

# INFLUENCE DE LA DEFORMATION DE L'INTERFACE SUR LA DIFFUSION DANS UN MELANGE DE POLYMERES NEWTONIENS

E. EL HABTY, A. EL AFIF et M. SIDKI

Laboratoire de Mécanique et Energétique. Département de Physique. Université Chouaib Doukkali. El Jadida, Maroc  
Auteur de correspondance : alielif2005@yahoo.fr

## Résumé

Notre objectif est d'étudier l'influence du couplage entre la diffusion et la déformation de l'interface dans les mélanges ternaires constitués d'un solvant et de deux polymères newtoniens immiscibles. Le mélange se comporte néanmoins comme un milieu viscoélastique à cause de l'élasticité de l'interface. Ceci influe sur le comportement de la diffusion qui peut éventuellement présenter un caractère non-Fickien. Le système physique considéré est décrit par deux variables d'état à savoir la concentration  $c$  du solvant et un tenseur symétrique covariant d'ordre deux qui permet de suivre l'évolution spatio-temporelle de la taille et de l'anisotropie de l'interface. Nous examinons en particulier le phénomène de la sorption unidirectionnelle dans une matrice enfermant une phase mineure dispersée.

**Mots clés :** *Interface - Mélange de polymères immiscibles – Diffusion non-Fickienne*

## 1. Introduction

La diffusion dans les mélanges de polymères est une technique qui peut être exploitée dans de nombreuses applications industrielles (emballage, épuration des eaux, construction mécanique). D'un point de vue pragmatique, le but recherché est de mélanger deux ou plusieurs polymères afin d'obtenir de nouveaux matériaux possédant de nouvelles et meilleures propriétés physiques et mécaniques inaccessibles avec les homopolymères. Comme la plupart des mélanges sont non miscibles, une interface émerge naturellement à l'intérieur pour séparer les différentes composantes polymériques. Cette interface présente une surface caractérisée par sa taille, sa forme et son anisotropie. Sa déformation, sous l'action des flux diffusifs, joue un rôle important dans la détermination des propriétés physico-mécaniques.

Aujourd'hui, il est bien connu que la diffusion dans les milieux complexes tels que les polymères n'est pas correctement décrite par la théorie de Fick qui stipule que le flux de diffusion est linéairement proportionnel au gradient de la concentration. Dans de tels milieux, on observe un comportement qui dévie des prédictions Fickiennes et est qualifié de non-Fickien. Dans cette perspective, et comme

notre milieu est viscoélastique, nous avons généralisé les lois de Fick en introduisant comme variables d'état additionnelles, les composantes d'un tenseur covariant symétrique d'ordre deux qui permet de caractériser l'interface et sa déformation [1].

## 2. Modèle

### 2.1 Variables d'état et énergie

Le système étudié dans cette contribution est un mélange ternaire de deux polymères newtoniens séparés par une interface (milieu complexe) et d'un solvant (fluide simple). Le processus de la diffusion étudié est celui qui correspond exclusivement à l'interpénétration entre le solvant et le mélange immiscible. On ignore toute diffusion mutuelle entre les composantes polymériques qui, par conséquent, conservent leur immiscibilité. Nous limiterons notre étude au cas isotherme et en l'absence d'un écoulement extérieur. Dans cette perspective, les variables d'état que nous choisissons d'utiliser pour décrire notre système sont : la fraction massique  $c$  du solvant et le tenseur d'ordre 2 d'interface, qui s'écrit dans le cas d'une diffusion unidirectionnelle comme suit :

$$\mathbf{N} = \begin{pmatrix} N_1 & 0 & 0 \\ 0 & N_2 & 0 \\ 0 & 0 & N_2 \end{pmatrix} \quad (1)$$

L'ensemble des variables d'état est donc :

$$(c, N_1, N_2) \quad (2)$$

L'énergie libre interne a deux contributions. La première est attribuée au mixage, et la seconde à l'excès d'énergie apportée par la présence de l'interface :

$$\varphi(c, N_1, N_2) = \varphi^{mix}(c) + \varphi^{int}(c, N_1, N_2) \quad (3)$$

La première est donnée par la théorie de Flory- Huggins :

$$\varphi^{mix}(c) = \frac{RT}{\Omega_s} (c \ln c + \chi c(1 - c)) \quad (4)$$

où  $R$  est la constante des gaz,  $T$  est la température,  $\Omega_s$  est le volume molaire du solvant et  $\chi$  représente le paramètre d'interaction de Flory. La deuxième contribution due à l'interface est donnée par [2] :

$$\begin{aligned} \varphi^{int}(c, N_1, N_2) = & (1 - c)[\Gamma(c)(N_1 + 2N_2)] \\ & + \left(\frac{1}{3}\right)(1 - c)\alpha(c)(\Delta N_1 - \Delta N_2)^2 \end{aligned} \quad (5)$$

Où, on désigne par  $\Delta A = A - A_{eq}$ , la différence entre la grandeur A et sa valeur à l'équilibre  $A_{eq}$ . Les fonctionnelles  $\Gamma$  et  $\alpha$  sont respectivement la tension interfaciale et le coefficient d'anisotropie de l'interface. L'équilibre thermodynamique est donné par la minimisation de l'énergie libre :

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial N_1}\right)_{eq} = 0, \left(\frac{\partial \varphi}{\partial N_2}\right)_{eq} = 0 \text{ et } \left(\frac{\partial \varphi}{\partial c}\right)_{eq} = 0 \quad (6)$$

Equations satisfaites pour  $c = c_{eq}$  et pour  $N = N_{eq}$  tels que :

$$N_{eq} = \begin{pmatrix} N_{1eq} & 0 & 0 \\ 0 & N_{2eq} & 0 \\ 0 & 0 & N_{2eq} \end{pmatrix} \quad (7)$$

## 2.2 Equations d'évolution

En généralisant la première loi de Fick, on écrit que la densité du flux de masse s'écrit comme [2] :

$$J = -\rho D \left( \frac{\partial c}{\partial x} + E_1 \frac{\partial N_1}{\partial x} + E_2 \frac{\partial N_2}{\partial x} \right) \quad (8)$$

D étant le coefficient de diffusion et  $\rho$  est la densité volumique constante du système global. De plus l'équation (8) fait apparaître deux constantes de couplage :

$$E_i = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial c \partial N_i} / \frac{\partial^2 \varphi}{\partial c^2} \quad i = 1, 2 \quad (9)$$

qui sont deux fonctionnelles dépendant des variables d'état c et N et qui couplent la diffusion aux changements dynamiques de l'interface. L'équation de continuité de solvant dans le mélange de polymère se lit comme suit :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \left( \frac{\partial c}{\partial x} + E_1 \frac{\partial N_1}{\partial x} + E_2 \frac{\partial N_2}{\partial x} \right) \right) \quad (10)$$

Thermodynamiquement, la diffusion Fickienne est décrite par une seule variable d'état à savoir la concentration c du solvant. Ici, l'équation de continuité dépend de deux autres variables structurelles d'interface. Pour fermer le système d'équations, nous introduisons les équations d'évolution pour les variables structurelles  $N_1$  et  $N_2$  [2] comme suit :

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_1}{\partial t} = & \frac{J}{\rho(1-c)} \frac{\partial N_1}{\partial x} \\ & + \left( \frac{N_1^2 + 4N_1N_2}{tr(N)} \right) \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{J}{\rho(1-c)} \right) \\ & - \Lambda \left( \Delta \left( \frac{N_1^2}{tr(N)} \right) \frac{\partial \varphi}{\partial N_1} + \Delta \left( \frac{N_1N_2}{tr(N)} \right) \frac{\partial \varphi}{\partial N_2} \right) \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_2}{\partial t} = & \frac{J}{\rho(1-c)} \frac{\partial N_2}{\partial x} \\ & - \left( \frac{N_1N_2}{tr(N)} \right) \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{J}{\rho(1-c)} \right) \\ & - \Lambda \left( \Delta \left( \frac{N_1N_2}{tr(N)} \right) \frac{\partial \varphi}{\partial N_1} + \Delta \left( \frac{N_2^2}{tr(N)} \right) \frac{\partial \varphi}{\partial N_2} \right) \end{aligned} \quad (12)$$

Le paramètre  $\Lambda$  est relié à l'inverse du temps de relaxation. Dans ces équations, il est évident qu'il faille remplacer J par son expression donnée par l'équation (8). Afin de résoudre ce système de trois équations aux dérivées partielles couplées, il est nécessaire de spécifier, les conditions aux frontières et initiales. Comme la diffusion dépend de l'évolution d'une structure interne relativement lente, nous avons introduit de nouvelles équations d'évolution pour les frontières. Rappelons que les conditions aux frontières fixes supposent une évolution rapide vers l'état d'équilibre, ce qui est incompatible avec une diffusion non-Fickienne contrôlée par l'évolution de la structure de l'interface. Par conséquent, nous définissons trois autres variables d'état pour la frontière :

$$(c_b, N_{1b}, N_{2b}) \quad (13)$$

dont l'évolution est régie par les équations d'évolution aux dérivées ordinaires de la forme :

$$\frac{\partial c_b}{\partial t} = -K(c_b - c_{eq}) \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_{1b}}{\partial t} = & \left( \frac{K(c_{eq} - c_b)}{1 - c_b} \right) (N_{1b} - N_{1eq}) \\ & - \Lambda \left( \Delta \left( \frac{N_{1b}^2}{tr N_b} \right) \frac{\partial \varphi}{\partial N_{1b}} + \Delta \left( \frac{N_{1b}N_{2b}}{tr N_b} \right) \frac{\partial \varphi}{\partial N_{2b}} \right) \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_{2b}}{\partial t} = & \left( \frac{K(c_{eq} - c_b)}{1 - c_b} \right) (N_{2b} - N_{2eq}) \\ & - \Lambda \left( \Delta \left( \frac{N_{1b}N_{2b}}{tr N_b} \right) \frac{\partial \varphi}{\partial N_{1b}} + \Delta \left( \frac{N_{2b}^2}{tr N_b} \right) \frac{\partial \varphi}{\partial N_{2b}} \right) \end{aligned} \quad (16)$$

Où K est une constante qui exprime le taux des processus de sorption-désorption se produisant entre le solvant et la frontière. Notre modèle comporte, en résumé, trois équations aux dérivées partielles pour le volume et trois équations ordinaires pour la frontière.

## 3. Analyse dimensionnelle et résultats numériques

Il est plus approprié d'effectuer une analyse dimensionnelle du système d'équations afin d'identifier les groupements adimensionnels des paramètres physiques qui sont d'importance dans ce processus dynamique. Nous introduisons les quantités adimensionnelles suivantes :

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{1}{L_0} \frac{\partial}{\partial X} \quad \text{et} \quad \theta = \frac{t}{\tau_d}, \quad (17)$$

respectivement pour l'espace et le temps. Par les quantités  $L_0$  et  $\tau_d$ , on désigne respectivement la longueur et le temps caractéristiques de la diffusion. On introduit également les variables adimensionnelles suivantes :

$$C = c/c_{eq} \quad \tilde{N}_i = N_i/N_0 \quad i = 1, 2 \quad (18)$$

où  $N_0 = trN_{eq}(c=0)$ . Deux constantes de couplage émergent naturellement dans les équations adimensionnelles :

$$g_0 = \frac{\Gamma_0 N_0 \Omega_S}{RT} \quad g_1 = \frac{N_0^2 \alpha_0 \Omega_S}{RT} \quad (19)$$

$\Gamma_0 = \Gamma(c=0)$  et  $\alpha_0 = \alpha(c=0)$  sont les valeurs à l'état initial du polymère sec. On voit également apparaître, dans la partie dissipative, le nombre de Deborah de diffusion :

$$De = 1/\tau_d \Lambda \quad (20)$$

qui compare le temps caractéristique de relaxation de l'interface et le temps caractéristique de diffusion. La résolution numérique des équations discrétisées par la méthode des différences finies et codées à l'aide de MatLab, nous a permis de calculer les profils de la concentration, du gain en poids, du gonflement et des contraintes internes créées par la déformation locale de l'interface. Nous présentons ici uniquement l'influence du nombre de Deborah sur la masse absorbée (Figure 1) et sur la contrainte globale (Figure 2). Lorsque  $De = 1$ , le matériau exhibe un comportement viscoélastique et on remarque que la relaxation est moins rapide que pour de faibles valeurs de  $De = 0,0001$ .

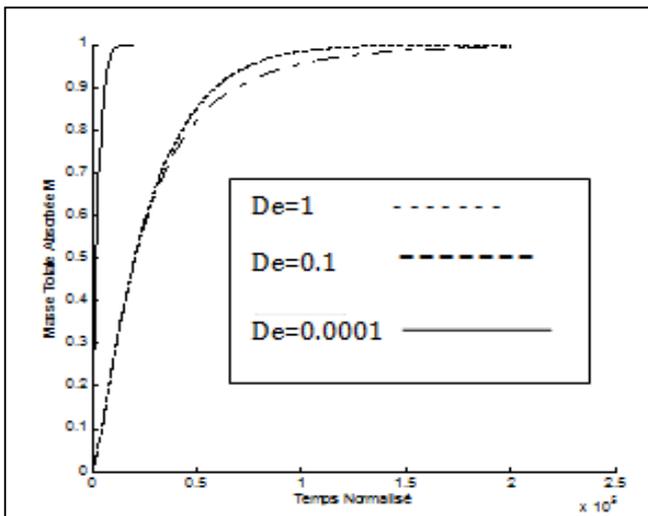


Figure 1 : Masse absorbée normalisée en fonction du temps normalisé

Dans ce dernier cas, la diffusion est Fickienne et correspond à une relaxation rapide vers l'état d'équilibre. L'influence de  $De$  est très visible sur la cinétique du gain en poids ainsi que sur celle de la contrainte globale.

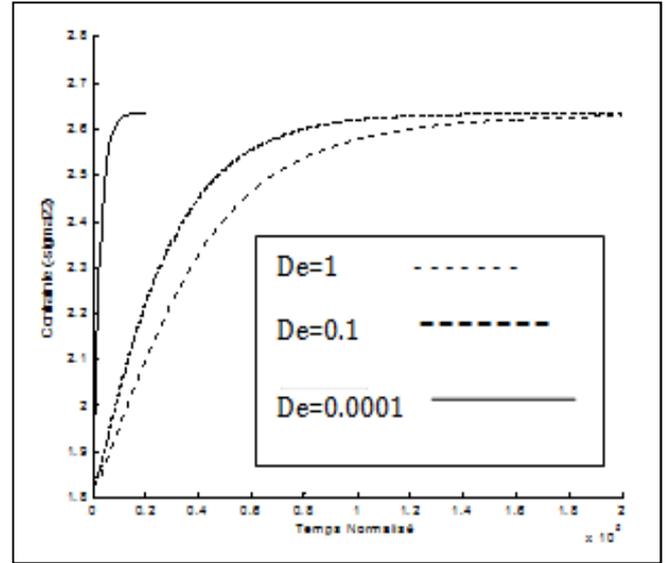


Figure 2: Effet du nombre de Deborah  $De$  sur la contrainte globale  $-\sigma_{22}$  en fonction du temps normalisé.

#### 4. Conclusion

Nous avons généralisé la théorie de Fick pour étudier un comportement du transport de masse d'un solvant dans un mélange de polymères newtoniens immiscibles formant une matrice et une phase mineure dispersée. Le modèle se compose d'un ensemble d'équations non linéaires couplées décrivant l'évolution de la fraction massique  $c$  du solvant et de deux variables structurales représentant les changements dynamiques de la morphologie de l'interface. Nous nous sommes penchés sur le cas de la sorption unidirectionnelle. L'analyse dimensionnelle fait apparaître des groupements de paramètres physiques qui émergent naturellement dans les équations adimensionnelles : deux constantes caractérisant le couplage entre la diffusion et la déformation de l'interface, le nombre de Deborah de diffusion et une constante  $K$  caractérisant les processus de sorption-désorption au niveau de la frontière. Les résultats numériques montrent que la diffusion devient non-Fickienne pour des valeurs du nombre de Deborah de l'ordre de l'unité.

#### Références

- [1] A. El Afif, R. Cortez, P. Gaver III and D. De Kee, *Modeling of mass transport into immiscible polymeric blends*, *Macromolecules*, Volume 36 (2003) 9216-9229.
- [2] A. El Afif, *Flow-diffusion interface interaction in blends of immiscible polymers*, (2008) 47: 807-820