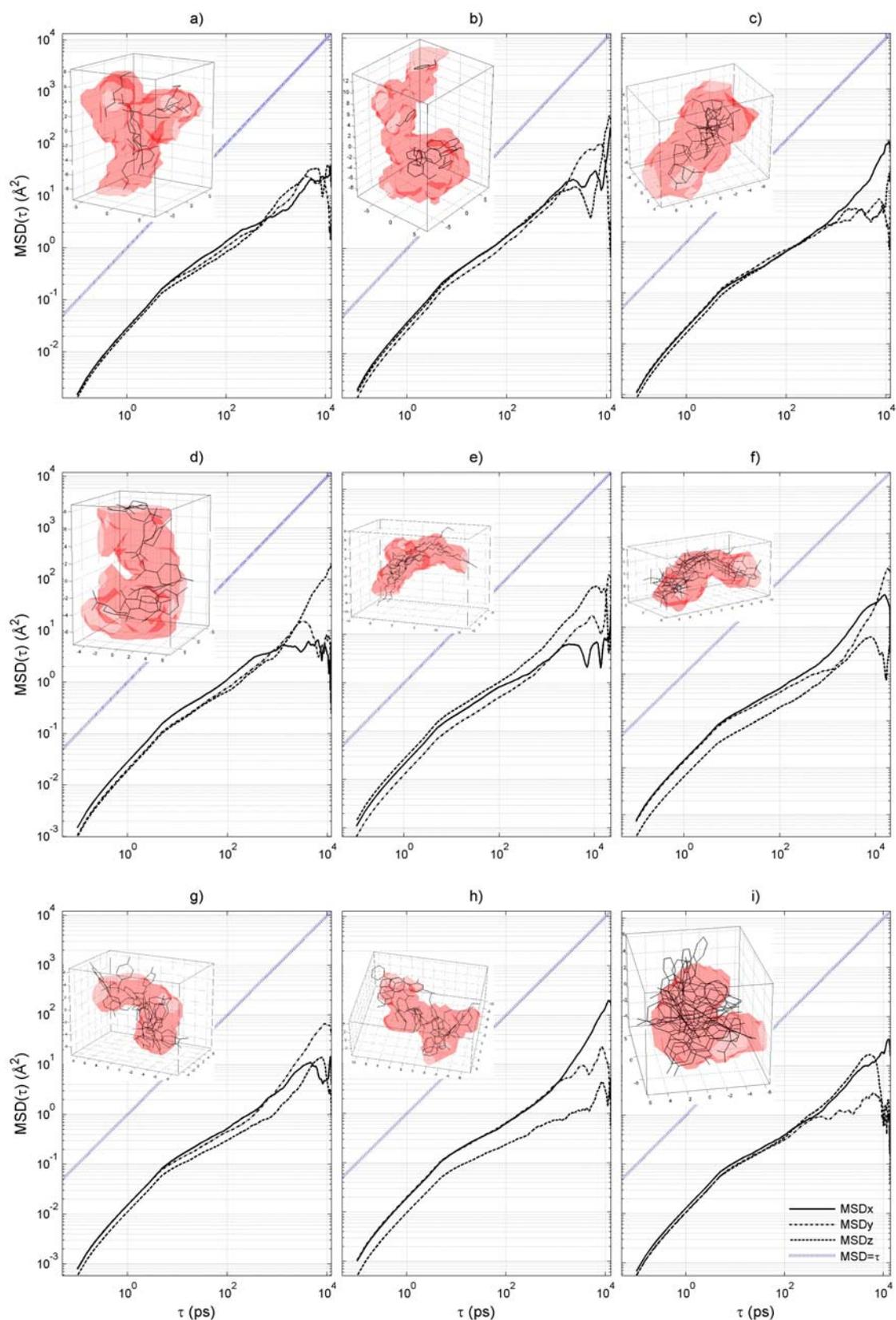


Figure IV.23 : Décomposition des valeurs du msd dans un référentiel lié à la molécule pour des trajectoires typiques : (a) heptane, (b) anisole, (c) β -pinène, (d) limonène, (e) décane, (f) BHT, (g) bisphénol A (h) chimassorb90 et (i) fluorescéine, pendant des simulations NEMD de 20 ns. Pour chaque molécule, l'encart supérieur montre l'enveloppe externe de la trajectoire du centre de gravité.

La décomposition des valeurs du msd suivant les axes d'inertie (noté X , Y , Z , et rangés en ordre croissant d'importance) du diffusant apporte une autre contribution dans le mécanisme de translation. Avec la convention choisie, l'axe Z est l'axe ayant le plus grand moment d'inertie. Les molécules comme le limonène, le décane, le BHT, le bisphénol A, le chimassorb 90 montre une grande mobilité suivant une ou même deux directions qui minimisent leur inertie. Ce phénomène est observé à toutes les échelles de temps (tant que la décomposition proposée reste valide). La plus forte mobilité suivant une direction privilégiée apparaît aux échelles de temps les plus longues pour l'heptane et l'anisole (typiquement au-dessus de 10 ps) aussi bien que pour le β -pinène et la fluorescéine (typiquement au-dessus de 200 ps). Aux échelles de temps plus petites, leurs mouvements sont presque isotropes. Pour les échelles de temps supérieures à 1 ns, la pente $\partial \log(msd) / \partial \log(\tau)$ obtenue suivant la principale direction du mouvement (X) est proche de 1 pour toutes les molécules testées. On peut donc en conclure que les mouvements à grande échelle de temps suivant X sont pratiquement non corrélés entre eux et que X est donc la principale direction de diffusion. Dans le cas de la fluorescéine, deux directions sont privilégiées (X et Y), ce qui peut être interprété comme un artefact dû à un échantillonnage insuffisant des sauts.

Ces résultats tendent à démontrer que la forme du tube résulterait d'une direction privilégiée de saut à de grandes échelles de temps. Cette direction serait pratiquement alignée avec la position moyenne de l'axe d'inertie minimale de la molécule, ou de façon équivalente suivant la direction qui minimise l'ombre projetée de la molécule. Cette direction doit également coïncider avec l'orientation locale des segments de polymère. En conséquence, le mécanisme de diffusion des MTA peut être envisagé comme un processus en deux étapes :

- la première étape conduirait à l'orientation du plus petit moment d'inertie de la molécule dans la direction où la barrière énergétique à la translation est minimale ;
- la seconde étape correspondrait au saut lui-même, pouvant être décrit par une trajectoire presque balistique du centre de gravité.

Toutefois, ces processus ne peuvent être envisagés de façon dynamique que dans la mesure où la direction présentant la résistance minimale à la translation du centre de gravité peut aussi fluctuer dans le temps en fonction des vibrations des segments du polymère. De plus, cette description de la diffusion en deux étapes pourrait expliquer les temps d'attente plus longs observés pour les molécules combinant plusieurs plans de symétrie et des

embranchements (BHT, bisphénol A, chimassorb 90, fluorescéine). En effet, leur capacité de réorientation suivant le chemin de diffusion le plus favorable peut être sérieusement amoindrie par des effets d'encombrement, de fortes contraintes internes dans la molécule, et une faible probabilité de trouver un centre de rotation à proximité du centre de gravité.

2.4.1.2. Volumes d'activation

L'identification des sauts a été décrite comme une trajectoire pratiquement balistique du centre de gravité du diffusant. Ce processus ne peut être imaginé de façon dynamique que dans la limite où la direction présentant le minimum de résistance à la translation du centre de gravité fluctue dans le temps en fonction des vibrations des segments de polymère. La section de passage du chemin de diffusion, Σ , est considérée comme une estimation de la surface accessible dans le polymère lors des fluctuations des segments de polymère. Le produit de la section de passage par la longueur caractéristique d'un saut donne une approximation du volume d'activation (Va) nécessaire pour rendre possible la translation de la molécule diffusante. L'utilisation de la longueur de saut conduit à des valeurs de Va calculées supérieures au volume d'activation "réel". Les valeurs ainsi estimées de Va sont regroupées dans le [tableau IV.3](#).

Les valeurs de Va augmentent lorsque l'échelle de temps τ passe de 100 à 500 ps, tandis que les valeurs restent pratiquement stables entre $\tau = 500$ ps et $\tau = 1$ ns. Afin de pouvoir comparer les valeurs de Va mises en jeu par chaque molécule, le rapport entre le volume d'activation et le volume de Van-der-Waals (V_{vdw}) du diffusant est établi. L'utilisation des 80^{ème} et 95^{ème} percentiles permet de distinguer les événements singuliers pouvant survenir, peu représentatifs de l'ensemble de la simulation (exemple du cas de l'anisole dont le rapport Va/V_{vdw} est doublé lorsqu'on passe du 80^{ème} au 95^{ème} percentile). D'une façon générale, le volume d'activation est estimé et compris entre 5 % et 15 % du volume de Van-der-Waals, pour les molécules testées dans nos matrices de polyéthylène.

Tableau IV.3 : Volumes d'activation (80^{ème} et 95^{ème} percentiles des valeurs) et rapport des volumes d'activation (V_a) et des volumes de Van-der-Waals (V_{vaw}) pour les diffusants testés au cours des simulations NEMD. Anisole*, limonène* et décane* sont les molécules testées dans les simulations NEMDsc (sans canal plan initial). Σ_{min} est la section de passage minimale estimée dans le polymère.

Diffusant	Σ_{min} (Å ²)	Echelle de temps, τ (ps)	Volume d'activation (Å ³)		V_a/V_{vaw} (%)	
			80 ^{ème} percentile	95 ^{ème} percentile	80 ^{ème} percentile	95 ^{ème} percentile
heptane	15	100	9.8	14.8	4.5	6.9
		500	14.2	23.7	6.6	11.0
		1000	20.1	31.1	9.3	14.4
anisole	20	100	16.2	24.5	9.0	13.5
		500	21.0	42.0	11.6	23.2
		1000	22.8	46.9	12.6	25.9
anisole*	20	100	12.0	17.4	6.6	9.6
		500	17.5	29.0	9.7	16.0
		1000	16.1	29.7	8.9	16.4
β -pinène	34	100	19.2	23.8	7.5	9.3
		500	24.8	34.0	9.7	13.3
		1000	28.8	41.6	11.3	16.3
limonène	27	100	17.5	24.6	6.7	9.4
		500	28.3	46.8	10.8	17.9
		1000	24.4	50.5	9.3	19.3
limonène*	27	100	17.7	25.9	6.8	9.9
		500	17.3	27.0	6.6	10.3
		1000	19.8	24.9	7.6	9.5
décane	16	100	9.9	15.5	3.3	5.2
		500	13.6	22.1	4.5	7.4
		1000	15.5	29.1	5.2	9.7
décane*	16	100	8.5	11.4	2.8	3.8
		500	10.5	15.4	3.5	5.1
		1000	16.0	24.8	5.3	8.3
BHT	39	100	19.9	25.6	4.9	6.4
		500	25.3	34.2	6.3	8.5
		1000	25.6	44.5	6.4	11.0
bisphénol A	33	100	18.1	23.6	4.7	6.2
		500	23.8	39.0	6.2	10.2
		1000	30.8	41.7	8.1	10.9
chimassorb 90	28	100	16.3	22.9	4.7	6.7
		500	23.8	33.1	6.9	9.6
		1000	21.5	34.3	6.3	10.0
fluorescéine	50	100	22.9	30.8	4.9	6.6
		500	27.8	44.2	6.0	9.5
		1000	52.4	67.1	11.3	14.5
rubrène	76	100	24.0	28.4	2.9	3.4
		500	26.3	28.4	3.2	3.4
		1000	30.4	30.4	3.7	3.7

2.4.2. Mesure des volumes d'activation sous hautes pressions

Une augmentation de la pression sur un échantillon de polymère entraîne la compression des chaînes macromoléculaires, due à l'effet hydrostatique, et provoque une augmentation de la densité et donc une réduction du volume libre présent dans le matériau. Le coefficient de diffusion a tendance à diminuer avec la pression tant que celle-ci reste inférieure à 25 MPa. En revanche, pour des pressions supérieures, la plastification du polymère joue un rôle prépondérant sur l'évolution du volume libre, ce qui se traduit par une augmentation du coefficient de diffusion [Naito *et al.* (1993,1996)].

2.4.2.1. Approche expérimentale sous hautes pressions

Cette approche a été effectuée dans le cadre du Master Recherche de Khalil [2005] ayant pour objectif d'évaluer les coefficients de diffusion de MTA dans les polymères. Cette étude a permis de considérer les variables thermodynamiques température et pression : températures comprises entre 40 et 60°C et pressions comprises entre 0.1 MPa (pression atmosphérique) et 500 MPa. Comme pour la simulation, seul l'effet de la pression dû à la modification de la densité et à la réorganisation locale du polymère est considéré. L'évolution possible de la microstructure du polymère est minimisée expérimentalement par l'application d'un même traitement de recuit à tous les échantillons, correspondant au traitement le plus intense subit par les échantillons de polymère utilisés dans cette étude. Les résultats expérimentaux sont exprimés en terme de volume d'activation mais également d'énergie d'activation, sous pression et à pression atmosphérique, et sont discutés au regard des valeurs des volumes de Van-der-Waals. La méthode utilisée pour la mesure de D fait l'objet d'une étude détaillée dans la [partie 4](#).

La [figure IV.24](#) présente la variation des coefficients de diffusion obtenus en fonction du volume de Van-der-Waals (V_{vdw}) des molécules étudiées dans du PEBD et du PP, ainsi que les lois d'échelle $D \propto M^{-\alpha}$ les plus vraisemblables. Des valeurs de α très supérieures à 2 sont obtenues. Elles confirment que les fluctuations des atomes des molécules rigides étudiées sont dépendantes entre elles et que ces molécules diffusent à partir d'une succession de réorientations "brutales" élémentaires.

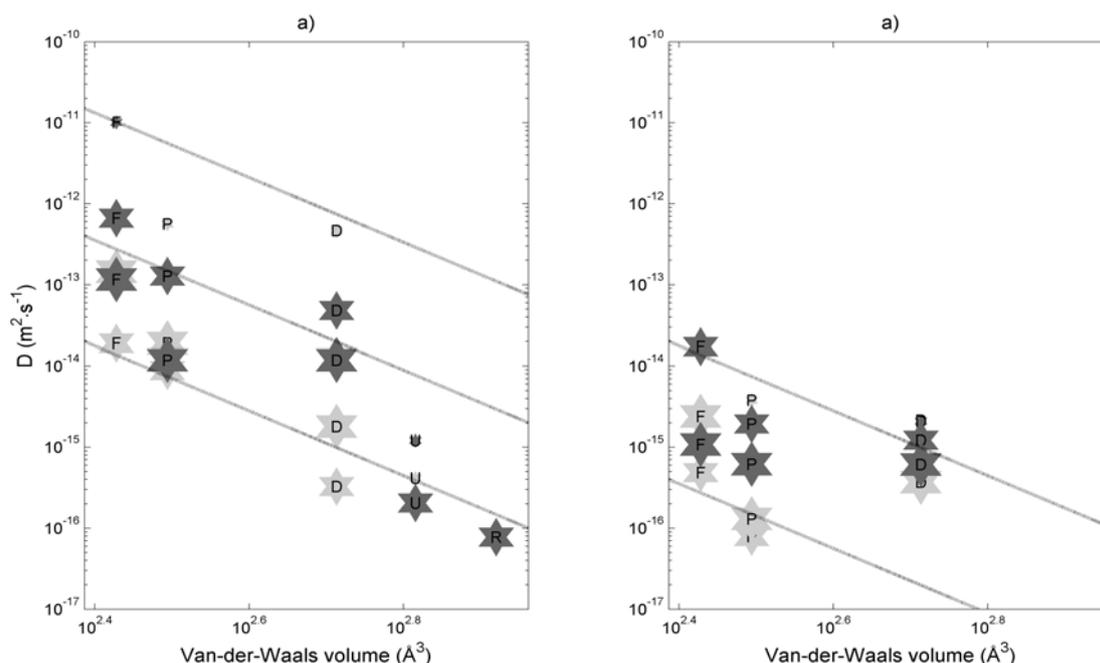


Figure IV.24 : Variation des coefficients de diffusion en fonction du volume de Van-der-Waals et des conditions thermodynamiques : a) dans du PEBD et b) dans du PP. Les symboles clairs et foncés représentent respectivement les données à 40 et à 60°C. La surface des symboles est proportionnelle à la pression d'étude : 0.1 MPa, 300 MPa, 500 MPa. Les droites en pointillées correspondent à un exposant critique de 4. (F) fluorène, (P) pyrène, (D) 9,10-diéthoxyanthracène, (U) uvitex OB

Les volumes d'activation ont été évalués à partir des coefficients de diffusion (D) mesurés pour le PEBD et le PP à 60°C. Les résultats sont regroupés dans le [tableau IV.4](#). Le rapport entre le volume d'activation (V_a) et le volume de Van-der-Waals (V_{vaw}) du diffusant est également précisé.

Tableau IV.4 : Volumes de Van-der-Waals (V_{vaw}) et volumes d'activation (V_a) des diffusants étudiés dans le PEBD et le PP à 60 °C pour différentes pressions. Le rapport des volumes d'activation et de Van-der-Waals est reporté sous forme de pourcentage.

Diffusant	V_{vaw} (Å ³)	PEBD			PP		
		V_a (Å ³)		V_a/V_{vaw} (%)	V_a (Å ³)		V_a/V_{vaw} (%)
		0,1-300 (Mpa)	300-500 (Mpa)		0,1-300 (Mpa)	300-500 (Mpa)	
fluorène	268	41	40	15	<i>n.d</i>	38	14
pyrène	312	<i>n.d</i>	78	25	<i>n.d</i>	16	5
9,10-diéthoxyanthracène	517	<i>n.d</i>	33	6	5	10	1-2
uvitex OB	654	27	<i>n.d</i>	4	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>

Certaines valeurs sont non définies (*n.d*) en raison de valeurs de D manquantes (profils de concentration manquants à cause d'un temps de diffusion ou d'une concentration non optimisés).

Les valeurs des volumes d'activation, mesurées expérimentalement entre 0.1 et 500 MPa, sont très faibles (entre 25 et 75 Å³ dans le PEBD, et entre 5 et 40 Å³ dans le PP). Elles montrent que les molécules pourraient subir des translations ou des réorientations pour des fluctuations correspondant à 5-25 % du volume du diffusant (par exemple 15 % dans le cas du fluorène). Ces valeurs sont plus faibles que celles collectées par Kovarski [1997b], qui suggère des rapports de volume d'activation sur volume de Van-der-Waals supérieurs à 60 % dans le cas de translations de petites molécules (de masse moléculaire inférieure à 150 g·mol⁻¹). Les valeurs des volumes d'activation obtenues dans cette étude sont proches des valeurs proposées par Kovarski [1997b] pour la rotation hautes-fréquences de petites molécules. Si les résultats sont comparables entre les études (la gamme de pression explorée étant toutefois très différente), la diffusion des MTA résulterait d'une succession de petits mouvements macromoléculaires de faible amplitude au sein de la matrice polymère.

Les valeurs des énergies d'activation obtenues entre 40 et 60°C pour le PEBD sont regroupées dans le **tableau IV.5**. A 500 MPa, les coefficients de diffusion mesurés sont très faibles, et par conséquent les énergies d'activation sont elles aussi très faibles.

Tableau IV.5 : Energies d'activation (E_a) des diffusants étudiés dans le PEBD pour différentes pressions, évaluées entre 40 °C et 60 °C.

Diffusant	Energie d'activation (kJ·mol ⁻¹)		
	P = 0,1 (Mpa)	P = 300 (Mpa)	P = 500 (Mpa)
fluorène	<i>n.d</i>	154	~ 0
pyrène	<i>n.d</i>	116	~ 0
9,10-diéthoxyanthracène	<i>n.d</i>	217	81,4
uvitex OB	46,2	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>

A 300 MPa, les énergies d'activation calculées sont supérieures à 100 kJ·mol⁻¹. En comparant les énergies d'activation (E_a) et les volumes d'activation (V_a), on constate que plus les E_a sont faibles et plus les V_a sont importants (et réciproquement), ce qui permet de faire l'hypothèse d'une compensation entre l'énergie enthalpique et l'énergie entropique.

L'enthalpie libre d'interaction entre le diffusant et le polymère peut être calculée à partir de la différence d'énergie totale représentative entre 2 états du système macromoléculaire modélisé :

- la matrice de polymère contenant le diffusant après une dynamique de 200 ps (*état 1*) ;
- la même matrice ne contenant pas le migrant (méthode de délétion impliquant un recuit) après une dynamique de 500 ps (*état 2*). Une dynamique plus longue que pour l'*état 1* est nécessaire afin de permettre au système de s'équilibrer (en énergies, pression, température).

Chaque énergie totale inclut la contribution des énergies potentielles intramoléculaires (covalentes, torsions, courbure) et non liantes (intermoléculaires). Dans le cas de la molécule de fluorène, l'enthalpie d'interaction a été évaluée à $-42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 500 MPa. L'énergie d'interaction ne peut être comparée directement à une énergie d'activation car elle ne renseigne pas sur la hauteur de la barrière énergétique entre deux positions dans la matrice polymère.

La **figure IV.25** présente les variations de V_a et E_a en fonction de V_{vdw} . Les volumes d'activation ne varient pas significativement avec le polymère étudié et représentent approximativement 15% du volume de Van-der-Waals de la molécule diffusante considérée.

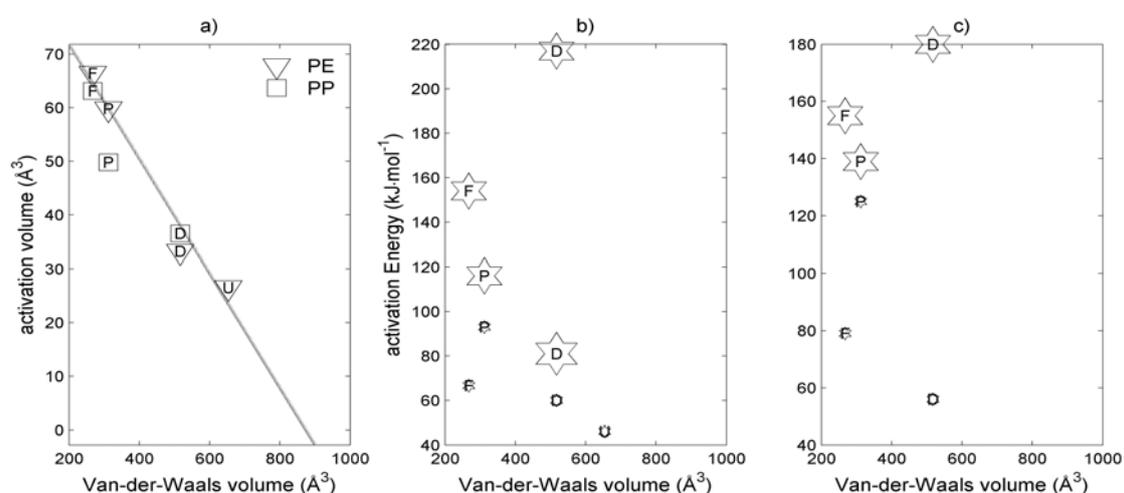


Figure IV.25 : Variations a) des volumes d'activation et b-c) des énergies d'activation en fonction du volume de Van-der-Waals : b) dans du PEBD et c) dans du PP.

La surface des symboles est proportionnelle à la pression d'étude : 0.1 MPa, 300 MPa, 500 MPa.

(F) fluorène, (P) pyrène, (D) 9,10-diéthoxyanthracène, (U) uvitex OB

Ce volume représente le volume total des fluctuations contiguës de l'espace accessible et requises pour la translation des molécules étudiées. Ce volume correspond au déplacement des chaînes de polymère de 25 à 40 unités monomères (soit approximativement le volume et

l'énergie d'activation correspondant à une transition $\alpha\beta$ du PE). Les énergies d'activation associées sont élevées et dépendent de la pression considérée ainsi que de la nature du diffusant (figure 9b). En particulier, l'énergie d'activation n'est pas une fonction monotone du volume de la molécule.

2.4.2.2. *Interprétation du volume d'activation sous hautes pressions*

Afin de fournir une interprétation qualitative et quantitative des volumes d'activation, des essais en modélisation ont été réalisés à pression atmosphérique et sous hautes pressions, à 40 °C. L'étude, limitée à un diffusant (le fluorène), permet de préciser la topologie et la distribution des volumes libres au sein de la matrice de polymère. Il est supposé implicitement que l'effet de la pression est dû à la seule modification de la densité et à la réorganisation locale du polymère, et exclut tout effet lié à l'évolution possible de la microstructure du polymère. La **figure IV.26** présente les volumes libres au sein du polymère (vue en coupe). Les volumes occupés par le polymère et le migrant sont en rouge (V_{vdw}) tandis que les volumes libres sont en bleu. En restant sur un plan qualitatif, on constate une diminution des volumes libres au sein du polymère lorsque la pression augmente.

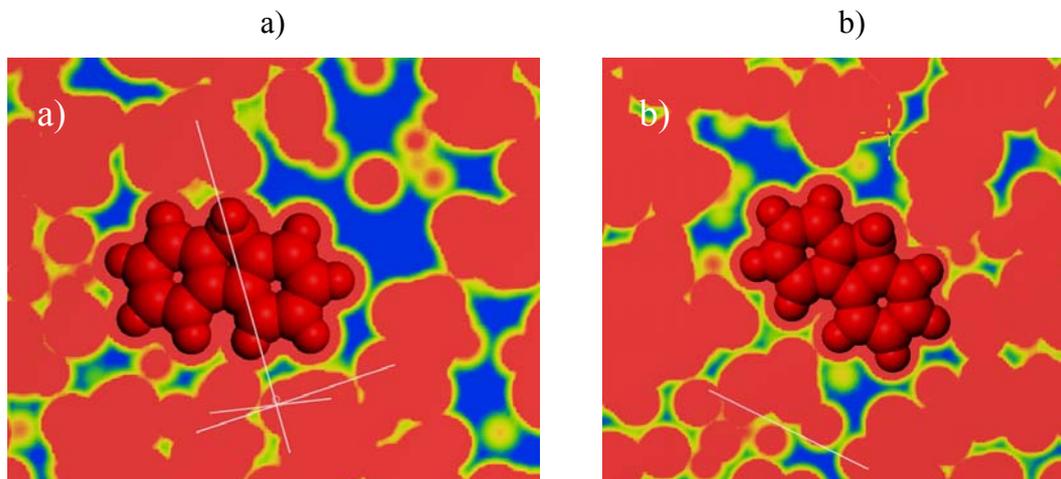


Figure IV.26 : Volumes libres (en bleu) au voisinage immédiat du diffusant (fluorène) : a) à pression atmosphérique et b) pour une pression de 500 MPa. Le volume accessible dans le polymère est calculé pour une sonde sphérique de rayon 0.5 Å.

La **figure IV.27** présente les distributions des volumes libres calculés dans les matrices de polyéthylène à 0.1 MPa et 500 MPa. Les distributions sont bimodales centrées sur 3.5 et

10.5 Å³ approximativement. Le second mode représente 77 % des vides accessibles à 0.1 MPa contre seulement 67 % à 500 MPa. Le volume maximal est significativement réduit de 22 Å³ à 17 Å³ de 0.1 à 500 MPa. Ces résultats confirment la plus grande densité du système pressurisé (densité augmentée de 10%). La compaction se manifeste par la réduction des volumes de grandes tailles sans affecter les volumes les plus petits.

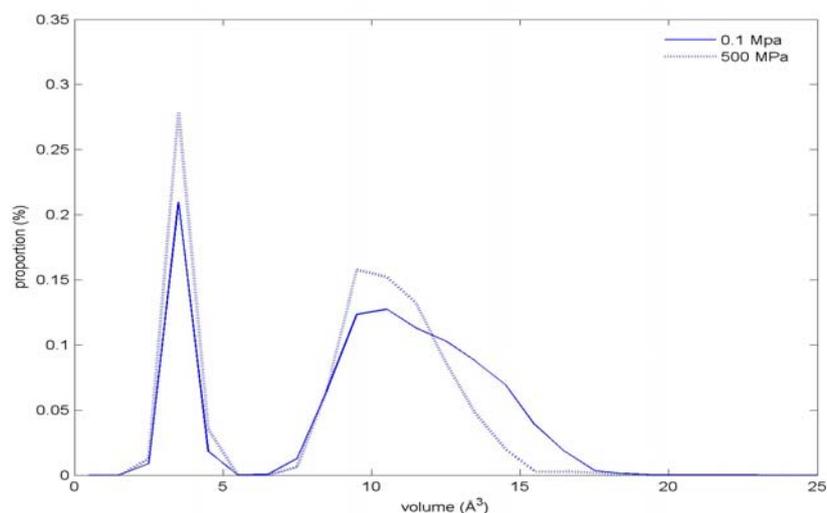


Figure IV.27 : Distribution des volumes libres dans les matrices de polyéthylène simulées à 0.1 MPa et 500 MPa dans l'ensemble NPT. Les volumes libres sont calculés à partir d'une méthode de discrétisation spatiale en cellules de Voronoï.

Conclusions de la partie 2.

Une identification des sauts (ou des mouvements de translation significatifs) a été proposée à partir de simulations de la dynamique moléculaire, en considérant uniquement les variations du déplacement quadratique moyen du centre de gravité supérieures aux fluctuations du contour des diffusants ($msd > msc$). Les résultats des simulations (longueurs de saut l_0 et temps d'attente entre sauts ν_0) ont été confrontés à des mesures expérimentales, en termes de volume et d'énergie d'activation, dans le cadre de la théorie harmonique de l'état de transition. Une attention particulière a été apportée pour limiter les modifications de la microstructure du polymère sous pression (étape de recuit).

La stratégie de simulation NEMD avec canal entraîne une surestimation du temps d'attente entre saut. Mais comme le même protocole a été appliqué pour toutes les molécules,

il permet la comparaison relative entre les diffusants. L'échantillonnage des longueurs de saut est quant à lui correct. L'effet translatif est obtenu dès que le centre de rotation ne coïncide pas avec le centre de gravité de la molécule diffusante. Les longueurs quadratiques sont comprises entre 0,2 et 3 Å² pour les molécules considérées. Même avec le protocole proposé, le nombre de sauts échantillonnés reste très faible et compris entre 10 et 100 pour une simulation normalisée de 10 ns et une échelle de temps $\tau = 0,05$ ns. Deux tendances significatives ont été observées :

- le nombre de sauts diminue quand l'échelle d'observation augmente (ou dans les termes utilisés dans l'équation (III.33) $\partial P/\partial\tau \leq 0$) ;
- le nombre de sauts diminue quand la complexité du diffusant augmente (molécules plus volumineuses, encombrement plus important, plus forte symétrie, $\partial P/\partial N|_{\tau} \leq 0$).

Les variations de P avec τ confirment que les fluctuations de la position du centre de gravité ne sont pas additives et qu'elles sont partiellement corrélées à des échelles de temps intermédiaires, même si de grands volumes libres sont générés dans les simulations avec un fort taux de renouvellement. Ces positions de confinement apparaissent spontanément pour toutes les molécules testées, quel que soit le régime, et sur une large gamme d'échelles de temps (de la picoseconde à la dizaine de nanosecondes). Les effets de piégeage ne sont toutefois pas uniquement liés aux mouvements à petite échelle mais également aux mouvements de grande amplitude incluant de grandes réorientations, avec des grandeurs caractéristiques proches ou plus importantes que le rayon de giration du diffusant. **Les évènements de translation à long terme ($\tau \geq 1$ ns) interviennent principalement dans des directions privilégiées dans le référentiel lié au diffusant. Ces directions coïncident avec les principaux axes des diffusants, pour lesquels les interactions avec les segments de polymère sont minimales.** Pour les molécules flexibles comme les petites chaînes d'alcane, ces directions dépendent aussi de la configuration moyenne considérée avant que la translation ne se déroule.

La trajectoire à long terme des additifs est par conséquent restreinte dans un tube flexible, de diamètre contrôlé à la fois par les fluctuations du contour et par les réorientations des diffusants qui ne conduisent pas à une translation à long terme. Le tube semble être extrudé de façon discontinue dans le temps. **Un évènement translatif ne consiste pas seulement en un simple évènement ponctuel mais inclut plusieurs petites réorientations favorables et non distinguables à long terme des autres mouvements non**

translatifs. Une analogie existe entre la forme du tube du chemin de diffusion et le tube de reptation attendu pour les segments de polymère, mais elle ne signifie pas nécessairement qu'il s'agit du même mécanisme de transport. Comme toutes les molécules montrent un comportement similaire, la forme du tube n'est pas une conséquence directe de la morphologie de la molécule mais plutôt une conséquence d'une direction de translation privilégiée dans le référentiel moléculaire. De plus, comme la section de passage du tube au niveau d'un saut est pratiquement aussi grande que celle au niveau d'un site de sorption, des mouvements coopératifs impliquant plusieurs segments de polymère sont nécessaires. Toutefois, les mouvements coopératifs requis pour des sauts à long terme ne devraient pas être envisagés simultanément comme un mécanisme "mer Rouge" [Müller Plathe *et al.*, 1993a], mais plutôt comme une succession de fluctuations favorables au déplacement du centre de gravité du diffusant. Comme les temps de corrélation des molécules suivant leurs principaux axes d'inertie (estimés entre quelques ns et plusieurs μ s) sont minimaux dans la direction qui minimise la surface de l'ombre projetée des diffusants testés, un référentiel curviligne a semblé être plus approprié pour décrire la diffusion des MTA.

En considérant la section minimum de passage des diffusants testés et la longueur de saut estimée, les volumes d'activation estimés lors des simulations ont été associés à des sauts de 5 à 15 % du volume de Van-der-Waals des diffusants. Les mesures expérimentales sous hautes pressions ont donné des volumes d'activation correspondant à 5 à 25 % du volume de Van-der-Waals des diffusants. Qu'elles soient simulées ou expérimentales, les valeurs relatives estimées sont inférieures aux valeurs expérimentales déterminées par RPE par Kovarski [1997b] pour des petites sondes paramagnétiques dans du PEHD ($V_a/V_{vaw} \approx 50$ % pour le TEMPO (radical 2,2,5,5-tétraméthyl-4-pipéridine-1-oxyde), $V_{vaw} = 168 \text{ \AA}^3$). Le mécanisme probable de transport des MTA, dont la forme diffère des chaînes de polymère, apparaît donc comme une succession de petites réorientations de la molécule ou partie de la molécule plutôt que de grands sauts de la molécule entière.

Pour une même masse moléculaire, les molécules branchées ou incluant un grand nombre de plans de symétrie (comme le BHT) ont des temps d'attente entre sauts et des volumes d'activation plus grands. En accord avec la théorie de l'état de transition et les valeurs maximales estimées pour le temps d'attente entre sauts, des barrières énergétiques (en énergie libre) ont été évaluées autour de $11 k_B \cdot T$ ($27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Cette valeur reste inférieure à l'énergie d'activation réelle attendue pour le polyéthylène amorphe ($31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Les biais éventuels liés à l'échantillonnage hors équilibre ont été étudiés de façon spécifique. Les résultats ont été comparés pour des répétitions systématiques des simulations, pour différents états initiaux des simulations (différentes méthodes d'introduction des MTA, c'est-à-dire avec ou sans canal plan) et pour différentes températures (298 K et 450 K).

- Les simulations NEMD (avec canal plan) et NEMDsc (sans canal plan, en partant d'une densité uniforme) ont conduit à des coefficients de diffusion apparents qui ne sont pas significativement différents pour des échelles de temps supérieures à 100 ps.
- Pendant les simulations, deux régimes hors équilibre ont été identifiés. Un premier régime initial comporte des fluctuations peu probables de la densité du polymère dues à l'effondrement rapide du canal. Après l'effondrement du canal, les fluctuations sont pratiquement isotropes autour du diffusant de sorte que la micro-réversibilité des réorientations et des déformations du diffusant est escomptée pour tous les micro-états échantillonnés. Ce premier régime est suivi d'un régime associé au lent processus de cristallisation du polymère. L'échelle de temps du processus de cristallisation (estimée supérieure à 0,5 μ s) est cependant plus grande que la durée de nos simulations et contribue à promouvoir les grandes fluctuations au sein du polymère.
- L'énergie d'activation déduite des résultats à 298 K et 450 K a été estimée entre 15 et 18 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et sous-estime l'énergie d'activation réelle attendue (30 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) pour le polyéthylène amorphe. Cette différence est attribuée au protocole hors équilibre utilisé dans les simulations à 298 K qui conduit à surestimer le coefficient de diffusion à 298 K, mais qui permet d'échantillonner dans des conditions réalistes les événements qui conduisent à la translation des MTA sur le long terme et donc à leur diffusion.

3. CLASSEMENT DES DIFFUSANTS ET PREDICTION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION

Dans une logique finalisée, cette partie se propose d'utiliser les apports cognitifs des parties IV.1 et IV.2 pour définir des descripteurs moléculaires des additifs et développer des modèles prédictifs des coefficients de diffusion (D) dans les matrices polyoléfiniques. Ces modèles seront basés sur des relations structure (descripteurs) – propriété (valeurs de D). De tels modèles de classement ou de prédiction ne sont pas aujourd'hui disponibles dans la littérature. Le **tableau IV.6** présente les descripteurs ou paramètres topologiques retenus au regard des résultats des parties précédentes.

Tableau IV.6 : Principales caractéristiques des arbres de régression optimaux pour chaque jeu de molécules testés. $I_{z/x}$ et ρ définissent respectivement un facteur de forme et le rayon de giration des molécules.

Fait	Estimateur	Relation
$D \propto M^{-\alpha}$ avec $\alpha \geq 2$	V_{vdw}	non linéaire
chemin de diffusion orienté suivant une section minimale	$I_{z/x}$	inconnue
micro-états	ρ	inconnue

Il en résulte l'utilisation de trois descripteurs : le volume de Van-der-Waals, V_{vdw} , un facteur de forme, $I_{z/x}$ (défini comme le rapport des moments d'inertie suivant les axes d'inertie minimale et maximale, par rapport au centre de gravité, respectivement les axes z et x), qui caractérise la section de passage du tube de diffusion, et le rayon de giration, ρ , qui caractérise la capacité de la molécule à se réorienter sur elle-même.

D'après ce tableau, on cherche à obtenir un modèle non déterministe (on ne connaît pas toutes les équations) et non linéaire. La construction d'arbres de décision permet à la fois de classer les molécules, de donner le poids relatif des paramètres topologiques, et de prédire les coefficients de diffusion.

D'autres descripteurs de la structure des additifs ont été testés (environ 150 descripteurs comprenant notamment des descripteurs énergétiques, moléculaires et spatiaux,

et des contributions de groupes). Cette étude n'est pas détaillée ici mais a confirmé la pertinence des trois descripteurs retenus (V_{vdw} , $I_{z/x}$ et ρ). Nous rappelons que le but n'était pas de trouver un maximum de paramètres mais plutôt des descripteurs pouvant être directement reliés au mécanisme de diffusion.

3.1. Descripteurs moléculaires

Les trois descripteurs structuraux retenus sont calculés pour une grande partie des molécules dont le coefficient de diffusion a déjà été collecté par le groupe de travail européen SMT-CT98-7513 [Hinrichs et Piringer, 2002] ou mesuré par Reynier *et al.* [2001a et 2001b] (voir [tableau III.1](#)).

Ces trois quantités (V_{vdw} , $I_{z/x}$, ρ) étant extensives, on s'attend à ce qu'elles soient partiellement corrélées au nombre d'atomes et par conséquent à la masse moléculaire. La corrélation entre ces quantités et $\log_{10}(D)$ est analysée sur la [figure IV.28](#) pour les molécules testées dans le PEBDL/PEBD à 23°C. Un indice topologique, l'indice de Kier et Hall [1976] ("the 3rd order Kier & Hall cluster count index"), noté c , est utilisé pour regrouper les données en fonction de la taille et du degré de branchement des molécules. Un cluster ou groupe est défini par un motif ayant une connectivité similaire à une molécule d'isobutane. Par conséquent, le paramètre c mesure le nombre de motifs "isobutane" contenu dans une molécule.

Les distributions des valeurs de M , V_{vdw} , ρ et $I_{z/x}$ sont asymétriques vers la droite alors que la distribution des valeurs de $\log_{10}(D)$ est asymétrique vers la gauche. La forte corrélation linéaire entre les valeurs de M et V_{vdw} est responsable de la grande similitude entre leurs distributions, qui présentent toutes deux 2 modes et des gammes similaires quand elles sont exprimées en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et en Å^3 . ρ et $I_{z/x}$ ne sont que partiellement corrélés à M . La relation entre ρ et M est pratiquement linéaire pour $c = 0$ et $c = 1$, mais avec des pentes légèrement différentes. De la même façon, $I_{z/x}$ n'est pas corrélé linéairement à M pour $c \geq 1$ et est indépendant de M pour $c > 1$. ρ et $I_{z/x}$ sont tous deux corrélés à $\log_{10}(D)$, à l'exception faite des faibles valeurs de $I_{z/x}$ (c'est-à-dire pour les molécules pratiquement sphériques). En comparaison à M , ces paramètres génèrent des nuages de points similaires ou même moins éparpillés avec les valeurs collectées de $\log_{10}(D)$ quand $c \geq 1$. $I_{z/x}$ semble tout particulièrement

un descripteur pertinent (et donc un bon estimateur) des valeurs de $\log_{10}(D)$ pour les molécules caractérisées par $c = 0$ (c'est-à-dire pour les molécules ne comportant aucun cycle et faiblement ramifiées).

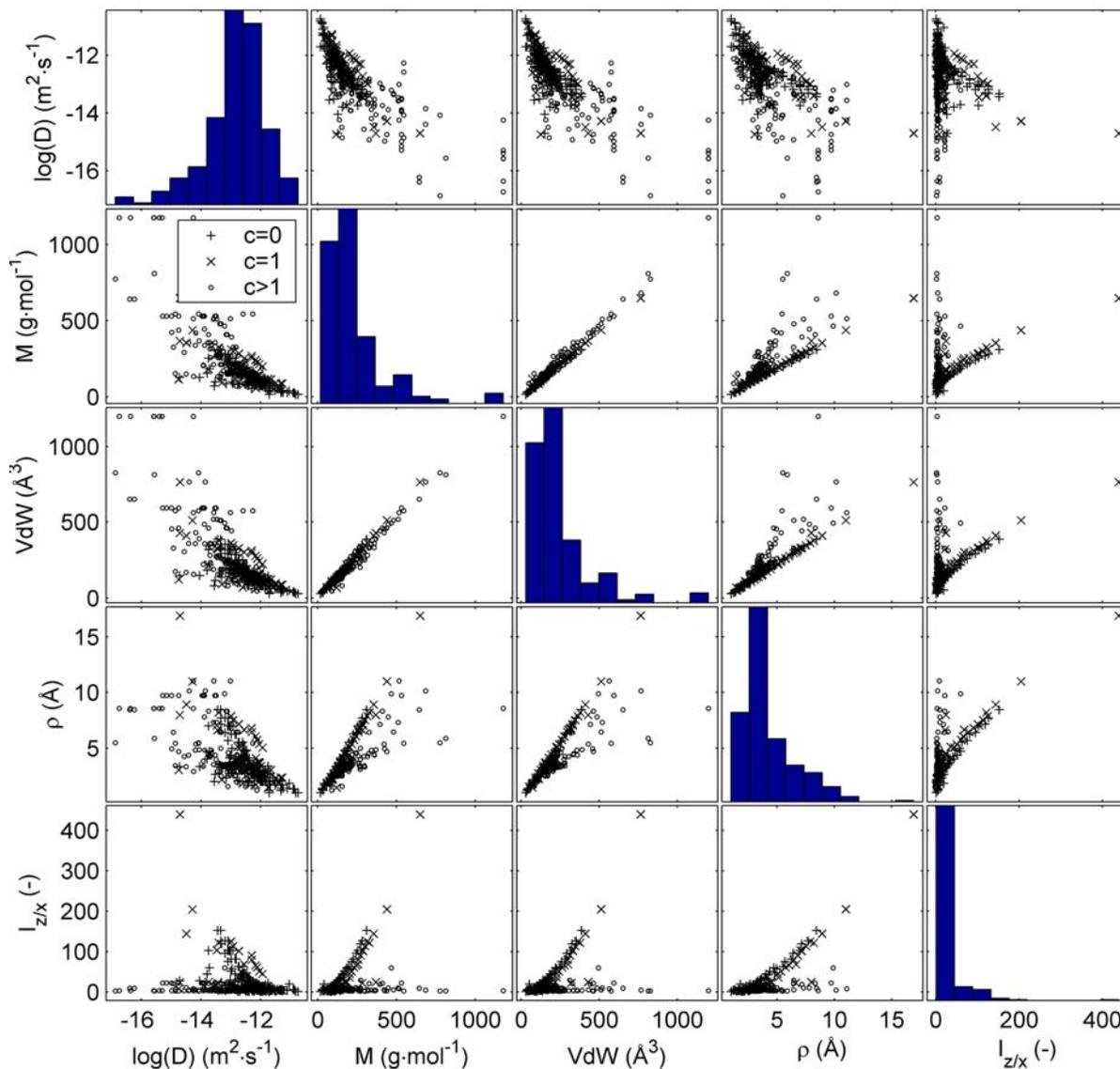


Figure IV.28 : Corrélations et distributions des descripteurs moléculaires testés.

Seuls les résultats relatifs au PEBDL/PEBD à 23°C sont représentés.

Les données sont regroupées en fonction de l'indice de Kier & Hall, noté c .

Des observations similaires sont faites avec les trois autres jeux de molécules. Les principaux résultats sont résumés sur la [figure IV.29](#). Les valeurs de $\log_{10}(D)$ sont corrélées à M et à V_{vdw} . Une corrélation existe avec ρ , qui varie considérablement en de la valeur de c . Cet effet est clairement observable pour le jeu de molécules testées dans le PEMD/PEHD et moins évident pour les jeux de molécules testées dans le PP. Enfin, seules les molécules ayant

une valeur de c inférieure ou égale à 1 montrent une corrélation décroissante $\log_{10}(D) - I_{z/x}$. Ce dernier constat confirme que $I_{z/x}$ est un paramètre pertinent, principalement pour les molécules qui ne présentent pas une structure globulaire ou très ramassée sur elle-même.

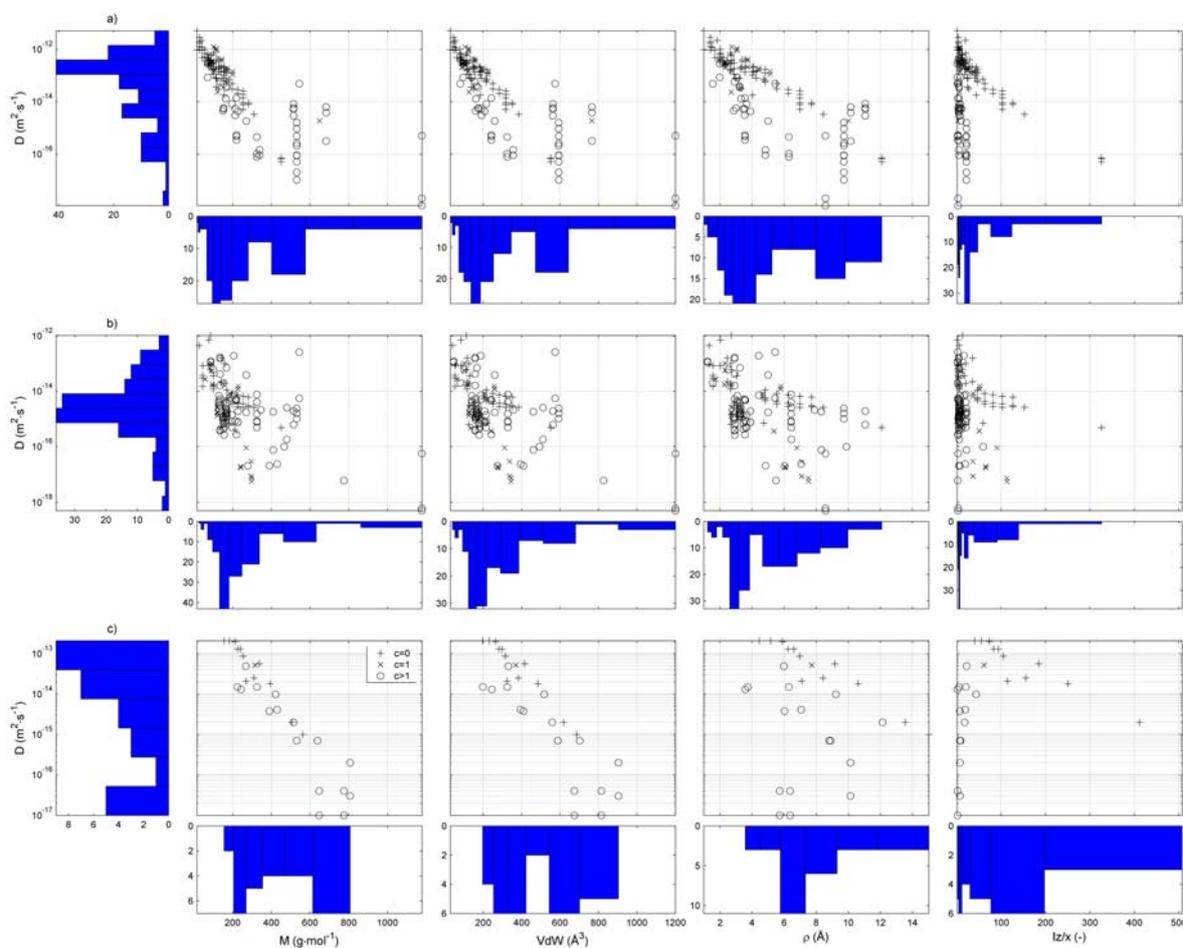


Figure IV.29 : Distributions des descripteurs moléculaires testés et corrélations avec $\log_{10}(D)$.
 Les résultats présentés sont relatifs au a) PEMD/PEHD à 23°C, b) PP à 23°C et c) PP à 40°C.
 Les données sont regroupées en fonction de l'indice de Kier & Hall, noté c .

On note qu'un étalement des valeurs de D sur plus de deux décades, indépendamment des descripteurs utilisés, est observé pour les molécules de masse moléculaire supérieure à $550 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Cette divergence peut être attribuée à une erreur expérimentale plus importante, les très faibles valeurs de D correspondantes étant les plus difficiles à évaluer. De plus, le comportement diffusif de telles molécules peut être plus sensible à la microstructure du polymère.

3.2. Classement des molécules

Intuitivement, un descripteur pertinent de la structure moléculaire du diffusant doit aussi être un bon paramètre classifiant puisqu'il est sensé regrouper des molécules ayant des valeurs de $\log_{10}(D)$ similaires quel que soit le polymère testé. En d'autres termes, un arbre de décision basé sur les propriétés proposées (V_{vdw} , ρ et $I_{z/x}$), sans avoir été formé à prédire les coefficients de diffusion, devrait être capable de classer *a priori* un jeu de molécules suivant leur valeur de $\log_{10}(D)$. La capacité d'un arbre de classification à rassembler *a priori* les molécules ayant des valeurs de $\log_{10}(D)$ homogènes est analysée sur la [figure IV.30](#), pour les 4 jeux de molécules. Pour chaque jeu, un arbre de classification est d'abord optimisé sur l'ensemble du jeu de molécules en fonction de leurs valeurs de V_{vdw} , ρ et $I_{z/x}$. L'arbre est ensuite taillé jusqu'à ce que le nombre de nœuds terminaux (ou de classes) soit réduit à un singleton. Pour chaque jeu de molécules, la [figure IV.30](#) présente la valeur moyenne du $\log_{10}(D)$ dans chaque classe en fonction du nombre de classes (ici la racine carrée du nombre de classes) ainsi que la distribution des valeurs de $\log_{10}(D)$. La figure obtenue est une représentation topologique en 2D de l'arbre initial complet, décrivant comment les valeurs de $\log_{10}(D)$ sont décalées vers la moyenne de l'échantillon complet quand l'information sur la structure moléculaire est réduite. Afin d'illustrer le fort effet de la réduction de données observé avec le processus itératif de classification, la [figure IV.30](#) montre également les liens (en traits gris) entre les valeurs brutes de D (c'est-à-dire telles quelles sont collectées) et les valeurs caractéristiques de D obtenues avec l'arbre de classification complet.

L'arbre de classification complet minimise le nombre de molécules par classe tandis que les regroupements de molécules en fonction de leurs paramètres topologiques sont plus homogènes. La classification itérative est interprétée différemment suivant le niveau de taille de l'arbre (ou de façon équivalente suivant le nombre de nœuds terminaux). En partant de la classification complète, des valeurs disparates de D pour des structures moléculaires similaires apparaissent sous forme d'un branchage (ou feuillage) quand la complexité de l'arbre décroît. L'amplitude du branchage fournit une mesure possible de l'inhomogénéité initiale des valeurs de D principalement due à l'incertitude dans le jeu de données initial. De plus, la forme de l'arbre ainsi construit révèle que les données de $\log_{10}(D)$ sont plus proches après une classification *a priori*. Une forme en buisson est générée par un nombre important de croisements des branches en raison du manque initial évident de classification dans les

données. Au contraire, une forme régulière et homothétique est interprétée comme une classification appropriée et commode, sans toutefois apporter d'information sur ses capacités effectives à prédire les valeurs de D .

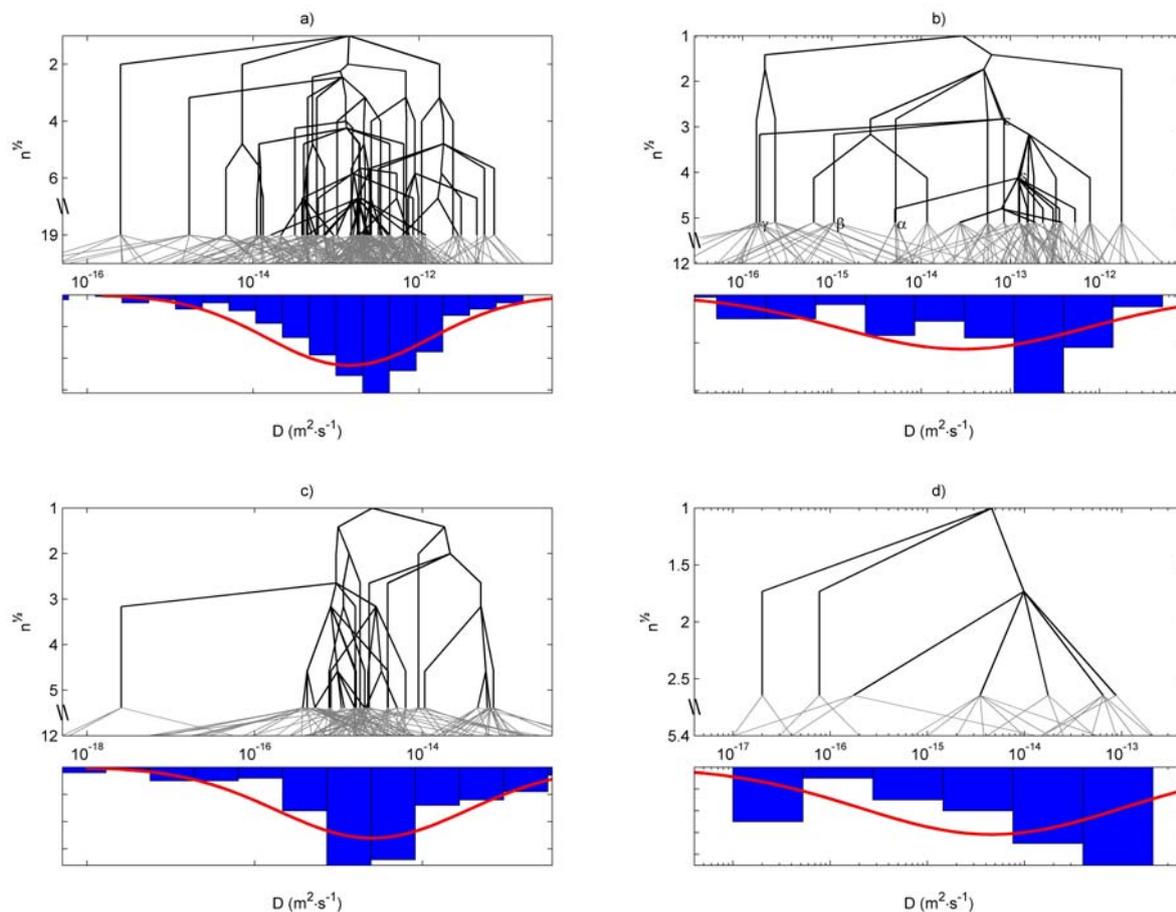


Figure IV.30 : Regroupement "a priori" des coefficients de diffusion en fonction du niveau de taille de l'arbre complet de classification pour : a) PEBDL/PEBD à 23°C, b) PEMD/PEHD à 23°C, c) PP à 23°C et d) PP à 40°C. "n" est le nombre de nœuds terminaux restant après la taille de l'arbre.

Pour chaque classe de molécules, la valeur caractéristique de D est estimée être égale à la valeur moyenne des valeurs de D . La distribution des valeurs de D et l'ajustement (fit) de la distribution log-normale (trait continu) correspondant sont aussi représentés. Les traits en gris représentent la façon dont des données individuelles de D sont regroupées en classes.

α , β , γ , δ et ϵ sont des classes typiques ou sous-groupes de molécules qui seront discutées dans la partie suivante concernant la prédiction des valeurs de D à partir des arbres de régression.

Une analyse de la variance sur $\log_{10}(D)$ montre qu'une classification *a priori* des molécules à partir de l'arbre complet de classification conduit à une variabilité intra-classe d'amplitude similaire à celle de l'incertitude estimée dans les valeurs collectées de D (tableau

IV.7). Les deux variances ont des amplitudes statistiquement similaires dans les échantillons testés dans le PEBDL/PEBD à 23°C et dans le PP à 40°C. La variance intra-classe est seulement d'environ 70 % et 140 % plus grande après la classification *a priori* proposée pour les jeux de molécules testées respectivement dans le PEMD/PEHD à 23 °C et dans le PP à 23 °C.

Tableau IV.7 : Comparaison de la variance intra-classe de $\log_{10}(D)$ estimée avec l'incertitude des données collectées. La classification est basée sur l'arbre de classification optimal. L'incertitude est évaluée à partir de la variance des valeurs de D collectées pour les mêmes molécules.

Polymère	Température (°C)	%r	F	$p > F$	Importance
PEBDL/PEBD	23	26 %	0,91	0,76	non significatif
PEMD/PEHD	23	54 %	1,7	0,006	très significatif
PP	23	66 %	2,4	< 0,001	extrêmement significatif
PP	40	12 %	2,3	0,26	non significatif

F est le rapport entre la variance intra-classe évaluée après la classification et la variance caractéristique observée entre les répétitions (incertitude dans les données collectées). Comme l'incertitude dans les données collectées est uniquement basée sur les molécules ayant des valeurs de D répétées, il est possible de trouver des valeurs de F inférieures à 1. %r représente la fraction de molécules ayant des valeurs de D répétées.

Etant donné que l'incertitude initiale et la variabilité intra-classe sont presque homogènes, il est légitime de conclure que les trois paramètres structuraux testés sont capables de classer *a priori* et de façon satisfaisante les valeurs de $\log_{10}(D)$ collectées. Cette conclusion est confortée par la forme peu désordonnée des arbres de classification quand le nombre de nœuds terminaux se réduit. En particulier, il faut souligner que les molécules avec des diffusivités extrêmes sont convenablement identifiées, même avec les arbres de classification très simplifiés. Les meilleurs résultats sont obtenus avec les jeux de molécules comportant la plus grande diversité (PEBDL/PEBD et PEMD/PEHD). Pour tous les jeux de molécules, le risque d'une mauvaise classification semble plus grand pour les molécules ayant des valeurs de $\log_{10}(D)$ proches de la valeur moyenne de l'échantillon entier. Comme le risque est considérablement diminué quand la complexité de l'arbre est réduite, cet effet peut être relié à la grande variabilité des données initiales. En effet, les diffusivités "moyennes" dans les polyoléfines (pour les trois jeux de molécules à 23 °C) sont estimées à partir de méthodes très disparates en qualité et qui incluent à la fois des données interpolées et non

interpolées. L'incertitude est estimée jusqu'à une décade et demi (distance entre les branches de l'arbre). Au contraire, les diffusivités extrêmes sont considérées comme étant plus fiables puisque principalement déduites d'expériences de migration bien documentées (cas des faibles diffusivités) ou d'expériences de perméation gazeuse bien contrôlées (cas des diffusivités élevées).

3.3. Prédiction du coefficient de diffusion

La procédure de régression fait office d'étape d'"apprentissage" consacrée à la minimisation du risque d'une mauvaise classification (précédemment défini) des molécules. Un arbre de régression doit tirer avantage des propriétés de classification intrinsèque des estimateurs testés et aussi des améliorations apportées par l'apprentissage. Les résultats provenant des arbres de régression peuvent être interprétés de la même façon que les résultats des arbres de classification représentés sur la [figure IV.30](#). Afin d'analyser plus finement les effets de l'apprentissage / ajustement (*fitting*), les arbres de régression basés sur les échantillons complets des données sont établis puis comparés aux résultats obtenus avec les arbres de classification correspondants. L'erreur moyenne d'une mauvaise prédiction est ensuite analysée pour différents niveaux de simplification de l'arbre complet de régression à partir de techniques de validation croisée et de *bootstrap*. Enfin les arbres "optimaux" de régression ainsi construits rendent possible une utilisation pratique pour la prédiction des valeurs de D .

3.3.1. Arbres de régression basés sur l'échantillon complet

La [figure IV.31](#) présente l'arbre complet de régression correspondant à la [figure IV.30](#). Les arbres de régression adoptent tous les quatre une structure plus régulière, sans croisement significatif des branches. Ils montrent en particulier comment les valeurs extrêmes peuvent être combinées aux autres valeurs suivant le processus de simplification qui vise à réduire le nombre de nœuds terminaux. En partant des arbres complets (comportant 75, 30, 28 et 5 nœuds terminaux pour les jeux de molécules respectivement testés dans le PEBDL/PEBD à 23 °C, le PEMD/PEHD à 23 °C, le PP à 23 °C et le PP à 40 °C), les valeurs médianes sont d'abord combinées entre elles avant d'être combinées aux valeurs intermédiaires et extrêmes.

Les arbres, dont le nombre de nœuds terminaux a été réduit d'un facteur allant jusqu'à 4, gardent des gammes similaires de valeurs de $\log_{10}(D)$. La procédure de classification combinée à l'étape d'apprentissage contribue à préserver les principales caractéristiques de la distribution initiale des valeurs de $\log_{10}(D)$ après classification. En conséquence, le nombre de recombinaisons est plus élevé quand le nombre de valeurs de D est important (principalement autour du mode de distribution des valeurs de $\log_{10}(D)$), alors qu'il est particulièrement bas pour les molécules ayant des valeurs extrêmes.

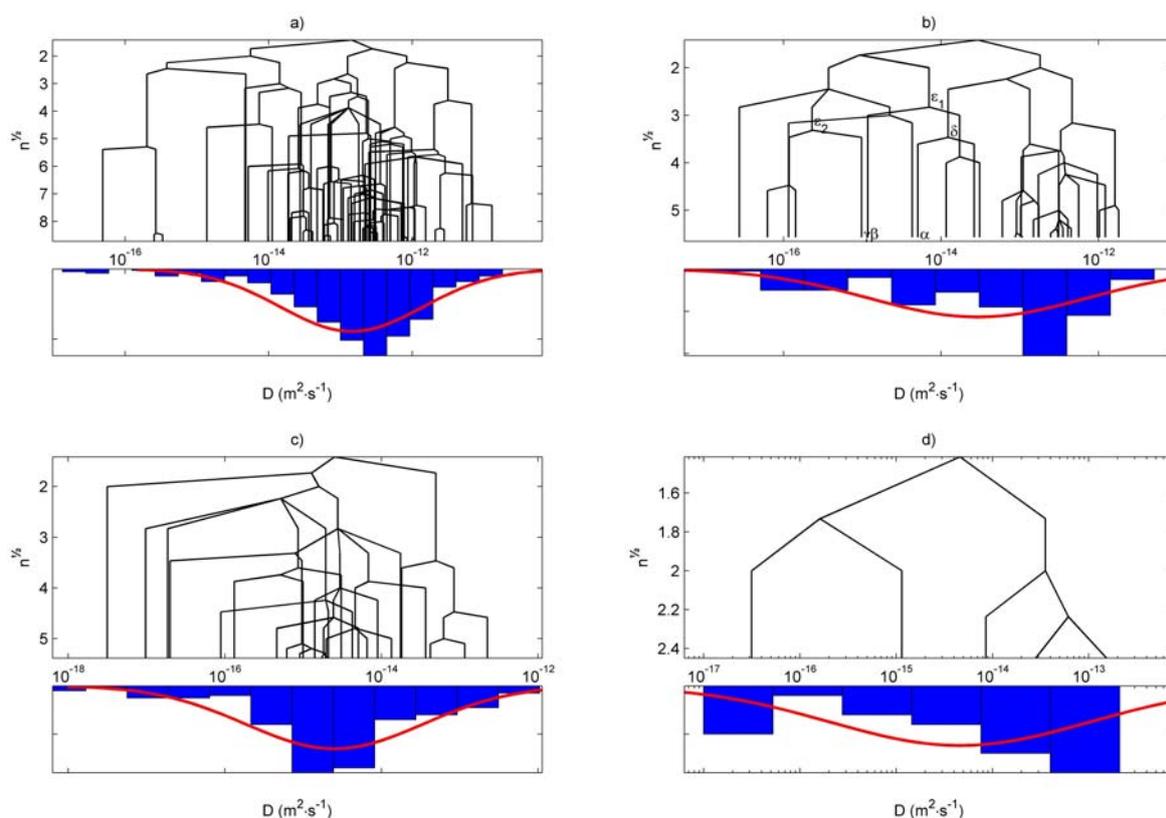


Figure IV.31 : Regroupement "a posteriori" des coefficients de diffusion en fonction du niveau de taille de l'arbre de régression pour : a) PEBDL/PEBD à 23°C, b) PEMD/PEHD à 23°C, c) PP à 23°C et d) PP à 40°C. "n" est le nombre de nœuds terminaux restant après la taille de l'arbre. Pour chaque classe de molécules, la valeur caractéristique de D est estimée être égale à la valeur moyenne des valeurs de D . La distribution des valeurs de D et l'ajustement (fit) de la distribution log-normale (trait continu) correspondant sont aussi représentés.

α , β , γ , δ et ϵ sont les sous-groupes correspondant à ceux indiqués sur la [figure IV.30\(b\)](#).

L'effet de l'"apprentissage" est discuté sur 3 petits sous-groupes de molécules testées dans le PEMD/PEHD à 23 °C (sous-groupes α , β et γ notés sur la [figure IV.30\(b\)](#)) et qui ne

sont pas classées de façon optimale pour la prédiction de D quand la complexité de l'arbre est réduite. Les sous-groupes α , β et γ sont représentés sur [figure IV.32](#) et contiennent respectivement 2, 4 et 1 molécules ayant une masse moléculaire supérieure à la moyenne.

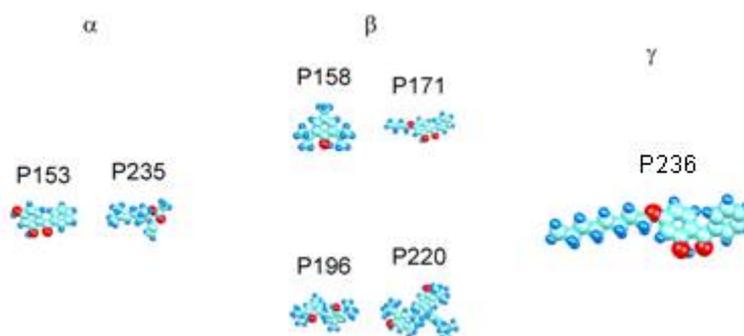


Figure IV.32 : Structure moléculaire compacte (CPK) des molécules correspondant aux sous-groupes formés aux nœuds α , β et γ (définis sur la [figure IV.30\(b\)](#)). Toutes les molécules sont relaxées dans le vide et projetées suivant leurs deux principaux axes.

Le premier sous-groupe, généré par une classification *a priori*, se trouve mêlé dans un groupe de 29 molécules (noté δ , comprenant 42 % des molécules testées, détaillé sur la [figure IV.33\(b\)](#)) quand le nombre de nœuds terminaux est réduit de 26 à 17. Ce médiocre regroupement sélectif conduit à une surestimation de la valeur moyenne de D du sous-groupe α par un facteur allant jusqu'à 75. Le mode de regroupement des deux derniers sous-groupes est plus dramatique pour la prédiction des valeurs de D : ces deux sous-groupes se retrouvent mêlés à un vaste et même groupe de 563 molécules (77 % du total) situé à leur opposé sur l'échelle des valeurs de D . Après un regroupement supplémentaire, les valeurs moyennes de D des sous-groupes β et γ sont surestimées par facteur allant jusqu'à 3 décades quand le nombre de nœuds terminaux est réduit jusqu'à 8.

Quand un arbre de régression est utilisé à la place d'un arbre de classification, les molécules incluent dans les sous-groupes α , β et γ sont distribuées en 3 classes distinctes, notées δ , ε_1 et ε_2 , et comportant respectivement 12, 5 et 5 molécules. Les propriétés des molécules correspondantes sont listées dans le [tableau IV.8](#). En considérant un arbre complet de régression composé de 30 nœuds terminaux, la valeur moyenne de D des classes initiales est seulement surestimée d'un facteur inférieur à 5 pour les molécules appartenant aux sous-groupes α et β , tandis qu'elle est sous estimée d'un facteur atteignant seulement 4 pour les molécules appartenant au sous-groupe γ . Cette amélioration considérable dans la classification due à la régression (à l'"apprentissage") est illustrée sur la [figure IV.33](#) en comparant les

molécules appartenant à la classe équivalente δ quand un arbre de classification est remplacé par un arbre de régression.

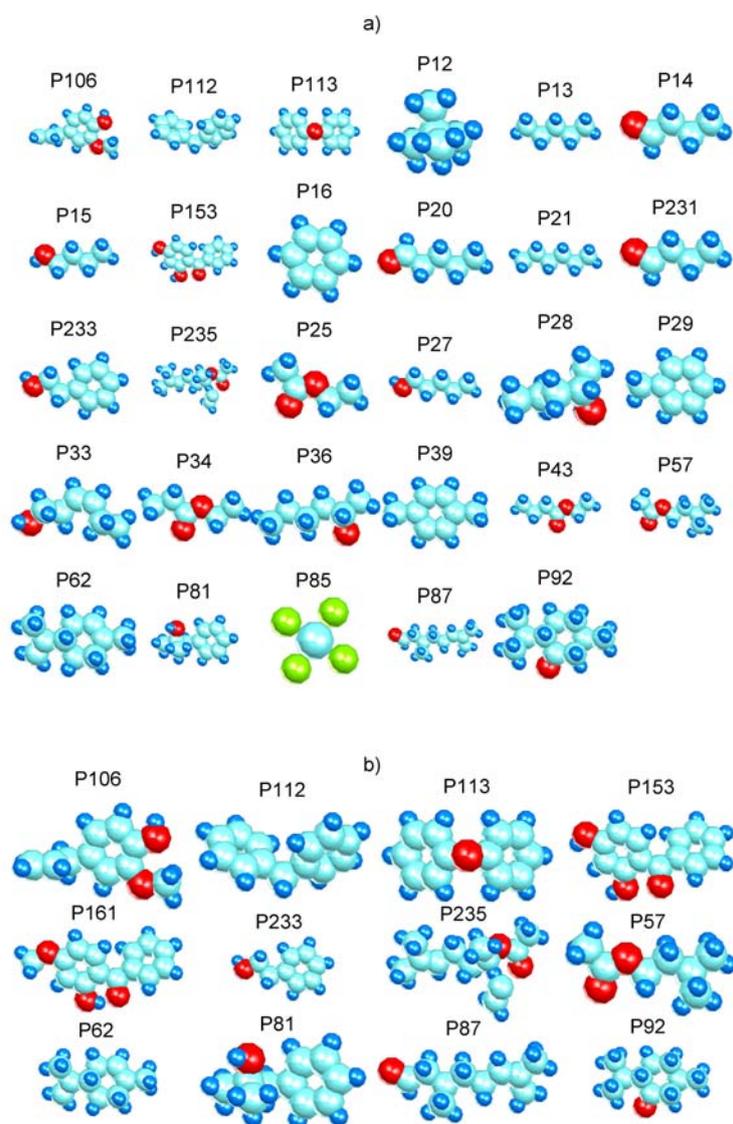


Figure IV.33 : Structure moléculaire compacte (CPK) des molécules correspondant aux sous-groupes δ définis sur (a) la *figure IV.30(b)* et (b) la *figure IV.31(b)*. Toutes les molécules sont relaxées dans le vide et projetées suivant leurs deux principaux axes.

La nouvelle classe est plus petite et paraît plus homogène. Elle contient seulement des molécules de taille similaire, incluant un ou deux cycles, ou présentant des structures ramifiées équivalentes de telle sorte qu'elles ont des inerties similaires. Pour cette dernière classe, l'intervalle de confiance à 95 % des valeurs de D est inférieur à une décade, ce qui est en parfait accord avec nos intuitions initiales : les molécules possédant une structure 3D similaire doivent avoir des valeurs de D similaires tant qu'elles obéissent au même

mécanisme de transport. Il faut toutefois noter que la présente analyse n'apporte aucune information sur la robustesse de la classification.

Tableau IV.8 : Descripteurs moléculaires et valeurs de $\log_{10}(D)$ pour les diffusants présentés sur les figures IV.32 et IV.33.

Code	Nom	n° CAS	V_{vdW} (Å ³)	ρ (Å)	$I_{z/x}$	$\log_{10}(D)$	$\log_{10}(D)_{\min}$	$\log_{10}(D)_{\max}$	n
P106	2-Méthoxy-4-(2-propényl) phénol (Eugenol)	97-53-0	162,0	3,32	4,98	-13,9	-13,9	-13,9	1
P112	Diphénylméthane	101-81-5	172,0	3,23	5,41	-13,5	-13,5	-13,5	1
P113	Diphényl oxide (Phénoxy benzène)	101-84-8	164,0	3,21	5,07	-13,4	-13,4	-13,4	1
P12	Néopentane	463-82-1	95,7	1,98	1,00	-12,8	-13,1	-12,6	2
P13	n-Pentane	109-66-0	96,1	2,35	9,15	-12,6	-12,6	-12,6	1
P14	Butanal (n-Butylaldéhyde)	123-72-8	81,8	2,00	11,39	-12,4	-12,4	-12,4	1
P15	Butylalcool	71-36-3	87,4	2,20	9,85	-12,5	-12,6	-12,3	2
P153	2,4-Dihydroxy benzophénone	131-56-6	191,0	3,53	4,93	-14,4	-14,5	-14,3	2
P158	2,6-Di-Tert-butyl-4-méthylphénol (BHT)	128-37-0	243,0	3,56	2,65	-15,0	-15,5	-13,9	4
P16	Benzène	71-43-2	84,1	2,02	2,00	-12,4	-12,5	-12,4	2
P161	2-Hydroxy-4-méthoxybenzo phénone (Chimassorb 90)	131-57-7	207,0	3,90	5,97	-14,4	-14,4	-14,4	1
P171	2-Hydroxy-4-butoxybenzophénone	15131-43-8	260,0	5,00	9,94	-14,7	-14,7	-14,7	1
P196	2-2'-Méthylènebis(6-tert-butyl-4-méthylphénol (Antioxydant 2246)	119-47-1	356,0	4,82	4,88	-15,9	-16,0	-15,8	2
P20	Pentanal	110-62-3	98,6	2,32	15,50	-12,6	-12,6	-12,6	1
P21	n-Hexane	110-54-3	113,0	2,70	13,35	-12,4	-12,5	-12,2	3
P220	1,1,3-Tris(2-méthyl-4-hydroxy-5-tert-butyl-phényl)butane (Topanol CA)	1843-03-4	575,0	5,44	2,61	-13,3	-13,3	-13,3	1
P231	n-Butylaldéhyde	123-72-8	81,8	2,00	11,39	-12,3	-12,4	-12,2	2
P233	2-Phényléthylalcool	60-12-8	126,0	2,70	6,65	-13,6	-13,6	-13,6	1
P235	3,7-Diméthyl-1,6-octadièn-3-yl acétate (Linalyl acétate)	115-95-7	216,0	3,66	4,52	-14,1	-14,1	-14,1	1
P25	Ethylacétate	141-78-6	90,1	2,35	4,73	-12,6	-12,7	-12,5	2
P27	1-Pentanol	71-41-0	105,0	2,53	14,50	-12,5	-12,5	-12,5	1
P28	2-Pentanol	6032-29-7	105,0	2,27	3,74	-12,6	-12,6	-12,6	1
P29	Toluène	108-88-3	101,1	2,32	3,17	-12,5	-12,5	-12,5	2
P33	cis-3-Hexèn-1-ol	928-96-1	116,0	2,66	6,49	-12,8	-12,8	-12,8	1
P34	Ethylpropionate	105-37-3	107,0	2,72	6,70	-11,9	-11,9	-11,9	1
P36	2-Hexanol	626-93-7	121,0	2,72	7,21	-12,8	-12,8	-12,8	1
P39	p-Xylène	106-42-3	117,0	2,65	4,73	-12,3	-12,3	-12,3	1
P43	Ethylbutyrate	105-54-4	124,0	3,05	8,01	-12,0	-12,1	-12,0	2
P57	Amylacétate (Isoamylacétate)	123-92-2	141,0	3,06	7,75	-13,1	-13,1	-13,1	1
P62	4-Isopropényl-1-méthyl-1-cyclohexène (Limonène)	138-86-3	158,0	2,91	4,75	-13,2	-13,2	-13,2	1
P81	Diméthylbenzylcarbinol	100-86-7	159,0	2,87	4,07	-14,3	-14,3	-14,3	1
P85	Carbon tétrachloride	56-23-5	81,5	1,55	2,00	-13,3	-13,3	-13,3	1
P87	3,7-Diméthyl-6-octèn-1-ol (Citronellal)	106-23-0	178,0	3,46	10,84	-14,3	-14,3	-14,3	1
P92	2-Isopropyl-5-méthylhexanone (Menthone)	89-80-5	173,0	3,00	3,68	-14,2	-14,2	-14,2	1

" n " est le nombre de valeurs de D par molécule. $\log_{10}(D)_{\min}$ et $\log_{10}(D)_{\max}$ sont respectivement les valeurs minimale et maximale des valeurs de $\log_{10}(D)$ collectées. "n° CAS" est le "chemical abstracts service number".

3.3.2. Optimisation de la taille des arbres

La description qualitative précédente des arbres de régression n'est pas suffisante pour déterminer le niveau optimal de taille de l'arbre pour chaque jeu de molécules. Les résultats de validation croisée et bootstrap sont reportés respectivement sur les figures IV.34(a-b) pour le jeu de molécules testées dans le PEBDL/PEBD à 23 °C. Des résultats similaires sont obtenus pour les trois autres jeux de molécules. Une trop forte réduction de la complexité de l'arbre est responsable d'une augmentation considérable de la moyenne de l'erreur quadratique de prédiction, notée χ^2 (figures IV.34(a-b)). Au contraire, augmenter la complexité de l'arbre au-delà d'un certain seuil conduit à une augmentation de l'erreur de prédiction (figure IV.34(a)). Les coefficients de détermination, notés r^2 , montrent un comportement similaire, leurs valeurs étant significativement plus basses dans les échantillons *bootstrap* que dans l'échantillon entier quand le nombre de nœuds terminaux augmente (figure IV.34(b)).

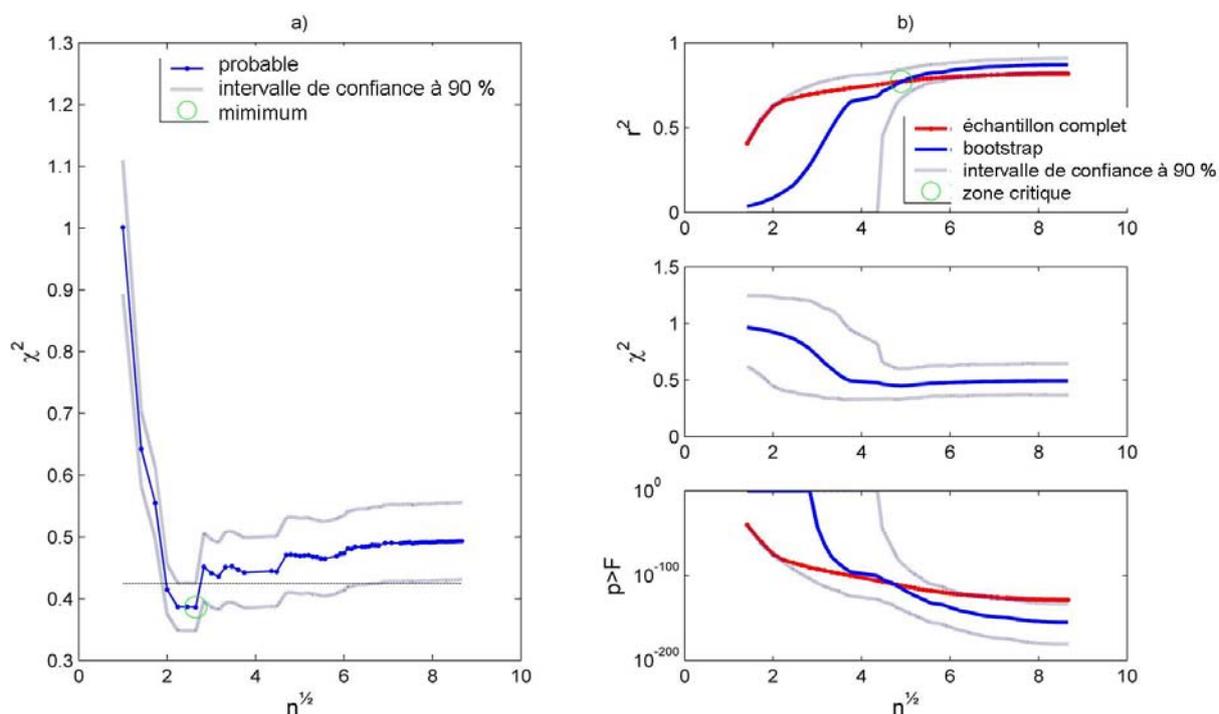


Figure IV.34 : Effets de la taille des arbres sur l'erreur de prédiction (pour le PEBDL/PEBD à 23 °C). Les résultats sont obtenus par (a) validation croisée (10 échantillons) et (b) bootstrap (1000 échantillons). Les résultats sont exprimés en valeurs de r^2 , somme des valeurs de χ^2 , et valeurs $p > F$.

Ces effets sont connus en tant que sous-ajustements (*underfitting*) et sur-ajustements (*overfitting*). Un sous-ajustement produit un biais excessif dans les valeurs de $\log_{10}(D)$ prédites, alors qu'un sur-ajustement génère une variance excessive entre les prédictions. Les mesures de performances par validation croisée et bootstrap apportent toutes les deux des optimums différents compris entre 8 et 22 classes. Il est important de noter que la validation croisée conduit généralement à un nombre de classes inférieur à celui estimé par le bootstrap, et conduit également à des valeurs qui varient de façon significative (environ 30 %) entre les répétitions. Au sein de la plage attendue pour le niveau optimal de taille, le choix de construire une branche donnée ou de retirer des nœuds est basé sur nos propres évaluations et sur la capacité de l'arbre généré à regrouper des structures chimiques similaires et à préserver des caractéristiques spécifiques en relation avec des structures chimiques remarquables initialement présentes dans le jeu de molécules.

Le risque de sur-ajustement (*overfitting*) est d'autant plus grand que l'échantillon utilisé pour l'ajustement / apprentissage est petit (exemple du jeu de molécules testées dans le PP à 40 °C). Dans notre approche, le risque de sur-ajustement est compensé par l'utilisation d'un petit nombre de descripteurs moléculaires qui semblent conduire à la fois à une classification et à une prédiction pertinente, même sans ajustement / apprentissage préalable. Pour des raisons de robustesse, le nombre de nœuds terminaux est choisi de façon à être pratiquement proportionnel à la racine carrée du nombre de molécules différentes à l'intérieur de chaque jeu testé.

3.3.3. Arbres de régression optimisés (après taille des arbres)

Les arbres de régression avec leur niveau optimal de taille sont présentés sur **figures IV.35 et IV.36** pour les quatre jeux de molécules testés. Les principales propriétés de ces arbres sont résumées dans le **tableau IV.9**. Les valeurs de $\log_{10}(D)$ à chaque nœud (qu'il soit terminal ou non) correspondent respectivement à la valeur moyenne et au 90^{ème} percentile (**figures IV.35 et IV.36**) des valeurs de $\log_{10}(D)$ regroupées. De cette façon, les **figures IV.35(a) et IV.36(a,b,c)** présentent les valeurs de $\log_{10}(D)$ estimées alors que les **figures IV.35(b) et IV.36(d,e,f)** présentent les valeurs de $\log_{10}(D)$ surestimées avec un risque de 10 %. Les conditions d'embranchement correspondantes sont indiquées à chaque nœud, de façon à ce que la branche de gauche soit choisie quand la valeur testée est vraie (et la branche droite dans le cas contraire).

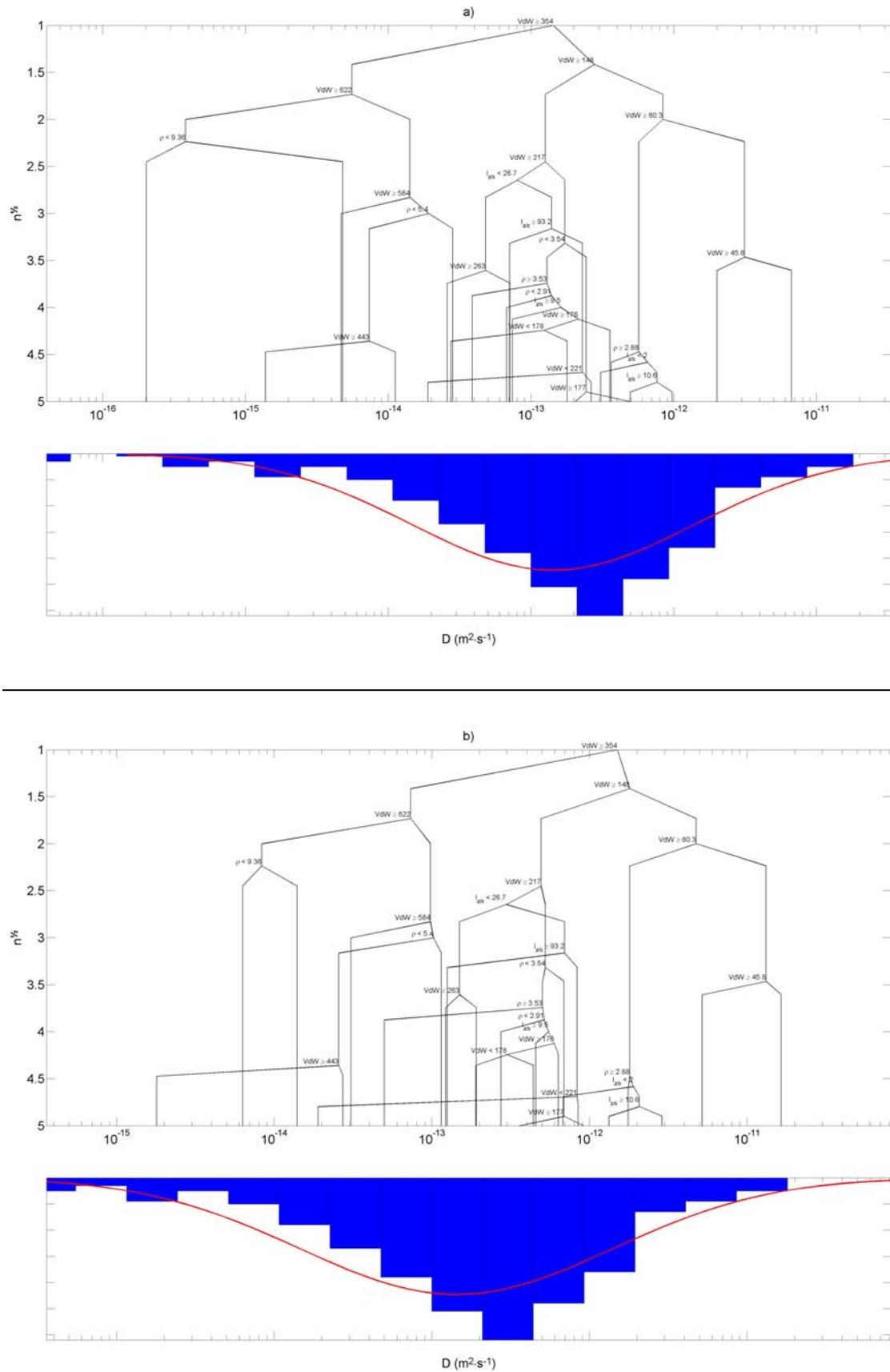


Figure IV.35 : Arbres de régression optimisés (après taille des arbres) pour le PEBDL/PEBD à 23 °C, basés sur (a) les valeurs moyennes de $\log_{10}(D)$ et (b) le 90^{ème} percentile des valeurs de $\log_{10}(D)$ de chaque classe. Les conditions d'embranchement correspondantes sont indiquées à chaque nœud.

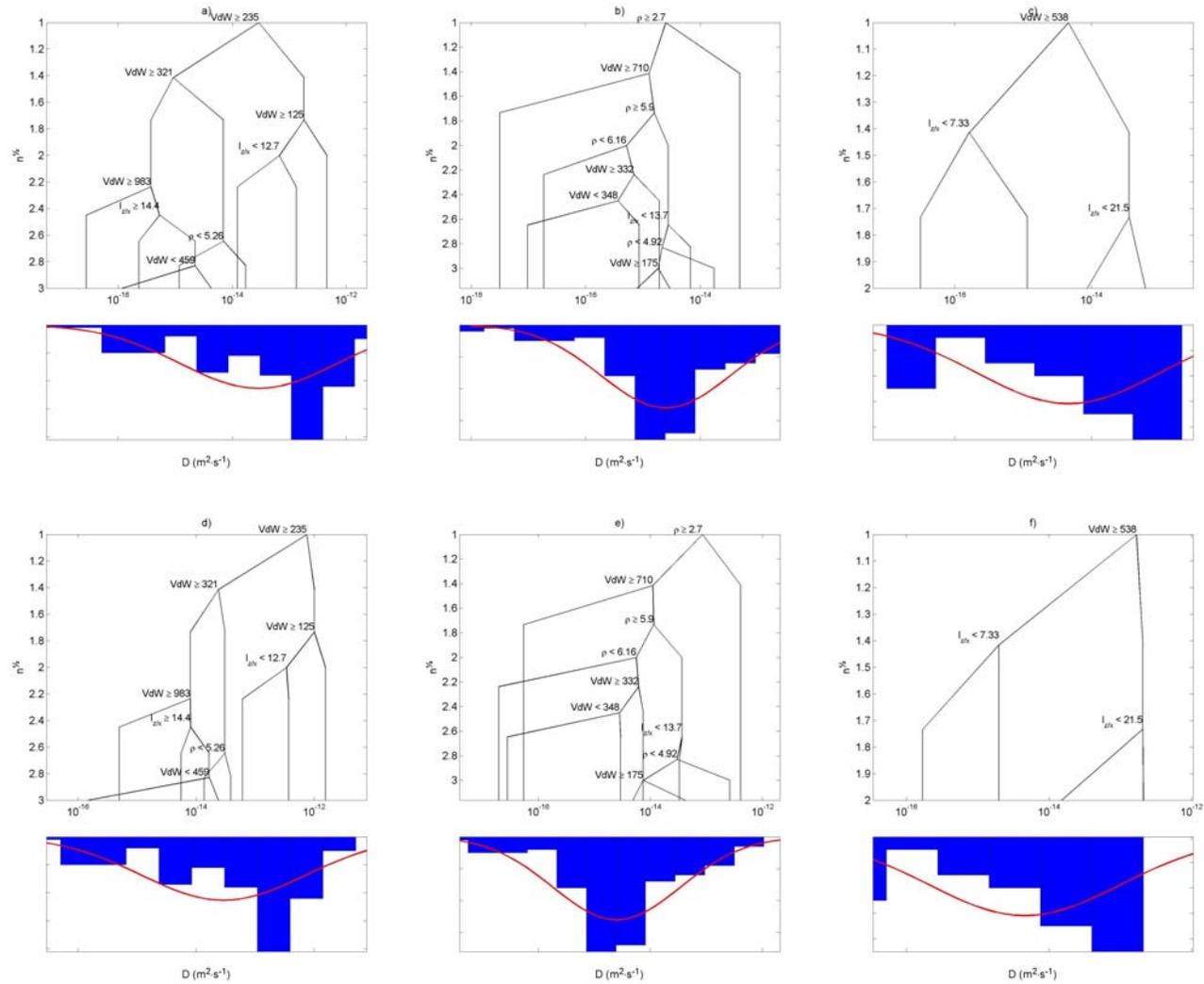


Figure IV.36 : Arbres de régression optimisés (après taille des arbres) basés sur les valeurs moyennes de $\log_{10}(D)$ de chaque classe pour (a) le PEMD/PEHD à 23 °C, (b) le PP à 23 °C et (c) le PP à 40 °C, et basés sur le 90^{ème} percentile des valeurs de $\log_{10}(D)$ de chaque classe pour (d) le PEMD/PEHD à 23 °C, (e) le PP à 23 °C et (f) le PP à 40 °C. Les conditions d'embranchement correspondantes sont indiquées à chaque nœud.

Les arbres de régression présentés incluent 25, 9, 10 et 4 nœuds terminaux pour les molécules testées respectivement dans le PEBDL/PEBD à 23 °C, le PEMD/PEHD à 23 °C, le PP à 23 °C et le PP à 40 °C (tableau IV.9). L'ordre d'apparition de chaque variable le long de chaque arbre de régression met en évidence leurs poids respectifs pour la prédiction de $\log_{10}(D)$. Les effets du volume (V_{vaw}) prédominent pour tous jeux de molécules testés dans le polyéthylène (figures IV.35(a) et IV.36(a)), tandis que le rayon de giration (ρ) et V_{vaw} contrôlent la dispersion des valeurs de $\log_{10}(D)$ pour les molécules testées dans le PP à 23 °C. Dans le jeu testé dans le PP à 40 °C, un volume de taille de 538 Å³ combiné à différents facteurs de forme (I_{zx}) définit la façon dont les valeurs des coefficients de diffusion sont étalées sur l'échelle des valeurs de $\log_{10}(D)$. En raison du risque de sur-ajustement (*overfitting*), la combinaison des 3 descripteurs est principalement utilisée pour séparer les classes de molécules comportant un nombre significatif de répétitions. En conséquence de la sur-représentativité des molécules de masse moléculaire comprise entre 120 et 450 g·mol⁻¹ dans la base de données (voir figures IV.28 et IV.29), chaque arbre taillé adopte une structure dense proche de la médiane des valeurs de $\log_{10}(D)$ et se trouve clairsemé de part et d'autre. Le niveau d'enchevêtrement est bas et est maximal quand la densité est maximale. Par conséquent, les arbres de régression basés sur les valeurs moyennes de $\log_{10}(D)$ de chaque classe sont compensées et pratiquement symétriques (figures IV.35(a) et IV.36(a,b,c)). Au contraire, les arbres de régression basés sur le 90^{ème} percentile des valeurs de $\log_{10}(D)$ se retrouvent déviés vers les valeurs élevées de $\log_{10}(D)$ (figures IV.35(b) et IV.36(d,e,f)). Le décalage est plus important (jusqu'à 2 décades) pour les classes correspondant aux valeurs les plus élevées de $\log_{10}(D)$ (et à l'opposé plus faible pour les classes correspondant aux valeurs les plus faibles de $\log_{10}(D)$). Pour chaque feuille ou classe terminale comportant plus d'une valeur de $\log_{10}(D)$ et si possible plus d'une molécule, le 90^{ème} percentile apporte une valeur pessimiste de D (surestimée de façon sûre) qui peut être utilisée pour évaluer avec suffisamment de sécurité la migration de n'importe quelle molécule connue ou non. Dans le cas où encore plus de sécurité est demandée, le nombre de nœuds terminaux peut être réduit de façon à augmenter le nombre de données correspondant à chaque classe terminale et par conséquent à augmenter la robustesse de l'estimation du percentile supérieur. Il est important de souligner que l'approche proposée ne nécessite aucune supposition sur la distribution des valeurs de D . Le risque de sous-estimation du "vrai" coefficient de diffusion peut être réduit aussi bas que possible en choisissant *a priori* un percentile supérieur adéquat.

Tableau IV.9 : Principales caractéristiques des arbres de régression optimaux pour chaque jeu de molécules testé.

Polymère	Température (°C)	Nombre de nœuds terminaux	Nombre de molécules par classe	
			minimum	maximum
PEBDL/PEBD	23	25	1	23
PEMD/PEHD	23	9	1	27
PP	23	10	2	14
PP	40	4	3	13

3.4. Les arbres de décision utilisés comme outils pour assimiler des données

Les arbres de régression peuvent remplacer avantageusement les données brutes collectées qui sont intrinsèquement disparates en nombre et en qualité. Ce procédé est connu comme une assimilation des données et conduit à contrôler et standardiser la qualité des données disponibles. En fonction de l'objectif, ce procédé peut être exécuté de façon continue dès que de nouvelles données sont disponibles ou sur un groupe quand une quantité significative de nouvelles données a été collectée. Qui plus est, il peut être utilisé pour obtenir aussi bien des valeurs de D réalistes que des sur-estimateurs appropriés. L'échantillon de molécules, les techniques utilisées et encore le choix des descripteurs sont susceptibles d'influencer significativement la façon dont les données sont assimilées en nouvelles structures cognitives comme les arbres de décision. Afin d'illustrer ces effets possibles, les disparités entre les données et les modèles, basés sur la moyenne et le 95^{ème} percentile de chaque feuille ou classe terminale, sont reportées respectivement sur les figures IV.37 et IV.38 pour chaque jeu de molécules. Les valeurs prédites obtenues à la fois avec les arbres complets de régression et avec les arbres optimaux taillés sont représentées. On notera que les figures IV.37 et IV.38 ne présentent pas de résultats de validation du fait que les arbres de régression sont dans ce cas ajustés sur la totalité des échantillons. Elles illustrent la proximité (figure IV.37) ou la surestimation (figure IV.38) des résultats prédits quand ils remplacent les données initiales. Les descripteurs testés étant aussi des paramètres classifiant pertinents *a priori*, la capacité intrinsèque des descripteurs à assimiler de nouvelles données (ou données inconnues) est discutée sur la figure IV.39.

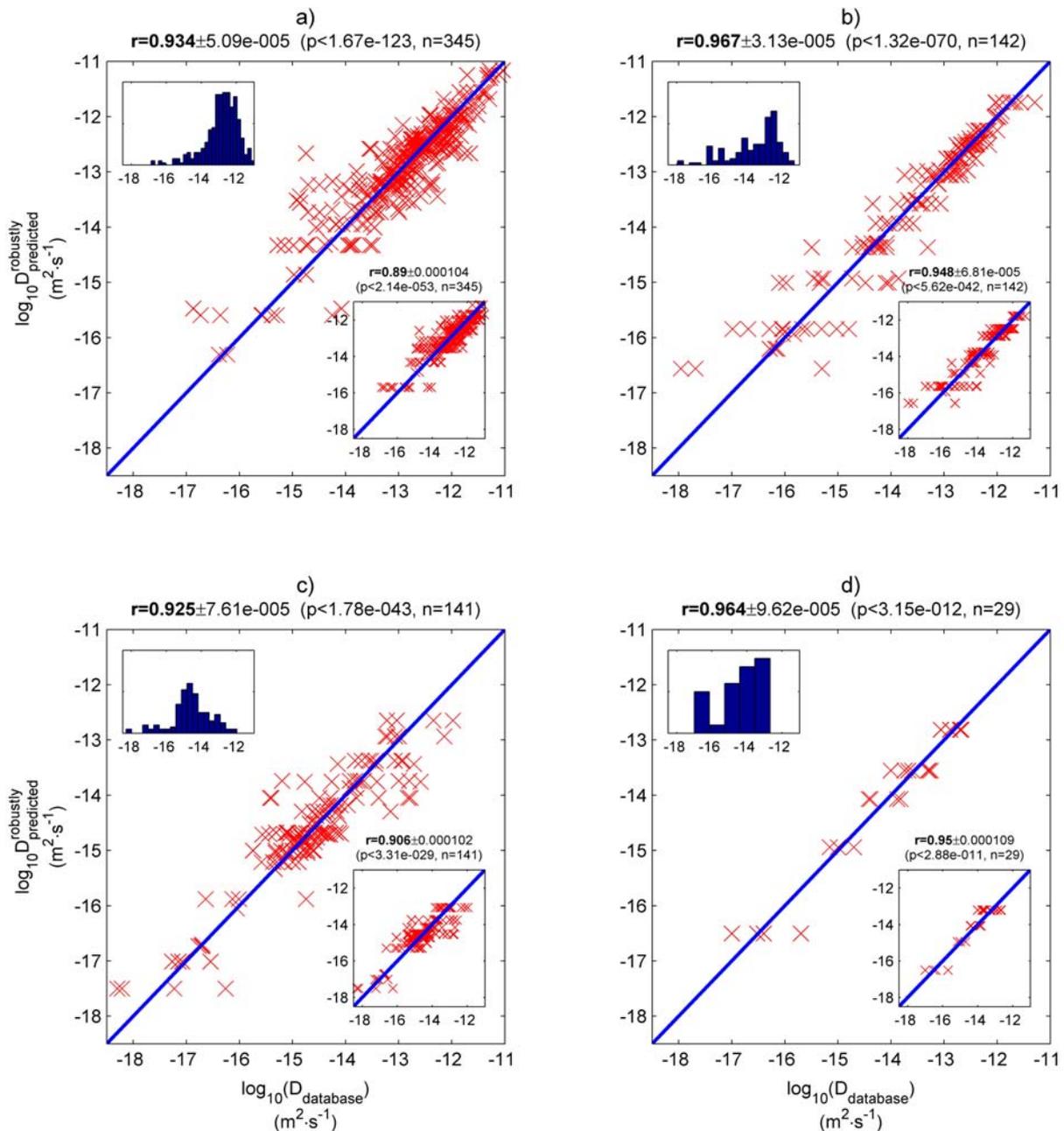


Figure IV.37 : Comparaison des valeurs moyennes prédites de $\log_{10}(D)$ et des valeurs disponibles dans la base de données pour : a) PEBDL/PEBD à 23°C, b) PEMD/PEHD à 23°C, c) PP à 23°C et d) PP à 40°C. Chaque figure principale présente les valeurs prédites avec les arbres complets de régression, tandis que les encarts insérés en bas présentent les résultats obtenus avec les arbres de régression optimaux taillés. Les encarts insérés en haut montrent la distribution des valeurs de $\log_{10}(D)$ disponibles dans la base de données.

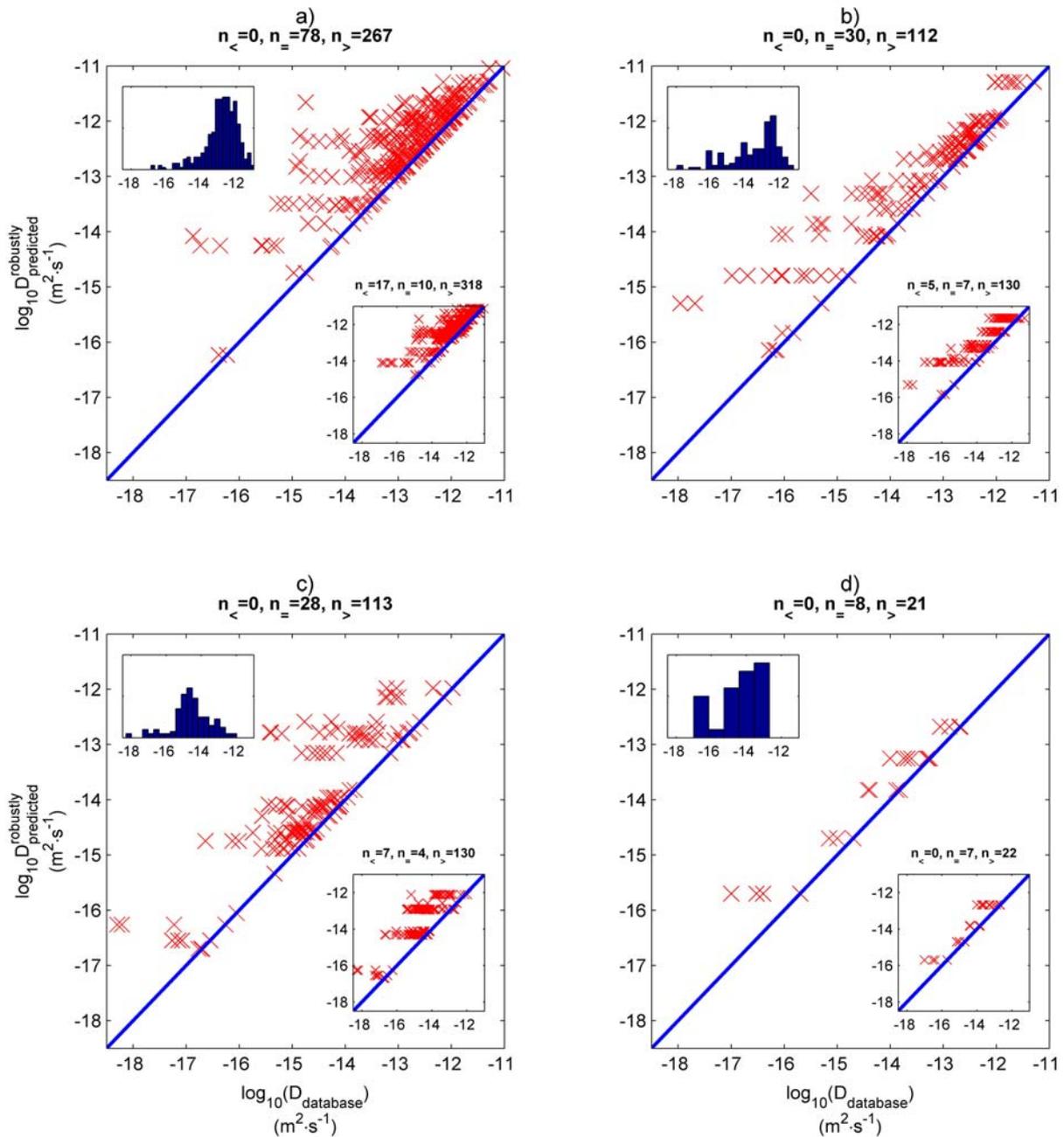


Figure IV.38 : Comparaison des valeurs prédites du 95^{ème} percentile des valeurs de $\log_{10}(D)$ et des valeurs disponibles dans la base de données pour : a) PEBDL/PEBD à 23°C, b) PEMD/PEHD à 23°C, c) PP à 23°C et d) PP à 40°C. Chaque figure principale présente les valeurs prédites avec les arbres complets de régression, tandis que les encarts insérés en bas présentent les résultats obtenus avec les arbres de régression optimaux taillés. Les encarts insérés en haut montrent la distribution des valeurs de $\log_{10}(D)$ disponibles dans la base de données. " $n_{<}$ ", " $n_{=}$ " et " $n_{>}$ " indiquent le nombre de valeurs prédites respectivement inférieures, égales et supérieures à la valeur de référence.

5,0 % et 0 %, respectivement pour les jeux de molécules testés dans le PEBDL/PEBD à 23 °C, PEMD/PEHD à 23 °C, PP à 23 °C et PP à 40 °C (figure IV.38). Le maximum de sous-estimation est inférieur à 0,36 décade et intervient principalement pour le jeu de molécules testé dans le PEMD/PEHD à 23 °C. En comparaison du bruit présent dans les données et de l'exactitude généralement reconnue des méthodes conventionnelles pour évaluer les valeurs de D , ces différences peuvent être considérées de très faible importance. Il faut également souligner que l'utilisation de données et de valeurs de D bien contrôlées (cas du jeu de molécules testé dans le PP à 40 °C) ne conduit pas à une sous-estimation des valeurs de D .

Tableau IV.11 : Sous-estimations maximales des valeurs de D et des valeurs disponibles dans la base de données.

Polymère	Température (°C)	5 ^{ème} percentile de $\left \log_{10} \left(\frac{D_{\text{prédit}}}{D_{\text{base}}} \right) \right $ pour les valeurs vérifiant $D_{\text{prédit}} < D_{\text{base}}$	
		arbre complet	arbre "optimal" taillé
PEBDL/PEBD	23	aucun	0,23
PEMD/PEHD	23	aucun	0,36
PP	23	aucun	0,22
PP	40	aucun	aucun

La discussion précédente suppose que la formation complète de l'arbre de régression soit réalisée sur une quantité significative de données. Dans la pratique, il peut s'avérer intéressant d'estimer un coefficient de diffusion inconnu ou sa surestimation à partir de conditions plus générales, par exemple à partir de ses similarités de structure moléculaire avec un petit jeu de molécules aux propriétés bien définies. De cette façon, on peut s'attendre intuitivement à ce qu'une nouvelle molécule possède un coefficient de diffusion similaire à celui d'une molécule qui lui ressemble. Cette approche par homologie basée sur des arbres de classification *a priori* est comparée à l'approche faisant intervenir un ajustement *a posteriori* sur la figure IV.39. Il est confirmé que ces deux approches sont fortement corrélées et présentent un biais significatif. La variabilité dans les estimations de D , représentée par l'écart interquartile, qui n'est pas minimal quand aucune formation n'est réalisée, est principalement responsable des différences observées. Des comportements inattendus apparaissent pour

quelques molécules et semblent principalement liés aux erreurs expérimentales. Les écarts sont de façon caractéristique compris entre 1 et 2 décades.

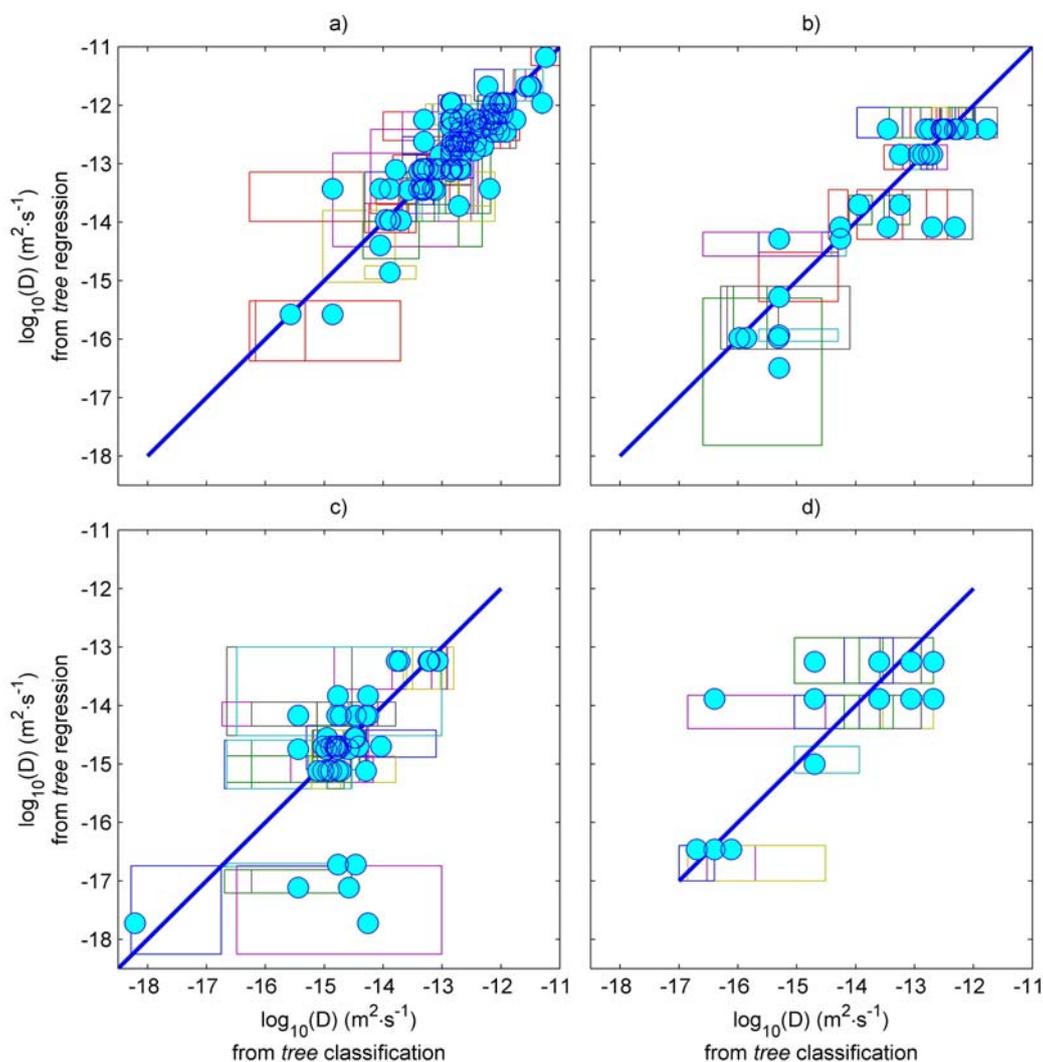


Figure IV.39 : Comparaison des valeurs de $\log_{10}(D)$ obtenues à partir des arbres de classification et de régression, après une taille optimale des arbres, pour : a) PEBDL/PEBD à 23°C, b) PEMD/PEHD à 23°C, c) PP à 23°C et d) PP à 40°C. Chaque figure présente l'écart interquartile.

Conclusions de la partie 3.

En accord avec un mécanisme de transport caractérisé dans les parties précédentes, trois descripteurs topologiques de la structure moléculaire ont été utilisés à la fois pour classer les molécules et pour prédire les valeurs de D : le volume de Van-der-Waals (V_{vdw}), un facteur de forme ($I_{z/x}$) et le rayon de giration (ρ). Ces descripteurs sont évalués en absence

d'interaction avec la matrice polymère. Basée sur des arbres de décision, la procédure est non déterministe (qui ne dépend pas d'une théorie) et non linéaire (capables de manipuler des comportements complexes ou des interactions).

Un arbre de classification *a priori* regroupe de façon pertinente les molécules ayant des valeurs de D similaires. **Les arbres de régression augmentent le caractère prédictif** et réduisent significativement le risque de mauvais classement. Une validation statistique par validation croisée et *bootstrap* a démontré que **l'approche proposée est prédictive et robuste quand les arbres de régression sont simplifiés de façon adéquate par une taille de l'arbre**. Les arbres de régression optimaux considèrent les trois descripteurs avec pratiquement la même importance. Aucune des distributions de chaque paramètre ne peut à elle seule s'ajuster à la distribution des valeurs de D collectées. Pour une ébauche de classification des comportements diffusifs sur une échelle de valeurs de D comprises entre 10^{-17} et $10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, V_{vaw} prédomine pour les jeux de molécules testées dans le PE alors qu'une combinaison de ρ et de V_{vaw} est nécessaire dans le PP à 23 °C. Pour le petit jeu de molécules testées dans le PP à 40°C et pour une gamme similaire de valeurs de D , V_{vaw} et $I_{z/x}$ prédominent.

Le choix des trois descripteurs se trouve ainsi justifié : V_{vaw} est corrélé à M , et le produit de $I_{z/x}$ et de ρ donne le volume d'activation.

Une méthodologie a été conçue pour calculer des **sur-estimateurs robustes des valeurs de D** à partir des percentiles supérieures des valeurs collectées dans une même classe. En admettant un risque de 10 % de sous-estimer les valeurs de D collectées dans la base de données, les valeurs du 90^{ème} percentile de chaque classe terminale ont été testées sur des arbres taillés de façon optimale. Pour tous les polymères testés, l'écart entre la valeur "réelle" et la plus faible valeur sous-estimée est environ 2 fois plus grand que l'incertitude liée à la mesure du coefficient de diffusion. **En plus de leur aptitude de prédiction, les arbres de décision sont aussi proposés pour la standardisation, la réévaluation et/ou l'ajustement de données nouvelles ou préalablement collectées.** Cette opération transforme un jeu initial de données disparates en un nouveau jeu bien validé en fonction des objectifs définis au préalable. Cette approche a été renforcée en montrant que l'utilisation des trois descripteurs proposés pour la classification ou la régression conduit à des conclusions similaires. En raison d'une absence d'ajustement (ou apprentissage) lorsqu'ils sont utilisés en tant qu'agents classifiants, le risque de mauvaise classification est plus grand mais ne montre pas de biais

significatif. En conséquence, les trois descripteurs de la structure moléculaire, se révèlent être des descripteurs pertinents pour définir les analogies entre diffusants.

Le modèle de type arbre de décision développé permet ainsi de **prédire des estimateurs réalistes ou des sur-estimateurs des coefficients de diffusion (indice de dispersion)** et contribue au développement d'une base de données en ligne assurant le classement et la prédiction des coefficients de diffusion, même pour une molécule inconnue. Les modèles finaux proposés sont adaptables pour un large domaine d'utilisations pratiques : conception de matériaux aux propriétés de transport contrôlées, vérification de la conformité des matériaux au contact des aliments, expertise sanitaire et alimentaire basée sur une évaluation du risque de migration des substances des matériaux d'emballage vers les aliments.

Les arbres sont toutefois construits en fonction du polymère dans lequel ont été évalués les coefficients de diffusion et en fonction de la température. La prédiction des coefficients de diffusion à une température différente s'avère difficile. En effet, les valeurs d'énergie d'activation (E_a) collectées sont trop imprécises pour calculer un coefficient de diffusion robuste à une autre température. Le manque de connaissance actuel sur l'énergie d'activation empêche encore d'établir la loi de dépendance à la température et limite l'application des arbres de décision.

4. CONTRIBUTION A L'ETUDE DES HETEROGENITES SPATIALES DES PROPRIETES DE TRANSPORT DANS LES POLYMERES

Les premières parties du chapitre ont décrit la diffusion à partir de considérations moléculaires basées essentiellement sur le diffusant lui-même. Si les mouvements du polymère ont été abordés avec les valeurs de α , sa microstructure n'a en revanche pas été étudiée de façon spécifique. Nous avons montré une forte dépendance des déplacements quadratiques moyens du centre de gravité des diffusants (msd) avec les échelles de temps et d'espace. Les valeurs du coefficient de diffusion D se sont révélées dépendante de l'échelle de temps dans la phase amorphe de façon très significative.

Cette quatrième partie s'intéresse plus en détail à l'effet de l'organisation et de la microstructure du polymère. A température ambiante, les matériaux sont semi-cristallins : constitués de zones amorphes (libres et tendues) et de zones cristallines qui affectent la mobilité au sein du polymère. Il s'agit ici de développer une méthode générale pour caractériser les hétérogénéités des coefficients de diffusion (D) et des paramètres d'activation. L'échelle macroscopique homogénéise les valeurs de D , ce que peut également faire l'échelle microscopique mais jusqu'à une certaine échelle. Il s'agit plus particulièrement d'évaluer cette l'échelle.

Afin d'y parvenir, une méthode générale de mesure de D est proposée à l'échelle macroscopique. Elle a été adaptée et optimisée pour des mesures en fluorimétrie, qui ouvre une large gamme de sondes fluorescentes représentatives des additifs couramment utilisés dans les matériaux polymères. De plus, les propriétés de fluorescence des sondes permettent généralement une bonne détection du signal, augmentant ainsi la précision des mesures.

Une approche similaire a été appliquée pour la mesure *in situ* de D en microscopie confocale à balayage laser. Les résolutions proposées par cette technique sont particulièrement adaptées à l'étude des hétérogénéités spatiales que constituent les cristallites (diamètre 10 – 100 μm). De plus, la réduction de l'échelle d'observation s'accompagne d'une diminution du temps de mesure : une durée d'expérience de l'ordre de l'heure rend possible la mesure de D dans la gamme $10^{-11} - 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, dans des matériaux polymères.

4.1. Mesure macroscopique de D

L'étude à l'échelle macroscopique repose sur des expériences de diffusion dans des empilements de films (contact solide/solide). Elle a été adaptée et optimisée pour des mesures en fluorimétrie. Les travaux sont focalisés sur une gamme de sondes fluorescentes représentatives de structures d'intérêt technologique et des additifs entrant dans la composition des matériaux plastiques (qui eux ne présentent pas de bande d'absorption ou d'émission typiques).

4.1.1. Dimensionnement des expériences de diffusion par contact solide / solide : choix d'une configuration d'empilement

Les principaux avantages et inconvénients des méthodes publiées dans la littérature sont ici analysés. Suite à cette analyse, nous proposons une méthode d'empilement susceptible d'entraîner le moins de biais possible pour la mesure du coefficient de diffusion.

4.1.1.1. Méthodes publiées dans la littérature : empilements selon Roe et selon Moisan

Les méthodes de mesure de coefficients de diffusion dans un polymère, en absence de solvant, sont basées sur des cinétiques de diffusion ou sur l'évolution de profils de concentration dans des empilements de films (méthodes selon Roe et selon Moisan, [tableau I.15](#)). Les méthodes diffèrent suivant la source utilisée et son emplacement dans l'empilement. La [figure IV.40](#) présente les profils simulés pour ces deux types d'empilement.

Moisan préconise une source épaisse de concentration élevée en sondes pour que la concentration dans la source soit considérée comme constante dans son traitement de données. Selon Moisan, une source idéale est infinie et ne présente pas de résistance au transfert dans l'hypothèse d'un contact parfait source/film.

Nous avons calculé l'évolution de la source dans un empilement selon Moisan ([figure IV.40\(a\)](#)) avec un rapport de 100 entre le coefficient de diffusion dans la source et les films, et un rapport de 10 entre l'épaisseur de la source et celle d'un film. Cette simulation montre un appauvrissement de la source au cours du temps et une inflexion significative du profil de concentration dans la source. La source selon Moisan n'est donc pas idéale. Cet écart à

l'idéalité est responsable d'une sous-estimation du coefficient de diffusion car le traitement des données fait reporter la résistance globale au transfert (résistance dans la source et dans le film) sur le seul coefficient de diffusion dans le film. La méthode spectrale utilisée pour l'équation de transport est à l'origine du pic de concentration en position 0 pour le nombre de Fourier $Fo = 0,1$ mais reste sans conséquence sur le résultat final pour $Fo > 0,1$. Par ailleurs, la fabrication et la régénération de la source sont des opérations complexes.

L'empilement selon Roe (figure IV.40(a)) présente l'avantage de ne pas faire intervenir de matériau source extérieur. Seul un film contaminé est introduit au centre de l'empilement. Pour un même niveau de contamination, ce type d'empilement est toutefois responsable d'un effet de dilution important (1 film source pour 9 films représente une dilution de $1/9 = 0,11$). Les concentrations des diffusants peuvent alors être inférieures au seuil de quantification.

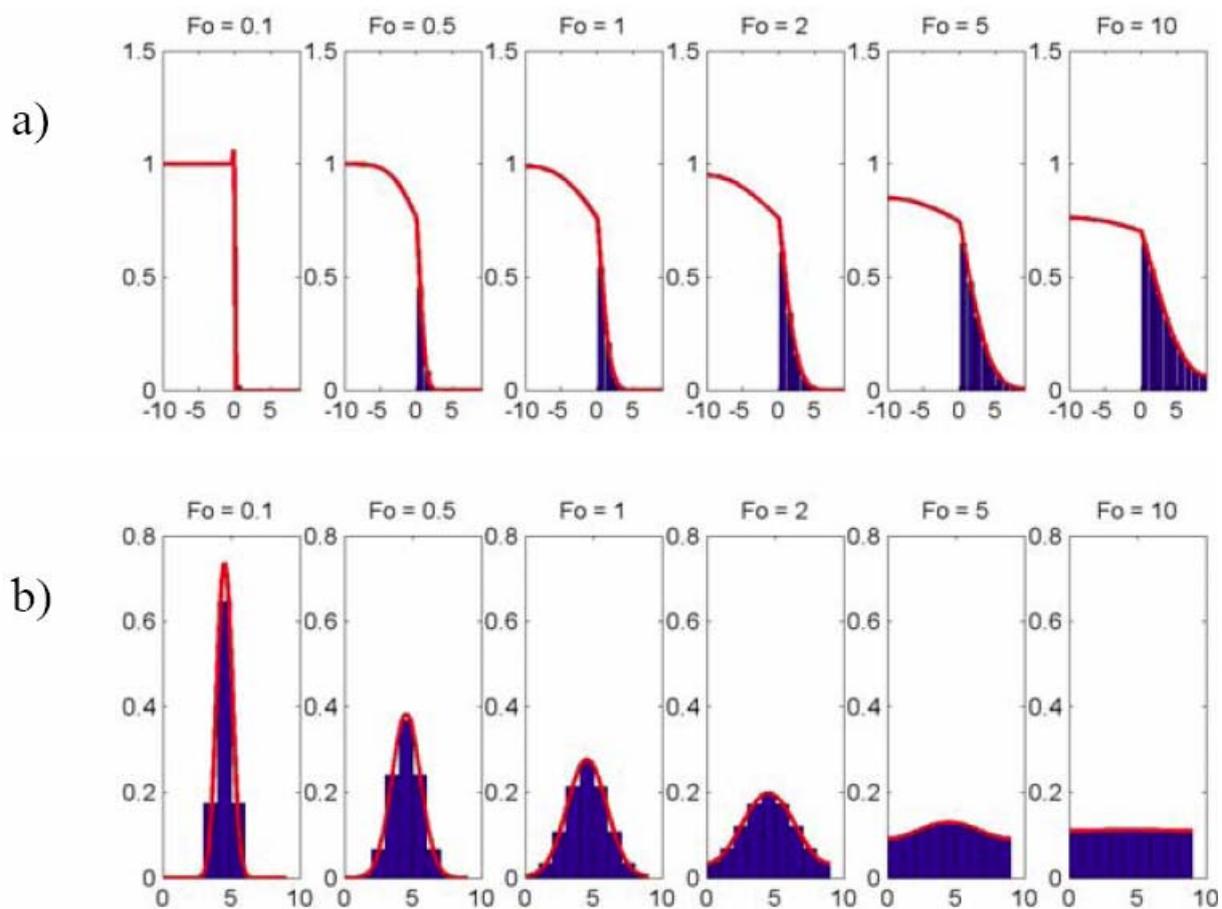


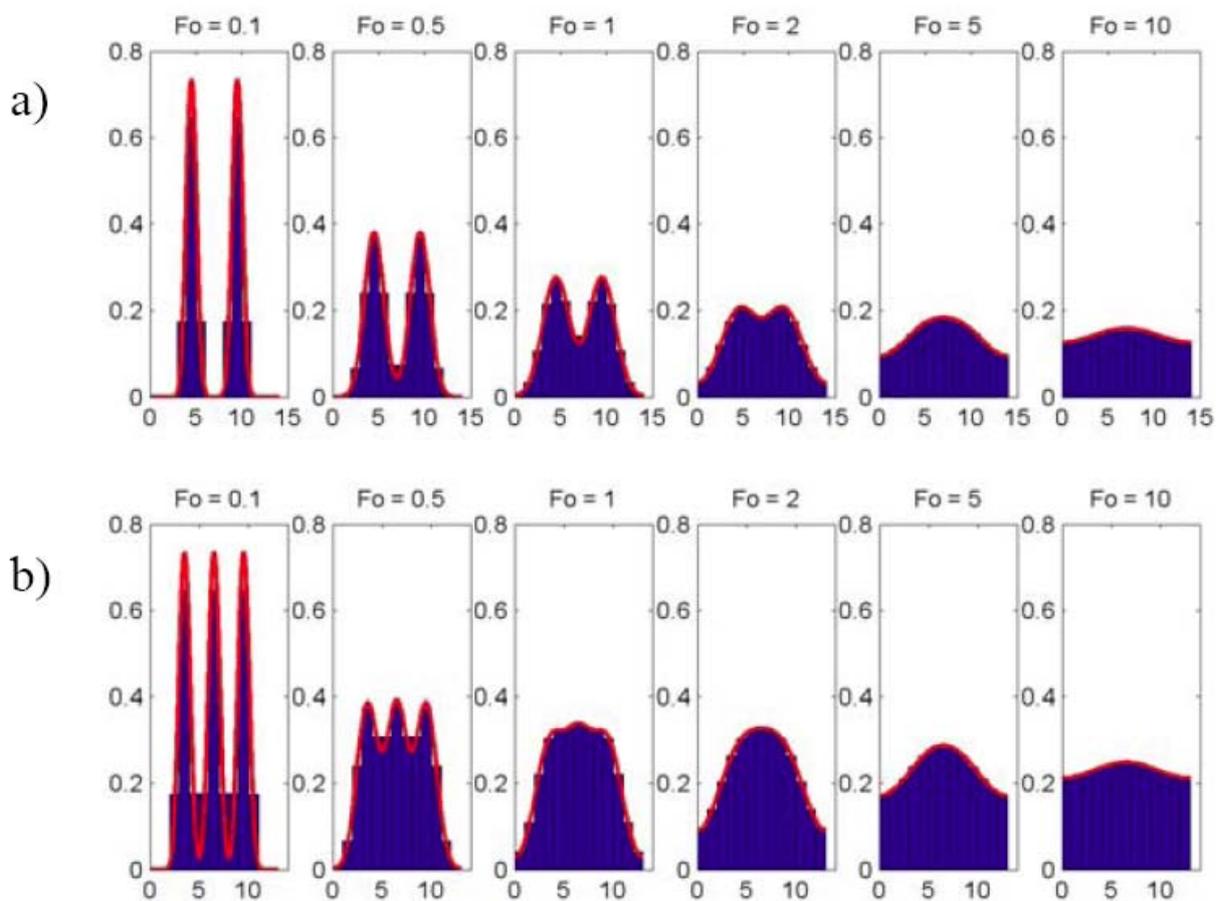
Figure IV.40 : Profils simulés de la diffusion dans des empilements :

a) selon Moisan : 9 films empilés avec 1 source épaisse contenant les molécules diffusantes ;

b) selon Roe : 9 films empilés, dont 1 film source en position 5.

4.1.1.2. Méthodes alternatives

Nous avons proposé une amélioration de l'empilement selon Roe : nous augmentons le nombre de films sources dans l'empilement. L'empilement selon Roe proposait un seul film source d'où un effet de dilution important (1 film source pour 9 films). Nous proposons d'introduire 2 ou 3 films sources dans l'empilement afin de contrôler cet effet dilution. De plus, la présence de plusieurs films sources introduit une répétition du profil de diffusion au cours de la même expérience (même empilement). Les profils de concentration adimensionnés pour des empilements de 14 et 13 films sont représentés respectivement sur les figures IV.41(a) et IV.41(b).



*Figure IV.41 : Profils simulés de la diffusion dans des empilements dérivés de celui proposé par Roe :
 a) empilement de 14 films dont 2 films sources en position 5 et 10, soit une dilution de $2/14 \approx 0,14$;
 b) empilement de 13 films dont 3 films sources en position 4, 7 et 10, soit une dilution de $3/13 \approx 0,23$.*

Comme pour l'empilement selon Roe, les profils obtenus sont non monotones et présentent une transition entre une distribution bimodale (deux pics, figure IV.41(a)) ou

trimodale (trois pics, [figure IV.41\(b\)](#)) vers une distribution monomodale (un seul pic). Le passage d'une configuration à une autre en termes de nombre de maxima, amplitude de concentration aux bords du domaine et pentes des profils, permet d'identifier de manière aisée le nombre de Fourier à partir de données tabulées (abaques, [figure III.9](#)). Par ailleurs, l'utilisation de rapports de dilution (nombre de films sources sur nombre de films total, ici 1/7 et 3/13) permet de mesurer de manière plus sensible les concentrations dans les films.

Pour le reste de l'étude, une configuration d'empilement comprenant 14 films dont 2 films sources (en position 5 et 10) a été retenue. Cette configuration permet d'introduire une symétrie dans le profil autorisant une analyse *a posteriori* de la répétitivité de la méthodologie complète (mise en contact, extraction, séparation et détection). Du fait de la variation très significative des profils en fonction du nombre de Fourier, l'évaluation expérimentale d'un coefficient de diffusion nécessite seulement 3 à 5 valeurs du nombre de Fourier (c'est-à-dire 3 à 5 empilements).

4.1.2. Mesure du coefficient de diffusion macroscopique

Afin de tester la configuration d'empilement retenue, le coefficient de diffusion (D) macroscopique de quelques molécules sondes est mesuré. Ce paragraphe illustre le principe de la mesure de D en prenant l'exemple d'empilements de films dont la source contient un mélange de 4 sondes fluorescentes (le naphthalène, le 2-éthoxynaphthalène, le phénanthrène et le pyrène) initialement dissoutes dans du PEBD. Des empilements de 14 films dont 2 films sources (en position 5 et 10) sont constitués et placés à 40°C.

La [figure IV.42](#) montre des résultats typiques de profils expérimentaux de concentration obtenus par chromatographie liquide hautes performances après extraction. Elle décrit en particulier la variation d'une distribution bimodale à une distribution monomodale quand les valeurs de Fo sont supérieures à 1. Les variations du rapport t/l^2 sont obtenues en modifiant l'épaisseur des films (70, 210 et 420 μm) et les temps de contact (entre 17 et 96 heures).

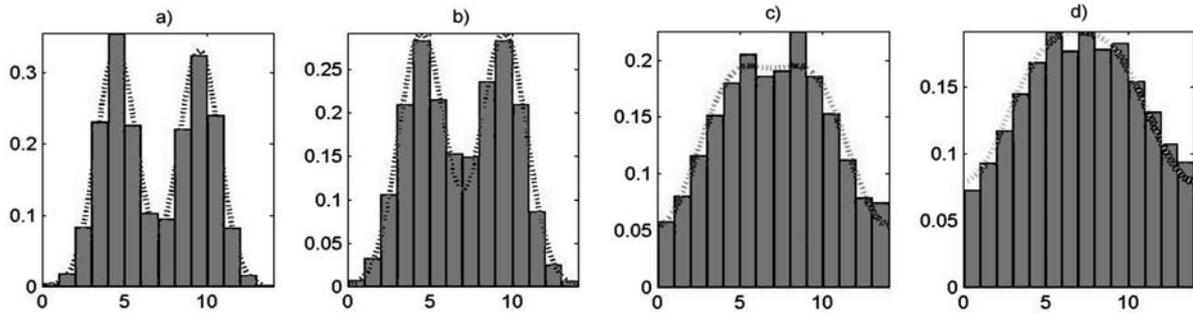


Figure IV.42 : Résultats typiques de profils expérimentaux adimensionnés de concentration et leur ajustement pour le phénanthrène dans du PEBD à 40 °C :

a) $Fo = 0,7$, b) $Fo = 0,9$, c) $Fo = 2,7$ et d) $Fo = 3,9$.

Dans les conditions envisagées, les valeurs de Fo varient entre 0,3 et 7,2 (figure IV.43(a)) avec des coefficients de détermination supérieurs à 0,99. Aucun biais significatif n'est détecté, ce qui confirme la fiabilité de l'estimation de D reposant sur des expériences indépendantes. Les valeurs de D identifiées sont de $3,7 \cdot 10^{-12}$, $2,7 \cdot 10^{-12}$, $2,0 \cdot 10^{-12}$ et $9,5 \cdot 10^{-13}$ $m^2 \cdot s^{-1}$ respectivement pour le naphthalène, le 2-éthoxynaphthalène, le phénanthrène et le pyrène (figure IV.43(b)). Les intervalles de confiance sont inférieurs à 10^{-15} $m^2 \cdot s^{-1}$. Ces valeurs de D sont présentées dans le tableau IV.12.

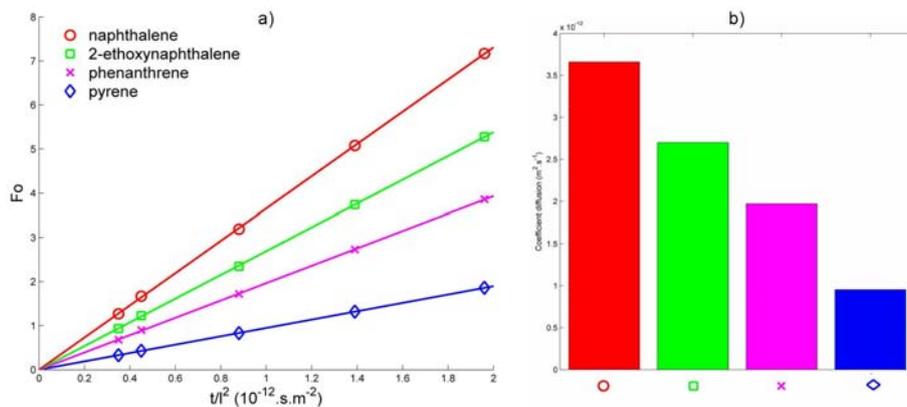


Figure IV.43 : a) Valeurs identifiées de Fo en fonction du rapport t/l^2 pour 4 sondes fluorescentes dans du PEBD à 40 °C. b) Valeurs de D correspondantes calculées à partir des valeurs de Fo identifiées.

L'ensemble des valeurs de D mesurées par ce protocole sont regroupées dans le tableau IV.12. Neuf sondes fluorescentes ont été testées dans du PEBD et trois dans du PP, pour des conditions thermodynamiques différentes (températures de 40 et 60°C ; pressions atmosphérique et de 300 et 500 MPa).

Quel que soit le polymère testé, pour des pressions inférieures à 300 MPa, les valeurs de D augmentent avec la température (d'une puissance de 10 en moyenne entre 40 et 60°C). Les valeurs de D sont plus faibles sous haute pression qu'à pression atmosphérique. Toutefois, à 40°C, les valeurs de D obtenues à 300 MPa sont toutes inférieures à celles obtenues à 500 MPa, alors que l'inverse est observé à 60°C.

Bien que l'identification de D conduise à des valeurs robustes, l'utilisation des empilements de films nécessite toutefois des expériences de migration de 96 heures pour des molécules de masse environ $500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et une extraction par des solvants. De plus, la mesure d'une seule valeur de D implique la réalisation et l'analyse de plusieurs empilements et non d'un seul échantillon unique.

Tableau IV.12 : Coefficients de diffusion calculés à l'aide du protocole retenu dans du PEBD et du PP en fonction de la température et de la pression.

Diffusant	$D \text{ (m}^2\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$											
	PEBD						PP					
	40°C			60°C			40°C			60°C		
	0,1 MPa	300 MPa	500 MPa	0,1 MPa	300 MPa	500 MPa	0,1 MPa	300 MPa	500 MPa	0,1 MPa	300 MPa	500 MPa
naphthalène	$3,7\cdot 10^{-12}$	<i>n.d</i>										
fluorène	<i>n.d</i>	$1,9\cdot 10^{-14}$	$1,4\cdot 10^{-13}$	$1,0\cdot 10^{-11}$	$6,6\cdot 10^{-13}$	$1,2\cdot 10^{-13}$	$2,1\cdot 10^{-14}$	$4,9\cdot 10^{-16}$	$2,4\cdot 10^{-15}$	<i>n.d</i>	$1,7\cdot 10^{-14}$	$1,1\cdot 10^{-15}$
2-éthoxynaphtalène	$2,7\cdot 10^{-12}$	<i>n.d</i>										
phénanthrène	$2,0\cdot 10^{-12}$	<i>n.d</i>										
pyrène	$9,5\cdot 10^{-12}$	$8,8\cdot 10^{-15}$	$1,9\cdot 10^{-14}$	<i>n.d</i>	$1,3\cdot 10^{-13}$	$1,2\cdot 10^{-14}$	$3,8\cdot 10^{-15}$	$7,9\cdot 10^{-17}$	$1,3\cdot 10^{-16}$	<i>n.d</i>	$1,9\cdot 10^{-15}$	$6,2\cdot 10^{-16}$
triphénylène	$2,0\cdot 10^{-13}$	<i>n.d</i>										
9,10-diéthoxyanthracène	$4,6\cdot 10^{-13}$	$3,3\cdot 10^{-16}$	$1,8\cdot 10^{-15}$	<i>n.d</i>	$4,8\cdot 10^{-14}$	$1,2\cdot 10^{-14}$	$2,2\cdot 10^{-15}$	<i>n.d</i>	$3,7\cdot 10^{-16}$	$2,1\cdot 10^{-15}$	$1,2\cdot 10^{-15}$	$6,1\cdot 10^{-16}$
uvitex OB	$4,2\cdot 10^{-16}$	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	$1,2\cdot 10^{-15}$	$2,1\cdot 10^{-16}$	<i>n.d</i>						
rubrène	$7,2\cdot 10^{-17}$	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	$5,2\cdot 10^{-17}$	$7,8\cdot 10^{-17}$	<i>n.d</i>						

Les intervalles de confiance sont inférieurs à $10^{-15} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ et les coefficients de corrélation sont supérieurs à 0,9. Certaines valeurs sont non définies (*n.d*) en raison de valeurs de D manquantes (profils de concentration manquants à cause d'un temps de diffusion ou d'une concentration non optimisés) ou de valeurs non mesurées.

4.2. Mesure microscopique de D

La microscopie confocale permet d'imaginer des tranches fines de films dans un matériau sans avoir recours aux empilements de films (paragraphe IV.4.1.1). Par ailleurs, la microscopie confocale à balayage laser permet la mesure *in situ* de D et l'étude de sondes directement dans leur environnement (sans présence de solvant). Contrairement aux empilements macroscopiques qui nécessitent au minimum 4 à 5 empilements pour estimer une seule valeur de D , cette technique ne demande qu'un échantillon unique de polymère.

De plus, la réversibilité de l'étape d'écriture (création d'un gradient de concentration) permet la répétition de la mesure de D au même emplacement dans l'échantillon, dans les mêmes conditions ou pour des conditions thermodynamiques différentes (par exemple un changement de température). La réduction de l'échelle d'observation et de la durée de la mesure en microscopie confocale à balayage laser nous incite à nous intéresser aux molécules de masse molaire élevée ($M > 500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) dont l'étude avec les techniques usuelles est peu aisée. Une grande partie de notre travail a consisté en une contribution méthodologique. La méthodologie a été développée à l'aide du rubrène (sonde fluorescente de masse $533 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

La valeur de D de la sonde est obtenue à partir de l'évolution au cours du temps d'un profil de concentration en molécule sonde (ou profil en intensité). Ce profil est obtenu par une photo-oxydation de la sonde sous l'effet d'une augmentation locale de l'intensité du laser. Cette réaction est induite dans des plans perpendiculaires (de quelques μm à quelques centaines de nm) à la région d'observation. La valeur de D est identifiée à partir de l'ajustement des données spatio-temporelles à un modèle numérique du transfert en 1D ou 2D. L'homogénéité des valeurs de D est testée en fonction de l'échelle d'observation (longueur caractéristique comprise entre 0,5 et 50 μm).

4.2.1. Caractérisation du profil de concentration en microscopie confocale

4.2.1.1. Analyse du bruit et des biais

Comme décrit dans la partie III.2.3.3, l'accumulation des images est utilisée pour réduire les contributions à la fois du bruit de Poisson et du bruit blanc. Un exemple de bruit est montré sur la figure IV.44 pour un échantillon ayant une concentration uniforme en

fluorophores. L'observation, basée sur une seule acquisition, est réalisée à 20 μm de profondeur de la surface externe.

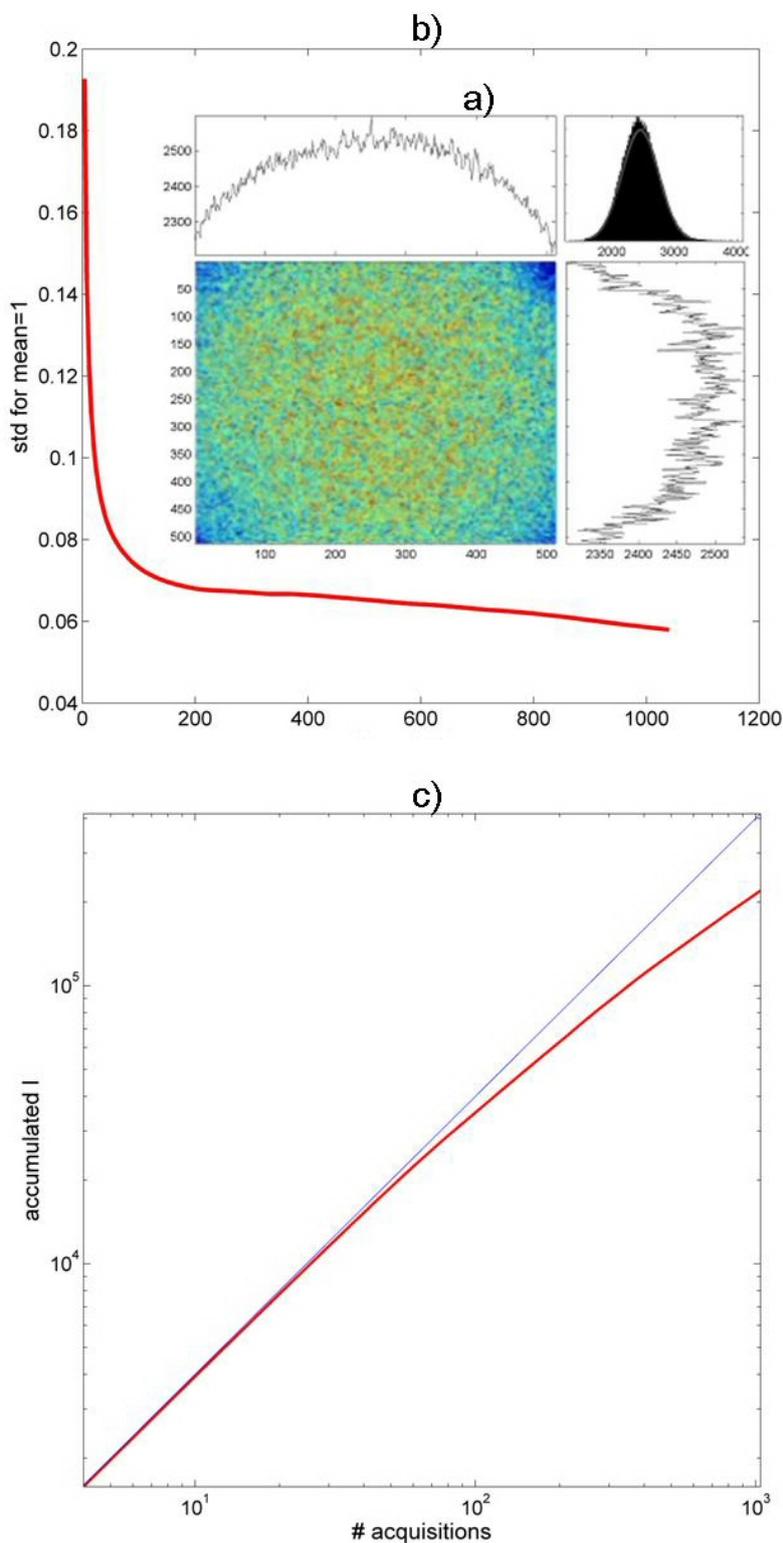


Figure IV.44 : a) Bruit caractéristique identifié dans un échantillon de molécules fluorescentes de rubrène dispersées dans du PEBD. Les distributions et projections suivant les axes x et y sont aussi représentées. Effet de l'accumulation b) sur le niveau de bruit et c) sur la linéarité du signal.

Les projections suivant chaque axe montrent que la distribution radiale en intensité est incurvée comme décrit par l'équation (III.2). La distribution en valeurs du bruit est normale avec un écart type d'environ 20 % par rapport à l'intensité moyenne. La réduction du bruit due à l'accumulation est présentée sur la figure IV.44(b). La diminution est prononcée pendant les 50 premières images et beaucoup moins forte ensuite. Comme il est accompagné d'une atténuation significative, le bruit relatif ne tend pas vers zéro avec le nombre d'accumulations et est responsable d'une perte de linéarité entre l'intensité accumulée et le nombre d'acquisitions. Cet effet est analysé sur la figure IV.44(c) en fonction du nombre d'images N . Un maximum d'accumulations $N = 20$ semble correspondre à un compromis optimal entre la réduction du bruit (réduction de 20 % à 6 %) et la linéarité de la mesure.

4.2.1.2. Cinétique de photoblanchiment

Des cinétiques caractéristiques du photoblanchiment sont reportées sur la figure IV.45 pour un protocole standard d'acquisition, incluant une même puissance du laser et un même emplacement du plan focal suivant l'axe z . Les mesures sont réalisées de sorte que la concentration en oxygène ne soit pas limitante. Les valeurs de l'intensité sont normalisées en fonction de leurs valeurs initiales et asymptotiques. Il faut noter que la valeur asymptotique n'est pas égale à zéro, comme il a été discuté dans la partie III.2.2.2, ce biais pouvant être dû à la présence de molécules non blanchies ou à un artefact créé par le processus d'accumulation.

Sur la figure IV.45(b) présentant l'intensité normalisée sur une échelle log, il est montré que l'intensité décroît de façon exponentielle jusqu'à environ 10 % de l'intensité initiale. En-dessous de cette valeur, la diminution obéit à un taux de blanchiment différent. La figure IV.45 montre ainsi 2 exponentielles. Après un ajustement à l'aide de l'équation (III.2), un modèle est obtenu. Il est basé sur la superposition du blanchiment de deux populations distinctes dans la proportion 19:1 :

$$I(t) = \underbrace{0,95 \cdot \exp\left(\frac{-t}{0,1}\right)}_{\substack{\text{population 1} \\ \text{blanchiment rapide}}} + \underbrace{0,05 \cdot \exp\left(\frac{-t}{6,5}\right)}_{\substack{\text{population 2} \\ \text{blanchiment lent}}} \quad (\text{IV.3})$$

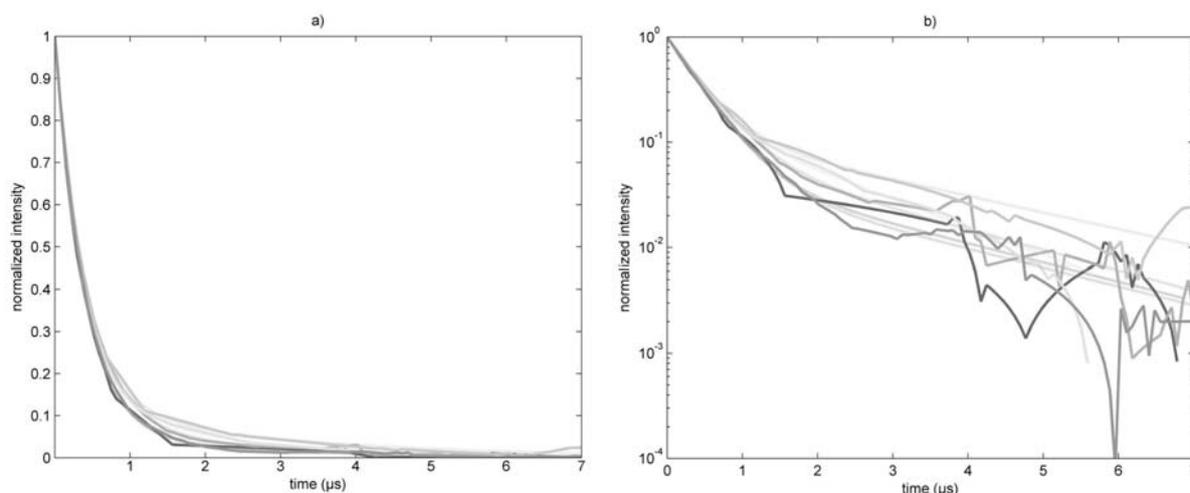


Figure IV.45 : a) Cinétiques de blanchiment (photooxydation) caractéristiques (pixel moyenné et normalisé) pour 5 expériences (rubrène dans PEBD). b) Echelle semi-log. Excitation en UV à 351 nm ; plage d'émission entre 360 et 550 nm.

La première population est majoritaire et présente une extinction très rapide avec un temps caractéristique (durée de vie) de 0,1 ms. En revanche, le temps caractéristique pour la seconde population est 65 fois plus élevé. De plus, la répartition entre les deux populations ne varie pas significativement avec la puissance du faisceau laser (de 0,1 mW à 10 mW), alors que les constantes de temps sont dépendantes de la puissance du laser. Ce comportement est reproductible pour les 5 expériences présentées sur la [figure IV.45](#). Cette situation n'est pas décrite dans la littérature pour le rubrène dispersé dans des polymères ou des liquides. Nous avançons deux explications pour expliquer ce comportement.

Le premier mécanisme suppose que les deux populations sont dans des états excités différents (un état singulet et un état triplet donnant respectivement un spectre de fluorescence et un éventuel spectre de phosphorescence, ou deux états singulet différents), et par conséquent ne réagissent pas avec l'oxygène selon la même cinétique. Les états triplet excités étant peuplés par des croisements inter-système, la relaxation vers l'état fondamental avec ou sans phosphorescence est connue pour se produire avec une constante de temps similaire dans les liquides [[Song et al., 1995](#)].

La seconde interprétation suppose que les deux populations sont le même fluorophore mais localisées dans des régions présentant une accessibilité différente à l'oxygène, comme cela peut être imaginé dans les polymères semi-cristallins incluant à la fois des régions amorphes libres et des régions amorphes liées à des lamelles cristallines.

Nous manquons cependant de données expérimentales, comme les spectres d'émission, pour valider l'une ou l'autre des deux hypothèses. Une observation de la microstructure du polymère permettrait de localiser la sonde fluorescente dans son environnement.

4.2.1.3. Effet de la température sur la cinétique de photoblanchiment

L'origine des deux populations est ici testée en fonction de la température. Une augmentation de la température peut conduire à un plus fort taux d'oxydation. Cela impliquerait une plus forte décroissance de la première exponentielle (par rapport à celle de la [figure IV.45](#)) sur la cinétique de photoblanchiment.

L'effet de la température sur la cinétique de blanchiment est testé ici en mesurant les cinétiques de blanchiment au sein d'un même échantillon et à la même position pour différentes températures comprises entre 25 °C et 45 °C. Les expériences sont répétées à plusieurs endroits. Les résultats présentés sur la [figure IV.46](#) montrent qu'un effet de la température sur la cinétique de photoblanchiment n'est pas discernable.

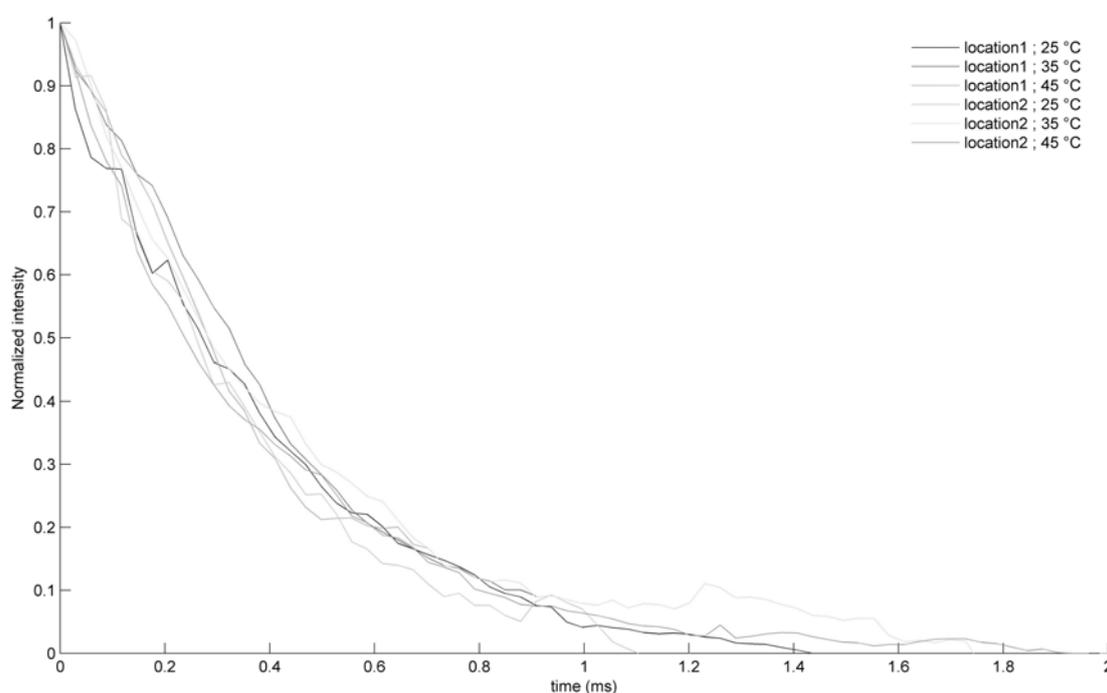


Figure IV.46 : Influence de la température sur les cinétiques de blanchiment. Les expériences sont réalisées pour du rubrène dispersé dans du PEBD à deux emplacements différents, pour des températures comprises entre 25 °C et 45 °C.

Une plus forte oxydation pourrait également être attribuée à un échauffement local dû au faisceau laser. Afin d'estimer l'échauffement local dû au faisceau laser et de connaître la répartition de température au sein de l'échantillon, une conduction en 3D est réalisée. Elle simule le transfert de chaleur créé par le faisceau laser dans des conditions classiques de mesure (voxel de $500 \times 500 \times 2500 \text{ nm}^3$, puissance effective de 1 mW dissipée dans le volume). Puisque la diffusivité thermique dans les plastiques est estimée à environ $0,15 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et conduit à un temps de diffusion latérale pour le voxel considéré proche du temps d'exposition au faisceau laser, la dissipation de la chaleur et la diffusion thermique doivent toutes deux être intégrées. Les résultats sont présentés sur la [figure IV.47](#) après une exposition de 5 μs .

La température au centre de la zone de blanchiment simulée atteint $120 \text{ }^\circ\text{C}$, alors que dans la zone environnante (sur une distance trois fois plus grande que la taille de la zone blanchie) elle reste à $20 \text{ }^\circ\text{C}$. La [figure IV.47\(b\)](#) présente l'évolution de la température au centre de la zone blanchie en fonction du temps. Les résultats montrent une rapide augmentation de température durant la première μs , de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ à $90 \text{ }^\circ\text{C}$, et ensuite une augmentation plus lente jusqu'à $120 \text{ }^\circ\text{C}$.

Une augmentation très localisée de la température provoquée par le faisceau laser est bien observée, mais elle reste apparemment sans incidence sur la cinétique de photoblanchiment.

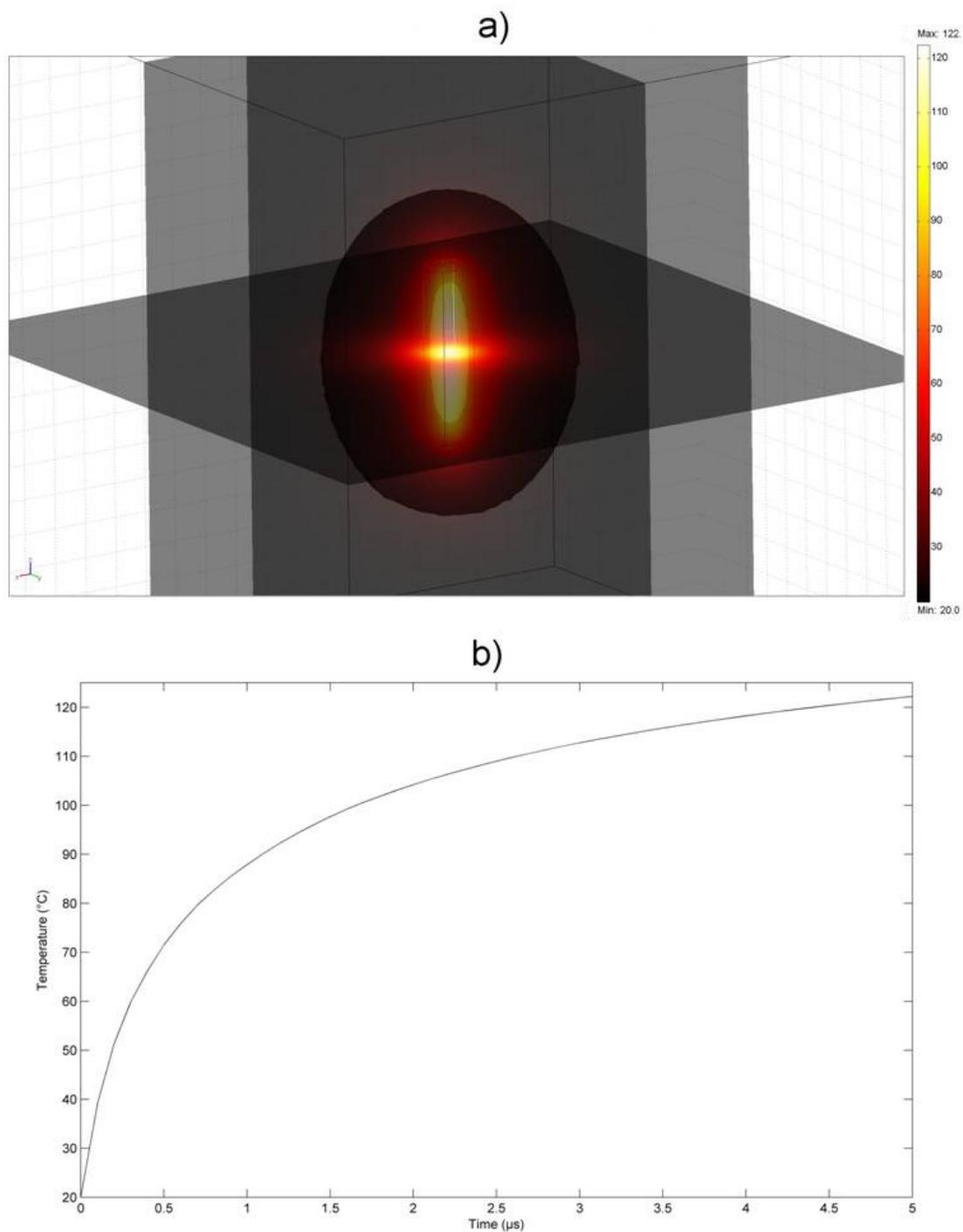


Figure IV.47 : Simulation de l'échauffement créé par le faisceau laser dans la région blanchie et son transfert dans l'échantillon. a) Gradient de température après une exposition de 5 μ s. Trois iso-contours de température sont représentés (25 °C, 50 °C et 100 °C). b) Cinétique de température au centre de la région blanchie.

4.2.2. Mesure locale du coefficient de diffusion

4.2.2.1. Profils en intensité caractéristiques

Des profils de concentration caractéristiques observés par microscopie confocale à balayage laser sont présentés sur la [figure IV.48](#). Les images incluent du bruit de Poisson et du bruit Gaussien. Pour les motifs en 1D, les deux bruits sont annulés de façon significative par l'opération de projection et aucun autre filtrage additionnel n'est requis. Pour les motifs en 2D, un filtrage basé sur le voisinage est nécessaire pour retirer le bruit de Poisson. Comme le même filtre (par convention un filtre de Hanning) est appliqué sur toutes les images, les résultats de l'algorithme de déconvolution itérative utilisé dans ce travail restent inchangés. La contribution d'un éclairage hétérogène du fond de l'image est soustraite pour toutes les images filtrées. La perte d'intensité entre les images, due à un blanchiment additionnel pendant l'acquisition ou à des oscillations possibles suivant la direction z , est corrigée à partir de l'intensité moyenne relevée loin de la région blanchie (dans une zone de l'image où l'intensité doit restée constante au cours du temps).

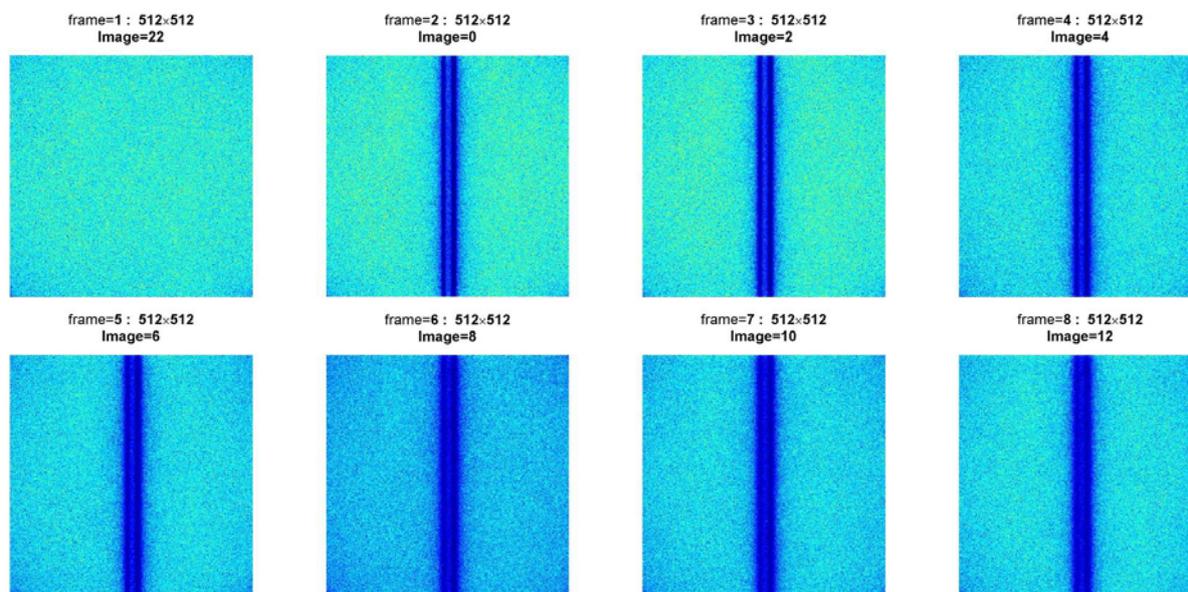


Figure IV.48 : Images brutes en intensité avant et après blanchiment. L'intervalle de temps entre chaque image est de 4 minutes. Le champ de l'image est de $465 \times 465 \mu\text{m}^2$ dans du PEBD à $21 \text{ }^\circ\text{C}$. Deux plans sont blanchis, ce qui correspond sur la figure à deux bandes noires séparées par une bande fluorescente. La perte d'intensité entre les images est due au blanchiment consécutif à l'acquisition des images.

Les profils en intensité projetés et filtrés correspondant à la [figure IV.48](#) sont établis sur la [figure IV.49](#). Le filtrage est basé sur un filtre non causal d'ordre 5. Les profils expérimentaux sont identifiés comme physiquement interprétables quand un même point d'inflexion régulier est trouvé pour tous les profils. L'intensité loin du motif (sur les 100 premiers et les 100 derniers pixels de l'image) est pratiquement constante. La diminution de l'intensité aux extrémités de l'image peut être attribuée aux effets de bords (décalage possible d'un pixel entre les images successives). Le profil présenté sur la [figure IV.49\(b\)](#) est pratiquement l'image en négatif du profil montré sur la [figure IV.42](#).

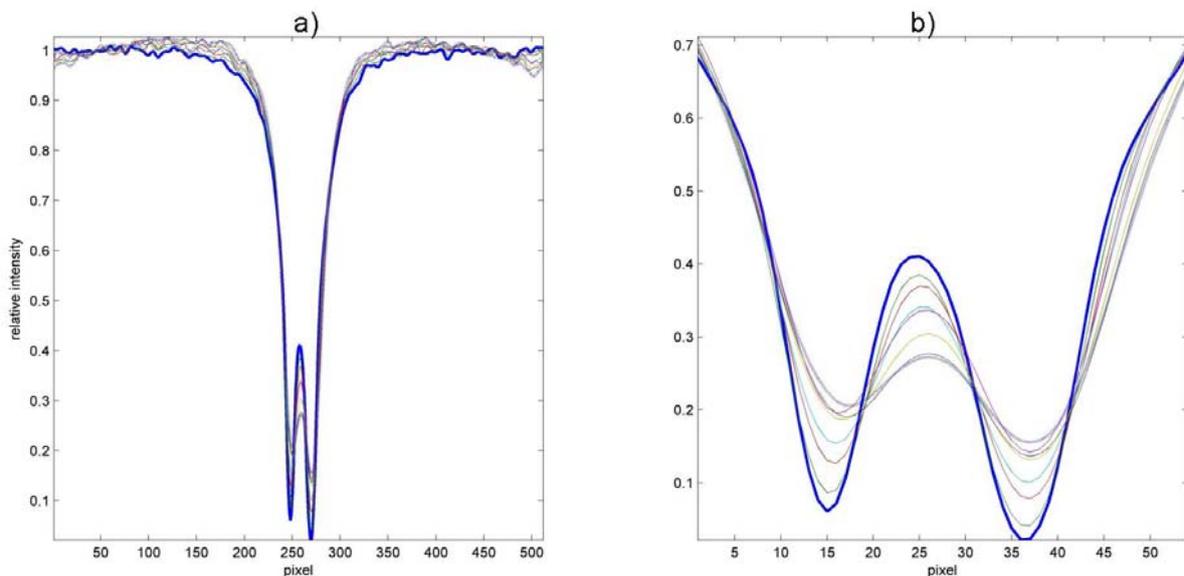


Figure IV.49 : Variations des profils en intensité projetés et filtrés (correspondant à la [figure IV.48](#)) en fonction du temps : a) champ total scanné et b) détails.

4.2.2.2. Identifications caractéristiques du coefficient de diffusion

L'identification de D est basée essentiellement sur la variation du profil en intensité au niveau du motif blanchi. La [figure IV.49\(b\)](#) représente les données de la [figure IV.49\(a\)](#) avec une fenêtre de poids centrées entre les positions 200 et 300. Les variations correspondantes du critère de distance normalisé avec Fo sont exprimées sur la [figure IV.50](#).

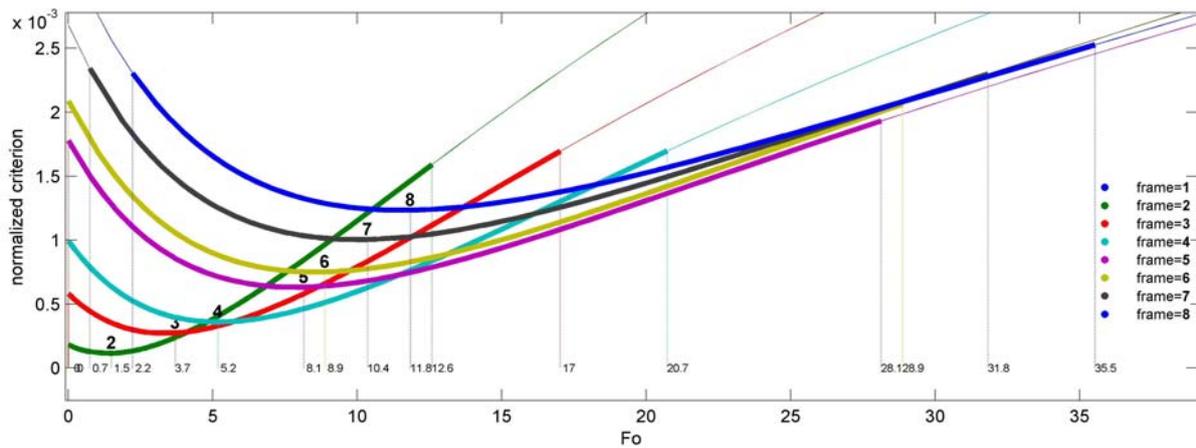


Figure IV.50 : Critère de distance normalisé en fonction de la valeur théorique de Fo pour chaque image de la série présentée sur la [figure IV.48](#).

Pour toutes les images différentes de l'image initiale, une valeur minimale du critère est identifiée et les valeurs optimales de Fo augmentent avec le temps. Toutefois les intervalles de confiance se recouvrent. Cet effet peut être attribué au filtrage dont l'ordre est proche de la distance caractéristique entre deux ponts d'inflexion consécutifs (de l'ordre de 10 pixels). La variation correspondant aux valeurs de Fo identifiées est reportée sur la [figure IV.52\(c\)](#). La relation est linéaire et non biaisée. La valeur identifiée de D est de $1,5 \cdot 10^{-15} \pm 8 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour le rubrène dans le PEBD à 21 °C. L'ajout de bruit aléatoire ne change pas significativement le résultat.

4.2.2.3. Répétabilité de la mesure du coefficient de diffusion

Les droites de régression $Fo = D \cdot t/l^2$ obtenues à partir de l'étude microscopique sont déduites d'une même expérience et non d'expériences indépendantes (différents échantillons) comme dans l'étude macroscopique. Les intervalles de confiance ainsi calculés n'apportent aucune information sur la répétabilité de la mesure en différents endroits. En outre, les valeurs de D dérivées des profils 1D ne sont pas de "vraies" valeurs locales (10 μm) puisqu'ils sont obtenus à partir des projections de profils 2D suivant une direction principale (taille caractéristique $> 400 \mu\text{m}$).

Les [figures IV.51 et IV.52\(a\)](#) présentent respectivement des motifs 1D et 2D, de longueurs caractéristiques supérieures à celle utilisée sur la [figure IV.48](#). Les droites de régression correspondantes $Fo = D \cdot t/l^2$ sont reportées sur la [figure IV.52\(c\)](#). Les valeurs de

D calculées sont respectivement $2,8 \cdot 10^{-15} \pm 1 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $4,4 \cdot 10^{-15} \pm 2 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (figure IV.52(d)) pour le rubrène dans le PEBD à 21 °C. Tous les résultats rapportent des ordres de grandeur similaires mais dont la différence est plus grande que les intervalles de confiance de chaque valeur individuelle. Cette analyse de sensibilité montre que combiner l'information pour différentes valeurs du rapport t/l^2 réduit l'incertitude sur D d'un facteur 5. Cela confirme également que les différences obtenues à partir de plusieurs séries d'acquisitions ne peuvent être expliquées en totalité par le bruit initial des images en intensité.

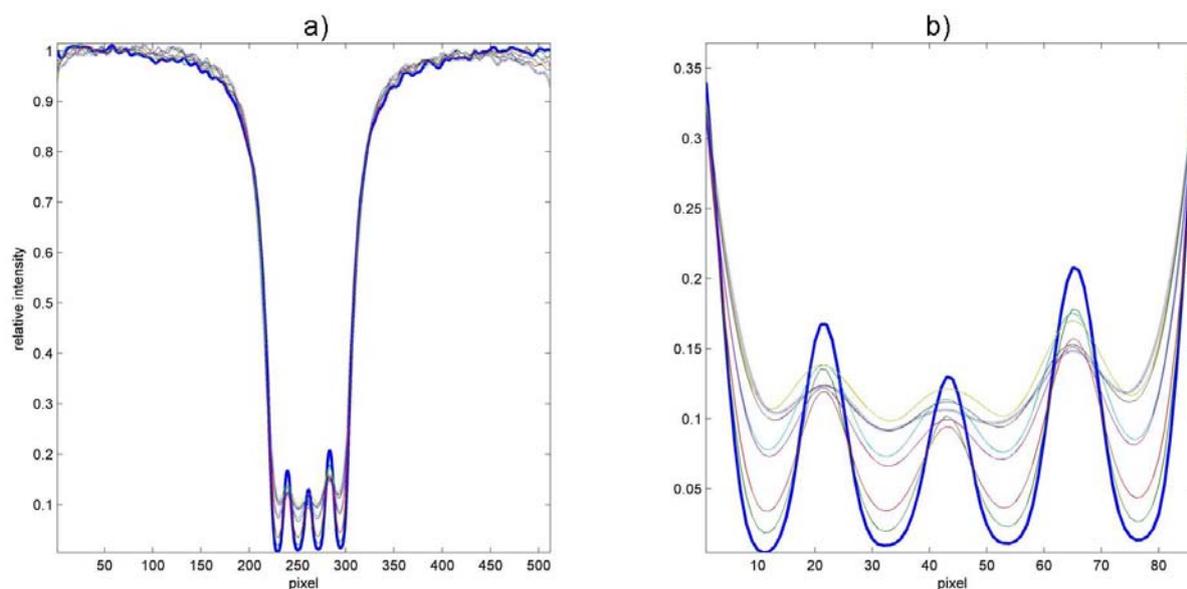


Figure IV.51 : Variations des profils (4 bandes) en intensité projetés avec le temps : a) champ total scanné et b) détails. L'intervalle de temps entre chaque image est de 4 minutes avec un champ de l'image de 465 μm .

Les valeurs de D mesurées en microscopie confocale à balayage laser pour le rubrène dans le PEBD à 21°C sont comprises entre $1,5 \cdot 10^{-15}$ et $4,4 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. A titre de comparaison, l'équation de Piringer (équation (I.18)) appliquée à une molécule de 533 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ conduit à une valeur de D de $2,5 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ dans du PEBD à 21°C. Cette valeur surestime nos valeurs mesurées d'une puissance de 10.

Nous pouvons également utiliser l'arbre de régression construit dans la partie 3 de ce chapitre pour obtenir une valeur de D pour le rubrène dans le PEBDL/PEBD à 23 °C. En considérant un volume de Van-der-Waals de 500,7 Å^3 et un rayon de giration de 4,7 Å , l'arbre de régression de la figure IV.35 conduit à une valeur de D entre $9,5 \cdot 10^{-15}$ et $9 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ respectivement en se basant sur les valeurs moyennes de $\log_{10}(D)$ et sur le 90^{ème} percentile des

valeurs de $\log_{10}(D)$ de chaque classe de l'arbre. Ces valeurs de D surestiment légèrement les valeurs mesurées mais en restent assez proches, d'autant plus que l'arbre regroupe dans un même sous-ensemble des valeurs mesurées dans le PEBDL et dans le PEBD, et pour une température de 23°C.

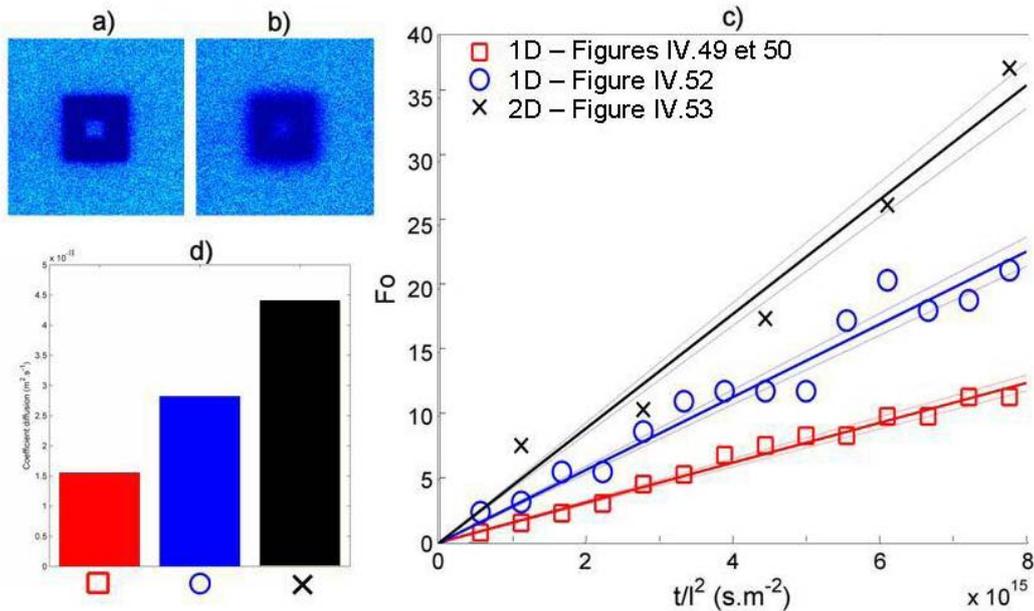


Figure IV.52 : Motif 2D (champ $465 \times 465 \mu\text{m}^2$) : a) initial et b) après 24 minutes. c) Valeurs de F_0 en fonction du rapport t/l^2 . Les intervalles de confiance à 95 % sont représentés en pointillés. d) Valeurs de D correspondantes calculées à partir des valeurs calculées de F_0 .

4.2.3. Variation de la valeur du coefficient de diffusion en fonction de l'échelle d'observation

La dispersion spatiale des valeurs de D en fonction de la longueur caractéristique du profil d'intensité initial est testée pour des expériences de blanchiment indépendantes dans un même matériau. Le motif consiste en une ligne simple dont la longueur caractéristique (l'épaisseur) varie entre 0,3 μm et 11 μm . L'autre dimension de blanchiment est prise 30 fois supérieure à la longueur caractéristique. Les résultats sont présentés sur la [figure IV.53](#). Les valeurs de D oscillent autour $4 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ avec une portée de $7 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. L'amplitude des oscillations est significativement plus grande en-dessous de 3 μm . Nous avons ainsi estimé que l'approximation d'un milieu continu pour la mesure de D dans nos films de PEBD était valide jusqu'à une échelle de 3 μm .

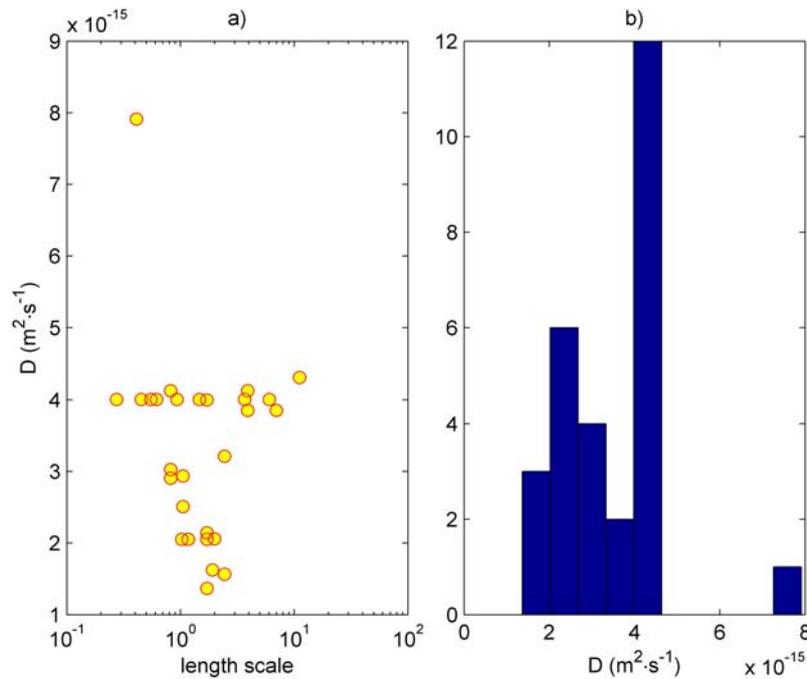


Figure IV.53 : a) Variation des valeurs de D pour le rubrène dans du PEBD à 21 °C en fonction de l'épaisseur du blanchiment en μm . b) Distribution des valeurs de D .

Conclusions de la partie 4.

Cette dernière partie s'est proposée de faire le lien entre l'étude des mécanismes de diffusion à l'échelle moléculaire et la prédiction du coefficient de diffusion à l'échelle macroscopique déjà abordées dans les parties précédentes. Une contribution méthodologique a en particulier été proposée pour caractériser les hétérogénéités spatiales des propriétés de transport à l'échelle microscopique.

Une approche générale a été proposée pour évaluer les coefficients de diffusion à partir de la variation d'un profil de concentration dans le temps et dans l'espace. Elle a été adaptée et optimisée pour des mesures en fluorimétrie. Une combinaison de l'information temporelle et spatiale à partir d'une formulation physique adimensionnée a été proposée à partir du nombre de Fourier ($Fo = D \cdot t / l^2$).

La méthodologie a été testée aux échelles macroscopique et microscopique, l'échelle microscopique permettant l'étude de sondes fluorescentes de plus faibles diffusivités. Cette approche a permis de réduire considérablement le temps nécessaire à la mesure des coefficients de diffusion dans les matériaux plastiques (de 96 heures à 10 minutes).

Un protocole général d'acquisition et de mesure des coefficients de diffusion a tout d'abord été mis en place à l'échelle macroscopique. Une configuration d'empilement comprenant 14 films dont 2 films sources (en position 5 et 10) a été retenue. Les profils de concentration obtenus ont l'avantage d'être non monotones. La transition d'une distribution bimodale vers une distribution monomodale est plus facilement identifiable à partir d'abaques ou de méthodes numériques. De plus, l'utilisation de 2 films sources augmente le rapport de dilution et permet une mesure plus sensible de la concentration dans les films.

Ce protocole a permis d'identifier avec une grande précision des valeurs de D (principalement jusqu'à $10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ avec un intervalle de confiance inférieur à $10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) pour un jeu de molécules d'intérêt technologique ($100 < M < 500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) et pouvant être considérées comme des valeurs de référence.

Pour les molécules de taille plus importante ($M > 500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ou $D < 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), une approche similaire a été appliquée en microscopie confocale à balayage laser. Associée à la technique de retour de fluorescence après photoblanchiment, la microscopie confocale permet des mesures de D plus rapides, locales et *in situ*. L'avantage majeur du protocole développé est de pouvoir mesurer des coefficients de diffusion aussi faibles que $10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ en moins de 10 minutes.

Des méthodes générales n'existant pas pour l'étude de la diffusion de sondes dans des matériaux denses comme les polymères, une contribution méthodologique a dû être apportée. Nous avons particulièrement discuté et analysé les difficultés engendrées par les contributions du bruit, des hétérogénéités dans le flux de photons et des artefacts liés à la photo-oxydation accompagnant l'acquisition des profils de concentration. Les expériences de cinétique de photoblanchiment, réalisées quand le flux externe en oxygène n'est pas limitant, ont montré en particulier un résultat important à la fois pour notre méthodologie et pour notre compréhension du transport de matière dans les polymères semi-cristallins à l'échelle microscopique. Deux populations de molécules fluorescentes dans un rapport 95:5 ont été identifiées avec des temps caractéristiques de photoblanchiment différents, respectivement de 0,1 ms et 6,5 ms.

Deux interprétations ont été proposées :

- les fluorophores pourraient être dans des états excités différents (un singulet et un triplet, ou deux singulet différents) ayant une réactivité différente avec l'oxygène ;

- les fluorophores pourraient être dans le même état excité mais dans deux environnements différents, correspondant à des accessibilités différentes à l'oxygène selon la microstructure du polymère.

Comme la présence des deux populations a été identifiée à toutes les échelles spatiales accessibles par microscopie confocale à balayage laser, l'interprétation de l'accessibilité peut être envisagée à une échelle inférieure à la limite de la diffraction de la lumière visible (c'est-à-dire au-dessous de 200 nm). Toutefois, dans les polymères semi-cristallins, les propriétés sont mesurées à une échelle plus petite ou comparable à la taille caractéristique d'un volume représentatif du matériau. En conséquence, les valeurs de D sont extrêmement variables avec la position considérée dans le polymère. Nous avons validé l'approximation d'un milieu continu pour la mesure du coefficient de diffusion dans nos films de PEBD jusqu'à une échelle de 3 μm .

Dans le cas du rubrène dans le PEBD à 21°C, des valeurs de D représentatives sont obtenues en combinant au moins cinq mesures. L'identification de D conduit à des valeurs comprises entre $2 \cdot 10^{-15}$ et $4 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Dans les mêmes conditions, le modèle de prédiction de Piringer propose des valeurs 10 à 20 fois supérieures, avec comme principale préoccupation une surestimation des valeurs de D . A partir du volume de Van-der-Waals et du rayon de giration du rubrène, il est possible d'obtenir une valeur de D plus vraisemblable en utilisant les arbres de régression détaillés dans la partie IV.3. L'estimation de D propose ainsi une valeur comprise entre $9,5 \cdot 10^{-15}$ et $9 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (bien que l'arbre établi pour une température de 23°C regroupe à la fois des données pour le PEBDL et le PEBD). Nos valeurs mesurées en microscopie confocale apparaissent donc vraisemblables.

Les résultats encourageants obtenus sur la mesure de D devraient maintenant permettre d'établir la distribution de l'énergie locale d'activation dans les polymères, en suivant l'évolution d'un même profil de concentration à différentes températures successives.

La combinaison des différentes échelles spatiales testées (comprises entre 0,3 et 50 μm) permet d'évaluer le transport de matière microscopique dans des matériaux complexes comme les polymères semi-cristallins : accessibilité, tortuosité, interactions moléculaires avec le polymère. A 50 μm , l'échelle d'observation est au-dessus des hétérogénéités probables du matériau. En revanche, à 0,5 μm , l'échelle devrait être proche des dimensions caractéristiques des cristallites. Or ces hétérogénéités n'ont à aucun moment été visibles dans nos expériences.

Nous pouvions espérer une visualisation directe de la microstructure du polymère à l'échelle de la microscopie confocale, ce qui nous aurait permis de relier les propriétés locales de diffusion (D et Ea) à la morphologie des régions organisées (cristallites).

Calvert et Billingham [1989] ont déjà observé les cristallites du polypropylène en microscopie UV (lumière transmise) en incorporant 0,5 % d'Uvitex OB. Lors d'un refroidissement lent et optimisé du polymère fondu, des grosses cristallites (de 150 à 200 μm de diamètre, pour une cristallinité de 45 à 50 %) se forment en excluant les sondes fluorescentes. Les cristallites apparaissent alors en négatif. Les sondes, et plus généralement les additifs, se répartissent autour des cristallites, exclusivement dans les zones amorphes du polymère.

Les cristallites ne sont pourtant pas observées dans notre cas. Nous avons tenté un marquage du polymère (greffage) pour l'identification directe des régions organisées au sein du matériau. Peu d'essais ont été réalisés et ils n'ont pour l'instant pas permis l'observation de la microstructure du polymère. Cette observation permettrait toutefois de localiser les sondes dans leur environnement. Pour un même matériau, des mesures de D seraient alors envisageables dans les régions amorphes et cristallines, et la mesure du coefficient d'autodiffusion du polymère serait également possible. Des mesures en polarisation de fluorescence permettraient également de fournir d'importantes informations sur la mobilité des sondes et donc sur leur localisation probable.

Une optimisation du matériau {polymère + sondes} nous permettrait peut être d'avoir des cristallites observables :

- Tout d'abord en contrôlant la cinétique de refroidissement du polymère fondu afin d'être sûr d'obtenir de grosses cristallites.
- Ensuite en augmentant la concentration en sondes fluorescentes. Nous n'avons incorporé que 0,01 % de sondes fluorescentes (soit 100 ppm ou 100 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) pour garder la linéarité du signal de fluorescence (qui disparaît aux fortes concentrations), empêcher une agrégation des fluorophores et éviter toute plastification du matériau. Calvert et Billingham [1989] en ont incorporés 50 fois plus.
- Enfin il serait intéressant de considérer d'autres sondes. Les sondes d'Uvitex OB utilisées par Calvert et Billingham [1989] ont une masse et un volume de Van-der-Waals environ 20 % inférieurs à ceux du rubrène employé dans notre cas.

**CONCLUSIONS
GENERALES**

CONCLUSIONS GENERALES

Conclusions

Les travaux de ce mémoire se sont focalisés sur l'étude des mécanismes moléculaires de transport des additifs dans les matrices polyoléfiniques. Il s'agissait en particulier de mettre en avant le piégeage entropique comme principal facteur responsable de la grande dispersion des coefficients de diffusion et énergies d'activation constatée expérimentalement. L'analyse a reposé à la fois sur des données expérimentales – soit déjà disponibles avant cette étude (coefficients de diffusion, énergies d'activation), soit collectées lors de ces travaux (volumes d'activation) – et sur des approches par simulation. Afin de répondre à l'objectif finalisé à l'initiative de ces travaux – contribuer à la prédiction du risque de contamination des aliments par les substances des emballages – les conditions d'étude expérimentale et de simulation ont été choisies de manière à privilégier les effets de la structure chimique des diffusants et à rendre compte des conditions d'utilisation des polymères semi-cristallins (c'est-à-dire à température ambiante). Parce que la simulation "tout atome" ne peut être utilisée ni pour décrire un polymère semi-cristallin à température ambiante, ni pour permettre un échantillonnage représentatif des translations des MTA (molécules de type additifs), les simulations ont été réalisées dans des conditions hors équilibre pour lesquelles des barrières collectives (à l'échelle du système simulé) pouvaient être franchies et fournir une première identification de la translation des MTA dans des matrices denses. L'hypothèse du confinement géométrique à l'initiative de ce travail a par ailleurs été discutée à partir d'une analyse des lois d'échelle pour des molécules homologues et de modèles de classement des MTA. Comme ces approches ne prennent pas en compte explicitement la microstructure, dont le caractère semi-cristallin des polymères, une méthode microscopique de mesure des coefficients de diffusion et des énergies d'activation a été développée et validée. Il s'agissait à terme d'obtenir i) une mesure plus rapide et fiable des coefficients de diffusion et ii) de dégager une méthodologie pour évaluer les coefficients de diffusion et énergies d'activation relatifs à la seule phase amorphe. En effet, dans le reste de cette étude les coefficients de

Conclusions générales

diffusion macroscopique homogénéisés sont utilisés alors que les molécules diffusent essentiellement dans la seule phase amorphe.

Mise en évidence d'un mécanisme de diffusion des additifs contrôlé par le confinement

Le confinement géométrique est associé dans ce travail de manière sûre à des lois d'échelles $D \propto M^\alpha$ avec $\alpha \geq 2$. Il traduit que les fluctuations des atomes qui constituent les MTA ne sont pas indépendantes. Le cas $\alpha = 2$ est connu pour correspondre au régime de reptation mais il correspond plus généralement à une situation où les variances des positions des atomes sont toutes homogènes et dépendantes au-delà d'une certaine échelle de temps. Dans le cas de la reptation utilisé pour décrire l'autodiffusion du polymère, la dépendance statistique est contrôlée par le franchissement des nœuds d'enchevêtrement. Pour un alcane linéaire (entre C_{10} et C_{18}) dispersé dans une matrice de polyéthylène, une même loi d'échelle est obtenue et le système se comporte comme si l'ensemble des atomes du diffusant devait passer par un même point géométrique imposé par l'environnement de la molécule et non par l'enchevêtrement de la molécule puisque cette dernière est trop courte pour être enchevêtrée avec les chaînes du polymère.

L'hypothèse du confinement est également très probable pour les valeurs intermédiaires de α comprises entre 1 (indépendance des fluctuations des atomes correspondant au régime de Rouse) et 2 (dépendance totale), mais cette situation n'est quasiment pas rencontrée pour les MTA.

Les cas correspondants à des valeurs de α supérieures voire très supérieures à 2 sont interprétés comme une forte décroissance des événements translatifs avec l'échelle de temps considérée et la taille de la molécule. C'est ce dernier mécanisme qui domine pour les molécules rigides ou branchées tels que les antioxydants.

La simulation de la dynamique des MTA a été envisagée dans une situation modèle où les fluctuations des volumes responsables de la translation sont soit exagérées par rapport à la température considérée, soit adaptées à la forme des plus grandes molécules étudiées (le rubrène). Dans l'ensemble des simulations, le confinement a été imposé en conditionnant dans l'ensemble NVT une densité du système hôte égale à la densité attendue à 298K pour le polyéthylène amorphe, et ce sans tenir compte de la longueur des chaînes du polymère (et donc des effets de bouts de chaîne). L'amplification des fluctuations du volume a été obtenue en simulant un système hôte constitué de chaînes courtes ($C_{30}H_{62}$) dans une configuration

Conclusions générales

initialement désordonnée et dont la température de fusion est supérieure à 298 K. Le système tend spontanément sur une échelle d'une μs , grande devant la durée de la simulation, à se réordonner par un alignement progressif des chaînes du polymère. Parce que cette stratégie n'est pas suffisante pour entraîner l'échantillonnage de translations pour les plus grosses MTA étudiées, les molécules ont été placées initialement dans un canal plan de 6 Å de hauteur et soumis à un effondrement spontané au cours de la simulation. Cette situation permet de décrire la translation des plus grosses MTA dans une simulation équivalente où le temps serait renversé. La molécule semble ainsi passer d'une configuration confinée à une configuration "libre" correspondant à l'état initial. La consistance de l'ensemble de ces hypothèses a été analysée, notamment pour les plus petites MTA, en comparant les résultats obtenus en l'absence de canal et à une température plus élevée (450 K) pour lesquels des données de simulation étaient déjà disponibles.

Toutes les simulations confirment un piégeage entropique des MTA, qui ne se manifeste non pas par une absence de mobilité du centre de gravité mais par de fortes corrélations dans leurs déplacements. Ce confinement augmente localement le temps de séjour des MTA dans des macro-états associés à des sites de sorption, au hasard des configurations des chaînes du polymère. Pour chacun de ces macro-états, les MTA explorent un grand nombre de configurations (micro-états) par fluctuations de leur contour et éventuellement par réorientations. Leur principale caractéristique est de ne pas entraîner une translation significative du centre de gravité aux échelles de temps les plus grandes. Le nombre de micro-états (entropie) augmentent de manière drastique avec la taille de la molécule et confirme les lois d'échelle très supérieures à 2.

Les sauts ou translations des MTA sont obtenues essentiellement par réorientation et également par fluctuation du contour pour les molécules flexibles. Parce qu'un saut représente une faible fraction du rayon de giration des différentes MTA étudiées, il est très difficile de distinguer une réorientation qui conduit à un micro-état, de celle qui conduit à un macro-état. Les règles identifiées sont résumées ci-après. Une réorientation dans la direction des plans d'inertie minimale conduira plus fréquemment à une translation. La présence d'un grand nombre de plans ou d'axes de symétrie réduit également le nombre de translations du centre de gravité. Le chemin de diffusion des MTA est plus facilement représenté dans le référentiel de la molécule. Il correspond à un tube dont la section regroupe les micro-états qui ne conduisent pas à une translation. Le contour du tube (obtenu par extrusion de la section) représente la direction de translation imposée par l'orientation de la molécule. Dans le cas des plus petites MTA étudiées (anisole, heptane, limonène), la section du tube est contrôlée par le

Conclusions générales

rayon de giration des molécules. Pour les MTA de plus grande taille, il ne représente qu'une fraction de ce volume. Le volume de "micro-états" déplacé lors de la translation représente le volume d'activation et il est obtenu *grosso modo* comme le produit de la longueur du saut par la section minimale du diffusant. Il ne représente qu'une fraction des volumes de MTA (entre quelques pourcents et quelques dizaines de pourcents). Ces ordres de grandeurs sont confirmés par les mesures des volumes d'activation.

Il est important de souligner que le partage entre micro-états et macro-états est dépendant de l'échelle considérée. Ainsi, les événements qui conduisent à la génération du tube de diffusion ne tiennent pas compte des enroulements possibles de la trajectoire à plus grande échelle.

Prédiction du coefficient de diffusion des additifs dans des matériaux polyoléfines

Les résultats de simulations de la dynamique moléculaire permettent d'expliquer la dispersion des coefficients de diffusion (c'est-à-dire la forte dépendance à la masse moléculaire), mais ne permettent pas de prédire des valeurs particulières. La simulation offre toutefois une analyse détaillée pour le choix de descripteurs moléculaires intrinsèques aux diffusants et susceptibles de classer les diffusants en fonction de leur aptitude à diffuser. Trois descripteurs moléculaires associés au tube de diffusion ont été retenus : le volume de Van-der-Waals (contrôle des effets entropiques), le rayon de giration (contrôle de la longueur des sauts) et un facteur de forme (contrôle des directions des sauts). L'analyse des valeurs de D collectées dans la littérature (principalement par le groupe de travail SMT-CT98-7513 [CE, 2003]) a conduit à une relation phénoménologique entre la structure tridimensionnelle des diffusants et leurs propriétés macroscopiques. Des modèles non déterministes de type arbres de décision ont ainsi été construits pour classer les diffusants et prédire les valeurs de D pour les matrices polyoléfines. La validation de ces modèles a été réalisée par validation croisée et technique d'échantillonnage bootstrap.

Une des propriétés les plus intéressantes mises en évidence est que les descripteurs retenus permettent sans aucun apprentissage préalable de regrouper les molécules ayant des coefficients de diffusion similaires. A partir d'un apprentissage, ils permettent le développement de modèles prédictifs des coefficients de diffusion qui conduisent à des erreurs de prédiction de l'ordre de grandeur de l'erreur expérimentale constatée. Par ailleurs, une interprétation statistique du classement des molécules d'additifs a permis de dégager des

Conclusions générales

surestimateurs des coefficients de diffusion dont le risque de sous-estimation est connu *a priori*.

Ces modèles ont contribué au développement d'une base de données en ligne (classement de molécules et prédiction du coefficient de diffusion) aujourd'hui mise en ligne sur le SAFE FOOD PACKAGING PORTAL [INRA, 2004]. Les principes d'homologie combinés à la base de données permettent de produire un estimateur de la valeur probable et de son incertitude pour une MTA inconnue, et utilisables dans le cadre des approches probabilistes développées par Vitrac et Hayert [2005].

Les critères proposés sont classifiants et prédictifs pour les matériaux polyoléfinés (par type de polymère) à une température donnée. L'effet de la température n'est pas intégré. Ils peuvent être pris en compte soit en introduisant une énergie d'activation médiane de 85 kJ·mol⁻¹ comme proposé par Begley *et al.* [2005]. Cette étude montre toutefois que les énergies d'activation augmentent avec la taille de la molécule considérée.

Développements méthodologiques pour la mesure des coefficients de diffusion de molécules de type additif

Les méthodologies développées ont été optimisées pour des sondes fluorescentes. Une méthode de référence macroscopique de mesure de coefficients de diffusion a été adaptée à partir de l'analyse des empilements de films existants (selon Roe et selon Moisan). Elle est basée sur l'évolution du profil de concentration dans un empilement de 14 films dont 2 films sources (en position 5 et 10). Cette méthode a permis la mesure de valeurs de D pour un jeu de 9 molécules avec un intervalle de confiance inférieur d'une puissance de 10 par rapport à la valeur de D évaluée. Deux matériaux ont été testés, le PEBD et le PP. Des valeurs d'énergies d'activation (entre 40 et 60°C) et de volumes d'activation ont également pu être évaluées. Les volumes d'activation ont été mesurés à partir d'une variation de D en fonction de la pression isostatique (c'est-à-dire sous l'effet d'une réduction des volumes accessibles).

Les travaux ont également contribué au développement de méthodologies en microscopie confocale à balayage laser. Ceci afin de diminuer le temps de mesure et de se placer à des échelles plus proches des hétérogénéités du matériau. Associée à la technique de retour de fluorescence après photoblanchiment (FRAP), la microscopie confocale permet des mesures de D locales et *in situ*. L'avantage majeur du protocole développé est de pouvoir mesurer des coefficients de diffusion aussi faibles que 10^{-15} m²·s⁻¹ en moins de 10 minutes. Il

Conclusions générales

a également permis de situer l'échelle du volume représentatif limite pour laquelle le coefficient de diffusion mesuré localement peut être supposé représentatif des propriétés macroscopiques. L'échelle limite a été évaluée à 3 μm pour les polyéthylènes basse densité mis en forme par pressage.

Perspectives

Les résultats obtenus dans ce travail ouvrent de nouvelles questions pour la compréhension de la diffusion des additifs dans les matrices thermoplastiques.

Simulation de la dynamique moléculaire

Les travaux présentés n'ont pas caractérisé et analysé les effets des mouvements collectifs au sein de la matrice polymère. Avec les puissances de calculs disponibles actuellement, cette étude ne peut être réalisée à l'échelle atomique dans des conditions réalistes de densité et de température des matrices polyoléfiniques. Elle sera réalisée en collaboration avec l'Institut Charles Sadron dans le cadre du contrat de programme de recherche CNRS-CEA-INRA-ANDRA-EDF-Laborelec-Nexans "*Composite Polymer Ageing*" à partir d'une représentation "gros grains" des chaînes du polymère et des diffusants. Elle devrait notamment identifier les facteurs tels que la densité et l'énergie de cohésion du polymère qui contrôlent les effets du confinement. L'étude actuelle a déjà montré que le confinement était indépendant de la longueur des chaînes et que la translation des MTA était partiellement couplée à la dynamique des chaînes.

Le lien proposé entre activation et théorie de l'état de transition (voir [équation \(I.23\)](#)) est partiellement exploré dans cette étude. Il a été montré que les barrières de potentiel qui contrôlent la translation des MTA augmentent très fortement avec la taille des MTA comme le font les énergies d'activation expérimentales. Elle ne permet pas toutefois de séparer les effets entropiques des effets enthalpiques. En effet, la rapide décroissance du nombre de sauts avec l'augmentation de la taille des diffusants (voir [équation \(I.17\)](#)) est également associée à une augmentation significative de la contribution entropique. Ces effets devront être intégrés à partir de simulations mésoscopiques des trajectoires des MTA, notamment à partir de

Conclusions générales

simulations de type Monte-Carlo cinétiques. Les hypothèses utilisées par [Vitrac et Hayert \[2007\]](#) pour expliquer la dispersion des coefficients de diffusion des MTA, la grande dispersion des sites de sorption et les trajectoires fractales présentant des enroulements ponctuels, semblent confirmées par les résultats de simulation issus de ce travail. Des simulations complémentaires à partir des transitions identifiées dans ce travail peuvent être utilisées pour extraire les paramètres d'activation macroscopiques correspondants.

Validations expérimentales des paramètres d'activation

Les méthodologies développées en microscopie confocale à balayage laser et présentées dans ce mémoire ont conduit à des résultats prometteurs pour la mesure des coefficients de diffusion de MTA dans les matériaux polymères. Il serait intéressant maintenant de tester un jeu plus important de sondes fluorescentes représentatives des additifs (molécules comportant des segments linéaires, des ramifications, des cycles, ...). La mesure du coefficient de diffusion en fonction de la température devrait permettre de mesurer les énergies d'activation locales et d'établir leur distribution au sein du matériau selon sa microstructure. Une réduction de l'échelle d'observation devrait être encore permise grâce à l'utilisation de techniques de champ proche. Une thèse actuellement en cours dans notre laboratoire exploite la microscopie confocale et la technique de retour de fluorescence après photoblanchiment (FRAP), et étudie plus particulièrement le cas du polystyrène. Cette méthodologie est également utilisée dans le cadre du programme Européen MIGRESIVES pour la caractérisation des propriétés de transport dans les couches limitantes des matériaux multicouches.

Les paramètres d'activation utilisés à l'échelle moléculaire dans le cadre de l'état de transition seront étudiés expérimentalement à partir d'approches complémentaires. Les réorientations associées à la diffusion des MTA seront étudiées de manière systématique en comparant les données obtenues pour des sondes paramagnétique en résonance paramagnétique nucléaire à ondes continues et pulsées. La mobilité locale des MTA sera étudiée *in situ* à l'échelle suboptique à partir de techniques de corrélations de fluorescence et de fluorescence résolue dans le temps. Ces travaux sont prévus pour être initiés en 2008 à l'aide de la source synchrotron SOLEIL, pour des MTA représentatives.

**REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES**

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Adebahr J., Johansson P., Jacobsson P., McFarlane D. R. et Forsyth M., "Ab initio calculations, Raman and NMR investigation of the plastic crystal di-methyl pyrrolidinium iodide", *Electrochimica Acta* 48, 2283-2289 (2003).

Ahmad S. R. et Charlesby A., "Broad line NMR studies of linear and branched polyethylene", *European Polymer Journal* 11(1), 91-93 (1975).

Al Solunov C., "The apparent activation energy and relaxation volume from the point of view of Adam-Gibbs theory", *Journal of Physics : Condensed Matter* 14, 7297-7309 (2002).

Albani J. R., *Absorption et fluorescence, principes et applications*, Tec & Doc, Paris, 2001.

Alentiev A. Y. et Yampolskii Y. P., "Meares equation and the role of cohesion energy density in diffusion in polymers", *Journal of Membrane Science* 206, 291-306 (2002).

Allen M. P., *Introduction to Molecular Dynamics Simulation dans Computational soft matter: From synthetic polymers to proteins*, Lecture Notes, Vol. 23, 1-28, Attig N., Binder K., Grubmüller H., Kremer K. (éd.), John von Neumann Institute for Computing, NIC Series, Jülich, 2004.

Allen M. P. et Tildesley D. J., *Computer simulations of liquids*, Clarendon Press, Oxford, 1987.

Aminabhavi T. M. et Phayde H. T. S., "Sorptions, desorption, resorption, redesorption, and diffusion of haloalkanes into polymeric blend of ethylene-propylene random copolymer and isotactic polypropylene", *J. Appl. Polym. Sci.* 57(12), 1419-1428 (1995).

Aminabhavi T. M. et Phayde H. T. S., "A study of sorption/desorption profiles and diffusion anomalies of organic haloalkanes into a polymeric blend of ethylene-propylene random copolymer and isotactic polypropylene", *Polymer* 37(9), 1677-1684 (1996).

Andersen H. C., "Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature", *J. Chem. Phys.* 72(4), 2384-2393 (1980).

Anderson K. L., Farmer B. L. et Eby R. K., "Epitaxy of folds in polyethylene crystals: molecular mechanics investigation", *Polymer* 46, 8703-8707 (2005).

Andreozzi L., Faetti M., Giordano M. et Leporini D., "Scaling between the rotational diffusion of tracers and the relaxation of polymers and glass formers", *J. Phys. : Condens. Matter* 11, A131-A137 (1999).

Arialdi G., Karatasos K., Ryckaert J.-P., Arrighi V., Saggio F., Triolo A., Desmedt A., Pieper J. et Lechner R. E., "Local Dynamics of Polyethylene and Its Oligomers: A Molecular Dynamics Interpretation of the Incoherent Dynamic Structure Factor", *Macromolecules* 36, 8864-8875 (2003).

Arizzi S., Mott P. H. et Suter U. W., "Space available to small diffusants in polymeric glasses: Analysis of unoccupied space and its connectivity", *J. Polym. Sci. Part B : Polym. Phys.* 30(5), 415-426 (1992).

Arvanitoyannis I. et Bosnea L., "Migration of substances from food packaging materials to foods", *Food Science and Nutrition* 44(2), 63-76 (2004).

Aslangul C., *Equation maîtresse et équation de Fokker-Planck dans Physique statistique de la matière molle (II)*, Chap. 8, Cours de Physique Statistique, DEA de Physique des Liquides, 2004.

Références bibliographiques

- Auras R. A. et Tanprasert K., *Permeation of water vapor, carbon dioxide, and oxygen in polymeric materials*, School of Packaging, Université de l'Etat du Michigan, 2002.
- Axelrod D., Koppel D. E., Schlessinger J., Elson E. et Webb W. W., "Mobility measurement by analysis of fluorescence photobleaching recovery kinetics", *Biophysical Journal* 16, 1055-1069 (1976).
- Barbieri A., Prevosto D., Lucchesi M. et Leporini D., "Static and dynamic density effects due to the finite length of polymer chains: a molecular-dynamics investigation", *J. Phys. : Condens. Matter* 16, 6609-6618 (2004).
- Barsky S., "Molecular dynamics study of diffusion in bidisperse polymer melts", *J. Chem. Phys.* 112, 3450-3456 (2000).
- Bartels C. R., Graessley W. W. et Crist B., "Measurement of self-diffusion coefficient in polymer melts by a small-angle neutron scattering method", *J. Polym. Sci. : Polym. Lett. Ed.* 21, 495-499 (1983).
- Barton A. S. et McConnell H. M., "Determination of molecular motion in membranes using periodic pattern photobleaching", *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 75, 2759-2763 (1978).
- Barut G., Pissis P., Pelster R. et Nimtz G., "Glass transition in liquids: two versus three-dimensional confinement", *Physical Review Letters* 80(16), 3543-3546 (1998).
- Basché T., "Fluorescence intensity fluctuations of single atoms, molecules and nanoparticles", *Journal of Luminescence* 76&77, 263-268 (1998).
- Baschnagel J., Wolfgardt M., Paul W. et Binder K., "Entropy Theory and Glass Transition: A Test by Monte Carlo Simulation", *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 102, 159 (1997).
- Baschnagel J., Wittmer J. P. et Meyer H., *Monte Carlo simulation of polymers : coarse-grained models* dans *Computational soft matter: From synthetic polymers to proteins*, Lecture Notes, Vol. 23, 83-28, Attig N., Binder K., Grubmüller H., Kremer K. (éd.), John von Neumann Institute for Computing, NIC Series, Jülich, 2004.
- Baysal C., Erman B., Bahar I., Lauprêtre F. et Monnerie L., "Local Dynamics of Bulk Polybutadienes of Various Microstructures: Comparison of Theory with NMR Measurements", *Macromolecules* 30, 2058-2066 (1997).
- Begley T., Castle L., Feigenbaum A., Franz R., Hinrichs K. et Liclmy T., "Evaluation of migration models that might be used in support of regulations for food-contact plastics", *Food Additives and Contaminants* 22(1), 73-90 (2005).
- Benali A., Benjelloun-Dabaghi Z., Flaconnèche B., Klopffer M. H. et Martin J., "Analyse et simulation de l'influence de la température et de la pression sur les coefficients de transport du CO₂ dans du PVDF", *Oil & Gas Science Technology – Rev. IFP* 56(3), 305-312 (2001).
- Benet S., Ducruet V. et Feigenbaum A., "Sécurité et qualité des emballages alimentaires : étude des interactions de bouchons en polyéthylène haute densité avec des substances organiques volatiles", *Analysis* 20, 391-396 (1992).
- Berendsen H. J. C., Postma J. P. M., van Gunsteren W. F., Di Nola A. et Haak J. R., "Molecular dynamics with coupling to an external bath", *J. Chem. Phys.* 81(8), 3684-3690 (1984).
- Berens A. R., Hopfenberg H. B., "Diffusion of organic vapors at low concentration in glassy PVC, Polystyrene and PMMA", *Journal of Membrane Science* 10, 283-303 (1982).
- Bharadwaj R. K. et Boyd R. H., "Effect of Pressure on Conformational Dynamics in Polyethylene: A Molecular Dynamics Simulation Study", *Macromolecules* 33, 5897-5905 (2000).
- Binder K., Baschnagel J., Bennemann C. et Paul W., "Monte Carlo and molecular dynamics simulation of the glass transition of polymers", *J. Phys.: Condens. Matter.* 11, A47-A55 (1999).

Références bibliographiques

- Binder K., Horbach J., Kob W., Paul W. et Varnik F., "Molecular dynamics simulations", *J. Phys. : Condens. Matter.* 16, S429-S453 (2004).
- Bird R. B., Stewart W. E. et Lightfoot E. N., *Diffusivity and the mechanisms of mass transport* dans *Transport Phenomena, Chap. 17*, 2nd éd., Wiley, New York, 2002.
- Birks J. B., *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley Monographs in Chemical Physics, Wiley-Interscience, Londres, 1970.
- Blonk J. C. G., Don A., Van Aalst H. et Birmingham I. J., " Fluorescence photobleaching in the confocal scanning light microscope", *Journal of Microscopy* 169, 363-374 (1993).
- Boshoff J. H. D., Lobo R. F. et Wagner N. J., "Influence of polymer motion, topology and simulation size on penetrant diffusion in amorphous, glassy polymers: diffusion of helium in polypropylene", *Macromolecules* 34, 6107-6116 (2001).
- Boudet A., *Voyage au cœur de la matière plastique*, CNRS Editions, Paris, 2003.
- Boyd R.H., "Relaxation processes in crystalline polymers: experimental behaviour, a review", *Polymer* 26(3), 323-347 (1985).
- Boyd R.H., "An off-lattice constant-pressure simulation of liquid polymethylene", *Macromolecules* 22, 2477-2481 (1989).
- Braga J., Desterro J. M. P. et Carmo-Fonseca M., "Intracellular Macromolecular Mobility Measured by Fluorescence Recovery after Photobleaching with Confocal Laser Scanning Microscopes", *Mol. Bio. Cell.* 15, 4749-4760 (2004).
- Brandt W. W., "Model Calculation of the Temperature Dependence of Small Molecule Diffusion in High Polymers", *J. Phys. Chem.* 63, 1080 (1959).
- Brandrup J., Immergut E. H. et Grulke E. A., *Polymer Handbook*, 4^{ème} éd., Wiley & Sons, New York, 2003.
- Breiman L., Friedman J. H., Olshen R. A. et Stone C. J., *Classification and regression trees*, Wadsworth, Pacific Grove, Californie, 1984.
- Brydson J. A., *Plastics materials*, 7^{ème} éd., Butterworth-Heinemann, Oxford, 1999.
- Bueche F., " Diffusion of Polystyrene in Polystyrene: Effect of Matrix Molecular Weight", *J. Chem. Phys.* 48(3), 1410-1411 (1968).
- Burke M. D., Park J. O., Srinivasarao M. et Khan S. A., "Diffusion of macromolecules in polymer solutions and gels: a laser scanning confocal microscopy study", *Macromolecules* 33, 7500-7507 (2000).
- Cahn R. W., *The Coming of Materials Science*, Pergamon, Amsterdam, 2002.
- Callister W. D. Jr., *Polymer structures* dans *Fundamentals of materials science and engineering, Chap. 4*, 5^{ème} éd., Wiley, New York, 2001a.
- Callister W. D. Jr., *Phase transformations* dans *Fundamentals of materials science and engineering, Chap. 11*, 5^{ème} éd., Wiley, New York, 2001b.
- Calvert P. et Billingham N. C., *Ultraviolet and fluorescence microscopy* dans *Applied polymer light microscopy, Chap. 7*, Hemsley D. A., Elsevier, New York, 1989.
- Cameron G. G., "ESR studies of polymers in the bulk phase", *Pure Appl. Chem.* 54(2), 483-492 (1982).
- Carlou E., Drzewinski A. et van Leeuwen J. M. J., "Reptation in the Rubinstein-Duke model : the influence of end-reptons dynamics", *J. Chem. Phys.* 117(5), 2425-2434 (2002).

Références bibliographiques

Carrero G., McDonald D., Crawford E., de Vries G. et Hendzel M. J., "Using FRAP and mathematical modeling to determine the in vivo kinetics of nuclear proteins", *Methods* 29, 14-28 (2003).

Catoire B., *Étude des polymères par résonance paramagnétique électronique* dans *Techniques de l'ingénieur*, P3766, Traité Analyse et Caractérisation (2001).

Cazenave J., *Sur le compromis rigidité / durabilité du polyéthylène haute densité en relation avec la structure de chaîne, la microstructure et la topologie moléculaire issues de la cristallisation*, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2005, 134 p.

CE, 2003, Conclusions du projet européen SMT-CT98-7513 "Evaluation of migration models in support of directive 2002/72/EC", Brussels, 2003.

CE, 2005, Commission Européenne, "document synoptique",
http://ec.europa.eu/food/food/chemicalsafety/foodcontact/synoptic_doc_en.pdf

Chandler D., McCoy J. D. et Singer S. J., "Density functional theory of nonuniform polyatomic systems. I. General formulation", *J. Chem. Phys.* 85(10), 5971-5976 (1986).

Chassapis C. S., Petrou J. K., Petropoulos J. H. et Theodorou D. N., "Analysis of computed trajectories of penetrant micromolecules in a simulated polymeric material", *Macromolecules* 29, 3615-3624 (1996).

Chatwin P. C. et Katan L. L., "The role of mathematics and physics in migration predictions", *Packaging Technology and Science*, 2, 75-84 (1989).

Cheng S. Z. D., Barley J. S. et von Meerwall E. D., "Self-diffusion of poly (ethylene oxide) fractions and its influence on the crystalline texture", *J. Polym. Sci. Part B: Polymer Physics* 29, 515-525 (1991).

Cheng Y., Prud'homme R. K. et Thomas J. L., " Diffusion of Mesoscopic Probes in Aqueous Polymer Solutions Measured by Fluorescence Recovery after Photobleaching ", *Macromolecules* 35, 8111-8121 (2002).

Cicerone M. T., Blackburn F. R. et Ediger M. D., "Anomalous Diffusion of Probe Molecules in Polystyrene: Evidence for Spatially Heterogeneous Segmental Dynamics", *Macromolecules* 28, 8224-8232 (1995).

Cohen M. H. et Turnbull D., "Molecular Transport in Liquids and Glasses", *J. Chem. Phys.* 31(5) 1164-1169 (1959).

Compan V., Diaz-Calleja R., Ribes A., Andrio A., Lopez M. et Riande E., "Mechanical Relaxations and Diffusive Changes in linear low Density Polyethylene (LLDPE) Films Subject to Induced Stretching", *Journal of Applied Polymer Science* 60, 767-718 (1996).

Comyn J., *Polymer Permeability*, Elsevier, London, 1985.

Crank J., *Mathematics of diffusion*, 2nd éd., Clarendon Press, Oxford, 1975.

Crawshaw J. et Windle A. H., "Multiscale modelling in polymer science", *Fibre Diffraction Review* 11, 52-67 (2003).

Crissmann J. M. et Passaglia E., "Mechanical relaxation in polyethylene crystallized with various degrees of lamellar orientation", *Journal of Research of the National Bureau of Standards – A. Physics and Chemistry* 70(3), 225-232 (1966).

Crosgrove T., Griffiths P. C., Hollinghurst J., Richards R. D. C. et Semlyen J. A., "Self-diffusion and spin-spin relaxation in cyclic and linear polydimethylsiloxane melts", *Macromolecules* 25, 6761-6764 (1992).

Cussler E. L., *Diffusion, mass transfert in fluid systems*, 2nd éd., Cambridge University Press, Cambridge, 1997.

Références bibliographiques

- Cuthbert T. R., Wagner N. J., Paulaitis M. E., Murgia G. et D'Aguanno B., "Molecular dynamics simulation of penetrant diffusion in amorphous polypropylene : diffusion mechanisms and simulation size effects", *Macromolecules* 32, 5017-5028 (1999).
- Dale Favro L., "Theory of the Rotational Brownian Motion of a Free Rigid Body", *Phys. Rev.* 119, 53-62 (1960).
- Danch A., Osoba W. et Stelzer F., "On the alpha relaxation of the constrained amorphous phase in poly(ethylene)", *European Polymer Journal* 39, 2051-2058 (2003).
- Daoud M. et de Gennes P. G., "Some remarks on the dynamics of polymer melts", *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 17, 1971-1981 (1979).
- Davis G. T. et Eby R. T., "Glass transition of polyethylene : volume relaxation", *J. Appl. Phys* 44(10), 4274-4281 (1973).
- De Fabritiis G., Coveney P. V. et Flekkøy E. G., "Multiscale dissipative particle dynamics", *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 360, 317-331 (2002).
- De Gennes P. G., "Reptation of a polymer chain in presence of fixed obstacles", *J. Chem. Phys.* 55(2), 572-579 (1971).
- De Gennes P. G., "Glass transitions in thin polymer films", *Eur. Phys. J. E* 2, 201-205 (2000).
- De Pablo J., Laso M. et Suter U. W., "Continuum configurational bias Monte Carlo : an efficient method for simulation of dense polymers", *Polymer Preprint* 33, 594-595 (1992).
- Deschesnes A. et Vanden Bout D. A., "Single-Molecule Studies of Heterogeneous Dynamics in Polymer Melts Near the Glass Transition", *Science* 292, 255-258 (2001).
- Dhinojwala A., Wong G. K. et Torkelson J. M., "Quantitative analysis of rotational dynamics in doped polymers above and below the glass transition temperature: a novel application of second-order nonlinear optics", *Macromolecules* 25, 7395-7397 (1992).
- Dhinojwala A., Wong G. K. et Torkelson J. M., "Rotational reorientation dynamics of nonlinear optical chromophores in rubbery and glassy polymers: alpha-relaxation dynamics probed by second harmonic generation and dielectric relaxation", *Macromolecules* 26, 5943-5953 (1993).
- Dhinojwala A., Wong G. K. et Torkelson J. M., "Rotational reorientation dynamics of disperse red-1 in polystyrene: relaxation dynamics probed by second harmonic generation and dielectric relaxation", *Journal of Chemical Physics* 100(8), 6046-6054 (1994).
- Di Benedetto A. T. et Paul D. R., "An interpretation of gaseous diffusion through polymers using fluctuation theory", *J. Polym. Sci. Part A* 2, 1001-1015 (1964).
- Dodd L. R., Boone T. D. et Theodorou D. N., "A concerted rotation algorithm for atomistic Monte Carlo simulation of polymer melts and glasses", *Mol. Phys.* 78, 961-996 (1993).
- Doelker E., "Matrix systems and zero order release: the role of the excipient", *Bulletin Technique Gattefosse* 78, 51-60 (1985).
- Doi M. et Edwards S. F., "Dynamics of concentrated polymer systems. Part 1. Brownian motion in the equilibrium state", *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 74, 1789-1801 (1978).
- Doi M. et Edwards S. F., "Dynamics of concentrated polymer systems. Part 4. Rheological properties", *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 75, 38-54 (1979).
- Dole P., Feigenbaum A., de la Cruz C., Pastorelli S., Paseiro P., Hankemeier T., Voulzatis Y., Aucejo S., Saillard P. et Papispyrides C., "Typical diffusion behaviour in packaging polymers application to functional barriers", *Food additives and contaminants* 23(2), 202-211 (2006).
- Dong H. et Jacob K. I., "Effect of molecular orientation on polymer free volume distribution: an atomistic approach", *Macromolecules* 36, 8881-8885 (2003).

Références bibliographiques

- Duda J. L. et Zielinski J. M., *Free-Volume theory* dans *Diffusion of polymers*, Chap. 3, Neogi P., Marcel Dekker, New York, 1996.
- Dudler V. et Muiños C., *Diffusion of benzotriazoles in polypropylene : Influence of polymer morphology and stabilizer structure* dans *Polymer durability : Degradation stabilization, and lifetime prediction*, Clough R. L., Billingham N. C., Gillen K. T. (éd.), Oxford University Press, Oxford, 1996.
- Dutriez C., *Correlations entre les propriétés diélectriques et mécaniques des polymères ; influence de la température*, Thèse de doctorat, Ecole Doctorale des Matériaux de Lyon, 2004, 164 p.
- EC-DG SANCO-D3, *Conclusions of the project FAIR CT98-4318*, "Recyclability: Programme on the recyclability of food packaging materials with respect to food safety considerations – polyethylene terephthalate (PET), paper and board and plastics covered by functional barriers", 2003.
- Eby R. K. et Colson J. P., "Alpha relaxation in polyethylene", *Journal of Applied Physics* 41(11), 4313-4316 (1970).
- Eggeling C., Widengren J., Rigler R. et Seidel C. A., *Photostability of Fluorescent Dyes for Single-Molecule Spectroscopy: Mechanisms and Experimental Methods for Estimating Photobleaching in Aqueous Solution* dans *Applied Fluorescence in Chemistry, Biology and Medicine*, Rettig W., Strehmel B., Schrader S. et Seifert H., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1999.
- Etienne S. et David L., *Introduction à la physique des polymères*, Dunod, Paris, 2002.
- Evans D. J. et Holian B. L., "The Nose-Hoover thermostat", *J. Chem. Phys.* 83(8), 4069-4074 (1985).
- Evans D. J. et Morriss G. P., *Statistical mechanics of non-equilibrium liquids*, Academic Press Ltd, New York, 1990.
- Feigenbaum A., Ducruet V., Delpas S. et Wolff N., "Food and packaging interactions : penetration of fatty food simulants into rigid poly(vinyl chloride)", *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 39(11), 1927-1931 (1991).
- Feigenbaum A., *Migration des emballages plastiques vers les aliments – Evaluation de l'exposition des consommateurs* dans *Sécurité alimentaire du consommateur*, Chap. 11, 2nd éd., Moll M. et Moll N., Tec & Doc, Paris, 2002.
- Feigenbaum A., Dole P., Aucejo S., Dainelli D., De La Cruz Garcia C., Hankemeier T., N'Gono Y., Paspapirides C. D., Paseiro P., Pastorelli S., Pavlidou S., Pennarun P. Y., Saillard P., Vidal L., Vitrac O. et Voulzatis Y., "Functional barriers: Properties and evaluation", *Food Additives and Contaminants* 22(10), 956-967 (2005).
- Ferrara G., Bertoldo M., Scoponi M. et Ciardelli F., "Diffusion coefficient and activation energy of Irganox 1010 in poly(propylene-co-ethylene) copolymers", *Polymer Degradation and Stability* 73, 411-416 (2001).
- Flaconnèche B., Martin J. et Klopffer M. H., "Transport properties of gases in polymers : experimental methods", *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP* 56(3), 245-259 (2001).
- Fleischer G., "Self diffusion in melts of polystyrene and polyethylene measured by pulsed field gradient NMR", *Polym. Bull.* 9, 152-158 (1983).
- Flory P. J., *Statistical mechanics of chain molecules*, Wiley, 1969.
- Fontanille M. et Gnanou Y., *Chimie et physico-chimie des polymères*, Dunod, Paris, 2002.
- Fouque J.-P., *Relations entre probabilités et équations aux dérivées partielles* dans *Techniques de l'ingénieur*, A565, Traité Sciences Fondamentales (2001).
- Fox T. G. et Flory P. J., "Second order transition temperatures and related properties of polystyrene. I. Influence of molecular weight", *Journal of Applied Physics* 21, 581-591 (1950).
- Frenkel J., *Kinetic theory of liquids*, Dover Publications Inc., New York, 1955.

Références bibliographiques

- Frenkel J. et Smit B., *Understanding molecular simulations : From algorithms to applications*, Academic Press, San Diego, 1996.
- Friz P. et Victoir N., "Approximations of the Brownian Rough Path with Applications to Stochastic Analysis", *Ann. I. H. Poincaré (B) Probability and Statistics* 41, 703 (2005).
- Fujita H., "Free diffusion in a two-component system in which there is a volume change on mixing", *Journal of the American Chemical Society* 83, 2862-2865 (1961).
- Furry W. H., "Isotropic rotational brownian motion", *Phys. Rev.* 107, 7-13 (1957).
- Fytas G., Rizos A., Floudas G. et Lodge T. P., "Solvent mobility in polystyrene/Aroclor solutions by depolarized Rayleigh scattering", *J. Chem. Phys.* 93(7), 5096-5104 (1990).
- Gibbs J. H., "Nature of the glass transition in polymers", *J. Chem. Phys.* 25, 185-186 (1956).
- Glotzer S. C. et Paul W., "Molecular and mesoscale simulation methods for polymer materials", *Annu. Rev. Mater. Res.* 32, 401-436 (2002).
- Gontard N., *Panorama des emballages alimentaires actifs dans Les Emballages Actifs*, Gontard N., Tech & Doc Lavoisier, Paris, 2000.
- Goujon F., Malfreyt P. et Tildesley D. J., "Dissipative particle dynamics simulations in the grand canonical ensemble: Applications to polymer brushes", *Chem. Phys. Chem.* 5, 457-464 (2004).
- Gránásy L., Pusztai T., Börzsönyi T., Warren J. A. et Douglas J. F., "A general mechanism of polycrystalline growth", *Nature Materials* 3, 645-650 (2004).
- Grassia P. et Hinch E. J., "Computer simulations of polymer chain relaxation via Brownian motion", *Journal of Fluid Mechanics Digital Archive* 308, 255-288 (1996).
- Gray-Weale A. A., Henchman R. H., Gilbert R. G., Greenfield M. L. et Theodorou D. N., "Transition-state theory model for the diffusion coefficients of small penetrants in glassy polymers", *Macromolecules* 30, 7296-7306 (1997).
- Green P. F., *Translational dynamics of macromolecules in melts dans Diffusion of polymers, Chap. 6*, Neogi P., Marcel Dekker, New York, 1996.
- Greenfield M. L., "Simulation of small molecule diffusion using continuous space disordered networks", *Molecular Physics* 102, 421-430 (2004).
- Greenfield M. L. et Theodorou D. N., "Geometric analysis of diffusion pathways in glassy and melt atactic polypropylene", *Macromolecules* 26, 5461-5472 (1993).
- Greenfield M. L. et Theodorou D. N., "Molecular modeling of methane diffusion polypropylene via multidimensional transition state theory", *Macromolecules* 31, 7068-7090 (1998).
- Greenfield M. L. et Theodorou D. N., "Coarse-grained molecular simulation of penetrant diffusion in a glassy polymer using reverse and kinetic Monte Carlo", *Macromolecules* 34, 8541-8553 (2001).
- Gribbon P. et Hardingham T. E., "Macromolecular diffusion of biological polymers measured by confocal fluorescence recovery after photobleaching", *Biophysical Journal* 75, 1032-1039 (1998).
- Groot R. D. et Warren P. B., "Dissipative particle dynamics : Bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation", *J. Chem. Phys.* 107(11), 4423-4435 (1997).
- Grosberg A. Yu. et Khokhlov A. R., *Statistical Physics of Macromolecules*, American Institute of Physics, New York, 1991.
- Guerrault X., Rousseau B. et Farago J., "Dissipative particle dynamics simulations of polymer melts. I. Building potential of mean force for polyethylene and cis-polybutadiene", *J. Chem. Phys.* 121(13), 6538-6546 (2004).

Références bibliographiques

- Gusev A. A., Arizzi S., Suter U. W. et Moll D. J., "Dynamics of light gases in rigid matrices of dense polymers", *J. Chem. Phys.* 99(3), 2221-2227 (1993).
- Hall E., Ober C. K., Kramer E. J., Colby R. H. et Gillmor J. R., "Diffusion and melt viscosity of a main-chain liquid crystalline polyether", *Macromolecules* 26, 3764-3771 (1993).
- Hamouda H. B. H., *Endommagement et fissuration en fluage de polyéthylène extrudés : approche locale – approche globale*, Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, 2000, 267 p.
- Hara S., Yamamoto K., Okamoto S., Shimada S. et Sakaguchi M., "Molecular mobility of an amorphous chain in the crystallization process of poly(ϵ -caprolactone)", *Macromolecules* 37, 5323-5326 (2004).
- Harmandaris V. A., Mavrantzas V. G. et Theodorou D. N., "Atomistic molecular dynamics simulation of polydisperse linear polyethylene melts", *Macromolecules* 31, 7934-7943 (1998).
- Harmandaris V. A., Mavrantzas V. G., Theodorou D. N., Kröger M., Ramirez J., Ottinger H. C. et Vlassopoulos D., "Crossover from the Rouse to the entangled polymer melt regime : signals from long, detailed atomistic molecular dynamics simulations, supported by rheological experiments", *Macromolecules* 36, 1376-1387 (2003).
- Hartmann A. K. et Heermann D. W., "Description of noble gas diffusion in a polymer matrix by a hopping model", *Journal of Chemical Physics* 108(22), 9550-9557 (1998).
- Haudin J.-M. et Monasse B., *Cristallisation des polymères dans Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires, Vol. 10, Chap. VII*, Groupe Français d'Etudes et d'Applications des Polymères (GFP), Strasbourg, 1996.
- Haw M. D., "Colloidal suspensions, Brownian motion, molecular reality : a short history", *J. Phys.: Condens. Matter* 14, 7769-7779 (2002).
- Hedenqvist M., Angelstok A., Edsberg L., Larsson P. T. et Gedde U. W., "Diffusion of small-molecule penetrants in polyethylene: free volume and morphology", *Polymer* 37(14), 2887-2902 (1996).
- Hedenqvist M. et Gedde U. W., "Diffusion of small-molecule penetrants in semicrystalline polymers", *Prog. Polym. Sci.* 21, 299-333 (1996).
- Helfand E., Wasserman Z. R. et Weber T. A., "Brownian dynamics study of polymer conformational transitions", *Macromolecules* 13, 526-533 (1980).
- Helmroth I. E., Dekker M. et Hankemeier T., "Influence of solvent absorption on the migration of Irganox 1076 from LDPE", *Food Additives and Contaminants* 9(2), 176-183 (2002).
- Heuchel M., Hofmann D. et Pullumbi P., "Molecular modeling of small-molecule permeation in polyimides and its correlation to free-volume distributions", *Macromolecules* 37, 201-214 (2004).
- Heuer A., Leisen J., Kuebler S. C. et Spiess H. W., "Geometry and time scale of the complex rotational dynamics of amorphous polymers at the glass transition by multidimensional nuclear magnetic resonance", *J. Chem. Phys.* 105, 7088-7096 (1996).
- Hinrichs K. et Piringer O., *Evaluation of migration models to be used under directive 90/128/EEC*, Technical Report EUR 2060EN, European Commission, Directorate-General for Research : Brussels, 2002.
- Hofmann D., Fritz L., Ulbrich J. et Paul D., "Molecular simulation of small molecule diffusion and solution in dense amorphous polysiloxanes and polyimides", *Computational and Theoretical Polymer Science* 10, 419-436 (2000).
- Hofmann D., Heuchel M., Yampolskii Yu., Khotimskii V. et Shantarovich V., "Free volume distributions in ultrahigh and lower free volume polymers : comparison between molecular modeling and positron lifetime studies", *Macromolecules* 35, 2129-2140 (2002).

Références bibliographiques

- Hoffmann S. K., "Molecular dynamics in polymers and amorphous materials. EPR and electron spin echo studies", *Molecular Physics Reports* 41, 9-42 (2005).
- Hooker J. C. et Torkelson J. M., "Coupling of Probe Reorientation Dynamics and Rotor Motions to Polymer Relaxation As Sensed by Second Harmonic Generation and Fluorescence", *Macromolecules* 28, 7683-7692 (1995).
- Hoover W. G., "Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions", *Phys. Rev. A* 31, 1695-1697 (1985).
- Horas J. A. et Rizzotto M. G., "Influence of cristallinity on gas transport in polymeric films", *Polymer Engineering and Science* 39(8), 1389-1393 (1999).
- Hotston S. D., Adolf D. B. et Karatasos K., "An investigation into the local segmental dynamics of polyethylene: An isothermal/isobaric molecular dynamics study", *J. Chem. Phys.* 115(5), 2359-2368 (2001).
- Hu W.-G., Boeffel C. et Schmidt-Rohr K., "Chain Flips in Polyethylene Crystallites and Fibers Characterized by Dipolar ^{13}C NMR", *Macromolecules* 32, 1611-1619 (1999).
- Hu W., "Chain folding in polymer melt crystallization studied by dynamic Monte Carlo simulations", *J. Chem. Phys.* 115(9), 4395-4401 (2001).
- Huggett A., Petersen B. J., Walker R., Fisher C. E., Notermans S. H. W., Rombouts F. M., Abbott P., Debackere M., Hathaway S. C., Hecker E. F. F., Knaap A. G. A., Kuznesof P. M., Meyland I., Moy G., Narbonne J.-F., Paakkanen J., Smith M. R., Tennant D., Wagstaffe P., Wargo J. et Würtzen G., "Towards internationally acceptable standards for food additives and contaminants based on the use of risk analysis", *Environmental Toxicology and Pharmacology* 5, 227-236 (1998).
- Imamura M. et Koizumi M., "Irreversible photobleaching of the solution of fluorescent dyes. I. Kinetic studies on the primary process", *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 28, 117-124 (1955).
- INRA, 2004, Safe Food Packaging Portal – INRA UMR FARE – <http://h29.univ-reims.fr/>
- Israeachvili J. N., *Intermolecular and surface forces*, Academic Press, Londres, 1991.
- Jagodic F., Bornstnik B. et Azman A., "Model calculation of the gas diffusion through the polymer bulk", *Makromol. Chem.* 173, 221-231 (1973).
- Jin Y. et Boyd R. H., "Subglass chain dynamics and relaxation in polyethylene: A molecular dynamics simulation study", *J. Chem. Phys.* 108(23), 9912-9923 (1998).
- Kaji H., Miura N. et Schmidt-Rohr K., "Rotational Motions in Atactic Poly(acrylonitrile) Studied by One- and Two-Dimensional ^{15}N Solid-State NMR and Dielectric Measurements", *Macromolecules* 36, 6100-6113 (2003).
- Karaiskakis G. et Gavril D., "Determination of diffusion coefficients by gas chromatography", *Journal of Chromatography A* 1037, 147-189 (2004).
- Karatasos K., Adolf D. B. et Hotson S., "Effects of density on the local dynamics and conformational statistics of polyethylene: A molecular dynamics study", *J. Chem. Phys.* 112, 8695-8706 (2000).
- Karayianis N. C., V.G Mavrantzas and D.N Theodorou, "Diffusion of small molecules in disordered media: study of the effect of kinetic and spatial heterogeneities", *Chem. Eng. Sci.* 56, 2789-2801 (2001).
- Karayianis N. Ch. et Mavrantzas V. G., "Hierarchical modeling of the dynamics of polymers with a nonlinear molecular architecture : calculation of branch point friction and chain reptation time of H-shaped polyethylene melts from long molecular dynamics simulations", *Macromolecules* 38, 8583-8596 (2005).

Références bibliographiques

- Karlsson G. E., Johansson T. S., Gedde U. W. et Hedenqvist M. S., "Determining limonene diffusion in molten polyethylene from within 0.1 μ s molecular dynamics trajectories", *Macromolecules* 35, 7453-7459 (2002).
- Kasha M., "Characterization of electronic transitions in complex molecules", *Discussion of Faraday Society* 9, 14-19 (1950).
- Kausch H. H., Plummer C. J., Heymans N. et Decroly P., *Traité des Matériaux, Vol. 14*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 2001.
- Keep G.T. et Pecora R., "Reevaluation of the Dynamic Model for Rotational Diffusion of Thin, Rigid Rods in Semidilute Solution", *Macromolecules* 18, 1167-1173 (1985).
- Keith H. D. et Padden F. J., "Deformations mechanisms in crystalline polymers", *J. Polym. Sci.* 41, 525-528 (1959).
- Keller A., "Morphology of polymers", *Pure and Appl. Chem.* 64, 193-204 (1992).
- Khalil R., *Etude des mécanismes de transport moléculaire dans des matrices amorphes sous hautes pressions*, Master Recherche, Université de Nantes, 2005, 50 p.
- Khanna Y. P., Turi E. A., Taylor T. J., Vickroy V. et Abbott R. F., "Dynamic Mechanical Relaxations in Polyethylene", *Macromolecules* 18, 1302-1309 (1985).
- Kier L. B.; Hall, L. H., *Molecular Connectivity in Chemistry and Drug Research*, Academic Press, New York, 1976.
- Kim H., Chang T., Yohanan J. M., Wang L. et Yu H., "Polymer diffusion in linear matrixes: polystyrene in toluene", *Macromolecules* 19, 2737-2744 (1986).
- Klein J., "Evidence for reptation in an entangled polymer melt", *Nature* 271, 143-145 (1978).
- Klein P. G., Robertson M. B., Driver M. A. N., Ward I. M. et Packer K. J., "Chain diffusion in polyethylene and *n*-alkane crystals observed by carbon-13 NMR", *Polymer International* 47, 76-83 (1998).
- Klein P. G. et Driver M. A. N., "Chain diffusion in ultralong *n*-alkane crystals studied by ¹³C NMR", *Macromolecules* 35, 6598-6612 (2002).
- Klenin V. J., *Thermodynamics of systems containing flexible-chain polymers*, Elsevier Science, Amsterdam, 1999.
- Klonis N., Rug M., Harper I., Wickham M., Cowman A. et Tilley L., "Fluorescence photobleaching analysis for the study of cellular dynamics", *Eur. Biophys. J.* 31, 36-51 (2002).
- Koenderink G. H. et Philipse A. P., "Rotational and translational self-diffusion in colloidal sphere suspensions and the applicability of generalized Stokes-Einstein relations", *Langmuir* 16, 5631-5638 (2000).
- Koros W. J., *Barrier Polymers and Structures*, ACS Symposium Series 423, American Chemical Society, Washington D. C., 1990.
- Kovarski A. L., *Molecular dynamics of additives in polymers*, VSP Utrecht, The Netherlands, 1997.
- Kovarski A. L., *Theories and equations dans Molecular dynamics of additives in polymers, Chap. 2*, VSP Utrecht, The Netherlands, 1997a.
- Kovarski A. L., *Pressure effect and activation volumes dans Molecular dynamics of additives in polymers, Chap. 6*, VSP Utrecht, The Netherlands, 1997b.
- Kovarski A. L., *Additive motion and macromolecular dynamics dans Molecular dynamics of additives in polymers, Chap. 7*, VSP Utrecht, The Netherlands, 1997c.

Références bibliographiques

- Kremer K. et Grest G. S., "Dynamics of entangled linear polymer melts: A molecular-dynamics simulation", *J. Chem. Phys.* 92, 5057-5086 (1990).
- Krisyuk B. E. et Polianczyk E. V., "Quantum-chemical calculation of the effect of stress upon reactions in polymers", *Int. J. Polym. Mat.* 23, 1-16 (1993).
- Kröger M., Ramírez J. et Öttinger H. C., "Projection from an atomistic chain contour to its primitive path", *Polymer* 43, 477-487 (2002).
- Kubo R., "The fluctuation-dissipation theorems", *Reports on Progress in Physics* 29(1), 255-284 (1966).
- Kwan K. S., Subramaniam C. N. P. et Ward T. C., "Effect of penetrant size and shape on its transport through a thermoset adhesive: I. n-alkanes", *Polymer* 44, 3061-3069 (2003).
- Lakes R. S., "Materials with structural hierarchy", *Nature* 361, 511-515 (1993).
- Lawrence J. R., Wolfaardt G. M. et Korber D. R., "Determination of diffusion coefficients in biofilms by confocal laser microscopy", *Applied and Environmental Microbiology* 60(4), 1166-1173 (1994).
- Leber A. P., "Human exposures to monomers resulting from consumer contact with polymers", *Chemico-Biological Interactions* 135-136, 215-220 (2001).
- Li T., Kildsig D. O. et Park K., "Computer simulation of molecular diffusion in amorphous polymers", *Journal of Controlled Release* 48, 57-66 (1997).
- Limm W., Begley T. H., Lickly T. et Hentges S. G., "Diffusion of limonene in polyethylene", *Food Additives and Contaminant* 23(7), 738-746 (2006).
- Liu J., Deng Q. et Jean Y. C., "Free-volume distributions of polystyrene probed by positron annihilation: comparison with free-volume theories", *Macromolecules* 26, 7149-7155 (1993).
- Lodge T. P., "Reconciliation of the Molecular Weight Dependence of Diffusion and Viscosity in Entangled Polymers", *Phys. Rev. Lett.* 83, 3218-3221 (1999).
- Loh W. Y. et Vanichsetakul N., "Tree-structured classification via generalized discriminant analysis", *Journal of the American Statistical Association* 83(403), 715-728 (1988).
- Loh W. Y. et Shih Y. S., "Split selection methods for classification trees", *Statistica Sinica* 7, 815-840 (1997).
- McCoy J. D. et Curro J. K., "Conjectures on the glass transition of polymers in confined geometries", *J. Chem. Phys.* 116(21), 9154-9157 (2003).
- McCrum N. G., Read B. E. et Williams G., *Anelastic and dielectric effects in polymeric solids*, Wiley & Sons, Londres, 1967.
- McMahon P. E., McCullough R. L. et Schlegel A. A., "Molecular mechanics of point defects in polyethylene", *J. Appl. Phys.* 38(11), 4123-4139 (1967).
- Madkour T. M. et Barakat A. M., "Computer simulation of polymers", *Comput. Theoret. Polym. Sci.* 7(1), 35-46 (1997).
- Maiti P., Hikosaka M., Yamada K., Toda A. et Gu F., "Lamellar thickening in isotactic polypropylene with high tacticity crystallized at high temperature", *Macromolecules* 33, 9069-9075 (2000).
- Malliavin T., *Simulations de dynamique moléculaire en biochimie dans Techniques de l'ingénieur*, AF6043, Traité Sciences fondamentales (2003).
- Marques C. et Joanny J. F., *Polymères en solution dans Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires, Vol. 10, Chap. II*, Groupe Français d'Etudes et d'Applications des Polymères (GFP), Strasbourg, 1996.
- Martin P. A., *Mécanique statistique avancée*, cours Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2004.

Références bibliographiques

- Masaro L. et Zhu X. X., "Physical models of diffusion for polymer solutions, gels and solids", *Prog. Polym. Sci.* 24, 731-775 (1999).
- Matsuo M., Bin Y., Xu C., Ma L., Nakaoki T. et Suzuki T., "Relaxation mechanism in several kinds of polyethylene estimated by dynamic mechanical measurements, positron annihilation, X-ray and ¹³C solid-state NMR", *Polymer* 44, 4325-4340 (2003).
- Mauritz K. A., Storey R. F. et George S. E., "A general free volume-based theory for the diffusion of large molecules in amorphous polymers above the glass temperature. I. Application to di-n-alkyl phthalates in PVC", *Macromolecules* 23, 441-450 (1990).
- Meares P., "The diffusion of gases through polyvinyl acetate", *J. Am. Chem. Soc.* 76, 3415-3422 (1954).
- Medick P., Vogel M. et Rössler E., "Large angle jumps of small molecules in amorphous matrices analyzed by 2D exchange NMR", *Journal of Magnetic Resonance* 159, 126-136 (2002).
- Men Y., Riegers J., Endeler H.-F. et Lilge D., "Mechanical alpha-process in polyethylene", *Macromolecules* 36, 4689-4691 (2003).
- Meyer H. et Müller-Plathe F., "Formation of chain-folded structures in supercooled polymer melts examined by MD simulations", *Macromolecules* 35, 1241-1252 (2002).
- Michaels A. S., Bixler H. J. et Fein H. L., "Gas transport in thermally conditioned linear polyethylene", *Journal of Applied Physics* 35, 3165-3178 (1964).
- Miles S. et Frewer L. J., "Investigating specific concerns about different food hazards", *Food Quality and Preference* 12, 47-61 (2001).
- Misra S. et Mattice W. L., "Atomistic models of amorphous polybutadienes. 3. Static free volume", *Macromolecules* 26, 7274-7281 (1993).
- Miwa Y., Yamamoto K., Sakaguchi M., Sakai M., Makita S. et Shimada S., "Direct detection of high mobility around chain ends of poly(methylmethacrylate) by spin-labelling", *Macromolecules* 38, 832-838 (2005).
- Moisan J. Y., "Diffusion des additives du polyethylene – I – Influence de la nature du diffusant", *European Polymer Journal* 16, 979-987 (1980).
- Moller K. et Gevert T., "An FTIR solid-state analysis of the diffusion of hindered phenols in low-density polyethylene (LDPE): The effect of molecular size on the diffusion coefficient", *J. Appl. Polym. Sci.* 51, 895-903 (1994).
- Mondello M., Grest G. S., Webb III E. B. et Peczak P., "Dynamics of *n*-alkanes: Comparison to Rouse model", *J. Chem. Phys.* 109, 798-805 (1998).
- Monkenbusch M., Wischniewski A., Willner L. et Richter D., "Direct observation of the transition from free to constrained single segment motion in entangled polymer melts", *Physica B* 350, 214-216 (2004).
- Mooney D. A. A. et MacElroy J. M. D., "The influence of intramolecular chain dynamics on the diffusion of small penetrants in semicrystalline aromatic polymers", *J. Chem. Phys.* 110, 11087-11093 (1999).
- Moore J. D., Cui S. T., Cochran H. D. et Cummings P. T., "A molecular dynamics study of a short-chain polyethylene melt. II. Transient response upon onset of shear", *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 93, 101-116 (2000).
- Mougharbel A., *Etude des phénomènes de transfert aux interfaces emballage-aliment ; modification des propriétés de surface par traitement plasma*, Thèse de doctorat, INRA – Université de Reims, 2007, 190 p.

Références bibliographiques

- Müller-Plathe F., "Diffusion of penetrants in amorphous polymers : a molecular dynamics study", *Journal of Chemical Physics* 94(4), 3192-3199 (1991).
- Müller-Plathe F., Rogers S. C. et van Gunsteren W. F., "Diffusion coefficients of penetrant gases in polyisobutylene can be calculated correctly by molecular dynamics simulations", *Macromolecules* 25, 6722-6724 (1992).
- Müller-Plathe F., *Permeation of polymers – A computational approach*, Mémoire d'Habilitation à Diriger des Recherches, Laboratoire de Physique-Chimie ETH Zürich, 1993a, 116 p.
- Müller-Plathe F., Rogers S. C. et van Gunsteren W. F., "Gas sorption and transport in polyisobutylene : equilibrium and nonequilibrium molecular dynamics simulations", *Journal of Chemical Physics* 98(12), 9895-9904 (1993b).
- Müller-Plathe F., Laaksonen L. et van Gunsteren W. F., "Cooperative effects in the transport of small molecules through an amorphous polymer matrix", *Journal of Molecular Graphics* 11, 118-120 (1993c).
- Müller-Plathe F., "Local structure and dynamics in solvent-swollen polymers", *Macromolecules* 29, 4782-4791 (1996).
- Müller-Plathe F. et Reith D., "Cause and effect reversed in non-equilibrium molecular dynamics : an easy route to transport coefficients", *Comput. Theor. Polym. Sci.* 9, 203-209 (1999).
- Müller-Plathe F., *Molecular Simulation of Polymers: From Concepts to Industrial Applications*, 7th International Workshop on Polymer Reaction Engineering, Dechema Monographs, Hambourg, 8-10 Octobre 2001.
- Müller-Plathe F., "Coarse-graining in polymer simulation : From the atomistic to the mesoscopic scale and back", *Chem. Phys. Chem.* 3, 754-769 (2002).
- Murayama E., "Optical properties of ringed spherulites", Document du laboratoire Département des matériaux organiques et polymers, Institut de Technologie de Tokyo (2002).
- Muthukumar M., *Advances in Chemical Physics*, Volume 128, Rice S. A., John Wiley & Sons, 2004.
- Naito Y., Bourbon D., Terada K. et Kamiya Y., "Permeation of high-pressure Gases in poly(ethylene-co-vinyl Acetate)", *J. Polym. Sci., Part B : Polym. Phys.* 31, 693-697 (1993).
- Naito Y., Kamiya Y., Terada K., Mizoguchi K. et Wang J. S., "Pressure Dependences of Gas permeability in a rubbery Polymer", *J. Appl. Polym. Sci.* 61, 945-950 (1996).
- Neogi P., *Diffusion of polymers*, Marcel Dekker, New York, 1996.
- Nerin C., Fernandez C., Domeño C. et Salafranca J., "Determination of potential migrants in polycarbonate containers used for microwave ovens by high-performance liquid chromatography with ultraviolet and fluorescence detection", *J. Agric. Food Chem.* 51, 5647-5653 (2003).
- Neyertz S. et Brown D., "Influence of system size in molecular dynamics simulations of gas permeation in glassy polymers", *Macromolecules* 37(26), 10109-10122 (2004).
- Nosé S., "A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods", *J. Chem. Phys.* 81(1), 511-519 (1984).
- Obukhov S. P., "The efficiency of the Flory approximation", *J. Phys. A: Math. Gen.* 17, L965-L969 (1984).
- Organ J. et Keller A., "Solution crystallization of polyethylene at high temperatures. Part 1. Lateral crystal habits", *J. Mater. Sci.* 20, 1571-85 (1985)
- Pace R. J. et Dwyer A., "Statistical mechanical model for diffusion of simple penetrants in polymers. II. Applications - nonvinyl polymers", *J. Polym. Sci. : Polym. Phys.* 17, 437-451 (1979).

Références bibliographiques

- Padding J. T. et Briels W. J., "Time and length scales of polymer melts studied by coarse-grained molecular dynamics simulations", *J. Chem. Phys.* 117(2), 925-943 (2002).
- Paddison S. J., Kreuer K.-D. et Maier J., "About the choice of the protogenic group in polymer electrolyte membranes: Ab initio modelling of sulfonic acid, phosphoric acid, and imidazole functionalized alkanes", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8, 4530-4542 (2006).
- Pannetier G., *Chimie générale: atomistique, liaisons chimiques*, Masson, Paris, 1966.
- Park H. S., Chang T. et Lee S. H., "Diffusion of small probe molecule in oligomers", *J. Chem. Phys.* 113(13), 5502-5510 (2000).
- Patel M., von Thienen N., Jochem E. et Worrell E., "Recycling of plastics in Germany", *Resources, Conservation and Recycling* 29, 65-90 (2000).
- Paul W. et Smith G. D., "Structure and dynamics of amorphous polymers: computer simulations compared to experiment and theory", *Rep. Prog. Phys.* 67, 1117-1185 (2004).
- Pavel D. et Shanks R., "Molecular dynamics simulation of diffusion of O₂ and CO₂ in amorphous poly(ethylene terephthalate) and related aromatic polyesters", *Polymer* 44, 6713-6724 (2003).
- Pearson D. S., Ver Strate G., von Meerwall E. et Schilling F. C., "Viscosity and self-diffusion coefficient of linear polyethylene", *Macromolecules* 20, 1133-1141 (1987).
- Pennarun P.-Y., *Migration à partir de bouteilles en PET recyclé. Elaboration et validation d'un modèle applicable aux barrières fonctionnelles*, Thèse de doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, 2001, 290 p.
- Peppas N. A. et Reinhart C. T., "Solute diffusion in swollen membranes. Part I. A new theory", *J. Membr. Sci.* 15, 275-287 (1983).
- Perez J., *Matériaux non cristallins et science du désordre*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 2001.
- Periasamy N. et Verkman A. S., "Analysis of fluorophores diffusion by continuous distributions of diffusion coefficients: Application to photobleaching measurements of multicomponent and anomalous diffusion", *Biophysical Journal* 75, 557-567 (1998).
- Pfaendner R., "How will additives shape the future of plastics?", *Polymer Degradation and Stability* 91, 2249-2256 (2006).
- Piringer O. G. et Baner A. L., *Prediction of diffusion coefficients in gases, liquids, amorphous solids and plastic materials using an uniform model* dans *Plastic packaging materials for food – Barrier function, mass transport, quality assurance, and legislation*, Chap. 6, Piringer O. G. et Baner A. L., Wiley-CVH, Allemagne, 2000.
- Pissis P., Daoukaki-Diamanti D., Apekis L. et Christodoulides C., "The glass transition in confined liquids", *J. Phys.: Condens. Matter* 6, L325-L328 (1994).
- Green P. F., *Translational dynamics of macromolecules in melts* dans *Diffusion of polymers*, Chap. 6, Neogi P., Marcel Dekker, New York, 1996.
- Rallabandi P. S., Thompson A. P. et Ford D. M., "A molecular modeling study of entropic and energetic selectivities in air separation with glassy polymers", *Macromolecules* 33, 3142-3152 (2000).
- Rault J., *Les polymères synthétiques* dans *Les polymères solides*, Chap. 1, Cépaduès-Éditions, Toulouse, 2002a.
- Rault J., *L'état vitreux* dans *Les polymères solides*, Chap. 5, Cépaduès-Éditions, Toulouse, 2002b.
- Reynier A., *Modélisation et prédiction de la migration des additifs des emballages alimentaires*, Thèse de doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, 2000, 251 p.

Références bibliographiques

- Reynier A., Dole P., Humbel S. et Feigenbaum A., "Diffusion coefficients of additives in polymers. I. Correlation with geometric parameters", *Journal of Applied Polymer Science* 82, 2422-2433 (2001a).
- Reynier A., Dole P. et Feigenbaum A., "Additive diffusion coefficients in polyolefins. II. Effect of swelling and temperature on the $D=f(M)$ correlation", *Journal of Applied Polymer Science* 82, 2434-2443 (2001b).
- Reynier A., Dole P. et Feigenbaum A., "Migration of additives from polymers into food simulants : numerical solution of a mathematical model taking into account food and polymer interactions", *Food Additives and Contaminants* 19(1), 89-102 (2002).
- Richter et al 2002 Richter D., Monkenbusch M., Willner L. et Wischniewski A., "Experimental aspects of polymer dynamics", *Polymer International* 51, 1211-1218 (2002).
- Rigby D. et Roe R. J., "Molecular dynamics simulation of polymer liquid and glass. 4. Free-volume distribution", *Macromolecules* 23, 5312-5319 (1990).
- Riquet A. M., Wolff N. et Feigenbaum A., "Comportement de sondes paramagnétiques dans le PVC sous forme de résine, compound ou plaques – Etude par spectroscopie de RPE", *Eur. Polym. J.* 28(4), 427-434 (1992).
- Riquet A. M., Wolff N., Laoubi S., Vergnaud J. M. et Feigenbaum A., "Food and packaging interactions : determination of the kinetic parameters of olive oil diffusion in polypropylene using concentration profiles", *Food Additives and Contaminants* 15(6), 690-700 (1998).
- Roe R. J., Bair H. E. et Gieniewski C., "Solubility and diffusion coefficients of antioxidants in polyethylene", *J. Appl. Polym. Sci.* 18, 843-856 (1974).
- Rouse P. E., "A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers", *J. Chem. Phys.* 21(7), 1272-1280 (1953).
- Sadler G., Pierce D., Lawson A., Suvannunt D. et Senthil V., "Evaluating organic compounds migration in poly(ethylene terephthalate) : a simple test with implications for polymer recycling", *Food Additives and Contaminants* 13, 979-989 (1996).
- Saleem M., Asfour A.-F. A. et De Kee D., "Diffusion of organic penetrants through low density polyethylene (LDPE) films: effect of size and shape of the penetrant molecules", *J. Appl. Polym. Sci.* 37, 617-625 (1989).
- Sandison D. R., Williams R. M., Wells K. S., Strickler J. et Webb W. W., *Quantitative fluorescence confocal laser scanning microscopy (CLSM) dans Handbook of confocal microscopy, Chap. 3, 2nd éd.*, Pawley J., Plenum Press, New York, 1994.
- Sappelt D. et Jäckle J., "The cooperativity length in models for the glass transition", *J. Phys. A: Math. Gen.* 26, 7325-7341 (1993).
- Sasse F. et Emig G., "Chemical recycling of polymer materials", *Chem. Eng. Technol.* 21(10), 777-789 (1998).
- Saville B. P., *Polarized light: qualitative microscopy dans Applied Polymer Light Microscopy, Chap.4*, Hemsley D. A., Elsevier, New York, 1989.
- Schleger P., Farago B., Lartigue C., Kollmar A. et Richter D., "Clear evidence of reptation in polyethylene from neutron spin-echo spectroscopy", *Physical Review Letters* 81(1), 124-127 (1998).
- Schmidt-Rohr K. et Spiess H. W., "Chain diffusion between crystalline and amorphous regions in polyethylene detected by 2D exchange ¹³C NMR", *Macromolecules* 24, 5288-5293 (1991).
- Schultz J. M., "Microstructural aspects of failure in semicrystalline polymers", *Polymer and Engineering Science* 24(10), 770-785 (1984).
- Schweizer K.S. et Saltzman E. J., "Theory of dynamic barriers, activated hopping, and the glass transition in polymer melts", *J. Chem. Phys.* 121, 1984-2000 (2004).

Références bibliographiques

Seguela R., "Critical Review of the Molecular Topology of Semicrystalline Polymers : The Origin and Assessment of Intercrystalline Tie Molecules and Chain Entanglements", *J. Polym. Sci. Part B : Polym. Phys.* 43, 1729-1748 (2005).

Sevick E. M., Bell A. T. et Theodorou D. N., "A chain of states method for investigating infrequent event processes occurring in multistate, multidimensional systems", *J. Chem. Phys.* 98(4), 3196-3112 (1992).

Shen C., Peacock A. J., Alamo R. G., Vickers T. J., Mandelkern L. et Mann C. K., "Structural studies of crystalline linear polyethylenes as revealed by factor analysis of their Raman spectra", *Applied Spectroscopy* 46(8), 1226-1230 (1992).

Simões R., Cunha A. M. et Brostow W., "Molecular dynamics simulations of poltmer viscoelasticity: effect of the loading conditions and creep behaviour", *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 14, 157-178 (2006).

Skripov V. P., *Metastable Liquids*, Wiley, NewYork, 1973.

Smith E., Mulder M. H. V., Smolders C. A., Karrenbeld H., van Eerden J. et Feil D., "Modelling of the diffusion of carbon dioxide in polyimide matrices by computer simulation", *J. Membr. Sci.* 73, 247-257 (1992).

Sniekers Y. H. et van Donkelaa C. C., "Determining diffusion coefficients in inhomogeneous tissues using fluorescence recovery after photobleaching", *Biophysical Journal* 89, 1302-1307 (2005).

Soldera A., *Modélisation moléculaire des polymères linéaires dans Techniques de l'ingénieur*, AF6042, Traité Sciences fondamentales (2003).

Song L., Hennink, E. J.; Young, I. T.; Tanke, H. J., "Photobleaching kinetics of fluorescein in quantitative fluorescence microscopy", *Biophysical Journal* 68, 2588-2600 (1995).

Song L., van Gijlswijk, R. P. M., Young, I. T.; Tanke, H. J. "Influence of fluorochrome labeling density on the photobleaching kinetics of fluorescein in microscopy", *Cytometry* 27, 213-223 (1997).

Stern S. A., Shah V. M. et Hardy B. J., "Structure – permeability relationships in silicone polymers", *J. Polym. Sci. part B : Polymer Physics* 25, 1263-1298 (1987).

Stevens M. P., "Mechanical properties modifiers", *Journal of Chemical Education* 70, 444-448 (1993).

Sun H., "COMPASS : An *ab initio* force field optimized for condensed-phase application – Overview with details on alkane and benzene compounds", *J.Phys. Chem. B* 102, 7338-7364 (1998).

Sunderrajan S., Hall C. K. et Freeman B. D., "Chemical potential gradient driven permeation of small molecules through polymeric media", *J. Chem. Phys.* 107, 10714-10722 (1997).

Suvegh K., Klapper M., Domjan A., Mullins S., Wunderlich W. et Vertes A., "Free Volume Distribution in Monodisperse and Polydisperse Poly(methylmethacrylate) Samples", *Macromolecules* 32, 1147-1151 (1999).

Symeonidis V., Karniadakis G. E. et Caswell B., "Dissipative particle dynamics simulations of polymer chains: scaling laws and shearing response compared to DNA experiments", *Physical Review Letter* 95(7), 076001/1-4 (2005).

Tawfik M. S. et Huyghebaert A., "Interaction of packaging materials and vegetable oils : oil stability" *Food Chemistry* 64, 451-459 (1999).

Takeuchi H., "A jump motion of small molecules in glassy polymers : A molecular dynamics simulation", *J. Chem. Phys.* 93, 2062-2067 (1990).

Takeuchi H. et Okazaki K., "Molecular dynamics simulation of diffusion of simple gas molecules in a short chain polymer", *J. Chem. Phys.* 92, 5643-5652 (1990).

Références bibliographiques

- Tang W., Hemm I. et Eisenbrand G., "Estimation of human exposure to styrene and ethylbenzene", *Toxicology* 144 39-50 (2000).
- Theodorou D. N. et Suter U. W., "Detailed molecular structure of a vinyl polymer glass", *Macromolecules* 18, 1467-1478 (1985).
- Theodorou D. N., *Molecular simulations of sorption and diffusion in amorphous polymers* dans *Diffusion of polymers, Chap. 2*, Neogi P., Marcel Dekker, New York, 1996.
- Theodorou D. N., *Hierarchical modelling of polymers* dans *SIMU Programme Newsletter, Issue 1*, p.19-40, Mac Kernan (Ed), Lyon, 2000.
- Tocci E., Hofmann D., Paul D., Russo N. et Drioli E., "A molecular simulation study on gas diffusion in a dense poly(ether-ether-ketone) membrane", *Polymer* 42, 521-533 (2001).
- Tocci E., Bellacchio E., Russo N. et Drioli E., "Diffusion of gases in PEEKs membranes: molecular dynamics simulations", *J. Membr. Sci.* 206, 389-398 (2002).
- Tokarski J. S., Hopfinger A. J., Hobbs J. D., Ford D. M. et Faulon J.-L. M., "Molecular Modelling of Polymers 17. Simulation and QSPR analyzes of transport behavior in amorphous polymeric materials", *Comput. Theor. Polym. Sci.* 7(3-4), 199-214 (1997).
- Tonge M. P. et Gilbert R. G., "Testing models for penetrant diffusion in glassy polymers", *Polymer* 42, 501-513 (2001).
- Tseng K. C., Turro N. J. et Durning C. J., "Tracer diffusion in thin polystyrene films", *Polymer* 41, 4751-4755 (2000).
- Tsutsumi N., Mimaki M., Nagura K. et Kiyostukuri T., "Oxygen permeability of polyamides and polyesters with siloxane moieties in their side chains", *Polymer Communications* 31, 132-134 (1990).
- Vacatello M., Avitabile G., Corradini P. et Tuzi A., "A computer model of molecular arrangement in a n-paraffinic liquid", *J. Chem. Phys.* 73, 548-552 (1980).
- Valeur B., *Molecular fluorescence. Principles and applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- Valeur B., *Invitation à la fluorescence moléculaire*, De Boeck & Larcier s.a., Département De Boeck Université, Bruxelles, 2004.
- Van der Vegt N. F. A., Briels W. J., Wessling M. et Strathmann H., "A nonequilibrium simulation method for calculating tracer diffusion coefficients of small solutes in n-alkane liquids and polymers", *J. Chem. Phys.* 108(22), 9558-9565 (1998).
- Van der Vegt N. F. A., "Temperature dependence of gas transport in polymer melts: molecular dynamics simulations of CO₂ in polyethylene", *Macromolecules* 33, 3153-3160 (2000).
- Van Keuren E. et Schrof W., "Fluorescence recovery after two-photon bleaching for the study of dye diffusion in polymer systems", *Macromolecules* 36, 5022-5077 (2003).
- Van Krevelen D. W., *Cohesive properties and solubility* dans *Properties of polymers, Chap. 7*, 3^{ème} éd., Elsevier, Amsterdam, 1990.
- Van Ruymbeke E., Keunings R., Stéphanne V., Hagenaaers A. et Bailly C., "Evaluation of Reptation Models for Predicting the Linear Viscoelastic Properties of Entangled Linear Polymers", *Macromolecules* 35, 2689-2699 (2002).
- Vandewalle N., *Physique statistique*, Notes de Cours de Physique Statistique, Institut de Physique B5, Université de Liège, 2003.
- Verdu J., *Vieillessement chimique des plastiques : aspects généraux* dans *Techniques de l'ingénieur*, AM3151, Traité Plastiques et Composites (2002).
- Verlet L., "Computer "experiments" on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules", *Physical Review* 159(1), 98-103 (1967).

Références bibliographiques

- Vettorel T., *Etude de la cristallisation des polymères par simulation numérique*, Thèse de doctorat, Institut Charles Sadron de Strasbourg, 2005, 189 p.
- Vettorel T. et Meyer H., "Coarse Graining of Short Polyethylene Chains for Studying Polymer Crystallization", *J. Chem. Theory Comput.* 2(3) 616-629 (2006).
- Victor J. G. et Torkelson J. M., "On measuring the distribution of local free volume in glassy polymers by photochromic and fluorescence techniques", *Macromolecules* 20, 2241-2250 (1987).
- Vieth W. R., *Diffusion in and through Polymers*, Hanser, Munich, Allemagne, 1991.
- Vitrac, O., *Efficient simulation of diffusion transport in composite materials – Application to the identification of distributed diffusion coefficient in food packaging* dans *Proceedings of FoodSim '2002*, O'Connor B. Thiel D., SCS Europe, Ghent, Belgique, 164-168 (2002).
- Vitrac O. et Hayert M., "Risk assessment of migration from packaging materials into foodstuffs", *AIChE Journal*, 51(4), 1080-1095 (2005).
- Vitrac O., Lézervant J. et Feigenbaum A., "Decision trees as applied to the robust estimation of diffusion coefficients in polyolefins", *J. Appl. Polym. Sci.* 101, 2167-2186 (2006a).
- Vitrac O. et Hayert M., "Identification of diffusion transport properties from desorption/sorption kinetics: An analysis based on a new approximation of Fick equation during solid-liquid contact", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45, 7941-7956 (2006b).
- Vitrac O., Mougharbel A. et Feigenbaum A., "Interfacial mass transport properties which control the migration of packaging constituents into foodstuffs", *J. Food Eng.* 79(3) 1048-1064 (2007).
- Vitrac O. et Hayert M., "Effect of the distribution of sorption sites on transport diffusivities: a contribution to the transport of medium-weight-molecules in polymeric materials", à paraître dans *Chem. Eng. Sci.* (2007a).
- Vitrac O. et Hayert M., *Design of safe packaging materials under uncertainty* dans *New research in Chemical Engineering*, Colombus F., Nova Science, à paraître (2007b).
- Vitrac O., Challe B., Leblanc J.-C. et Feigenbaum A., "Contamination of packaged food by substances migrating from a direct-contact plastic layer: Assessment using a generic quantitative household scale methodology", *Food Additives and Contaminants* 24(1) 75-94 (2007c).
- Vitrac O. et Leblanc J.-C., "Consumer exposure to substances in plastic packaging. I. Assessment of the contribution of styrene from yoghurt pots", *Food Additives and Contaminants* 24(2) 194-215 (2007d).
- Vittoria V., "Influence of the crystallinity on the transport properties of polyethylene", *Journal of Materials Science* 30, 3954-3958 (1995).
- Vollhardt K. P. C. et Schore N. E., *Traité de chimie organique*, 3^{ème} éd., De Boeck & Larcier s.a., Département De Boeck Université, Paris, 1999.
- Vrentas J. S. et Duda J. L., "Diffusion in polymer - solvent systems. I. Reexamination of the free-volume theory", *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* 15, 403-416 (1977a).
- Vrentas J. S. et Duda J. L., "Diffusion in polymer-solvent systems. II. A predictive theory for the dependence of diffusion coefficients on temperature, concentration, and molecular weight", *J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed.* 15, 417-439 (1977b).
- Wasserman A. M. et Kovarski A. L., *Spin probes and labels in physical chemistry of polymers*, Nauka, Moscou, 1986.
- Weeks E. R. et Swinney H. L., "Anomalous diffusion resulting from strongly asymmetric random walks", *Phys. Rev. E* 57, 4915-4920 (1998).

Références bibliographiques

- Weideman J. A. C. et Reddy S. C., "A MATLAB differentiation suite suite", *ACM Transaction Mathematical Software* 26(4), 465-519 (2000).
- Weiss M., "Challenges and artifacts in quantitative photobleaching experiments", *Traffic* 5, 662-671 (2004).
- Wendt H. et Richert R., "Cooperativity and heterogeneity of the dynamics in nano-confined liquids", *J. Phys.: Condens. Matter* 11, A199-A206 (1999).
- Wesson J. A., Noh I., Kitano T. et Yu H., "Translational diffusion of polymer chains in dilute solution", *Macromolecules* 17, 782-792 (1984).
- Wheeler L. M. et Lodge T. P., "Tracer diffusion of linear polystyrenes in dilute, semidilute, and concentrated poly(vinyl methyl ether) solutions", *Macromolecules* 22, 3399-3408 (1989).
- Willnauer C. et Birkenheuer U., "Quantum chemical *ab initio* calculations of correlations effects in complex polymers: poly(para-phenylene) ", *J. Chem. Phys.* 120(24), 11910-11918 (2004).
- Witt R., Sturz S., Dölle A. et Müller-Plathe F., "Molecular dynamics of benzene in neat liquid and a solution containing polystyrene. ¹³C nuclear magnetic relaxation and molecular dynamics simulation results", *J. Phys. Chem. A* 104, 5716-5725 (2000).
- Xu G. et Mattice W. L., "Study on structure formation of short polyethylene chains via dynamic Monte Carlo simulation", *Comput. Theor. Polym. Sci.* 11,405-413 (2001).
- Yamamoto T., "Molecular dynamics simulation of polymer crystallization through chain folding", *J. Chem. Phys.* 107(7), 2653-2663 (1997).
- Yamamoto T., "Molecular-dynamics simulation of polymer ordering. I. Crystallization from vapor phase", *J. Chem. Phys.* 109(11), 4638-4645 (1998).
- Yasuda H., Lamaze C. E. et Ikenberry L. D., "Permeability of solutes through hydrated polymer membranes. I. Diffusion of sodium chloride", *Die Makro.Chem.* 118, 19-27 (1968).
- Yu Y.-X. et Wu J., "Density functional theory for inhomogeneous mixtures of polymeric fluids", *J. Chem. Phys.* 117(5), 2368-2376 (2002).
- Zamponi M., Wischniewski A., Monkenbusch M., Willner L., Richter D., Likhtman A. E., Kali G. et Farago B., "Molecular observation of constraint release in polymer melts", *Physical Review Letters* 96(23), 238302-1-4 (2006).
- Zanotti J.-M., "Vibrations et relaxations dans les molécules biologiques. Apports de la diffusion incohérente inélastique de neutrons", *J. Phys. IV France* 130, 87-113 (2005).
- Zhao Y. H., Abraham, M. H. et Zissimos A. M., "Fast Calculation of van der Waals Volume as a Sum of Atomic and Bond Contributions and Its Application to Drug Compounds", *J. Org. Chem.* 68, 7368-7373 (2003).
- Zucker R. M., "Quality assessment of confocal microscopy slide based systems: Performance", *Cytometry Part. A* 69A, 659-676 (2006).

RESUME

Le règlement européen 1935/2004/CE impose la traçabilité des contaminants en provenance des matériaux en contact avec les aliments. Les acteurs doivent s'assurer éventuellement au moyen de la simulation que les substances de l'emballage ne sont pas désorbées dans l'aliment au-delà de seuils fixés par la directive 72/2002/CE. Il n'existe pas de modèle général pour prédire les coefficients de diffusion, D , et leur énergie d'activation, Ea , dans les matrices thermoplastiques.

Ces travaux étudient les mécanismes moléculaires de transport de molécules de type additifs (MTA) dans les matrices polyoléfiniques. Il s'agit en particulier d'analyser la contribution du piégeage entropique dans la grande dispersion des valeurs de D et Ea constatées expérimentalement. Les analyses s'appuient sur des données expérimentales déjà disponibles (D , Ea) ou acquises lors de ces travaux (volumes d'activation, Va), et sur des simulations de mécanique et dynamique moléculaires. Parce que la dynamique moléculaire à l'échelle atomique ne permet pas d'accéder à des valeurs de D inférieures à $10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, les simulations ont été réalisées hors équilibre tout en reproduisant la densité attendue pour le polyéthylène basse densité (PEBD) amorphe à température ambiante.

Les lois d'échelles de type $D \propto M^{-\alpha}$ (où M est la masse moléculaire des MTA et $\alpha > 1,8$ voire $\alpha > 3$) et les simulations hors équilibre confirment que le confinement géométrique entre les chaînes du polymère est le facteur qui limite la diffusion sur des échelles de temps allant de quelques centaines de ps à plusieurs dizaines de ns. Le processus de translation se produit par réorientations successives d'une fraction de la longueur de la molécule diffusante dans sa direction de section minimale. Les ramifications et la symétrie augmentent l'hétérogénéité des temps d'attente entre sauts et réduisent la diffusion. La description de la diffusion des MAT comme une marche aléatoire entre macro-états a conduit à la proposition de descripteurs moléculaires pour classer et prédire les valeurs de D dans les matrices polyoléfiniques. La méthode proposée, basée sur des arbres de décision, permet de générer dans un cadre probabiliste des valeurs vraisemblables ou des surestimeurs de D .

Parce que les approches précédentes ne prennent pas en compte l'état semi-cristallin des polyoléfiniques à température ambiante, une méthode microscopique de mesure locale de D et Ea a été développée. L'échelle typique du volume élémentaire représentatif de D est évaluée à $3 \mu\text{m}$ pour le PEBD.

ABSTRACT

The EU directive 1935/2004/CE compels the traceability of contaminants originating from food contact materials. Stakeholders must verify possibly with simulation that desorbed substances from packaging materials do not exceed the specific migration limits defined by the directive 72/2002/EC. No general model exist to predict diffusion coefficients, D , and their activation energies, Ea , in thermoplastics.

This work studies the molecular transport mechanisms of additives-type molecules (MAT) in polyolefins. The contribution of entropic trapping is in particular analyzed and suggested to be responsible for the high spread of experimentally assessed D and Ea values. The analysis rely on experimental data (D , Ea), which were available before this study, and on data collected during this study (activation volumes, Va), as well as on simulations of molecular mechanics and dynamics. Since molecular dynamics at atomistic scale can be used to derive D values lower than $10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, the simulations were carried out of equilibrium, while reproducing the expected density of an amorphous low density polyethylene (LDPE) at ambient temperature.

Scaling laws of type $D \propto M^{-\alpha}$ (where M is the molecular mass and $\alpha > 1.8$ even $\alpha > 3$) and non-equilibrium simulations confirm that the geometrical confinement between polymer segments is the factor which limits the diffusion on times scales ranges between hundreds ps and few tens ns. The translation process occurs by successive reorientations of a fraction of length of the diffusing molecule along its direction of minimum section. Ramifications and symmetry increase the heterogeneities of waiting times between hops and decrease consequently the diffusion process. The description of diffusion of MAT as random walks between macro-states was used to propose molecular descriptors to classify and predict D values in polyolefins. With a probabilistic framework, the proposed method based on decision trees generates likely or overestimates of D values.

As previous approaches do not account for the semi-crystalline state of polyolefins at ambient temperature, a microscopic method of local measurement of D and Ea values has been developed. The typical length scale of an elementary representative volume of D in LDPE is assessed at $3 \mu\text{m}$.

