



**HAL**  
open science

# Diffusivité de l'eau dans le gel polyacrylamide-eau autour de la transition vitreuse

Paulo José Do Amaral Sobral

► **To cite this version:**

Paulo José Do Amaral Sobral. Diffusivité de l'eau dans le gel polyacrylamide-eau autour de la transition vitreuse. Matière Condensée [cond-mat]. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1992. Français. NNT : 1992INPL018N . tel-01751092

**HAL Id: tel-01751092**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751092v1>**

Submitted on 29 Mar 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE  
ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES INDUSTRIES CHIMIQUES  
LABORATOIRE DE PHYSICO-CIMIE INDUSTRIELLE

[M] 1992 DO AMARAL SOBRAL,  
P.J.

**THESE**

**DIFFUSIVITE DE L'EAU DANS LE GEL POLYACRYLAMIDE-EAU  
AUTOUR DE LA TRANSITION VITREUSE**

Présentée devant  
l'Institut National Polytechnique de Lorraine  
pour obtenir le grade de  
**Docteur de l'I.N.P.L.**  
**Spécialité : Génie des Procédés**

par

**Paulo José DO AMARAL SOBRAL**



soutenue publiquement le 25 février 1992  
devant la commission d'Examen

**JURY**

Président : M. ROQUES M. Professeur I.N.P.L., Nancy  
Rapporteurs : M. BENET J.C. Professeur U.S.T.L., Montpellier  
M. BIMBENET J.J. Professeur E.N.S.I.A., Massy  
Examineurs : M. BIZOT H. Chargé de Recherches I.N.R.A., Nantes  
M. HOCQUART R. Professeur U.L.P., Strasbourg



Aux miens qui sont partis

**Gabriela, ma fille**  
**Patrícia, ma femme**  
**José Sobral, mon père**

et à

**Rafael, mon fils**  
espérant qu'il comprenne un jour notre sacrifice.

*"O tempo passa  
E junto a nossa vida  
Vai-se com o tempo  
Se consumindo.*

*Mas as marcas deixadas  
As cicatrizes,  
Talvez nem o tempo  
Possa apagá-las."*

*Patrícia Magalhães Sobral*



## REMERCIEMENTS

Ce mémoire représente plus de trois années de labeur au sein du Laboratoire de Physico-Chimie Industrielle (L.P.C.I.) longtemps dirigé par le Professeur J. BASTICK. Je le remercie de m'avoir accepté dans son laboratoire.

J'ai été encadré pendant cette période par le Professeur M. ROQUES, qui m'a fait profiter de son expérience. Je lui témoigne ma profonde reconnaissance et le remercie de la confiance qu'il m'a toujours manifestée. Sa compréhension pour mes problèmes est remarquable.

Je tiens à remercier le Professeur J.C. BENET de l'Université Scientifique et Technique du Languedoc II pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail en acceptant de le juger.

Mes remerciements au Professeur J.J BIMBENET de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Agro-Alimentaires vont au-delà de son rôle de rapporteur. Son soutien lors de mon DEA et à ma thèse a été important.

Monsieur H. BIZOT, Chargé de Recherche à l'I.N.R.A., nous a beaucoup aidé pour la conception de notre dispositif expérimental, qu'il trouve ici notre reconnaissance. Ses conseils ont été très utiles.

Le Professeur R. HOCQUART de l'Université Louis Pasteur, avec sa sympathie et son expérience, m'a fait l'honneur de participer à mon jury.

J'ai été boursier dans un programme bilatéral C.N.Pq. (BRESIL), C.E.F.I. et C.R.O.U.S. (FRANCE). Je tiens à remercier ces différents organismes. Mes pensées vont tout particulièrement à Mme M. MILAN du service d'accueil du C.R.O.U.S.

Je ne peux pas oublier les aides financières du C.N.R.S (GRECO 72 - Séchage et Mécanismes de Transfert ; ARC - Séchage de Milieux Déformables). Merci !

Ma profonde gratitude s'adresse également à Mme M. F. CROISE pour son aide lors de la frappe de ce mémoire, ainsi qu'à L. PERRIN, thésard au L.C.P.M., indispensable à la mise au point de notre dispositif expérimental.

I. BOUEXIERE, A. KHELIL, N. KECHAOU, J. LEROY, F. ZAGOUBRA. Je suis fier de ces amies et des autres... "qui m'ont donné de l'eau quand j'ai eu soif" ...

Finalement, j'aimerais dire merci aux personnels administratifs et des ateliers, ainsi qu'aux souffleurs de verre.



## SOMMAIRE

<b>RESUME</b>	1
<b>ABSTRACT</b>	2
<b>NOMENCLATURE</b>	3
<b>INTRODUCTION</b>	6

### **PARTIE I**

#### **LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL**

##### **Chapitre 1 : Mise au point du dispositif expérimental**

1.1	Introduction	12
1.2	La microbalance SARTORIUS 4201	13
	1.2.1 Le principe de fonctionnement de la suspension électromagnétique libre	
	1.2.2 Les avantages de la microbalance SARTORIUS 4201	
	1.2.3 Les inconvénients	
1.3	Le dispositif expérimental	16
	1.3.1 L'enceinte de sorption	
	1.3.2 La microbalance	
	1.3.3 Le système d'acquisition de données	
1.4	Le fonctionnement du dispositif expérimental	20
1.5	Conclusion	21

##### **Chapitre 2 : Utilisation de la microbalance pour des études diverses**

2.1	Introduction	22
2.2	Précision et justesse des mesures	22
	2.2.1 Précision des mesures	

2.2.2	Justesse des mesures	
2.2.3	Sources d'erreurs de pesées	
2.2.4	Vérification de la justesse des mesures	
2.3	Etudes microgravimétriques	29
2.3.1	Cinétiques de sorption sur membranes	
2.3.2	Matériau poreux : le papier kraft	
2.4	Conclusion	34

## PARTIE II

### ELEMENTS DE THEORIE

#### Chapitre 3 : Le système polymère-solvant

3.1	Introduction	36
3.2	Les polymères	36
3.3	Le gel	37
3.4	Relaxation moléculaire	38
3.4.1	Le coefficient de diffusion coopérative	
3.4.2	L'équation du mouvement moléculaire	
3.5	La transition vitreuse	42
3.6	Notions de visco-élasticité	46
3.6.1	Le modèle de MAXWELL	
3.6.2	Le modèle de VOIGT	
3.6.3	Le modèle de JEFFREYS	
3.6.4	Le modèle général de la visco-élasticité linéaire	
3.6.5	Le nombre de DEBORAH	
3.7	Conclusion	51

#### Chapitre 4 : L'eau dans les polymères dans la région hygroscopique

4.1	Introduction	52
4.2	Sorption de l'eau	52
4.2.1	Isotherme de sorption	
4.2.2	Interactions eau-polymère	
4.2.3	Modèles de sorption	

4.3	Diffusivité de l'eau dans les gels	60
4.3.1	Diffusivité de l'eau constante	
4.3.2	Augmentation de la diffusivité de l'eau	
4.3.3	Diminution de la diffusivité de l'eau	
4.3.4	Diffusivité de l'eau dans le domaine de la transition vitreuse	
4.4	Conclusion	64

## **Chapitre 5 : Diffusion isotherme matérielle dans les polymères**

5.1	Introduction	66
5.2	Le nombre de DEBORAH diffusionnel	68
5.3	Théories de diffusion isotherme dans les polymères	71
5.3.1	Diffusion fickienne et relaxation	
5.3.2	Diffusion en "mode dual" et relaxation	
5.3.3	Séparation des paramètres de relaxation et de diffusion	
5.3.4	Diffusion fickienne : coordonnées LAGRANGIENNES	
5.3.5	Diffusion dans des corps élastiques	
5.3.6	Diffusion dans des corps visco-élastiques	
5.4	Le coefficient de diffusion : théories du volume libre	96
5.4.1	Théorie de FUJITA	
5.4.2	Théorie de VRENTAS et DUDA	
5.4.3	Comparaison entre les théories de FUJITA et de VRENTAS et DUDA	
5.5	Conclusion	100

## **PARTIE III**

### **LE GEL DE POLYACRYLAMIDE RESULTATS EXPERIMENTAUX**

#### **Chapitre 6 : Le gel de polyacrylamide**

6.1	Introduction	102
6.2	Le polyacrylamide	102
6.3	Le gel de polyacrylamide	103
6.3.1	La polymérisation	

6.3.2	Les échantillons	
6.4	Propriétés physico-chimiques du gel de polyacrylamide	106
6.4.1	Dans tous les domaines : le volume spécifique	
6.4.2	La région hygroscopique	
6.4.2.1	Le rétrécissement	
6.4.2.2	Les enthalpies de sorption et de mouillage	
6.4.3	La région de la transition vitreuse	
6.4.3.1	Propriétés rhéologiques	
6.4.3.2	Diffusivité thermique	
6.5	Conclusion	118

**Chapitre 7 : Diffusion de l'eau dans le gel de polyacrylamide :  
Résultats expérimentaux dans la région de la transition vitreuse**

7.1	Introduction	119
7.2	Cinétiques de sorption	120
7.2.1	Cinétiques fickiennes	
7.2.2	Cinétiques non-fickiennes	
7.3	Diffusivité de l'eau	126
7.3.1	Dépendance de la diffusivité de l'eau avec le taux d'humidité	
7.3.2	Dépendance de la diffusivité de l'eau avec la température	
7.3.2.1	Caractère activé de la diffusion	
7.3.2.2	Caractère visco-élastique de la diffusion	
7.4	Conclusion	136

<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>137</b>
----------------------------	------------

<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>140</b>
------------------------------------	------------

<b>ANNEXE I : Protocoles expérimentaux utilisés lors des déterminations des propriétés physiques du gel de polyacrylamide</b>	<b>150</b>
---	------------

<b>ANNEXE II : Cinétiques de sorption de vapeur d'eau sur le gel de polyacrylamide.</b>	<b>154</b>
---	------------

## R E \_ S \_ U \_ M E

Pour de multiples applications industrielles : mise en forme, séchage, il est nécessaire de prévoir le transfert de matière dans les milieux polymériques déformables. Notre choix du gel de polyacrylamide et d'eau : système simple à deux constituants et une même phase, a été guidé par son caractère très complexe : milieu gonflant, existence d'une transition vitreuse-caoutchoutique dans la région hygroscopique et présence permanente d'un phénomène de relaxation moléculaire.

Notre travail a consisté à mettre au point une balance précise à 0,01 mg permettant d'établir des cinétiques de sorption dans la vapeur pure. Nous l'avons équipé de contrôle de température à 0,03 °C avec acquisition de toutes les données en temps réel.

Les résultats montrent pour la première fois l'incidence de la transition vitreuse à température fixée : la diffusivité de l'eau subit un saut d'un facteur deux dans la région de la transition qui divise l'ensemble de la variation de diffusivité entre une phase de croissance ralentie et une phase quasi-constante ( $4.35 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à 20-40°C).



A B S T R A C T

---

For many industrial applications : form setting, drying... it is necessary to quantify mass transfer in deformable polymer. We chose the water-polyacrylamide gel because it is a simple two-constituent single phase system on one hand and on the other, a complex swelling medium exhibiting a glassy-rubbery transition in the hygroscopic region and a permanent molecular relaxation.

Our work has been to set up a precise balance system (0,01 mg) which allowed us to establish sorption kinetics for pure water vapour. We completed this system with a temperature control (0,03°C) and an automatic data acquisition.

Our results show, for the first time, the influence of glassy-transition : water diffusivity undergoes a two-fold jump around this transition at constant temperature. For lower water concentrations diffusivities increase but for higher concentrations diffusivities are quasi-constant ( $4.35 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  at 20-40°C).



NOMENCLATURELettres du Latin

<b>A</b>	énergie libre d'HELMHOLTZ
A <sub>1</sub>	activité de l'eau
A <sub>d</sub> ,B <sub>d</sub>	constantes du modèle de FUJITA (volume-libre)
B <sub>f</sub> (T)	paramètre du modèle de FUJITA (volume-libre)
C	concentration
C <sub>1</sub> ,C <sub>2</sub>	constantes du modèle WLF
C <sub>BET</sub>	constante du modèle de BET
C <sub>GAB</sub> ,K <sub>GAB</sub>	constantes du modèle de GAB
C <sub>p</sub>	chaleur spécifique à pression constante
D	coefficient de diffusion (m <sup>2</sup> /s)
D <sub>12</sub>	coefficient de diffusion mutuelle
D <sub>c</sub>	coefficient de diffusion coopérative du polymère
D <sub>ii</sub>	coefficient d'auto-diffusion de i
D <sub>eb</sub>	nombre de DEBORAH
D <sup>D</sup> <sub>eb</sub>	nombre de DEBORAH diffusionnel
e	épaisseur
e	écart type
f	potentiel chimique idéal adimensionnel ( $\Delta\mu/RT$ )
f <sub>2</sub>	paramètre du modèle de FUJITA (volume-libre)
f	coefficient de frottement entre les chaînes du polymère
G	énergie libre de GIBBS
G(t)	module de relaxation
G	module de cisaillement
G <sub>0</sub>	module de cisaillement instantané
G <sub>0,T</sub>	module de cisaillement instantané d'après le modèle des treillis transitoire
G <sub>11</sub>	intégrale d'agrégats de la fonction distribution d'une paire de molécules dans une solution binaire
H	enthalpie
H <sub>m</sub>	chaleur de désorption de la monocouche
H <sub>n</sub>	chaleur de désorption de la multicouche
H <sub>v</sub>	chaleur latente de l'eau
H <sub>CC</sub>	chaleur isostérique de sorption
J	flux massique

K	coefficient de compressibilité ( $\lambda'+2\mu'/3$ , coefficients de LAME)
$K_{os}$	module osmotique compressionnel
k	constante de BOLTZMANN ( $1,380622 \cdot 10^{-23}$ J/K)
$K_{11}, K_{21}$	paramètres du solvant du modèle du volume-libre
$K_{12}, K_{22}$	paramètres du polymère du modèle du volume-libre
L	dimension caractéristique
$L_{11}$	coefficient phénoménologique selon la T.P.I.
M	masse mesurée sur la microbalance (mg)
M(t)	fonction mémoire
P	pression (760 Torr = 1,01325 bar = $1,01325 \cdot 10^5$ Pa)
$P_s$	pression saturante
$P_v$	pression de vapeur dans la chambre de sorption (bar)
R	constante universelle des gaz (8,31441 J/mol K)
$R_{PD}$	rapport de PRIGOGINE-DEFAY
S	solubilité
T	température (°C ou K, voir les textes)
$T_g$	température de transition vitreuse de la solution
$T_{gi}$	température de transition vitreuse de i
t	temps (s)
$\underline{u}$	vecteur de déplacement
$\overline{V}_i$	volume spécifique apparent de i ( $m^3/kg$ )
$\overline{V}_{oi}$	volume spécifique de i
$\overline{V}^*_{i}$	volume spécifique critique des cavités fluctuantes de volume libre nécessaire à un saut de i
$\overline{V}_{FH}$	volume spécifique des cavités fluctuantes
$v_i$	vitesse de i (m/s)
X	taux d'humidité (kg d'eau/kg de polymère)
$X_g$	taux d'humidité correspondant à la transition vitreuse (T constante)
$X_m$	taux d'humidité de la monocouche
$x_i$	fraction molaire de i
z	coordonnée spatiale

### Lettres grecques

$\alpha_t$	diffusivité thermique
$\alpha_2$	coefficient d'expansion thermique du polymère caoutchoutique
$\alpha_{2g}$	coefficient d'expansion thermique du polymère vitreux
$\beta$	coefficient d'expansion dû aux variations de masse

$\delta(x)$	fonction delta de DIRAC
$\delta_{ij}$	vecteur unitaire
$\varepsilon$	coefficient de retrait
$\zeta$	rapport du volume occupé critique du solvant sur le volume critique d'une unité de saut du polymère (originellement $\xi$ )
$\zeta_h$	taille des microcavités dans une solution de polymère
$\zeta_H$	distance entre deux jonctions d'enchevêtrement
$\gamma_{ij}$	tenseur déformation
$\gamma$	module de déformation
$\dot{\gamma}$	taux de déformation
$\sigma$	contrainte
$\phi_i$	fraction volumique de i
$\phi_1$	fraction de segment du solvant (gmol de solvant/gmol total)
$\zeta$	facteur de dépassement du volume libre (originellement $\gamma$ )
$\Phi^v$	variation de la fonction de GIBBS relative aux composés purs et indéformables
$\Phi_T(t)$	fonction de relaxation d'après le modèle des treillis transitoire
$\mu_1$	potentiel chimique du solvant dans la solution
$\mu^{\circ}_1$	potentiel chimique du solvant pure
$v, v'$	paramètres physico-chimiques des équations 5.35 et 5.36
$\eta$	viscosité (Pa.s)
$\rho$	masse volumique de la solution ( $\rho = \rho_1 + \rho_2$ )
$\rho_i$	masse volumique apparente de i ( $\text{kg/m}^3$ )
$\rho^{\circ}_i$	masse volumique de i (pur)
$\lambda$	temps caractéristique de relaxation
$\theta_D$	temps caractéristique de diffusion
$\chi$	paramètre thermodynamique d'interaction de FLORY-HUGGINS
$\xi$	coordonnée LAGRANGIENNE
$\omega_i$	fraction massique de i

### Indices inférieurs

eq	équilibre
f	final
o, i	initial
s	surface
1	solvant (l'eau)
2	polymère pur (polyacrylamide)



## INTRODUCTION

Measuring diffusion coefficients is reputed to be very difficult. For example, Tyrrell (1961) stated that "this is not an easy field of study in any sense. It took eighty years from the time when Thomas Graham worked on diffusion before precise data on diffusion coefficients began to be collected." This suggests that measurements of diffusion are a Holy Grail requiring noble knights who dedicate their lives to the quest.

CUSSLER

... the ...

## INTRODUCTION

Le séchage de matériaux biologiques est un procédé très complexe. Il y intervient des transferts couplés de chaleur et matière avec en plus une déformation importante du matériau. Se produisent un transfert de chaleur du fluide vecteur (l'air chaud) vers l'intérieur du produit et un transfert de matière (l'eau liquide ou vapeur) dans le sens contraire. A l'extérieur du produit, l'air apporte de la chaleur et entraîne la vapeur d'eau dégagée d'une façon bien maîtrisable. Par contre, à l'intérieur du corps, les transferts s'avèrent tout à fait complexes : ils peuvent se faire par simple diffusion, par "diffusion" capillaire, par thermodiffusion, par filtration, bref par des flux d'origines diverses, tels les gradients de concentration, de chaleur et de pression, et même par l'action de la force gravitationnelle. Cette complexité est encore plus importante lorsque les matériaux sont cellulaires, possédant des solutés qui peuvent migrer vers la surface, tout cela avec une certaine sensibilité à la température. Ceci étant, du procédé de séchage dépendent la qualité et la présentation du produit final.

La modélisation de tels phénomènes, même dans le cas isotherme, prend en considération alors le caractère polyphasique et polyconstituant du milieu et aboutit à un ensemble d'équations, de résolution délicate, voire difficile, voir CRAPISTE et al.(35). Du côté expérimental, on est souvent confronté à des problèmes de nature chimique, biochimique, microbiologique et physique : le brunissement, le croutage, le "puffing", etc. Ainsi, pour pouvoir mieux étudier l'aspect physique du procédé tout en se passant du caractère particulier des produits agro-alimentaires, on a utilisé des matériaux modèles, plus précisément des gels.

Les gels de polymères sont des milieux biconstituants pouvant être considérés comme monophasiques. Mais, en dépit de cette simplicité, ils sont très intéressants car ils peuvent avoir quelques dizaines de grammes d'eau par gramme de polymère au gonflement total, subir des transitions comme la transition vitreuse, rétrécir lors du séchage et avoir une région hygroscopique importante.

Ce choix permet alors de réduire le nombre de problèmes simultanés à deux ou trois : nommément la DIFFUSION dans un système MONOPHASIQUE biconstituant et l'interaction entre les propriétés RHEOLOGIQUES et le transport MATERIEL. Le problème complet appartient à la classe des questions de TELEMORPHOGENESE : comment prévoir la forme finale, l'état de contrainte final d'un volume soumis à des transferts de matière et de chaleur sous l'influence de facteurs internes et externes ? Economiquement, le séchage et la cuisson de matériaux divers relèvent de cette problématique ; le bois, les polymères, les briques et de nombreux aliments en sont des exemples quotidiens.

Ce travail est un élément d'un vaste ensemble décidé au niveau institutionnel par le Projet européen COST 90 bis "Diffusion", par le GRECO-C.N.R.S. 72 "Séchage et mécanismes de transfert" et plus récemment par l'ARC-C.N.R.S. "Séchage des milieux déformables". Finalement, l'intérêt international sur ce sujet a été démontré par une conférence sur les transferts de chaleur et matière dans les polymères, par ROQUES (105), lors de l'IDS'90 à PRAGUE et la soutenance de 4 thèses en FRANCE dans les 4 dernières années.

Le Laboratoire de Physico-Chimie Industrielle (ENSIC) est bien placé dans ce contexte. KECHAOU (64) s'est intéressé à l'étude des transferts de chaleur et matière lors du séchage de plusieurs gels : l'alginate, la gélatine et le polyacrylamide. S'intéressant à la région hygroscopique, CAIRAULT (24) a étudié la diffusion isotherme de l'eau dans le gel de polyacrylamide avec une méthode de sorption oscillatoire. Continuant l'induction de la généralité des questions posées, nous avons poursuivi ce dernier travail avec l'objectif de regarder l'effet de la transition vitreuse sur la diffusivité isotherme de l'eau dans le gel tout en utilisant des concepts inhérents au domaine des polymères.

Nous avons mis au point un dispositif expérimental dont la pièce principale est une microbalance à suspension magnétique libre SARTORIUS 4201. Cet appareil travaille avec de la vapeur d'eau pure, c'est-à-dire, à pression réduite. Ainsi, employant une méthode de sorptions successives en échelon, où on excite le système pour de petits incréments d'activité de l'eau dans la phase gazeuse, nous regardons la réponse sur l'échantillon en temps réel. D'après la cinétique de sorption obtenue, nous déterminons la diffusivité de l'eau dans le gel, en considérant la diffusion comme fickienne et isotherme.

Etant donné qu'on est dans la région hygroscopique, la contribution de ce travail au domaine du séchage est restreinte, mais importante. Elle se fait de deux façons : a) dans la région saturée, par une discussion approfondie sur les interactions solvant-polymère et leurs conséquences sur la diffusion, sans oublier la question du phénomène de la relaxation moléculaire et du caractère visco-élastique des polymères ; b) dans la région hygroscopique, elle-même, par la connaissance du transfert de matière et de la diffusivité de l'eau dans un système hautement concentré en solide.

Le séchage dans la région hygroscopique semble être un tout petit morceau du procédé, mais il est d'autant plus décisif qu'il est plus consommateur d'énergie et qu'il définit la teneur en eau du produit terminal. Cette considération est aussi valable pour le séchage des polymères dans les industries chimiques (57).

Plus particulièrement, ce travail contribue à la connaissance de transformations des produits agro-alimentaires en s'attachant au caractère déformable des matériaux. Ceci est important pour la forme (apparence) du produit fini qui est fonction du rétrécissement lors du séchage, mais aussi des pertes possibles causées par des phénomènes de rupture de la structure cellulaire du produit (fissuration) dues aux contraintes générées. De plus, la qualité des produits séchés dépend de la mobilité des réactifs dans les matériaux, qui dépend de son côté de la structure du matériau. Pour expliquer cela, KAREL (62) utilise des concepts qui sont habituellement ceux du domaine des polymères, comme la transition vitreuse.

La présentation du travail écrit est faite en trois parties. La première partie est consacrée à l'utilisation de la microbalance SARTORIUS 4201. Elle comprend deux chapitres. Dans le chapitre 1 nous décrivons la mise au point du dispositif expérimental, qui a demandé plus d'une année de travail, tandis que dans l'autre chapitre nous discutons de son utilisation. Nous y présentons quelques résultats expérimentaux autres que ceux obtenus avec le gel de polyacrylamide, avec pour objectif de montrer les avantages de notre dispositif.

La partie II apporte les éléments de théorie nécessaires à la compréhension des phénomènes mis en jeu, sans vouloir être un manuel de chimie des polymères. Ainsi, dans le chapitre 3, on présente le système polymère-solvant avec ses caractéristiques très complexes : le phénomène de la relaxation moléculaire et la transition vitreuse ; encore dans ce chapitre, on présente brièvement la visco-élasticité.

Le chapitre 4 constitue un cas particulier du chapitre précédent, où le solvant est l'eau et le système est dans la région hygroscopique. On y voit que, si avec des solvants organiques la diffusivité augmente toujours avec la concentration, avec l'eau elle peut aussi diminuer à cause de la formation d'agrégats moléculaires ("clusters") qui réduisent la mobilité du solvant.

Dans le chapitre 5 on discute la diffusion du solvant dans les polymères. Nous y présentons les modèles les plus importants trouvés dans la littérature, de l'équation classique de la diffusion jusqu'aux modèles très sophistiqués et élégants de la diffusion visco-élastique. Dans ces modèles le caractère anormal de la diffusion est pris en compte par la déformation qui provoque un retard (si visco-élastique) du potentiel chimique dans le polymère. Ces modèles se présentent aussi avec une fonction relaxation, c'est-à-dire, avec une "mémoire".

Finalement, dans la partie III nous présentons le système polyacrylamide-eau : les propriétés physico-chimiques dans le chapitre 6 et les résultats expérimentaux sur la diffusivité de l'eau dans le chapitre 7. Cet ensemble constitue en fait le deuxième volet de notre travail expérimental et sa conclusion. Etablir une carte des diffusivités en fonction des compositions moyennes dans la zone de la transition vitreuse est une opération longue qui nécessite acharnement et patience : un point de diffusivité s'obtient en au moins 4 jours de manipulation. La vérification de la répétabilité, nonobstant la dispersion naturelle, a été elle même grande consommatrice de temps. C'est pourquoi la littérature recèle une énorme quantité de théories, très peu d'expérimentation par gonflement et pas de résultats par sorption. Notre contribution est donc une première à cet égard.

On sait déjà que lorsque l'on dépasse la transition vitreuse toutes les propriétés présentent une certaine discontinuité. Nous avons pour la première fois révélé le comportement de la diffusivité avant et après la transition.

**PARTIE I**  
**LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL**

the 1990s, the number of people in the UK who are aged 65 and over has increased from 10.5 million to 13.5 million (19.5% of the population).

There is a growing awareness of the need to address the needs of older people, and the Government has set out a strategy for the 21st century in the White Paper on *Ageing Better: Our Future Together* (Department of Health 1999). This sets out a vision of a society in which older people are able to live well, and to contribute to society.

The White Paper sets out a number of key objectives, including:

- to improve the health and well-being of older people;
- to ensure that older people are able to live independently and to participate in society;
- to ensure that older people are able to live in their own homes and communities;
- to ensure that older people are able to access the services and support they need;
- to ensure that older people are able to contribute to society.

The White Paper also sets out a number of key actions, including:

- to improve the health and well-being of older people by promoting healthy living and preventing illness and disability;
- to ensure that older people are able to live independently and to participate in society by providing them with the services and support they need;
- to ensure that older people are able to live in their own homes and communities by providing them with the services and support they need;
- to ensure that older people are able to access the services and support they need by providing them with the services and support they need;
- to ensure that older people are able to contribute to society by providing them with the services and support they need.

The White Paper also sets out a number of key actions, including:

- to improve the health and well-being of older people by promoting healthy living and preventing illness and disability;
- to ensure that older people are able to live independently and to participate in society by providing them with the services and support they need;
- to ensure that older people are able to live in their own homes and communities by providing them with the services and support they need;
- to ensure that older people are able to access the services and support they need by providing them with the services and support they need;
- to ensure that older people are able to contribute to society by providing them with the services and support they need.

The White Paper also sets out a number of key actions, including:

- to improve the health and well-being of older people by promoting healthy living and preventing illness and disability;
- to ensure that older people are able to live independently and to participate in society by providing them with the services and support they need;
- to ensure that older people are able to live in their own homes and communities by providing them with the services and support they need;
- to ensure that older people are able to access the services and support they need by providing them with the services and support they need;
- to ensure that older people are able to contribute to society by providing them with the services and support they need.

## CHAPITRE 1

### MISE AU POINT DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL

#### 1.1. INTRODUCTION

Etant intéressés par la diffusion de l'eau dans les polymères et plus particulièrement par son étude par des méthodes gravimétriques, le L.P.C.I.<sup>(1)</sup> (Laboratoire de Physico-Chimie Industrielle) et le L.C.P.M. (Laboratoire de Chimie-Physique des Macromolécules) se sont rassemblés pour l'achat d'une microbalance SARTORIUS 4201.

La mise au point d'un dispositif expérimental, en utilisant cette balance et en travaillant avec de la vapeur de l'eau pure, c'est-à-dire, sous pression réduite, s'est avérée délicate, d'autant plus que l'installation doit être assez souple pour permettre de travailler dans un deuxième temps avec l'éthanol. Rien que la maîtrise de la microbalance, au début, s'est montrée fastidieuse.

La mise au point du dispositif expérimental pour l'étude de la sorption de l'eau a été enfin réalisée avec L. PERRIN<sup>(2)</sup>. Pour cela nous nous sommes basés sur des idées trouvées dans trois laboratoires :

a) Chez H. BIZOT (Laboratoire de Physico-Chimie des Macromolécules - INRA de NANTES) où il y avait une microbalance CAHN R100.

b) Chez le Dr M. PINERI, Centre d'Energie Nucléaire, à GRENOBLE, où il y a une microbalance SARTORIUS 4201, travaillant avec de la vapeur d'eau pure.

c) Chez le Professeur LALLEMAND, à la Faculté des Sciences de DIJON, où il y a une microbalance SARTORIUS 4201, utilisée pour des études de corrosion métallique.

---

(1) Crédit CNRS (GRECO 72)

(2) Elève de Thèse au LCPM - ENSIC

## **1.2. LA MICROBALANCE SARTORIUS 4201 :**

La pièce principale du dispositif expérimental mis au point est une microbalance à suspension électromagnétique libre, fabriquée par SARTORIUS. Cet appareil est composé de deux parties : la balance proprement dite et le système électronique auxiliaire.

La microbalance SARTORIUS 4201 serait une balance électronique ordinaire à fléau et sans contre-poids, s'il y avait un contact direct entre l'échantillon et le fléau. Néanmoins, on peut voir dans la Figure 1.1. que le système de pesée est complètement isolé de l'enceinte de sorption. En fait, toutes les forces exercées par l'échantillon, y compris son propre poids, se transmettent au fléau par couplage magnétique.

Le système électronique auxiliaire est composé par quatre appareils :

a) Un voltmètre à affichage numérique qui permet la sélection d'une gamme de mesure (parmi 3 gammes) et la lecture de la masse dans cette gamme à savoir :

Gamme 1 : pleine échelle de  $\pm 10\ 000$  mg, résolution de 1 mg avec précision de 2 mg.

Gamme 2 : pleine échelle de  $\pm 1000$  mg, résolution de 0,1 mg avec précision de 0,2 mg.

Gamme 3 : pleine échelle de  $\pm 100$  mg, résolution de 0,01 mg et précision de 0,02 mg.

b) un amplificateur d'excitation magnétique qui permet la mise en suspension de l'échantillon avec son support,

c) un amplificateur de réglage,

d) et un convertisseur digital analogique.

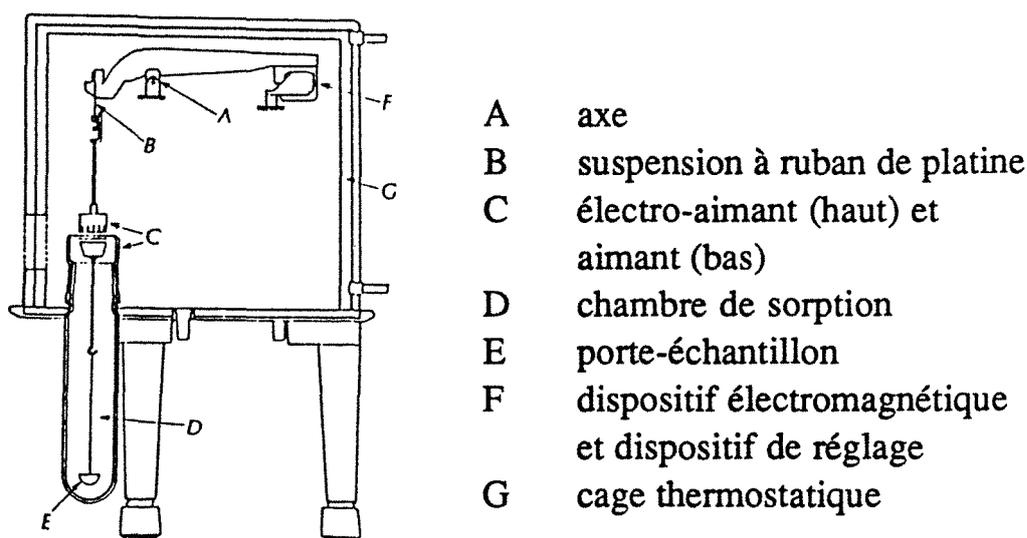


Figure 1.1. : Microbalance à suspension électromagnétique SARTORIUS 4201.

Un système de compensation électronique permet de prendre en compte la masse initiale du système échantillon/support pour la mise en suspension qui est obtenue par une surcharge électrique instantanée sur l'électro-aimant. Ainsi, si l'amplitude du réglage est trop importante, le système montera et restera collé à la partie supérieure de l'enceinte de sorption, dans le cas contraire, il ne montera pas. Une fois le système en suspension, la lecture de la masse dans la gamme choisie est garantie par un système de poids posés sur le fléau permettant d'ajouter ou de retrancher par des incréments de 100 mg jusqu'à 9,9 g.

### 1.2.1. Le principe de fonctionnement de la suspension électromagnétique

Trois circuits de réglage sont réunis dans le système fléau/électro-aimant (51) (Figure 1.2). Le premier circuit sert à stabiliser l'équilibre entre l'attraction magnétique des éléments du couplage et le poids de la partie inférieure, l'échantillon y compris. Ce circuit est constitué d'un dispositif détecteur de distance (A) et d'une bobine d'excitation (B) placés dans la partie supérieure et d'un réglage automatique. Le deuxième circuit de réglage ajuste la valeur nominale de la distance des parties du couplage de manière à ce que l'attraction magnétique permanente soit égale au poids. Ce deuxième circuit de réglage utilise la tension aux bornes de la bobine d'excitation par régulation à action intégrale.

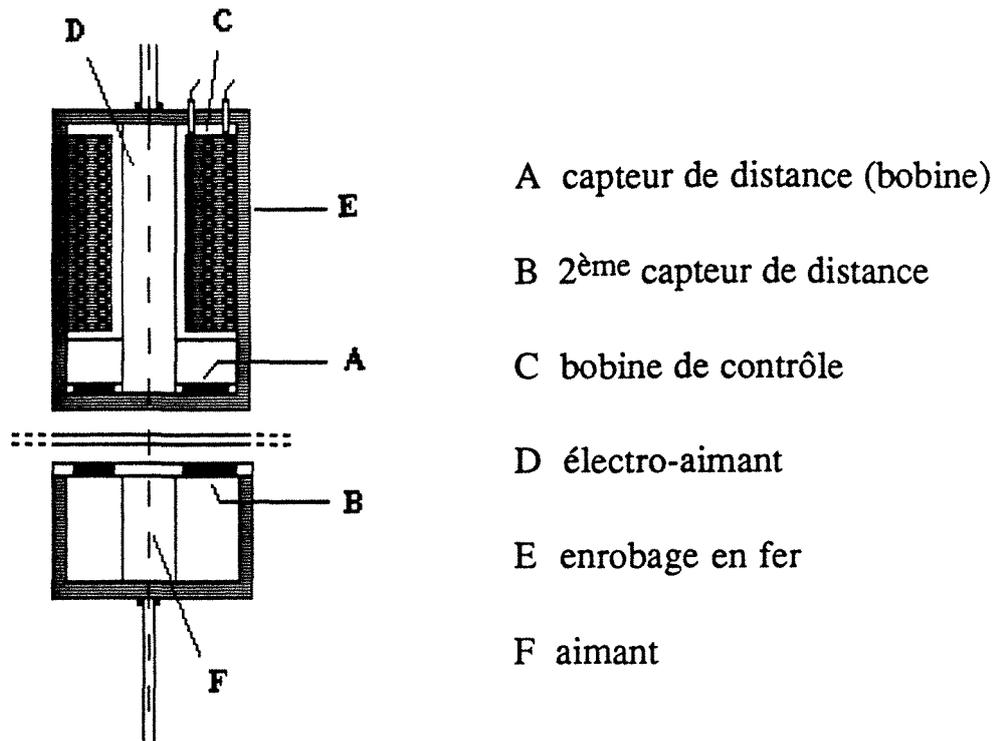


Figure 1.2. Principe du contrôle de la suspension magnétique libre.

Le troisième circuit de réglage appartient à la balance proprement dite. Il est constitué d'un dispositif détecteur de position et d'un dispositif engendrant la force compensatrice reliée par un régulateur PID. Ce circuit maintient le fléau dans la position horizontale. Si la masse de l'échantillon change, les variations de poids sont transmises à travers le couplage magnétique au fléau et le courant continu compensateur dans la bobine située au bout du fléau forme le signal de l'indication.

### 1.2.2. Les avantages de la microbalance SARTORIUS 4201

L'avantage principal de cette balance est son isolement par rapport à l'enceinte de sorption. Ceci permet de travailler en atmosphère contrôlée : pression réduite, haute pression, vapeur d'eau pure et même avec des gaz corrosifs, l'aimant inférieur étant enveloppé par une fine cloche de quartz. Un autre avantage important est la possibilité de travailler dans trois gammes de lectures différentes, toujours avec une précision de 0,01 % de la pleine échelle. En plus l'inexistence d'un contre-poids est un aspect pratique également important.

### 1.2.3. Les inconvénients :

La plage de température d'utilisation de la microbalance, comprise entre 10°C et 40°C, limite son utilisation avec des gaz condensables. Si l'on veut travailler à haute température et à forte humidité relative il faut une enceinte de sorption spéciale pour éviter la condensation sur l'aimant.

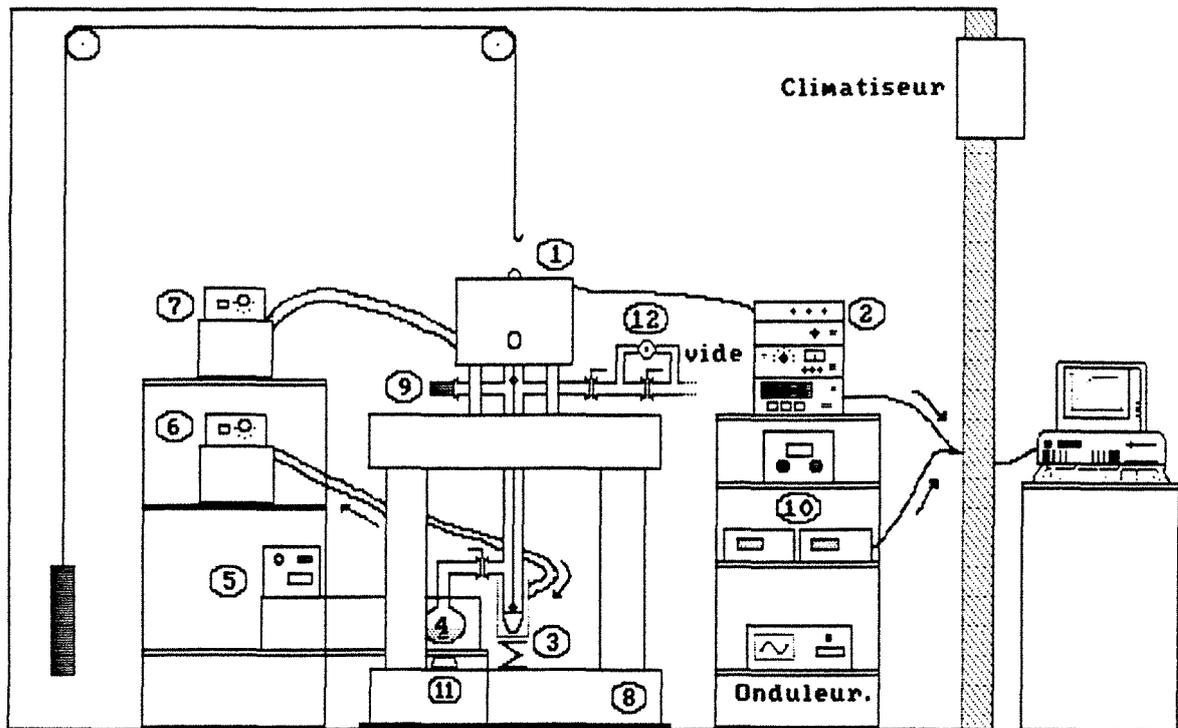
Il faut également considérer que cette balance est très sensible aux facteurs externes comme les vibrations mécaniques et les variations thermiques et électriques et surtout aux microcoupures électriques. Si ces problèmes sont facilement contournables, le positionnement de la cloche en quartz (partie supérieure de la chambre de sorption) reste très délicate. En fait, il manque un système sophistiqué avec un repère pour la mise en place de cette cloche d'autant plus que de cette position, au millimètre près, dépend le succès de la suspension magnétique.

## 1.3. LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Le dispositif expérimental mis au point comprend la microbalance SARTORIUS 4201, l'enceinte de sorption et un micro-ordinateur pour l'acquisition des données. Le schéma des installations apparaît en Figure 1.3 : le dispositif travaille donc sous vapeur d'eau pure, c'est-à-dire, à pression réduite. Le contrôle de l'humidité relative autour de l'échantillon est basé sur le principe de la régulation bithermique. La différence par rapport au dispositif mis au point par CAIRAULT (24) est que celui-ci travaille sous pression atmosphérique donc avec circulation forcée de la phase gazeuse.

### 1.3.1. L'enceinte de sorption :

L'enceinte de sorption comprend fondamentalement deux parties : la chambre de sorption où est placée l'échantillon pendu à l'aimant par un fil en molybdène et la source de vapeur qui contient de l'eau distillée agitée par une barre magnétique. Ces deux parties peuvent être isolées l'une de l'autre par une vanne métallique type tout-ou-rien. La structure de l'enceinte de sorption est en verre.



- |                               |                            |
|-------------------------------|----------------------------|
| 1. Microbalance               | 2. Electronique auxiliaire |
| 3. Chambre de sorption        | 4. Source de vapeur        |
| 5. Cryo-thermostat            | 6,7. Thermostats           |
| 8. Table en béton             | 9. Jauge de pression       |
| 10. Thermomètres et manomètre | 11. Agitateur magnétique   |
| 12. Vanne de micro-fuite      |                            |

Figure 1.3. Dispositif expérimental

Dans la chambre de sorption, il y a deux raccords verre-verre dont l'étanchéité est assurée par la graisse Apiézon H. Ailleurs, aussi bien les liaisons verre-verre que verre-métallique sont faites avec des embouts et colliers de serrage en acier. Dans ce cas, l'étanchéité est garantie par des joints en néoprène placés sur des anneaux de centrage métalliques.

a) Contrôle des températures :

Le contrôle de la chambre de sorption est réalisé dans sa partie inférieure où est placé l'échantillon à l'aide d'un bain-marie Polystat 5 (BIOBLOCK). L'eau ainsi thermostatée coule dans un serpentin en cuivre placé dans un vase de Dewar contenant de l'eau. Ce système du type résistances thermiques en série permet un contrôle meilleur que  $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$ .

Le contrôle de la température de la source de vapeur est obtenu par immersion du réservoir d'eau dans un bain cryo-thermostaté par un variostat HUBER (BIOBLOCK). Ce bain, muni d'un contrôle électronique, permet une fixation fine de la consigne. Ce système également avec l'agitation externe (bain) et l'agitation interne (réservoir), permet un contrôle meilleur que  $\pm 0,03^{\circ}\text{C}$ . Le reste de l'enceinte est enrobé avec des rubans chauffants imposant des températures proches de la température de sorption.

Les températures de la chambre de sorption et de la source de vapeur sont repérées par des sondes de platine R100 à 3 fils, ayant un temps de réponse de quelques fractions de secondes. Ces sondes sont branchées sur des thermomètres de haute précision à  $\pm 0,01^{\circ}\text{C}$  (PN 5207 AOP) munis de sorties analogiques. La température du reste de l'enceinte est vérifiée par des sondes platines R100 placées entre les rubans chauffants et la paroi de l'enceinte. Ici, le thermomètre utilisé est un Edwards modèle standard.

#### b) Contrôle de la pression

Le vide dans la chambre de sorption est obtenu à l'aide d'un système de pompage : une pompe (Edwards 1.5) à 2 étages, permet un vide primaire jusqu'à  $10^{-3}$  Torr, mesuré par une jauge Pirani Modèle B5A (Edwards) ; le vide secondaire, si nécessaire, est obtenu grâce à une pompe à diffusion d'huile installée en série. La pression ultime est ainsi de l'ordre de  $10^{-6}$  Torr, mesurée avec une jauge à ionisation liée à un lecteur Veeco. Cet ensemble est isolé de l'enceinte de sorption par un piège à l'air liquide, empêchant le passage de vapeur d'eau pour les pompes et la contamination de l'enceinte de sorption par l'huile des pompes, par rétro-diffusion.

Du côté de l'enceinte, la pression est contrôlée par une sonde à membrane (LH) modèle membranovac NV 110 S2 qui permet une lecture de 1 à 760 Torr. On ne repère pas les valeurs affichées mais on contrôle la stabilité du système. En fait, il y a toujours une micro-entrée d'air dans l'enceinte. Pour attaquer ce problème nous avons installé une vanne de micro-fuite MB 70-2 (Edwards) dans un court-circuit, entre l'enceinte de sorption et le système de pompage. Ainsi, ce dispositif travaille-t-il dans un régime, disons, quasi- dynamique.

### 1.3.2. La microbalance

Nous avons vu que la microbalance SARTORIUS 4201 est très sensible à des facteurs physiques externes. Alors, pour que le dispositif mis au point fonctionne correctement, il a fallu prévoir un système complet de sécurité pour la balance. Ainsi, celle-ci a été installée sur une table en béton bâtie sur une couche de gripsol, un caoutchouc spécial anti-vibration.

Pour éviter les perturbations causées par la variation de la température, le dispositif a été installé dans une pièce thermostatée ( $\pm 1^{\circ}\text{C}$ ) avec un climatiseur AIRWELL. En plus, on fait couler de l'eau thermostatée à  $40 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$  dans les doubles parois de la balance. Ceci rend inutile le contrôle de l'humidité relative à l'intérieur de la balance. Pour éviter des problèmes électriques, la balance et le micro-ordinateur sont branchés sur un onduleur SURVEYOR 500 VA (LEGRAND) avec une autonomie de 10 minutes en cas de coupure. On utilise également une ligne de terre exclusive.

### 1.3.3. Le système d'acquisition de données

Le dispositif expérimental est complété par un micro-ordinateur PC XT (VICTOR) muni d'une carte universal SOF 30152 (SOFIE), 8 bits, entrée-sortie analogique. Ceci permet l'acquisition de données, en temps réel, correspondant à la masse affichée sur la microbalance et aux températures de la chambre de sorption et de la source de vapeur. Pour cela, un logiciel<sup>(1)</sup> a été écrit en Turbo BASIC, avec un choix de gain auto-programmable.

Lors d'un essai, on acquiert ces trois données toutes les deux secondes. Les valeurs sont ensuite moyennées et enregistrées au bout de chaque minute. Ceci permet de générer un fichier d'ordre de 2200 lignes de 4 colonnes ; ce fichier est alors transféré par disquette sur un autre micro-ordinateur PC 386 à 16 MHz (AST) pour traitement.

---

(1) Pour plus de détails voir la thèse de L. PERRIN(89)

Malgré le blindage des câbles, nous avons noté des bruits de fond lors de l'acquisition des données. Ce problème a été résolu par filtrage numérique (98) des données dans chaque fichier. Après ce filtrage, on calcule alors la pression de vapeur d'eau à la température de la source et à la température de la chambre de sorption au moyen de l'équation d'ANTOINE (102) :

$$\ln P_v = A - B/(T + C) \quad 1.1$$

où  $P_v$  est la pression de vapeur (bar) et  $T$ , la température (K). Les constantes d'Antoine valent :  $A = -7,76451$  ;  $B = 1,45838$  ; et  $C = -2,77580$ .

#### 1.4. LE FONCTIONNEMENT DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Initialement, l'échantillon est placé dans la chambre de sorption. Il est pendu par un fil de molybdène tenu et tendu par une bille en verre. Puis, après la fermeture de celle-ci, le système est évacué dans un premier temps grâce à la vanne placée entre la source de vapeur et la chambre de sorption ouverte, permettant ainsi le dégazage de l'eau. Dès que la température de l'eau commence à baisser, par son évaporation, la vanne est fermée et on laisse le dégazage se poursuivre. L'évacuation est finie lorsque la perte de masse de l'échantillon devient négligeable. Entre temps, le système atteint aussi son régime en température.

Pour démarrer une cinétique d'absorption, les vannes sur les lignes de vide sont fermées par contre, la vanne de micro-fuite reste toujours ouverte. Puis la vanne inférieure est ouverte permettant le passage de la vapeur d'eau vers la chambre de sorption. En même temps, le micro-ordinateur est actionné : c'est le temps zéro de la manipulation. La nouvelle pression repérée par la sonde à membrane s'affiche instantanément.

Pour redémarrer une autre cinétique on attend que le système soit à l'équilibre : on considère que l'équilibre est atteint lorsque la variation de la masse de l'échantillon est considérée négligeable, d'après le graphique généré par le logiciel d'acquisition de données. L'amplitude de variation étant inférieure à 0,05 mg/h. Puis, on ferme la vanne inférieure et on augmente la consigne de la température sur le cryo-thermostat. Lorsque la température de la vapeur d'eau est stable visuellement, on ouvre la vanne inférieure.

D'un autre côté, quand on est intéressé par une cinétique de désorption, il convient de diminuer la température de consigne sur le cryo-thermostat, le reste de la démarche étant la même.

Ce type de manipulation permet l'obtention des cinétiques de sorption successives avec variation de l'activité de l'eau en échelon et des isothermes de sorption à partir des masses à l'équilibre. Toutefois, si on n'est intéressé que par l'isotherme de sorption, il suffit de maintenir toujours ouverte la vanne inférieure pour gagner du temps.

## 1.5 CONCLUSION

La mise au point du dispositif expérimental présentée ici s'est avérée à la fois délicate et passionnante, exigeant plus d'une année de travail. De plus, un investissement important, de l'ordre de 150 kF, a permis de bâtir des installations fiables et d'une grande souplesse d'utilisation. Les détails présentés dans ce chapitre sont loin d'être superflus : la maîtrise de l'appareil passe par un savoir faire important qu'il est nécessaire de transmettre aux successeurs.

## CHAPITRE 2

### UTILISATION DE LA MICROBALANCE POUR DES ETUDES DIVERSES

#### 2.1 INTRODUCTION

L'installation mise au point, présentée dans le chapitre précédent, est utilisable dans des études microgravimétriques classiques. Dans ce chapitre, on montre quelques exemples des travaux réalisés en parallèle sur des matériaux autres que le gel de polyacrylamide, objet du dernier chapitre.

La finalité de ce deuxième chapitre est de faire remarquer les avantages de ce dispositif expérimental, qui travaille avec de la vapeur d'eau pure, vis-à-vis de ceux qui travaillent à la pression atmosphérique. Ceci sera fait à l'aide de deux exemples : sorption par des papiers kraft et par des membranes. Toutefois, auparavant, on confirmera la justesse des mesures faites, en même temps qu'il sera discuté des erreurs inhérentes aux techniques microgravimétriques.

#### 2.2 PRECISION ET JUSTESSE DES MESURES

Ces caractéristiques fondamentales d'un système de mesure sont normalement observées par comparaison entre les mesures et la valeur réputée vraie d'une masse donnée. Néanmoins, un problème se pose : avec la microbalance SARTORIUS 4201 la détermination de la masse d'un échantillon n'est pas évidente. On a vu que pour une pesée, il intervient une compensation électronique et une compensation mécanique (sur le fléau). Précisément, nous n'avons pas pu observer l'additivité de ces deux compensations avec la valeur affichée lors d'une lecture. Pour cela, il aurait fallu démonter tout le système de pesée pour pouvoir connaître les masses de toutes ses parties, ce qui s'avérait très délicat. Ceci étant, la caractérisation des mesures s'est faite sur les variations de masses lues dans la gamme 3 (pleine échelle  $\pm 100,00$  mg).

### 2.2.1 Précision des mesures

La précision d'un instrument de mesure est la qualité qui caractérise son aptitude à donner des indications peu dispersées de la valeur mesurée. Elle résulte de la conjugaison de la fidélité (reproductibilité de sa position d'équilibre sous une charge donnée) pendant les mesures et de la sensibilité. Cette caractéristique se détermine quantitativement par l'écart type d'une série de pesées d'une masse donnée.

Ainsi, l'écart type ( $e$ ) d'une mesure d'une masse inconnue peut être estimé avec l'expression suivante :

$$e = \sqrt{\frac{\sum_i^N (m_i - \bar{m})^2}{N - 1}} \quad 2.1$$

où  $(m_i - \bar{m})$  est l'écart entre la valeur mesurée et la moyenne entre toutes les valeurs (indépendamment de la masse de l'échantillon).

Dans toutes nos mesures faites en temps réel pendant plus de cinq minutes, avec des billes en verre, sous un vide dynamique, nous avons obtenu des écarts types inférieurs à 0,01 mg. Nous pouvons donc accepter la valeur de la précision donnée par le fabricant de la microbalance soit 0,02 mg.

### 2.2.2 Justesse des mesures

La justesse d'un instrument de mesure est la qualité qui caractérise son aptitude à donner des indications égales à la valeur vraie de la grandeur mesurée. Encore une fois, on rappelle que dans notre cas on est intéressé par la mesure de la vraie variation de masse et de la vraie valeur de l'humidité relative.

CAIRAULT (24) a vérifié la justesse de son installation par comparaison de l'humidité relative dans l'enceinte de sorption à celle d'une solution de sel saturé placée sur le système de pesée. Ceci consiste à déterminer la valeur de l'humidité relative pour une masse de solution constante. L'intérêt de cette méthode réside en la quantification de la justesse globale des mesures du dispositif expérimental. Dans ce cas, on observe toujours la balance mais aussi les températures qui seront utilisées pour la détermination de l'humidité relative.

Malheureusement nous n'avons pas pu faire de même. En fait, lorsque la pression dans l'enceinte était inférieure à la pression de vapeur de la solution saline saturée, progressivement la solution salissait toute la chambre de sorption, pouvant causer même l'arrêt de la suspension du système. Ce problème constitue la principale limitation d'un tel dispositif travaillant à pression réduite. Nous avons alors décidé de vérifier la justesse du système en déterminant l'isotherme de sorption d'un matériel standard, à 25° C, choisi d'après le projet COST 90 (113) : la cellulose micro-cristalline (MCC). On doit remarquer que dans ce cas aussi interviennent les mesures de masse et des températures.

Avant de présenter les résultats concernant ces caractéristiques fondamentales des systèmes de pesées, il est intéressant de faire une brève discussion des erreurs inhérentes à ces types de systèmes. En effet, la précision comme la justesse en sont dépendantes.

### 2.2.3 Sources d'erreurs de pesées

On peut trouver dans la littérature plusieurs types d'erreurs de pesée causées par différentes sources (73, 74, 75). Ces erreurs sont plus ou moins importantes selon les sources : l'environnement, la nature de l'objet à peser, de la balance elle-même et de la saisie des valeurs de mesure. De plus, ces facteurs deviennent de plus en plus importants avec l'augmentation de la sensibilité de la balance en question.

Les sources d'erreurs les plus importantes sont les suivantes :

1. Mouvement brownien : le mouvement irrégulier des molécules de gaz ou de vapeur occasionne des collisions entre celles-ci et le système de pesée. Ceci peut causer des erreurs sur la pesée d'un corps qui, pour des conditions normales, sont inférieures au millième du microgramme. Ce phénomène est encore plus négligeable pour des faibles pressions.

2. Forces de Knudsen : les forces de Knudsen sont aussi des effets de l'environnement interne de la chambre de sorption et dans certains cas, de la balance, c'est-à-dire, du gaz ou de la vapeur. Ces forces peuvent exister à cause d'une différence de température entre le haut et le fond de la chambre de sorption et sont directement dépendantes de la pression et plus précisément du chemin libre moyen des molécules. En fait il peut y avoir un flux par le centre de la chambre de sorption dans le sens de la région chaude vers la froide, le retour nécessaire se faisant du côté des parois.

Ce phénomène est important quand on conditionne par exemple l'échantillon à une température cryogénique et que la balance est à la température ambiante, ou bien dans des études métallurgiques où la situation est inverse. Ceci est encore plus important quand le système de pesée de la balance est aussi sous atmosphère gazeuse, car les forces de Knudsen se manifestent alors sur le fléau. Dans notre cas cet effet est minime à cause des conditions particulières, de travail : pression réduite, petites différences de température (20° C maximum) et principalement parce que le système de pesée de la balance est isolée de la chambre de sorption.

3. Vibrations mécaniques : cet effet est important parce que, d'un côté il y a normalement des vibrations d'origines diverses dans les bâtiments et d'un autre côté parce qu'il est facilement maîtrisable (voir Figure 1.3). Dans notre cas on peut l'estimer, selon la méthodologie de MASSEN et al. (74), pour des vibrations ordinaires d'amplitude de  $1,5 \cdot 10^{-5}$  m et de fréquence de 20 Hz comme de l'ordre du dixième de microgramme, sans prendre en compte la table en béton et le gripsol. Donc, dans les situations effectives, ce phénomène est tout à fait négligeable.

4. Bruits de fond : ce phénomène apparaît lors de l'acquisition des données, malgré le blindage des cables liant les instruments de mesure au microordinateur. De toute façon, dans une petite pièce de moins de quatre mètres carrés, pleine d'équipements électriques et électroniques il n'est pas évident de ne pas avoir d'effet d'antenne sur les cables. On observe du bruit de fond dans les trois mesures faites. Dans la Figure 2.1.A on peut observer comment se présente le bruit de fond sur des valeurs de la température de sorption, au niveau du centième du degré. Ce comportement est tout à fait comparable avec celui montré dans la Figure 2.1.B, où l'on présente un bruit de fond généré (98). Comme solution nous préconisons un filtrage numérique sur les données déjà acquises ; on doit remarquer que ce problème touche particulièrement la précision de la mesure et pas nécessairement sa justesse.

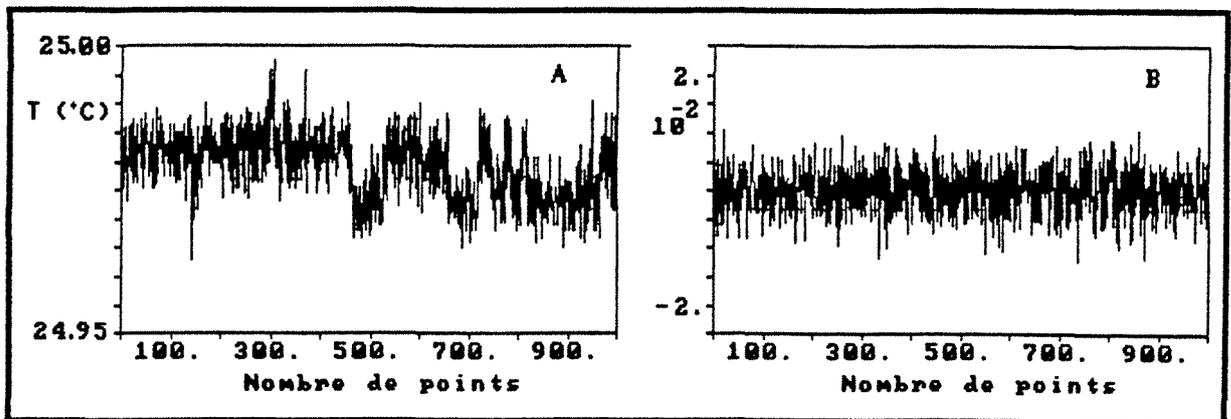


Figure 2.1 Visualisation des bruits de fond : (A) sur la température de sorption ; (B) généré.

5. Poussée d'Archimède : la variation de la poussée d'Archimède avec la pression est la source d'erreur la plus typique pour un système comme le nôtre. On peut voir dans la Figure 2.2 que la réduction de la pression interne cause une augmentation apparente du poids (pour une masse constante) en vertu de la diminution de la densité de la phase gazeuse (l'air) avec la pression. On y observe aussi que dans cette gamme de pression la température n'influence pas la poussée d'Archimède.

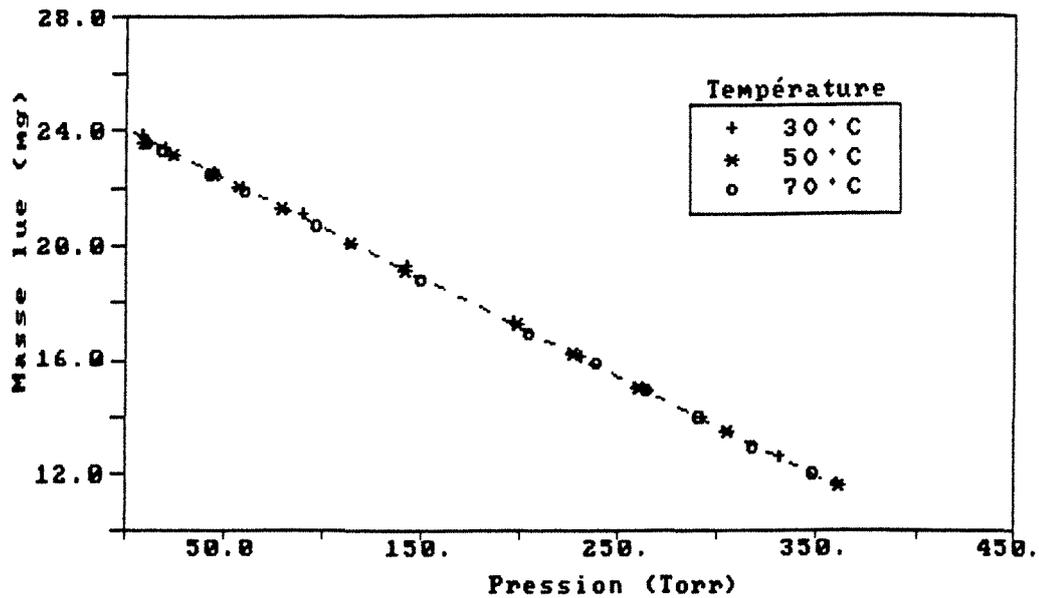


Figure 2.2 Effet de la poussée d'Archimède sur la masse lue.

Cet effet doit être pris en compte de deux façons dans la mesure :

a) Le premier cas est l'instabilité de la pression due par exemple à des fuites ou même à un mauvais contrôle de la température de la source de vapeur. Par conséquent il a une variation apparente de la masse en plus de la variation de la masse en réponse au changement de l'humidité relative.

b) Le deuxième cas n'est pas tout à fait une erreur mais un artéfact inhérent à ce type de système parce que la poussée d'Archimède dépend aussi du gaz utilisé, particulièrement à la pression atmosphérique. Dans la Figure 2.3, on peut observer que la variation de la masse lue avec la pression est différente dans des atmosphères de vapeur d'eau pure et dans l'air ambiant. Alors, dans notre cas les mesures faites dans de la vapeur d'eau pure sont corrigées à la pression atmosphérique dans l'air ambiant, à l'aide des équations 2.2 et 2.3 obtenues par régression linéaire (M en mg et P en Torr).

Pour la vapeur de l'eau

$$M = -0,0239 P + 72,61 \quad 2.2$$

et pour l'air ambiant

$$M = - 0,0351 P + 72,56 \quad 2.3$$

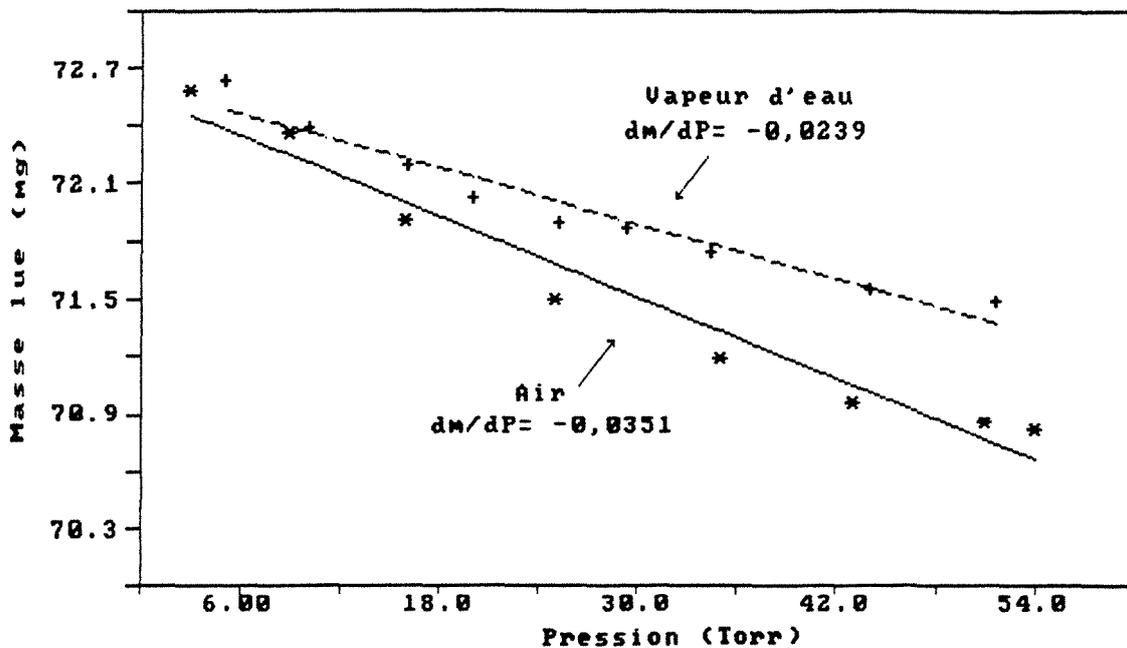


Figure 2.3 Effet de la poussée d'Archimède dans la vapeur d'eau pure et l'air ambiant, à 40°C.

On doit remarquer que ce type de correction néglige l'effet de la poussée d'Archimède sur la phase condensée (4), c'est-à-dire, que nous ne corrigeons que l'effet sur le système de pesée dans la chambre de sorption. Encore une fois, à cause de la difficulté de mesure des volumes de toutes les parties constituant ce système (aimant et son enrobage en quartz, fil de molybdène et bille en verre), le calcul théorique de la poussée d'Archimède s'est avéré impossible. De plus, nous avons décidé de prendre la pression atmosphérique comme étant toujours 760 Torr.

#### 2.2.4 Vérification de la justesse des mesures

Pour vérifier la justesse des mesures, nous avons déterminé l'isotherme d'absorption d'un matériau standard, la cellulose micro-cristalline. Ce matériau a été l'objet d'une étude poussée lors du projet COST 90 (113), faisant intervenir 16 laboratoires européens. L'objectif était la détermination d'un isotherme standard moyen, à 25°C. Nous pouvons donc le considérer comme une sorte d'étalon.

Dans la Figure 2.4 on peut observer que l'isotherme ici obtenu est en accord avec celui du projet COST 90. Nos points expérimentaux permettent aussi d'observer un autre détail : l'humidité relative minimum est de l'ordre de 20 %, correspondant à une température de la source de vapeur de 0,5°C. Or, comme dans certains cas il serait intéressant d'étudier l'absorption de l'eau pour des très faibles humidités relatives, ceci constitue une limitation de notre dispositif.

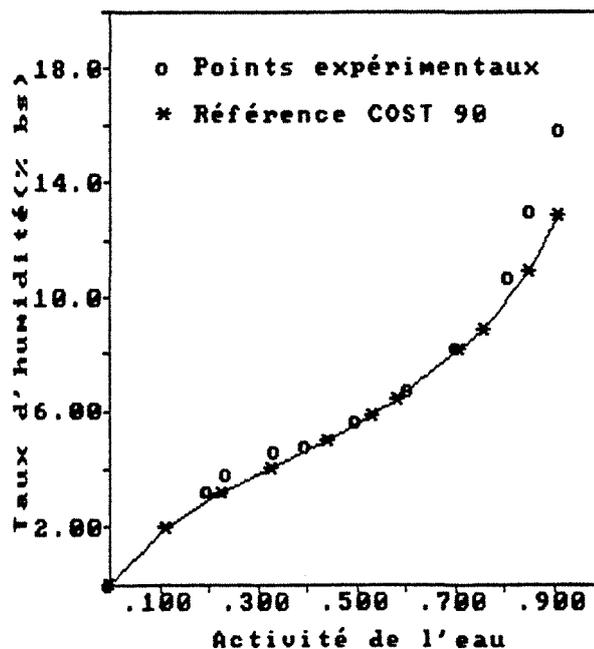


Figure 2.4 Isotherme d'absorption du cellulose micro-cristalline à 25°C.

### 2.3 ETUDES MICROGRAVIMETRIQUES

Notre dispositif expérimental a été largement utilisé dans des études du L.P.C.I. et d'autres laboratoires. Si l'intérêt principal de cette thèse est la détermination des cinétiques de sorption de vapeur de l'eau sur le gel de polyacrylamide, nous avons personnellement contribué aux autres travaux. Ainsi, entre autres, nous avons déterminé l'isotherme d'absorption de l'eau par des poudres cosmétiques et du papier kraft en examinant également les cinétiques d'absorption, toujours à 25°C. Nous avons aussi déterminé le gain de masse des enrobages d'électrodes (soudure électrique) dans la vapeur d'eau pure. Nous nous sommes intéressés aux cinétiques de sorption sur des membranes ( PVAc, Ac. de Cel.).

Nous avons donc choisi les cas des membranes et du papier kraft pour faire une brève discussion, le but étant la mise en évidence de quelques qualités de notre installation.

### 2.3.1 Cinétiques de sorption sur membranes

Les membranes étudiées sont celles utilisées dans le procédé de pervaporation. La pervaporation est une technique de séparation de solutions, y compris des azéotropes, à l'aide d'une membrane sélective. Du côté amont, on a la solution. Du côté aval, sous vide, on a l'un des constituants, selon la sélectivité de la membrane.

Le transfert à travers une membrane dense s'accompagne donc du franchissement de deux interfaces, ce qui se traduit par la décomposition classique du processus en trois étapes (84) : 1) dissolution à la surface à l'amont; 2) transfert par diffusion dans la membrane ; 3) désorption à l'interface aval. La première étape est un phénomène typique de transfert de matière, avec une résistance pariétale en phase liquide, où intervient une couche limite. Ici, la sélectivité serait interprétée par le coefficient de partage. La troisième étape est relativement rapide et non sélective. Enfin, la deuxième étape fait intervenir le coefficient de diffusion de matière des constituants. La sélectivité globale serait un rapport entre les coefficients de partage et les diffusivités.

Dans ce contexte, intéressé par la séparation eau-éthanol, PERRIN (89) a déterminé des cinétiques de sorption intégrales de vapeur d'eau et d'éthanol sur plusieurs types de membranes. Dans la Figure 2.5 on montre un exemple des cinétiques déterminées à 25°C ( $P/P_s=0,55$ ), avec une membrane d'acétate de cellulose (39,8% d'acétylation) de 460  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. On y observe que les cinétiques présentent une allure fickienne, avec une importante différence d'ordre de grandeur entre les diffusivités :  $2,75 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$  pour l'eau et  $4,65 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$  pour l'éthanol. Une autre information qu'on peut y obtenir est que cette membrane a une affinité plutôt pour l'eau (en phase gazeuse). Alors, si on peut extrapoler ce comportement pour la phase liquide, on peut prévoir une sélectivité pour l'eau.

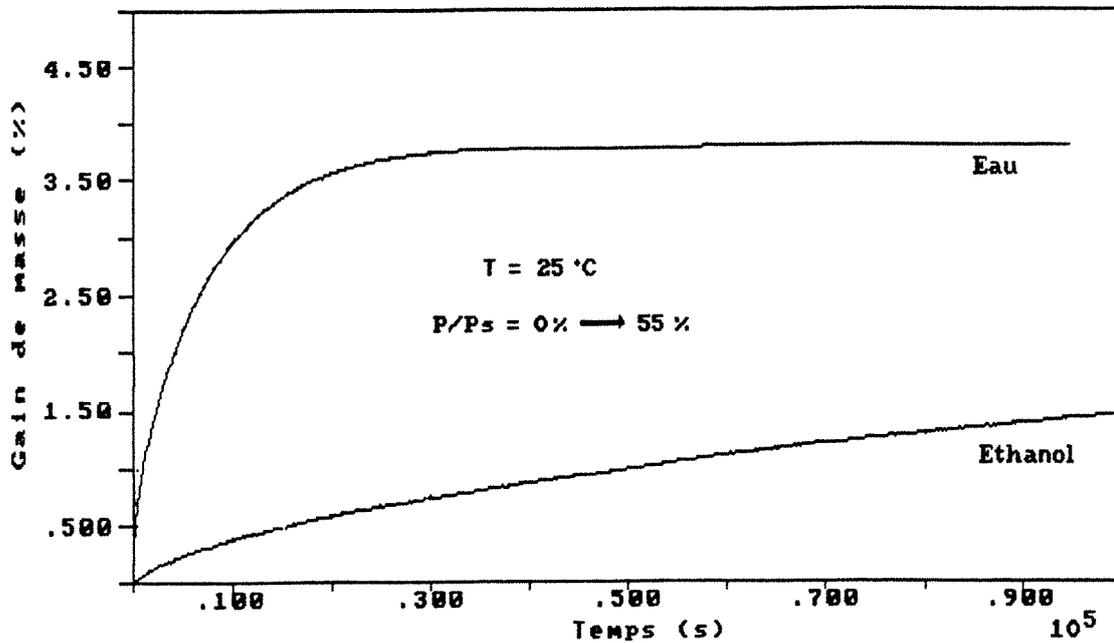


Figure 2.5. Cinétiques de absorption de vapeur de l'eau et d'éthanol à 25°C.

On doit remarquer alors, que notre dispositif expérimental permet de travailler avec plusieurs types de solvants qui se présentent comme liquides dans les conditions normales de pression et de température. En plus, il est possible d'utiliser des solvants qui sont normalement en phase gazeuse, après quelques changement dans l'installation, grâce à l'utilisation des embouts en verre et des colliers de serrage en acier inoxydable. Cependant il faut observer que cette qualité n'est pas exclusive à notre installation, mais il serait difficile de faire pareil avec un dispositif travaillant à la pression atmosphérique, comme celui de CAIRAULT (24).

### 2.3.2 Matériau poreux : le papier kraft

Le deuxième exemple choisi est l'étude de la sorption de la vapeur d'eau sur le papier kraft ayant comme but la détermination de l'isotherme d'absorption, ce qui implique par conséquent la détermination de cinétiques de sorption successives.

L'opération la plus importante lors de la production du papier à partir de la pâte à papier est le séchage. En fait, c'est avec le séchage que le papier obtient ses propriétés typiques. Ceci étant, cette opération s'avère importante non seulement pour la qualité du produit fini, mais aussi parce qu'elle constitue un grand consommateur d'énergie. A cause de cela, la maîtrise des phénomènes en jeu lors du séchage est rendue nécessaire. LESCANE<sup>(1)</sup> s'intéresse à ce problème, particulièrement à l'utilisation du rayonnement infra-rouge.

Comme pour les polymères, le séchage de la pâte à papier jusqu'à l'humidité typique du papier se passe dans un grand domaine de taux d'humidité. Initialement on peut partir d'un taux d'humidité de l'ordre de 1500 %, puis, à la fin déjà dans la région hygroscopique, obtenir de 10 à 20 %. Alors, l'attaque du problème doit être faite par des domaines d'humidité. Et, justement dans le domaine hygroscopique, notre dispositif expérimental s'est montré fort utile. Il faut remarquer que, si ce domaine est tout petit par rapport aux autres domaines, il n'en est pas moins important car cette phase du séchage est encore plus grande consommatrice d'énergie et détermine en plus, le taux d'humidité final.

L'isotherme d'absorption de vapeur d'eau du papier kraft a été déterminée, à 25°C, par absorptions successives avec un incrément de l'ordre de 10 % d'humidité relative. Le changement de température de la source de vapeur, entre deux cinétiques, s'opère en gardant fermée la vanne liant celle-ci à la chambre de sorption. Ceci permet d'utiliser les cinétiques d'absorption pour des études de diffusion de l'eau dans le papier. Un exemple intéressant est montré dans la Figure 2.6 (On y présente un point sur cinquante) : deux échantillons d'épaisseurs différentes, 400  $\mu\text{m}$  (300  $\text{g}/\text{m}^2$ ) et 160  $\mu\text{m}$  (120  $\text{g}/\text{m}^2$ ) ont la même cinétique d'absorption dans le même intervalle d'humidité relative (entre 10 % et 20 %).

---

(1) Elève de thèse au LEMTA (ENSEM-NANCY)

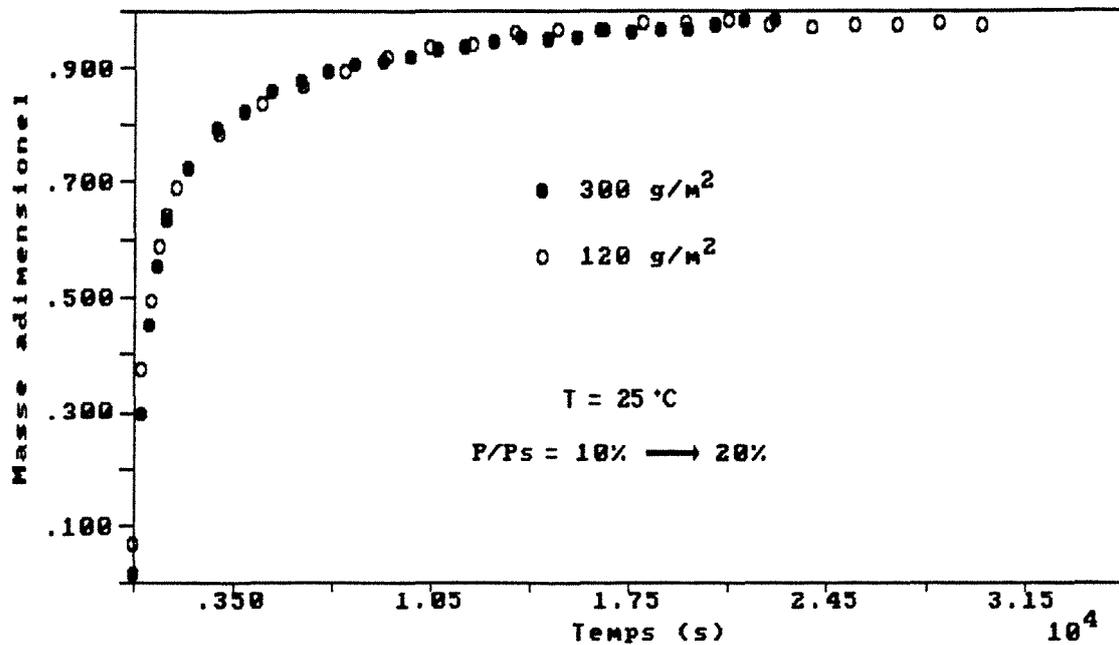


Figure 2.6. Cinétiques d'absorption de vapeur d'eau par le papier kraft, à 25°C : 300 g/m<sup>2</sup> (e = 400 µm) et 120 g/m<sup>2</sup> (e = 160 µm).

Ce comportement est possible parce que ces cinétiques ont été déterminées dans de la vapeur de l'eau pure. Or, le papier est constitué par des fibres de cellulose superposées et entrelacées, formant une matrice poreuse. Normalement, le transfert de l'eau dans ce type de matériau se fait par diffusion de l'eau (liquide) dans les fibres et par diffusion de la vapeur d'eau dans l'air des pores. Comme dans notre dispositif il n'y a pas d'air dans les pores, à cause du dégazage initial, la résistance de la phase gazeuse interne disparaît et par conséquent, la diffusion dans les fibres limite le phénomène. Toutefois, ceci n'est pas valable dans tout le domaine du séchage à cause du gonflement des fibres. De plus au-delà d'une épaisseur limite du papier le transfert de l'eau est contrôlé aussi par autres phénomènes.

Nos résultats ont été confrontés au modèle théorique du LEMTA (NANCY) avec succès (68). En plus ce modèle permet de prévoir que lors de l'absorption de vapeur d'eau dans l'air humide, l'épaisseur contrôle la diffusion, c'est-à-dire, qu'il aurait deux cinétiques pratiques différentes.

## 2.4 CONCLUSION

Nous avons vu que les mesures faites avec le dispositif expérimental mis au point ont une précision et une justesse adéquates. L'isolation du système de pesée de la microbalance permet en effet de réduire au minimum les conséquences des sources d'erreur. Des précautions techniques rigoureuses lors de l'installation des équipements doivent également être prises.

Quant au dispositif global, il est remarquable par deux qualités principales : sa possibilité de travailler avec plusieurs types de solvants normalement liquides et principalement avec des vapeurs pures. La première qualité lui confère une grande souplesse d'utilisation avec les solvants organiques, ce qui serait intéressant pour les études générales de transfert de solvant dans les polymères. La deuxième qualité permet de travailler dans des situations, où par exemple, la maîtrise des transferts externes s'avère difficile. Dans le cas idéal, la présence d'une vapeur pure permet de considérer l'équilibre instantané à la surface.

Nous ne pouvons pas passer sous silence que notre dispositif comporte des imperfections. Des inconvénients existent, plus ou moins importants selon l'intérêt de l'étude. Ainsi, nous avons déjà vu que, par exemple, plus la température de sorption est basse, plus l'humidité relative minimale est importante (de l'ordre de 0,2 pour 25°C). Cette limitation peut être contournée par l'utilisation de solutions d'acide sulfurique comme source de vapeur. Un autre inconvénient est qu'on ne peut pas travailler avec des échantillons de solutions ayant une pression de vapeur plus importante que celle de la source de vapeur, c'est-à-dire qu'il faut se limiter à certains systèmes échantillon -vapeur.



**PARTIE II**  
**ELEMENTS DE THEORIE**



## **CHAPITRE 3**

### **LE SYTEME POLYMERE/SOLVANT**

#### **3.1 INTRODUCTION**

Pour bien comprendre la diffusion d'un solvant dans un polymère, surtout en régime non stationnaire, il est important de connaître les interactions qui peuvent se passer dans le système polymère/solvant. Ceci est la finalité de ce chapitre, qui n'a pas la présomption d'être un manuel de chimie des polymères.

Dans un système polymère/solvant, les chaînes des macromolécules ne sont pas tout à fait statiques. En fait, celles-ci sont sujettes à des mouvements browniens. Alors, quand un pénétrant diffuse dans la matrice d'un polymère il cause une perturbation du système provoquant de la part des macromolécules une réponse structurale qui n'est pas instantanée. Ce phénomène, qui se passe au niveau nanométrique, est un phénomène de relaxation moléculaire. Au niveau macroscopique, il est aussi connu que la réponse d'un système polymère/solvant à un agent d'excitation extérieur dépend également du temps. Ceci caractérise le comportement visco-élastique typique des polymères. De plus, on verra que ces comportements changeront lorsque le système sera passé du domaine vitreux au domaine caoutchoutique lors de la transition vitreuse.

#### **3.2 LES POLYMERES**

Les polymères sont un groupe de matériaux très important aussi bien dans l'industrie chimique que dans l'agro-alimentaire. Ils sont d'origine naturelle (biologique) ou artificielle (Tableau 3.1.) ou synthétique. La synthèse s'effectue à partir d'unités appelées monomères. Ceux-ci sont formés principalement par des atomes de carbone mais ils peuvent contenir les groupes fonctionnels les plus variés, ce qui leur donne une grande variété de propriétés physico-chimiques.

TABLEAU 3.1 : Classification des polymères (d'après 47)

NATURE	EXEMPLES
Synthétiques	Plastiques : polystyrène, polyéthylène Elastomères : isoprène Fibres : polyacrylonitryle, polyamides
Naturels	Protéines structurales : kératine, collagène Acides nucléiques : ADN Polysaccharides : amylose, cellulose, agarose

Les monomères sont liés les uns aux autres par des liaisons covalentes. Ceci dit, il en résulte une macromolécule qui peut atteindre une masse molaire de quelques millions de grammes. Ces polymères sont solubles dans divers solvants organiques, et même dans l'eau, selon la nature des groupes fonctionnels. Dans ce dernier cas, pour une concentration donnée, les interactions entre les chaînes de macromolécules sont en général faibles. En revanche, si ces interactions sont importantes, les polymères en solution deviennent des gels.

### 3.3 LE GEL

La gélification s'obtient par formation d'un réseau tridimensionnel de chaînes de macromolécules en solution<sup>(1)</sup>. Ce réseau est formé grâce à des interactions plus ou moins fortes entre les chaînes, qu'on peut qualifier de jonctions macromoléculaires. Ces interactions peuvent être de nature physique, les moins fortes, ou de nature chimique, les plus fortes.

Dans le premier cas, on a les gels physiques qui peuvent être d'origine naturelle, comme la gélatine (64) ou synthétique, comme les gels de PVC (52). Ces gels sont obtenus par refroidissement d'une solution de macromolécules. Si, par contre, on chauffe le gel, il peut redevenir une solution. Cet aspect de thermoréversibilité est dû aux liaisons entre les chaînes qui sont constituées par des ponts hydrogène ou par des forces de VAN der WAALS.

---

(1) La gélification des polymères, de nature soit physique soit chimique, est un problème complexe sujet de recherches récentes (27,52).

Les jonctions entre les chaînes des polymères des gels chimiques sont formées par des liaisons covalentes. Dans ce groupe, on trouve les gels les plus communs de l'industrie chimique, y compris, le gel de polyacrylamide. Il est évident alors, que le caractère permanent des liaisons covalentes ne les rend pas thermoréversibles. En plus, le degré d'enchevêtrement du réseau de macromolécules est responsable de sa rigidité, ainsi que de sa capacité d'absorption de solvant (liquide) vers le gonflement total. D'un autre côté, quand ce type de gel perd son solvant, il rétrécit de façon isotrope, contrairement aux gels physiques qui peuvent présenter un rétrécissement anisotrope. De plus, on doit remarquer que quelques gels chimiques subissent une transition de phase volumique, c'est-à-dire qu'on observe une discontinuité dans le changement de volume du gel dans un solvant en réponse à des changements de température, de composition de solvant, de pH, de composition ionique ou encore par application d'un petit champ électrique à travers le gel (2, 99, 116).

### 3.4 RELAXATION MOLECULAIRE

Les chaînes de polymères en solution sont flexibles et sujettes à des mouvements stochastiques browniens. D'après De GENNES (36), ce mouvement se passe à deux niveaux : le premier niveau local comprend des changements conformationnels dans un petit nombre de monomères adjacents ; dans le second mouvement, à grande échelle, la chaîne du polymère se déforme et fluctue dans le solvant. En fait, ce mouvement est une action semi-coopérative comprenant des oscillations torsionnelles et/ou des rotations dans les liaisons d'une grande chaîne en interaction avec les chaînes voisines (118). Les fréquences en questions sont de l'ordre de  $10^{10}$  Hz, pour le premier cas, et de 1 à  $10^5$  Hz, pour le deuxième (36).

Dans une solution de polymère semi-dilué dans un bon solvant, le mouvement des chaînes en interaction, peut être défini comme un processus de diffusion coopérative, avec un coefficient de diffusion  $D_C$ . Celui-ci est quand même différent du coefficient d'auto-diffusion du polymère ( $D_{22}$ ) qui est associé au mouvement d'une seule chaîne (marquée) du polymère dans une solution de polymère (chaînes non marquées), tandis que  $D_C$  est associé aux fluctuations de grande amplitude de concentration du polymère.

### 3.4.1 Le coefficient de diffusion coopérative

Le caractère visco-élastique des polymères se manifeste déjà au niveau moléculaire. De GENNES (36) considère que toutes les chaînes fluctuent simultanément et se comportent comme une éponge élastique en mouvement dans un fluide visqueux. Cette éponge est constituée par des trous de taille  $\zeta_h$ . Cette taille est appelée normalement de longueur de corrélation. Ceci étant, les forces élastiques et les forces de friction dépendent seulement de  $\zeta_h$  en régime semi-dilué. Ainsi, le coefficient de diffusion coopérative peut être obtenu à partir d'une équation du type STOKES-EINSTEIN (36) :

$$D_c = \frac{kT}{6\pi\eta_o\zeta_h} \quad 3.1$$

L'équation 3.1 prévoit que  $D_c$  dépend aussi du solvant par  $\eta_o$  sa viscosité. En fait, dans le dénominateur on trouve le coefficient de friction ( $f \propto \eta_o \zeta_h^{-2}$ ) entre les chaînes de macromolécules. Cette équation peut aussi être appliquée aux gels, mais la longueur de corrélation devient une longueur hydrodynamique ( $\zeta_H$ ) qui représente la distance sur laquelle les mouvements des chaînes sont corrélés, correspondant au volume de plusieurs unités enchevêtrées (91).

Finalement, on doit remarquer que le coefficient  $D_c$  peut être mesuré par des méthodes optiques, comme par exemple le fait de groupe de recherche du Dr CANDAU (27, 59, 90, 91, 109) à STRASBOURG, en utilisant les techniques de diffraction de la lumière (LASER) et de diffraction de neutrons. D'un autre côté, COHEN et HWANG (31) ont déterminé  $D_c$  dans le système poly-n-butyl méthacrylate (PBMA) et méthyl-éthyl-cétone (MEK) comme solvant. Ils ont observé que  $D_c$  est dépendant de la concentration du polymère ( $\omega_2$ ) surtout dans le domaine des hautes concentrations. Ce comportement peut être observé dans la Figure 3.1. On y voit un certain rapport entre  $D_c$  et le coefficient d'autodiffusion du solvant ( $D_{11}$ ) dans le polymère obtenu par une technique de RMN.

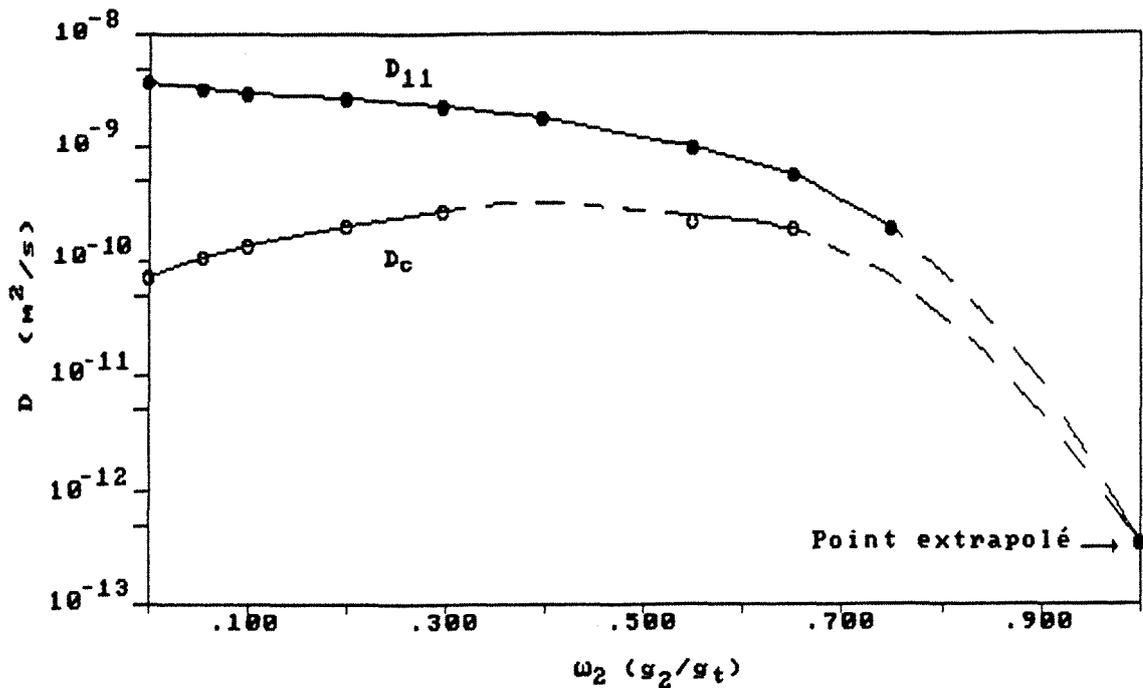


Figure 3.1. Coefficient de diffusion coopérative ( $D_c$ ) et d'autodiffusion ( $D_{11}$ ) du MEK dans le PBMA (d'après 31).

### 3.4.2 L'équation du mouvement moléculaire

L'équation du mouvement pour un réseau tridimensionnel d'un gel a été originalement proposée par TANAKA et al. (115). Le gel est considéré comme un milieu continu avec une masse volumique ( $\rho$ ) uniforme. Les auteurs ont décrit la dépendance de la structure du réseau du polymère avec le temps et l'espace par un vecteur de déplacement  $u(r,t)$ . Ici aussi, le solvant intervient par sa viscosité. Cette équation s'écrit :

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{K_{os} + \gamma/3}{f} \nabla (\nabla \cdot u) + \frac{\gamma}{f} \Delta u \quad 3.2$$

Cette équation décrit les fluctuations de la structure des macromolécules et aussi la cinétique de gonflement du gel. En effet, l'équation 3.2 est un bilan entre les forces de friction (terme de gauche) et les forces élastiques (terme de droite), où interviennent le module osmotique de compression ( $K_{Os}$ ) et le module de déformation ( $\gamma$ ).

L'équation 3.2. n'est valable que pour de petites déformations, mais elle est habituellement utilisée même pour représenter des essais de gonflement importants en dépit de ses limitations théoriques : elle ne prend pas en considération le caractère viscoélastique des gels/polymères (le temps des cinétiques de gonflement est très important) et pratiques : la masse volumique est réputée uniforme. On peut néanmoins déterminer  $D_c$  à partir des cinétiques de gonflement, avec l'aide de l'équation 3.2. Dans ce cas on a :

$$D_c = M_{os}/f \quad 3.3$$

où  $M_{os}$  est le module osmotique longitudinal ( $M_{os} = K_{os} + 4\gamma/3$ ).

Si on ne connaît pas  $\gamma$ , il convient d'introduire un coefficient de diffusion coopérative apparent ( $D'_c$ ), qui est obtenu avec  $\gamma = 0$ . Il est intéressant de noter que le rapport  $D'_c/D_c$  varie différemment en fonction de  $\gamma/M_{os}$  selon la géométrie de l'échantillon (Figure 3.2).

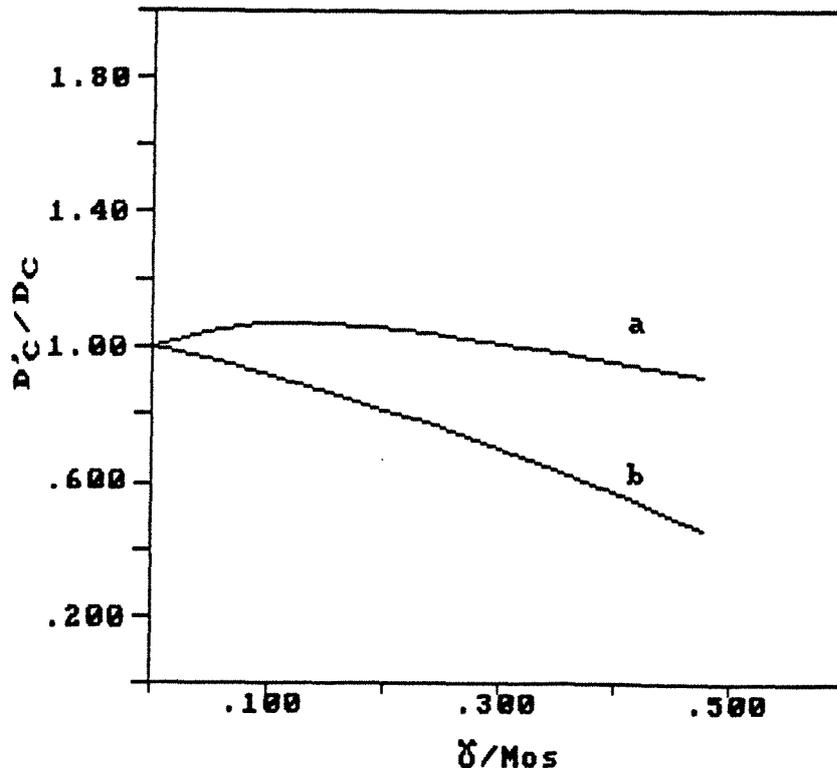


FIGURE 3.2 : variation de  $D'_c/D_c$  avec  $\gamma/M_{os}$  (d'après 91)

### 3.5 LA TRANSITION VITREUSE

Les polymères/gels peuvent présenter une structure cristalline ou amorphe. La structure amorphe est responsable du comportement caoutchoutique du gel, tandis que la structure cristalline est associée aux solides vitreux. Le changement du domaine caoutchoutique vers le vitreux constitue une transition de phase, particulière aux polymères amorphes, appelée transition vitreuse. Cette transition présente un caractère cinétique et est caractérisée par une température ( $T_g$ ) pour une composition donnée : au-dessous de  $T_g$  le polymère est vitreux, au-dessus, il est caoutchoutique.

Dans la région de la transition vitreuse plusieurs propriétés physiques, mécaniques, électriques et thermodynamiques de la solution de polymères subissent un changement considérable, voire brutal (118). La Figure 3.3 montre les variations des propriétés thermodynamiques liées à l'énergie de GIBBS ( $G$ ) avec la température (88), dans la région de la transition vitreuse. Dans la Figure 3.3.A, on observe que lors du refroidissement, le corps perd la possibilité de s'établir dans la configuration correspondant au minimum d'enthalpie libre au niveau de la transition vitreuse. En plus, on peut observer dans la Figure 3.3.B, qu'il y a une continuité des propriétés liées aux dérivées premières de  $G$ , mais avec un changement de pente en  $T_g$ . D'un autre côté, les propriétés liées aux dérivées secondes font apparaître une considérable variation au niveau de la transition vitreuse (Figure 3.3.C).

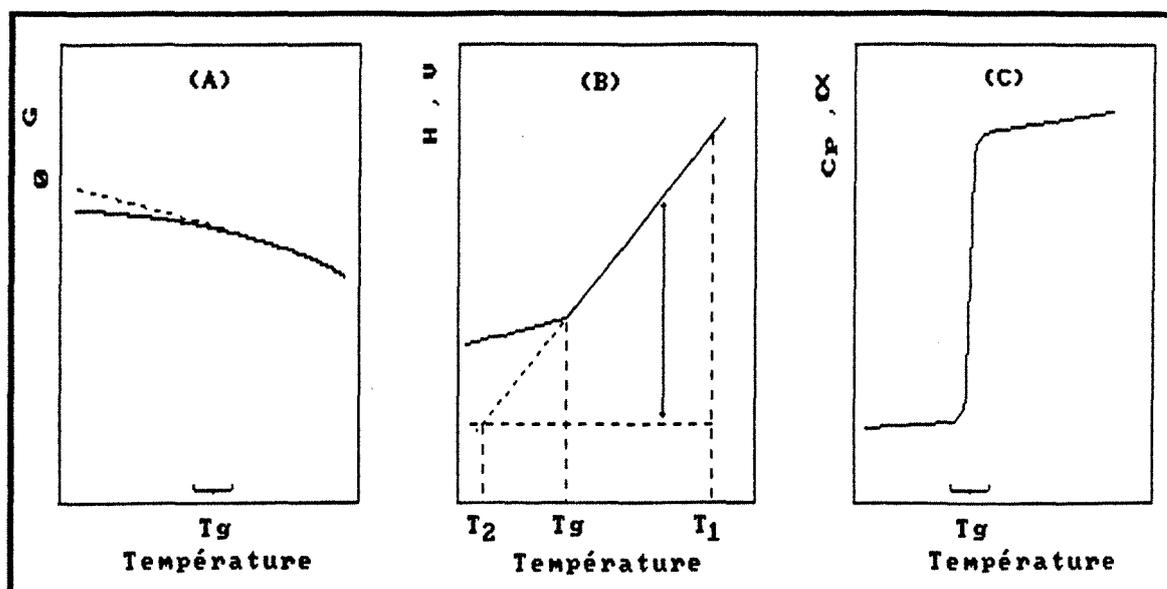


FIGURE 3.3. : Variation des propriétés thermodynamiques liées à l'énergie de GIBBS avec la température [d'après (88)].

C'est justement ce comportement des dérivées secondes de  $G$  qui a induit de traiter la transition vitreuse de transition thermodynamique du 2<sup>ème</sup> ordre. Néanmoins, l'application des équations d'EHRENFEST permet de montrer que ceci n'est pas correct :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{T_g} = \frac{\Delta\alpha}{\Delta K} \quad 3.4$$

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{T_g} = \frac{\Delta C_p}{T \bar{V} \Delta\alpha} \quad 3.5$$

où le symbole  $\Delta$  représente la différence des propriétés entre les deux domaines.

Mais ces équations ne sont pas facilement applicables car il n'est pas évident de mesurer  $(dP/dT)_{T_g}$  (6). Ainsi, l'identification des équations 3.4 et 3.5 conduit au rapport PRIGOGINE-DEFAY ( $R_{PD}$ ) :

$$R_{PD} = \frac{\Delta C_p \Delta K}{T \bar{V} \Delta\alpha^2} = 1 \quad 3.6$$

Mais, dans le cas de la transition vitreuse, des évidences expérimentales prouvent que  $R_{PD} > 1$  (6, 88), ce qui infirme que celle-ci est une transition du 2<sup>ème</sup> ordre. PEREZ et al. (88) vont encore plus loin, en affirmant qu'un système pareil ne peut pas être décrit par la variable volume ( $\bar{V}$ ) qui n'est pas, dans ce cas, une variable d'état.

La transition vitreuse est généralement associée aux phénomènes de relaxation moléculaire (voir chapitre 3.4). En fait,  $T_g$  marque un changement des micro-mouvements brownien des segments de chaînes de 20-50 atomes de carbone (117, 118), causé par la sur-fusion ("freezing-in") lors du refroidissement du polymère ou la sous-fusion ("unfreezing") s'il s'échauffe. En d'autres termes, la mobilité moléculaire diminue lors d'un refroidissement vers  $T_g$ , parce qu'il y a un arrangement plus compact de la matière ( $\bar{V}$  diminue) et, parallèlement, des interactions plus fortes entre les unités structurales qui la constituent ( $H$  diminue) (88). Ceci est confirmé expérimentalement par les mesures du coefficient  $D_c$  plus petit dans la région vitreuse que dans le domaine caoutchoutique (31).

En termes de théorie du volume libre (46), la diminution de la mobilité des chaînes du polymère dans la région de la transition vitreuse est expliquée par une réduction drastique du volume libre relatif.

Comme conséquence de la relaxation structurale, la température de la transition vitreuse peut varier en fonction de l'environnement des chaînes macromoléculaires. Ainsi,  $T_g$  peut augmenter avec la masse moléculaire du polymère (37), avec le taux de réticulation (56, 114) et le degré ionique du polymère (117). En revanche,  $T_g$  diminue avec la concentration du solvant. Néanmoins il reste encore beaucoup d'études à faire sur le comportement de  $T_g$  en fonction soit de la copolymérisation soit du mélange des polymères.

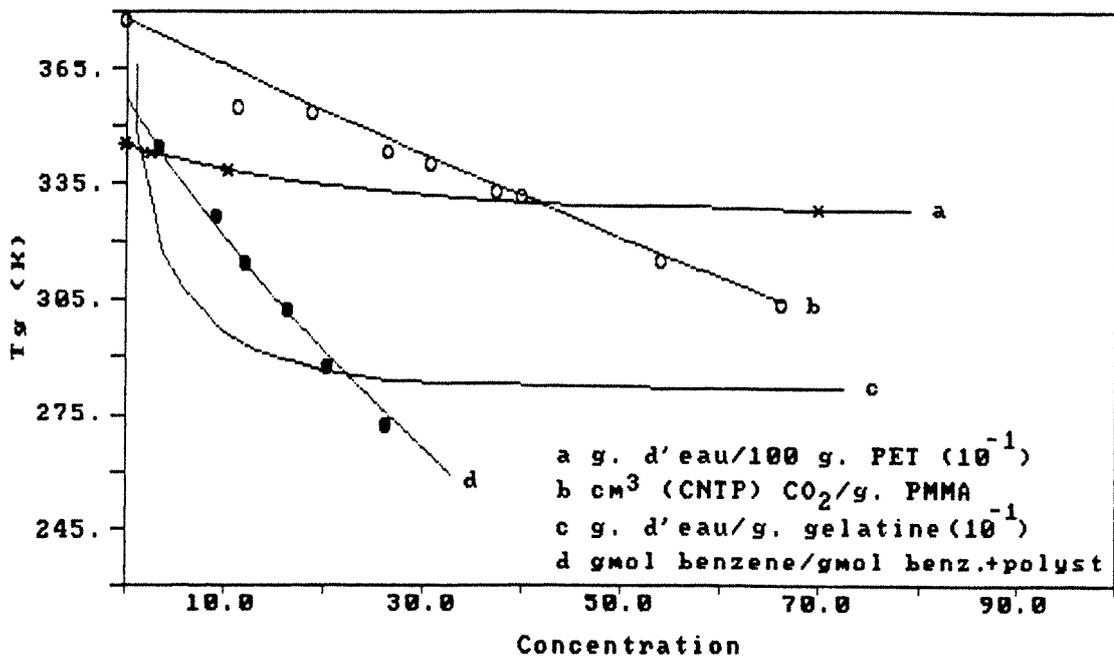


FIGURE 3.4 Effet de la concentration du solvant sur  $T_g$ .  
[d'après 49(a) ; 6(b) ; 64(c) ; 37 (d)]

L'effet du solvant sur  $T_g$  est le plus intéressant pour qui s'occupe de la diffusion de solvant dans les polymères. En fait, lors de certains processus comme la sorption ou le séchage, la variation de la concentration du solvant peut occasionner le dépassement de la transition vitreuse ( $T_g$ ,  $X_g$ ). Dans la figure 3.4, on observe l'effet de plastifiants sur  $T_g$  avec plusieurs solvants (solvants organiques et eau). L'augmentation de la concentration du solvant facilite la mobilité des macromolécules (augmentant  $H$ ). Alors, pour revenir à la transition, il faut refroidir le polymère (en réduisant  $H$ ).

Beaucoup d'efforts ont été faits pour la modélisation de l'effet plastifiant sur  $T_g$  : quelques équations empiriques et théoriques (basées sur la représentation "lattice", la mécanique statistique et le principe des états correspondants) sont présentées dans le Tableau 3.2 ; si la théorie du volume libre est utilisée aussi elle n'explique pas la dépression en  $T_g$  causée par l'eau sur des polymères hydrophobes [Figure 3.4. (a)] (101). Nous tenons à remarquer que l'équation de COUCHMAN et KARAZ (équation 3.10) est similaire à celle de BUECHE (équation 3.8) avec  $L = 1/K$ . De même, DI BENEDETTO (37) a écrit un modèle (équation 3.11) avec un formalisme rigoureux et élégant mais qui donne un résultat semblable à celui de FOX et FLORY(46) (équation 3.7) avec  $\phi_1 = \omega_2$ .

TABLEAU 3.2 : Equations qui représentent l'effet de la plastisation sur  $T_g$ .

N° Eq.	NOM	EQUATION	REF.
3.7	FOX et FLORY (1954)	$\frac{1}{T_g} = \frac{\omega_1}{T_{g1}} + \frac{\omega_2}{T_{g2}}$	(46)
3.8	BUECHE (1962)	$T_g = \frac{T_{g2} + (K T_{g1} - T_{g2}) \phi_2}{1 + (K - 1) \phi_2}$	citée par Cairault (24)
3.9	Di MARZIO et GIBBS (1963)	$\frac{\Delta T_g}{\Delta \bar{V}_2} = \frac{K \bar{V}_2 T_{g2}}{2 \bar{V}_1}$	citée par Fuzek (49)
3.10	COUCHMAN et KARAZ (1978)	$T_g = \frac{\phi_2 T_{g1} + (1 - \phi_2) T_{g2} L}{\phi_2 + (1 - \phi_2) L}$	citée par Cairault (24)
3.11	DI BENEDETTO (1987)(1)	$T_g = \frac{T_{g2}}{1 + (T_{g2}/T_{g1} - 1) \phi_1}$	(37)

Finalement, nous devons remarquer que la transition vitreuse a un caractère cinétique (29, 88, 101) : ceci est aussi une conséquence de la relaxation moléculaire. La transition est fortement influencée par la cinétique d'une excitation, comme la température par exemple. En  $T_g$ , le temps de relaxation moyen pour le changement de la conformation moléculaire devient comparable avec l'échelle du temps du changement de la température ( $L^2 / \alpha_t$ ).

### 3.6 NOTIONS DE VISCO-ELASTICITE<sup>(2)</sup>

Nous venons de voir que le phénomène de relaxation moléculaire est dépendant du temps, par conséquent, quand un polymère est soumis à une contrainte externe, sa réponse en déformation sera aussi dépendante du temps. C'est le comportement visco-élastique des polymères qui doit encore être plus accentué lors de la transition vitreuse.

Avant de décrire les corps visco-élastiques, il convient de commencer par les cas les plus simples, comme celui des fluides newtoniens et les solides élastiques :

a) Il est bien connu que pour un fluide newtonien qui subit une contrainte tangentielle ( $\sigma$ ) causée par un cisaillement entre deux plaques qui se déplacent à avec une vitesse relative ( $v$ ), la contrainte à un instant ( $t$ ) est proportionnelle au gradient de vitesse au même instant. La constante de proportionnalité est la viscosité du fluide ( $\eta$ ).

b) Dans le cas d'un fluide que se comporte comme un solide élastique, la contrainte dans un temps ( $t$ ) est proportionnelle à la déformation à ce même instant ( $t$ ) par rapport à la déformation initiale ( $t = t'$ ) s'il y est dans un état de contrainte isotrope. Ceci est valable pour les petites déformations, et la constante de proportionnalité est le module élastique ( $G$ ).

.....  
(1) Les équations de DI BENEDETTO sont citées dans la littérature depuis 1962 mais l'auteur ne les a publiées que récemment (1987).

(2) Les notions de visco-élasticité présentées ici sont trouvées dans des livres classiques, comme celui de BIRD et al. (17). Les livres plus généraux de Mécanique des Fluides sont aussi utiles, comme celui de MIDOUX (81) valable pour sa vision plus pratique.

Le solide élastique se souvient de son état à l'instant ( $t'$ ), tandis que le fluide newtonien n'a pas de "mémoire" du passé. Un fluide visco-élastique est un fluide qui possède à la fois des propriétés de viscosité et d'élasticité : il se souvient aussi de son histoire. Pédagogiquement, ils sont généralement représentés (Figure 3.5) par des assemblages d'un ressort et d'un amortisseur visqueux.

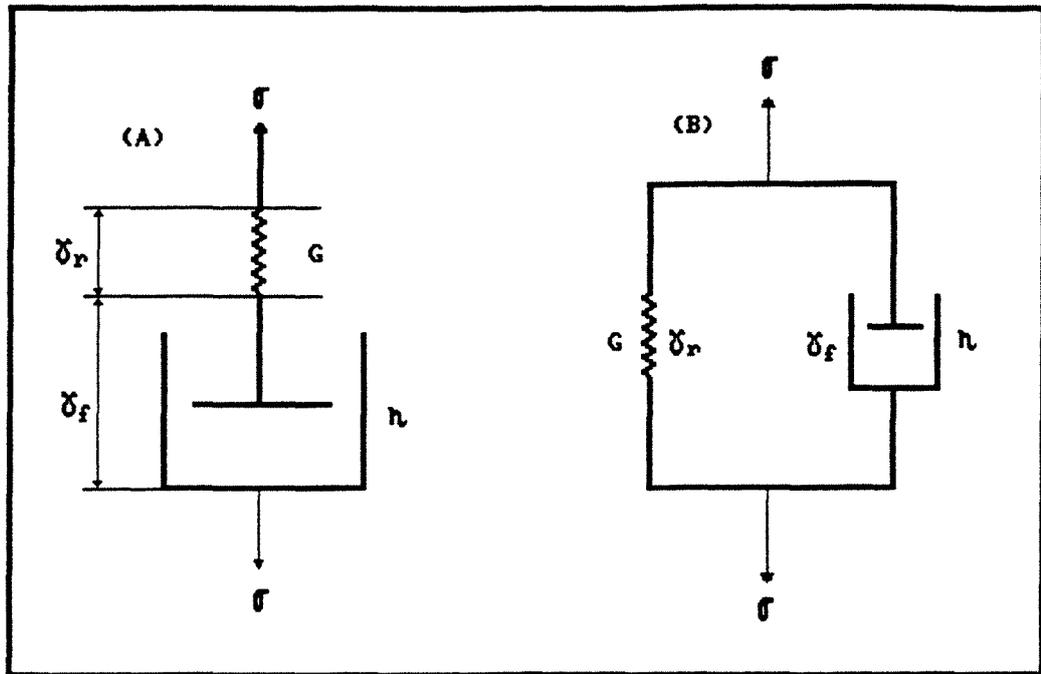


Figure 3.5 : Illustrations de corps visco-élastiques.

### 3.6.1 Le modèle de MAXWELL

MAXWELL a proposé empiriquement que les fluides viscoélastiques puissent être représentés par un modèle écrit généralement sous la forme :

$$\sigma + \lambda \frac{\partial \sigma}{\partial t} = \eta_0 \dot{\gamma} \quad 3.12$$

où  $\lambda$  est le temps de relaxation ( $\lambda \equiv \eta / G$ ) et  $\eta_0$  est la viscosité à un taux de déformation zéro. Cette équation peut être obtenue par l'addition des déformations ( $\gamma = \gamma_r + \gamma_f$ ) sur le corps de MAXWELL (Figure 3.5 a). En régime permanent elle se simplifie en loi de NEWTON. Pour un changement soudain des contraintes, le terme contenant la dérivée de  $\sigma$  domine les termes du membre de gauche de l'équation 3.12 et par intégration dans le temps, 3.12 devient la loi de HOOKE.

L'équation 3.12 est une équation linéaire du premier ordre de  $\sigma$  en fonction de  $t$  : son intégration donne l'équation constitutive de MAXWELL :

$$\sigma(t) = - \int_{-\infty}^t \left\{ \frac{\eta_0}{\lambda} e^{-\frac{(t-t')}{\lambda}} \right\} \dot{\gamma}(t') dt' \quad 3.13$$

où la limite inférieure de l'intégrale ( $-\infty$ ) est arbitraire.

Le terme entre accolades est appelé fonction ou module de relaxation du fluide de MAXWELL. L'équation 3.13 exprime que la contrainte au temps présent  $t$  dépend aussi bien du taux de déformation au temps ( $t$ ) que du taux de déformation dans tout le temps passé ( $t'$ ) pondéré par le module de relaxation (qui diminue exponentiellement). Ceci veut dire que les fluides de MAXWELL ont une mémoire évanescence.

Une autre présentation de l'équation 3.13 s'écrit après une intégration par parties :

$$\sigma(t) = + \int_{-\infty}^t \left\{ \frac{\eta_0}{\lambda^2} e^{-\frac{(t-t')}{\lambda}} \right\} \gamma(t,t') dt' \quad 3.14$$

en utilisant :

$$\frac{\partial \gamma}{\partial t'} = \dot{\gamma}(t') \quad 3.15 a$$

$$\gamma(t,t') = \int_{-\infty}^{t'} \dot{\gamma}(t'') dt'' \quad 3.15 b$$

Ici, le terme entre accolades s'appelle fonction mémoire. Cette équation met en évidence l'importance de l'histoire de la déformation pour tous les temps passés ( $-\infty < t' < t$ ).

### 3.6.2 Le modèle de VOIGT

On peut observer dans la figure 3.5.B que, pour le corps de VOIGT, la déformation est la même sur les deux éléments et les contraintes s'ajoutent ( $\sigma = \sigma_r + \sigma_f$ ). Ainsi, on peut écrire le modèle de VOIGT comme :

$$\sigma = G \gamma + \eta \dot{\gamma} \quad 3.16$$

Cette équation est déjà une équation constitutive. Le modèle de VOIGT appliqué à un test de fluage montre que la déformation initiale, freinée par la viscosité, croît exponentiellement en fonction du temps. Intervient maintenant le temps de retard ( $\lambda'$ ) du solide visco-élastique. Ceci dit, il n'est pas difficile de remarquer que le modèle de VOIGT est un cas particulier du modèle de JEFFREYS.

### 3.6.3 Le modèle de JEFFREYS

Le modèle de JEFFREYS a été proposé pour l'étude de la propagation des ondes dans des couches de la terre. Il est utile aussi dans les études des fluides complexes ; il s'écrit :

$$\sigma + \lambda \frac{\partial \sigma}{\partial t} = -\eta_0 \left( \dot{\gamma} + \lambda' \frac{\partial \dot{\gamma}}{\partial t} \right) \quad 3.17$$

L'intérêt est toujours de passer à l'équation constitutive ; donc, par intégration de l'équation 3.17, on trouve :

$$\sigma(t) = - \int_{-\infty}^t \frac{\eta_0}{\lambda} \left( 1 - \frac{\lambda'}{\lambda} \right) e^{-\frac{(t-t')}{\lambda}} \dot{\gamma}(t') dt' - \frac{\eta_0 \lambda'}{\lambda} \dot{\gamma}(t) \quad 3.18$$

si  $\sigma$ ,  $\gamma$  et  $\partial \gamma / \partial t$  sont finies en  $t \rightarrow -\infty$ .

Pour identifier le module de relaxation (toujours entre accolades), on utilise la fonction delta de DIRAC<sup>(1)</sup> pour réécrire l'équation 3.18 :

$$\sigma(t) = - \int_{-\infty}^t \left\{ \frac{\eta_0}{\lambda} \left( 1 - \frac{\lambda'}{\lambda} \right) e^{-\frac{(t-t')}{\lambda}} + \frac{2 \eta_0 \lambda'}{\lambda} \delta(t-t') \right\} \dot{\gamma}(t') dt' \quad 3.19$$

De la même façon on peut identifier la fonction mémoire dans l'équation 3.20 :

$$\sigma(t) = + \int_{-\infty}^t \left\{ \frac{\eta_0}{\lambda^2} \left( 1 - \frac{\lambda'}{\lambda} \right) e^{-\frac{(t-t')}{\lambda}} + \frac{2 \eta_0 \lambda'}{\lambda} \frac{\partial}{\partial t'} \delta(t-t') \right\} \gamma(t,t') dt' \quad 3.20$$

Sans doute le modèle de JEFFREYS est le plus puissant de tous ceux présentés ici, mais son utilisation s'avérera difficile, surtout pour les solutions analytiques des problèmes de visco-élasticité.

#### 3.6.4 Le modèle général de la visco-élasticité linéaire

Par analogie avec les équations constitutives présentées auparavant, on peut écrire, aussi empiriquement que les autres, le modèle général de la visco-élasticité linéaire, sous deux formes équivalentes :

$$\sigma = - \int_{-\infty}^t G(t-t') \dot{\gamma}(t') dt' \quad 3.21$$

avec le module de relaxation  $[G(t - t')]$ , et :

$$\sigma = + \int_{-\infty}^t M(t-t') \gamma(t,t') dt' \quad 3.22$$

avec la fonction mémoire  $[M(t - t') = \partial G(t - t')/\partial t']$ .

-----  
(1) La définition de la fonction delta de DIRAC est

$$\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \left( \sqrt{\frac{n}{\pi}} e^{-n x^2} \right)$$

On doit remarquer que l'équivalence entre les équations 3.21 et 3.22 est soumise aux mêmes conditions que les équations 3.15, soit :  $\gamma$  finie à  $t \rightarrow -\infty$  et le gradient de déplacement infiniment petit. Ce dernier point est aussi une restriction à l'utilisation du modèle à cause de la loi de HOOKE. Il est intéressant de signaler, finalement, que le modèle général de la visco-élasticité linéaire prend en compte la nature du fluide [ $G(t) = f(\eta_0, \lambda)$ ] ainsi que la nature du flux [ $\dot{\gamma}(t)$  ou  $\gamma(t, t')$ ].

### 3.6.5 Le nombre de DEBORAH

Nous avons vu que les phénomènes de relaxation dépendent du temps, avec un caractère cinétique remarquable. A cause de cela le facteur temps est très important. En fait le comportement rhéologique d'un fluide peut être caractérisé par le rapport du temps de relaxation du matériau à la durée d'observation ( $t'$ ). Ce rapport est appelé nombre de DEBORAH (Deb).

$$D_{eb} = \frac{\lambda}{t'} \quad 3.23$$

Alors, si  $Deb \ll 1$ , la relaxation de la contrainte est rapide devant la durée d'observation et à la limite, ne sera pas enregistrée : le matériau se comporte comme un fluide visqueux. Par contre, si le phénomène n'est observé que durant un instant très court vis-à-vis de la durée de relaxation, c'est-à-dire,  $Deb \gg 1$ , on aura la vision d'un solide élastique avec un temps de relaxation important. Enfin, si  $Deb \approx 1$ , on sera sûr d'observer un fluide viscoélastique, car l'échelle de temps de l'observation est du même ordre de grandeur que celle de la relaxation.

## 3.7 CONCLUSION

Les polymères, formant des gels ou non, sont des fluides complexes (au sens rhéologique). Le changement du réseau structurel des macromolécules est dépendant du temps. Ce phénomène, appelé relaxation moléculaire, est accentué par la transition vitreuse. C'est ainsi que, dans la région de la transition vitreuse, les polymères/gels se comportent comme des fluides visco-élastiques, mais l'éventualité de l'observation de ce phénomène dépend de l'échelle de temps utilisée.

## CHAPITRE 4

### L'EAU DANS LES POLYMERES DANS LA REGION HYGROSCOPIQUE

#### 4.1 INTRODUCTION

Le système eau/polymère possède un caractère particulier dans le domaine des interactions solvant/polymère. La molécule d'eau est relativement petite et les interactions eau/eau sont importantes à cause de la formation des liaisons hydrogène. Ceci la distingue alors de la majorité des pénétrants organiques. Dans ce chapitre, nous verrons comment les interactions eau/polymère jouent sur la capacité d'absorption de l'eau, c'est-à-dire sur les isothermes de sorption et dans un deuxième temps, sur la diffusivité de l'eau dans les polymères ; la diffusion elle-même sera discutée dans le prochain chapitre.

#### 4.2 SORPTION DE L'EAU

##### 4.2.1 Isotherme de sorption

Dans un corps humide, non saturé, l'interaction entre l'eau et le matériel contenant de l'eau est normalement décrite par une relation d'équilibre thermodynamique entre phases : la phase condensée, composée d'eau, et la phase gazeuse (vapeur d'eau) en équilibre. Cette relation à température constante, pour une gamme de pressions allant de zéro jusqu'à la pression saturante, constitue l'isotherme de sorption. L'isotherme est de désorption quand le produit perd de l'eau pour arriver à l'équilibre et d'absorption quand il en gagne. Pour de nombreux produits, y compris les polymères, les isothermes d'absorption et de désorption ne coïncident pas. Les taux d'humidité ( $X$ ) d'équilibre sont plus forts en désorption qu'en sorption. Ce phénomène d'hystérésis n'est toujours pas bien compris.

Dans les produits biologiques poreux, il est associé au bouchage par coalescence des pores lors de l'absorption. Ainsi, les pores internes resteraient vides (ou semi-vides), ce qui expliquerait les faibles taux d'humidité observés. Dans les systèmes solvant/polymères déformables, non-poreux, l'hystérésis est associé au phénomène de la relaxation moléculaire : l'hystérésis existe dans le domaine où le réarrangement des chaînes du polymère est le plus lent, la fermeture de l'hystérésis se trouvant dans la région de la transition vitreuse<sup>(1)</sup>. Ainsi quand l'eau pénètre dans le polymère lors de l'absorption, les molécules de celles-ci sont dispersées de façon homogène dans la matrice du polymère. Tandis que lors de la désorption, qui se passe lentement, un surplus d'eau peut subsister durant un très petit laps de temps avant l'équilibre. Ceci expliquerait les plus importantes valeurs du taux d'humidité lors de la désorption. Ce phénomène a été mis en évidence expérimentalement dans le système eau/polystyrène (96).

Dans la figure 4.1, on peut voir la variation de l'hygroscopicité dans la famille des polymères. Les isothermes présentés sont apparemment ceux de l'absorption. On peut les assimiler aux isothermes de type II (Figure 4.1. A et B) et de type III (Figure 4.1 C), selon la classification de BRUNAUER et al. (22). Expliquer la différence de l'hygroscopicité entre plusieurs types de polymères n'est pas une tâche simple, d'autant plus qu'il s'agit de matériaux déformables.

#### 4.2.2 Interactions eau/polymère

Les interactions entre l'eau et les polymères dépendent fondamentalement du caractère polaire du polymère. Lorsque le polymère a un caractère polaire, les molécules d'eau sont fortement associées aux groupes fonctionnels polaires du polymère, tandis que dans le cas des polymères non-polaires les molécules de l'eau sont plutôt associées les unes aux autres, formant des agrégats d'eau ("clusters"). Ce phénomène est très commun avec les ionomères à cause de l'orientation des charges des groupes ionisés.

---

(1) C'est la théorie de A.R. BERENS (1974), Polymer Prep., 15, 2 197-208, (citée par 24).

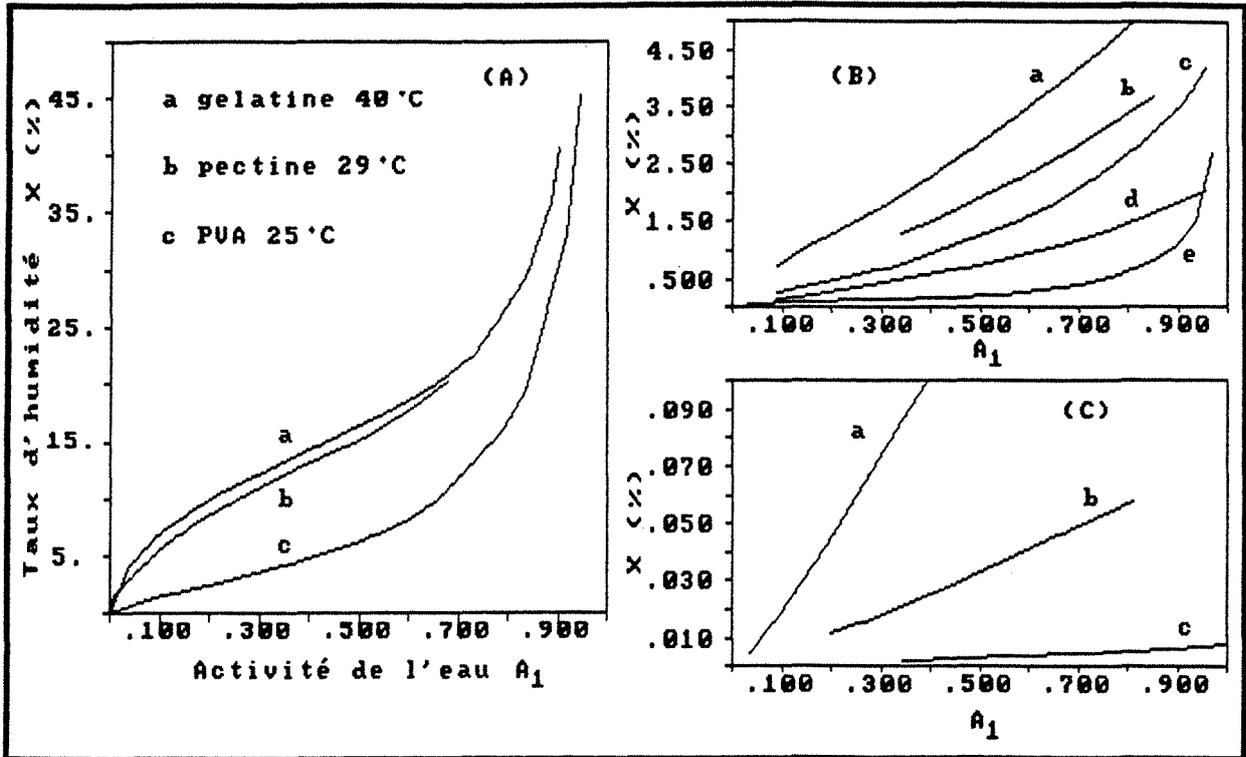


Figure 4.1 : Isothermes de sorption de vapeur d'eau de quelques polymères : [(A) : a d'après (64), b (8) et c (72)], [(B) : (a-nylon 6:6 à 30°C, b-nitrate de cellulose à 40°C, c-éthylcellulose à 50°C, d-polyméthylméthacrylate à 50°C) d'après (8) et e-caoutchouc naturel à 60°C d'après (7)], [(C) : (a-PVC, b-polystyrène et c-polyéthylène) à 25°C d'après (8)]

#### a) Interactions eau/groupes polaires

Les molécules d'eau ont une grande affinité pour les groupes polaires. Dans le tableau 4.1, est porté le nombre de molécules d'eau qui peuvent s'associer aux groupes hydrophiles présents dans de petites molécules.

On peut espérer que les polymères les plus riches en groupes polaires sont ceux qui sont les plus hygroscopiques. Néanmoins, MACLAREN et ROWEN (72) ont montré que pour une activité de l'eau  $A_1 = 0,9$  le rapport molaire entre la quantité d'eau absorbée et la quantité de groupes polaires est inférieur à l'unité. En plus, pour deux polymères qui ont aux environs de 1,5 moles de groupes polaires par 100 grammes de polymère, comme le polyméthylvinyl-cétone et le polyglycine - DL - alanine, ce rapport est très différent : 0,2 pour le premier et 1,0 pour le deuxième.

Ces observations montrent donc que la capacité de sorption ne dépend pas que de la nature ou de la quantité de groupes fonctionnels mais aussi de leurs positions dans les chaînes du polymère, ainsi que de la présentation spatiale du réseau de macromolécules.

La capacité de sorption dépend aussi de la configuration du réseau du polymère, c'est-à-dire de la fraction de matériel amorphe dans les polymères (8,72). Les régions cristallines du polymère s'avèrent inaccessibles à l'eau, si bien que les molécules de celle-ci ne peuvent que s'associer avec les groupes polaires existant à la surface des cristaux.

Tableau 4.1 : Nombre de molécules d'eau associées aux groupes hydrophiles présents dans de petites molécules [(d'après (72)].

GROUPE	Nombre de molécules d'eau associées
H <sub>2</sub> O	4
- OH	3
- COOH	4 - 5
= O	2
- NH <sub>2</sub>	3
= NH	2
= N -	1

## b) Les agrégats d'eau ("clusters")

On a déjà vu que pour des polymères de faible polarisation, les interactions entre les molécules d'eau sont plus importantes. La formation d'une liaison hydrogène entre deux molécules d'eau favorise la formation en chaîne de liaisons hydrogène avec les voisines : ce phénomène coopératif conduit à la formation d'agrégats d'eau. L'extension du phénomène peut être analysée par le modèle de ZIMM et LUNDBERG (1) :

$$\phi_1 \frac{G_{11}}{V_1} = (1 - \phi_1) \left( \frac{\partial \ln \phi_1}{\partial \ln A_1} \right)_{P,T} - 1 \quad 4.1.$$

où  $G_{11}$  est l'intégrale (des agrégats) de la fonction statistique de distribution d'une paire de molécules dans une solution binaire.

Le terme de gauche de l'équation 4.1 est une mesure de l'excès de molécules du composé 1 (l'eau) dans un environnement de cette même molécule, par rapport à une concentration moyenne. Dans le cas d'une solution idéale, le rapport  $G_{11}/V_1$  vaut - 1. Cela veut dire qu'une molécule de 1, exclut de son propre volume les autres molécules, mais sans affecter leur distribution. En revanche, quand  $G_{11}/V_1 > - 1$ , la concentration de 1 est plus grande dans un environnement de 1. Ceci est attribué à la formation d'agrégats ("clusters"). L'application de cette analyse pour des systèmes eau/polymère est montrée dans la Figure 4.2. La formation d'agrégats est constatée surtout pour les fortes activités de l'eau.

Avant l'année 1970, aucune hypothèse sur la structure des agrégats n'avait été faite. Depuis, on a proposé cinq modèles (76), tous appliqués aux ionomères, qui sont les polymères ionisés. Ces modèles s'appliquent y compris dans les cas du polymère sec. Dans ce cas, les agrégats sont formés par l'orientation des fractions polaires et non polaires. D'après DREYFUS (41), quand l'ionomère est hydraté, les molécules d'eau sont rassemblées dans des vésicules dont la surface interne est couverte par des groupes ionisés (acides, p.ex.). En faible hydratation, ces vésicules ont une forme sphérique et individualisée, de dimensions de l'ordre de 30 à 50 Å. Au fur et à mesure que l'hydratation augmente, les vésicules gonflent et se touchent. Dans les zones de contact il y a formation de canaux cylindriques liant deux sphères. Ce processus, d'une façon répétitive, forme les hyper-agrégats.

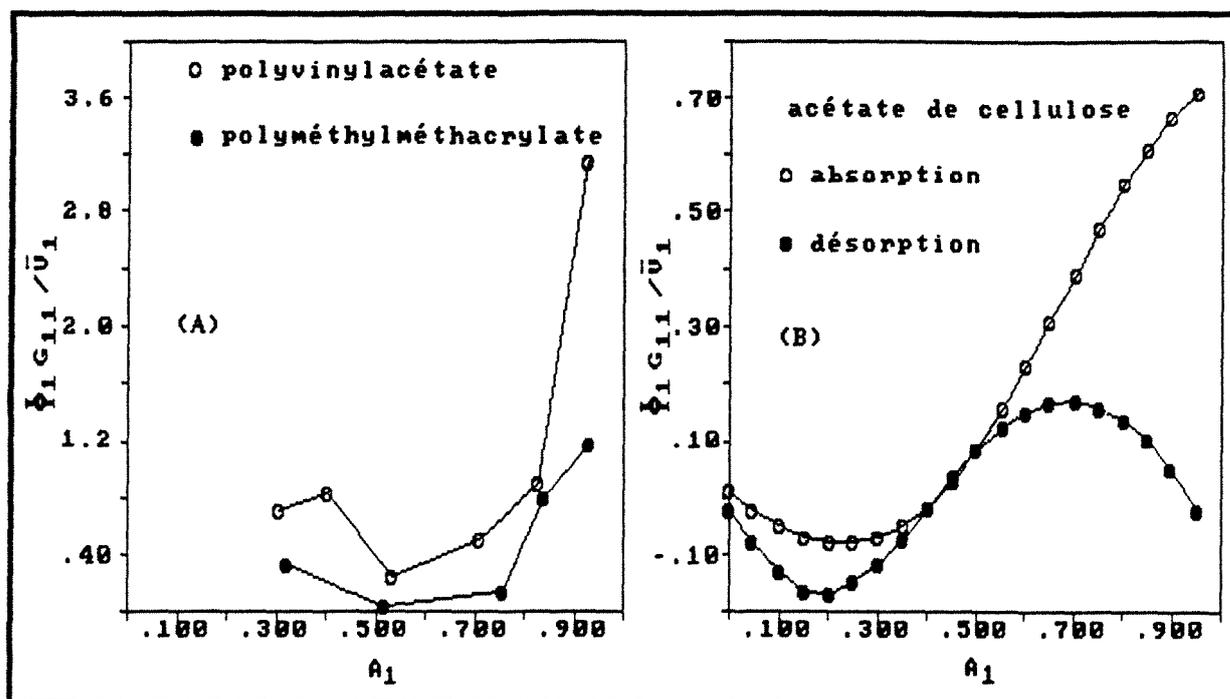


Figure 4.2. : Formation d'agrégats d'eau dans les polymères [(A d'après (48) ; B d'après (8)].

#### 4.2.3 Modèles de sorption

Il existe plusieurs modèles de sorption mais aucun n'est valable sans restrictions. Ceci est dû à la complexité des phénomènes intervenant lors de la sorption. Ici, on présente les modèles les plus classiques : BET et GAB qui considèrent la sorption localisée sur des sites (grande surface spécifique), ainsi que le modèle de FLORY, basé sur la théorie des solutions binaires. Seul ce dernier a été développé pour un système eau/polymère, les autres étant développés pour des études de sorption des gaz. Ces modèles prennent en compte l'effet de la température d'une façon implicite<sup>(2)</sup>.

(1) ZIMM et LUNDBERG (1956), J. Phys. Chem., 60, 425, (Wash.) [Cité par (8)].

(2) Dans notre mémoire de DEA (39), nous présentons quelques modèles d'usage courant qui prennent en considération, plus ou moins empiriquement, l'effet de la température explicitement.

## a) L'équation BET

L'équation de BET a été développée en 1938 par BRUNAUER, EMMET et TELLER (23), comme une extension de l'équation de LANGMUIR. Ils indiquent vouloir non seulement représenter la forme générale des isothermes mais aussi donner des valeurs réalistes de la chaleur d'adsorption moyenne dans la monocouche ainsi que du volume de gaz nécessaire pour former la monocouche sur l'adsorbant. Ces auteurs ont considéré que la surface de chaque couche d'adsorbat est constante et égale à celle de la monocouche. De même, ils supposent que la chaleur d'adsorption de toutes les couches, au-delà de la monocouche, est égale à la chaleur de liquéfaction du gaz.

L'équation de BET est couramment utilisée pour représenter soit l'absorption soit la désorption de l'eau, sous la forme suivante :

$$X = \frac{X_m C_{\text{BET}} A_1}{(1 - A_1) [1 + (C_{\text{BET}} - 1) A_1]} \quad 4.2$$

L'effet de la température sur la sorption est pris en compte par la constante de BET ( $C_{\text{BET}}$ ), ce qui permet le calcul de la chaleur nette de désorption de la monocouche ( $\Delta H_m$ ) :

$$C_{\text{BET}} = k_{\text{BET}} e^{\frac{\Delta H_m}{RT}} \quad 4.3$$

## b) L'équation de GAB

L'équation de GAB (GUGGENHEIM - ANDERSON - De BOER), développée entre 1940 et 1960, a connu depuis les années 80 un regain d'intérêt de la part de divers auteurs. BIZOT (19) a montré sa capacité à représenter des points expérimentaux d'isothermes d'adsorption dans un domaine d'activité  $A_1$  plus important que pour BET. Mais son succès est surtout dû à ses considérations physiques. Dans ce modèle, la chaleur de sorption de la multi-couche est considérée comme différente de la chaleur de liquéfaction du gaz. Elle est donc considérée comme une extension de l'équation de BET.

L'équation de GAB utilisée pour représenter les isothermes de sorption de l'eau est la suivante :

$$X = \frac{X_m C_{GAB} K_{GAB} A_1}{(1 - K_{GAB} A_1) [1 + (C_{GAB} - 1) K_{GAB} A_1]} \quad 4.4$$

Les constantes de GAB sont liées à la température selon les équations 4.5 et 4.6,

$$C_{GAB} = C'_{GAB} e^{\frac{H_m - H_n}{RT}} \quad 4.5$$

$$K_{GAB} = K'_{GAB} e^{\frac{H_v - H_n}{RT}} \quad 4.6$$

ces deux équations permettent de calculer la chaleur de sorption de la monocouche ( $H_m$ ) et de la multicouche ( $H_n$ ). Malheureusement, le modèle de GAB ne prévoit pas la dimension de la multicouche.

### c) L'équation de FLORY-HUGGINS

Les modèles de sorption localisés (BET et GAB) ne représentent pas bien le phénomène de sorption pour les fortes activités de l'eau. En fait, la sorption n'y est plus un phénomène purement de surface. Dans les milieux poreux, par exemple, il y a la condensation capillaire, tandis que dans les milieux biologiques, il a l'effet de la dissolution de certains constituants et dans les polymères, la formation d'une solution vraie avec le problème de la relaxation moléculaire.

L'équation de FLORY-HUGGINS (45), basée sur la théorie des solutions de polymères, considère que le solvant et le polymère sont distribués au hasard dans tout le volume de la solution : cela veut dire que le système solvant/polymère est homogène. Elle s'écrit comme suit :

$$A_1 = \phi_1 e^{\left[ \left(1 - \frac{\bar{v}_1}{\bar{v}_2}\right) \phi_2 + \chi \phi_2^2 \right]} \quad 4.7$$

où  $\chi$  est le paramètre d'interaction de FLORY-HUGGINS.

Dans le cas général, l'équation 4.7 est utilisée sous une forme plus simple, compte tenu que normalement  $V_2 > V_1$  :

$$A_1 = \phi_1 e^{[(1 + \chi \phi_2) \phi_2]} \quad 4.8$$

On doit remarquer que si l'équation 4.8 considère l'absorbant et l'absorbant comme formant une solution, elle ne considère toujours pas le caractère déformable ni la contraction volumique de ces types des systèmes (69,97).

### 4.3 DIFFUSIVITE DE L'EAU DANS LES GELS

Normalement, le coefficient de diffusion de solvants organiques dans les polymères augmente avec la concentration en solvant. Ceci s'explique facilement car l'augmentation de la concentration implique un écartement des chaînes de polymère de plus en plus important. Par conséquent, la mobilité des molécules du solvant augmente. Ce type de comportement est possible puisque les interactions entre les solvants organiques et les polymères sont faibles.

En revanche, si le solvant est l'eau, les fortes interactions locales entre la molécule d'eau et les groupes polaires du polymère augmentent la complexité du phénomène. En plus, l'eau possède une forte tendance à se grouper en agrégats. Ces deux phénomènes sont alors des facteurs de restrictions à la mobilité de l'eau dans les gels (63). Par conséquent, le comportement de la diffusivité de l'eau peut être différent. En outre, celle-ci est sujet à des plus petites variations par un même  $\Delta A_1$  qu'avec les solvants organiques.

Malheureusement, une analyse plus fine sur ce sujet d'après la littérature, n'est pas tout à fait possible car il manque souvent des informations importantes. On ne connaît pas toujours la température de transition  $T_g$  du polymère étudié. Dans le meilleur des cas, si  $T_{g2}$  est connue, on ne connaît quand même pas le rapport entre  $T_g$  et  $X_g$ . En plus, les valeurs des diffusivités présentées ont été obtenues avec des modèles plus ou moins empiriques. Dans ce cas,  $D$  cache sans doute une autre dépendance avec la concentration en eau. Enfin, la concentration en eau présentée n'est pas toujours bien définie.

#### 4.3.1 Diffusivité de l'eau constante

THOMPSON HUGES et FORDYCE (117) ont étudié la diffusion de l'eau dans plusieurs systèmes eau/polymère. Ils ont observé que la diffusivité de l'eau à 30°C dans le diméthyl cellulose (DMC) vitreux ( $T_{g2} > 150^{\circ}\text{C}$ ) est constante. Ce même comportement a été observé par KISHIMOTO et al. (67) avec le polyméthyl acrylate (PMA) [ $T_{g2} = 3^{\circ}\text{C}$ ] entre 10 et 60°C et avec le polyvinyl acétate (PVAc) [ $T_{g2} = 28^{\circ}\text{C}$ ] entre 5 et 60°C.

Ce dernier résultat est d'autant plus étonnant que le système est dans la région de la transition vitreuse. Toutefois, nous devons regarder avec un certain sens critique le fait que ces auteurs (67) ont utilisé la technique de sorption intégrale au détriment de la sorption par incrément, plus adéquate à cette situation et qu'ils ont calculé  $D$  à partir de la pente initiale de la cinétique de sorption.

Dans un travail plus récent, GRAYSON et WOLF (55) ont étudié la diffusion de l'eau dans le poly-(aryl-éther-éther-cétone) (PEEK) [ $T_{g2} \cong 145^{\circ}\text{C}$ ] avec trois méthodes : par immersion dans l'eau, par désorption et par spectrométrie de masse (PAMS). Ils ont trouvé des valeurs constantes et coïncidentes par les trois méthodes, entre 35° et 95°C. Ils ont attribué ce comportement au fait que la morphologie de la matrice est resté inaltérée.

#### 4.3.2 Augmentation de la diffusivité de l'eau

Très récemment, MEERWALL et al. (79) ont étudié la diffusion de l'eau dans une suspension colloïdale à base de PVAc (polyvinylacétate) et PVA (polyvinylalcool) avec une méthode de résonance (RMN), à 30,5°C. Leurs résultats montrent une allure intéressante : la diffusivité augmente fortement pour les faibles concentrations d'eau et puis elle devient moins dépendante de la concentration, selon un comportement asymptotique. Malheureusement, l'état de la suspension est inconnu ( $T_g = ?$ ).

La même allure, mais moins accentuée, de dépendance entre la diffusivité de l'eau et la concentration est observée avec l'acétate de cellulose ( $T_{g2} = ?$ ) à 25°C (106) et des résines de bismaleimide ( $T_{g2} > 300^{\circ}\text{C}$ ) entre 40 et 60°C (12). Dans ces deux cas, la diffusivité a été déterminée d'après des cinétiques de sorption globales.

Dans tous ces cas, l'augmentation de la diffusivité est causée par la croissance de la mobilité des molécules de l'eau avec l'écartement progressif des chaînes du polymère. Mais au fur et à mesure que la concentration augmente, il y a une certaine immobilisation d'une fraction des molécules d'eau, soit par liaison avec des groupes polaires, soit par formation des agrégats (106). Par conséquent la dépendance de  $D$  par rapport à  $C_1$  devient plus faible. En effet, on a vu que le PVAc et l'acétate de cellulose laissent des agrégats d'eau se former (Voir Figure 4.2).

Il reste à expliquer le comportement de la diffusivité de l'eau dans la gélatine. GEHRMANN (53) a observé que ses résultats obtenus par des sorptions successives, à 20 et à 40°C, présentent un maximum à un taux d'humidité de 0,2 kg d'eau/kg de polymère et un minimum à 0,5 (kg/kg), limite de la région hygroscopique. Au-delà de cette région la diffusivité augmente de presque une décade (53,64).

#### 4.3.3 Diminution de la diffusivité de l'eau

BARRIE et PLATT (11) ont étudié la diffusion de l'eau dans le polydiméthylsiloxane, à 35°C, 50 et 65°C et dans le polyméthacrylate ( $T_{g2} \cong 92^\circ\text{C}$ ), à 50°C, par sorption et perméation. Ils ont observé que dans les deux cas, la diffusivité diminue avec l'augmentation de la concentration de l'eau. Ils ont interprété ce comportement en termes de formation d'agrégats qui immobilisent les molécules de l'eau. Toutefois, expliquer pourquoi la dépendance de  $D$  par rapport à  $C_1$  est exponentielle pour le premier système et linéaire pour le deuxième, reste une question. Sans doute y-a-t-il un compromis entre l'écartement des chaînes des macromolécules et l'immobilisation de l'eau. Dans ces deux cas le phénomène de la relaxation moléculaire intervient : donc, le changement dans l'allure et même dans le comportement peut être causé par les différents caractères visco-élastiques des polymères.

Ce même comportement a été observé par BARRIE et MACHIN (9,10) pour la diffusivité de l'eau dans plusieurs types de polyalkylméthacrylates et interprété de la même façon. Néanmoins, on doit remarquer que ces auteurs ont travaillé aux environs de la transition vitreuse dans plusieurs cas, sans mettre en évidence aucune influence de  $T_g$  sur  $D$ .

Finalement, la diffusité de l'eau dans le caoutchouc naturel, dans la région (peu) hygroscopique, présente un minimum (7,112). Ce comportement est surtout lié à une possible modification de la structure (matrice) du caoutchouc. En fait, celui-ci ne se présente pas comme une solution.

#### 4.3.4 Diffusivité de l'eau dans le domaine de la transition vitreuse

Jusqu'ici nous n'avons regardé que la dépendance de  $D$  par rapport à la concentration de l'eau, car la dépendance selon la température est sans doute connue. Comme pour tous les phénomènes cinétiques, l'augmentation de la température fait augmenter la valeur de la propriété. Toutefois, dans les systèmes solvant/polymères, on a déjà observé que le coefficient de diffusion répond différemment à la température en-dessus et en-dessous de  $T_g$  (pour  $X_g$  constant) : il n'y a pas une discontinuité dans les isostères mais un changement d'allure (78), ce qui n'est pas en accord avec l'équation de CLAUSIUS-CLAYPERON.

Effectivement, la théorie de volume libre (124), toujours appliquée à des solvants organiques, est capable de prévoir une concavité vers le bas dans les isostères sur une grande plage de température (on peut toujours ajouter une droite sur un petit morceau de l'isostère). Le problème est que cette théorie est limitée à la concentration quasi nulle en solvant ( $T_g \rightarrow T_{g2}$ ). Une version plus récente de cette théorie (127), prévoit par contre que l'augmentation de la concentration ( $C_1$ ) diminue l'effet de  $T_g$  sur le coefficient d'auto-diffusion du solvant dans le polymère.

Pour le système eau/polymère, il y a très peu de travail expérimental sur le sujet. Seulement KISHIMOTO et al. (67) ont montré l'effet de  $T_g$  sur  $D$  (Figure 4.3) : les isostères de PVAc et PMA ne sont pas linéaires, et celle correspondant au PVAc possède une inflexion en  $T_g$ .

A notre connaissance, personne n'a mis en évidence l'effet de  $T_g$  (ou  $X_g$ ) sur la fonction  $D$  versus  $X$  : nos résultats expérimentaux sont les premiers à démontrer que  $(T_g, X_g)$  a un effet non négligeable. BERENS (14) a observé sans quantification, que la diffusivité de quelques solvants organiques dans du PVC rigide est plus importante dans le domaine caoutchoutique que dans le domaine vitreux sans rien remarquer sur la transition vitreuse.

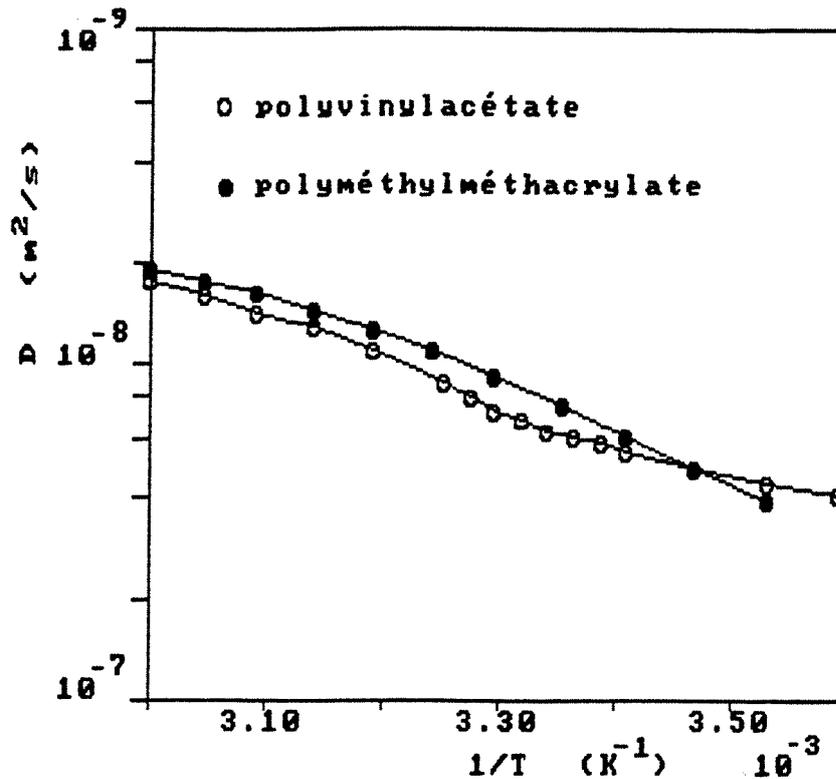


Figure 4.3. Isostères des coefficients de diffusion mutuelle de l'eau dans le polyvinylacétate (PVAc) et polyméthylméthacrylate (PMA). [d'après (67)].

#### 4.4 CONCLUSION

La diffusion de l'eau dans les polymères est un cas tout à fait particulier dans les systèmes solvant/organique. La mobilité des molécules d'eau ne dépend pas que d'une interaction hydrodynamique entre l'eau et le polymère : l'écartement des chaînes du polymère causé par l'augmentation de la concentration de l'eau augmente sa mobilité, elle dépend aussi des interactions physico-chimiques entre les molécules d'eau elles-mêmes, et entre celles-ci et les chaînes du polymère. Dans le premier cas, on observe la formation d'agrégats et dans le deuxième, la fixation aux groupes polaires du polymère.

Ainsi, nous constatons que la diffusivité de l'eau dans les polymères peut présenter tous les comportements possibles, contrairement aux solvants organiques. Ce comportement est d'autant plus complexe que les trois phénomènes en jeu sont eux-aussi dépendants de la concentration. En plus, l'influence du caractère visco-élastique du matériau sur la diffusivité est également à considérer. L'écartement des chaînes est un phénomène de relaxation moléculaire et la formation des agrégats en dépend aussi.

Enfin, le comportement de la diffusivité de l'eau avec la température est généralement le même que pour les autres solvants. Aux environs de la transition vitreuse, néanmoins, on observe que les isostères de diffusivité ne sont pas linéaires, ce que l'on pouvait prévoir d'après l'équation de CLAUSIUS-CLAPEYRON. Cependant, l'effet de  $T_g$  sur  $D$  pour des concentrations où le déplacement de  $T_g$  causé par le solvant est important, est très peu étudié.

## CHAPITRE 5

### DIFFUSION ISOTHERME MATERIELLE DANS LES POLYMERES

#### 5.1 INTRODUCTION

Nous avons déjà vu le comportement structural des polymères-gel, révisé les concepts de la visco-élasticité et étudié les interactions de l'eau avec les polymères. Maintenant nous pouvons commencer à discuter la diffusion isotherme de solvant ( l'eau, de préférence) dans les polymères.

Dans un système binaire, comme le système polymère/solvant, on peut concevoir la diffusion comme étant un transfert de matière causé par un gradient de concentration, bien qu'il puisse exister d'autres forces motrices. Ainsi, il y a des transferts de matière (même dans des corps isotropiques) causés par des gradients de pression, de température ou d'autres forces externes. Toutefois, dans ces cas, il vaut mieux dire : un flux causé par tel gradient.

Habituellement, on associe par facilité la diffusion à la "loi de FICK", écrite simplement de la façon suivante :

$$J = - D \frac{\partial C}{\partial z} \tag{5.1}$$

D'après l'équation 5.1, la quantité de matière diffusant (J) par unité de temps à travers une surface unitaire perpendiculaire à l'axe des Z, est proportionnelle au gradient de concentration (C). La constante de proportionnalité est appelée coefficient de diffusion (D).

Cette simplicité demande à être précisée en fonction des repères et des situations physiques. Pour mieux analyser les situations possibles, il vaut mieux écrire la loi de FICK (18) de la façon suivante (en termes massiques) :

$$\rho_1 \vec{v}_1 = \rho D_{12} \vec{\nabla} \omega_1 + \omega_1 (\rho_1 \vec{v}_1 + \rho_2 \vec{v}_2) \tag{5.2}$$

Le terme de gauche représente la densité de flux massique relatif à un repère fixe. Le premier terme de droite est le terme diffusif et le deuxième est la densité de flux causé par le mouvement d'ensemble des corps. Avec cette équation, on peut montrer que J, D et C peuvent avoir plusieurs acceptations (voir Tableau 5.1) en fonction des situations physiques :

Tableau 5.1. Expressions de la loi de FICK

Situations	J	D	C
a	$\rho_1 \vec{v}_1$	$D_{12}$	$\rho_1 = \rho \omega_1$
b.1	$\rho_1 (\vec{v}_1 - \vec{v}_m)$	$D_{12}$	$\omega_1$
b.2	$\rho_1 (\vec{v}_1 - \vec{v}_2)$	$\frac{\rho D_{12}}{1 - \omega_1}$	$\omega_1$
c	$\rho_1 (\vec{v}_1 - \vec{v}_2)$	$\rho_2 D_{12}$	$X = \rho_1/\rho_2$
d	$\rho_1 \vec{v}_1$	$\frac{\rho D_{12}}{1 - \omega_1}$	$\omega_1$
e	$C_1 \vec{v}_1$	$D_{12}$	$C_1 = C x_1$

a) Diffusion dans un corps solide, immobile et à volume constant : pas de mouvement total appréciable, c'est-à-dire que le deuxième terme de droite est nul. En plus  $\rho$  est constant.

b) Diffusion dans un fluide qui s'écoule en régime laminaire : le mouvement total est non nul. Le référentiel de repérage du flux devient important :

b.1 Si on prend un référentiel attaché au barycentre massique de vitesse ( $v_m = \omega_1 v_1 + \omega_2 v_2$ ).

b.2 Si on prend un référentiel attaché à l'espèce n°2 de vitesse  $v_2$ .

c) Diffusion lors du séchage d'un matériau déformable : il est habituel d'utiliser le taux d'humidité ( $X = \rho_1/\rho_2$ ) comme indicateur de concentration.

d) Diffusion dans un fluide stagnant : le flux du fluide est nul ( $\rho_2 v_2 = 0$ ).

e) Diffusion équi-molaire dans des gaz : le flux molaire total est nul dans un repère fixe (C constant).

L'observation la plus remarquable donc, est que le coefficient  $D_{12}$  est universel et peut être évalué à l'aide de plusieurs types d'expériences. Ceci dit, bien souvent les coefficients de diffusion trouvés dans la bibliographie (24,33) correspondent en fait au  $D$  de l'équation 5.1, indépendamment de la situation physique. On doit remarquer que  $D_{12}$  n'est pas toujours constant. Il peut être dépendant de la concentration selon le domaine de dilution du système (24). D'un autre côté, le choix du repère pour (J) est fait en fonction des équations de continuité (solvant et polymère) nécessaires à l'obtention de l'équation de la diffusion, comme on le verra plus loin.

La diffusion de solvants dans les polymères est complexe et n'est toujours pas fickienne. La rhéologie du matériau est aussi importante. Ainsi, avant de passer aux théories de diffusion dans les polymères, il est intéressant de présenter le nombre de Deborah pour la diffusion dans des fluides visco-élastiques.

## **5.2 LE NOMBRE DE DEBORAH DIFFUSIONNEL**

Nous avons vu dans le chapitre 3 que les chaînes du polymère ne sont pas tout à fait statiques. Elles sont sujettes à des mouvements browniens et aux mécanismes de relaxation. Ainsi, lorsqu'un solvant diffuse dans une matrice de polymère, celle-ci est perturbée par l'action du solvant.

Dans le cas de la diffusion en régime permanent, comme dans un procédé de séparation par membrane, l'action du solvant est moins évidente, car la concentration ponctuelle est constante dans le temps et donc les interactions entre les chaînes sont toujours les mêmes, mais certainement avec une autre fréquence et un autre temps de relaxation qu'en absence de diffusion. Sans doute y a-t-il toujours une réponse structurale (le solvant étant l'agent de perturbation). Il n'est pas difficile d'imaginer que, quand un solvant diffuse, il y a un réarrangement des macromolécules entre des états méta-stables.

La situation en régime transitoire, comme lors d'une sorption ou d'un séchage, est plus évidente. Ainsi, quand les molécules d'un solvant diffusent dans le polymère, les chaînes des macromolécules se déplacent soit pour permettre l'entrée du solvant (pénétrant), soit pour occuper l'espace du solvant qui est parti. La nouvelle configuration sera stable et en équilibre avec la nouvelle concentration du solvant. Mais ce réarrangement structural n'est pas instantané. On peut dire que si le pénétrant perturbe la structure du polymère, la relaxation moléculaire perturbe aussi la diffusion du solvant.

Pour pouvoir prévoir la nature du processus de diffusion d'un solvant dans un polymère, VRENTAS et al. (129) ont défini un nombre de DEBORAH diffusionnel ( $D_{eb}^D$ ), par analogie avec la rhéologie (chapitre 3), comme étant le rapport d'un temps caractéristique de relaxation ( $\lambda$ ) et d'un temps caractéristique de diffusion ( $\theta_D$ ) :

$$D_{eb}^D = \frac{\lambda}{\theta_D} \quad 5.3$$

Pour le calcul du temps caractéristique de relaxation, on a proposé la définition suivante (123,129) :

$$\lambda = \frac{\int_0^{\infty} t G(t) dt}{\int_0^{\infty} G(t) dt} \quad 5.4$$

Si l'équation 5.4 semble compatible avec les concepts de la théorie de la visco-élasticité générale linéaire, on doit faire attention lors de son utilisation. MOYNE et al. (82) observent qu'il y a des situations pour lesquelles l'équation 5.4 ne convergera pas.

D'un autre côté, le temps caractéristique de diffusion dans un film d'épaisseur (L) est défini par VRENTAS et al. (123,129) :

$$\theta_D = \frac{L^2}{x_1 D_{11} + x_2 D_{22}} \quad 5.5$$

Ces auteurs ont choisi la moyenne pondérée en fraction molaire ( $x_i$ ) des coefficients d'auto-diffusion ( $D_{ii}$ ) parce que, expliquent-ils, ceux-ci ne sont pas influencés par le comportement visco-élastique du système (il reste à le démontrer expérimentalement). Or, c'est justement dans la région de la transition vitreuse que le caractère visco-élastique est le plus accentué. Dans ce cas, le plus logique semble l'utilisation du coefficient de diffusion mutuelle.

L'interprétation de  $D_{eb}^D$  est analogue à celle faite pour  $D_{eb}$  au Chapitre 3. Si  $D_{eb}^D$  est trop grand, la reconfiguration structurale ne sera pas observée lors de la diffusion. Si  $D_{eb}^D$  est trop petit, c'est la nouvelle configuration structurale qui sera observée lors de la diffusion ; dans les deux cas, la relaxation moléculaire ne doit pas perturber la diffusion, qui peut être alors fickienne. Si par contre,  $D_{eb}^D$  est de l'ordre de l'unité, la reconfiguration structurale et la diffusion seront simultanées ; dans ce cas, l'une perturbera l'autre. La diffusion aura donc un comportement anormal, dit non-fickien. A cause de la rhéologie des polymères, il est devenu courant de qualifier cette diffusion comme visco-élastique.

Comme pour la rhéologie, le problème qui se pose est une question d'échelle de temps. Ainsi, le nombre de Deborah diffusionnel peut laisser prévoir une diffusion visco-élastique dans les domaines vitreux et caoutchoutique. On peut même imaginer que, si on utilise l'équation 5.5, dans la région de la transition vitreuse on pourrait y prévoir une diffusion fickienne.

### 5.3 THEORIES DE LA DIFFUSION ISOTHERME DANS LES POLYMERES

Normalement, l'étude de la diffusion d'un solvant dans un polymère est faite en utilisant des techniques gravimétriques, comme la sorption. On observe la réponse du système en variation de la masse de l'échantillon, à une excitation provoquée par un changement de l'activité du solvant dans la phase gazeuse. L'interprétation des résultats est faite, classiquement, en analysant les enregistrements de la variation de la masse en fonction de la racine carré du temps. Si la cinétique se présente sous forme d'une droite, au moins dans sa phase initiale, alors elle est classée comme fickienne. Sinon, elle est considérée comme étant anormale.

Cette façon d'interpréter les résultats d'un essai de sorption n'est rien d'autre qu'une comparaison entre la cinétique et les solutions de l'équation de la diffusion. En simplifiant, l'équation de la diffusion<sup>(1)</sup> s'écrit très souvent ainsi :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{12} \nabla^2 C \quad 5.6$$

Toutes les considérations faites sur la Loi de FICK sont ici aussi valables, c'est à dire, qu'on ne peut pas utiliser l'équation 5.6 sans discernement. Cette équation ne peut être utilisée que pour la diffusion dans des solides (non déformables) ou dans des fluides stationnaires ( $\rho$  constant et  $v_2 = 0$ ), toujours avec  $D_{12}$  constant. Or, les gels sont des systèmes déformables : ils peuvent rétrécir s'ils perdent leur solvant ou gonfler s'ils en gagnent, alors,  $v_2$  n'est pas nul et difficilement  $\rho$  serait constant.

Malgré ces considérations, l'équation 5.6 a été employée très souvent pour l'interprétation des cinétiques de sorption dans les polymères. Si la sorption est considérée comme fickienne, on y obtient directement par comparaison  $D_{12}$ , ce qui, dans certaines conditions, est faux, comme on le verra plus loin. Si par contre la sorption n'était pas fickienne, on attaquerait ce problème en changeant empiriquement l'équation 5.6 ou les conditions aux limites, avec des termes dépendant du temps. C'était le début du lien entre diffusion et relaxation.

---

(1) Rappel :  $C = \rho_1$  en massique ou  $C = C_1$  en molaire.

### 5.3.1 Diffusion fickienne et relaxation

#### a) Diffusivité dépendant du temps

La diffusion d'un solvant perturbe la configuration des chaînes du polymère. La réponse est un phénomène de relaxation moléculaire. CRANK (32) propose que cette réponse se passe en deux temps : une partie est instantanée et l'autre relativement lente comparée à la diffusion. Alors, considérant que ces deux mécanismes sont indépendants l'un de l'autre, la relation de la diffusivité (D) avec le temps (t) s'écrit :

$$\left(\frac{\partial D}{\partial t}\right)_x = \left(\frac{\partial D_i}{\partial C}\right)\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right) + a(D_{\text{eq}} - D) \quad 5.7$$

Dans le premier terme de droite, on observe la partie de la diffusivité ( $D_i$ ) qui peut changer instantanément avec la concentration (C) à l'instant (t). Le deuxième terme est celui qui tend lentement vers la diffusivité à l'équilibre ( $D_{\text{eq}}$ ) avec une vitesse d'approche (a).

Dans l'équation 5.7, les paramètres sont, de plus, dépendants de la concentration, suivant une loi exponentielle (32) type :

$$D_i = D_0 e^{aC} \quad 5.8.a$$

$$D_{\text{eq}} = D_0 e^{bC} \quad 5.8.b$$

$$a = a_0 e^{dC} \quad 5.8.c$$

où  $D_0$ ,  $a_0$ , a, b et d sont des constantes.

CRANK (32) a résolu numériquement le système d'équations 5.6, 5.7 et 5.8. Ainsi, il a pu représenter les cinétiques de sorption anormales de chlorure de méthylène dans le polystyrène, à 25°C (Figure 5.1.), apparemment sans considérer la déformation du matériel.

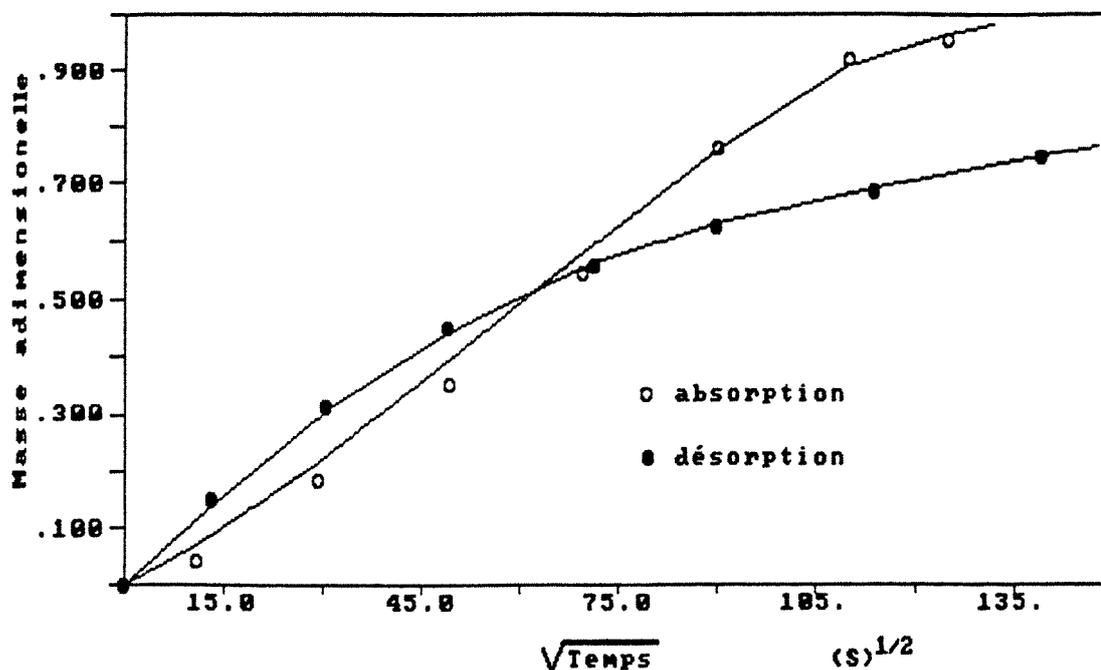


Figure 5.1. Cinétique de sorption de chlorure de méthylène dans le polystyrène, à 25°C (d'après 32).

#### b) Concentration surfacique dépendant du temps

Quelques années plus tard, RICHMAN et LONG (103) ont étudié la diffusion de l'iodure de méthyl dans des films de polyvinyl acétate à 20°C et dans des films d'acétate de cellulose à 40°C. Les résultats obtenus par sorption sur des films minces ont montré que la diffusion est anormale. Utilisant la micro-radiographie sur des films épais, ces auteurs ont pu observer que la concentration à la surface n'est pas instantanément en équilibre.

Classiquement on sait que ce comportement peut trouver son origine dans l'existence d'une couche limite diffusionnelle externe caractérisée par le nombre de BIOT (Bi). Toutefois, compte tenu que leurs expériences de sorption sont faites à pression réduite et connaissant les caractères particuliers des polymères, LONG et RICHMAN (70) ont associé le comportement observé à la relaxation. Ils ont considéré en effet que le phénomène peut être pris en compte dans les conditions limites de l'équation 5.6 et proposé l'expression suivante :

$$C_s = C_o + (C_{eq} - C_o) (1 - e^{-Bt}) \quad 5.9$$

Ici, la constante B équivaut à l'inverse du temps de relaxation. Nous pouvons faire deux remarques d'ordre mathématique : a) pour des temps petits, l'équation 5.9. converge vers l'expression linéaire bien connue ( $C_s = C_o + B' t$ ) avec  $B' = B (C_{eq} - C_o)$  ; b) pour des sorptions intégrales, c'est-à-dire, partant toujours du polymère sans solvant ( $C_o = 0$ ), l'équation 5.9 redevient une équation empirique usuelle. Dans la figure 5.2, on voit la capacité de ce modèle de représenter des cinétiques anormales. Les auteurs ont considéré D constant et négligé la déformation pour calculer une solution analytique.

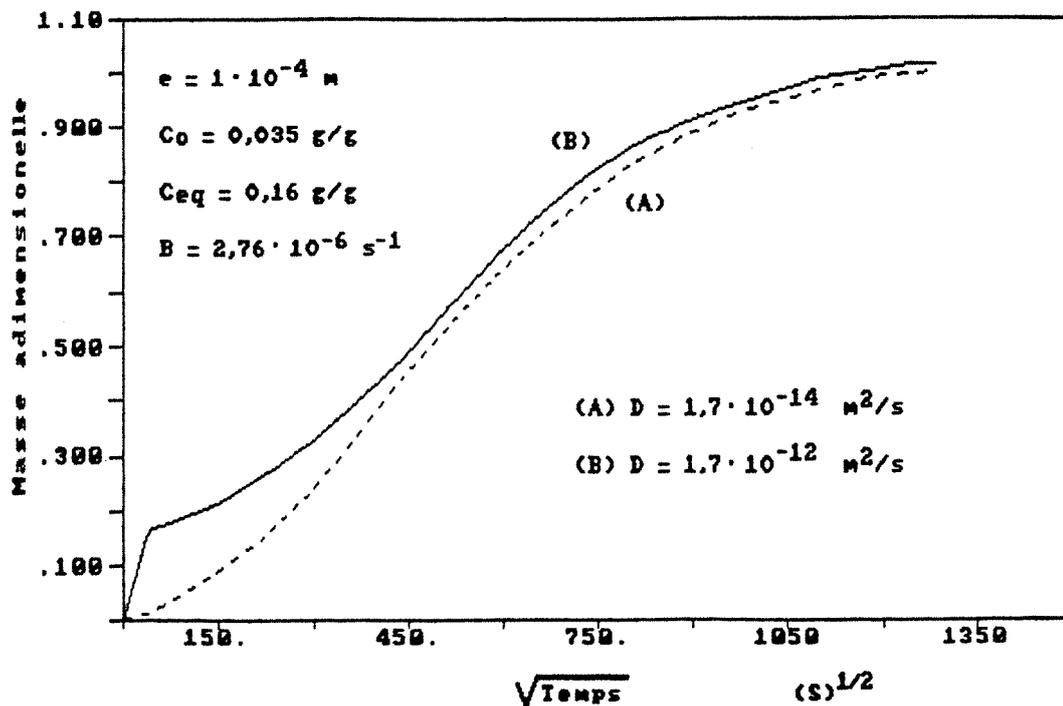


Figure 5.2. Cinétique de sorption calculée du méthyl iodure dans l'acetate de cellulose (d'après 70).

D'un autre côté, quand on travaille sur des sorptions successives, on considère que la concentration initiale  $(C_o)_j$  dans une cinétique est celle atteinte à l'équilibre lors de la sorption précédente  $(C_{eq})_{j-1}$ . En plus, normalement, on considère aussi que la concentration à la surface au temps  $(t_o)$  est  $(C_s = C_o)$ . KISHIMOTO et KITAHARA (66) ont considéré qu'au temps  $(t_o)$   $C_s = C_i$ , et que  $C_i$  n'est pas donc de la même valeur que celle de la concentration en équilibre pour la sorption antérieure  $(C_o)_j$ , et que l'approche entre ces deux concentrations  $(C_o, C_i)$  dépend aussi du temps. Ils ont proposé une équation plus complexe que l'équation 5.9 :

$$C_s = C_i + (C_o - C_i)(1 - e^{-B_1 t}) + (C_{eq} - C_o)(1 - e^{-B_2 t}) \quad 5.10$$

avec  $B_1 > B_2$  pour toute valeur de  $C$ .

c) Diffusivité dépendante des contraintes

D'après CRANK (32), lorsqu'un pénétrant diffuse dans un polymère, il y a la formation d'une couche externe gonflée, tandis que la zone interne reste sèche, c'est-à-dire, rétrécie. Le front mobile entre ces deux couches qui se déplace avec l'augmentation de la concentration, peut être visible au microscope (32) ; ce front sépare deux couches soumises à des contraintes mécaniques différentes.

Pour expliquer ce type de situation, cet auteur a considéré que les contraintes engendrées par le gonflement influencent la diffusion en altérant la diffusivité. Il a proposé un modèle pour représenter la variation de  $D$  avec les contraintes, confère la Figure 5.3 et les équations 5.11. En considérant que l'épaisseur reste constante, le polymère est divisé en deux parties distinctes : l'une gonflée et en compression, avec une diffusivité  $D_g$ ; l'autre, sèche et en extension, avec une diffusivité  $D_s$ .

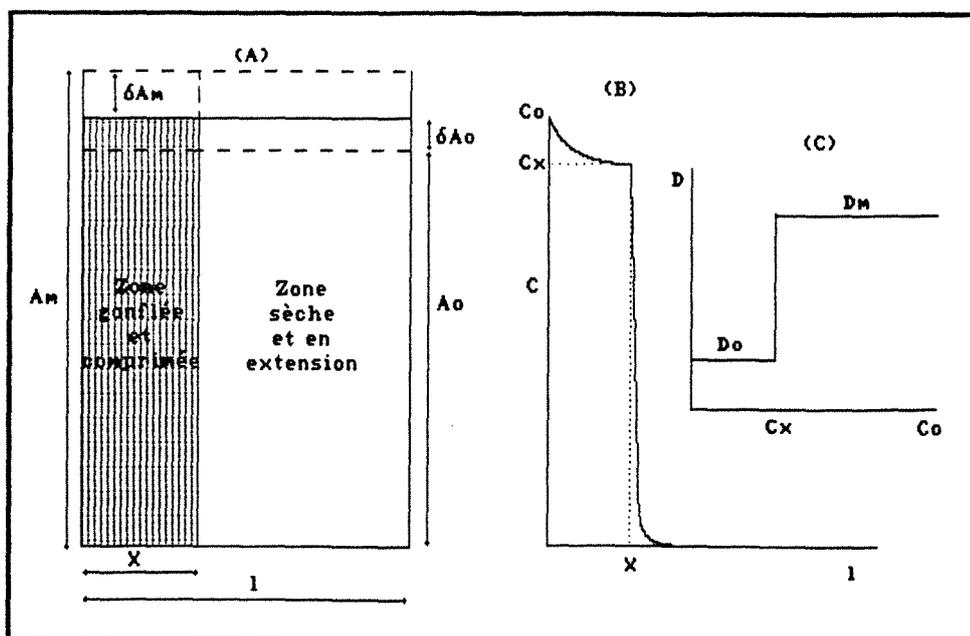


FIGURE 5.3. Modèle de CRANK (32) pour l'influence des contraintes sur le coefficient de diffusion.

$$D_g = D_m (1 - K_g \Delta A_m / A_m) \quad 5.11$$

$$D_s = D_o (1 - K_s \Delta A_o / A_o) \quad 5.12$$

où  $D_m$  et  $D_o$  correspondent respectivement aux diffusivités dans la région gonflée et dans la région sèche, mais sans l'effet de la contrainte.  $K_g$  et  $K_s$  sont des paramètres rhéologiques de chacune couche.

Ce modèle représente bien les cinétiques anormales. Toutefois, il possède une hypothèse fort restrictive car on imagine difficilement un gel qui gonfle, ou qui rétrécit, sans variation d'épaisseur. Avec les gels physiques, c'est justement la surface d'échange qui reste constante. Ceci dit, l'équation 5.6 n'est toujours pas valable puisque  $v_2$  est non nulle. Cependant, ce modèle mérite une considération spéciale par son caractère précurseur dans l'étude du lien entre déformation, contrainte et diffusion. En plus, l'idée du front mobile a été reprise plus tard dans d'autres modèles (5,30).

PETROPOULOS et ROUSSIS (95) ont appliqué le modèle de CRANK (32), à un polymère visco-élastique. Ils ont considéré que les contraintes générées ( $\sigma$ ) par une déformation linéaire ( $\gamma'$ ) sont contrôlées initialement par un module d'élasticité ( $G_i$ ) qui diminue vers une valeur finale ( $G_\infty$ ). Ce comportement appliqué à la diffusivité s'écrit :

$$D(C,t) = D(0,0) e^{(k_2 C + k_3 \sigma - k'_3 \sigma_\infty)} \quad 5.13$$

avec  $\sigma = G \gamma'$ ,  $\sigma_\infty = G_\infty \gamma'$  et  $k'_3 \leq k_3$ .

Ces auteurs ont alors résolu numériquement un système d'équations formé par les équations 5.6, 5.13, une équation liant la déformation ( $\gamma'$ ) à une variation surfacique et une autre, plus complexe, combinant l'influence de la diffusion et de la relaxation des contraintes :

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = G_i \frac{\partial \gamma'}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial t} + \gamma \frac{\partial G_\infty}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial t} + \left[ \frac{1}{(G_i - G_\infty)} \cdot \frac{d(G_i - G_\infty)}{dC} \frac{\partial C}{\partial t} - G_0 \right] (\sigma - \sigma_\infty) \quad 5.14$$

où ils ont fait apparaître  $G_0$ , le module d'élasticité d'après le modèle de MAXWELL.

Si ce modèle a réussi à représenter plusieurs types de cinétiques anormales, d'un côté, il ne prend pas en compte la transition vitreuse, d'un autre côté, il élimine la diffusion fickienne. En plus, l'interprétation des résultats en repère fixe n'est pas donnée (le modèle est en principe dans les coordonnées matérielles).

### 5.3.2 Diffusion en mode dual et relaxation

Les auteurs qui travaillent habituellement sur la diffusion en mode dual ont, eux-aussi, essayé d'expliquer les diffusions anormales de la même façon que ceux qui ont utilisé l'équation de diffusion classique. Dans le modèle de diffusion en mode dual, le flux ( $J$ ) du solvant<sup>(1)</sup> est la somme du flux des molécules dissoutes ( $J_H$ ) et adsorbées ( $J_L$ ). Alors, compte tenu de l'équilibre local entre les molécules dissoutes et adsorbées ( $\mu_H = \mu_L = \mu$ ), le flux unidimensionnel s'écrit (93,94) :

$$J = - \frac{1}{RT} (D_{TH} C_H + D_{TL} C_L) \frac{\partial \mu}{\partial z} \quad 5.15$$

Utilisant la définition du potentiel chimique ( $\mu$ ) dans un mélange non idéal de gaz :

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln A \quad 5.16$$

---

(1) Ces auteurs disent modéliser le transfert de gaz dans les polymères. Toutefois, une fois adsorbée, les molécules du solvant sont dans la phase condensée.

l'équation 5.15 est réécrite sous la forme :

$$J = - (D_{TH} S_H + D_{TL} S_L) \frac{\partial A}{\partial z} \quad 5.17$$

où  $D_{Ti}$  et  $S_i$  correspondent au coefficient de diffusion thermodynamique et à la solubilité, respectivement, des fractions représentées par la Loi de HENRY ( $i = H$ ) et par l'isotherme de sorption de LANGMUIR ( $i = L$ ).

Dans la pratique, l'équation 5.17 est présentée en termes de solubilité et diffusivité globales ( $S$  et  $D_T$ ) comme :

$$J = - D_T S \frac{\partial A}{\partial z} \quad 5.18$$

Il est évident que pour  $D_T$  et  $S$  constantes, ce modèle est similaire à l'équation de la diffusion classique (Equation 5.6) avec les mêmes limites. Alors, il faut jouer sur  $D_T$  et  $S$  de la même manière que pour le modèle classique, pour pouvoir représenter les diffusions anormales.

#### a) $D_T$ dépendant du temps

SAXENA et STERN (108) ont utilisé le modèle de diffusion en mode dual avec  $D_T$  dépendant du temps d'une façon implicite. En fait, ces auteurs ont utilisé  $D_T$  en fonction de  $C$  selon une loi exponentielle, type équation 5.8. Malheureusement, ces auteurs ont utilisé ce modèle pour la perméation, sans que l'on puisse donc confirmer sa capacité à représenter des diffusions anormales.

#### b) Concentration de surface dépendant du temps

ROUSSIS (106) a supposé que le modèle en mode dual avec la concentration de surface dépendant du temps, avec un équation similaire à celle de CRANK (Equation 5.7), pourrait représenter plusieurs types de cinétiques de sorption. Mais, cet auteur n'a pas appliqué son résultat à son étude sur la diffusion de l'eau dans l'acétate de cellulose (106,107).

c) Solubilité dépendant du temps

PETROPOULOS (92) a aussi considéré que la solubilité (S) est influencée par la relaxation des macromolécules. Il a représenté cet effet par une équation de C en t similaire à celle proposée par ROUSSIS (106) pour  $S = C/A$ . Ainsi, il a réussi à générer plusieurs types de cinétiques anormales.

5.3.3 Séparation des paramètres de relaxation et de diffusion

BERENS (13) a étudié la diffusion du chlorure de vinyl dans une couche mince de PVC granulaire. Il a observé un comportement particulier, illustré dans la Figure 5.4 On y voit qu'au fur et à mesure que le temps avance, le comportement de la variation de la masse s'éloigne du comportement fickien .

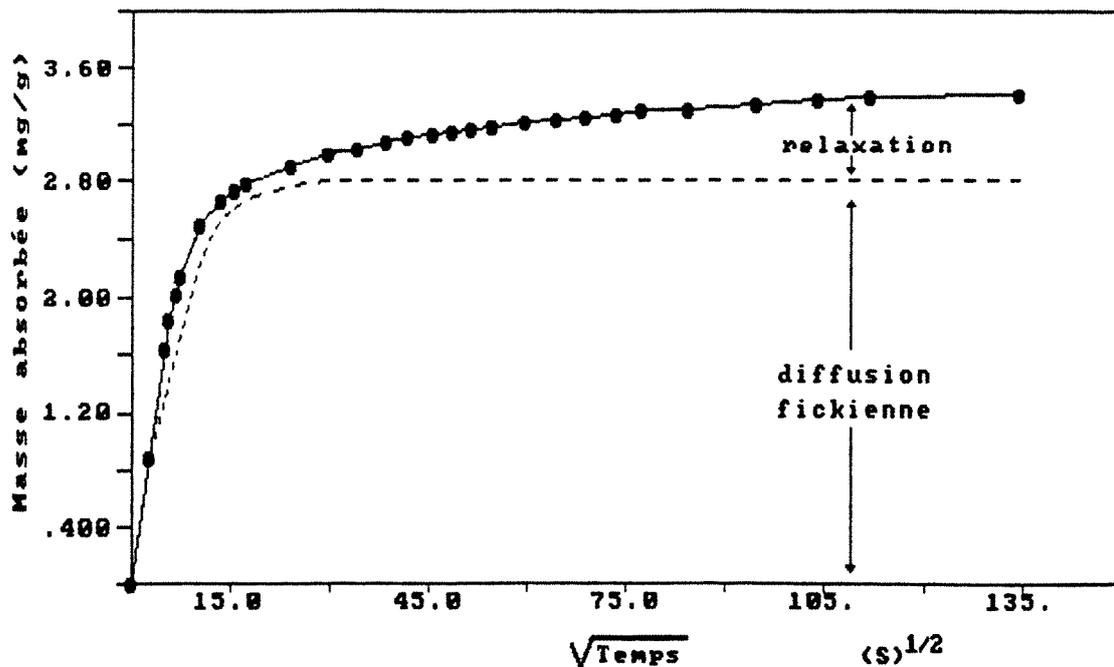


FIGURE 5.4 : Schéma de la séparation des paramètres : diffusion et relaxation (d'après 13).

Pour représenter ce comportement BERENS et HOPFENBERG (15) ont proposé un modèle avec une séparation explicite entre l'effet de la diffusion fickienne et celui de la relaxation. Ainsi, ils ont découpé le gain de masse ( $M_t$ ) en deux parties :

$$M_t = M_{t,F} + M_{t,R} \quad 5.19$$

Ils ont représenté la contribution fickienne ( $M_{t,F}$ ) par une solution analytique de l'équation 5.6 qui peut être trouvée dans des ouvrages classiques (33). La contribution de la relaxation ( $M_{t,R}$ ), de son côté, a été approchée par une équation du type premier ordre dans le temps. Ce modèle a au moins quatre paramètres ajustables, car les variations des masses à l'équilibre ( $\Delta M_\infty$ ) sont aussi ajustables. Malgré sa capacité à représenter les points expérimentaux, il serait très difficile de le justifier physiquement.

Plus récemment, CAMERA-RODA et SARTI (26) ont repris cette idée (15) et ont proposé un autre modèle également empirique mais exprimé en flux volumique ( $J$ ) :

$$J = - D_f \nabla \omega_1 - \left( D_R \nabla \omega_1 + \lambda \frac{\partial J_R}{\partial t} \right) \quad 5.20$$

Le premier terme à droite de l'égalité correspond à la contribution fickienne ( $J_F$ ), tandis que le deuxième terme est la contribution due à la relaxation ( $J_R$ ) avec un temps de relaxation ( $\lambda$ ) explicite. La dérivée partielle de  $J_R$  en fonction du temps est possible parce que ces auteurs ont considéré la vitesse globale du système comme négligeable.

L'équation 5.20 jointe à l'équation de continuité constitue un modèle capable de représenter une grande variété de cinétiques anormales en fonction du nombre de DEBORAH ( $D^{Deb}$ ) (Figure 5.5). Les anomalies s'accroissent avec l'augmentation du rapport  $D_R/D_f$ . Malgré la base physique de chacun des termes, l'interprétation quantitative des paramètres ajustables reste délicate.

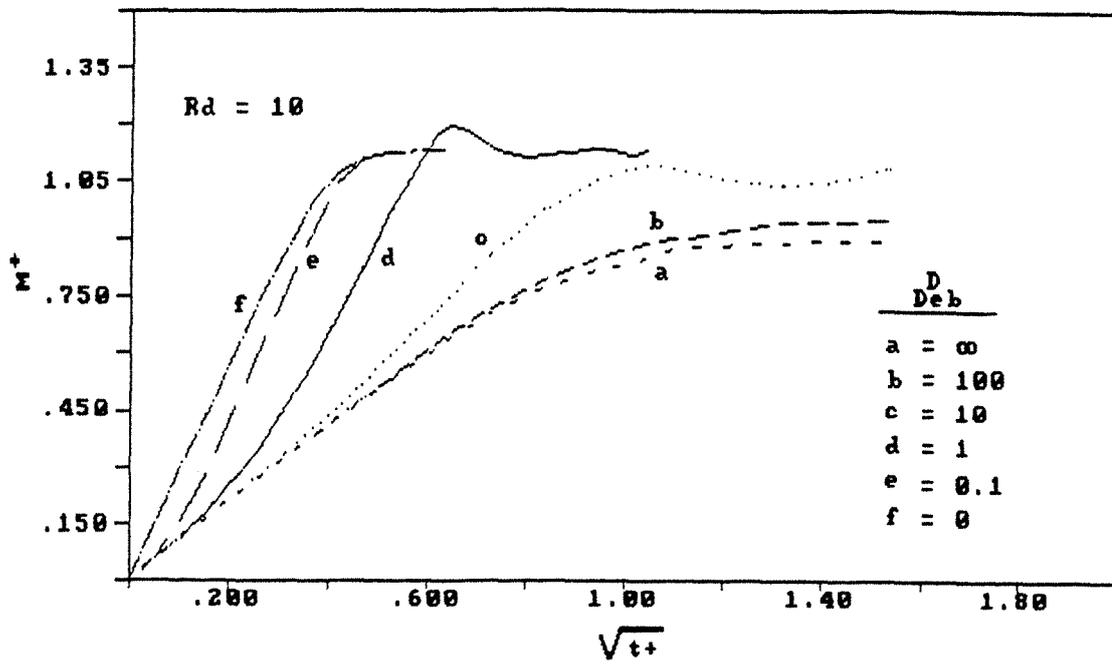


FIGURE 5.5. Cinétiques de sorption générées par le modèle de CAMERA-RODA et SARTI (26).

### 5.3.4 Diffusion fickienne : coordonnées lagrangiennes

Jusqu'ici, tous les modèles sont physiquement limités, en dépit de leur capacité à représenter des résultats expérimentaux. Ils ne considèrent pas tous les modes de déformation. En plus, on a normalement attaqué le problème via la diffusivité et les conditions limites au détriment du potentiel chimique. Justement, les contraintes générées lors de la déformation du produit, affectent plutôt le potentiel chimique que la diffusivité. Ainsi, la définition du potentiel chimique (Equation 5.16) doit-elle être complétée.

Sur la déformation du matériau on peut toujours faire deux considérations vis-à-vis de ces modèles :

a) physique : le terme convectif dans l'équation de la continuité ( $v_2 \cdot \nabla \rho_1$  par exemple) ne peut pas être négligé (3).

b) physico-mathématique : même si on accepte que le terme convectif est nul, on ne peut pas appliquer la solution analytique de l'équation 5.6 parce que (L) la dimension caractéristique du corps change. Par conséquent, son utilisation avec  $L = L_0$  donne une fausse dépendance de D avec la concentration (119). Dans ce cas, on doit se tourner vers l'intégration de l'équation 5.6 par des méthodes numériques, soit par différences finies<sup>(1)</sup>, soit par éléments finis.

Les solutions des problèmes à frontières mobiles commencent par la définition des repères<sup>(2)</sup> et des coordonnées. Dans le cas où la déformation n'implique que des variations des dimensions du corps, la solution envisagée est l'utilisation des coordonnées lagrangiennes. Dans ce cas, chaque particule du polymère est liée à une position dans un système de référence indépendant du temps. Ce système appelé aussi "coordonnées solides ou matérielles", est appliqué à des problèmes de diffusion de solvant dans des polymères, soit avec des modèles fickiens (24,120), soit avec des modèles visco-élastiques (25,43). Il est aussi utilisé dans les équations de la théorie du volume libre (71) appliquées à la diffusion de solvant/soluté dans les polymères. On le retrouve également dans des problèmes de séchage de milieux déformables (48,65,119).

La coordonnée lagrangienne ( $\xi$ ), pour des systèmes simples dont les équations du mouvement ne sont pas nécessaires à la solution des problèmes de diffusion, s'écrit (16) :

$$d\xi = \frac{\rho_2}{\rho_2^0} \left( \frac{z}{\xi} \right)^i dz$$

5.21

---

(1) Cet auteur présente dans sa thèse de M.Sc. (38), les techniques à maillage fixe ou mobile. Dans le premier cas, le nombre de points nodaux change au fur et à mesure que la surface se déplace. Dans le second, il reste constant. C'est l'écartement entre les points qui change avec le temps.

(2) Un repère ou système de références est un ensemble d'objets stratégiquement placés de façon que les distances entre eux ne changent pas avec le temps d'observation. Alors, un système de coordonnées associé à un repère sera égal à un autre système de coordonnées associé à une autre repère si l'orientation des axes des coordonnées par rapport aux vecteurs unitaires est la même (111).

C'est justement le rapport entre les masses spécifiques qui est responsable de la transformation d'un système mobile [ $\rho_2 = f(C)$ ] en un système fixe [ $\rho_0_2 = \text{constant}$ ]. L'équation 5.21 s'applique à la diffusion unidimensionnelle dans un film ( $i = 0$ ), et à la diffusion radiale dans un cylindre ( $i = 1$ ) et dans une sphère ( $i = 2$ ).

Maintenant, pour changer de système de coordonnées dans l'équation de la diffusion, il faut l'établir complètement pour un système polymère/solvant. Le départ est toujours les équations de la continuité appliquées au solvant ( $\rho_1$ ) et au polymère ( $\rho_2$ ) (en massique) :

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \vec{\nabla} (\rho_1 \vec{v}_1) = 0 \quad 5.22$$

$$\frac{\partial \rho_2}{\partial t} + \vec{\nabla} (\rho_2 \vec{v}_2) = 0 \quad 5.23$$

Il est intéressant d'écrire le flux du solvant en terme de la vitesse du polymère (cas b.2 dans le Tableau 5.1) [ $J = \rho_1 (v_1 - v_2)$ ]. Ainsi, l'équation 5.22 peut être présentée comme :

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \vec{\nabla} (\rho_1 \vec{v}_2) = \vec{\nabla} (\rho_1 (\vec{v}_1 - \vec{v}_2)) \quad 5.24$$

Le flux est calculé à partir de la loi de FICK (Equation 5.2), il peut s'écrire :

$$\rho_1 (\vec{v}_1 - \vec{v}_2) = \frac{\rho D_{12}}{1 - \omega_1} \vec{\nabla} \omega_1 \quad 5.25$$

L'équation 5.25 est écrite en terme de fraction massique ( $\omega_1 = \rho_1/\rho$  où  $\rho = \rho_1 + \rho_2$ ). Néanmoins, il est convenable de travailler en fraction massique, mais basée sur la masse du polymère, car celle-ci demeure constante ( $X_1 = \rho_1/\rho_2$ ). Quand le solvant est l'eau, il est commun d'appeler X le taux d'humidité, la teneur en eau ou simplement l'humidité.

$$\rho_1 (\vec{v}_1 - \vec{v}_2) = \frac{\rho D_{12}}{1 + X_1} \vec{\nabla} X = \rho_2 D_{12} \vec{\nabla} X \quad 5.26$$

En remplaçant l'équation 5.26 dans l'équation 5.24 et en utilisant l'équation 5.23, on obtient l'équation de la diffusion, toujours en coordonnées cartésiennes :

$$\rho_2 \left( \frac{\partial X}{\partial t} + \vec{v}_2 \cdot \vec{\nabla} X \right) = \vec{\nabla} \cdot (\rho_2 D_{12} \vec{\nabla} X) \quad 5.27$$

Le deuxième terme à gauche est le terme convectif normalement négligé dans l'équation 5.6. Le terme dans la parenthèse est une dérivée matérielle (DX/Dt), qui représente la dérivé temporelle de X à une vitesse  $v_2$ .

Dans un repère spatial, si Z est la distance entre un point dans le polymère et l'origine des coordonnées cartésiennes,  $v_2$  dans ce repère est sa variation temporelle (dZ/dt). Par contre, si on utilise les coordonnées lagrangiennes, la distance à ce même point sera  $\xi$  dans un repère matériel, et comme  $\xi$  est constant,  $d\xi/dt$  est nul. On peut ainsi affirmer :

$$\left( \frac{DX}{Dt} \right)_z \equiv \left( \frac{\partial X}{\partial t} \right)_\xi \quad 5.28$$

Ceci étant, il est habile de présenter l'équation de la diffusion en coordonnées Lagrangiennes, sous une forme identique à l'équation classique (l'équation 5.6). Ainsi, l'équation 5.27 devient en coordonnées rectangulaires pour une dimension :

$$\left( \frac{\partial X}{\partial t} \right)_\xi = \frac{\partial}{\partial \xi} \left( D_{12} \left( \frac{\rho_2}{\rho_0} \right)^2 \frac{\partial X}{\partial x} \right) \quad 5.29$$

puis en coordonnées cylindriques :

$$\left( \frac{\partial X}{\partial t} \right)_\xi = \frac{1}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \xi D_{12} \left( \frac{\rho_2}{\rho_0} \right)^2 \left( \frac{z}{\xi} \right)^2 \frac{\partial X}{\partial x} \right) \quad 5.30$$

et enfin en coordonnées sphériques :

$$\left(\frac{\partial X}{\partial t}\right)_{\xi} = \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \xi^2 D_{12} \left(\frac{\rho_2}{\rho_0}\right)^2 \left(\frac{z}{\xi}\right)^4 \frac{\partial X}{\partial x} \right) \quad 5.31$$

Par comparaison de l'équation 5.29 avec l'équation 5.6, on observe un rapport entre la diffusivité apparente  $D$  et la diffusivité vraie  $D_{12}$ , qui s'écrit :

$$D = D_{12} \left(\frac{\rho_2}{\rho_0}\right)^2 \left(\frac{z}{\xi}\right)^{2i} \quad 5.32$$

où  $i = 0$  pour un film,  $i = 1$  pour un cylindre long et  $i = 2$  pour une sphère. Nous pouvons remarquer que le coefficient  $D^v_1$  défini par CRANK (33) comme le coefficient de diffusion du solvant dans le repère barycentrique volumique, est en fait le  $D$  présenté ci-dessus.

Finalement, on peut rappeler que les équations 5.29, 5.30 et 5.31 sont celles d'un modèle dit fickien, applicables à des matériaux déformables, où le flux total est pris en considération et où les contraintes internes générées par la diffusion peuvent être négligées. Si jamais la diffusion s'avère anormale, des modèles plus complexes seront utilisés.

### 5.3.5 Diffusion dans des corps élastiques

Les modèles décrits dans ce sous-chapître permettent de représenter la diffusion anormale dans un polymère qui présente un comportement de solide élastique ( $De_b \gg 1$ ). Ceci est fait indépendamment de la classification de la diffusion comme élastique, si  $D^{De_b} \gg 1$  ou visqueuse si  $D^{De_b} \ll 1$  (123,129).

Les modèles sont devenus plus complets et sophistiqués grâce à la thermodynamique des processus irréversibles (T.P.I.) appliquée à la diffusion matérielle dans les fluides complexes déformables. Cette association permettrait d'arriver au but final qui est la formulation d'un problème de transfert et de mécanique couplés.

Le flux diffusionnel ( $J_1$ ) selon la T.P.I. (43,83, 85) s'écrit :

$$\vec{J}_1 = -\frac{L_{11}}{T} \vec{\nabla} \mu \quad 5.33$$

On voit qu'à partir des variables d'état, on doit exprimer le potentiel chimique ( $\mu$ ), les contraintes ( $\sigma_{ij}$ ) et même l'entropie ( $S$ ) si le processus est non-isotherme. L'équation 5.33 est en accord avec la seconde loi de la thermodynamique tant que le coefficient phénoménologique ( $L_{11}$ ) est positif ( $T$  en Kelvin), même pour les matériaux visco-élastiques (28).

a) Modèle de DORGHIERI et al. (40)

DORGHIERI et al. (40) ont proposé un modèle pour la diffusion d'un solvant dans un caoutchouc enchevêtré. Ils ont considéré ce système comme un mélange incompressible avec un comportement élastique non linéaire. Ceci étant, ils ont calculé le potentiel chimique ( $\mu$ ) à partir de l'énergie libre de HELMHOLTZ ( $\mathbf{A}$ ) pour un nombre de moles  $n$  :

$$\mu = \left( \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial n_1} \right)_{T, K_2, n_2} \quad 5.34$$

L'énergie libre de HELMHOLTZ d'un mélange s'écrit<sup>(1)</sup> :

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}_1^0 n_1 + \mathbf{A}_2^0 n_2 + RT \left[ n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + \chi n_1 \ln \phi_2 + \frac{v}{2N} \sum_i h_i \right] \quad 5.35$$

où  $h_i$  prend en compte la dilatation ( $K_i$ ), par l'expression suivante :

$$h_i = K_i^2 - 1 + \frac{v'}{v} \left[ \frac{A_i}{B_i} - \ln \left( \frac{A_i B_i^3 + A_i^2 B_i - A_i^2}{B_i^4} - 1 \right) \right] \quad 5.36$$

---

(1) Cette équation a été établie empiriquement par P.J. FLORY et B. ERMAN (1981), *Macromolécules*, 15, 800-806, cités par (40).

Le modèle se complète avec l'expression du flux, et pour une sphère, le cas le plus complexe, il se présente ainsi :

$$\vec{J}_1 = \left[ L_{11} \left( \frac{\partial \mu}{\partial X} \right)_{K, K_2} \frac{\partial X}{\partial r} + 2 L_{11} \left( \frac{\partial \mu}{\partial K_1} \right)_{X, K_2} \frac{\partial K}{\partial r} \right] \vec{\delta}_r \quad 5.37$$

Dans le cas de diffusion dans une sphère, le flux diffusionnel a deux contributions explicites : l'une associée au gradient de concentration (X), l'autre au gradient de la dilatation (K). En revanche, pour la diffusion dans un film (plaque plane infinie), le deuxième terme de droite est nul, parce que la déformation normale à l'axe de pénétration du solvant est uniforme sur toute l'épaisseur ( $\partial K / \partial Z = 0$ ). De toute façon, la déformation est prise en compte implicitement dans la définition de  $\mathbf{H}$  (Equation 5.35).

Par substitutions successives des équations 5.34 à 5.37 et en appliquant l'équation du flux à l'équation de continuité propre, on obtient le modèle pour la diffusion en régime transitoire. DORGHIERI et al. (40) ont résolu numériquement leur modèle appliqué à une sphère et à un film avec et sans une contrainte externe. La simulation de la diffusion est montrée dans la Figure 5.6.

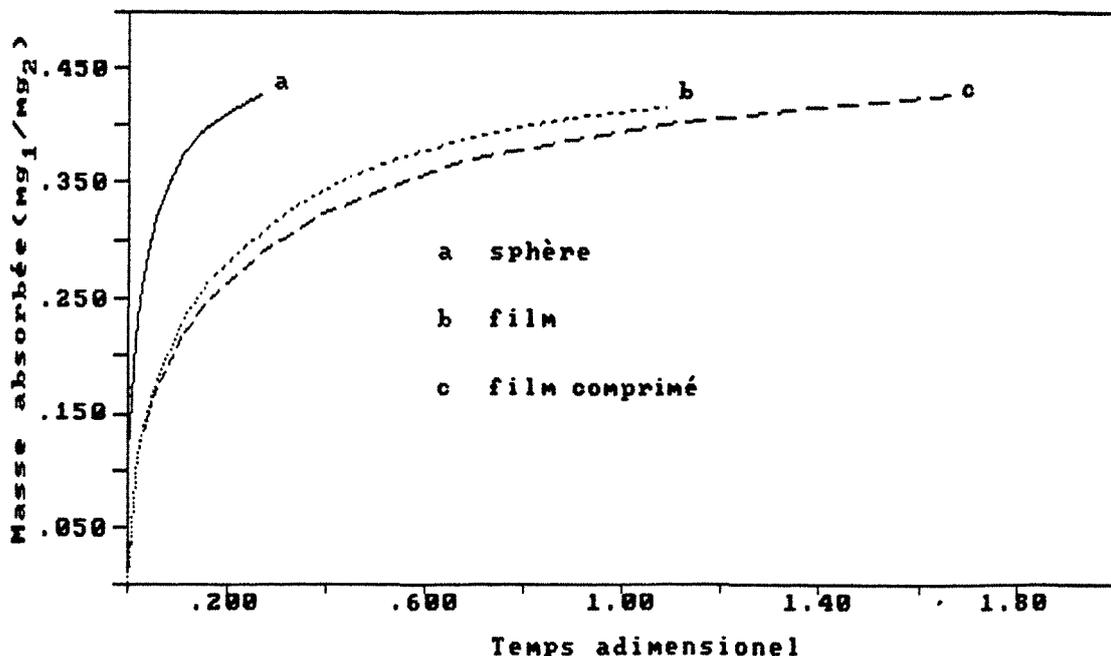


FIGURE 5.6 : Simulation de cinétiques de sorption de l'eau dans un gel de caoutchouc (d'après 40).

On voit que les cinétiques simulées seraient classées graphiquement comme étant fickiennes. En fait, SOUTHERN et THOMOS (112) ont trouvé expérimentalement des cinétiques fickiennes de gonflement du caoutchouc, pour des faibles taux d'humidité ( $X < 1 \%$ ). Il est aussi intéressant de remarquer que le modèle confirme l'effet (ce qui semblait évident) d'une contrainte externe sur un film : la cinétique d'absorption est moins importante que celle sans contrainte.

b) Modèle de MRANI et al (83)

Très récemment, MRANI et al (83) ont proposé un modèle théorique applicable au séchage des polymères et des gels qui se comportent comme un corps élastique. Nous présentons ici le modèle pour la diffusion isotherme. Les équations d'état (en massique) proposées sont :

$$\mu = \mu^o + \frac{\partial \mu}{\partial X} (X - X_o) - \frac{3K\beta}{\rho_1} \gamma_{zz} \quad 5.38$$

$$\sigma_{ij} = \lambda' \gamma_{zz} \delta_{ij} + 2\mu' \gamma_{ij} - 3K\beta (X - X_o) \delta_{ij} \quad 5.39$$

Ces équations sont valables dans le cas de transformations infinitésimales de la matrice de polymère, obéissant à un comportement linéaire isotrope. Le flux diffusionnel est obtenu par substitution de l'équation 5.38 dans l'équation 5.33. En unidimensionnel celle-ci se présente comme :

$$J_1 = - \left[ \frac{L_{11}}{T} \left( \frac{\partial \mu}{\partial X} \right)_{T, \sigma_{ij}} \right] \frac{\partial X}{\partial z} + \left[ \frac{3K\beta}{\rho_1} \frac{L_{11}}{T} \right] \frac{\partial \gamma_{ii}}{\partial z} - \left[ \frac{3K\beta}{\rho_1} \frac{L_{11}}{T} \gamma_{ii} \right] \frac{\partial \rho_1}{\partial z} \quad 5.40$$

L'équation 5.40 est plus complexe que l'équation 5.37. On y voit aussi une contribution due au gradient du taux d'humidité et une autre due au gradient de déformation. Le troisième terme est couplé en contrainte, déformation et concentration, le rapport entre la contrainte et la concentration étant implicite dans le coefficient d'expansion ( $\beta$ ).

$$\beta = \frac{1}{9K} \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial X} \delta_{ij} \quad 5.41$$

En plus, étant donné que  $\rho_1$  est une fonction de  $X$ , selon par exemple, le principe d'additivité des volumes :

$$\rho_1 = \frac{\rho_1^0 \rho_2^0}{\rho_1^0 + \rho_2^0 X} \quad 5.42$$

l'équation pourrait être présentée en gradient de deux variables d'état ( $X$  et  $\gamma_i$ ). Dans ce cas, les paramètres des deux gradients seraient modifiés et l'identification du coefficient de diffusion mutuelle par ce modèle pourrait s'avérer difficile.

### c) Limitations des modèles élastiques

L'avance des modèles élastiques par rapport à ceux dits classiques est nette. Toutefois, ils ont une application restreinte car ils ne sont pas capables de prendre en compte les mécanismes de la relaxation moléculaire et ses conséquences (visco-élasticité).

Il y a aussi une limitation conceptuelle. En fait, l'énergie libre de HELMHOLTZ ( $\mathcal{H}$ ) pour un mélange élastique a trois contributions (69) : a) un terme idéal ; b) un terme dû à l'énergie de mélange; c) et un terme dû à la déformation de la matrice par le pénétrant. Or, dans le modèle de DORGHIERI et al (40), la définition donnée par l'équation 5.35 ne prend pas en compte une contribution explicite due à la déformation de la matrice. D'un autre côté, on ne voit pas non plus, dans l'équation 5.38 (83) la contribution due au mélange. En fait, ces auteurs considèrent les polymères comme deux milieux distincts : solvant et polymère, tandis que les gels de polymères sont plutôt des solutions.

### 5.3.6 Diffusion dans des corps visco-élastiques

On a vu (chapitre 5.2) que même dans un milieu qui se comporte comme un solide élastique, si l'échelle de temps de la rhéologie du milieu est comparable à celle de la diffusion massique (nombre de DEBORAH diffusif de l'ordre de l'unité), le phénomène de relaxation moléculaire perturberait la diffusion.

Dans ce cas, la diffusion serait visco-élastique et donc les modèles présentés ci-dessus seraient limités. Heureusement, des modèles de diffusion visco-élastique plus complets ont été développés récemment.

a) Modèle de NEOGI (85)

NEOGI (85) a usé du formalisme de la T.P.I. pour exprimer mathématiquement un phénomène de diffusion dépendant du temps, c'est-à-dire, pour des fluides visco-élastiques. En fait, le modèle est en complète analogie avec la rhéologie et l'équation proposée ressemble à l'équation 3.21 comme on peut le voir :

$$J = - \int_0^t \eta(t-t') \nabla C_1(z, t') dt' \quad 5.43$$

Dans ce cas, la fonction de relaxation diffusionnelle  $[\eta(t)]$  s'écrit (86) :

$$\eta(t) = D_i \delta(t) + \frac{1}{\lambda} (D_o - D_i) e^{-\frac{t}{\lambda}} \quad 5.44$$

Dans l'équation 5.44,  $D_o$  est le coefficient de diffusion à flux zéro par analogie avec la viscosité au taux de déformation nulle. En réalité,  $D_o$  et  $D_i$  sont, ici aussi, des fonctions en  $(\partial\mu/\partial X)$ . Ce modèle est capable de générer une ample variété de cinétiques, y compris fickiennes (pour  $10^{-1} < D^{Deb} < 10^2$ ) et aussi des cinétiques avec des oscillations, comme celles montrées dans la figure 5.5 (26). De toute façon, l'identification du coefficient de diffusion mutuelle semble difficile avec ce modèle.

b) Modèle de DURNING et TABOR (43)

DURNING et TABOR (43) ont développé (avec le minimum possible d'empirisme) un modèle théorique de diffusion d'un solvant dans une solution de polymère concentrée, applicable à la région de la transition vitreuse. Ce modèle est, en fait, une version plus complète, mais développée indépendamment, de celui proposé auparavant par JACKLE et FRISCH (60).

L'idée physique, commune aux deux versions (43, 60), est que la diffusion du solvant dans un polymère cause une dilatation locale de la matrice. Comme la réponse du polymère (la relaxation moléculaire) est particulièrement lente dans le domaine de la transition vitreuse, on voit apparaître un retard dans le potentiel chimique. Alors, celui-ci doit avoir un terme idéal, dépendant de la concentration augmenté d'un terme fonction de la dilatation et de son histoire.

Par souci didactique, on réécrit l'expression du flux diffusionnel, selon la T.P.I. linéaire [ $J_1 = \rho_1 (v_1 - v_2)$ ] :

$$J_1 = - \frac{\Omega \rho}{\omega_2 M_1 \rho_2} \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial z} \right) \quad 5.45$$

Comme toujours, on doit maintenant trouver une expression pour le potentiel chimique :

$$\frac{1}{M_1} (\mu_1 - \mu_1^o) = \left( \frac{\rho_2}{\rho_2^o} \right)^2 \left[ \frac{\partial}{\partial \rho_1} \left( \frac{\Phi^v}{\rho_2 / \rho_2^o} \right) \right]_{\rho, T, \{\alpha\}} \quad 5.46$$

Pour le calcul de la densité de l'énergie libre de GIBBS, les auteurs ont utilisé deux méthodes indépendantes. Pour cela ils ont considéré : a) que la déformation de la matrice du polymère est infinitésimale et localement homogène ; b) une petite divergence de  $v_2$ . En plus, ils ont fait l'hypothèse que la densité d'énergie libre de GIBBS ( $\Phi^v$ ) de la solution est la somme de la densité d'énergie libre du mélange des composants purs et non déformés ( $\Phi^m$ ) et d'un terme dépendant du flux ( $\Phi^f$ ). Ainsi, ils ont écrit :

$$\Phi^v = \Phi^m + \Phi^f \quad 5.47$$

Si on choisit le modèle des treillis transitoires pour le calcul de  $\Phi^v$ , on peut écrire une équation pour le potentiel chimique, comme :

$$\mu_1 - \mu_1^o = RT f(\rho_2, T, P) + \bar{V}_1 G_{o,T} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_T(\rho_2, t - t') \cdot \text{Tr} \left( \frac{1}{2} \dot{\gamma}_2(z, t') \right) dt \quad 5.48$$

où  $f$  est la partie de l'activité du solvant dépendant de la composition.  $G_{0,T}$  et  $\Phi_T$  sont respectivement le module de cisaillement instantané du polymère et la fonction de relaxation.  $\dot{\gamma}_2$  est le taux de variation infinitésimale de la déformation. On doit remarquer ici, que le terme intégral n'a pas été transposé de la rhéologie. Il est en effet l'intégration de l'équation de conservation du modèle des treillis transitoires, qui dit que les jonctions du réseau sont en mouvement intime avec le polymère.

Pour la diffusion uni-dimensionnelle, on peut écrire :

$$T_r\left(\frac{1}{2}\dot{\gamma}_2\right) = \frac{\partial v_2^z}{\partial z} \quad 5.49$$

et avec la transformation des coordonnées :

$$\frac{\partial v_2^z}{\partial z} = \frac{\rho_2}{\rho_1 \rho_2} \left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_\xi \quad 5.50$$

Donc, par substitutions successives des équations 5.45 à 5.50, on obtient le flux massique, qui se présente en uni-dimensionnel selon :

$$J_1 = -D \frac{\partial C}{\partial \xi} - D' \frac{\partial}{\partial \xi} \int_{-\infty}^t \phi(t-t') \left(\frac{\partial C}{\partial t'}\right) dt' \quad 5.51$$

On y voit la contribution fickienne, avec le coefficient de diffusion  $D$  relié au coefficient  $D_{12}$  par l'équation 5.32. On y voit aussi la contribution, ou mieux, la perturbation causée par la rhéologie du milieu qui se traduit par une fonction relaxation  $[\phi(t)]$  et le module instantané ( $G_0$ ) évalué à la composition moyenne ( $C$ ) ; le coefficient de ce terme est ( $D'$ ) :

$$D' = \frac{D \bar{V}_1}{RT} \frac{1}{\omega_2} \left(\frac{\partial f}{\partial \omega_1}\right)^{-1} \rho \hat{V}_1 G_0 \quad 5.52$$

De plus, par comparaison entre la loi de FICK et la T.P.I., le coefficient de diffusion mutuelle ( $D_{12}$ ), s'écrit :

$$D_{12} = \frac{\Omega RT}{M_1 \rho_2} \left( \frac{\partial f}{\partial \omega_1} \right)_{T,P} \quad 5.53$$

L'équation de la diffusion d'un solvant dans une solution concentrée de polymères, pour de petits gradients de concentration, en régime transitoire, s'écrit en définitive :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial \xi^2} + D' \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} \int_{-\infty}^t \phi(t - t') \left( \frac{\partial C}{\partial t'} \right) dt' \quad 5.54$$

Pour la diffusion du solvant dans un échantillon sphérique, le modèle de DURNING et TABOR (43) se présente ainsi (25) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \xi^2 \frac{\partial C}{\partial \xi} \right) + D' \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[ \xi^2 \frac{\partial}{\partial \xi} \int_{-\infty}^t \phi(t - t') \left( \frac{\partial C}{\partial t'} \right) dt' \right] \quad 5.55$$

Ce modèle est capable de rendre compte des mouvements browniens des chaînes de macromolécules. D'après l'équation 5.51, il existe une situation de flux nul ( $J_1 = 0, v_1 = v_2$ ) où le phénomène de la relaxation moléculaire est compensé par des gradients de concentrations générés. Il est bien évident que ce phénomène équivaldrait à un état métastable, comme le prévoit la théorie cinétique de la transition vitreuse (88).

DURNING et TABOR (43) ont résolu analytiquement leur modèle appliqué à un film de polymère qui se comporte comme un fluide de MAXWELL. Aussi bien pour la sorption en échelon que pour la sorption oscillante, le modèle représente des cinétiques de sorption non-fickienne, en fonction du nombre de DEBORAH ( $D^D_{eb}$ ). CAIRAULT et al. (25) ont aussi discuté ce modèle pour la diffusion de l'eau dans le gel de polyacrylamide, en sorption oscillante.

Plus récemment, MEHDIZADEH et DURNING (80) ont étudié la diffusion de benzène dans le polystyrène dans le domaine de la transition vitreuse. Quelques comparaisons entre la prédiction théorique et des valeurs expérimentales sont montrées dans la Figure 5.7 (a, b, c). On y voit clairement que la théorie prédit les cinétiques, c'est-à-dire, que les cinétiques générées ont la même forme que celles qui sont obtenues expérimentalement. Il y a un intervalle de sorption (Figure 5.7 b) où les cinétiques se superposent ; pour les domaines de concentration (C) plus faible, la théorie sur-évalue la cinétique expérimentale ; ce comportement s'inverse avec l'augmentation de C. Ceci doit indiquer qu'il y a un problème d'évaluation des propriétés physiques. Cette idée s'impose encore plus fortement quand on regarde la Figure 5.7 d : la théorie a réussi à représenter l'expérience quand on a ajusté un paramètre  $D^*/D_{Deb}^D = f(D')$ .

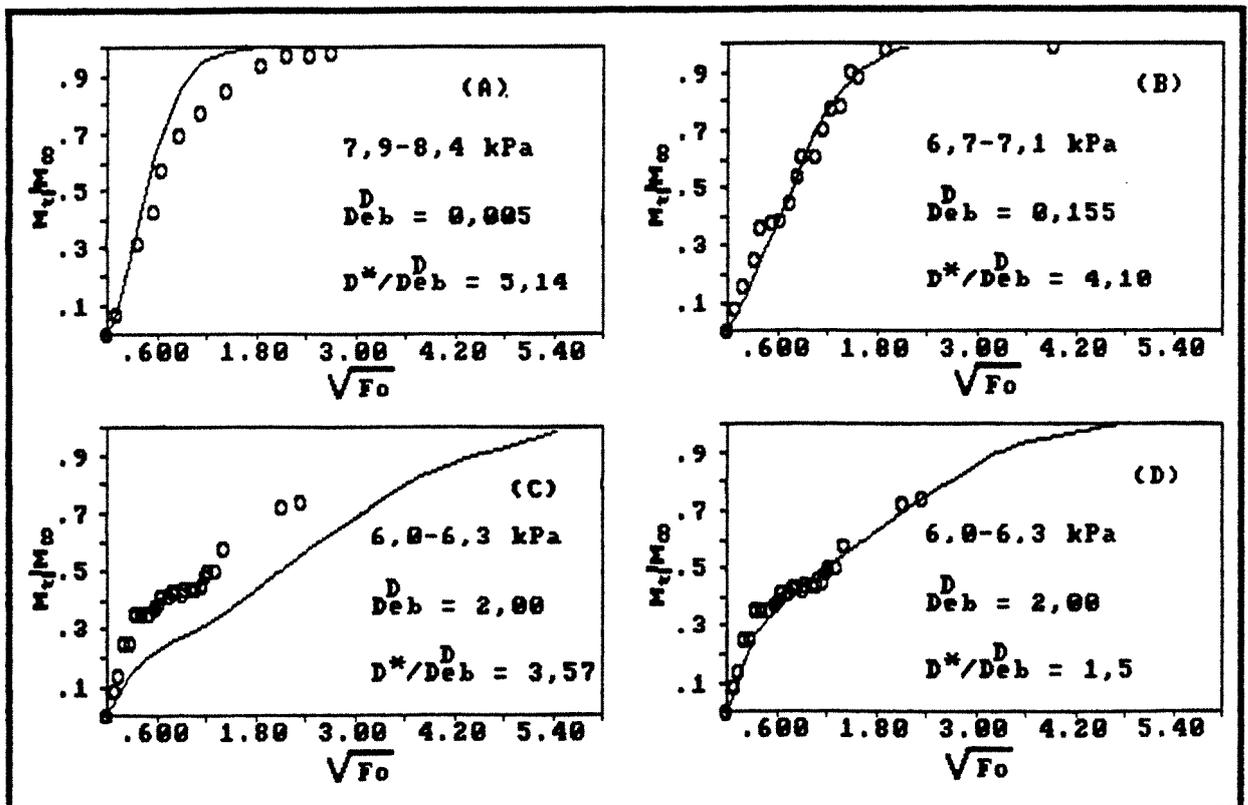


FIGURE 5.7 : Comparaison entre des cinétiques expérimentales (o) et théoriques (-) de sorption de benzène dans le polystyrène, à 35°C [d'après (80)].

Finalement, on doit se souvenir des limitations conceptuelles du modèle : faible gradient de concentration, additivité des volumes (ce qui n'est pas évident dans les solutions concentrées) et petites déformations.

c) Modèle de CARBONELL et SARTI (28)

Intéressés par la formulation d'un modèle de diffusion visco-élastique plus complet, CARBONELL et SARTI (28) ont posé un problème de diffusion et de mécanique couplées, où interviennent les champs de concentration, de déformations et de contraintes, tous inconnus.

La principale difficulté est, comme toujours, d'exprimer l'énergie libre de HELMOLTZ en fonction des trois paramètres d'état et de leur histoire. CARBONELL et SARTI (28) ont écrit une équation pour l'énergie libre de HELMOLTZ<sup>(1)</sup>, d'un corps visco-élastique sujet à une déformation due à une variation de concentration et calculé alors le potentiel chimique ( $\mu$ ) :

$$\mu = \mu^o - \frac{\beta}{\rho} \text{Tr}\sigma - \int_{-\infty}^t \frac{\partial G_3}{\partial t'}(t - t') \omega_1(t') dt' \quad 5.56a$$

avec

$$\mu^o = \mu_o - \gamma(0) + \left[ M(0) - \frac{3\beta^2}{\rho} G_2(0) \right] \omega_1 \quad 5.56b$$

où  $\mu_o$  est une expression incluant implicitement la contribution du potentiel chimique dû au mélange. La fonction mémoire  $G_3(t)$  est, de son côté, donnée par :

$$G_3(t - t') = M(t - t') - \frac{3\beta}{\rho} G_2(t - t') \quad 5.57$$

---

(1) D'après l'équation de l'énergie libre de HELMOLTZ d'un corps visco-élastique sujet à un rétrécissement thermique, proposée par CHRISTENSEN et NAGHDI (1967), Acta Mecanica, III, 1-12 (Cité par 28).

Le potentiel chimique est alors dépendant explicitement de la concentration par le premier terme de l'équation 5.56a, de la valeur instantanée des contraintes, par le deuxième terme et de l'histoire de la déformation par le troisième.

Substituant les équations 5.56 dans l'équation constitutive du flux unidimensionnel (équation 5.33), on obtient :

$$J_1 = -\frac{L_{11}}{T} \left\{ \frac{\partial \mu^0}{\partial \omega_1} \frac{\partial \omega}{\partial z} - \frac{\beta}{\rho} \frac{\partial \text{Tr} \sigma}{\partial z} + \int_{-\infty}^t \frac{\partial G_3}{\partial t'} (t - t') \frac{\partial \omega_1}{\partial z} dt' \right\} \quad 5.58$$

Dans le cas d'un corps élastique, le terme incluant la fonction mémoire est nul. Donc, l'équation 5.58 devient une équation de diffusion élastique (chapitre 5.3.5). D'un autre côté, avec un film infini sous l'action d'une contrainte externe, le champ de contrainte normale au flux peut être uniforme. Alors, le deuxième terme s'annule et l'équation 5.58 devient semblable à l'équation proposée théoriquement par DURNING et TABOR (43). Mais, de toute façon, pour un corps viscoélastique, qui se comporte à la fois comme un fluide et un solide élastique, le terme avec  $\text{Tr}(\sigma)$  est dépendant du temps et peut être exprimé en fonction d'une variable d'état primitive, comme l'ont fait DURNING et TABOR (43).

Si le modèle de CARBONELL et SARTI (28) est vraiment le plus complet, ses bases empiriques conduisent à la prudence lors de son application, surtout dans le domaine de la transition vitreuse. Et puis, il lui manque encore une validation expérimentale.

#### **5.4 LE COEFFICIENT DE DIFFUSION : THEORIES DU VOLUME LIBRE**

L'application des théories de la diffusion présentées ci-dessus exige la connaissance préalable des propriétés physico-chimiques du matériau en question (solvant et polymère), y compris du coefficient de diffusion mutuelle. Quelques auteurs envisagent la détermination expérimentale des paramètres de leur modèle, comme MRANI et al. (83). D'autres (25,43,80) font appel à la théorie du volume libre.

Nous nous proposons de présenter ici les théories du volume libre, normalement à caractère prédictif, particulièrement utile au calcul et/ou à sa correction en température du coefficient de diffusion mutuelle. Plusieurs autres équations existent dans la littérature, essentiellement corrélatives.

#### 5.4.1 Théorie de FUJITA (47)

FUJITA (47) a été le premier auteur à appliquer la théorie du volume libre à la diffusion de solvant dans des systèmes polymères/solvant. Son idée est que le coefficient de diffusion est directement lié à la mobilité du solvant et que celle-ci dépend du volume libre fractionnel moyen du système [ $f(T, \phi_1)$ ] selon :

$$D = RT A_d e^{-\frac{B_d}{f(T, \phi_1)}} \quad 5.59$$

$A_d$  et  $B_d$  sont des constantes indépendantes de la température ( $T$ ) et de la concentration volumique ( $\phi_1$ ). Le volume libre fractionnel moyen  $f(T, \phi_1)$  peut être approché comme fonction linéaire de  $\phi_1$ , selon l'équation 5.60, valable pour de petites valeurs de  $\phi_1$ .

$$f(T, \phi_1) = f(T, 0) + B_f(T) \phi_1 \quad 5.60$$

où  $B_f(T)$  représente la capacité du solvant à augmenter le volume libre d'un polymère lors de la diffusion, et  $f(T, 0)$  est le volume libre fractionnel moyen du polymère pur. Au-dessus de  $T_g$ , ce terme peut être relié à la température par l'équation classique en rhéologie des polymères :

$$f(T, 0) = f(T_s, 0) + c_f (T - T_s) \quad 5.61$$

Ici,  $T_s$  est une température de référence choisie convenablement et  $c_f$  est un paramètre caractéristique du polymère.

#### 5.4.2. Théorie de VRENTAS et DUDA (121,122)

VRENTAS et DUDA (121,122) ont considéré que le volume libre interstitiel de chaque espèce est distribué uniformément entre toutes les molécules et que la différence moléculaire entre les espèces n'interfère pas dans la distribution aléatoire des cavités du volume libre dans le système polymère/solvant. Ainsi, ces auteurs ont proposé que le coefficient de diffusion mutuelle puisse être exprimé par les expressions suivantes, valables pour  $\omega_1 \rightarrow 0$ .

$$D_{12} = \frac{D_1 \rho_2 \bar{V}_2 \rho_1}{RT} \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial \rho_1} \right)_{T,P} \quad 5.62$$

$$D_1 = D_{01} e^{-\left[ \frac{(\omega_1 \bar{V}_1^* + \omega_2 \zeta \bar{V}_2^*)}{\bar{V}_{FH} / \zeta} \right]} \quad 5.63$$

On doit remarquer que, dans l'équation 5.63,  $D_1$  représente le coefficient d'auto-diffusion du solvant dans un système solvant/polymère. On y voit l'effet du polymère (terme en  $\omega_2$ ). Le coefficient pré-exponentiel ( $D_{01}$ ) de l'équation 5.63 prend en compte l'énergie d'activation diffusionnelle par (125) :

$$D_{01} = D_0 e^{-E/RT} \quad 5.64$$

Ainsi on peut voir que la dépendance de  $D_{12}$  en  $T$  est complexe. Elle est explicite dans les équations ci-dessus, mais il y a encore une dépendance implicite. En fait, le volume libre moyen des cavités par gramme de mélange ( $\bar{V}_{FH}$ ) est aussi dépendant de  $T$  et  $\omega_1$  :

$$\frac{\bar{V}_{FH}}{\zeta} = \frac{K_{11}}{\zeta} \omega_1 (K_{21} + T - T_{g1}) + \frac{K_{12}}{\zeta} \omega_2 (K_{22} + T - T_{g2}) \quad 5.65$$

Tous les paramètres de volume libre qui interviennent dans la théorie de VRENTAS et DUDA ont une signification physique précise, pouvant être trouvée dans les références citées ainsi que les méthodes pour leur détermination. D'un autre côté, la dérivée du potentiel chimique qui apparaît dans l'équation 5.62 est normalement calculée à partir de l'équation de FLORY-HUGGINS (45).

### 5.4.3 Comparaison entre les théories de FUJITA et de VRENTAS et DUDA

Les deux théories présentées ci-dessus ont les mêmes restrictions à cause d'hypothèses identiques : les volumes sont additifs, le volume libre du système n'est pas influencé par la variation du mélange solvant/polymère et le coefficient d'expansion thermique est pris comme constant.

Les résultats de la comparaison de la capacité semi-prédictive des deux théories sont montrées dans la Figure 5.8. Les trois premiers points de la courbe ont été utilisés pour la détermination de certains paramètres (42). On y voit que la théorie de FUJITA est assez limitée en fortes concentrations. En revanche, la théorie de VRENTAS et DUDA fait intervenir les interactions du solvant avec le polymère dans cette région, ce qui la rend plus puissante (126).

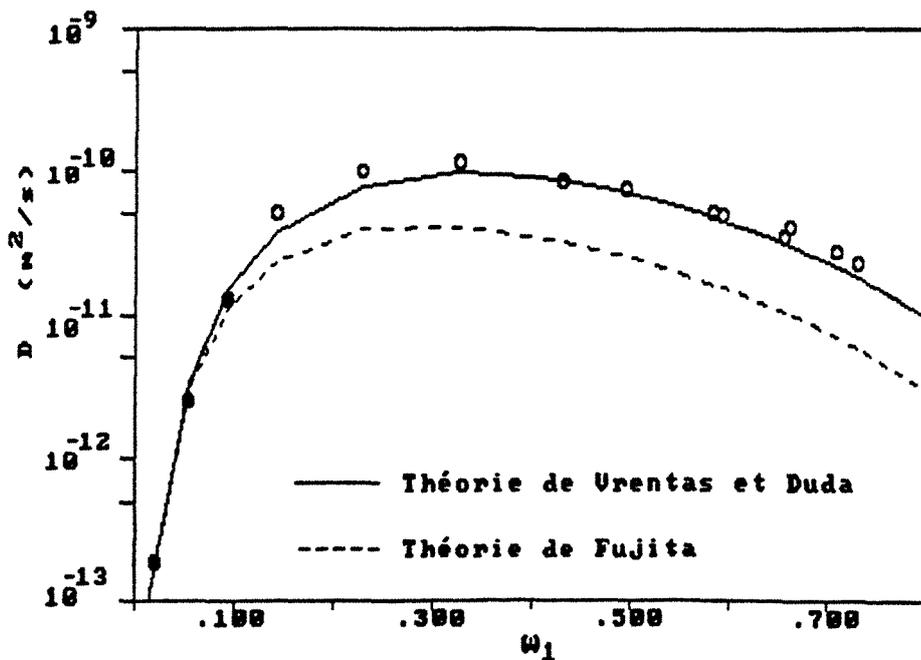


FIGURE 5.8 : Comparaison de la capacité semi-prédictive des théories de FUJITA et de VRENTAS et DUDA. Système : toluène/polystyrène, à 110°C [d'après (42)].

## 5.5 CONCLUSION

Nous avons vu l'effort fait par plusieurs équipes de chercheurs pour modéliser la diffusion d'un solvant dans un système solvant/polymère. L'évolution est nette : les modèles deviennent plus complexes et sophistiqués et moins empiriques. L'association de la T.P.I. avec la rhéologie et le transfert de matière a permis de quantifier le rôle du phénomène de la relaxation moléculaire sur la diffusion du solvant.

Ainsi, par exemple, la classification des types de diffusion anormales par l'allure des cinétiques n'a plus de sens. Il était courant, dans le passé, d'employer des coefficients de diffusion variables pour représenter une certaine cinétique. Maintenant, les modèles de diffusion visco-élastiques peuvent représenter plusieurs types de cinétiques de sorption y compris celles considérées comme fickiennes. Toutefois, l'ordre de passage d'un type de cinétique vers un autre type, lors des essais de sorptions successives, reste une question à résoudre.

Cependant la détermination expérimentale des coefficients de diffusion mutuelle reste décisive. Nous avons vu en effet que les modèles peuvent représenter une même allure de cinétiques de sorption, mais avec des valeurs calculées différentes des valeurs expérimentales. De plus, nous avons vu la limitation des théories du volume libre pour prédire le coefficient de diffusion mutuelle pour les fortes concentrations (domaine intéressant pour le séchage). Toutes ces raisons militent en faveur d'un retour à l'expérience seul capable de lever l'indétermination sur l'ordre de grandeur des divers coefficients et de caler les modèles théoriques.





## **PARTIE III**

### **LE GEL DE POLYACRYLAMIDE RESULTATS EXPERIMENTAUX**

the 1990s, the number of people in the UK who are aged 65 and over has increased from 10.5 million to 13.5 million, and the number of people aged 75 and over has increased from 4.5 million to 6.5 million (Office for National Statistics 2000). The number of people aged 65 and over is projected to increase to 16.5 million by 2020, and the number of people aged 75 and over to 8.5 million (Office for National Statistics 2000).

There is a growing awareness of the need to address the needs of older people, and the need to ensure that they are able to live independently in their own homes for as long as possible. This has led to a number of initiatives, including the development of home care services, and the establishment of local authority housing departments. The aim of these initiatives is to ensure that older people are able to live in their own homes, and to receive the support and services that they need to do so.

One of the key challenges in providing home care services is the need to ensure that the services are tailored to the needs of individual older people. This is because older people have a wide range of needs, and these needs can change over time. For example, an older person may need help with personal care, such as washing and dressing, or with household tasks, such as shopping and cooking. The services provided must be able to meet these needs, and must be able to adapt to changes in the older person's needs.

Another key challenge is the need to ensure that the services are cost-effective. This is because home care services are often expensive, and the cost of providing these services can be a major barrier to their use. It is therefore important to ensure that the services are provided in a way that is as cost-effective as possible. This can be done by using a range of strategies, such as using volunteers, and by providing services in a way that is as efficient as possible.

There are a number of factors that can influence the cost of providing home care services. One of the most important factors is the level of care that is required. The more care that is required, the more expensive the services will be. Another important factor is the location of the services. Services provided in rural areas are often more expensive than services provided in urban areas, because of the higher costs of transport and other resources.

It is therefore important to consider these factors when planning home care services. It is also important to consider the needs of the older people who will be using the services. The services must be able to meet these needs, and must be able to adapt to changes in the older person's needs. This can be done by using a range of strategies, such as using volunteers, and by providing services in a way that is as efficient as possible.

There are a number of ways in which the cost of providing home care services can be reduced. One way is to use a range of strategies, such as using volunteers, and by providing services in a way that is as efficient as possible. Another way is to provide services in a way that is as targeted as possible. This means that services should be provided to those older people who need them most, and that services should be provided in a way that is as efficient as possible.

It is therefore important to consider these factors when planning home care services. It is also important to consider the needs of the older people who will be using the services. The services must be able to meet these needs, and must be able to adapt to changes in the older person's needs. This can be done by using a range of strategies, such as using volunteers, and by providing services in a way that is as efficient as possible.

## CHAPITRE 6

### LE GEL DE POLYACRYLAMIDE

#### 6.1 INTRODUCTION

Dans les parties antérieures, nous avons présenté le dispositif expérimental mis au point pour des études microgravimétriques. Dans ce contexte, deux exemples majeures ont été abordés : le cas de l'acétate de cellulose et du papier kraft. Puis, nous avons discuté des interactions entre solvant et polymère et vu comment celles-ci jouaient sur le phénomène de diffusion matérielle isotherme dans les gels. Jusqu'ici, nous avons discuté des principes, sans en venir au but final de ce travail, qui est l'étude de la diffusion de l'eau dans le gel de polyacrylamide.

Nous avons travaillé avec le gel de polyacrylamide parce que celui-ci a été choisi comme matériau modèle par le GRECO-CNRS 72, et plus tard par l'ARC-CNRS Milieux déformables. En effet, ce travail est une continuation de celui de CAIRAULT(24).

L'intérêt présenté par le gel de polyacrylamide réside dans le fait que, étant donné que celui-ci est un gel chimique, il est facilement moulable selon des géométries diverses, qu'il est apte à supporter des variations thermiques et qu'il présente un rétrécissement isotrope. Mais l'aspect le plus important est que ses propriétés physico-chimiques sont connues en fonction de son taux d'humidité comme on le verra dans ce chapitre.

#### 6.2 LE POLYACRYLAMIDE

Le polyacrylamide (PAAm) est obtenu par polymérisation radicalaire de l'acrylamide (AAm) ( $\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$ ). Ce monomère (P.M.= 71 g/mol) est un solide cristallin, blanc, soluble dans l'eau, avec une bonne stabilité thermique. Il est réputé cancérigène.

Une fois polymérisé, il perd ces caractéristiques, mais reste toujours hydrosoluble. Il est polymérisé par un certain nombre de techniques (104) : rayonnement gamma, ultrasons et photo-polymérisation. Dans certaines situations, il peut encore être obtenu par initiation par rayons X et par photosensibilisation avec l'aide du peroxyde d'hydrogène. Néanmoins, la technique la plus utilisée est celle d'une réaction de type redox, l'initiateur le plus utilisé étant le persulfate d'ammonium (PSA)  $[(\text{NH}_3)_2\text{S}_2\text{O}_8]$  avec le tétraméthylènediamine (TEMED).

Le polyacrylamide ainsi produit est utilisé communément dans des études fondamentales sur les solutions de macromolécules (20) et dans des études expérimentales appliquées sur l'adsorption de polyélectrolytes (77,100). Il est employé aussi dans les études de diffusion de solutés : WICKRAMASINGHE et al. (131) ont utilisé le polyacrylamide pour provoquer une élasticité dans des solutions de sirop de maïs ; ils ont observé que ceci fait augmenter de 55% la diffusivité du KCl dans ces solutions.

### 6.3 LE GEL DE POLYACRYLAMIDE

Quand on est intéressé par le gel, il faut ajouter un agent réticulant, communément le N,N'-méthylènebisacrylamide (bisAAM)  $[(\text{CH}_2=\text{CHCONH})_2\text{CH}_2]$  qui consiste en deux molécules d'acrylamide liées en parallèle (P.M.= 154 g/mol), c'est-à-dire, liées par leur groupement amide. Ceci permet la formation d'une structure tridimensionnelle (Figure 6.1), formée en effet par des boucles, ramifications et interconnexions. Les molécules de l'eau sont alors emprisonnées dans les espaces interstitiels du réseau.

De son côté, le gel de polyacrylamide est largement employé dans des travaux d'imperméabilisation, dans la stabilisation des sols et le colmatage des fissures dans les travaux d'excavation. En plus, il est utilisé comme support dans la technique de séparation par électrophorèse. Au niveau de la recherche, il a été utilisé dans des études de transfert de chaleur et matière lors du séchage (3,64) et dans des études de diffusion de solvant/solutés dans des gels (21,87). Il s'est avéré aussi un bon agent d'immobilisation de bactéries (130).

Son utilisation majeure est sans doute dans des études à caractère fondamental, comme les transitions de phase dans les gels et la dynamique des réseaux de macromolécules (54,58,61,63,91,110,115,116). Nous devons remarquer que tous ces travaux ont été effectués dans un domaine vers le gonflement total. A notre connaissance, dans le domaine des fortes concentrations en polymère, et plus précisément dans la région hygroscopique, il n'y a que deux travaux (24,66) sur la diffusion de l'eau dans le gel.

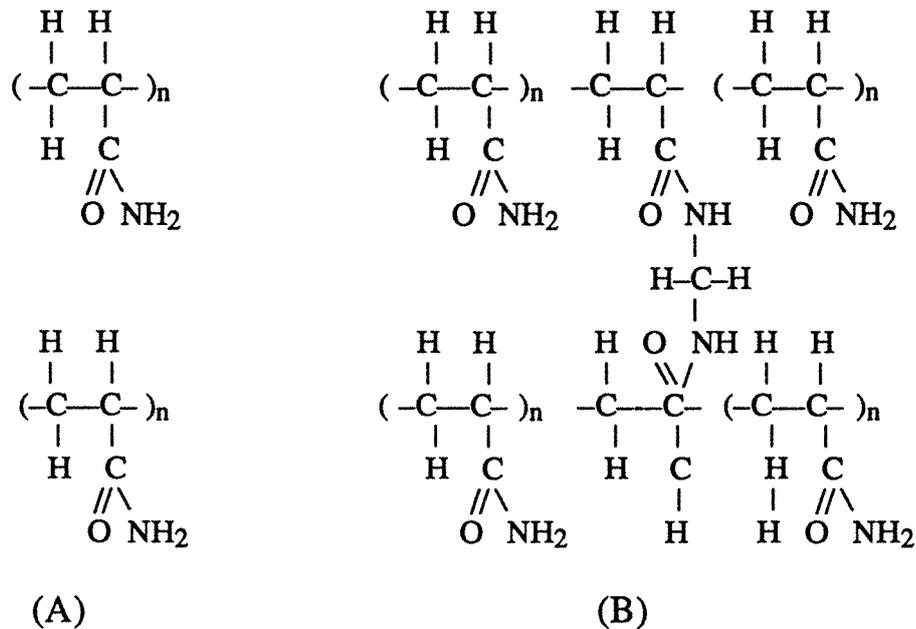


Figure 6.1. Représentation du polyacrylamide (A) et du gel de polyacrylamide (B).

### 6.3.1 La polymérisation

Lorsqu'on ajoute le PSA et le TEMED dans une solution de AAm et de bisAAm, la polymérisation est initialisée : le PSA attaque et active les molécules de TEMED produisant deux molécules avec des radicaux libres. Ces demi-molécules du TEMED attaquent et ouvrent l'une des doubles liaisons carboniques dans l'AAm et le bisAAm. A ce moment, il y a formation d'une liaison entre le radical libre et l'un des atomes de carbone ; l'électron remanescent passe vers l'autre atome de carbone, qui devient un radical libre capable de réagir avec les autres monomères (116).

Ces réactions continuent jusqu'à la formation du réseau de macromolécules. Si la polymérisation et l'enchevêtrement du réseau se passent instantanément lorsque les premiers radicaux libres apparaissent, le temps total pour la réaction complète dépend des conditions telles que la température et les concentrations des réactifs. De ce dernier point dépendent aussi les propriétés physiques du gel. Dans le Tableau 6.1 on peut voir plusieurs recettes de fabrication du polyacrylamide.

Tableau 6.1. Compositions des polyacrylamides trouvées dans la littérature.

AAM	bisAAM	PSA	TEMED	T(°C)	Réf.
50 g / 100 ml eau	0,030 g / 100 ml eau	8 mg / 100 ml eau	10 µl / 100 ml eau	12° C	(24)
5 g / 100 ml eau	0,133 g / 100 ml eau	40 mg / 100 ml eau	15-100 µl / 25 ml gel	inconnue	(116)
75 - 79 mg/ml	5 - 1 mg/ml	0,70 mg/ml	0,28 µl/ml	inconnue	(77)
5 g / 100 ml eau	0,133 g / 100 ml eau	40 mg / 100 ml eau	400 µl / 100 ml eau	ambiante	(91)
5 g / 100 ml eau	0,133 g / 100 ml eau	40 mg / 100 ml eau	150 µl / 100 ml eau	ambiante	(61)
5 g / 100 ml eau	0,133 g / 100 ml eau	40 mg / 100 ml eau	---	70° C	(104)

### 6.3.2 Les échantillons

Nous avons utilisé le gel de polyacrylamide produit par CAIRAULT (24) et KECHAOU (64), avec la recette citée ci-dessus correspondant à un rapport d'une mole de BisAAM pour 3600 mol d'AAM ; ceci conduit à un taux d'humidité de 5,4 g. d'eau/g. de polymère lors du gonflement total, à la différence du gel produit par HOOPER et al. (58), plus enchevêtré (1/1000), qui peut y arriver à 44 g/g. Un tel écart doit être causé par les différences entre les concentrations des catalyseurs, et par l'influence de la concentration totale initiale de la solution mère.

De toute façon, notre gel peut être considéré comme homogène d'après les essais de microscopie électronique à balayage sur des échantillons congelés dans l'azote pâteux, fracturés puis lyophilisés à  $-60^{\circ}\text{C}$  (24).

Nos échantillons sont des sphères pleines de 11 mm de diamètre au gonflement total, et de l'ordre de 5,5 mm dans la région hygroscopique (Figure 6.2). Nous avons aussi utilisé des films ayant une épaisseur de l'ordre de 4 mm et 1,6 mm, respectivement pour le gonflement total et dans la région hygroscopique. Pour contrôler la déformation du film, nous avons passé des fils de molybdène ( $d=0,3$  mm) sur les bords. Ceci a évité une déformation désordonnée, mais cela n'a pas empêché une certaine courbure autour d'un axe imaginaire reliant deux coins symétriques (AA'). De toute façon, comme l'angle est important, nous avons négligé cette déformation et considéré le film comme une plaque plane semi-infinie.

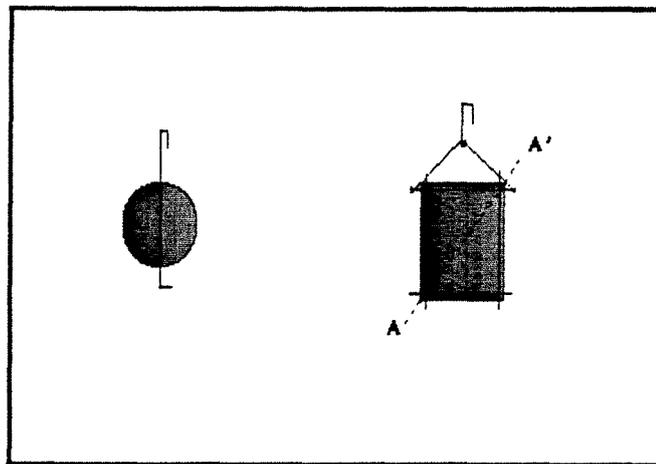


Figure 6.2. Schéma des échantillons utilisés lors des essais de sorption.

#### 6.4 PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU GEL DE POLYACRYLAMIDE<sup>(1)</sup>

Du polymère anhydre jusqu'au polymère hypergonflé, existent trois domaines de comportement interconnectés. D'abord, un domaine comprenant l'ensemble des domaines où le gel se comporte comme un solide vitreux et un autre où celui-ci se comporte comme un fluide caoutchoutique.

D'un autre côté, ce grand domaine caoutchoutique peut être encore divisé en deux autres à savoir : l'un, saturé, vers le gonflement total, l'autre constitué par la région hygroscopique. Dans le premier, l'activité de l'eau est d'ordre de l'unité, tandis que dans l'autre elle est entre zéro et une valeur arbitraire entre 0,9 et 1,0. Enfin, c'est dans la région hygroscopique que se manifeste la transition vitreuse.

#### 6.4.1 Dans tous les domaines : le volume spécifique

Le volume spécifique partiel du polymère pur ( $\bar{V}_2$ ), c'est à dire le volume du système eau/gel d'un gramme de polymère, est la seule propriété connue dans un grand domaine (Figure 6.3). On voit que les points expérimentaux, obtenus en utilisant la balance de Westfall, ne suivent la loi d'additivité des volumes qu'au-delà de 50% de taux d'humidité ; la loi est représentée par la droite générée par l'équation 6.1.

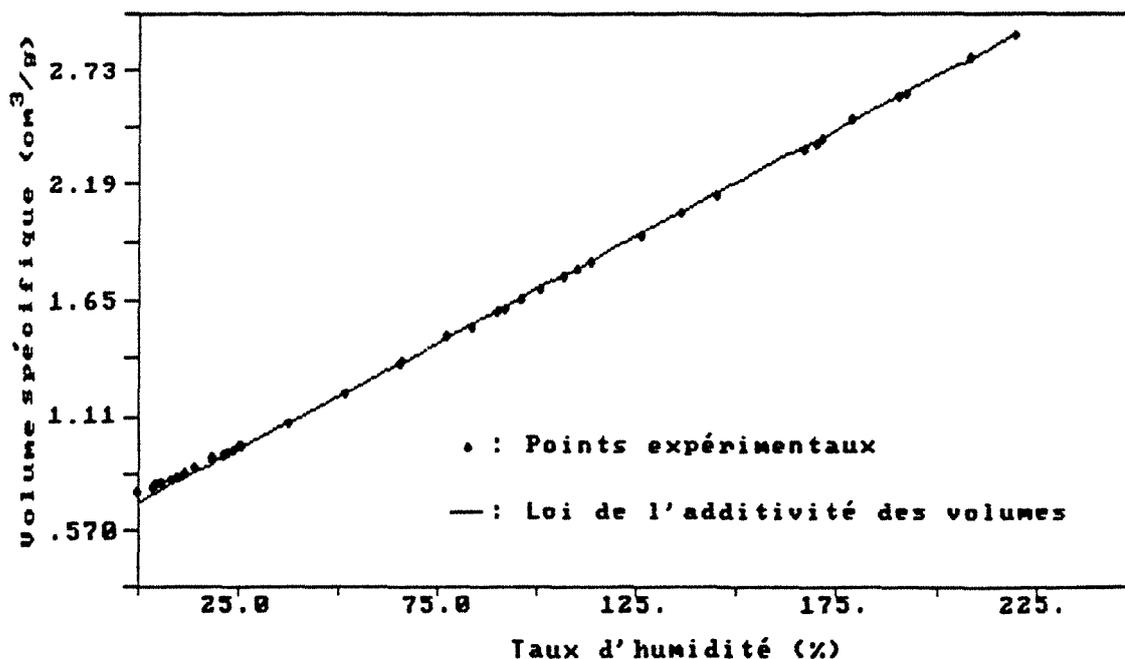


Figure 6.3. Variation du volume spécifique du polymère.

---

(1) Les points expérimentaux présentés ici ont été obtenus par CAIRAULT(24). Les protocoles expérimentaux utilisés sont décrit brièvement en annexe.

$$\bar{V}_2 = \bar{V}^{\circ}_2 + \bar{V}^{\circ}_1 X \quad 6.1$$

où le volume spécifique du polymère ( $\bar{V}^{\circ}_2$ ) vaut  $0,7003 \text{ cm}^3/\text{g}$  et celui de l'eau ( $\bar{V}^{\circ}_1$ ) vaut  $1,0028 \text{ cm}^3/\text{g}$ , pour  $X$  en g/g. En outre, cette variation semble être indépendante de la température, contrairement au rétrécissement de la pomme de terre lors du séchage pour laquelle le volume final augmente avec la température de séchage (39). Ceci est sans doute dû au fait que le gel se comporte plutôt comme une solution, tandis que dans l'autre cas existe un squelette insoluble et rigide (d'amidon par exemple) qui provoque la formation d'une porosité vers les faibles humidités.

Il est intéressant aussi de regarder la variation de la masse volumique apparente du polymère (Figure 6.4 A), car cette propriété ( $\rho_2 = 1/\bar{V}_2$ ) est présente dans l'équation de la diffusion (Eq. 5.27). Cette inspection confirme qu'on ne peut pas éliminer  $\rho_2$  purement et simplement de l'équation de la diffusion (en coordonnées cartésiennes) et que sa variation doit être prise en compte lors de la résolution.

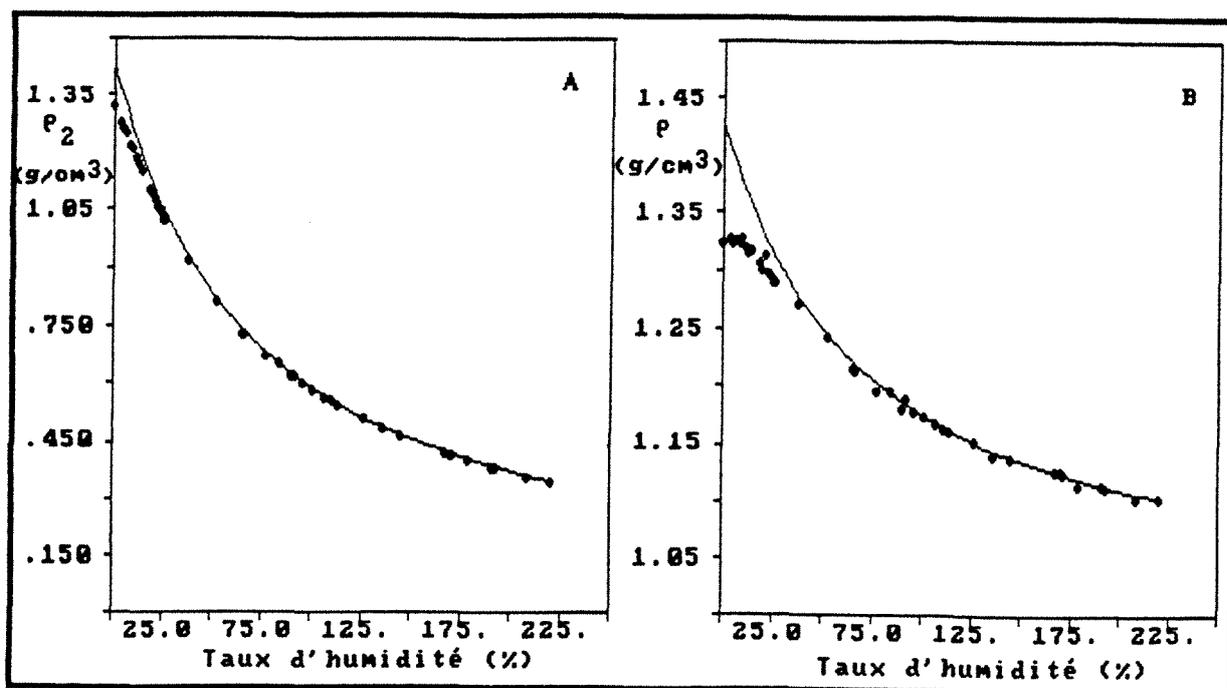


Figure 6.4. Variation de la masse volumique apparente du polymère (A) et de la masse volumique du gel (B).

Dans la Figure 6.4 B, une autre présentation du rétrécissement par la masse volumique du gel en fonction du taux d'humidité suit la même allure que celle présentée dans la Figure 6.4 A. Ici, encore une fois, on remarque une différence avec un système biologique tel que la pomme de terre : la masse volumique présente un maximum pour les faibles taux d'humidité.

#### 6.4.2 La région hygroscopique

La région hygroscopique est celle explorée par les isothermes de sorption ; l'activité de l'eau égale à l'unité n'est jamais atteinte à cause des difficultés expérimentales, et du comportement asymptotique des isothermes. Cela veut dire que l'eau, dans cette région, ne se comporte pas comme de l'eau pure quelque soit la dilution.

Les isothermes de sorption du gel de polyacrylamide, déterminés par la méthode classique préconisée par le Projet COST 90 (113), entre 25 et 74°C, sont présentés dans la Figure 6.5. Plusieurs observations peuvent être faites :

- a) On peut considérer que la région hygroscopique est située en dessous de 50% de taux d'humidité, correspondant à des activités de l'eau inférieures à 0,9.
- b) Les isothermes sont du type sigmoïdal, comme celles présentés communément par les milieux biologiques. D'après l'équation de FLORY-HUGGINS (Eq. 4.8) et dans l'hypothèse d'une solution homogène, les isothermes devraient y avoir une allure plutôt parabolique, ce qui ne s'observe qu'en forte activité de l'eau.
- c) Le modèle de G.A.B. représente bien en totalité les isothermes d'absorption et les isothermes de désorption jusqu'au point de fermeture de l'hystérèse.
- d) Enfin, la fermeture de l'hystérèse entre absorption et désorption correspond à la transition vitreuse.

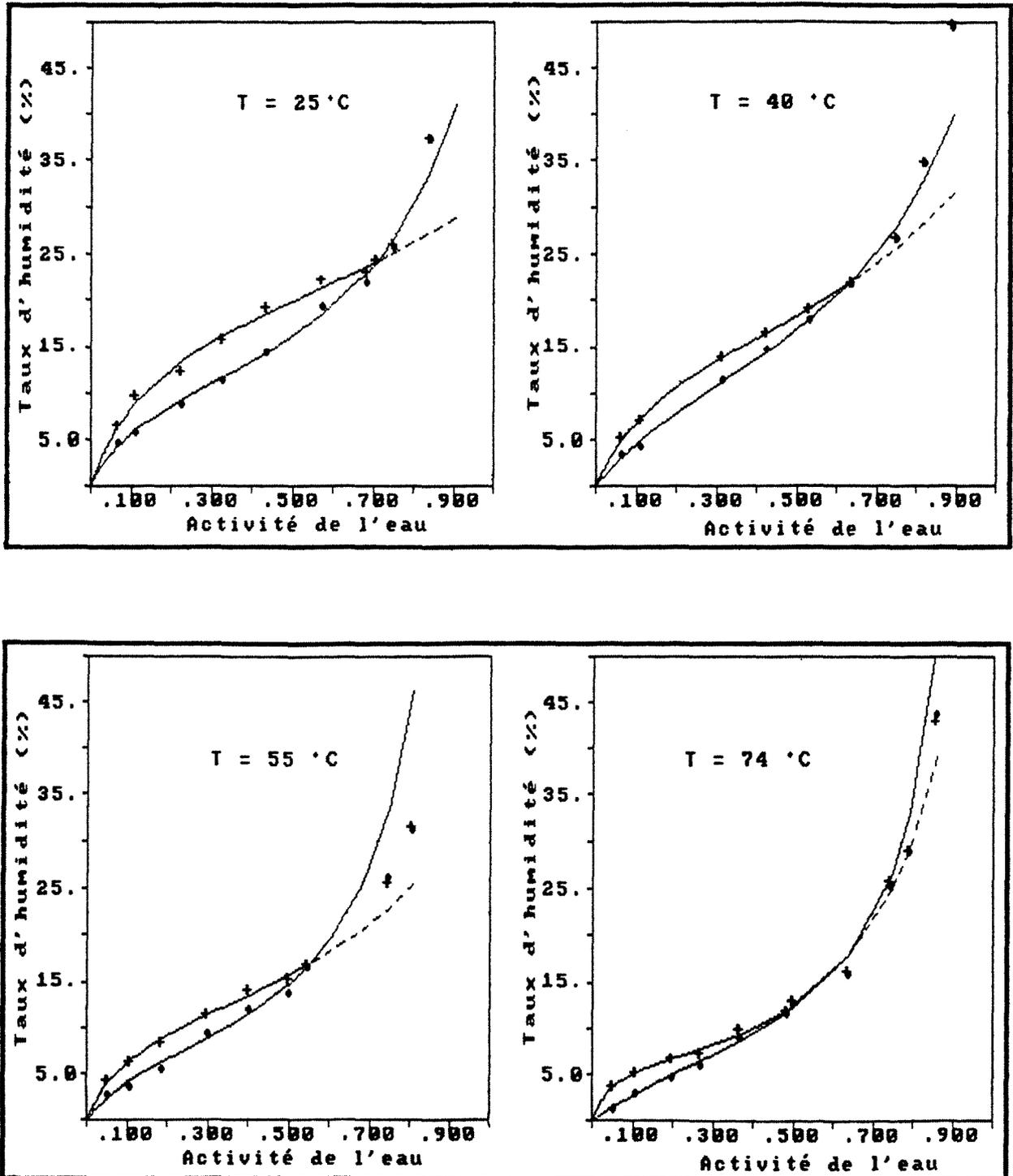


Figure 6.5. Isothermes de sorption de l'eau du gel de polyacrylamide.

Alors, avant de présenter le domaine de la transition vitreuse et le changement de certaines propriétés, nous allons discuter des propriétés qui ne semblent pas être influencées par  $T_g$ .

### 6.4.2.1 Le rétrécissement

On a vu que dans la région hygroscopique le volume spécifique du polymère pur ne suit pas la loi d'additivité des volumes. Ceci peut être vérifié effectivement dans la Figure 6.6 où l'on observe que la variation du volume spécifique a une allure parabolique pouvant être bien lissée par un polynôme du deuxième degré (Eq. 6.2).

$$\bar{V}_2 = a_0 + a_1 X + a_2 X^2 \quad 6.2$$

avec  $a_0 = 0,75 (\pm 0,006) \text{ cm}^3/\text{g}$ ;  $a_1 = 0,81 (\pm 0,057) \text{ cm}^3/\text{g}$  et  $a_2 = 0,2 (\pm 0,111) \text{ cm}^3/\text{g}$  pour  $X$  en g/g.

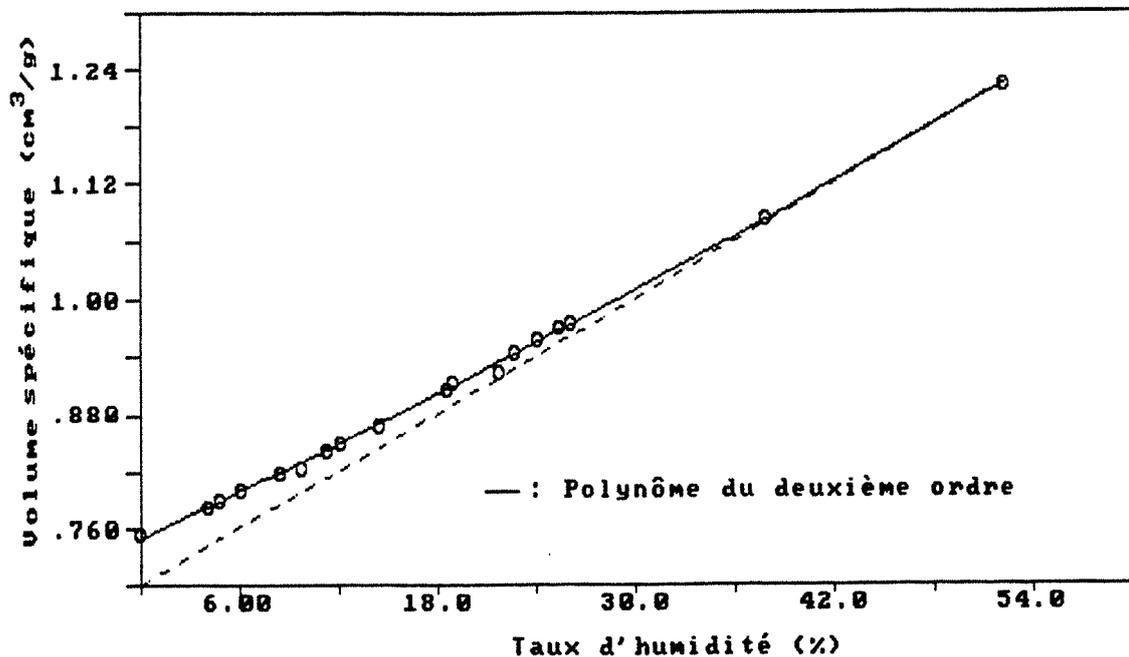


Figure 6.6. Le volume spécifique du polymère dans la région hygroscopique.

La déviation positive de la variation du volume spécifique par rapport à la linéarité est également commune dans les matériaux biologiques, à cause de la formation d'une certaine porosité. Dans ce cas, le volume du matériau est la somme du volume des fractions plus le volume du vide. Si l'on accepte que la même chose puisse se passer avec le gel de polyacrylamide, on aurait une porosité de 8,5% (surplus de volume à zéro d'humidité/volume spécifique du polymère pur), ce qui est contraire à l'observation directe.

Il vaut mieux donc privilégier encore une influence du phénomène de relaxation moléculaire sur la densité du réseau des macromolécules. En revanche, malheureusement, on ne voit pas une influence nette de la transition vitreuse quand celle-ci est dépassée par une variation du taux d'humidité.

#### 6.4.2.2 Les enthalpies de sorption et de mouillage

Intéressé à vérifier s'il y a une influence nette du dépassement de la transition vitreuse (en  $X_g$ ) sur les variations d'enthalpies de l'eau entre la phase gazeuse et la phase condensée, nous avons calculé les chaleurs de sorption par trois méthodes expliquées ci-dessous. Nous n'avons utilisé que les isothermes d'absorption parce que la fermeture de l'hystérèse représente en fait un changement de l'allure de l'isotherme de désorption.

a) Le premier calcul a été effectué grâce à l'équation de CLAUSIUS-CLAPEYRON (Eq. 6.3) appliquée aux isostères d'absorption de la Figure 6.7 A. Les points employés ont été recalculés, pour des  $X$  constant, avec l'équation de GAB, sauf pour les faibles activités de l'eau, où nous avons préféré utiliser un polynôme du deuxième ordre pour interpoler les points expérimentaux. Les droites ont été obtenues par régression linéaire.

$$\left[ \frac{\partial \ln A_1}{\partial (1/T)} \right]_{X,P} = \frac{-H_{CC}}{R} \quad 6.3$$

$H_{CC}$  correspond à une chaleur isostérique d'absorption nette, par rapport à la chaleur de condensation de la vapeur d'eau.

b) Le deuxième mode de calcul consiste à interpréter les constantes de l'équation de GAB (Eq. 4.4) avec ses définitions (Eqs. 4.5 et 4.6) qui permettent le calcul des chaleurs d'absorption de la monocouche ( $H_m$ ) et de la multicouche ( $H_n$ ), voir la Figure 6.7 B et les résultats du Tableau 6.2.

c) On peut enfin tirer de l'équation de BET (Eq. 4.2) appliquée aux isothermes d'absorption pour des activités de l'eau inférieures à 0,5 les valeurs de la constante BET. L'équation 4.3 permet alors le calcul de la chaleur d'absorption nette d'après la pente de la droite présentée dans la Figure 6.7 C. Les résultats figurent au Tableau 6.2.

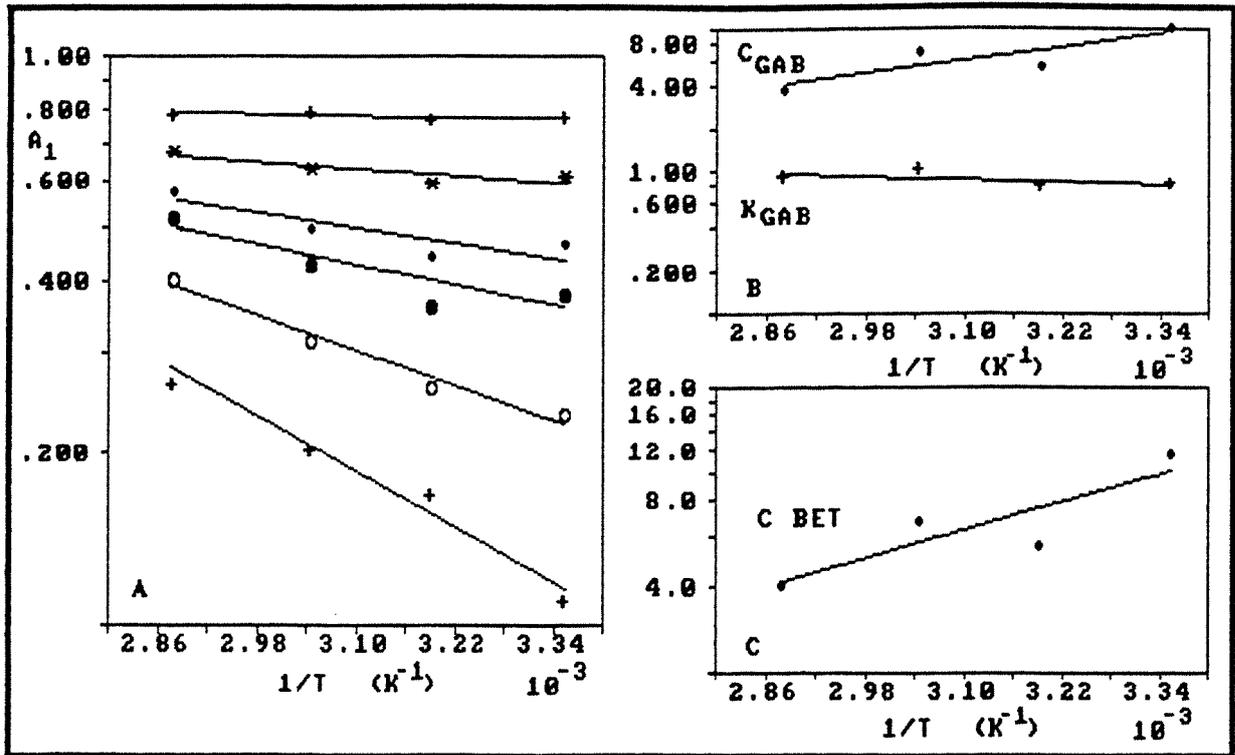


Figure 6.7. Les isostères utilisées pour le calcul des chaleurs d'absorption.

Tableau 6.2. Constantes des équations de GAB et BET issues des isothermes d'absorption.

	25° C	40° C	55° C	74° C
$(X_m)_{GAB}$	10,64%	13,06%	8,05%	8,53%
$C_{GAB}$	10,544	5,504	6,971	3,920
$K_{GAB}$	0,829	0,782	1,030	0,927
$(X_m)_{BET}$	9,06%	10,48%	8,29%	7,78%
$C_{BET}$	11,665	5,611	6,899	4,073

Les valeurs des chaleurs nettes d'absorptions calculées par ces trois méthodes sont présentées dans la Figure 6.8, le zéro correspond à la chaleur de condensation de la vapeur d'eau à 25°C. On y a porté aussi la chaleur de mouillage du gel de polyacrylamide (par gramme d'eau) obtenue par microcalorimétrie différentielle, à 25°C. La chaleur de mouillage est la chaleur dégagée lors de la saturation en eau (liquide) d'un échantillon préalablement conditionné, tandis que la chaleur nette d'absorption est le surplus (par rapport à la condensation) dégagé lors de l'absorption de la vapeur de l'eau.

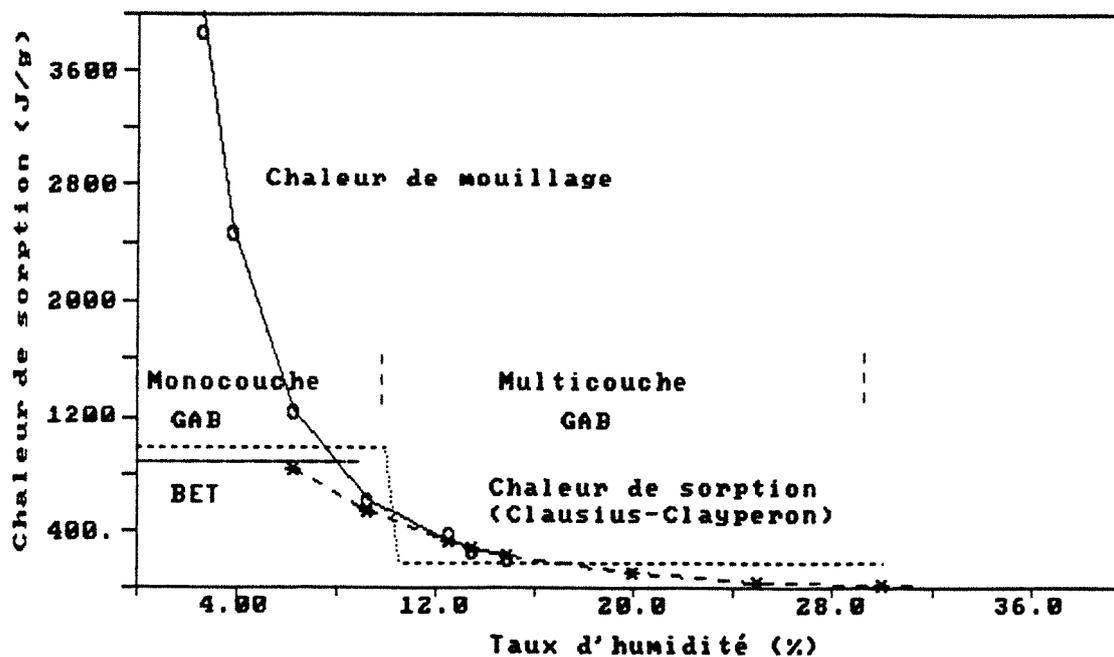


Figure 6.8. Les chaleurs d'absorption et de mouillage (à 25°C) du gel de polyacrylamide.

Malheureusement, on ne peut pas constater un comportement anormal dû à la transition vitreuse car pour la sorption on laisse varier  $T_g$  et  $X_g$  et pour le mouillage on reste dans le domaine vitreux. Toutefois les résultats sont cohérents à partir de 10% d'humidité.

### 6.4.3 La région de la transition vitreuse

Nous avons vu, dans le chapitre 3, qu'en principe, la transition vitreuse d'un système polymère/solvant (l'eau) est définie par un point  $(T_g, X_g)$ , (Figure 6.9) : en dessous, le système se présente comme un solide vitreux, en dessus, comme un caoutchouc. Les points expérimentaux présentés correspondent aux points d'inflexion des thermogrammes obtenus par une méthode d'analyse enthalpique différentielle, avec une cinétique de  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ . Même en tenant compte d'une certaine imprécision on peut considérer que ces points sont dans le domaine hygroscopique ( $X < 50\%$ ,  $T < 75^\circ\text{C}$ ).

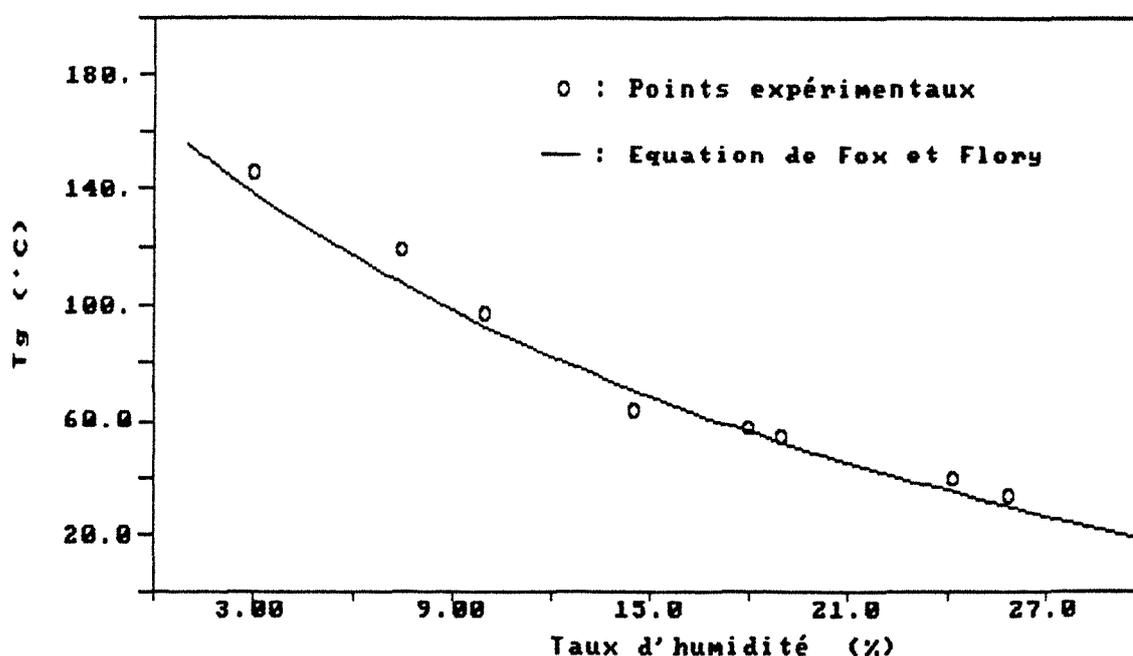


Figure 6.9. La transition vitreuse du gel de polyacrylamide/eau.

La courbe présentée dans la Figure 6.9 est formée par des valeurs calculées par l'équation de FOX et FLORY (Eq. 3.7), avec  $T_{g1} = 138 \text{ K}$  ( $-135^\circ\text{C}$ ) et  $T_{g2} = 438 \text{ K}$  ( $165^\circ\text{C}$ ) d'après CAIRAULT (24). En dépit du fait qu'elle soit la plus simple, elle représente bien la transition vitreuse de notre système, surtout dans nos conditions de travail, entre  $20$  et  $60^\circ\text{C}$ .

### 6.4.3.1 Propriétés rhéologiques

Le comportement rhéologique du système polyacrylamide/eau, toujours dans la région hygroscopique, a été étudié à l'aide d'un rhéomètre Instron sur des échantillons cylindriques préconditionnés à 25°C. La méthode retenue est l'essai de relaxation de contrainte en compression. La déformation est imposée à vitesse constante (faible), ce qui permet de connaître l'évolution (diminution) du module de YOUNG (E) en fonction du temps [ $E(t) \equiv \sigma(t)$ ]. Considérant le coefficient de POISSON égal à 1/2, CAIRAULT (24) a évalué le module de cisaillement (G) au tiers du module d'YOUNG [ $G = E/3$ ], bien que dans le domaine vitreux le coefficient de POISSON peut être plus petit.

Les résultats de cette étude permettent de mettre en évidence une forte variation du module de COULOMB ( $> 10^2$  Pa) vers 23% d'humidité (Figure 6.10). Ce comportement est sans aucune doute une manifestation de la transition vitreuse bien que  $T_g$  calculé pour  $X = 23\%$  soit de 38,4°C et non de 25°C.

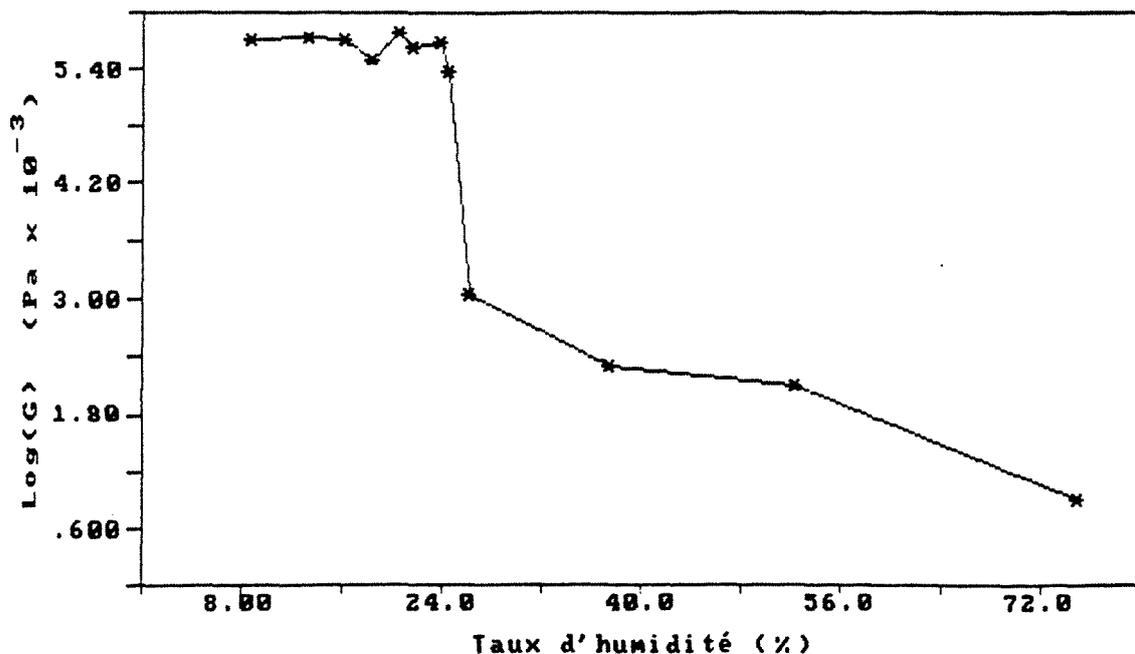


Figure 6.10. Evolution du module de cisaillement aux environs de la transition vitreuse pour le gel de polyacrylamide.

Le comportement viscoélastique du gel de polyacrylamide suit le modèle de MAXWELL du second ordre :

$$G(t) = G_0 + G_1 e^{-t/\lambda_1} + G_2 e^{-t/\lambda_2} \quad 6.4$$

Les temps de relaxation identifiés dans le domaine vitreux, ont une tendance à l'augmentation ( $\lambda_1 \approx 100$  à  $1700$  s et  $\lambda_2 \approx 5000$  à  $50000$  s) avec le taux d'humidité, mais sans un comportement bien identifiable. Une explication fiable pour ce comportement reste une question pour l'avenir.

### 6.4.3.2 Diffusivité thermique

Bien que l'une des hypothèse de base soit que la diffusion massique de l'eau dans le gel de polyacrylamide est isotherme, il est intéressant de regarder le comportement de la diffusivité thermique du système. Cela a été fait au L.E.M.T.A. (Nancy) par la méthode "flash", sur des échantillons préconditionnés. Un modèle, développé initialement pour les milieux capillaro-poreux, a permis d'évaluer une certaine diffusivité apparente. Les résultats à  $21^\circ\text{C}$  et  $50^\circ\text{C}$ , sont présentés dans la Figure 6.11.

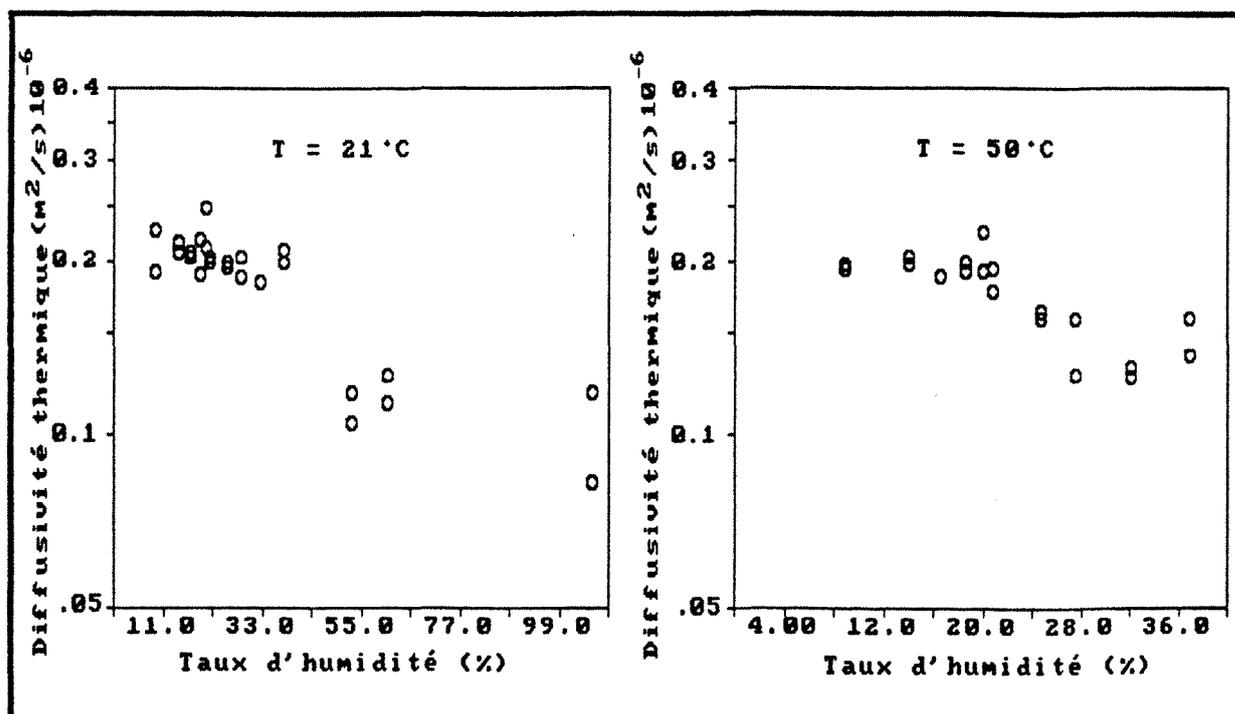


Figure 6.11. Diffusivité thermique autour de la transition vitreuse à 21 et  $50^\circ\text{C}$

A 21°C, la manifestation de la transition vitreuse est nette : il y a une chute d'environ  $0,2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  à  $0,1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ , vers 38% d'humidité. Encore une fois, le caractère cinétique de la transition vitreuse explique la différence en  $T_g$  car à 21°C  $X_g$  serait de l'ordre de 29%. Le même type de comportement est aussi visible à 50°C ( $X_g = 19,5\%$ ) : le début de la chute est situé vers un taux d'humidité de 21%.

Finalement, étant donné qu'on a utilisé un modèle inadéquat et que pour un tel système, la perte de masse par vaporisation de l'eau de l'échantillon est inévitable, les valeurs présentées sont tout à fait comparables aux diffusivités de l'eau à 21°C ( $0,143 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ ) et à 50°C ( $0,157 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ ), surtout dans le domaine caoutchoutique. En outre, le comportement de la diffusivité thermique d'un corps viscoélastique est vraiment complexe. Il est en effet la résultante de l'évolution de la conductivité thermique, de la masse volumique et de la capacité calorifique.

## 6.5 CONCLUSION

Le gel de polyacrylamide est un bon choix comme matériau modèle : il associe la simplicité d'un milieu isotrope à deux constituants à la complexité des solutions de macromolécules hygroscopiques. Ainsi, on a pu voir que dans le domaine hygroscopique, ce système peut se comporter comme un solide vitreux ou bien comme un corps caoutchoutique. Par ailleurs, thermodynamiquement pour les moyennes et fortes activités de l'eau, il se comporte plutôt comme une solution. Dans tous les cas, le phénomène de relaxation moléculaire se manifeste dans la région de la transition vitreuse. Ceci étant, la dispersion des valeurs de  $T_g$  ou  $X_g$  définies par le changement des propriétés physiques ne constitue pas un obstacle aux interprétations théoriques.

## CHAPITRE 7

### DIFFUSION DE L'EAU DANS LE GEL DE POLYACRYLAMIDE. RESULTATS EXPERIMENTAUX DANS LA REGION DE LA TRANSITION VITREUSE.

#### 7.1 INTRODUCTION

Finalement, nous nous proposons de présenter dans ce chapitre les résultats expérimentaux obtenus lors des études de sorption de vapeur de l'eau par le gel de polyacrylamide. L'objectif étant la détermination des coefficients de diffusion mutuelle de l'eau dans le gel dans la région de la transition vitreuse. Nous nous sommes engagés à vérifier s'il y a un changement du comportement de la diffusivité de l'eau au passage de  $X_g$ , à 20 et 40°C, comme on l'a vu pour le module de cisaillement et la diffusivité thermique du système (Chapitre 6). En outre, intéressés également à déterminer l'énergie d'activation de la diffusion massique, nous avons travaillé à 30 et 50°C, mais dans un domaine d'humidité relative très restreint ; malheureusement, nous n'avons pas pu travailler à 60°C à cause de la condensation de la vapeur de l'eau sur l'aimant.

Nous avons donc utilisé la méthode microgravimétrique de sorption en échelon, comme expliqué au Chapitre 2, avec le dispositif décrit dans le Chapitre 1. Ainsi, pour déterminer les coefficients de diffusion, nous avons appliqué de petits changements de l'activité de l'eau (entre 0,05 et 0,15) pour obtenir des cinétiques qui peuvent être interprétées à l'aide des équations de la diffusion en coordonnées lagrangiennes (Chapitre 5). Nous avons de plus considéré que le processus est isotherme et que la déformation est prise en compte par le rétrécissement, c'est à dire, la variation de la dimension caractéristique de l'échantillon : le diamètre pour les sphères, l'épaisseur pour les films (Chapitre 6).

## 7.2 CINETIQUES DE SORPTION

Nous avons déjà vu que lors des essais de sorption, la variation de la masse de l'échantillon est repérée toutes les deux secondes par un micro-ordinateur. De plus, le logiciel permet de regarder l'allure de la cinétique, ainsi que l'évolution des températures, sans qu'il soit nécessaire d'arrêter l'acquisition des données. En fin de manipulation, les données sont filtrées numériquement pour enlever les bruits de fond, puis vient l'exploitation des résultats.

Nous avons aussi obtenu des résultats qui ne sont pas exploitables pour plusieurs motifs surtout de caractère expérimental. Le cas le plus dramatique était celui des coupures d'électricité successives, même inférieures à dix minutes, à cause de la surcharge du réseau du laboratoire. Dans ce cas les contrôles de température étaient presque impossibles. Si la coupure durait plus de dix minutes, alors la microbalance s'éteignait et par conséquent l'essai était perdu, si on avait pas sauvegardé les données auparavant. En plus, si la coupure durait trop longtemps, la pression interne était modifiée. Malheureusement ce problème a duré plus de six mois.

D'un autre côté, pour certaines situations la réponse du système n'était pas suffisante à cause des perturbations externes au niveau des températures et même du vide, ou simplement parce que l'excitation n'était pas suffisante. En effet, le choix des conditions finales de sorptions n'était pas prédéterminé : on cherchait simplement un intervalle d'humidité optimal pour obtenir des cinétiques fickiennes.

Pour les fortes humidités relatives, le problème de condensation sur les parois et sur l'aimant se posait. Ce problème s'aggravait encore avec l'augmentation de la température. Dans ce cas, le contrôle de la pression interne devenait délicat : si la vanne de microfuite était trop fermée, bien entendu la pression montait ; si par contre elle était trop ouverte, la pression diminuait rapidement et par conséquent la température de la source de vapeur diminuait aussi à cause de l'évaporation de l'eau, avec un risque d'entraînement du liquide, compromettant toute la manipulation.

Nous avons aussi observé quelques anomalies dans nos résultats sans aucune explication physique à rechercher du côté échantillon. Un exemple est montré en Figure 7.1 où l'on peut voir que la courbe décroche un moment vers le haut, puis revient en continuité. Sans doute que ce phénomène n'est-il qu'un artefact de manipulation, et que sa cause est dans l'électronique auxiliaire de la microbalance.

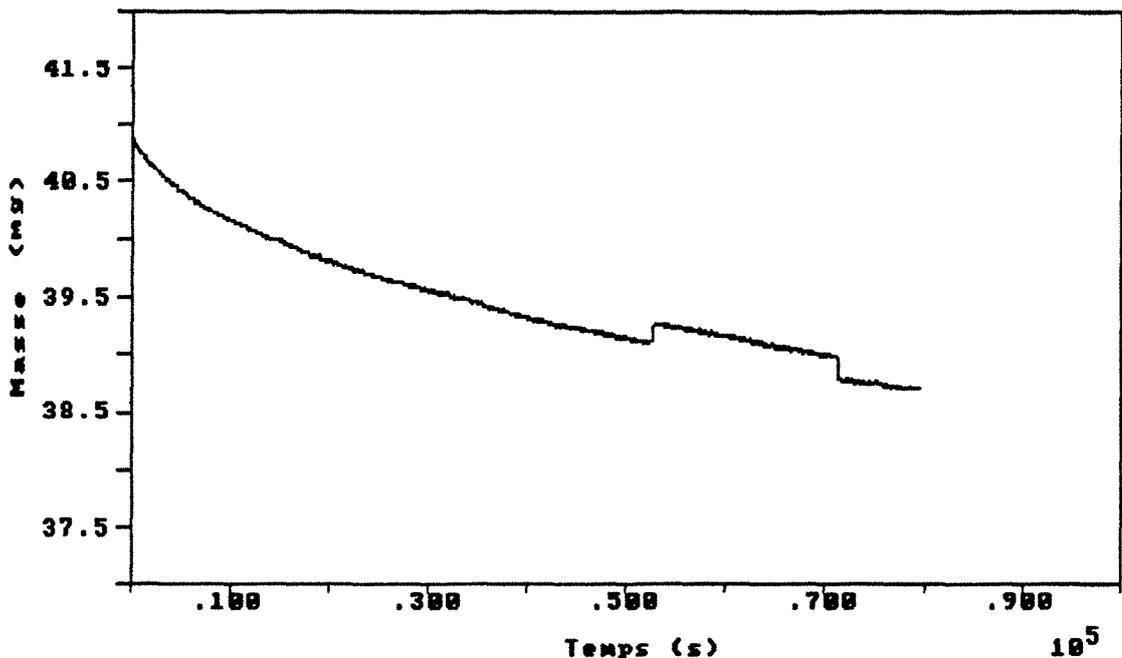


Figure 7.1. Exemple d'artefact sur une cinétique.

Finalement, nous devons remarquer que le premier échelon, après le dégazage du système, était plutôt fait pour régler la vanne de microfuite que pour obtenir la cinétique proprement dite. Ainsi, le taux d'humidité minimum correspond-il à l'équilibre avec une vapeur à 20-23% d'humidité relative, soit une température de la source de vapeur à 0,5°C.

Nous nous proposons de présenter maintenant nos résultats exploitables : initialement les cinétiques de sorption et puis les diffusivités calculées. Nous présentons un nombre de cinétiques très restreint, mais plusieurs autres exemples sont en annexe.

### 7.2.1 Cinétiques fickiennes

Pour interpréter les cinétiques dites fickiennes, nous avons fait les considérations suivantes :

- a) le coefficient de diffusion est constant dans l'intervalle de sorption ;
- b) initialement le taux d'humidité dans l'échantillon est uniforme [ $t=0 \rightarrow X=X_i$ ] ;
- c) dès le début de la sorption le taux d'humidité à la surface correspond à l'équilibre avec l'humidité relative appliquée [ $t > 0, \xi = \xi_s \rightarrow X = X_{eq}$ ] ;
- d) le centre de l'échantillon est un point de symétrie [ $t > 0, \xi = 0 \rightarrow \partial X / \partial \xi = 0$ ].

Ainsi, peut-on établir les solutions analytiques (33) des équations de la diffusion isotherme :

- a) pour le cas où les échantillons sont des sphères :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-\left(n^2 \pi^2 D t / \xi^2\right)} \quad 7.1$$

avec  $\xi$  rayon en coordonnée lagrangienne.

- b) pour les films :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} e^{-\left((2n+1)^2 \pi^2 D t / \xi^2\right)} \quad 7.2$$

dans ce cas,  $\xi$  correspond à l'épaisseur de l'échantillon.

Les variations relatives de la masse peuvent être aussi reliées directement au taux d'humidité par :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{(X - X_{eq})}{(X_o - X_{eq})} \quad 7.3$$

Nous considérons alors que si l'on peut représenter une cinétique par les solutions de l'équation de la diffusion, celle-ci est fickienne. Ceci est fait par optimisation de l'écart type entre les valeurs expérimentales et celles calculées par l'une des équations ci-dessus, avec la série développée jusqu'à  $n = 20$ , le coefficient de diffusion ( $D$ ) étant la variable ajustable. Puis, la valeur du coefficient de diffusion mutuelle ( $D_{12}$ ) est re-calculée avec l'aide de l'équation 5.32. Pour une sphère, le changement de coordonnées, s'écrit :

$$\frac{z}{\xi} = \left( \frac{\rho_2}{\rho_2^0} \right)^{1/3} \quad 7.4$$

Pour une question pratique, nous avons approximé les rapports entre les épaisseurs et les masses volumiques par la loi d'additivité des volumes :

$$\frac{\rho_2}{\rho_2^0} = \frac{1}{(1 + \epsilon X)} \quad 7.5$$

où  $\epsilon = 1,431$  ( $\epsilon = \overline{V}_{o_1} / \overline{V}_{o_2}$ ) et  $X$  est pris comme la moyenne entre  $X_i$  et  $X_{eq}$ , calculés en utilisant l'équation de GAB (au-delà du point de fermeture de l'hystérèse nous n'avons utilisé que les constantes de GAB obtenus à partir des isothermes d'absorption). L'interpolation des isothermes de sorption est basée sur l'interpolation, en température, des constantes de GAB.

Dans la Figure 7.2 on peut voir un exemple de cinétique de désorption à 40°C, qualifiée de fickienne sur un échantillon sphérique. On y voit que les valeurs calculées sont en accord avec les points expérimentaux. Nous devons remarquer toutefois qu'au début des cinétiques les courbes expérimentales sont en dessous de celles calculées. Ce comportement est encore plus accentué pour les cinétiques dites non-fickiennes : il doit être causé par une réponse extrêmement lente du phénomène de relaxation moléculaire au niveau de la surface. Ceci est encore plus important dans le domaine vitreux que dans le domaine caoutchoutique.

Pour cette cinétique, le temps caractéristique de diffusion est de l'ordre de  $1,2 \cdot 10^6$  s, calculé avec  $D_{12} = 2,43 \cdot 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s et  $z = 5,5 \cdot 10^{-3}$  m. Si on estime le temps moyen de relaxation à 40°C pour ( $X_g = 16\%$  et  $T_g = 63,8^\circ\text{C}$ ) à partir de la courbe maîtresse de la variation du facteur de glissement horizontal à 25°C, comme préconisé par CAIRAULT (24), on trouve une valeur de l'ordre de  $4,5 \cdot 10^3$  s. Ceci étant on peut calculer le nombre de DEBORAH diffusionnel d'ordre de  $3,8 \cdot 10^{-3}$ , ce qui indique que la diffusion peut être fickienne, bien que la frontière entre la diffusion visqueuse et visco-élastique (d'un point de vue qualitatif) ne soit pas bien identifiable.

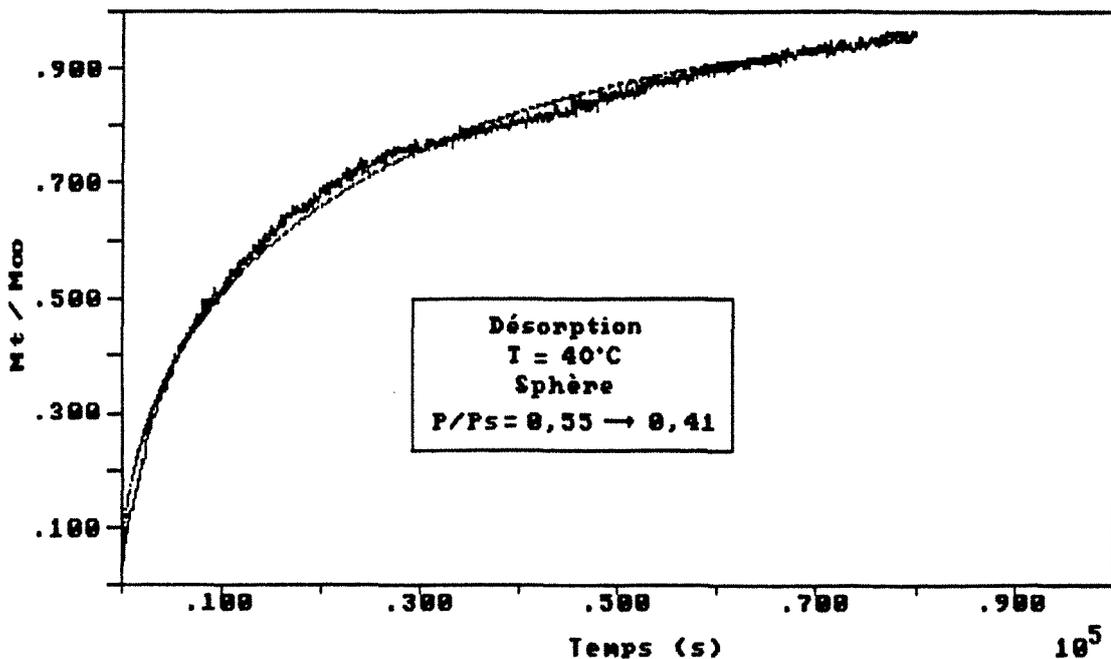


Figure 7.2. Cinétique de sorption fickienne.

Finalement, nous tenons à remarquer les durées importantes de nos expériences cinétiques, de l'ordre de 90000 s, pouvant atteindre 120000 s, par rapport aux durées observées par CAIRAULT (24) environ 18000 s. Cet auteur a utilisé des échantillons d'épaisseur 0,5 mm, tandis que nos échantillons ont une épaisseur dix fois plus importante, pour ce motif, nous n'avons pas pu obtenir toutes les cinétiques successives avec un seul échantillon.

### 7.2.2 Cinétiques non-fickiennes

Si nous avons observé aussi des cinétiques avec des allures difficilement représentables par l'équation de la diffusion classique, celles-ci seraient plutôt à classer comme pseudo-fickiennes (Figure 7.3 A) ou même comme sigmoïdales (Figure 7.3 B), selon le système proposé par CRANK (33). De toute façon, nous n'avons jamais trouvé de cinétiques type "super cas II", à deux paliers, avec oscillations, ni même avec un maximum.

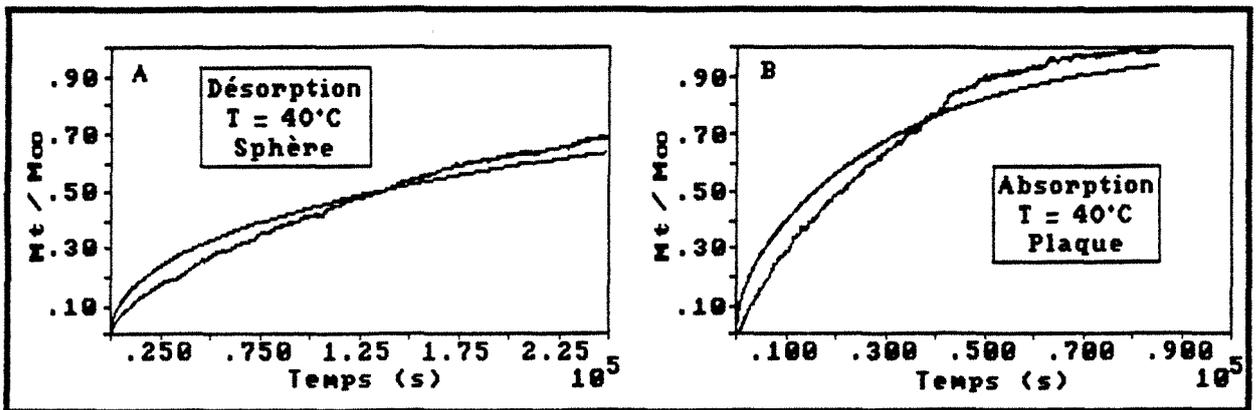


Figure 7.3. Cinétiques non-fickiennes.

Il est évident que ce comportement est directement lié au phénomène de relaxation moléculaire, comme nous en avons discuté dans la Partie II de cette thèse : nous avons vu que le réarrangement du réseau des macromolécules peut influencer la solubilité et la diffusivité de l'eau dans le polymère. Néanmoins, expliquer pourquoi à un moment donné, on obtient des cinétiques fickiennes puis après des cinétiques non-fickiennes, demeure un bon défi à relever.

En fait, la rhéologie du système reste un problème à maîtriser. On n'est pas certain que le système part d'un état d'équilibre rhéologique ni l'atteigne en fin d'évolution. En outre, la variation du temps caractéristique rhéologique avec le taux d'humidité n'est pas bien connue non plus.

### 7.3 DIFFUSIVITE DE L'EAU

#### 7.3.1 Dépendance de la diffusivité de l'eau avec le taux d'humidité

Les coefficients de diffusion mutuelle de l'eau dans le gel de polyacrylamide déterminés à 20°C et 40°C sont présentés dans la Figure 7.4. On peut observer que ces valeurs sont en accord avec celles obtenues par CAIRAULT (24), qui utilisait la technique de sorption oscillatoire à 40°C et 60°C. Comme les différences observées entre les valeurs obtenues par sorption et par désorption ne sont pas importantes, par rapport à la dispersion des points, nous ne faisons pas de distinction dans le graphique. En outre, les intervalles de confiance des points expérimentaux sont tout à fait négligeables par rapport à l'échelle totale du graphique.

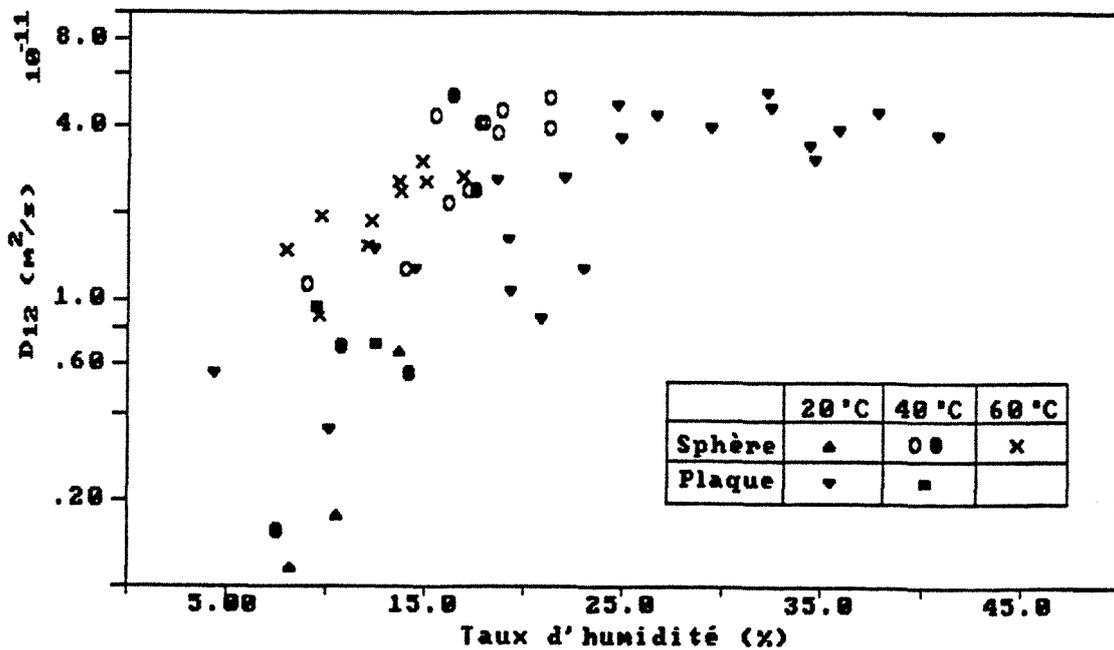


Figure 7.4. Coefficient de diffusion mutuelle de l'eau dans le gel de polyacrylamide obtenu par sorption en échelon (▲,▼,●,■) [et oscillatoire (x,o) , d'après CAIRAULT(24)].

L'allure générale des résultats est à notre avis une manifestation de la transition vitreuse, ce qui explique aussi la dispersion des points :

a) Dans la région vitreuse le coefficient de diffusion mutuelle augmente d'une façon directe avec le taux d'humidité. On peut constater, à 20°C et 40°C, une variation d'une décade ( $0,2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s} \sim 2,0 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ ) entre 5% et 25%. Un comportement similaire, mais avec une dépendance moins importante, a été observé par KISHIMOTO et KITAHARA (66) par une méthode de perméation de vapeur de l'eau à 30°C, toujours dans la région hygroscopique, dans un même système. En plus, une coïncidence remarquable est que les valeurs trouvées dans ce domaine sont du même ordre de grandeur que la diffusivité du polyacrylamide (4%) dans une solution aqueuse (100) :  $1,96 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ .

b) Dans la région caoutchoutique explorée les valeurs restent constantes. A 20°C le coefficient moyen de diffusion mutuelle est de  $(4,1 \pm 0,6) \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ , tandis qu'à 40°C il est de  $(4,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ . On peut fixer cette valeur, tous points confondus à  $(4,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ . Ces valeurs sont tout à fait comparables à la diffusivité coopérative du gel de polyacrylamide [ $(4,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ ], obtenue par cinétique de gonflement du gel dans l'eau et par diffraction de la lumière laser, à 25°C (90)<sup>(1)</sup>.

c) Dans la région de la transition vitreuse alors, on observe la modification de la dépendance de la diffusivité de l'eau vis à vis de la concentration. On y décèle même un saut de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  à  $4 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ , tous points (20°C et 40°C) confondus. Ainsi, on peut situer  $X_g$  entre 18% et 20% à 40°C et entre 23% et 25% à 20°C (calculé d'après la Figure 6.9 : 19,3% et 29,5% respectivement).

L'effet de la transition vitreuse sur la diffusivité de l'eau dans le gel de polyacrylamide, tel qu'il apparaît ci-dessus en Figure 7.4, peut alors être mieux visualisé (didactiquement) par la Figure 7.5. Toutefois, nous devons remarquer que le saut lors de la transition vitreuse n'est pas nécessairement franc.

---

(1) SELLEN (110) a observé que la diffusivité de l'albumine bovine dans le gel de polyacrylamide gonflé (8,9%) est la même que  $D_c$  ( $4,0 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ ) : le flux diffusif de la protéine, étant généré par la structure du gel, est fonction des fluctuations des chaînes.

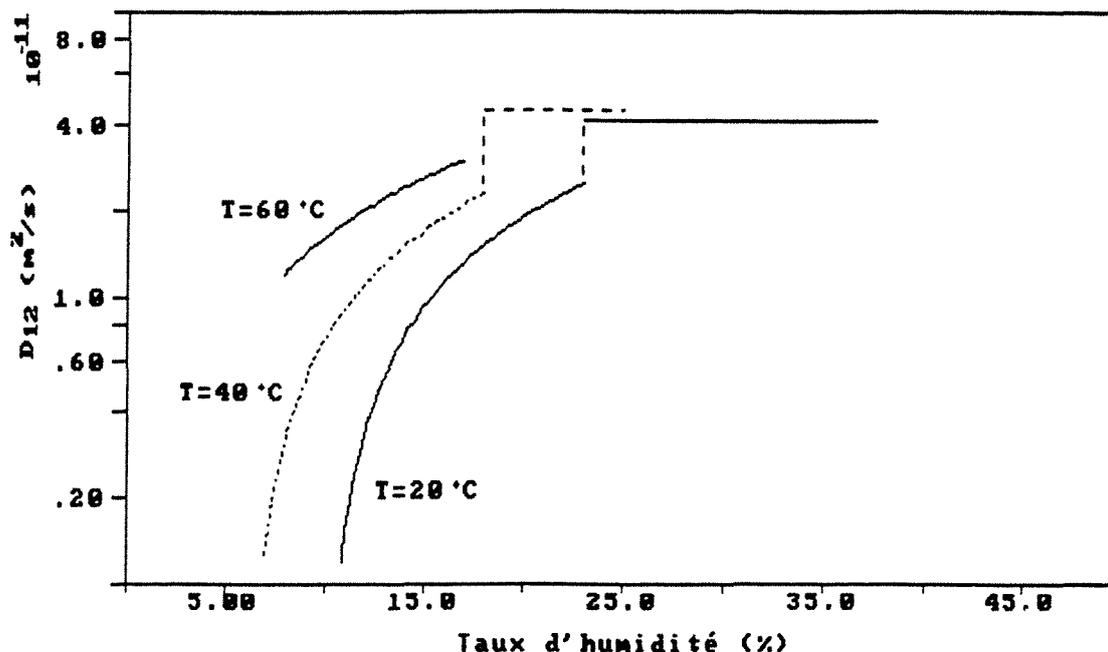


Figure 7.5. Interprétation du comportement du coefficient de diffusion mutuelle de l'eau dans le gel de polyacrylamide dans la région de la transition vitreuse.

S'il est vrai que nous sommes les premiers à mettre en évidence l'effet de la transition vitreuse en  $X_g$  sur la diffusivité matérielle dans les polymères, GEHRMANN et KAST (53) auraient pu le faire dès 1978. En effet, les résultats obtenus à 40°C par ces auteurs, qui ont travaillé avec le système eau/gélatine en utilisant pratiquement la même méthodologie que la nôtre, montrent le même type de comportement (Figure 7.6) : un saut plus important d'environ  $0,5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  à  $2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ , se manifeste entre 10% et 15% pour  $X_g = 53\%$ . Les auteurs ont privilégié l'hypothèse que la diffusivité présente un maximum au détriment de l'idée d'un palier où la diffusivité moyenne serait de  $2,03 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ . De plus, ils ont vérifié que la diffusivité à gonflement total est de l'ordre de  $1,14 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  indiquant le comportement asymptotique de la diffusivité.

Nos résultats ne nous permettent pas de prédire le comportement du coefficient de diffusion mutuelle de l'eau vers le gonflement total. Les interactions entre le solvant et les chaînes de polymères changent suivant le domaine de concentration du polymère.

Dans le domaine des faibles concentrations en solvant, comme dans notre cas, ces interactions sont compliquées par les interactions entre les chaînes elles-mêmes rendant la réponse structurale à la diffusion plus lente. A l'autre extrémité de l'échelle des concentrations les interactions entre chaînes sont négligeables. Ici, le solvant peut être considéré comme un fluide visqueux et le polymère comme l'agent de résistance au flux de solvant.

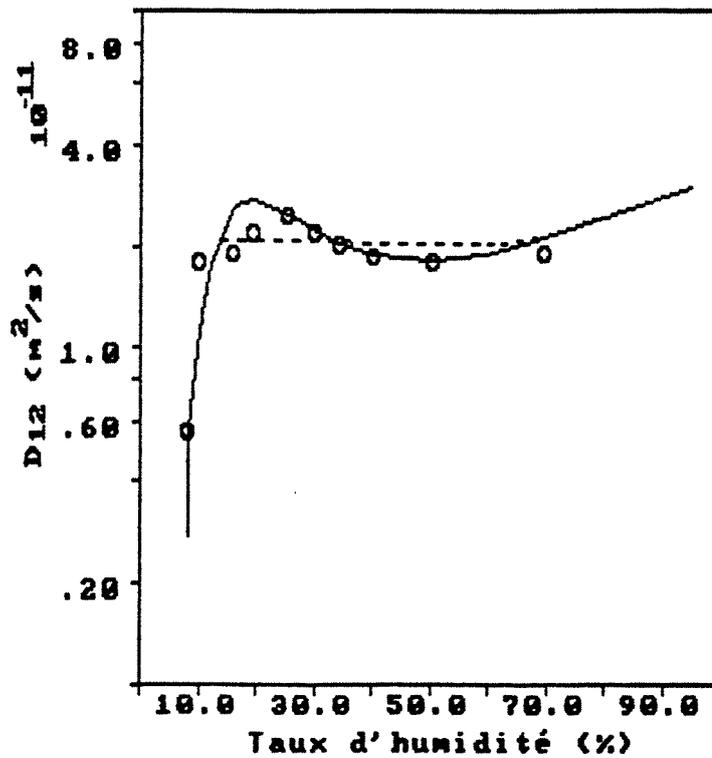


Figure 7.6. Diffusivité de l'eau dans le système gelatine/eau à 40°C (d'après 53).

La Figure 7.7 permet de comparer les valeurs du coefficient de diffusion mutuelle déterminées par sorption, à 20°C et 40°C, avec une courbe représentant des valeurs identifiées dans un domaine plus grand, d'après des cinétiques de séchage entre 22°C et 30°C (64). Dans la région hygroscopique la deuxième méthode s'avère inadéquate car elle sur-estime la diffusivité de l'eau. Vers le gonflement total elle prévoit une diffusivité de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ , tandis que BROWN et CHITUMBO (21) ont estimé à  $2,9 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  la diffusivité de l'eau lourde dans un gel de polyacrylamide ( $X=13,7$ ) à 25°C par une spectrophotométrie. De toute façon, l'allure présentée est tout à fait acceptable vis-à-vis de nos résultats. Ce type de comportement dans la région saturée est analogue à celui observé dans le système gélatine/eau (53).

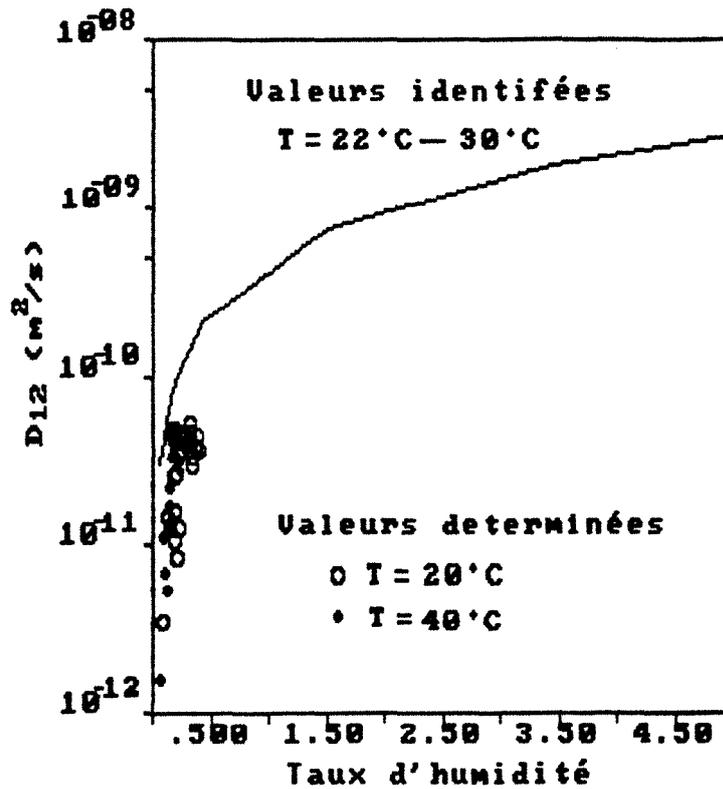


Figure 7.7. Comparaison entre le coefficient de diffusion mutuelle de l'eau déterminé par sorption à 20°C et 40°C avec celui identifié d'après des cinétiques de séchage entre 22°C et 30°C (64).

### 7.3.2 Dépendance de la diffusivité de l'eau avec la température

Nous nous sommes également intéressés à la dépendance du coefficient de diffusion par rapport à la température, dans la région de la transition vitreuse. En fait l'intérêt majeur consiste à travailler avec une concentration en solvant non nulle. Plus précisément, nous avons choisi le taux d'humidité de 23%, car cette concentration nous permet de dépasser  $T_g$  (38,4°C) dans la plage de température de 20 à 50°C. Malheureusement, les points obtenus par CAIRAULT (24) à 60°C sont à plus faible concentration en eau ( $X_{\text{maximum}} = 17\%$ ), c'est-à-dire, non utilisables ici. De toute façon, ce choix se justifie parce que si on avait pris une autre valeur ( $X$ ) plus petite, on risquait de ne pas avoir des points dans le domaine caoutchoutique.

Ce type de problème pose une question pratique importante : comment fixer une concentration choisie au préalable avec notre méthode ? Nous pouvons toujours essayer d'obtenir des cinétiques entre, par exemple, 22 et 24% ou bien 21 et 25%. Et pourquoi pas une cinétique entre 21 et 23% et une autre entre 23 et 25%, tout en prenant la moyenne ? En réalité, le problème n'est pas qu'une question de choix, mais aussi de possibilité de réalisation car la fixation de la température de consigne du cryo-thermostat est faite manuellement.

Alors, à 20°C et 40°C, nous avons pris des valeurs expérimentales entre 20 et 25% d'humidité parmi les résultats présentés dans la Figure 7.4. D'un autre côté, pour l'obtention des points à 30°C et 50°C, nous avons déterminé des cinétiques de sorption de la vapeur d'eau par le gel de polyacrylamide dans la même plage d'humidité que celle citée ci-dessus : les valeurs des coefficients de diffusion répertoriées apparaissent dans le Tableau 7.1. On y voit encore une fois que les points présentent une importante dispersion. Néanmoins, les rapports entre les écarts types et les moyennes présentés sont moins importants dans le domaine caoutchoutique car on est situé sur un palier : si à 40°C le système est théoriquement sur la transition vitreuse ( $X_g$  calculée = 22,5%) en réalité celle-ci s'est manifestée vers 19% d'humidité. Cela veut dire que les points à 40°C sont situés tout à fait dans le domaine caoutchoutique et que la transition vitreuse "diffusionnelle", à 23%, se trouve entre 30 et 40°C.

### 7.3.2.1 Caractère activé de la diffusion

Nous avons alors déterminé l'isostère des coefficients de diffusion mutuelle avec les valeurs moyennes présentées dans le tableau ci-dessus (Figure 7.8). Le deuxième point présenté à 40°C est la moyenne de tous les points dans le domaine caoutchoutique, ce qui conduit à une valeur légèrement plus grande ( $4,45 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ ).

L'observation des points ne peut pas être reliée à un phénomène physique quelconque. Malheureusement la toute petite quantité de points nous empêche de vérifier une inflexion sur l'isostère lors de  $T_g$  ( $1/T_g = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ), comme on aurait pu s'y attendre. Etant donné que la température ne constitue pas dans ce cas l'agent d'excitation des macromolécules, la manifestation de la transition vitreuse est plus difficile à repérer qu'avec par exemple l'analyse thermique différentielle.

Tableau 7.1 : Valeurs expérimentales utilisées pour le calcul de l'isostère à 23% d'humidité ( $T_g = 38,4^\circ\text{C}$ ).

T = 20°C X <sub>g</sub> = 29,47%			T = 30°C X <sub>g</sub> = 25,79%		
X (%)	D <sub>12</sub> (10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> /s)		X (%)	D <sub>12</sub> (10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> /s)	
22,00	2,70		21,77	1,54	
24,65	4,77		24,04	6,39	
24,90	3,71		24,68	0,39	
22,99	1,29		23,81	7,51	
20,85	0,86				
Moy.	23,08	2,67	Moy.	23,58	3,96
e	1,54	1,46	e	1,10	3,00
T = 40°C X <sub>g</sub> = 22,50%			T = 50°C X <sub>g</sub> = 19,59%		
X (%)	D <sub>12</sub> (10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> /s)		X (%)	D <sub>12</sub> (10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> /s)	
21,31 <sup>(1)</sup>	5,95		23,41	1,99	
21,30 <sup>(1)</sup>	3,95		21,52	5,04	
23,30	3,16		19,07	7,86	
22,71	3,21		21,52	4,39	
			21,47	7,81	
Moy.	22,16	4,10	Moy.	21,40	5,42
e	0,90	1,10	e	1,40	2,20

(1) Points expérimentaux obtenus par CAIRAULT(24).

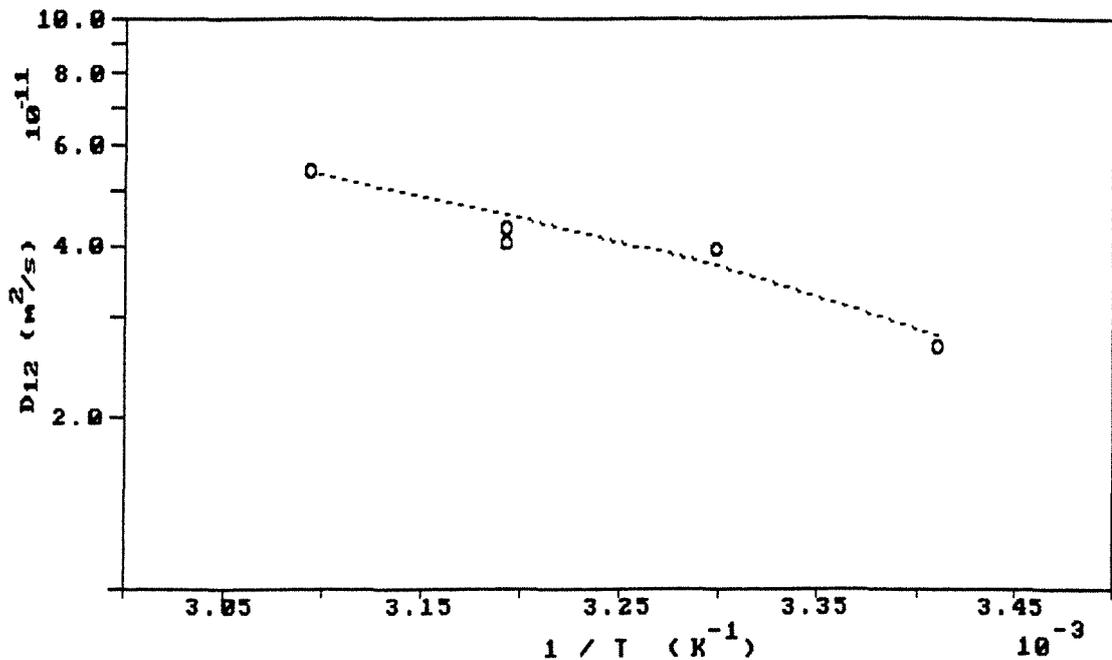


Figure 7.8. Isostère du coefficient de diffusion de l'eau dans le gel de polyacrylamide à un taux d'humidité de 23%.

Finalement, si on se permet de calculer l'énergie d'activation de la diffusion de l'eau en appliquant une équation du type CLAUSIUS-CLAPEYRON sur les quatre points, c'est-à-dire, d'après la pente du graphique de  $\ln D_{12}$  vs  $1/T$ , on trouve par régression linéaire 974,04 J/g d'eau ( $r^2 = 0,96$ ). Cette valeur est nettement plus petite que celles trouvées pour des systèmes eau-polymères divers (8).

### 7.3.2.2 Caractère visco-élastique de la diffusion

Selon WILLIAMS et al.(132) le rapport ( $a_T$ ) entre tous les mécanismes de relaxation mécanique et électrique à une température ( $T$ ) et ceux à une température de référence ( $T_s$ ) choisie convenablement peut être exprimé par l'équation suivante (équation de WLF) :

$$\log a_T = \frac{-C_1 (T-T_s)}{(C_2 + T - T_s)}$$

Cette équation est basée sur les idées de la théorie du volume libre. Elle est applicable pour un domaine de température de  $T_s = \pm 50^\circ\text{C}$ . Si la température de référence choisie est celle de la transition vitreuse ( $T_g$ ), alors les constantes  $C_1$  et  $C_2$  doivent valoir, d'après la théorie respectivement 17,44 et 51,6 K.

Le rapport  $a_T$  reflète la dépendance en température d'un coefficient de frottement d'un segment ou de sa mobilité, dont la vitesse de réarrangement configurationnel dépend. Il est appelé normalement de facteur de glissement. Dans des études de rhéologie des polymères, il est identifié selon l'équation ci-dessous :

$$a_T = \frac{\eta_{Ts} \rho_s}{\eta_s T \rho} \quad 7.7$$

Avec  $\eta_s$  et  $\rho_s$  connus à la température de référence. Alors, compte tenu que le coefficient de diffusion mutuelle est aussi une propriété dépendante d'un coefficient de friction (d'après la théorie d'Einstein), on peut envisager l'utilisation de l'équation 7.6 pour les études de diffusion matérielle dans des systèmes visco-élastiques. Etant donné que les comportements de la diffusivité matérielle et de la viscosité sont inversés en fonction de la température, le facteur de glissement est alors calculé par :

$$a_T = \frac{D_{12}(T_s) T}{D_{12}(T) T_s} \quad 7.8$$

Pour identifier les constantes de l'équation de WLF, nous avons choisi  $25^\circ\text{C}$  comme température de référence (Figure 7.9). Etant donné que nous n'avons pas déterminé expérimentalement le coefficient de diffusion mutuelle à  $25^\circ\text{C}$ , nous l'avons identifié par régression non linéaire. Nous avons obtenu les constantes recherchées ( $r^2 = 0,99$ ) :  $C_1 = 0,32 \pm 0,17$  et  $C_2 = 23,28 \pm 14,27$  K ; et  $D_{12}(25^\circ\text{C}) = (3,32 \pm 0,19) 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s. Nous avons aussi calculé la diffusivité de l'eau dans le gel de polyacrylamide à  $60^\circ\text{C}$  :  $5,75 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s, correspondant au palier du domaine caoutchoutique tout près de la transition vitreuse. CAIRAULT (24) a appliqué l'équation de WLF lors de la caractérisation rhéologique du système polyacrylamide-eau et a identifié les constantes  $C_1$  à 10,4 et  $C_2$  à 20,9 K.

Si les valeurs de la constante  $C_2$  sont comparables, celles de  $C_1$  sont tout à fait différentes : celle liée au caractère rhéologique est beaucoup plus importante que celle liée à la diffusion. Ceci indique que le comportement rhéologique du milieu, plus précisément le temps de relaxation, est plus sensible à la température que la diffusion de l'eau.

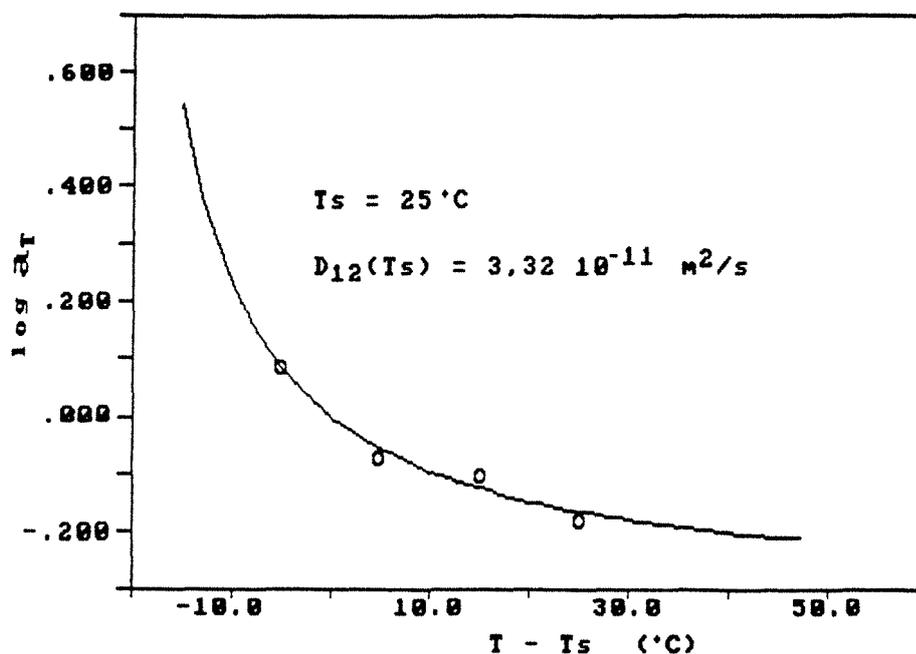


Figure 7.9. Représentation du facteur de glissement diffusionnel dans le système eau-polyacrylamide à un taux d'humidité de 23%.

Encore une fois le caractère particulier du système polymère-eau explique les différences : si la variation de la viscosité en fonction de la température est contrôlée par les propriétés des volumes libres (volume libre fractionnel et coefficient d'expansion thermique), la diffusivité de l'eau de son côté devrait être aussi contrôlée par l'existence d'un volume d'eau immobilisé.

La dépendance du facteur de glissement avec la température s'exprime en terme d'énergie d'activation apparente (132) avec une équation du type ARRHENIUS. Nous avons également estimé cette énergie par régression linéaire ( $\ln a_T$  contre  $1/T$ ) à 837,3 J/g d'eau ( $r^2 = 0,93$ ), comparable à l'énergie d'activation de la diffusivité même.

## 7.4 CONCLUSION

Nos résultats nous ont permis de mettre en évidence l'effet de la transition vitreuse suivant un axe isotherme à 20 et 40°C, sur la relation entre diffusivité et teneur en eau. Le coefficient de diffusion mutuelle augmente directement avec le taux d'humidité dans la région vitreuse, puis lors de la transition, on observe un saut du simple au double de la diffusivité et enfin, dans le domaine caoutchoutique, elle demeure quasi-constante.

D'une façon générale, ce comportement est analogue mais inversé à celui observé avec la diffusivité thermique et avec le module de cisaillement. Ces deux propriétés sont initialement constantes et présentent une diminution avec le taux d'humidité, après une chute dans la région de la transition vitreuse.

Dans la région vitreuse l'accroissement de la diffusivité avec le taux d'humidité est un compromis entre l'augmentation de la mobilité des molécules de l'eau et l'immobilisation de celles-ci dans les groupes polaires des macromolécules. Pour cette raison, on n'observe qu'une décade d'augmentation, entre 5 et 25%, contrairement aux solvants organiques qui peuvent présenter une variation de plusieurs décades. L'augmentation de la diffusivité massique, alors que le module de cisaillement reste constant, s'explique par le fait que la diffusivité massique est plutôt liée au caractère visco-élastique du milieu : les temps de relaxation calculés par CAIRAULT (24) présentent une tendance à l'augmentation avec le taux d'humidité.

Expliquer pourquoi les valeurs restent constantes dans le domaine caoutchoutique, tout de suite après la transition vitreuse, est une tâche difficile. On ne peut pas expliquer ce fait par un non changement de la structure du polymère. Peut-être la théorie du volume libre est-elle pertinente quand elle considère la transition vitreuse comme un état iso-volume libre : laissant constante la mobilité de l'eau. De toute façon, ce même type de comportement est observé, bien qu'interprété autrement, dans le système eau-gélatine.

La dispersion des résultats ainsi que la différence entre les valeurs de  $X_g$  observées par rapport à celles calculées avec le modèle de FOX et FLORY sont dues au caractère cinétique de la transition vitreuse.

## CONCLUSION GENERALE

Le gel de polyacrylamide s'est avéré un excellent choix pour étudier la diffusion matérielle isotherme autour de la transition vitreuse d'un système polymère-eau. C'est un matériau isotrope avec des propriétés physico-chimiques bien connues en fonction de son taux d'humidité. Son intérêt tout spécial est en fait que dans nos conditions de travail, entre 20 et 60°C, sa transition vitreuse est bien située dans la région hygroscopique. Ceci nous a permis d'effectuer notre étude avec une méthode microgravimétrique classique améliorée. L'utilisation de la sorption par incréments nous a permis d'étudier la diffusion de l'eau zone par zone alors que toute méthode intégrale est peu exploitable physiquement.

Le dispositif expérimental mis au point dans le cadre de ce travail est fiable et précis, permettant des mesures fines de variations de masse. Comme il opère avec de la vapeur d'eau pure, les problèmes de transferts de matière à l'extérieur de l'échantillon ne se posent pas. Il y a quand même des inconvénients comme la limitation de l'humidité relative minimale aux environs de 20% et celle de la température maximale à 50°C. Un autre aspect pas bien maîtrisable est l'électronique auxiliaire de la microbalance, qui peut même engendrer des dérives sur de longues périodes de temps.

Avec ce dispositif nous avons pu obtenir des cinétiques de sorption de vapeur d'eau du gel de polyacrylamide, à 20°C, 30°C, 40°C et 50°C, en imposant des petits échelons d'humidité relative (0,05 à 0,15). Nous avons utilisé des échantillons sphériques ainsi que des films encadrés par des fils de molybdène. L'exploitation des cinétiques considérées comme fickiennes nous a permis de déterminer la diffusivité matérielle de l'eau dans le gel en utilisant l'équation de la diffusion classique avec des coordonnées lagrangiennes. Ainsi, nous avons pu mettre en évidence l'effet de la transition vitreuse sur le coefficient de diffusion mutuelle de l'eau dans la matrice polymérique, dans l'axe isotherme.

Nous avons obtenu aussi des cinétiques non fickiennes, car nous sommes plutôt à la frontière entre la diffusion visqueuse et celle visco-élastique : nous avons estimé que le nombre de DEBORAH massique était de l'ordre de  $10^{-3}$ . Il est évident que ce comportement est causé par la relaxation moléculaire due à l'effet perturbateur du solvant en diffusion. Néanmoins, la possibilité de prédire la nature rhéologique des plusieurs allures des cinétiques en ordonnance sur l'axe des concentrations reste une question de taille pour l'avenir.

Ceci peut être résumé par la question suivante : pourquoi dans un moment on observe une cinétique fickienne et dans un autre une cinétique non-fickienne ? Ici, nous pouvons rappeler qu'interviennent deux états d'équilibres : l'un en concentration du solvant qui est liée à la partie idéale du potentiel chimique de la solution, l'autre de caractère rhéologique liée au comportement visco-élastique du matériau et qui perturbe le premier. Ceci dit, la possibilité de que ces deux phénomènes n'évoluent pas strictement en parallèle permet d'envisager un certain caractère aléatoire des résultats.

Nos résultats concernant les coefficients de diffusion mutuelle de l'eau présentent deux comportements distincts : à très faible taux d'humidité, le coefficient de diffusion mutuelle de l'eau augmente directement avec la concentration en eau. Il présente une augmentation d'une décade, entre 5% et 25% du taux d'humidité, à 20°C. Ce comportement est un compromis entre l'écartement des chaînes des polymères accroissant la mobilité du solvant et l'immobilisation d'une fraction des molécules d'eau dans des sites polaires.

Puis, à la transition vitreuse il y a un changement de l'allure, avec un saut de la diffusivité du simple au double. Par la suite, les valeurs restent plutôt constantes et égales à  $4,35 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ . Il est intéressant remarquer que cette valeur est identique à celle du coefficient de diffusion coopérative du gel de polyacrylamide gonflé et que ce comportement est inversé par rapport à la diffusivité thermique et au module de cisaillement.

Dans la région de la transition vitreuse, la diffusion est anormale. Le caractère dépendant du temps de la déformation cause une perturbation de la diffusion idéale. Ainsi, au terme de diffusion fickienne doit être additionné un terme de flux de caractère rhéologique où intervient une fonction mémoire selon la théorie de la visco-élasticité linéaire générale.

Malheureusement nos résultats ne nous permettent pas de prédire le comportement de la diffusivité de l'eau dans la région saturée. Mais, d'après nos études bibliographiques, nous pouvons quand même supposer que la valeur limite en très forte concentration est le coefficient d'auto-diffusion de l'eau dans le polymère, inférieure à celui dans de l'eau pure. De plus, vers le gonflement total on a vu que les interactions entre le solvant et les chaînes de polymère deviennent de moins en moins importantes. D'un point de vue simpliste, la diffusion prend l'aspect plutôt d'un flux visqueux du solvant avec le frottement sur les chaînes des macromolécules.

D'autres études avec des solvants organiques seraient plus démonstratives, car ces solvants présentent une plage de variation de diffusivité beaucoup plus large que celle de l'eau.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) ABID F. et NEOGI P., 1987,  
"Sorption with oscillations in solid polymers",  
AICHE Journal, 33 (1), pp. 164-166.
- (2) AMIYA T. et TANAKA T., 1987,  
"Phase transitions in cross-linked gels of natural polymers",  
Macromolecules, 20, pp. 1162-1164.
- (3) AREGBA W., JOMAA W. et PUIGGALI J.R., 1990,  
Une approche du séchage de matériaux fortement déformables,  
Revue Phys. Appl., 25, (11), pp. 1161-1175.
- (4) ASHWORTH A.J., 1981, "Use of the magnetic suspension balance for the study of liquid mixture",  
Thermochimica Acta, 51, pp. 17-24.
- (5) ASTARITA G. et JOSHI S., 1978,  
"Sample dimension effects in the sorption of solvents in polymers. A mathematical model",  
Journal of Membrane Science, 4, pp. 165-182.
- (6) ASTARITA G., PAULATIS M.E. et WISSINGER R.G., 1989,  
"Thermodynamics of the glass transition",  
Journal of Polymer Science : part. B : 27, pp. 2105-2116.
- (7) AURIA R., BENET J.C. et COUSIN B., 1989, "Drying of natural rubber : morphology and internal transfer of water",  
dans A.S. MUJUMDAR et M.A.ROQUES (Eds), Drying'89,  
Hemisphere Pub. Corp., WASHINGTON, pp. 326-331.
- (8) BARRIE J.A., 1968,  
"Water in polymers",  
pp. 259-313, dans J. CRANK et J.S. PARK (Eds), "Diffusion in polymers",  
Academic Press, LONDRES.
- (9) BARRIE J.A. et MACHIN D., 1971,  
"Diffusion and Association of water in some polyalkylmethacrylates. Part 1. Equilibrium sorption and steady state permeation",  
Transaction of the Faraday Society, 67, pp. 244-256.
- (10) BARRIE J.A. et MACHIN D., 1971,  
"Diffusion and association of water in some polyalkylmethacrylates. Part 2. Transient state diffusion",  
Transactions of the Faraday Society, 67, pp. 2970-2978.
- (11) BARRIE J.A. et PLATT B., 1963,  
"The diffusion and clustering of water vapour in polymers", Polymer, 4,  
pp. 303- 312.
- (12) BARRIE J.A., SAGOO P.S. et JOHNCOCK P., 1987,  
"The sorption and diffusion of water in bismaleimide resin",  
Journal of Applied Polymer Science, 33, pp. 2253-2258.

- (13) BERENS A.R., 1977,  
"Diffusion and relaxation in glassy polymer powders : 1. Fickian diffusion of vinyl chloride in poly(vinyl chloride)",  
Polymer, 18, pp. 697-704.
- (14) BERENS A.R., 1989,  
"Sorption of organic liquids and vapors by rigid PVC",  
Journal of Applied Polymer Science, 37, pp. 901-913.
- (15) BERENS A.R. et HOPFENBERG H.B., 1978,  
"Diffusion and relaxation in glassy polymer powders : 2. Separation of diffusion and relaxation parameters",  
Polymer, 19, pp. 489-496.
- (16) BILLOVITS G.F. et DURNING C.J., 1990,  
"Polymer Material coordinates for mutual diffusion in polymer-penetrant systems",  
soumis au Chemical Engineering Communication.
- (17) BIRD R.B., ARMSTROND R.G. et HASSAGER O., 1976,  
"Dynamics of polymeric liquids, V. 1, Fluid mechanics",  
John Wiley and Sons, NEW-YORK.
- (18) BIRD R.B., STEWART W.E. et LIGHTFOOT E.N., 1960,  
"Transport phenomena",  
John Wiley and Sons, NEW-YORK.
- (19) BIZOT H., 1983,  
"Using the GAB model to construct sorption isotherms",  
pp. 43-53, dans R. JOWITT et al., "Physical Properties of Foods", Applied Science Publishers, LONDRES.
- (20) BOVEY F.A. et TIERS G.V.D., 1963,  
"Polymer NMR spectroscopy. IX. Polyacrylamide and polymethacrylamide in aqueous solution.",  
Journal of Polymer Science : part A, 1, pp. 849-861.
- (21) BROWN, W. et CHITUMBO, K., 1975,  
"Solute diffusion in hydrated polymer networks ; Part 2 : Polyacrylamide, hydroxyethylcellulose and cellulose gels.",  
Journal of Chemical Society Faraday Transactions, 171 (1), pp. 12-21.
- (22) BRUNAUER S., DEMING L.S., DEMING W.E. et TELLER E., 1940,  
"On a theory of the Van der Waals adsorption of gases",  
Journal of American Chemical Society, 62, pp. 1723-1732.
- (23) BRUNAUER S., EMMETT P.H. et TELLER E., 1938, "Adsorption of gases in multimolecular layers",  
Journal of American Chemical Society, 60, pp. 309-319.
- (24) CAIRAULT A., 1988,  
"Mécanismes et Cinétiques de Sorption de l'Eau dans des Milieux Hygroscopiques Gonflants",  
Thèse de doctorat , I.N.P.L., NANCY, FRANCE.
- (25) CAIRAULT A., BIZOT H., DURNING C.J. et ROQUES M.A., 1989,  
"Approaching visco-elastic Diffusion in polyacrylamide gels",  
pp. 339-346, dans A.S.MUJUMDAR et M.A. ROQUES (Eds), "DRYING'89", Hemisphere Pub. Corporation, WASHINGTON.

- (26) CAMERA-RODA G. et SARTI G.C., 1990,  
"Mass Transport with relaxation in polymers",  
AICHE Journal, 36(6), pp. 851-860.
- (27) CANDAU S.J., ANKRIM M., MUNCH J.P., REMP P., HILD G.  
et OKASHA R., 1985,  
"Quasi-elastic light scattering of an irreversible sol-gel transition",  
pp. 145-155, dans B. SEDLACEK, "Physical Optics of Dynamic Phenomena and  
Processes in Macromolecular Systems", Walter de Gruyter et Co., BERLIN.
- (28) CARBONELL R.G. et SARTI G.C., 1990,  
"Coupled deformation and mass transport processes in solid polymers", soumis au  
I.E.C. Res.
- (29) CHEN F.C., CHOY C.L., WONG S.P. et YOUNG K., 1980,  
"Kinetic nature of the glass transition - II",  
Polymer, 21, pp. 1139-1147.
- (30) COHEN D.S. et GOODHART C., 1987, "Sorption of a finite amount of  
swelling solvent in a glassy polymer",  
Journal of polymer Science Part B, 25, pp. 611-617.
- (31) COHEN C. et HWANG D.H., 1985,  
"Diffusion and relaxation in polymers-solvent systems by photon correlation  
spectroscopy",  
pp. 49-57, dans B. SEDLACEK, "Physical Optics of Dynamic Phenomena and  
Processes in Macromolecular Systems", Walter de Gruyter et Co., BERLIN.
- (32) CRANK J., 1953,  
"A theoretical investigation of the influence of molecular relaxation and internal stress  
on diffusion in polymers",  
Journal of Polymer Science, 11 (2), pp. 151-168.
- (33) CRANK J., 1975,  
"The mathematics of diffusion",  
(Second Edition), Clarendon Press, OXFORD.
- (34) CRANK J. et PARK G.S., 1968,  
"Methods of measurement",  
pp. 1-39, dans J. CRANK et J.S. PARK (Eds), "Diffusion in polymers",  
Academic Press, LONDRES.
- (35) CRAPISTE G.H., ROTSTEIN E. et WHITAKER S., 1988,  
"Drying of cellular material. I. Mass transfer theory",  
Chemical Engineering Science, 43, pp. 2919-2928.
- (36) DE GENNES P.G., 1979,  
"Brownian motions of flexible polymer chains",  
Nature, 282, (22), pp. 367-370.
- (37) DI BENEDETTO, 1987,  
"Prediction of the glass transition temperature of polymers : A model based on the  
principle of corresponding States",  
Journal of Polymer Science : Part B, 25, pp. 1949-1969.
- (38) DO AMARAL SOBRAL P.J., 1987,  
"Secagem de sangue bovino incorporado à proteína texturizada de soja, em leite  
fluidizado e em leite fixo",  
Thèse ("Master of Science"), FEA/UNICAMP, CAMPINAS (SP), BRESIL.

- (39) DO AMARAL SOBRAL P.J., 1988,  
"Séchage de la pomme de terre : isothermes de désorption et réduction de volume",  
Mémoire de D.E.A., E.N.S.I.A., MASSY, FRANCE.
- (40) DORGHIERI F., SARTI G.S. et CARBONELL R.G., 1988,  
"Sorption of penetrants in rubbery polymers : coupled effects of concentration and  
stress fields",  
Compte rendu du "2nd International Conference Diffusion in Polymers (Ultra-thin  
Membranes)", Université de Reading, pp.18/1.
- (41) DREYFUS B., 1987,  
"Simple considerations on the morphology of ionomers",  
pp. 27-37, dans M. PINERI et A. EISENBERG (Eds),  
"Structure and properties of ionomers", REIDEL Pub. Company.
- (42) DUDA J.L., VRENTAS J.S., JU S.T. et LIU H.T., 1982,  
"Prediction of diffusion coefficients for polymer-solvent systems",  
AIChE Journal, 28 (2), pp. 279-285.
- (43) DURNING C.J. et TABOR M., 1986,  
"Mutual diffusion in concentrated polymer solutions under a small driving force",  
Macromolecules, 19 (8), pp. 2220-2232.
- (44) EVNOCHIDES S.K. et HENLEY E.J., 1970,  
"Simultaneous Measurement of Vapour Diffusion and Solubility Coefficients in  
Polymers by Frequency Response Techniques",  
Journal of Polymer Science : part A-2, 8, pp.1787-1797.
- (45) FLORY P.J., 1953,  
"Principles of polymer chemistry",  
Cornwell University Press, NEW-YORK.
- (46) FOX T.G. et FLORY P.J., 1954,  
"The glass temperature and related properties of polystyrene. Influence of molecular  
weight",  
Journal of Polymer Science, 14, pp. 315-319.
- (47) FUJITA H., 1968,  
"Organic vapors above the glass transition temperature",  
pp. 75-105, dans J. CRANK et J.S. PARK (Eds), "Diffusion in polymers",  
Academic Press, LONDRES.
- (48) FUSCO A.J., AVANZA J.R., AGUERRE R.J. et GABITTO J.F., 1991,  
"A diffusional model for drying with volume change",  
Drying Technology, 9 (2), pp. 397-417.
- (49) FUZEK J.F., 1980,  
"Glass transition temperature of wet fibers. Its measurements and significance",  
pp. 515-530, dans S.P. Rowland (Ed), "Water in Polymers", A.C.S. Symposium  
Series 127, WASHINGTON.
- (50) GAST T.,  
"Balances et pesées"  
dans Techniques de l'Ingénieur, p 1380, pp 1-17.
- (51) GAST T., JAKOBS, H. et LUCE, G., 1984,  
"Transmission of data-values from a magnetically suspended samples",  
Thermochimica Acta, 82, pp.1-14.

- (52) GARCIA A.I., MUNOZ M.E., PENA J.J. et SANTAMARIA A., 1990, "Peculiar Dynamic viscoelastic behavior of thermoreversible PVC gels", *Macromolecules*, 23, pp. 5251-5256.
- (53) GEHRMANN D. et KAST W., 1978, "Drying of gels", *Compte-rendu du "First International Drying Symposium"*, MONTREAL, pp. 239-246.
- (54) GEISSLER E. et HECHT, A.M., 1985, "Microphase separation in poly(acrylamide-bisacrylamide) copolymerized gels", pp. 157-163, dans B. SEDLACEK, "Physical Optics of Dynamic Phenomena and Processes in Macromolecular Systems", Walter de Gruyter et Co., BERLIN.
- (55) GRAYSON M.A. et WOLF C.J., 1987, "The solubility and diffusion of water in poly (aryl-ether-ether-cetone) (PEEK)", *Journal of polymer Science : Part B*, 25, pp. 31-41.
- (56) GREENBERG A.R. et KUSY R.P., 1980, "Visco-elastic behavior of highly crosslinked polyacralic acid", *Journal of Applied Polymer Science*, 25, pp. 2795-2805.
- (57) HASAN M. et MUJUMDAR A.S., 1987, "Drying of polymers", pp. 757-788, dans A.S. Mujumdar (Ed), "Handbook of Industrial Drying", Marcel Dekker, Inc., NEW-YORK and BASEL.
- (58) HOOPER H.H., BAKER J.P., BLANCH H.W. et PRAUSNITZ J.M., 1990, "Swelling equilibria for positively ionized polyacrylamide hydrogels", *Macromolecules*, 23, pp. 1096-1104.
- (59) ILMAIN F. et CANDAU S.J., 1989, "Quasi-elastic light scattering study of poly (acrylic acid) networks swollen with water", *Progress in Colloid Polymer Science*, 79, pp. 172-177.
- (60) JACKLE J. et FRISCH H.L., 1985, "Relaxation of chemical potential and a generalized diffusion equation", *Journal of Polymer Science, Part B*, 23, pp. 675-682.
- (61) JANAS V.F., RODRIGUEZ, F. et COHEN, C., 1980, "Aging and thermodynamics of polyacrylamide gels", *Macromolecules*, 13, pp. 977-983.
- (62) KAREL M., 1990, "Physical structure and quality of dehydrated foods", présenté dans "Seventh International Drying Symposium, IDS'90", PRAGUE.
- (63) KATAYAMA S. et FUJIWARA S., 1979, "NMR study of the spatial effect of polyacrylamide gel upon the water molecules confined in it", *Journal of the American Chemical Society*, 101, (6), pp. 4485-4488.
- (64) KECHAOU N., 1989, *Séchage des gels fortement déformables : étude de la diffusion interne de l'eau et modélisation*, Thèse de Doctorat, I.N.P.L., NANCY.
- (65) KECHAOU N. et ROQUES M.A., 1989, "A variable diffusivity Model for Drying of Highly Deformable Materials", dans A.S. MUJUMDAR et M.A. ROQUES (Ed), *Drying'89*, Hemisphere Pub. Corp., WASHINGTON, U.S.A., pp. 332-338.

- (66) KISHIMOTO, A. et KITAHARA T., 1967,  
"Differential permeation and absorption of water vapor in polyacrylamide film",  
Journal of Polymer Science : Part A-1, 5, pp. 2147-2158.
- (67) KISHIMOTO A., MAEKAWA E. et FUJITA H., 1960,  
"Diffusion coefficients for amorphous polymer and water systems",  
Bull. Chem. Soc. Japanese, 33 (7), pp. 988-992.
- (68) LESCANES Y., 1992,  
Thèse sur le séchage infrarouge du papier,  
LEMTA, INPL, NANCY (à paraître).
- (69) LIPSCOMB G.G., 1990,  
"Unified Thermodynamic analysis of sorption in rubbery and glassy materials",  
AIChE Journal, 36 (10), pp. 1505-1516.
- (70) LONG F.A. et RICHMAN D., 1960,  
"Concentration gradients for diffusion of vapor in glassy polymers and their relation  
to time dependent diffusion phenomena",  
Journal of American Chemical Society, 82 (3), pp. 513-519.
- (71) LUSTIG S.R. et PEPPAS N.A., 1987,  
"Solute and penetrant diffusion in swellable polymers. VII. A free-volume based  
model with mechanical relaxation",  
Journal of Applied Polymer Science, 33, pp. 533-549.
- (72) Mc LAREN A.D. et ROWEN J.W., 1951,  
"Sorption of water vapor by proteins and polymers : A review",  
Journal of Polymer Science, 7 (2/3), pp. 289-324.
- (73) MASSEN C.H., ROBENS E., POULIS J.A. et GAST T., 1986,  
"Disturbances in weighing. Part II",  
Thermochimica Acta, 103, pp. 39-44.
- (74) MASSEN C.H., ROBENS E., POULIS J.A. et GAST T., 1984,  
"Disturbances in weighing. Part I. A survey of work presented at the preceding  
VMT conference",  
Thermo Chimica Acta, 82, pp. 43-50.
- (75) MASSEN C.H. et POULIS J.A., 1975,  
"Sources of errors in microweighing in controlled environments",  
pp. 95-125, dans C. EYRAUD et M. ESCOUBES (Eds),  
"Progress in Vacuum Microbalance Techniques", V. 3, pp. 95-125, HEYDEN,  
LONDRES.
- (76) MAURITZ K.A., 1987,  
"A review and critical analysis of theories of polar/non polar aggregation in  
ionomers",  
pp. 11-26, dans M. PINERI et A. EISENBERG (Eds), "Structure and properties of  
ionomers", Reidel et Pub. Company.
- (77) MEADOWS J., WILLIAMS P.A., GARVEY M.J., HARROP R.  
et PHILLIPS G.O., 1989,  
"Characterization of the adsorption-desorption behavior of hydrolyzed  
polyacrylamide", Journal of Colloid and Interface Science, 132 (2), pp. 319-328.
- (78) MEARES P., 1988,  
"The sorption and diffusion of vapours in polymers", compte-rendu du "Third  
International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry",  
NANCY, FRANCE, pp. 12-20.

- (79) MEERWALL E.V., MAHONEY D., IANNACCHIONE G. et SKOWRONSKI D., 1990,  
"Concentration-dependence of solvent diffusion in a colloidal suspension",  
Journal of Colloid and Interface Science, 139 (2), pp. 437-445.
- (80) MEHDIZADEH S. et DURNING C.J., 1990,  
"Prediction of differential sorption kinetics near  $T_g$  for benzene in polystyrene",  
AIChE Journal, 36 (6), pp. 877-884.
- (81) MIDOUX N., 1988,  
Mécanique et Rhéologie des fluides en Génie Chimique, (2ème tirage revu),  
Ed. LAVOISIER, PARIS.
- (82) MOYNE C., KECHAOU N., DO AMARAL SOBRAL P.J., ROQUES M.A.,  
CAIRAULT A. et BIZOT H., 1991,  
Séchage et mécanismes de transport de l'eau dans les gels, article soumis à  
ENTROPIE.
- (83) MRANI I., FRAS G. et BENET J.C., 1991,  
"Modèle de transfert de matière et d'énergie dans un matériau poreux déformable",  
Compte rendu du "10ème Congrès Français de Mécanique", PARIS, pp. 333.
- (84) NEEL J., KUJAWSKI W., NGUYEN Q.T. et PING Z., (1988),  
"Mechanism of pervaporation selectivity of ion-exchange membranes for the  
separation of water-ethanol mixtures",  
compte-rendu du "Third International Conference on Pervaporation Processes in  
the Chemical Industry", NANCY, FRANCE, pp. 21-36.
- (85) NEOGI P., 1983,  
"Anomalous diffusion of vapors through solid polymers. Part I : Irreversible  
thermodynamics of diffusion and solution processes",  
AIChE Journal, 29 (5), pp. 829-833.
- (86) NEOGI P., 1983,  
"Anomalous diffusion of vapors through solid polymers. Part II : Anomalous  
sorption",  
AIChE Journal, 29(5), pp. 833-839.
- (87) PARK I.H., JOHNSON Jr., C.S. et GABRIEL, D.A., 1990, "Probe diffusion in  
polyacrylamide gels as observed by means of holographic relaxation methods :  
search for a universal equation.",  
Macromolecules, 23, pp. 1548-1553.
- (88) PEREZ J., CAVAILLE J.Y. et TATIBONET J., 1990,  
"La transition vitreuse dans les polymères amorphes",  
Journal de Chimie Physique, (F), 87, pp.1923-1967.
- (89) PERRIN L., 1992,  
Thèse sur la diffusion de vapeur dans différents polymères,  
L.C.P.M., ENSIC, I.N.P.L., (à paraître).
- (90) PETERS A. et CANDAU S.J., 1986,  
"Kinetics of swelling of polyacrylamide gels",  
Macromolecules, 19, pp. 1952-1955.
- (91) PETERS A., SCHOSSELER F. et CANDAU S.J., 1989,  
"Cooperative diffusion in water-swelling polymeric networks",  
dans J. EDWARD GLASS (Ed.), "Advances in chemistry Series n° 223, Polymers  
in Aqueous Media : Performance through Association", American Chemical Society.

- (92) PETROPOULOS J.H., 1984,  
"Interpretation of anomalous sorption kinetics in polymer-penetrant systems in terms of a time-dependent solubility coefficient",  
Journal of Polymer Science : Part B : 22, pp. 1885-1900.
- (93) PETROPOULOS J.H., 1988,  
"On the dual mode gas transport model for glassy polymers",  
Journal of Polymer Science : Part B, 26, pp. 1009-1020.
- (94) PETROPOULOS J.H., 1990,  
"Formulation of dual mode mixed gas transport in glassy polymers",  
Journal of Membranes Science, 48, pp. 79-90.
- (95) PETROPOULOS J.H. et ROUSSIS P.P., 1978,  
"The influence of transverse differential swelling stresses on the kinetics of sorption of penetrants by polymer membranes",  
Journal of Membrane Science, 3, pp. 343-356.
- (96) POGANY G.A., 1976,  
"Anomalous diffusion of water in glassy polymers",  
Polymer, 17, pp. 690-694.
- (97) PRANGE M.M., HOOPER H.H. et PRAUSNITZ J.M., 1989,  
"Thermodynamics of Aqueous Systems Containing Hydrophylic Polymers or Gels",  
AIChE Journal, 35 (5), pp. 803-813.
- (98) PRESS W.H., FLANNERY B.P., TEUKOLSKY S.A. et VETTERLING W.T., 1989,  
"Numerical recipes in Pascal. The art of scientific computing",  
Cambridge University Press, CAMBRIDGE.
- (99) PYSCHNYI S. et RYDZEWSKI R., 1991,  
"Experimental investigation of the properties of polyelectrolyte gel",  
Continuum Mechanics and Thermodynamics (G), 3, pp. 27-37.
- (100) RAVETKAR D.D., AMBESKAR V.D. et MASHELKAR R.A., 1990,  
"Diffusion-adsorption problems in macromolecular systems : New techniques for parameter estimation.",  
Journal of Applied Polymer Science, 39, pp. 769-783.
- (101) READ B.E., 1987,  
"Glass transitions in multicomponent systems",  
pp. 255-268, dans M. PINERI et A. EISENBERG (Eds.), "Structure and Properties of ionomers", Reidel Pub. Company.
- (102) REID R.C., PRAUSNITZ J.M. et POLING B.E., 1987,  
"The properties of gases and liquids", ("Fourth edition"),  
Mc Graw-Hill Book Company, NEW-YORK.
- (103) RICHMAN D. et LONG F.A., 1960,  
"Measurement of Concentration Gradients for diffusion of vapors in polymers",  
Journal of the American Chemical Society, 82 (3), pp. 509-513.
- (104) RIGGS, J.P. et RODRIGUEZ, F., 1967,  
"Persulfate-initiated polymerization of acrylamide.",  
Journal of Polymer Science : Part A-1, 5, pp. 3151-3165.
- (105) ROQUES M.A., 1990,  
"Heat and mass transfer in polymer and gel drying",  
article présenté dans le "7th International Drying Symposium, IDS'90", PRAGUE.

- (106) ROUSSIS P.P., 1981,  
"Diffusion of water vapor in cellulose acetate : 1. Differential transient sorption kinetics and equilibria",  
Polymer, 22, pp. 768-773.
- (107) ROUSSIS P.P., 1981,  
"Diffusion of water vapor in cellulose acetate : 2. Permeation and integral sorption kinetics",  
Polymer, 22, pp. 1058-1063.
- (108) SAXENA V. et STERN S.A., 1982,  
"Concentration-dependent transport of gases and vapors in glassy polymers. II. Organic vapors in ethyl cellulose",  
Journal of Membrane Science, 12, pp. 65-85.
- (109) SCHOSSELER F., ILMAN F. et CANDAU S.J., 1991,  
"Structure and Properties of Partially Neutralized Poly (acrylic acid) gels",  
Macromolecules, 24, pp. 225-234.
- (110) SELLEN D.B., 1987,  
"Laser light scattering study of polyacrylamide gels",  
Journal of Polymer Science : Part B, 25, pp. 699-716.
- (111) SLATTERY J.C., 1972,  
"Momentum, Energy and Mass transfer in continua",  
Mc Graw-Hill Kogakusha, LTD, TOKYO.
- (112) SOUTHERN E. et THOMAS A.G., 1980,  
"Diffusion of water in rubbers",  
dans S.P. ROWLAND (Ed.), "Water in Polymers", A.C.S. Symposium Series 127, WASHINGTON.
- (113) SPIESS W.E.L. et WOLF W.R., 1983,  
"The results of the COST 90 Project on water activity",  
p. 65-87, dans R. JOWITT et al. (Eds), "Physical properties of foods", Applied Science Pub., LONDRES.
- (114) STUTZ H., ILLERS K.H. et MERTES J., 1990,  
"A generalized theory for the glass transition temperature of cross linked and uncrosslinked polymers",  
Journal of Polymer Science : Part B, 28, pp. 1483-1498.
- (115) TANAKA T. et FILLMORE D.J., 1970,  
"Kinetics of swelling of gels",  
The Journal of Chemical Physics, 70 (3), pp. 1214-1218.
- (116) TANAKA T., 1979,  
"Phase transition in gels and a single polymer",  
Polymer, 20, pp. 1404-1412.
- (117) THOMPSON HUGHES L.J. et FORDYCE D.B., 1956,  
"Sorption of water vapor by water-soluble polymers : Kinetic, equilibrium and glass temperature data",  
Journal of Polymer Science, 22, pp. 509-526.
- (118) VIJAYAKUMAR C.T. et KOTHANDARAMAN H., 1987,  
"A comparative study of the kinetic and thermodynamic approaches to the glass transition phenomena in high polymers",  
Thermochimica Acta, 118, pp. 159-181.

- (119) VIOLLAZ P. et SUAREZ C., 1985,  
"Drying of shrinking bodies",  
AICHE Journal, 31 (9), pp. 1566-1568.
- (120) VIOLLAZ P. et SUAREZ C., 1988,  
"Diffusion with shrinking in slabs : an approximate analytical solution",  
The Chemical Engineering Journal, 37, pp. 85-91.
- (121) VRENTAS J.S. et DUDA J.L., 1977,  
"Diffusion in polymer-solvent system. I. Reexamination of the free-volume theory",  
Journal of polymer Science : Polymer Physics Edition, 15, pp. 403-416.
- (122) VRENTAS J.S. et DUDA J.L., 1977,  
"Diffusion in polymer-solvent systems II. A predictive theory for the dependence of  
diffusion coefficients on temperature concentration and molecular weight",  
Journal of polymer Physics Edition, 15, pp. 417-439.
- (123) VRENTAS J.S. et DUDA J.L., 1977, "Diffusion in polymer-solvent systems. III.  
Construction of Deborah number diagrams",  
Journal of Polymer Science : Part B, 15, pp. 441-453.
- (124) VRENTAS J.S. et DUDA J.L., 1978, "A free volume interpretation of the influence  
of the glass transition on diffusion in amorphous polymers",  
Journal of Applied Polymer Science, 22, pp. 2325-2339.
- (125) VRENTAS J.S. et DUDA J.L., 1979,  
"Molecular diffusion in polymer solutions",  
AICHE Journal, 25 (1), pp. 1-23.
- (126) VRENTAS J.S., DUDA J.L. et LING H.C., 1985,  
"Free-volume theories for self diffusion in polymer-solvent systems. I. Conceptual  
differences in theories",  
Journal of polymer Science : Polymer Physics Edition, 23, pp. 275-288.
- (127) VRENTAS J.S, DUDA J.L. et LING H.C., 1988,  
"Influence of the glass transition on solvent self-diffusion in amorphous polymers",  
Journal of Polymer Science : Part B, 26, pp. 1059-1065.
- (128) VRENTAS J.S., DUDA J.L., LING H.C. et HOU, A.C., 1985,  
"Free-volume theories for self-diffusion in polymer-solvent systems. II. Predictive  
capabilities", Journal of Polymer Science, Part B, 23, pp. 289-304.
- (129) VRENTAS J.S., JARZEBSKI C.M. et DUDA J.L., 1975,  
"A Deborah number for diffusion in polymer-solvent systems",  
AICHE Journal, 21 (5), pp. 894-901.
- (130) WHEATLEY M.A. et PHILLIPS, M.A., 1983,  
"Temperature effects during polymerisation of polyacrylamide gels used for bacterial  
cell immobilization.",  
Biotechnology and Bioengineering, 25, pp. 623-626.
- (131) WICKRAMASINGHE S.R., BOGER D.V., PRATT H.R.C.  
et STEVENS, G.W., 1991,  
"Diffusion in elastic fluids",  
Chemical Engineering Science, 46 (2), pp. 641-650.
- (132) WILLIAMS M.L., LANDEL R.F. et FERRY J.D., 1955  
"The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and  
other glass-forming liquids",  
Journal of American Chemical Society, 77, pp. 3701-3707.

## **ANNEXE I**

**Protocoles expérimentaux utilisés lors des déterminations des propriétés physiques du gel de polyacrylamide (voir chapitre 6)**



### **I.A Mesure des isothermes de sorption de l'eau**

Les isothermes ont été établies suivant une méthode inspirée de celle proposée par le Projet C.O.S.T. 90. On a utilisé environ 300 mg de l'échantillon, préalablement séchés en présence d'anhydride phosphorique pour les isothermes de absorption, ou totalement hydratés pour les isothermes de désorption. Ceux-ci sont placés dans des boîtes à tarer, qui sont placées dans des enceintes étanches contenant soit des solutions salines saturées, soit de solutions d'acide sulfurique.

Les enceintes après mise sous vide partiel sont placées à  $25^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$  et l'évolution du taux d'humidité des échantillons est déterminée par pesée. L'équilibre est considéré atteint quand les fluctuations de teneur en eau sont inférieures à 0,01%. Le dosage d'eau final est conduit par étuvage à  $130^{\circ}\text{C}$  pendant 4 heures.

### **I.B Mesure des masses volumiques**

La masse volumique a été déduite de la mesure de la poussée d'Archimède subie par l'échantillon immergé dans du toluène, à  $25^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ , selon la méthode de la balance de Westfall. Les échantillons sont des bandes de 20 cm de longueur sur 1 cm de largeur conditionnés à  $25^{\circ}\text{C}$ .

La pesée d'un échantillon dans l'air ( $M_e$ ) et dans le toluène ( $M_f$ ) permet la détermination de sa masse volumique, la masse volumique du toluène ( $\rho_f$ ) étant connue :  $\rho = \rho_f M_e / (M_e - M_f)$ . Le volume spécifique du polymère pur est défini par :  $\bar{V}_2 = (1+X)/\rho$  où  $X$  est le taux d'humidité de l'échantillon.

### **I.C Mesure des enthalpies de mouillage**

La chaleur de mouillage a été mesurée dans un micro-calorimètre différentiel à flux mètre. Les cellules de réaction et de référence sont disposées symétriquement dans un bloc métallique régulé thermiquement. Elles sont entourées d'un grand nombre de thermocouples montés en série réalisant ainsi un flux-mètre qui mesure le transfert thermique entre l'intérieur et l'extérieur du tube. Le seuil de sensibilité de l'appareil est de 1 mJ.

Les prises d'essai sont d'environ 200 mg et sont placées dans des cellules de mélange à opercule. L'échantillon et l'absorbant (eau) sont séparés par une paroi en aluminium qui est percée après équilibre thermique à 25°C. La perforation de la membrane produit également un dégagement de chaleur évalué à 9 mJ.

#### **I.D Détermination de la température de transition vitreuse**

L'analyse enthalpique différentielle programmée permet de mesurer les variations d'enthalpie d'un échantillon au cours d'une cinétique de variation de température contrôlée. Le principe consiste à mesurer la quantité de chaleur transférée par conduction entre la cellule expérimentale et le bloc calorimétrique. L'échantillon est placé dans une capsule sertie et étanche et pour égaliser les capacités calorifiques, la capsule de référence est remplie d'un corps inerte (toluène). Une fois les capsules introduites dans le calorimètre, l'appareil est programmé par une rampe linéaire de température (3°C/min).

S'il existe une variation de capacité calorifique due à une transition vitreuse, on observe une variation sigmoïde du thermogramme. La température de transition vitreuse est déterminée graphiquement au point d'inflexion de la courbe.

#### **I.E Expérience de compression uniaxiale**

Les mesures de compression uniaxiale ont été réalisées à l'aide d'une presse universelle INSTRON sur des cylindres centimétriques préconditionnés à des taux d'humidité réparties dans le domaine d'intérêt. Les échantillons sont soumis à une petite déformation constante pendant quelques heures pour obtenir une courbe de relaxation de contrainte satisfaisante.

Initialement l'intérêt est particulièrement dans l'observation du comportement de la propriété rhéologique (G) autour de la transition vitreuse, à 25°C. Conformément à l'approximation habituelle pour les gels alimentaires, le coefficient de Poisson est considéré égal à 0,5. La relation entre le module d'Young (E) et le module de cisaillement (G) s'écrit alors,  $G = E / 3$ .

Le module d'Young en compression s'identifie alors à l'évolution de la contrainte [ $E(t) = \sigma(t)$ ] qui décroît en fonction du temps. Comme la déformation est généralement imposée à vitesse constante jusqu'à sa valeur nominale, dans cette zone linéaire le module d'Young ( $E$ ) peut être déduit de la pente de la contrainte en fonction du temps.

D'un autre côté, le caractère visco-élastique du gel de polyacrylamide a été étudié entre 25°C et 60°C, pour un taux d'humidité de 24%. L'évolution temporelle de la contrainte a permis d'obtenir une courbe maîtresse de relaxation (à 25°C, température de référence) d'où un temps de relaxation caractéristique est déduit approximativement à partir d'un point d'inflexion ( $\lambda = 10^8$  s). L'étude complète dans la zone de température d'intérêt aboutit à une courbe de la variation du facteur de glissement horizontal [voir thèse de CAIRAULT (24)].

#### **I.F Mesure de la diffusivité thermique par la méthode "flash"**

Lors de la mesure de la diffusivité thermique par la méthode "flash", à 21°C et 50°C, un échantillon cylindrique à face parallèles est soumis sur l'une de ses faces à une impulsion thermique de courte durée. L'évolution de la température sur la face opposée permet de déduire la diffusivité thermique du matériau.

L'éclair est obtenu par un tube à éclats chargé sous tension variable entre 200 et 500 volts, fournissant une énergie de 1000 J. L'énergie absorbée par l'échantillon, environ 5 à 10 J, produit sur sa face avant une impulsion thermique de courte durée (1 à 10 ms). Un thermocouple placé sur une couche mince conductrice appliquée sur la face arrière de l'échantillon délivre une force électromotrice proportionnelle aux variations de température.

La confrontation du thermogramme expérimental réduit  $\Delta T / \Delta T_M$  (l'écart entre la température de la face arrière de l'échantillon et sa température initiale pour sa valeur maximale) avec des thermogrammes théoriques permet de déduire la diffusivité thermique  $\alpha_t$  du milieu.

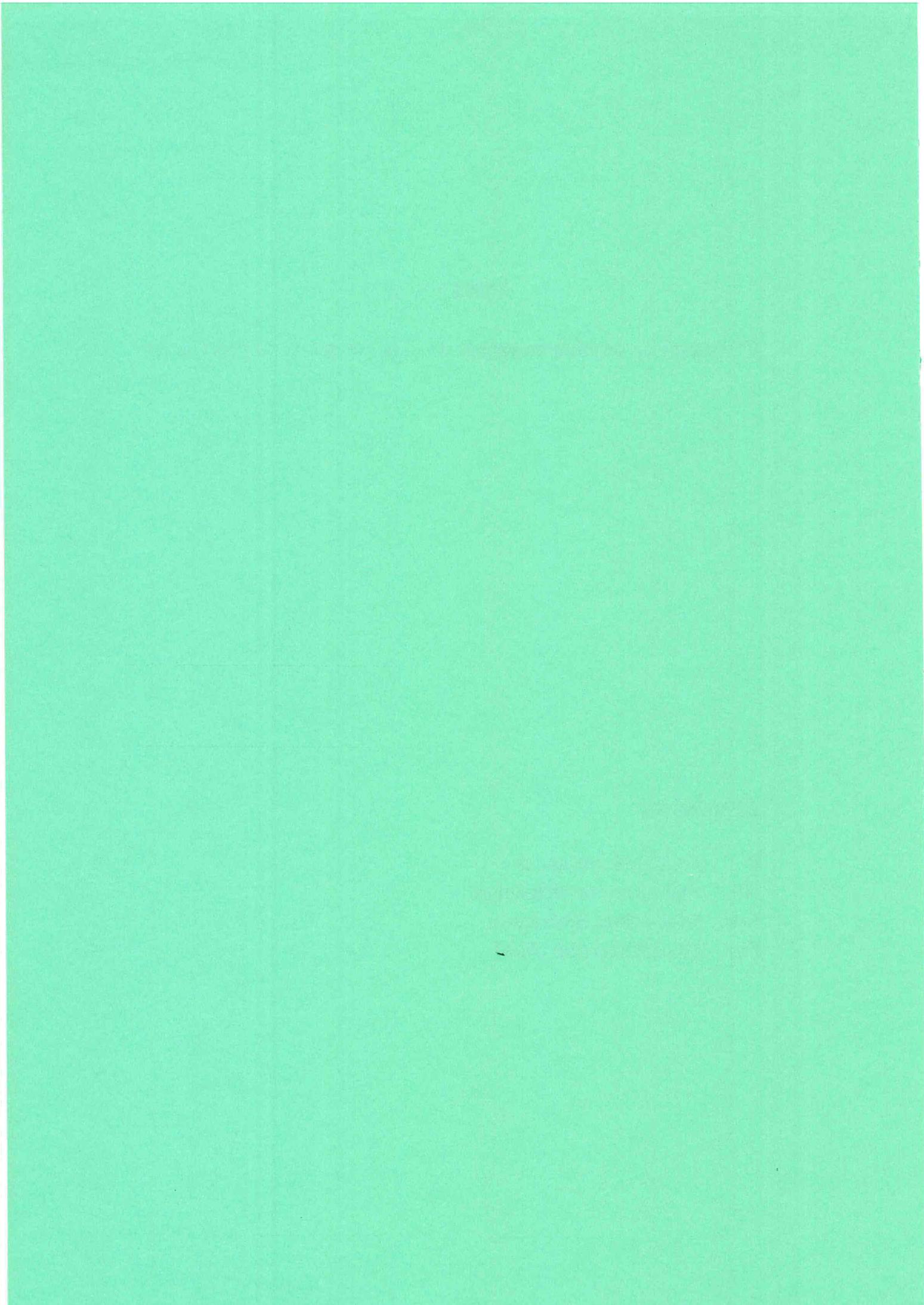


## ANNEXE II

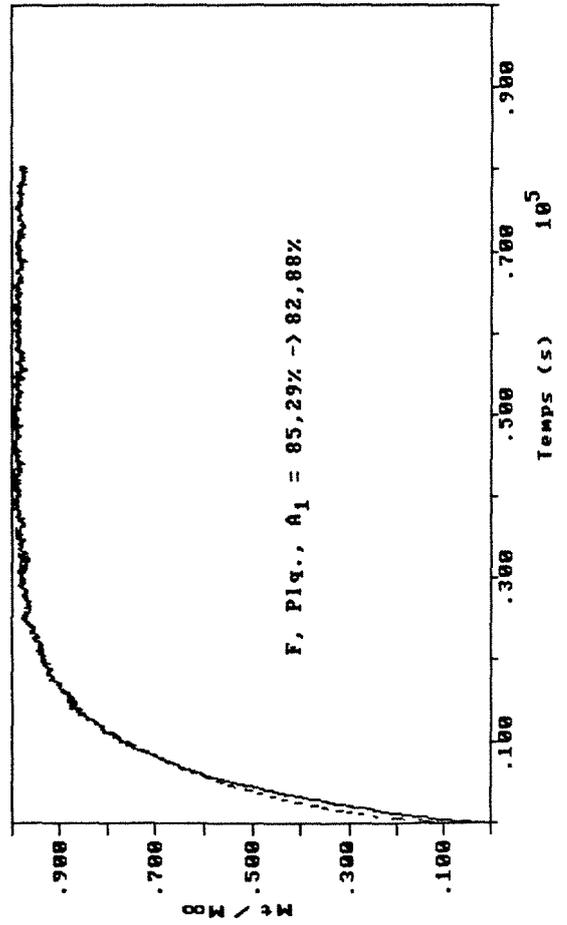
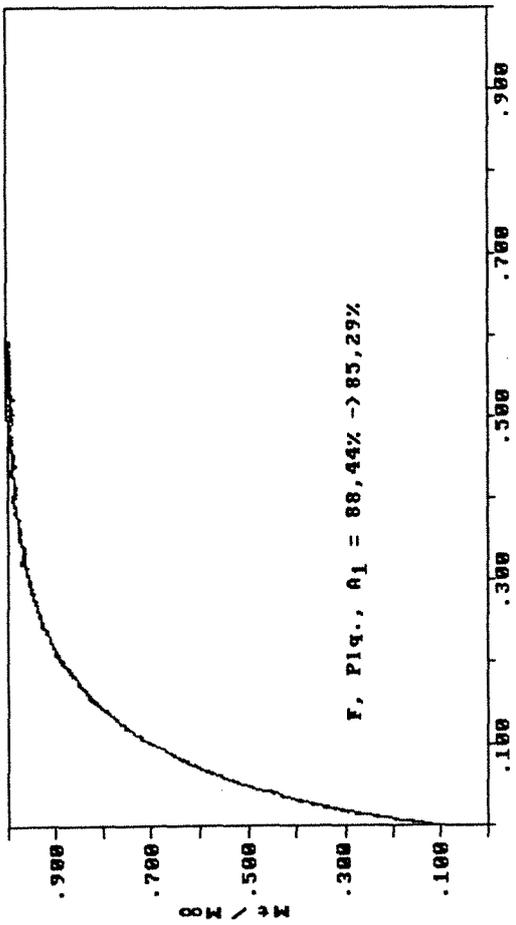
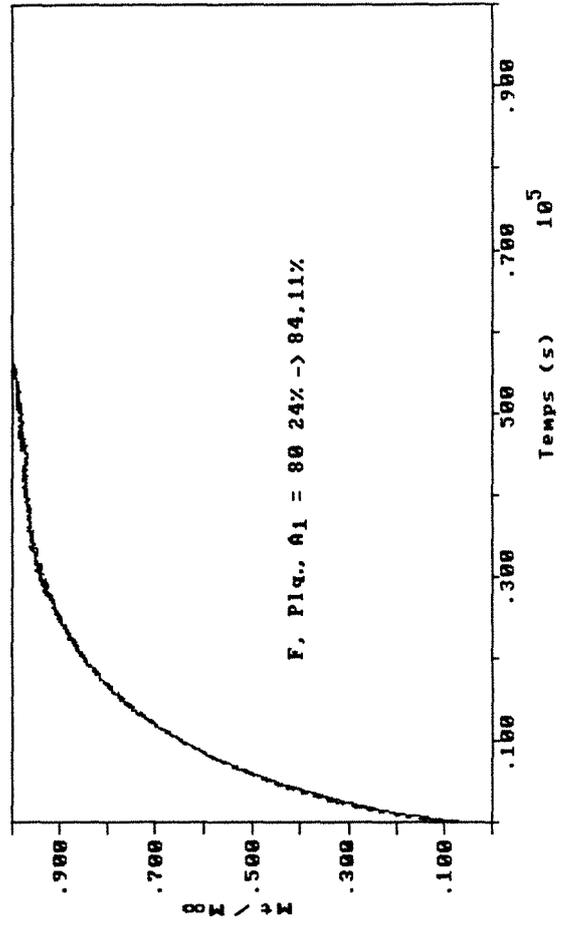
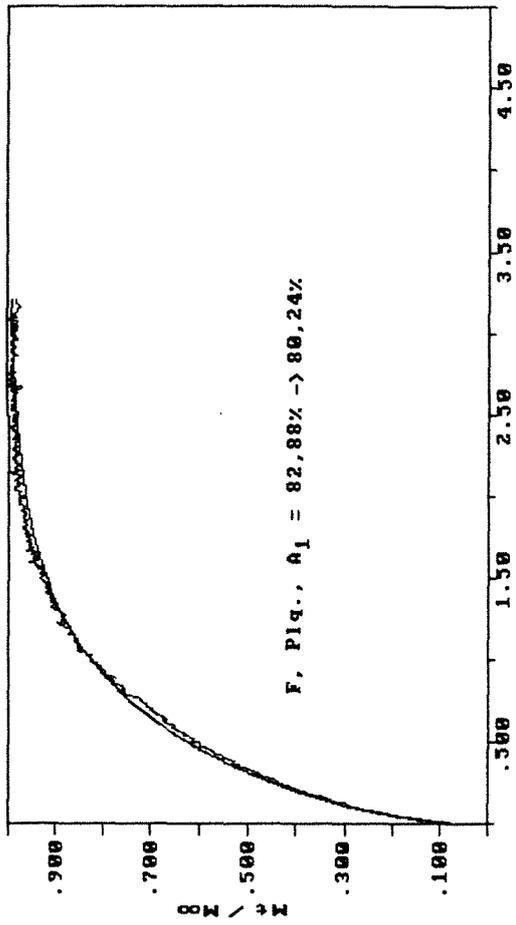
### Cinétiques de sorption de vapeur d'eau sur le gel de polyacrylamide

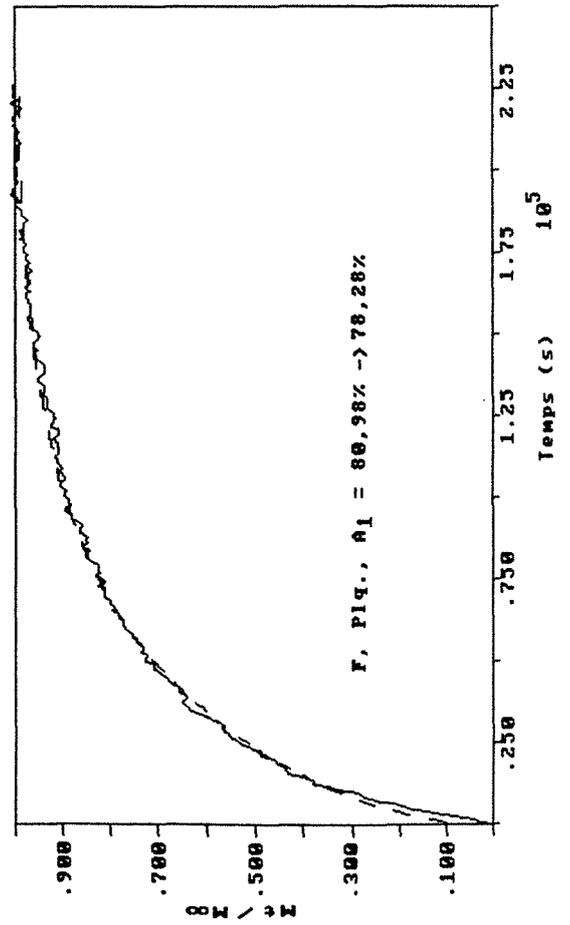
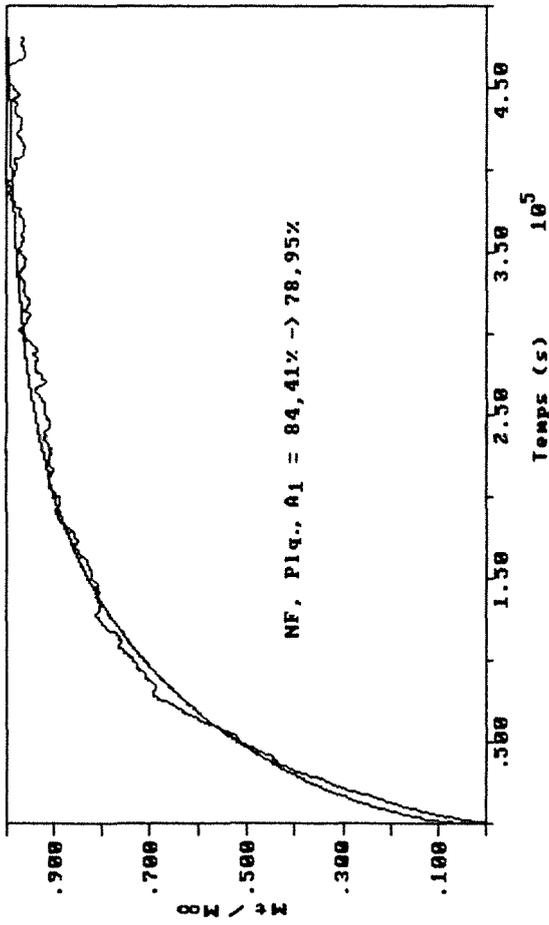
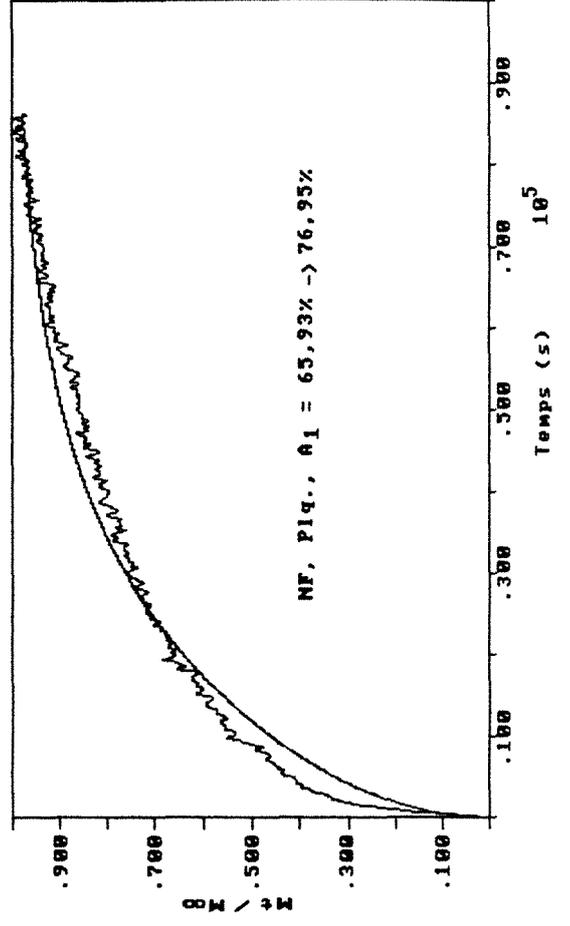
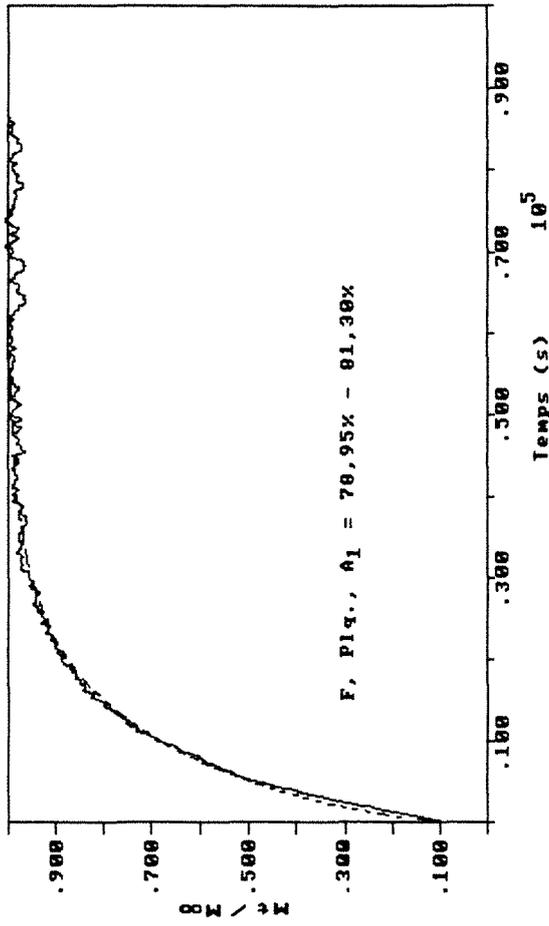
#### Abréviations :

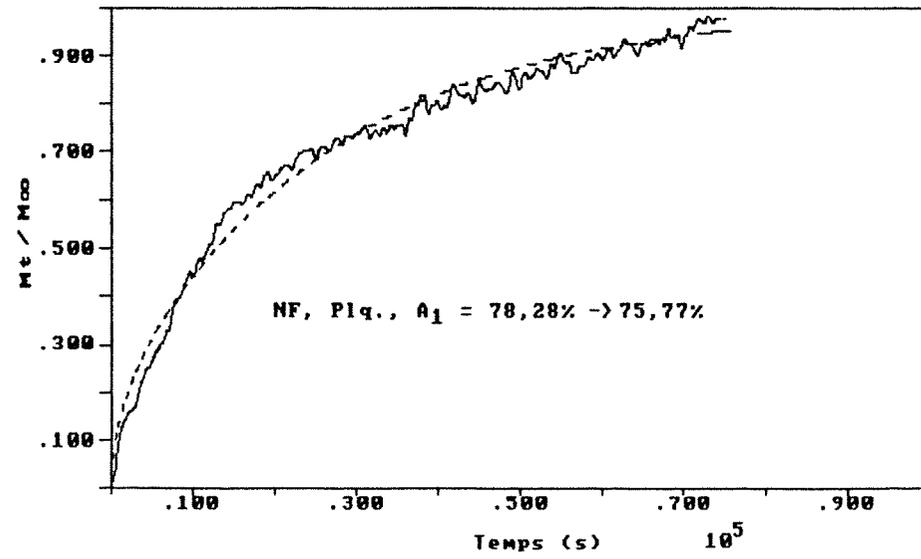
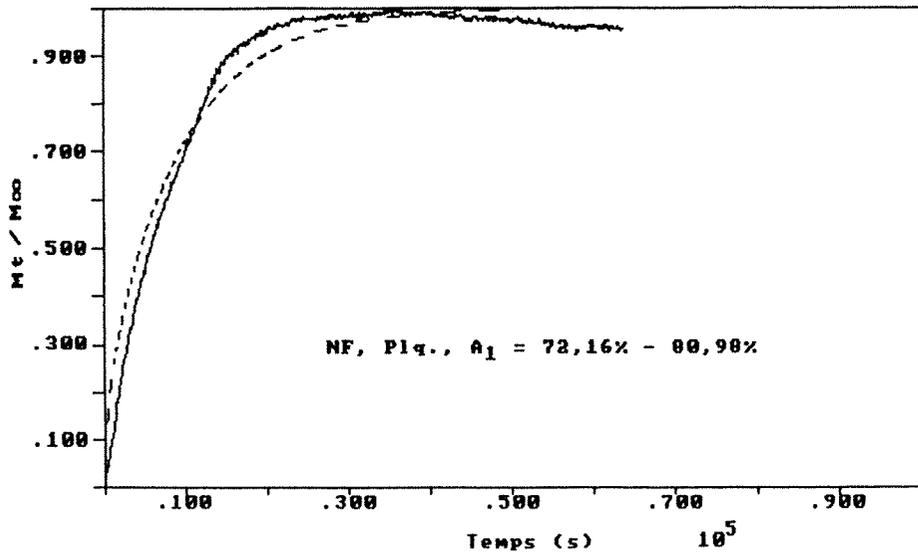
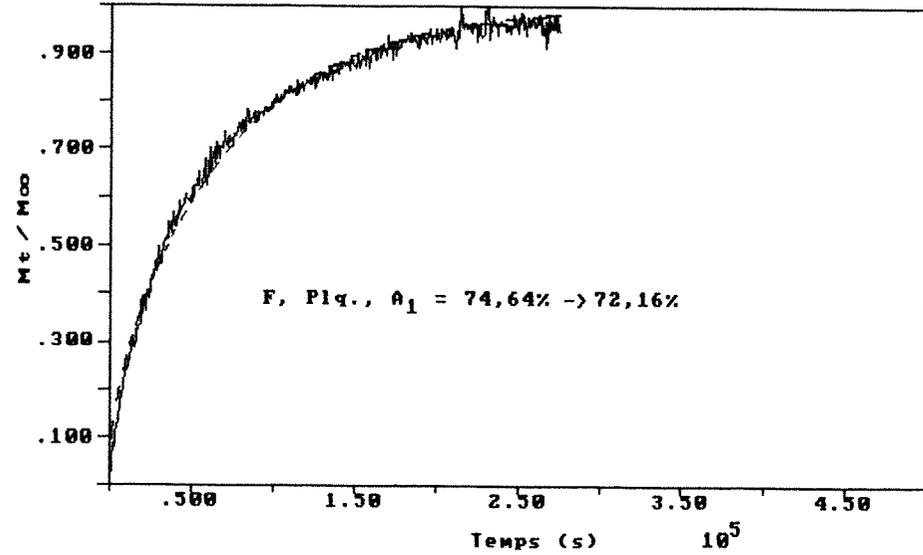
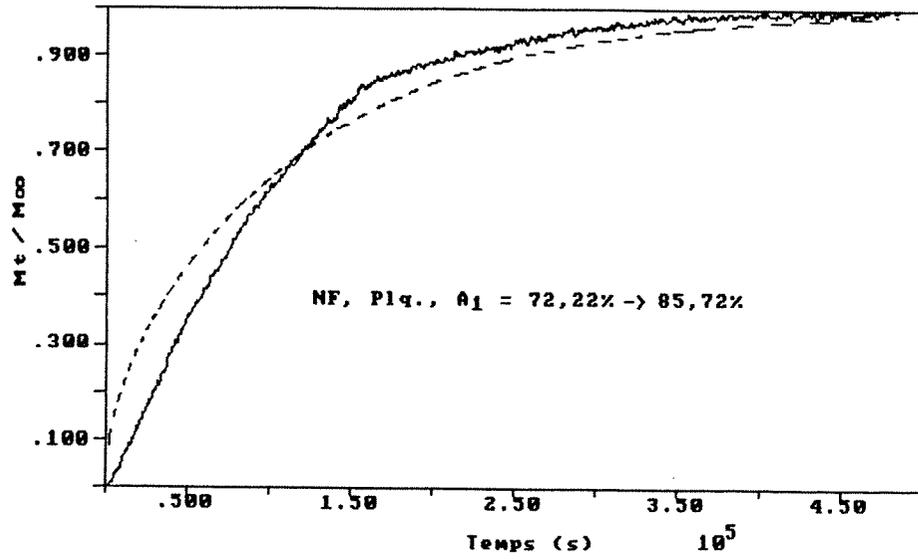
- F cinétiques fickiennes
- NF cinétiques non-fickiennes
- Sph. échantillons sphériques
- Plq. échantillons plat (film)

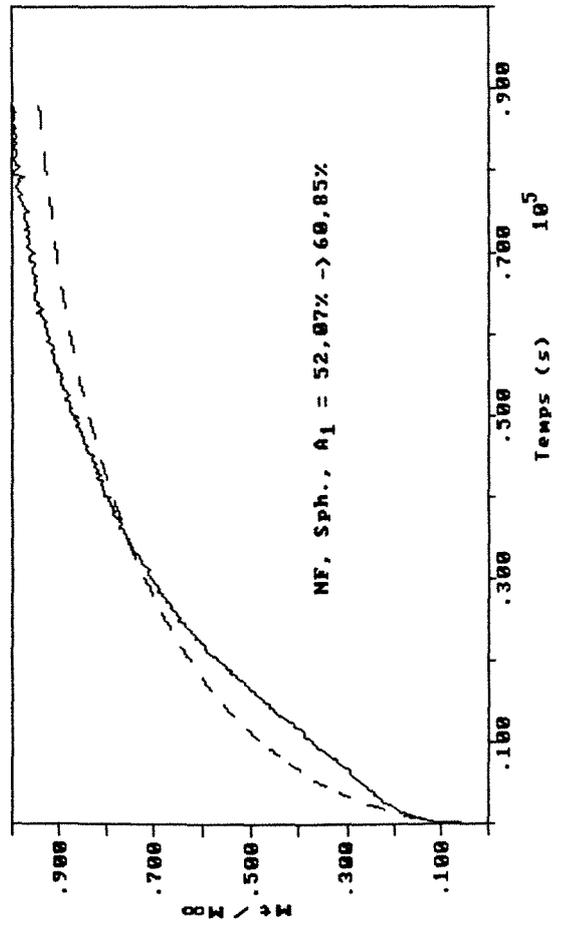
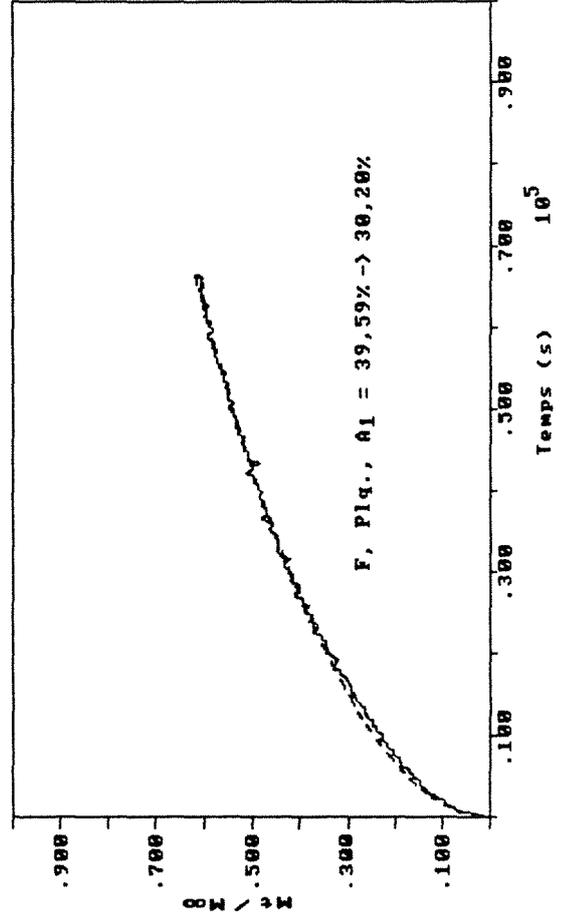
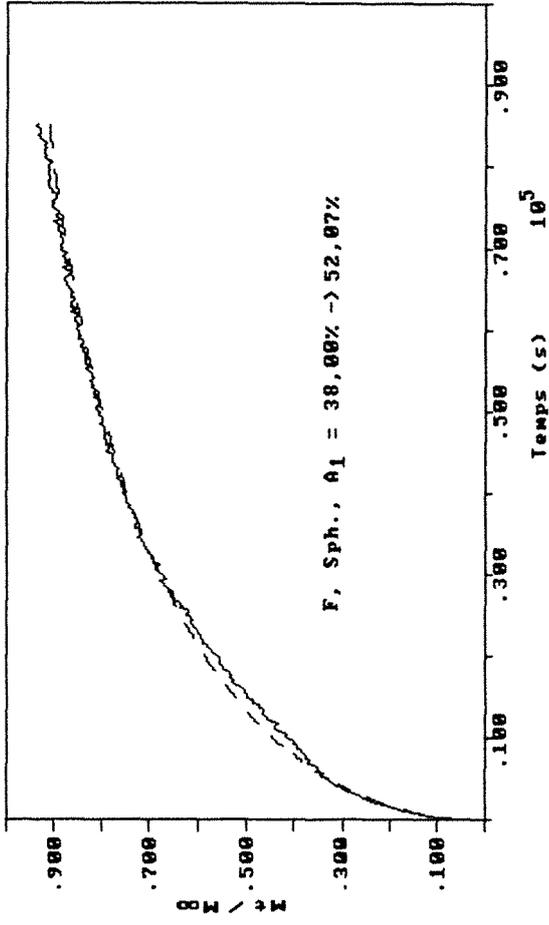


TEMPERATURE DE SORPTION : 20°C

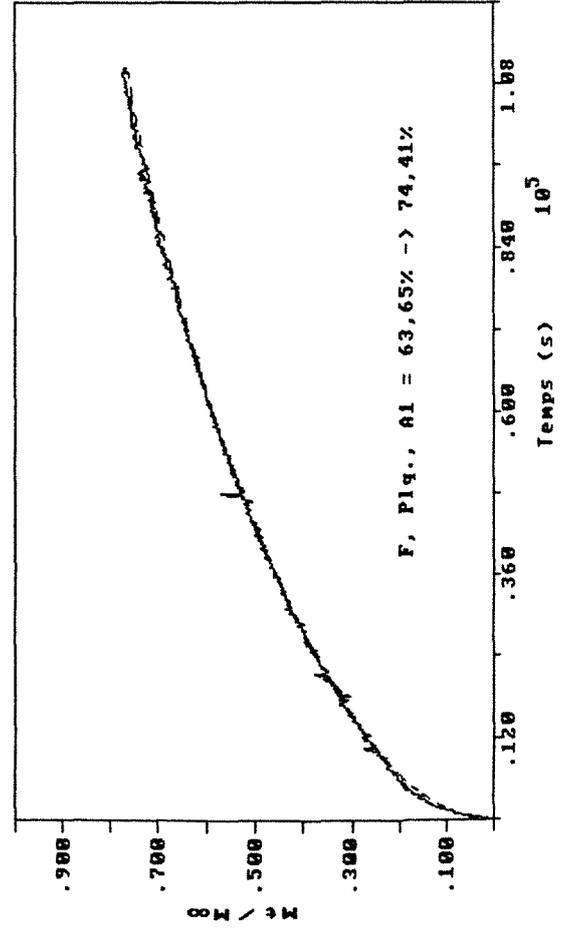
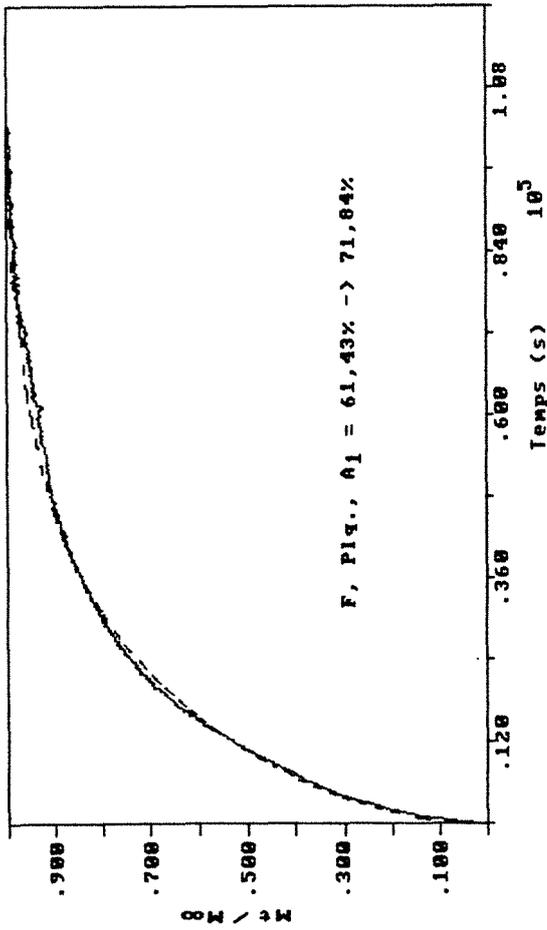
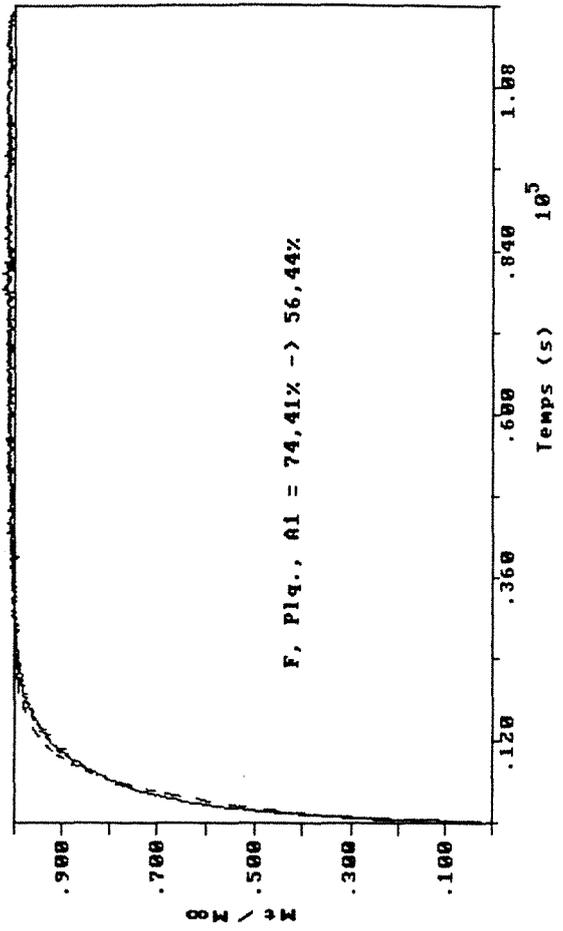
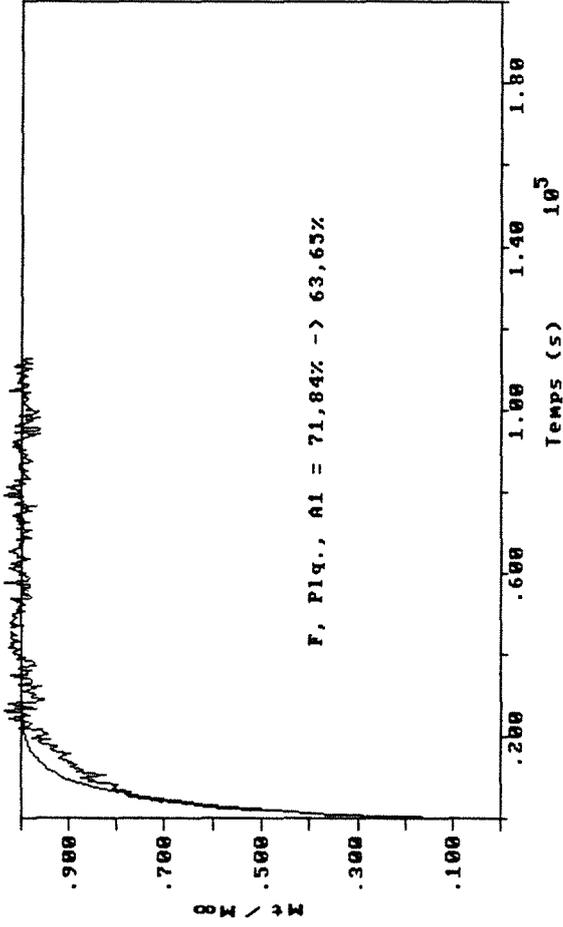




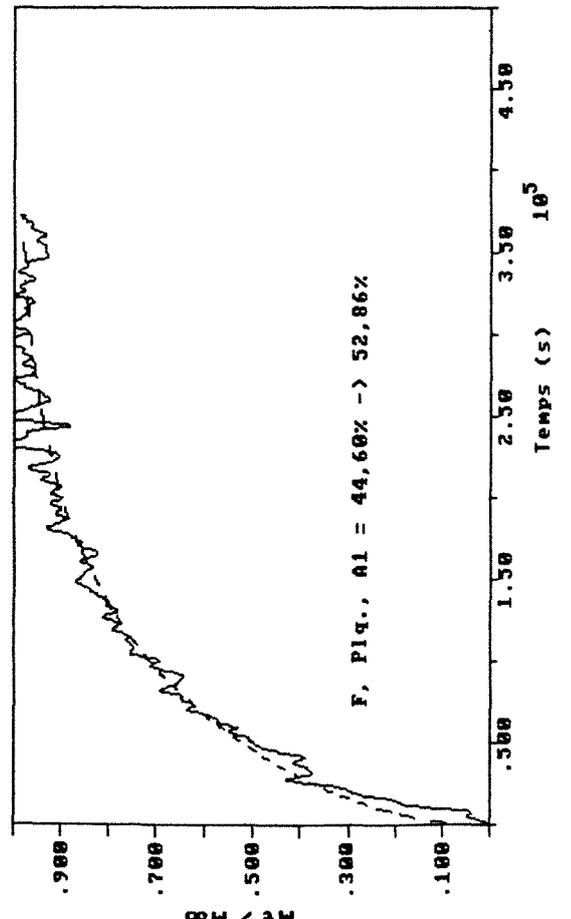
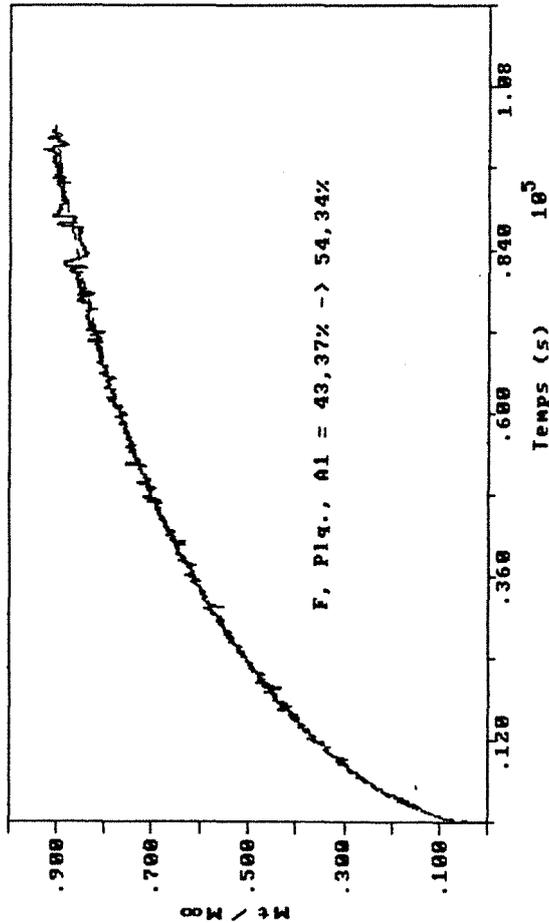
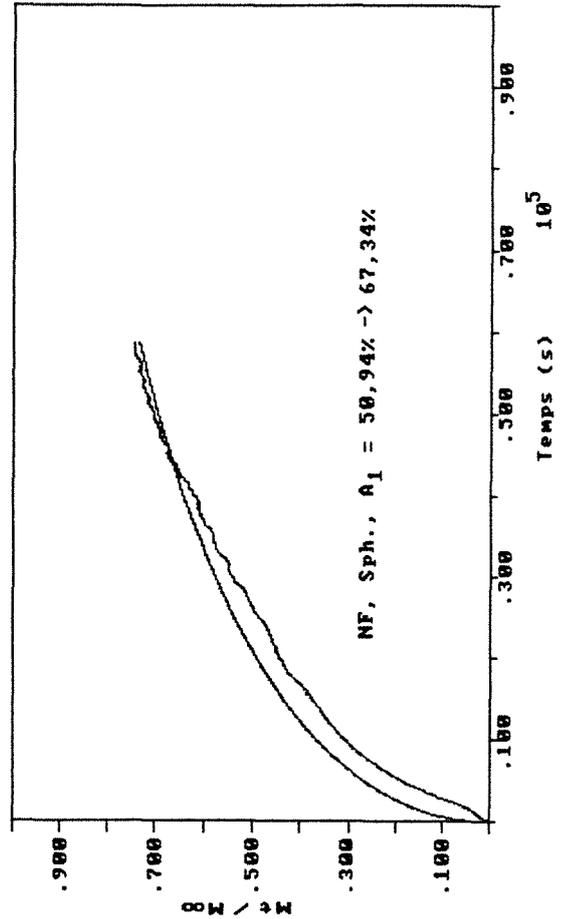
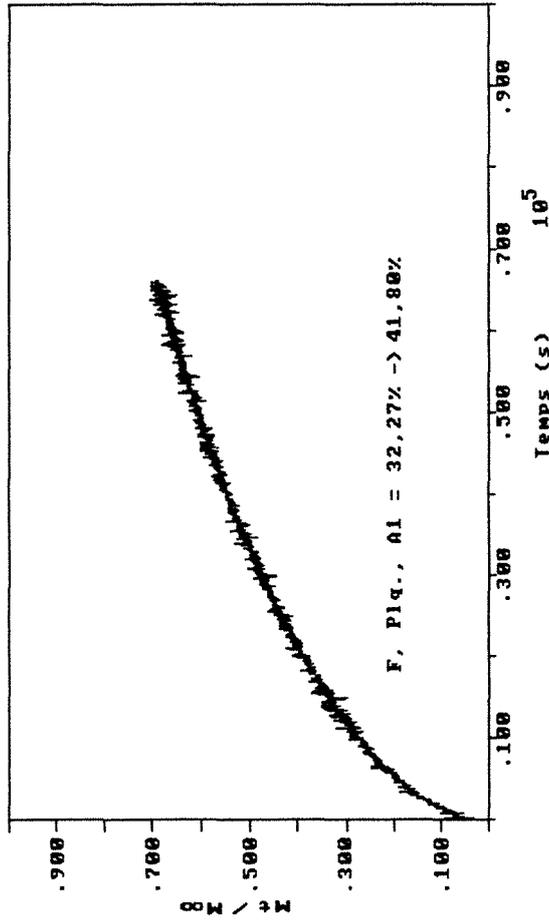


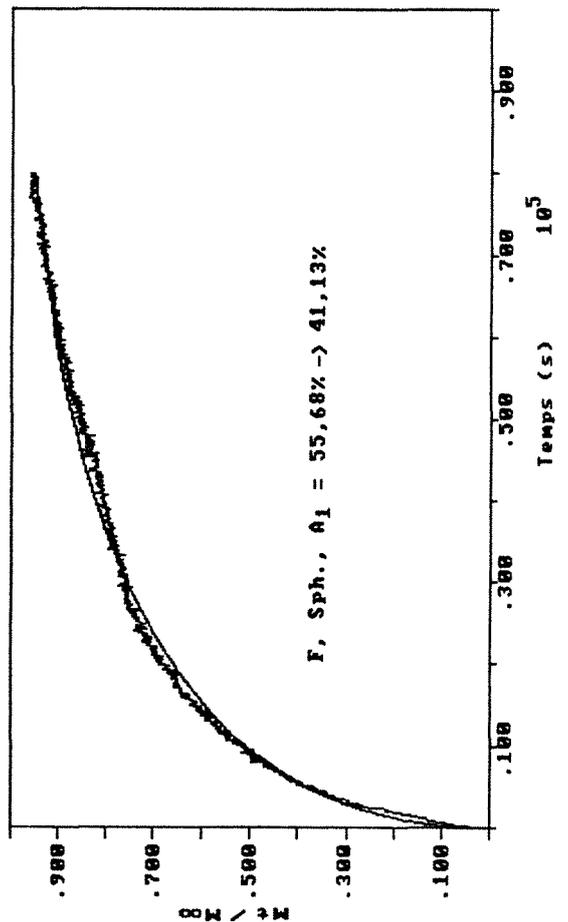
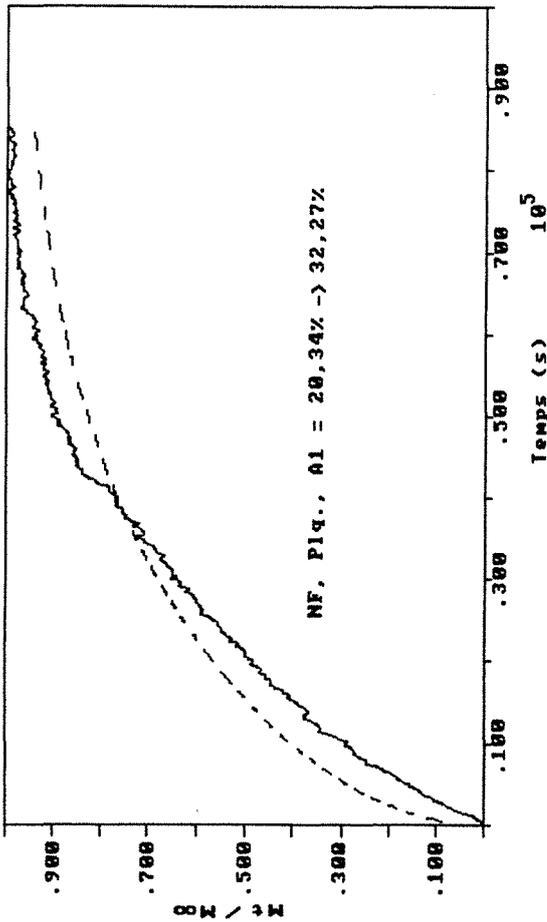
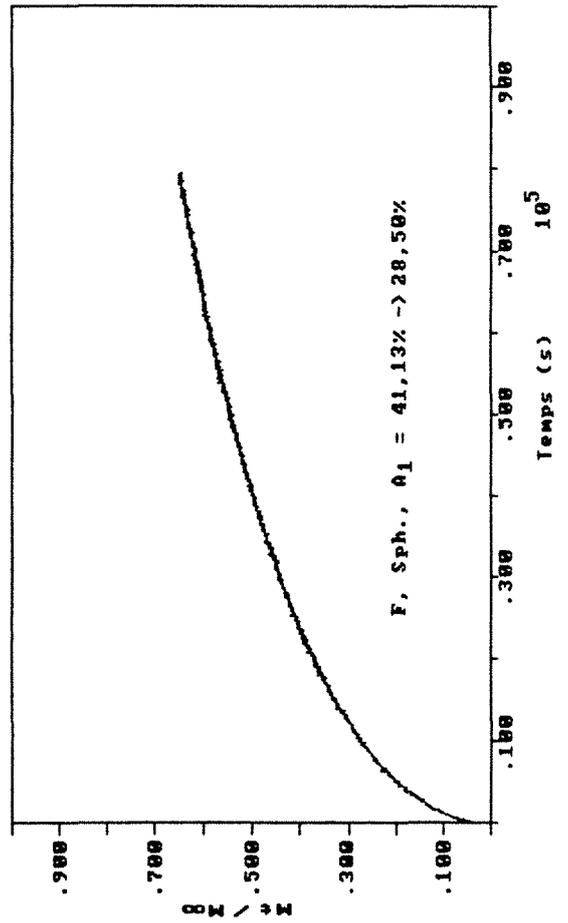
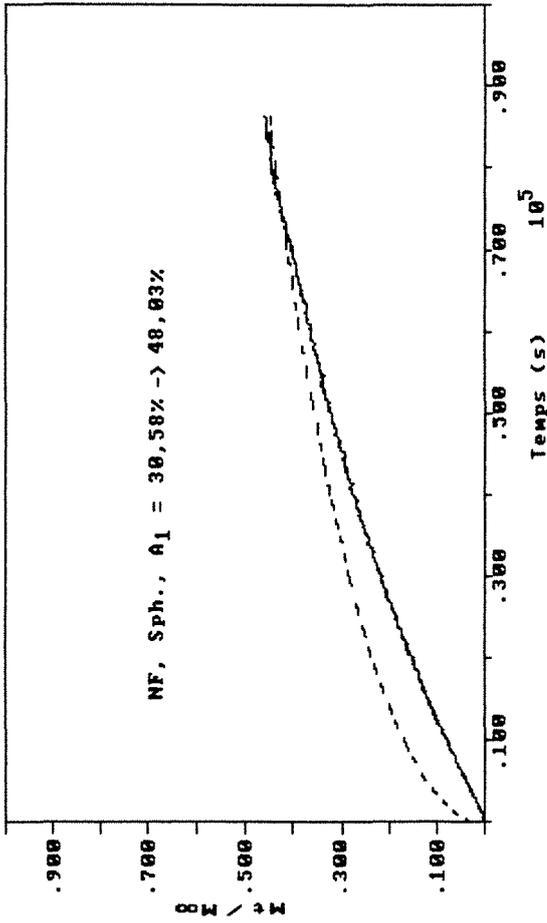


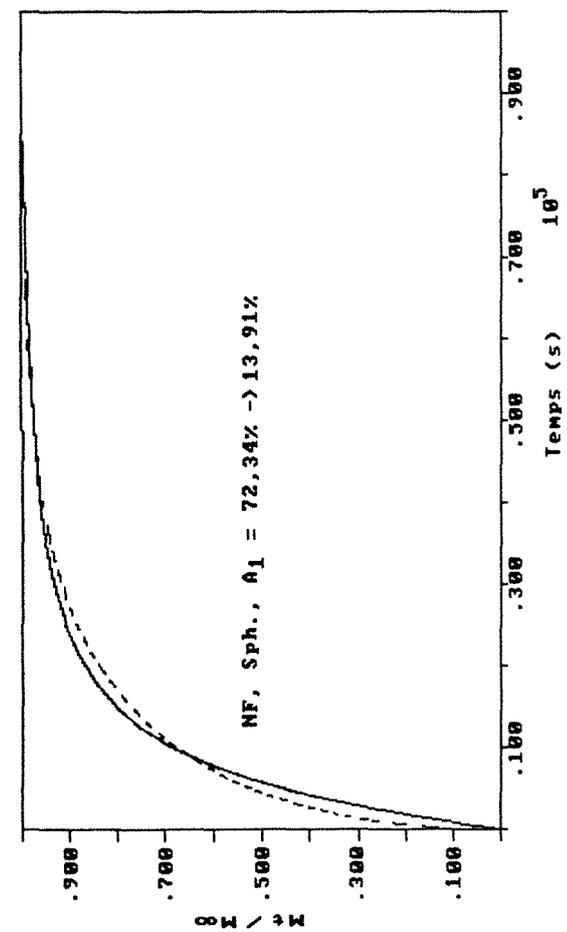
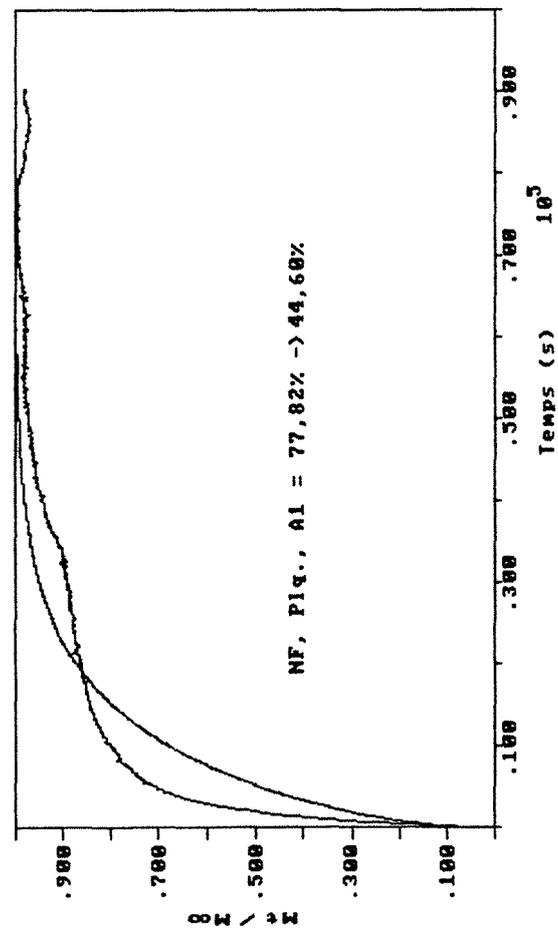
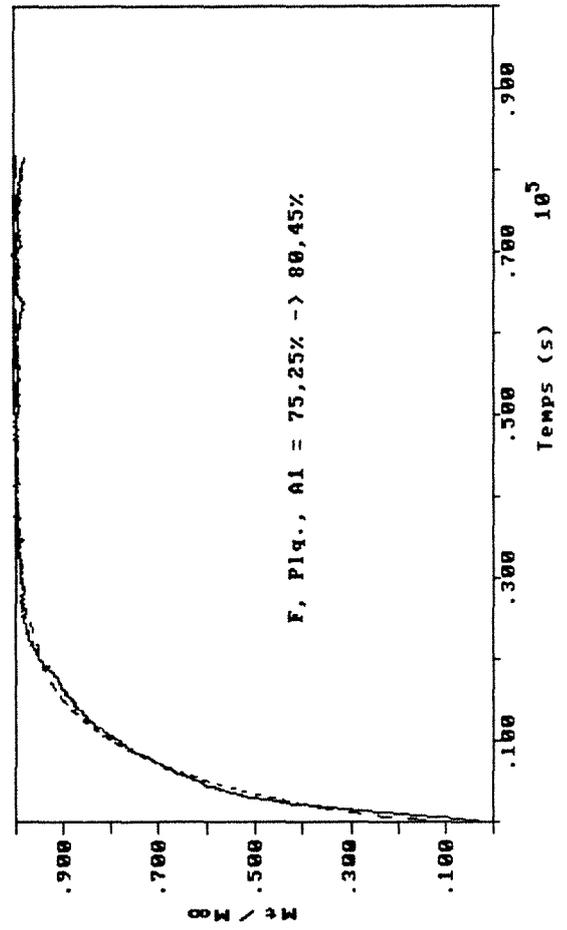
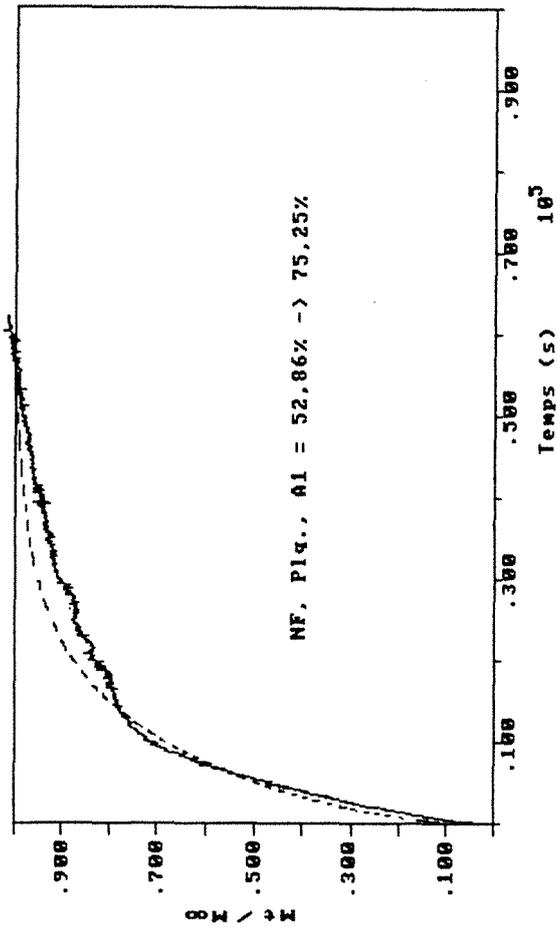
TEMPERATURE DE SORPTION : 30°C



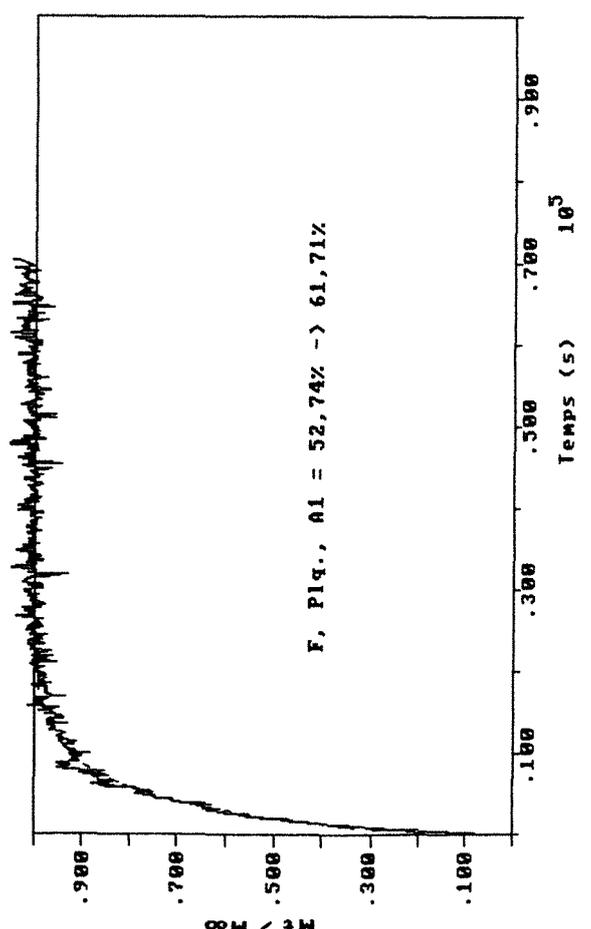
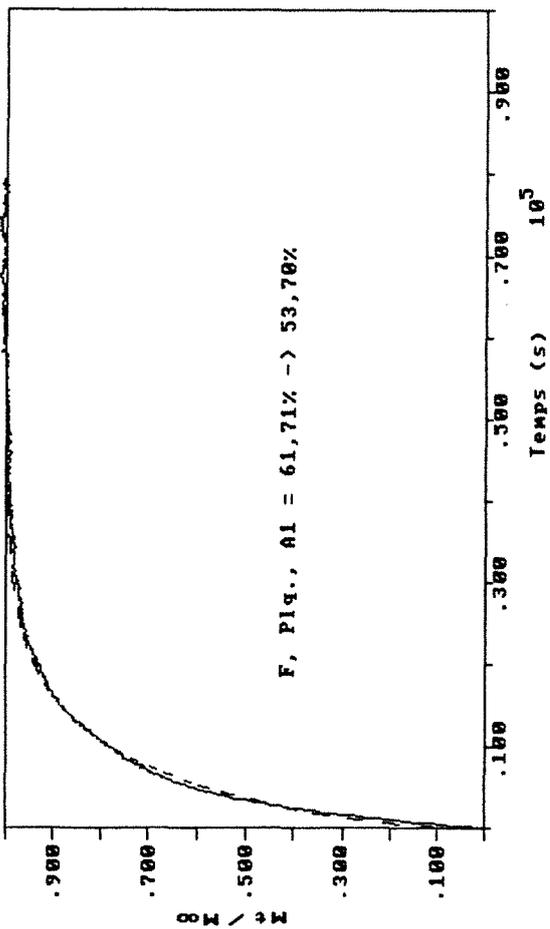
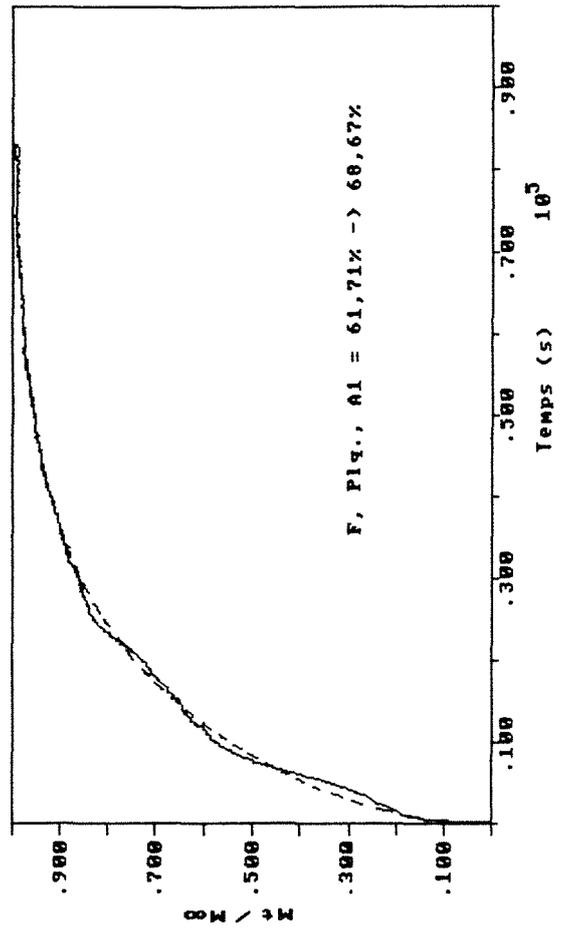
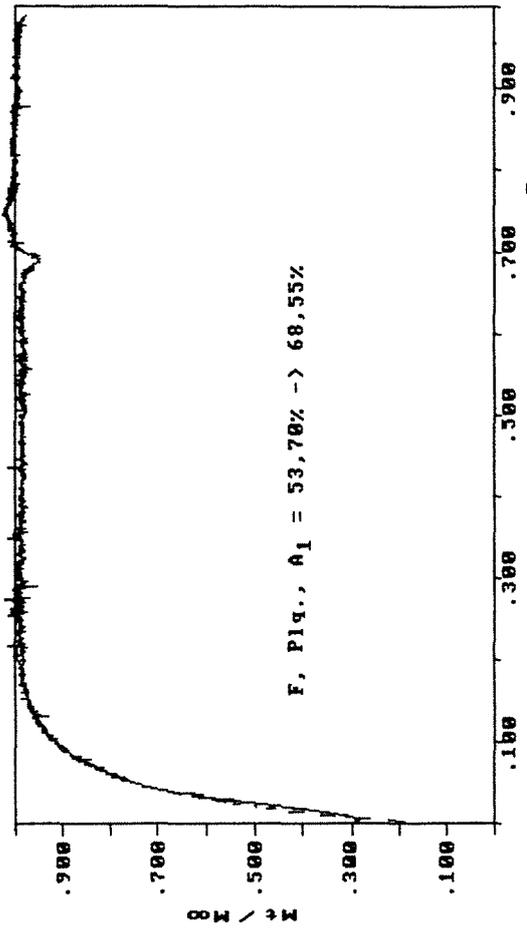
TEMPERATURE DE SORPTION : 40°C

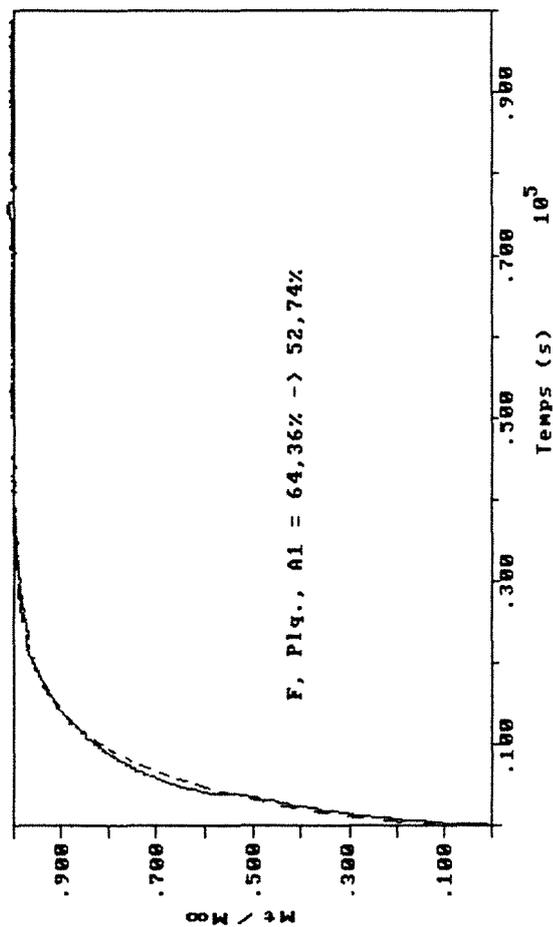
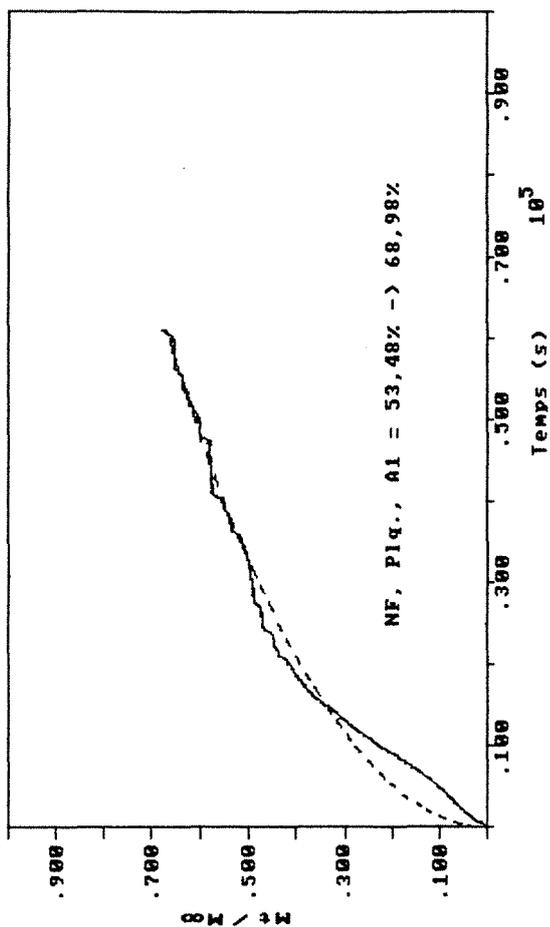






TEMPERATURE DE SORPTION : 50°C





**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE  
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur BENET, Professeur, Université de Montpellier 2,  
Monsieur BIMBENET, Professeur, E.N.S.I.A.A. Massy.**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

**Monsieur DO AMARAL SOBRAL Paulo José**

à soutenir devant l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse  
intitulée :

**"Diffusivité de l'eau dans le gel polyacrylamide-eau autour de la transition  
vitreuse"**

en vue de l'obtention du titre de :

**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

Spécialité : **"GENIE DES PROCÉDES"**

Fait à Vandoeuvre le, **10 Février 1992**

Le Président de l'I.N.P.L.,  
**M. GANTOIS**

