

L'INTERACTION DE PÉNÉTRATION/GONFLEMENT POUR L'ÉTUDE DE LA DIFFUSION DES LIQUIDES DANS LES ÉLASTOMÈRES†

G. ANTONINI et E. BRUNIER

Division Génie des Transferts et Energétique, Département de Génie Chimique, Université de Technologie de Compiègne,
B.P. 233, (60206) Compiègne Cedex, France

(Reçu le 14 Juin 1983)

Résumé—On présente une analyse de l'interaction de pénétration/gonflement valable pour la diffusion des liquides dans des matrices polymériques, qui permet de décrire les cinétiques de prise de poids et de gonflement simultanées d'un élastomère immergé dans un solvant, en l'absence de processus de dissolution. Les cinétiques déduites de la présente analyse sont en bon accord avec les résultats expérimentaux disponibles pour un grand nombre de couples solvant/polymère insoluble, compilés récemment par Reiser [J. Material Sci. 16, 1607 (1981)], justifiant ainsi la corrélation linéaire proposée par celui-ci pour la description de la diffusion dans de tels systèmes. On introduit enfin un coefficient de diffusion effectif en présence de gonflement, dont la mesure permet de remonter à la dépendance du coefficient de diffusion à la concentration.

NOMENCLATURE

| | |
|------------------------|--|
| <i>a</i> | coefficient de pente défini par (32) |
| <i>A</i> | coefficient de facilité défini par (5) |
| <i>b</i> | coefficient cinétique défini par (32) |
| <i>C</i> | concentration massique de liquide dans le polymère [g cm^{-3}] |
| <i>D</i> | coefficient de diffusion moléculaire du liquide dans la matrice polymérique |
| <i>D_{eff}</i> | coefficient de diffusion effectif défini en (34) |
| <i>f</i> | coefficient défini par (30) |
| <i>g</i> | coefficient défini par (30) |
| <i>h</i> | coefficient défini par (30) |
| <i>dm</i> | masse élémentaire de matrice élastomérique contenue dans un volume élémentaire $d\tau$ (polymère plus solvant) |
| <i>dm_i</i> | masse élémentaire de liquide contenue dans le volume élémentaire $d\tau$ |
| <i>m</i> | masse totale de la matrice élastomérique |
| <i>Q(t)</i> | masse de liquide présente dans la demi-épaisseur de l'échantillon au bout du temps <i>t</i> |
| <i>S</i> | surface de contact polymère/solvant |
| <i>t</i> | temps |
| <i>u</i> | vitesse réduite définie en (27) |
| <i>v</i> | champ de vitesse de gonflement |
| <i>V</i> | volume de l'échantillon d'élastomère |
| <i>x</i> | coordonnée d'espace |
| <i>X</i> | demi-épaisseur de l'échantillon polymérique. |

Symboles grecs

| | |
|----------|--|
| α | coefficient de dilatation isotherme, défini en (2) |
| δ | coefficient défini en (6) |
| ρ | masse volumique de la matrice polymérique [g cm^{-3}] |
| $d\tau$ | volume élémentaire d'un élément polymère plus solvant |
| θ | concentration réduite définie en (27) |
| η | variable d'espace réduite définie en (26). |

Indices

| | |
|---|------------------------------|
| 0 | état initial |
| s | état final (à la saturation) |
| * | grandeur adimensionnelle. |

1. INTRODUCTION

CONTRAIREMENT aux gaz qui diffusent à travers les matrices polymériques, c'est-à-dire les matières plastiques (polymères vitreux) ou les élastomères (polymères amorphes), sans ou avec peu d'interactions, le transfert des vapeurs et des liquides provoque leur gonflement et éventuellement leur dissolution en fonction des conditions de température, de la nature du polymère, de son degré de réticulation et de la nature de l'espèce pénétrante.

La pénétration des polymères amorphes a fait l'objet de nombreuses observations et travaux expérimentaux du fait de l'importance que revêt ce processus aussi bien sur le plan théorique que pratique. Citons, par exemple, l'étude du vieillissement des élastomères en encapsulation ou en revêtement d'étanchéification, etc. On pourra se reporter aux revues de van Amerogen [1] et de Crank et Park [2], qui contiennent une grande partie des données disponibles pour la diffusion des gaz, des vapeurs et en moindre mesure celle des liquides. Le travail de synthèse plus récent de van Krevelen [3] indique bien le peu de données actuellement disponibles sur les coefficients de diffusion des liquides dans les élastomères. De fait, la plupart des études expérimentales de prise de poids d'échantillons élastomériques immergés dans un solvant, se limitent à définir un coefficient de diffusion basé sur la théorie de la pénétration sans limite mobile en supposant ou non une dépendance du coefficient de diffusion à la concentration. Des coefficients de diffusion de liquides organiques dans des matrices caoutchoutiques ont ainsi été évalués par Southern et Thomas [4] corrélant leurs résultats de prise de poids au flux de diffusion prévu par la théorie de la pénétration sans gonflement

† An English translation of this paper is available on request.

et sans dépendance à la concentration, à savoir

$$Q(t) = 2(C_s - C_0)S \sqrt{\left(\frac{Dt}{\pi}\right)}, \quad (1)$$

où $Q(t)$ représente la masse de liquide absorbée au bout du temps t , C_s la concentration de saturation du liquide dans l'élastomère, C_0 sa concentration initiale, S la surface de contact élastomère/liquide. Dans un travail plus récent, Reiser [5] préconise une description de la pénétration en terme d'une relation cinétique qu'il compare à la loi de Fick pour la pénétration à limite fixe.

La valeur du coefficient de diffusion d'un liquide dans un élastomère est donc actuellement assujettie à la représentation de la pénétration et sa traduction en terme de processus diffusionnel.

Sur un plan plus théorique, plusieurs approches ont été proposées pour fixer la valeur d'un coefficient de diffusion. Ces approches sont basées sur le concept du volume libre d'un point de vue aussi bien thermodynamique [6] que phénoménologique [7] et contiennent plusieurs paramètres ajustables qui sont difficilement accessibles expérimentalement. Plus récemment, Pace et Datyner [8] ont donné une description de la diffusion de molécules complexes dans un polymère amorphe en lui conférant une structure microscopique quasi-cristalline consistant en faisceaux de chaînes polymériques parallèles et en examinant les possibilités de déplacement de l'espèce pénétrante dans cette structure. Aucun de ces modèles ne permet de prévoir la variation simultanée du volume de l'élastomère pendant la diffusion.

En fait, la pénétration d'un liquide dans un élastomère doit être considérée comme le résultat de l'étroite interaction entre le processus de diffusion du liquide et le processus de gonflement de l'élastomère. Ce gonflement est la conséquence directe de la pénétration, et à l'inverse il facilite la diffusion à la fois par amplification des gradients de concentration à la limite mobile de l'élastomère, mais aussi par le relâchement de la matrice polymérique qui en résulte. Ce relâchement se traduit dans la pratique par une dépendance exponentielle du coefficient de diffusion à la concentration, dépendance admise par la plupart des auteurs [1, 2].

D'une manière générale et bien que largement reconnue, la cinétique de gonflement a fait l'objet de peu d'études [9], les travaux étant essentiellement concentrés sur l'étude du gonflement à l'équilibre qui permet, en relation avec les travaux de Flory [10], de relier les caractéristiques du polymère saturé à ses propriétés moléculaires [11].

Le but du présent travail est de présenter une description de l'interaction de diffusion/gonflement en l'absence de dissolution permettant de prévoir simultanément les cinétiques de gonflement et de prise de poids d'un élastomère par pénétration d'un liquide. Le coefficient de diffusion, ainsi que sa dépendance à la concentration, sera ainsi déduit en présence d'un champ de gonflement, ce qui n'est pas le cas dans la

littérature existante, qui se limite à traiter la diffusion dans un système à volume constant (malgré la présence de gonflement) ou éventuellement à limite mobile [12-15].

2. FORMULATION DU PROBLÈME

On envisage ici un problème monodimensionnel plan en considérant un échantillon élastomérique d'épaisseur initiale $2X_0$ et de surface supposée infinie devant l'épaisseur caractéristique de l'échantillon. On ne prend donc pas en compte les anomalies observées dans les expériences de prise de poids du fait de l'extension latérale des échantillons [4]. Rappelons que Southern et Thomas ont pu facilement éliminer ces anomalies dans les échantillons plans en utilisant un dispositif de contrainte.

On suppose qu'initialement, l'élastomère a une masse volumique ρ_0 (g cm^{-3}) uniforme et qu'il est sec, c'est-à-dire que la concentration massique de l'espèce pénétrante dans la matrice élastomérique est nulle, soit $C_0 = 0$ (g cm^{-3}).

A un instant pris comme instant initial, l'échantillon est immergé dans un liquide. Une concentration $C = C_s$ de saturation est alors supposée établie instantanément à la surface de l'échantillon. Cette hypothèse n'est en rien nécessaire au traitement qui suit, et est choisie ici pour des raisons de simplification. Une cinétique d'établissement de la concentration de saturation pourrait facilement être réintroduite dans la présente analyse en fonction de données expérimentales disponibles.

Sous l'effet de la diffusion, le liquide pénètre dans l'échantillon (direction x) et provoque simultanément son gonflement suivant x . La masse volumique ρ de la matrice élastomérique devient alors une fonction de la concentration massique locale C de l'espèce pénétrante dans l'échantillon. La masse élémentaire de la matrice élastomérique contenue dans un élément de volume $d\tau$ de l'échantillon est alors $dm = \rho(C)d\tau$. La masse de liquide contenue dans $d\tau$ est évidemment $dm_l = C d\tau$ et la masse totale de l'élément de volume $d\tau$ est alors $dm + dm_l$.

D'une manière générale, la masse volumique ρ est une fonction de la concentration massique C de liquide, mais aussi de la température. On peut donc introduire deux coefficients de dilatation à pression constante : le coefficient de dilatation thermique à concentration constante et le coefficient de dilatation isotherme, traduisant le gonflement sous l'effet de la pénétration. On limitera ici l'étude de la pénétration isotherme, de sorte que seul le deuxième coefficient sera pris en compte, soit

$$\alpha = -\left(\frac{\partial \rho}{\partial C}\right)_{T,p} = -\frac{d\rho}{dC} \quad \alpha \geq 0. \quad (2)$$

La valeur du coefficient de dilatation α dépend donc directement de l'équation d'état $\rho = \rho(C)$ donnant la masse volumique de la matrice élastomérique comme une fonction de la concentration de l'espèce pénétrante.

Cette équation d'état, devant traduire la dilatation sous l'effet d'une pénétration par un liquide incompressible, a une forme linéaire du type $\rho(C) = k - \alpha C$, traduisant la diminution locale de la masse volumique pour des concentrations massiques croissantes, de l'espèce pénétrante en son sein.

Les coefficients k et α peuvent être directement déterminés par l'expérience, essentiellement par mesure du poids et du volume d'un échantillon immergé dans le liquide.

Soit m_0 et V_0 respectivement la masse et le volume d'un échantillon d'élastomère supposé initialement sec ($C_0 = 0$).

Soit m_s et V_s les quantités correspondantes de l'échantillon saturé de liquide, c'est-à-dire mesurées après immersion prolongée de l'échantillon dans le liquide. En l'absence de dissolution de l'élastomère, on a

$$m_0 = \rho_0 V_0 = \rho_s V_s, \quad (3)$$

qui fixe $\rho_0 = m_0/V_0$ et $\rho_s = m_0/V_s$.

La concentration de saturation résulte de

$$C_s = \frac{m_s - m_0}{V_s} = \frac{Q_s}{V_s},$$

la différence $Q_s = m_s - m_0$ représentant la masse totale de liquide absorbé par le demi-échantillon au bout d'un temps infini.

Alors, l'équation d'état de l'élastomère peut être écrite après détermination des coefficients $k = \rho_0$ et $\alpha = (\rho_0 - \rho_s)/C_s$ sous la forme

$$\rho(C) = \rho_0 - \alpha C = \rho_0 - \frac{(\rho_0 - \rho_s)}{C_s} C. \quad (4)$$

Le coefficient de dilatation α ainsi introduit résulte non seulement de l'expérience, mais peut être aisément exprimé en fonction du taux de gonflement à l'équilibre V_s/V_0 tel qu'il est prévu par la théorie de Flory [10] et donc relié si nécessaire aux caractéristiques moléculaires de l'élastomère en présence de son solvant à la saturation [11].

En ce qui concerne la diffusion dans la matrice élastomérique, on sait que contrairement aux gaz, les liquides induisent des perméations facilitées du fait du relâchement de la matrice sous l'effet de la diffusion elle-même, qui se traduisent par une forte dépendance du coefficient de diffusion à la concentration.

On traduira ici cet effet par la prise en compte d'un coefficient de diffusion dépendant de la densité locale de la matrice élastomérique, soit

$$D(\rho) = D_0 \exp\left(A\left(\frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0}\right)\right) \quad A \geq 0. \quad (5)$$

On vérifie que dans le cas d'une dilatation, pour laquelle la densité élastomérique décroît, le coefficient de diffusion équivalent croît, traduisant l'effet de diffusion facilitée. Le coefficient D_0 correspond au coefficient de diffusion dans la limite des faibles concentrations de liquide. Il s'identifie avec les coefficients $D(0, T)$ de la théorie de Pace et Datyner [8] par exemple.

Le coefficient A , dit ici coefficient de facilité, est un coefficient adimensionnel caractéristique, à une température donnée, du couple élastomère/liquide.

Par substitution de l'équation d'état (4) de l'élastomère dans (5), il vient une dépendance de D à la concentration massique C de liquide sous la forme

$$D(C) = D_0 \exp\left(\frac{\alpha AC}{\rho_0}\right) = D_0 \exp(\delta C). \quad (6)$$

On peut remarquer que ce type de dépendance du coefficient de diffusion à la concentration est couramment admis dans la littérature concernée [1, 2, 12, 16]. Le groupement $\delta = (\alpha A / \rho_0)$ permet d'expliquer le rôle du coefficient α représentant la dilatabilité du matériau par pénétration (entièrement déterminé expérimentalement) et d'un coefficient A de diffusion facilitée traduisant l'amélioration de la diffusion par gonflement/relâchement de la matrice.

Les cinétiques de prise de poids et de gonflement simultanées de la matrice élastomérique sont régies par le système d'équations aux dérivées partielles couplées traduisant la conservation de la masse élastomérique au cours de la pénétration et la diffusion convective du liquide dans l'élastomère. La fermeture du système est réalisée grâce à l'équation d'état $\rho = \rho(C)$ de l'élastomère considéré.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0, \quad (7)$$

$$\rho = \rho(C), \quad (8)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v}C) = \nabla \cdot (D \nabla C), \quad (9)$$

dans laquelle \mathbf{v} représente le champ de vitesse de dilatation interne ($\nabla \cdot \mathbf{v} \neq 0$) de l'élastomère sous l'effet de la pénétration. Ces deux équations, couplées par l'intermédiaire du champ \mathbf{v} et d'une équation d'état, doivent être résolues pour déterminer simultanément le champ \mathbf{v} au cours du temps et le flux de matière à la limite de l'élastomère.

En géométrie unidimensionnelle, et en prenant pour origine $x = 0$ le plan de symétrie du feutre, ces équations s'écrivent pour $0 < x < X(t)$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (\rho \mathbf{v}) = 0, \quad (10)$$

$$\rho = \rho_0 - \alpha C, \quad (11)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (\mathbf{v}C) = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right), \quad (12)$$

où $X(t)$ représente la position de la limite atteinte au bout du temps t , l'épaisseur du feutre étant alors $2X(t)$. Le champ de dilatation suivant x est la fonction $v = v(x, t)$ à déterminer. Les équations (10) et (11) peuvent être combinées pour conduire à une équation différentielle ordinaire du premier ordre à coefficients non constants et à second membre quelconque de la

vitesse v

$$\alpha \frac{\partial C}{\partial t} + v\alpha \frac{\partial C}{\partial x} - (\rho_0 - \alpha C) \frac{\partial v}{\partial x} = 0. \quad (13)$$

Les équations (12) et (13) doivent être résolues compte tenu de conditions aux limites et initiales.

Les conditions aux limites associées à l'équation (12) sont

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} &= 0 \quad (\text{condition de symétrie en } x=0), \\ C(X(t), t) &= C_s. \end{aligned} \quad (14)$$

La condition à la limite associée à l'équation (13) est $v(0, t) = 0$ (condition de symétrie pour la dilatation).
 $v(0, t) = 0$ (condition de symétrie pour la dilatation).
 $v(x, 0) = 0$,
 $X(0) = x_0$.

Les conditions initiales sont

$$\begin{aligned} C(x, 0) &= 0, \\ C(x_0, 0) &= C_s, \\ v(x, 0) &= 0, \\ X(0) &= x_0. \end{aligned} \quad (16)$$

La résolution des équations (12) et (13) avec les conditions aux limites et initiales (14)–(16) doit nous permettre de calculer la cinétique de gonflement par le mouvement de la limite $X = X(t)$ ainsi que la cinétique de prise de poids correspondant à la masse totale de liquide ayant pénétré l'unité de surface du demi-échantillon au bout du temps t , soit

$$Q(t) = \int_0^{X(t)} C(x, t) dx. \quad (17)$$

Il est commode d'effectuer un dédimensionnement des équations du problème. On introduit pour cela les grandeurs adimensionnelles suivantes

$$\begin{aligned} t^* &= \frac{D_0}{x_0^2} t; \quad v^* = \frac{x_0}{D_0} v; \quad C^* = \frac{C}{C_s}; \\ \rho^* &= \frac{\rho}{\rho_0}; \quad x^* = \frac{x}{x_0}; \quad X^* = \frac{X}{x_0}. \end{aligned} \quad (18)$$

L'équation d'état (4) s'écrit alors

$$\rho^*(C^*) = 1 - (1 - \rho_s^*) C^*.$$

On peut introduire un coefficient de dilatation $\alpha^* = 1 - \rho_s^*$, de sorte que (19) s'écrit

$$\rho^*(C^*) = 1 - \alpha^* C^*. \quad (19)$$

Le coefficient α^* accessible par l'expérimentateur, dépend du couple polymère/solvant choisi et est considéré ici comme une donnée. Remarquons que puisque $\alpha^* = 1 - \rho_s^* = 1 - (\rho_s/\rho_0) = 1 - (V_0/V_s) = 1 - (X_0/X_s)$, on a $\alpha^* = 1 - (1/X_s^*)$, de sorte que la donnée de α^* fixe la dimension finale adimensionnelle de l'échantillon correspondant, soit $X_s^* = 1/(1 - \alpha^*)$. La cinétique de prise de poids adimensionnel se calcule

sous la forme

$$Q^* = \frac{Q(t)}{C_s x_0} = \int_0^{X^*(t^*)} C^*(x^*, t^*) dx^*.$$

Remarquons que de la masse de liquide absorbée à la saturation est, compte tenu du dédimensionnement

$$Q_s^* = X_s^* = \frac{1}{1 - \alpha^*}. \quad (20)$$

Enfin, le coefficient de diffusion (5) devient

$$D(C^*) = D_0 \exp(A(1 - \rho^*)) = D_0 \exp(A\alpha^* C^*). \quad (21)$$

Le système d'équations (12), (13) à résoudre, s'écrit

$$\frac{\partial C^*}{\partial t^*} + \frac{\partial}{\partial x^*} (v^* C^*) = \frac{\partial}{\partial x^*} \left(\exp(A\alpha^* C^*) \frac{\partial C^*}{\partial x^*} \right), \quad (22)$$

$$\alpha^* \frac{\partial C^*}{\partial t^*} + \alpha^* v^* \frac{\partial C^*}{\partial x^*} - (1 - \alpha^* C^*) \frac{dv^*}{dx^*} = 0, \quad (23)$$

avec les conditions aux limites

$$\left(\frac{\partial C^*}{\partial x^*} \right)_{x^*=0} = 0,$$

$$C^*(X^*(t^*), t^*) = 1, \quad (24)$$

$$v^*(0, t^*) = 0,$$

et les conditions initiales

$$\begin{aligned} C^*(x^*, 0) &= 0, \\ C^*(1, 0) &= 1, \\ v^*(x^*, 0) &= 0, \\ X^*(0) &= 1. \end{aligned} \quad (25)$$

3. TRANSFORMATION DES ÉQUATIONS DU PROBLÈME ET MÉTHODE DE RÉSOLUTION

Les équations (22) et (23) doivent être résolues en présence d'une limite mobile, l'épaisseur de l'échantillon étant une fonction croissante donnée par $2X^*(t)$.

Ces équations devront être résolues numériquement du fait de leur complexité. Il est alors commode d'effectuer une transformation de points, connue sous le nom de transformation de Landau [17] qui permet de fixer la limite grâce à l'utilisation d'une variable d'espace transformée.

La limite mobile est fixée par le changement de variable d'espace

$$\eta = \eta(x^*, t^*) = \frac{x^*}{X^*(t^*)}. \quad (26)$$

On introduit alors les nouvelles variables inconnues

$$\begin{cases} \theta(\eta(x^*, t^*), t^*) = C^*(x^*, t^*), \\ u(\eta(x^*, t^*), t^*) = v^*(x^*, t^*). \end{cases} \quad (27)$$

En posant $\dot{X}^* = dX^*/dt^*$, les équations (22) et (23) deviennent, en omettant les astéries, sauf pour α^*

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} - \frac{\partial \theta}{\partial \eta} \eta \frac{\dot{X}(t)}{X(t)} + \frac{1}{X(t)} \frac{\partial}{\partial \eta} (u\theta) \\ = \frac{1}{X^2(t)} \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\exp(\alpha^* A \theta) \frac{\partial \theta}{\partial \eta} \right), \quad (28)$$

$$\alpha^* \left(\frac{\partial \theta}{\partial t} - \eta \frac{\dot{X}(t)}{X(t)} \frac{\partial \theta}{\partial \eta} \right) + u\alpha^* \frac{1}{X(t)} \frac{\partial \theta}{\partial \eta} \\ - (1 - \alpha^* \theta) \frac{1}{X(t)} \frac{du}{d\eta} = 0. \quad (29)$$

Les équations (28) et (29) doivent être résolues avec les conditions aux limites et initiales résultant de (24) et (25) par le changement de variable défini par (26).

L'équation aux dérivées partielles (28) a été résolue numériquement par une méthode aux différences finies explicite du second ordre. La validité du schéma est assurée par une discrétisation décentrée du terme convectif $(\partial/\partial\eta)(u\theta)$, non linéaire, et par la diminution du pas en temps.

En ce qui concerne l'équation (29), on voit qu'elle peut être mise sous la forme d'une équation différentielle du premier ordre à coefficients non constants et à second membre quelconque, soit

$$f(\eta, t) \frac{du}{d\eta} + y(\eta, t)u + h(\eta, t) = 0, \quad (30)$$

avec $u(0) = 0$.

Cette équation a été résolue numériquement à l'aide d'un schéma prédicteur-correcteur du deuxième ordre, le processus de calcul étant initialisé par un schéma prédicteur du premier ordre.

La résolution du système d'équations (28) et (29) permet de calculer la position instantanée de la limite, soit $X^*(t^*)$, traduisant le processus de gonflement, ainsi que la masse de liquide $Q^*(t^*)$ absorbée au bout d'un temps t^* après immersion, soit

$$Q^*(t^*) = X^*(t^*) \int_0^1 \theta \, d\eta. \quad (31)$$

La validité du traitement numérique a été vérifiée à chaque pas de temps de calcul au moyen de deux tests de conservation. On a vérifié tout d'abord la conservation de la masse totale de la matrice élastomérique au cours du gonflement, c'est-à-dire l'invariance de la fonction,

$$\int_0^{X(t)} \rho(C) \, dx,$$

qui s'est avérée vérifiée à 2×10^{-3} près.

Par ailleurs, on a vérifié que le flux massique de liquide intégré au cours du temps à la limite mobile redonnait avec une précision satisfaisante la masse de liquide présente à tout instant dans la matrice élastomérique au cours de son gonflement. L'écart entre les deux grandeurs n'a jamais dépassé 1% dans les cas les plus défavorables numériquement.

4. RÉSULTATS CINÉTIQUES

Les résultats de l'étude sont illustrés ici pour une gamme de variation du paramètre de gonflement α^* comprise entre 0 et 0,5.

Ainsi, compte tenu de (20), il est aisément de voir que le cas limite $\alpha^* = 0$, qui impose $X_s^* = Q_s^* = 1$, correspond au cas de diffusion sans gonflement, prévu par la théorie classique de la diffusion à limite fixe.

Au contraire, la borne supérieure des variations de α^* choisie ici, soit $\alpha^* = 0,5$ correspond à $X_s^* = Q_s^* = 2$, soit à un cas où le couple élastomère/solvant est tel qu'il entraîne un doublement du volume initial de l'échantillon à la saturation, soit une division par deux de sa masse volumique initiale.

Cette valeur limite est jugée suffisamment significative en ce qui concerne le problème étudié, compte tenu des gonflements élastomériques couramment observés expérimentalement.

Signalons que cette gamme du paramètre de gonflement pourrait aisément être étendue pour le cas d'échantillon présentant des taux de gonflement supérieurs.

En ce qui concerne la gamme des valeurs de A , elle est choisie en accord avec les gammes du produit $\alpha^* A$ donné par de nombreux auteurs fixant les dépendances expérimentales trouvées du coefficient de diffusion à la concentration sous la forme $D = D_0 \exp(\delta C) = D_0 \exp(\alpha^* A C^*)$. La gamme ainsi choisie est $0 \leq A \leq 10$.

On a représenté, à titre d'illustration, dans la Fig. 1 les variations au cours du temps de la demi-épaisseur d'un échantillon illustrant par là le processus de gonflement pour $\alpha^* = 0,5$ et $A = 0; 2,5; 5$. Cette figure montre l'influence du coefficient de facilité A sur la cinétique du gonflement, à taux de gonflement identique, qui se traduit par une accélération du processus de gonflement par rapport à celui obtenu en diffusion simple ($A = 0$) pour des valeurs de A élevées. L'ensemble des résultats de cinétique de gonflement est reporté en Fig. 2 qui représente les variations du temps de gonflement $t_s^* = (D_0 t_s / x_0^2)$ de l'échantillon (temps au bout duquel la saturation est atteinte à 1/1000 près) en fonction de α^* et paramétré en valeur de A .

Ces cinétiques de gonflement sont à rapprocher des cinétiques de prise de masse simultanées du demi-échantillon (Fig. 3), correspondant à la quantité de liquide qui a diffusé au bout du temps t^* , soit $Q^*(t^*)$, et ce, pour des valeurs identiques des paramètres α^* et A , soit $\alpha^* = 0,5$ et $A = 0; 2,5; 5$.

On constate une grande analogie entre les cinétiques de gonflement et de prise de poids. Il n'y a évidemment pas lieu de s'en étonner puisque c'est la pénétration du liquide elle-même qui provoque le gonflement de la matrice élastomérique.

Il est intéressant de confronter ce type de comportement cinétique avec ceux obtenus expérimentalement et compilés par Reiser [5] pour un grand nombre de couples polymère/solvant, en l'absence de dissolution. En effet, on sait que Reiser a pu

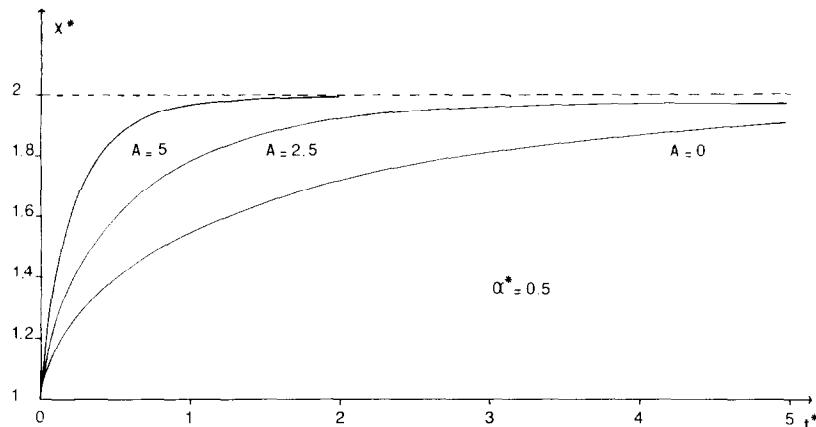


FIG. 1. Evolution de la demi-épaisseur de l'échantillon (cinétiques de gonflement) illustrée pour $\alpha^* = 0,5$ et $A = 0; 2,5; 5$.

mettre en évidence le fait que la quantité de liquide absorbée au cours du temps, par un échantillon polymérique, soit $Q^*(t^*)$, peut être corrélée par une relation linéaire du type

$$\frac{t^*}{Q^*(t^*)} = at^* + b, \quad (32)$$

correspondant à une cinétique du deuxième ordre [5].

La linéarité des variations du groupement t^*/Q^* calculé en fonction du temps s'est trouvée vérifiée quelque soit les valeurs des paramètres α^* et A dans la gamme étudiée, en accord avec les résultats expérimentaux de Reiser établis pour un grand nombre de couples polymère/solvant. Un exemple de résultat est reporté en Fig. 4 pour $\alpha^* = 0,1$ et A variant de 0 à 10. La linéarité des variations du groupement t^*/Q^* au cours du temps a été confirmée par plusieurs tests statistiques (régression, analyse de la variance, etc.).

5. COEFFICIENT DE DIFFUSION EFFECTIF EN PRÉSENCE DE GONFLEMENT

Le traitement proposé précédemment permet, comme on l'a vu, de décrire les cinétiques de gonflement et de prise de poids simultanées d'un échantillon élastomérique, pour peu que l'on connaisse le coefficient de diffusion ainsi que sa dépendance à la concentration $D = D(C)$.

Le problème inverse, c'est-à-dire la détermination du coefficient de diffusion à partir des données expérimentales de cinétique est évidemment important sur le plan pratique en ce qui concerne la caractérisation des propriétés diffusionnelles d'un couple élastomère/solvant donné.

Ce problème est parfaitement résolu pour la diffusion des liquides sans gonflement du support. On peut pour cela utiliser les abaques (par exemple [18]) donnant le groupement

$$\frac{C_s - \langle C(t) \rangle}{C_s - C_0} = f\left(\frac{Dt}{x_0^2}\right), \quad (33)$$

où $\langle C(t) \rangle$ est la concentration moyenne en liquide trouvée dans l'échantillon au bout du temps t d'immersion, et où le groupement Dt/x_0^2 est un nombre de Fourier. On peut également utiliser la cinétique de prise de poids aux instants initiaux, donnée par la théorie de la pénétration classique. Dans ce cas, la relation (1) permet de déterminer le coefficient de diffusion D .

Dans le problème traité, où la dimension caractéristique de l'échantillon varie avec la diffusion, il convient de rétablir une méthode permettant à l'expérimentateur de remonter aux valeurs de D , c'est-à-dire aux valeurs de D_0 et A .

Comme on l'a déjà signalé, certains auteurs, par exemple [4] utilisent, en présence de gonflement, la relation (1) établie cependant pour le cas d'un échantillon de dimension caractéristique fixe et valable en toute rigueur pour un cas unidimensionnel semi-infini. La validité de cette méthodologie repose sur le

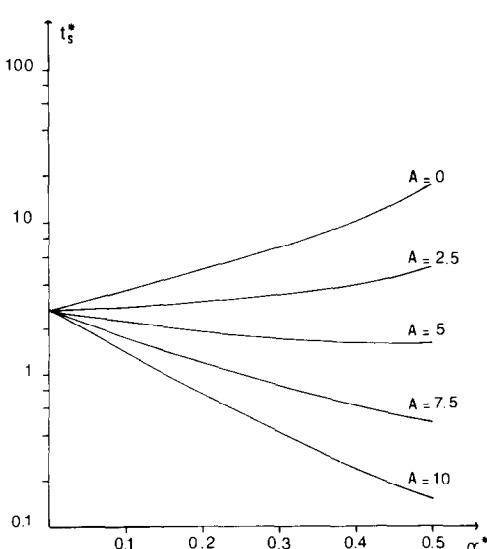


FIG. 2. Variation du temps adimensionnel de gonflement en fonction de α^* pour différentes valeurs du coefficient A .

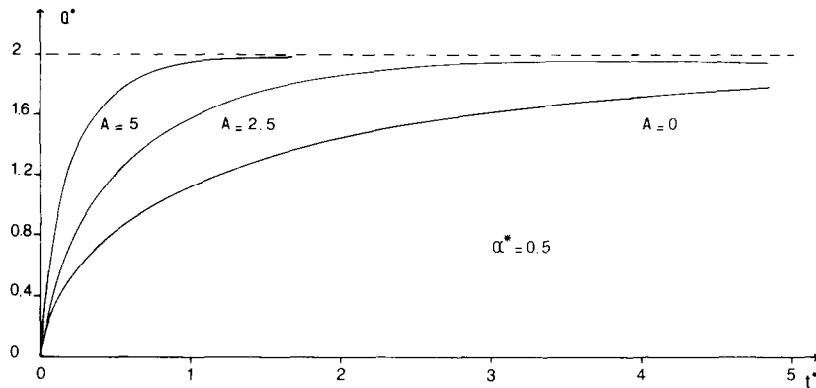


FIG. 3. Cinétiques de prise de poids correspondant aux cas de la Fig. 1.

fait que, aux instants initiaux, les cinétiques de prise de poids observées expérimentalement, présentent un comportement linéaire en représentation $\sqrt{t^*}$. Cette méthodologie n'a pas, jusqu'à présent, reçu de support théorique. Il est donc intéressant de commencer par valider cette méthode en utilisant la présente analyse.

Pour cela, on a reporté en Fig. 5, un exemple de cinétique de prise de poids $Q^*(t^*)$ en présence de gonflement ($\alpha^* = 0.5$), en échelle $\sqrt{t^*}$ par analogie avec la théorie de la pénétration. On a également reporté le cas limite $\alpha^* = 0$ qui correspond à l'absence de gonflement et qui coïncide donc avec la théorie classique. On retrouve bien le comportement linéaire attendu aux instants initiaux, l'écart à la linéarité n'étant obtenu que pour des concentrations moyennes $\langle C \rangle \sim 0.5$, pour lesquelles l'approximation semi-infinie cesse d'être valable. Cette linéarité aux instants initiaux est obtenue non seulement en l'absence de gonflement ($\alpha^* = 0$) mais aussi en présence de gonflement ($\alpha^* \neq 0$). Il est remarquable que les

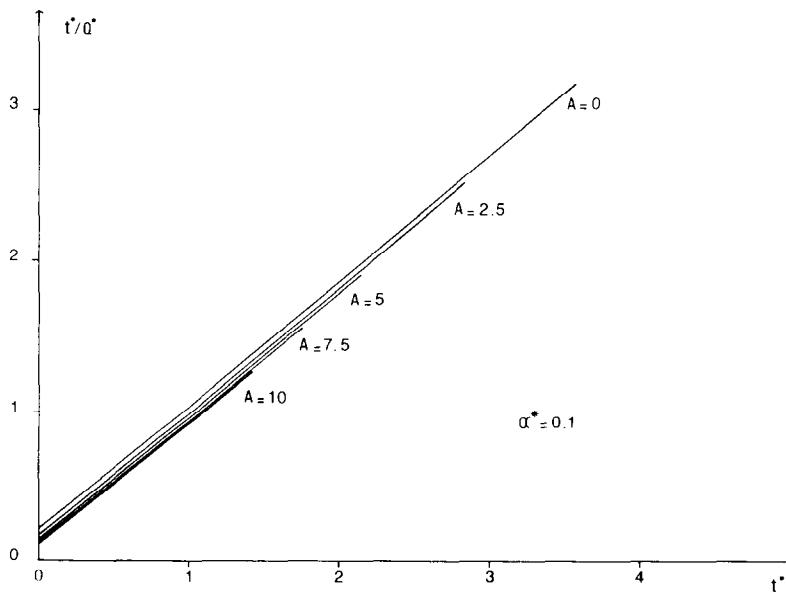
cinétiques obtenues continuent de présenter un comportement linéaire en échelle $\sqrt{t^*}$, et aux instants initiaux, et ce quelque soit la valeur du couple (α^*, A) . Cependant, les pentes obtenues pour les droites de cinétique dépendent fondamentalement de ce couple (α^*, A) .

La méthodologie employée par Southern et Thomas [4] se trouve ainsi justifiée et on peut décrire la diffusion en présence de gonflement, pour un cas plan où la surface de contact S entre le fluide et le solide ne varie pas, par une équation de type pénétration aux instants initiaux et à condition de remplacer le coefficient de diffusion par un coefficient de diffusion effectif D_{eff} défini par

$$Q(t) = 2C_s \left(\frac{D_{\text{eff}} t}{\pi} \right)^{1/2} \quad \text{avec } C_0 = 0, \quad (34)$$

ou

$$Q^*(t^*) = 2 \left(\frac{D_{\text{eff}} t^*}{D_0 \pi} \right)^{1/2}.$$

FIG. 4. Variation du groupement t^*/Q^* au cours du temps.

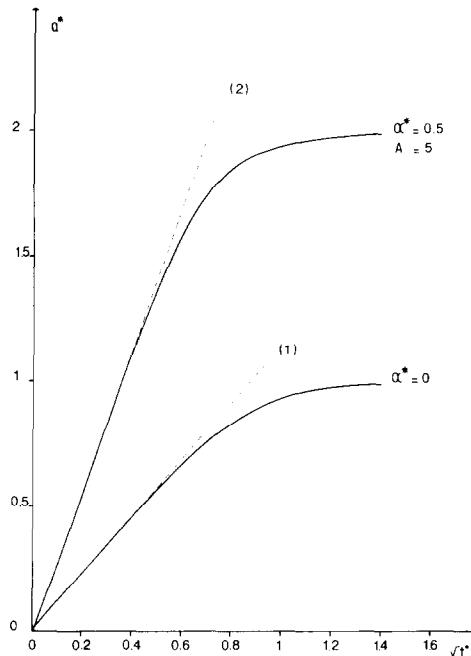


FIG. 5. Cinétiques de prise de poids, les droites en pointillés 1 et 2 représentent respectivement la théorie de la pénétration classique et celle modifiée en présence de gonflement.

Il convient ensuite de relier le coefficient D_{eff} , déterminé expérimentalement aux valeurs D_0 et $\alpha^* A$ afin d'établir la dépendance réelle du coefficient de diffusion à la concentration.

Pour cela, nous nous sommes attachés à construire, à partir de la théorie exacte, un réseau d'abaques permettant d'effectuer la transformation.

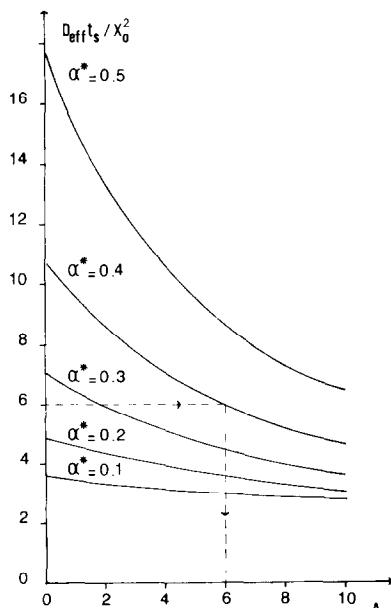


FIG. 6. Abaque donnant les valeurs du groupement $D_{\text{eff}} t_s / x_0^2$ en fonction du coefficient de facilité A pour différentes valeurs de α^* .

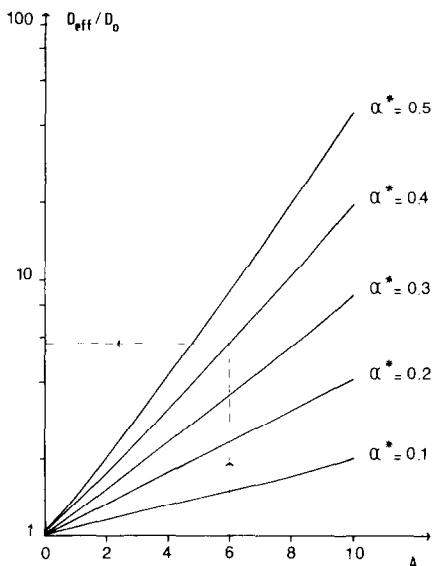


FIG. 7. Abaque donnant les valeurs du groupement D_{eff} / D_0 en fonction du coefficient de facilité A pour différentes valeurs du taux de gonflement α^* .

Rappelons que l'expérimentateur dispose facilement de la donnée du coefficient α^* (mesure de la variation du volume entre l'état initial et final de l'échantillon), et du temps caractéristique de gonflement t_s pour lequel le poids et le volume de l'échantillon ne varient plus de façon notable. On le définira ici comme le temps pour lequel la concentration adimensionnelle moyenne du pénétrant a atteint la valeur de 0,999, c'est-à-dire où la concentration moyenne du liquide dans l'échantillon vaut la concentration de saturation à 10^{-3} près.

On a porté ainsi dans le premier abaque (Fig. 6) la quantité $(D_{\text{eff}} t_s / x_0^2) = (D_{\text{eff}} / D_0) t_s^*$ en fonction de A et paramétrée en valeurs de α^* . Cet abaque permet donc à partir de l'utilisation des résultats expérimentaux fixant la valeur de D_{eff} / D_0 , de α^* et t_s^* de prévoir la valeur du coefficient A .

Un deuxième abaque (Fig. 7) porte la quantité D_{eff} / D_0 en fonction de A et paramétrée en valeurs de α^* . Il permet connaissant A et α^* et D_{eff} de déduire D_0 .

Le couple des valeurs de D_0 et A avec la connaissance de α^* permet alors de préciser la dépendance du coefficient de diffusion D à la concentration sous la forme

$$D = D_0 \exp(\alpha^* AC).$$

6. REMARQUES FINALES

Les expressions choisies pour l'équation d'état (4) et la dépendance (6) du coefficient de diffusion à la concentration en liquide ne sont pas limitatives dans la présente description de l'interaction de gonflement/diffusion des liquides dans des matrices polymériques. Elles pourraient être affinées, ou éventuellement modifiées en fonction de situations expérimentales particulières, par exemple pour l'étude

de la diffusion dans des matrices solides non amorphes. Les dépendances choisies l'ont été ici parce qu'elles correspondent aux dépendances couramment admises pour l'étude de la diffusion dans les élastomères. De fait, on a vu que ces dépendances permettent de retrouver les comportements expérimentaux observés par Reiser [5] pour un ensemble de couples solvant/polymère insoluble, pour peu qu'elles soient utilisées dans une description couplée de l'interaction de gonflement/diffusion.

En ce qui concerne les déterminations des coefficients de diffusion à l'aide de la théorie de pénétration, on a vu que celle-ci peut être appliquée aux instants initiaux même en présence de gonflement pour un cas unidimensionnel, à condition d'introduire un coefficient de diffusion effectif dépendant du gonflement. Les résultats expérimentaux traduisent donc ce coefficient de diffusion effectif qui n'est pas seulement lié au couple polymère/solvant choisi mais à la possibilité qu'à le polymère de gonfler dans le montage expérimental utilisé (diffusion sans contrainte).

La présente description peut être par ailleurs étendue au cas des séquences diffusion/gonflement/dissolution observées au-dessus de la température ambiante pour un grand nombre de couples polymère/solvant; processus à la base de multiple procédés de destruction des polymères par des solvants. Ce travail fera l'objet d'un article prochain.

REFERENCES

1. G. J. Amerogen, Diffusion in elastomers, *Rubb. Chem. Technol.* **37**, 1065 (1964).
2. J. Crank et G. S. Park, *Diffusion in Polymers*. Academic Press, New York (1968).
3. D. W. van Krevelen, *Properties of Polymers*, Chap. 18. Elsevier, New York (1976).
4. E. Southern et A. G. Thomas, Diffusion of liquids in crosslinked rubbers, *Trans. Faraday Soc.* **63**, 1913 (1967).
5. B. Reiser, A linear representation of the diffusion of solvents into insoluble polymers, *J. Material Sci.* **16**, 1607 (1981).
6. P. Meares, Diffusion of allyl chloride in polyvinyl acetate, *J. Polym. Sci.* **27**, 391 (1958).
7. H. Fujita, A. Kishimoto et K. Matsumoto, Concentration and temperature dependence of diffusion coefficients for systems polymethyl-acrylate and n-alkylacetates, *Trans. Faraday Soc.* **56**, 424 (1960).
8. R. J. Pace et A. Datwyler, *Statistical Mechanical Model of Diffusion of Complex Penetrants in Polymers*, Vol. 17, Part. I et II, p. 1675 (1979).
9. V. E. Gul et Y. Shvarts, Influence of intermolecular reaction on the kinetics of swelling of elastomers, *Kolloid. Thurnral* **17**(1), 24 (1955).
10. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca, New York (1953).
11. L. R. G. Treloar, *The Physics of Rubber Elasticity* (2ème édition), Chap. VII, p. 122. Oxford University Press, Oxford (1967).
12. J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*. Clarendon Press, Oxford (1975).
13. F. B. Rudolph, Diffusion in a multicomponent inhomogeneous system with moving boundaries. Swelling at constant volume, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **17**, 1709 (1979).
14. F. B. Rudolph, Diffusion of a multicomponent inhomogeneous multiphase system with moving boundaries. Increasing or decreasing volume (swelling or drying), *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **18**, 2323 (1980).
15. L. Senf, A special case of diffusion with moving boundary, *Int. J. Heat Mass Transfer* **24**, 1903 (1981).
16. B. Ostrowka et A. Narebska, Diffusion of dyes in polyester fibers. Diffusion coefficients from radial distribution curves, *J. Appl. Polym. Sci.* **25**, 2845 (1980).
17. H. G. Landau, Heat conduction in melting solid, *Q. Appl. Math.* **8**(1), 81 (1950).
18. R. E. Treybal, *Mass Transfer Operations*. McGraw-Hill, New York (1968).

THE PENETRATION SWELLING INTERACTION IN THE DIFFUSION OF LIQUIDS IN ELASTOMERS

Abstract—An analysis of the penetration/swelling interaction for the diffusion of liquids into polymeric matrices is presented. This analysis leads to the description of the simultaneous kinetics for mass uptake and swelling of an elastomer immersed into a solvent in absence of dissolution. The kinetic results of the present study appear to be in good agreement with the available data recently compiled by Reiser [*J. Material Sci.* **16**, 1607 (1981)] for various solvent/polymer samples, which confirm the theoretical basis of the linear correlation that he proposed for the description of the diffusion in such systems. Finally, an effective diffusion coefficient for liquids in swelling matrices is introduced, the measurement of which permits the determination of the concentration dependence of the diffusion coefficient.

EINE UNTERSUCHUNG DER DIFFUSION VON FLÜSSIGKEITEN IN ELASTOMERE: WECHSELWIRKUNG VON DURCHDRINGUNG UND ANSCHWELLEN

Zusammenfassung—Für die Diffusion von Flüssigkeiten in polymere Grundgefüge wird eine Untersuchung der Wechselwirkung von Durchdringung und Anschwellen vorgelegt. Es resultiert eine Beschreibung der Kinetik der gleichzeitigen Massenaufnahme und des Anschwellens eines in ein Lösungsmittel eingetauchten Elastomers, sofern keine Auflösung stattfindet. Die in der vorliegenden Arbeit entwickelte Kinetik ist in guter Übereinstimmung mit den verfügbaren Daten, die kürzlich von Reiser [*J. Material Sci.* **16**, 1607 (1981)] für verschiedene Lösungsmittel/Polymerpaare zusammengestellt worden sind und bestätigt so die von ihm vorgeschlagene lineare Korrelation für die Behandlung der Diffusion in solchen Systemen. Weiter wird ein effektiver Diffusions-Koeffizient für Flüssigkeiten in anschwellende Grundgefüge eingeführt, dessen Messung die Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit des Diffusions-Koeffizienten erlaubt.

**ВЗАЙМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ И НАБУХАНИЕМ ПРИ
ДИФФУЗИИ ЖИДКОСТЕЙ В ЭЛАСТОМЕРАХ**

Аннотация—Рассмотрено взаимодействие проницаемости и набухания при диффузии жидкостей в полимерных матрицах. Дано описание одновременной кинетики массоподвода и набухания эластомера в среде растворителя в отсутствии растворения. Результаты исследования хорошо согласуются с данными, представленными Рейзером [J. Material Sci. **16**, 1607 (1983)] для различных сочетаний растворителя и полимера. Тем самым подтверждена справедливость предположенной им линейной зависимости для описания диффузии в подобных системах. Наконец, вводится эффективный коэффициент диффузии жидкостей в набухающих матрицах. С его помощью можно определить концентрационную зависимость коэффициента диффузии.